

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6433174号
(P6433174)

(45) 発行日 平成30年12月5日 (2018. 12. 5)

(24) 登録日 平成30年11月16日 (2018. 11. 16)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 G 9/093 (2006. 01)
 G 0 3 G 9/087 (2006. 01)
 G 0 3 G 9/097 (2006. 01)
 G 0 3 G 9/08 (2006. 01)

G 0 3 G 9/093
 G 0 3 G 9/087 3 2 5
 G 0 3 G 9/097 3 4 6
 G 0 3 G 9/08
 G 0 3 G 9/08 3 8 4

請求項の数 8 (全 66 頁)

(21) 出願番号 特願2014-132079 (P2014-132079)
 (22) 出願日 平成26年6月27日 (2014. 6. 27)
 (65) 公開番号 特開2016-11974 (P2016-11974A)
 (43) 公開日 平成28年1月21日 (2016. 1. 21)
 審査請求日 平成29年6月27日 (2017. 6. 27)

(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 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (72) 発明者 阿部 浩次
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【特許請求の範囲】

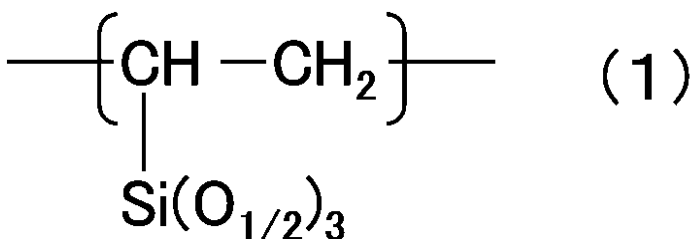
【請求項 1】

有機ケイ素重合体を含有する表層と、
 荷電制御剤と、

を有するトナー粒子を有するトナーであって、

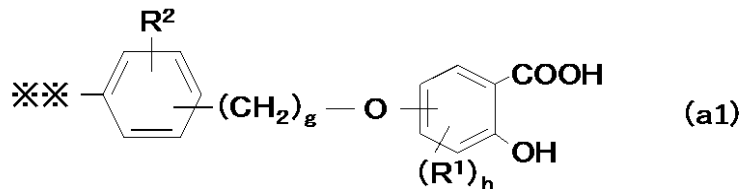
該有機ケイ素重合体が、下記式(1)で表されるユニットを有し、

【化 1】



該トナー粒子の表面の ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) を用いた測定において、該トナー粒子の表面の炭素元素濃度 dC、酸素元素濃度 dO およびケイ素元素濃度 dSi の合計濃度 (dC + dO + dSi) に対するケイ素元素濃度 dSi が、5.0 atomic % 以上であり、
 該荷電制御剤が、下記式(a1)で示される構造 a を有する重合体 A である

【化 3】



(式 (a1) 中、 R^1 は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数 1 以上 18 以下のアルキル基、または、炭素数 1 以上 18 以下のアルコキシ基を表し、 R^2 は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 以上 18 以下のアルキル基、または、炭素数 1 以上 18 以下のアルコキシ基を表し、 g は、1 以上 3 以下の整数を表し、 h は 0 以上 3 以下の整数を表し、 h が 2 または 3 の場合、 R_1 はそれぞれ独立して選択でき、 --- は重合体 A における結合部位である。)

10

ことを特徴とするトナー。

【請求項 2】

該トナー粒子の THF 不溶分の ^{29}Si -NMR の測定で得られるチャートにおいて、該有機ケイ素重合体の全ピーク面積に対する下記式 (T3R) の構造に帰属されるピーク面積の割合 $RS(T3R)$ が、下記式 (3)

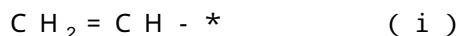
$$RS(T3R) = 0.20 \quad \text{式 (3)}$$

を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

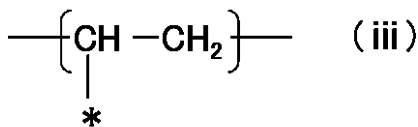
20

$$Rf - Si(O_{1/2})_3 \quad \text{式 (T3R)}$$

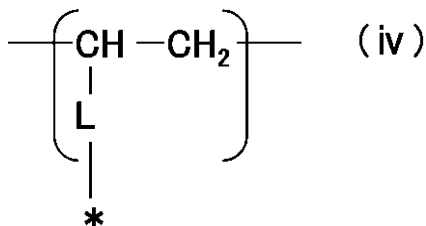
(式中、 Rf は、下記式 (i) ~ (iv)



【化 4】



【化 5】



30

(式 (i) ~ (iv) 中の $*$ は、ケイ素原子との結合部。式 (ii) 及び (iv) 中の L は、それぞれ独立してメチレン基、エチレン基またはフェニレン基を表わす。)

からなる群より選択される少なくとも一つの構造である。)

40

【請求項 3】

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

$$S(SX3) / S(SX2) = 1.00 \quad (2)$$

を満たすことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

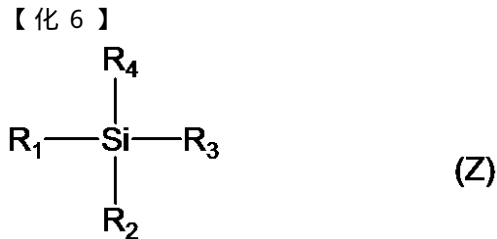
透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた前記トナー粒子の断面の観察によって測定される、有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み D が 2.5 nm 以上 150.0 nm 以下で

50

あることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 5】

該有機ケイ素重合体は、下記式 (Z)



10

(式 (Z) 中の R_1 は、式 (i) ~ (v) からなる群より選択される少なくとも一つの構造である)

で表わされる構造を有する化合物の重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 6】

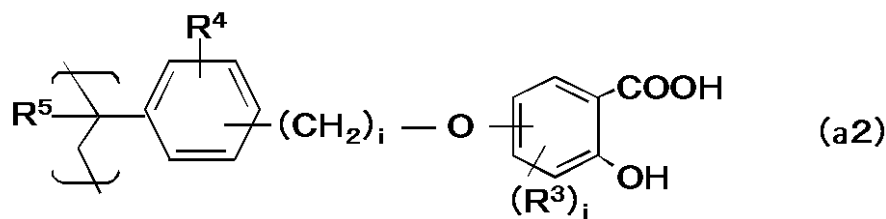
前記式 (Z) 中の R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立してアルコキシ基であることを特徴とする請求項 5 に記載のトナー。

【請求項 7】

前記構造 a が式 (a2) で表される部分構造で、前記重合体 A 中に含まれることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のトナー。

20

【化 7】



(式 (a2) 中、 R^3 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

30

、または、炭素数 1 以上 18 以下のアルコキシ基を表し、

R^4 は、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数 1 以上 18 以下のアルキル基、または、炭素数 1 以上 18 以下のアルコキシ基を表し、

R^5 は水素原子またはメチル基を表し、

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

【請求項 8】

前記重合体 A 中の構造 a の含有量が $10 \mu\text{mol/g}$ 以上 $1500 \mu\text{mol/g}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真及び静電印刷の如き画像形成方法に用いられる静電荷像を現像するためのトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

また、複写またはプリントを多く行うようなオフィスでの使用においては、多数枚の複

50

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

【 0 0 0 4 】

特にフルカラーの場合は、カラートナーを重ね合わせ画像を形成しているが、各々の色のカラートナーが同じように現像されなければ色再現に劣り、色ムラが生じてしまう。トナーの着色剤として用いられている顔料や染料がトナー粒子の表面に析出した場合、現像性に影響が出てしまい、色ムラが生じてしまうことがある。

10

【 0 0 0 5 】

さらに、フルカラー画像においては定着時の定着性及び混色性が重要である。例えば、要望されている高速化を達成するためには低温定着性にふさわしい結着樹脂が選択されるが、この結着樹脂の現像性及び耐久性に与える影響も大きい。

【 0 0 0 6 】

さらに、温度及び湿度が異なるような様々な環境において、長期使用可能の高精細なフルカラー画像を出力する手段が要望されている。このような要望に対応するためには、温度及び湿度の使用環境の違いによって生じるトナーの帯電量の変化やトナー表面性の変化、また、現像ローラ、帯電ローラ、規制ブレード及び感光ドラムの如き部材への汚染といった課題を解決する必要がある。よって、広範な環境に長期保存しても安定した帯電性や部材汚染が生じない安定した現像耐久性を有するトナーの開発が求められている。

20

【 0 0 0 7 】

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

【 0 0 0 8 】

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

【 0 0 0 9 】

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

30

【 0 0 1 0 】

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

40

【 0 0 1 1 】

さらに、特許文献 3 では、トナーの帯電量制御を行い、温度、湿度の環境に左右されず良質な印刷画像を形成する手段として、表面部に連続した薄膜の形で施されたケイ素化合物を含んでいる重合トナーが開示されている。しかしながら、有機官能基の極性が大きく、トナー表面へのシラン化合物の析出量や加水分解重縮合が不十分であり、架橋度が弱く、高温高湿下における帯電性の変化による画像濃度変化や耐久劣化による部材汚染に対しては更なる改善が必要となっている。

【 0 0 1 2 】

50

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

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0013】

【特許文献1】特開2006-146056号公報

【特許文献2】特開平03-089361号公報

【特許文献3】特開平09-179341号公報

【特許文献4】特開2001-75304号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上記課題を解決したトナーを提供する。より詳しくは、現像耐久性、保存安定性、環境安定性、部材汚染及び低温定着性に優れたトナーを提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0015】

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

【0016】

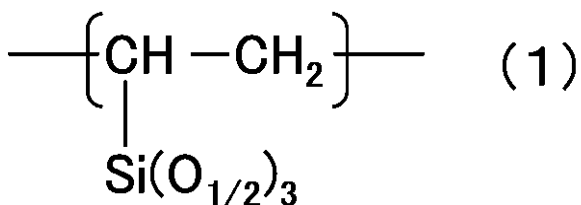
すなわち、本発明は、有機ケイ素重合体を含有する表層と、
荷電制御剤と、
を有するトナー粒子を有するトナーであって、

該有機ケイ素重合体が、下記式(1)で表されるユニットを有し、

【0017】

30

【化1】



【0018】

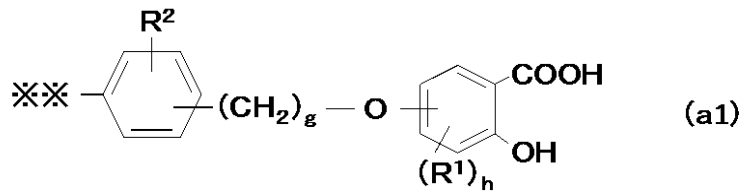
該トナー粒子の表面のESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)を用いた測定において、該トナー粒子の表面の炭素元素濃度dC、酸素元素濃度dOおよびケイ素元素濃度dSiの合計濃度(dC + dO + dSi)に対するケイ素元素濃度dSiが5.0 atomic %以上であり、

40

該荷電制御剤が、下記式(a1)で示される構造aを有する重合体Aである

【0019】

【化 3】



(式 (a1) 中、 R^1 は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数 1 以上 18 以下のアルキル基、または、炭素数 1 以上 18 以下のアルコキシ基を表し、 R^2 は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 以上 18 以下のアルキル基、または、炭素数 1 以上 18 以下のアルコキシ基を表し、 g は 1 以上 3 以下の整数を表し、 h は 0 以上 3 以下の整数を表し、 h が 2 または 3 の場合、 R^1 はそれぞれ独立して選択でき、** は重合体 A における結合部位である。)

10

ことを特徴とするトナーに関する。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、現像耐久性、保存安定性、環境安定性、部材汚染及び低温定着性に優れたトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

20

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

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

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

【図 4】本発明で使用する画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

30

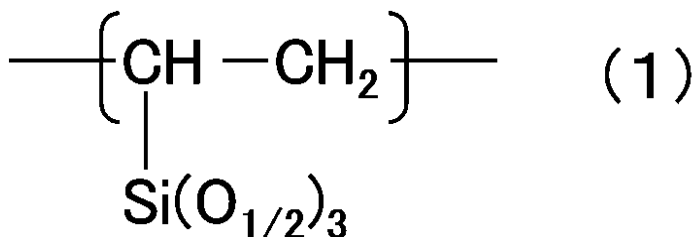
以下、本発明を詳細に説明する。

【0023】

本発明のトナーは、有機ケイ素重合体を含有する表層と荷電制御剤を有するトナー粒子を有するトナーであり、該有機ケイ素重合体は、下記式 (1) または (2)

【0024】

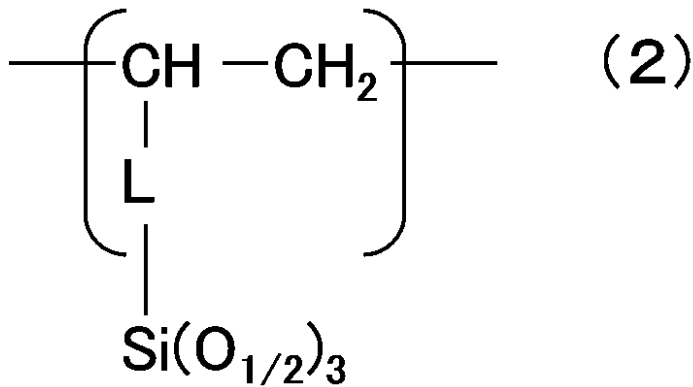
【化 4】



40

【0025】

【化5】



10

(式(2)中のLはメチレン基、エチレン基またはフェニレン基を表わす。)

で表わされるユニットを有し、

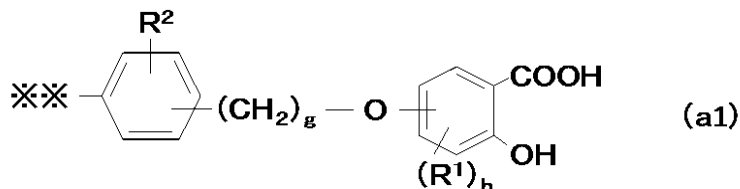
前記トナー粒子の表面のESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)を用いた測定において、トナー粒子表面の炭素元素濃度dC、酸素元素濃度dO、ケイ素元素濃度dSiの合計濃度(dC+dO+dSi)に対するケイ素濃度dSiが0.50atomic%以上であり、

前記荷電制御剤が式(a1)で示される構造aを有する重合体Aを満たすことを特徴とする。

20

【0026】

【化6】



(式中、R¹は、ヒドロキシシル基、カルボキシシル基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシシル基を表し、R²は、水素原子、ヒドロキシシル基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシシル基を表し、gは1以上3以下の整数を表し、hは0以上3以下の整数を表し、hが2または3の場合、R¹はそれぞれ独立して選択でき、※※は重合体Aにおける結合部位である。)

30

【0027】

式(1)及び式(2)で表される部分構造を有する有機ケイ素重合体を含有する表層を有することにより、有機構造による疎水性を向上することができ、環境安定性に優れたトナーを得ることができる。

【0028】

本発明のトナー粒子は、トナー粒子の表面のX線光電子分光分析(ESCA:Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)を用いた測定において、ケイ素元素の濃度dSiと酸素元素の濃度dOと炭素元素の濃度dCの合計に対するケイ素元素の濃度dSiが0.50atomic%以上であることが好ましく、より好ましくは2.5atomic%以上であり、さらに好ましくは5.0atomic%である。ESCAは数nmの最表面の元素分析を行うものであり、トナー粒子の最表層にケイ素元素の濃度が0.50atomic%以上あることで最表層の表面自由エネルギーを小さくすることができる。ケイ素元素の濃度を0.50atomic%以上に調整することによって、流動性が向上し、部材汚染やカブリの発生をより抑制することができる。

40

【0029】

50

トナー粒子の最表層のケイ素濃度は式(1)及び(2)の重合度、反応温度、反応時間、反応溶媒及びpHによって制御することができる。また、有機ケイ素重合体の量で制御することができる。なお、本発明において最表層とはトナー表面からトナー中心(長軸の中点)に0.0~10.0nmのことである。

【0030】

重合体Aは、構造aを有し、構造aが部で連結した重合体である。この重合体Aを荷電制御剤として用いたトナーは、従来のサリチル酸構造を有した樹脂を使用した場合と比較して、高温高湿下で保管した場合でもトナーの流動性の低下を抑制することができる。構造aは、主鎖との連結部とサリチル酸構造部位との間にベンジルオキシ部位を介しているのが特徴であり、構造的に柔軟性に富んでいる。これが、電荷の授受がより有利となる分子配置を取り易くする効果をあり、従来のサリチル酸構造を有した樹脂等と比較すると、飽和帯電量の増加に繋がるものと考えられる。これにより、所望の飽和帯電量を得るための必要量を削減することができるため、高温高湿下で保管した場合のトナーの流動性の低下を抑制することが可能である。

10

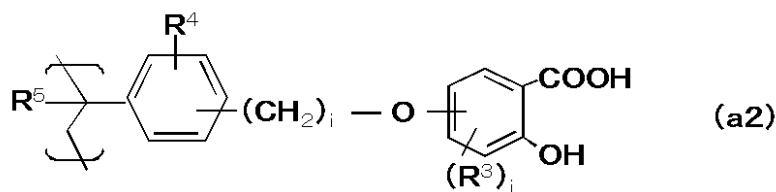
【0031】

重合体Aの主鎖構造としては、構造aが部で連結できる構造であれば特に制限はない。例えば、ビニル系重合体、ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体、ポリウレタン系重合体、ポリエーテル系重合体などが挙げられる。また、これらが2種以上組み合わせたハイブリッド型の重合体も挙げられる。ここに挙げた中でも、製造容易性、コストメリット、バインダー樹脂との親和性を考慮すると、ポリエステル系重合体、または、ビニル系重合体であることが好ましい。より好ましくは、構造aを、下記式(a2)で示される部分構造として有するビニル系重合体である。

20

【0032】

【化7】



30

(式中、R³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、または、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、または、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表し、iは1以上3以下の整数を表し、jは0以上3以下の整数を表し、jが2または3の場合、R³はそれぞれ独立して選択できる。)

【0033】

R³、R⁴における、アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基などが挙げられ、アルコキシル基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。このように、重合体A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、より最適な分子配置をとることが可能となり、重合体Aの帯電能がより効果的に発揮される。水系媒体中でトナーを製造する場合は、さらに効果を発揮し、極性の高い重合体A成分のトナー粒子表層への配置がスムーズに進行するため、粒度分布が良化する。

40

【0034】

重合体Aの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により算出した重量平均分子量は1000以上100000以下が好ましい。重合体Aの重量平均分子量を1000以上とすることで、高温高湿下での染み出しが抑制され、良好な流動性が確保できる。また、重量平均分子量を100000以下とすることで、トナーの定着性が

50

良好で、かつ、トナー粒子間での偏在を抑制できるためシャープな帯電量分布になる。重量平均分子量を上記の範囲とするためには、重合Aを製造する際の試薬量、反応温度、溶媒濃度などの条件を変えることにより制御することができる。また、GPCにより分取することによって、所望の分子量の重合体Aを得ることができる。

【0035】

さらに、重合体A中の構造aの含有量は、 $10\mu\text{mol/g}$ 以上 $1500\mu\text{mol/g}$ 以下であることが好ましい。重合体A中の構造aの含有量が $10\mu\text{mol/g}$ 以上とすることで、摩擦帯電性が良好になる。また、 $1500\mu\text{mol/g}$ 以下であることで、構造aの持つ吸湿性の影響をより小さく抑えることができるため、流動性が良好になる。重合体A中の構造aの含有量は、重合体Aを合成する際の仕込み比や、反応温度等の反応条件で調節することができる。

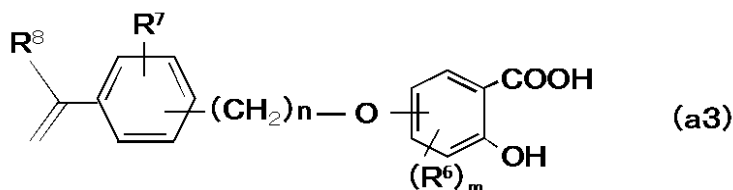
10

【0036】

本発明の重合体Aの製造方法としては特に限定されず、公知の手法により製造することができる。ビニル系重合体の場合には、例えば、一例として、式(a1)で示される構造を有する構造aを含有する重合性単量体(式(a3))と、ビニル系単量体とを重合開始剤を用いて共重合させる方法である。

【0037】

【化8】



20

(式中、 R^6 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、または、炭素数1以上18以下のアルコキシル基を表し、 R^7 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、または、炭素数1以上18以下のアルコキシル基を表し、 m は、1以上3以下の整数を表し、 n は、0以上3以下の整数を表し、 n が2または3の場合、 R^6 はそれぞれ独立して選択できる。)

【0038】

構造aを含有する重合性単量体の具体例を表1に示す。

30

【0039】

【表 1】

重合性単量体	構造式	R ⁶	R ⁷	R ⁸	m	n
		H, OH, CO OH, 炭素数 1~18のアル キル基または アルコキシ 基	H, OH, CO OH, 炭素数 1~18のアル キル基または アルコキシ 基	Hまたはメチ ル基	1~3	1~3
M-1		H	H	H	1	1
M-2		3-Me	H	H	1	1
M-3		3-tert-Butyl	H	H	1	1
M-4		3-iso-Octyl	H	H	1	1
M-5		3-MeO	H	H	1	1
M-6		H	3-OH	H	1	1
M-7		H	2-Me	H	1	1
M-8		H	H	H	1	1
M-9		H	H	H	1	1
M-10		3-iso-Propyl	2-tert-Butyl	H	1	1
M-11		H	2-MeO	H	3	1

【0040】

また、構造 a を含有する重合性単量体 A と共重合させるビニル系単量体としては、特に制限されない。具体的には、スチレン、o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、 - 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

10

20

30

40

50

化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル酸；アクリル酸 - n - ブチル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシルの如きアクリル酸エステル類；前記アクリル酸エステル類のアクリルをメタクリルに変えたメタクリル酸エステル類；メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸アミノエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトンの如きビニルケトン類；N - ビニルピロールの如きN - ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。なお、ビニル系単量体は、必要に応じて2種以上を組み合わせ用いても良い。

10

【0041】

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を使用できる。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。

20

30

【0042】

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

【0043】

一方、本発明の構造aを含有する重合体Aがポリエステル樹脂である場合には、種々の公知の製造方法を用いることができる。例えば、i) ポリエステル構造に含まれるカルボキシル基やヒドロキシル基の反応残基を利用して、有機反応により、式(a1)で示される構造aに変換する方法、ii) 式(a1)で示される構造aを置換基として有する多価アルコールまたは多価カルボン酸を用いてポリエステルを作製する方法、iii) 多価アルコールまたは多価カルボン酸に、式(a1)で示される構造aを置換基として導入させやすい官能基をあらかじめ導入しておく方法等が挙げられる。

40

【0044】

また、重合体Aがハイブリッド樹脂である場合には、iv) 式(a1)で示される構造aを置換基として含有するポリエステル樹脂をビニル単量体によりハイブリッド化する方法、v) ビニル単量体としてアクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシ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(a1)で示される構造に変換する方法、vi) 式(a1)で示される構造aを有するビニル単量体を用いてポ

50

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。

【0045】

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

【0046】

またはv)の具体的方法としては、式(a1)で示される構造aを導入する場合、樹脂中に存在するカルボキシル基を式(a1)の 部にアミノ基を導入した化合物を用いてアミド化する方法等を挙げることができる。

10

【0047】

また、vi)の具体的方法としては、使用可能なビニル単量体としては、前述の式(a3)で示される重合性単量体を用いることができる。

【0048】

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

20

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。

【0049】

重合体A中の構造aの含有量は、後述の方法により求めることができる。まず、重合体Aを後述の方法により滴定することにより、重合体Aの水酸基価を求め、重合体Aが有する構造aに由来する水酸基の量を算出する。そして、これを基に重合体A中の構造aの含有量(mm ol / g)を算出する。なお、重合体Aが構造a以外の部位に水酸基を有している場合は、重合体Aを作製する際に構造aを付加反応させる直前の化合物(例えばポリエステル樹脂)の水酸基価をあらかじめ測定しておく。構造aの付加量は、付加反応後の重合体Aの水酸基価との差で算出することができる。

30

【0050】

本発明のトナーは、トナー中の構造aの含有量xが0.10 μm ol / g以上200 μm ol / g以下であることが好ましい。トナー中の構造aの含有量xが上記の範囲内であると、十分な帯電量を得られるようになることに加え、吸湿を抑制することができるため、良好な流動性が確保できる。トナー中の構造aの含有量xは、トナー作製時の重合体Aの仕込み量や重合体A中の構造aの含有量等を調節して制御可能である。なお、後述のトナー中の構造aの含有量xはトナー作製時の構造aを含む化合物の仕込み量により算出する。

【0051】

本発明ではトナー粒子表面に式(1)及び式(2)を含有し、式(a1)の荷電制御剤を含有することで低印字率(印字率1%)時の耐久性が良化し、白もや(高温高湿環境下から低温低湿環境下に移動した際に発生するトナー表面の結露により、トナーが現像されない領域が発生する現象)に優れた効果がある。

40

【0052】

また、構造aのサリチル酸構造と式(1)及び式(2)の構造による帯電効果により、多湿環境下における帯電安定性が良化する。さらに、式(1)及び式(2)の疎水効果とシロキサン(SiO₂)構造により、適度な誘電率になるため、安定した帯電保持効果を有する。また、式(1)及び式(2)構造を有する有機ケイ素重合体とサリチル酸構造により、低表面エネルギーになりトナーの流動性が良化するため、過酷保管後の低印字率(印字率1%)多数枚使用時におけるベタ追従性(ベタ画像連続出力時の画像濃度安定性)

50

と白もやが良化する。

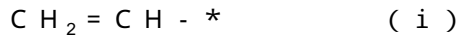
【0053】

トナー粒子のTHF不溶分の²⁹Si-NMRの測定において、式(1)及び式(2)で表される部分構造を有する有機ケイ素重合体の全ピーク面積からシランモノマー成分を取り除いた面積SSに対する、式(T3R)の構造(以下、T3R構造とも称する。)のピーク面積の割合RS(T3R)が下記式(3)を満たす方が好ましい。

$$RS(T3R) = 0.20 \quad \text{式(3)}$$

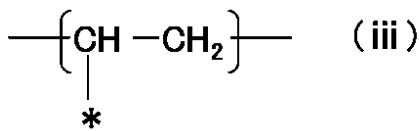
$$Rf - Si(O_{1/2})_3 \quad \text{式(T3R)}$$

(式中、Rfは、下記式(i)~(iv)



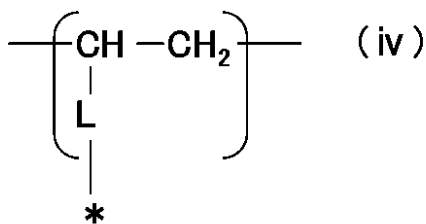
【0054】

【化9】



【0055】

【化10】



(式(i)~(iv)中の*は、ケイ素原子との結合部。式(ii)及び(iv)中のLは、それぞれ独立してメチレン基、エチレン基またはフェニレン基を表わす。)

からなる群より選択される少なくとも一つの構造である。)

【0056】

トナー表面の表面自由エネルギーを低くすることができるため、環境安定性及び部材汚染に優れた効果がある。また、該重合体のT3R構造による耐久性と式(T3R)中の式(1)及び(2)の疎水性及び帯電性により、表層よりも内部の染み出しやすい低分子量(Mw1000以下)の樹脂、低Tg(40以下)の樹脂や離型剤のブリードが抑えられ、トナー撹拌性が良化し、特に印字率が5%以下の低印字率耐久時の保存安定性、環境安定性及び現像耐久性に優れたトナーを得ることができる。

【0057】

RS(T3R)の割合はモノマー種、反応温度、反応時間、反応溶媒及びpHによって制御することができる。

【0058】

本発明において、トナー粒子のTHF不溶分の²⁹Si-NMRの測定において、該有機ケイ素重合体の全ピーク面積に対するケイ素に結合するO_{1/2}の数が3.0である(SX3)構造のピーク面積の割合S(SX3)とケイ素に結合するO_{1/2}の数が2.0である(SX2)構造のピーク面積S(SX2)の割合の関係が下記式(4)

$$S(SX3) / S(SX2) = 1.00 \quad (4)$$

を満たすことが好ましい。

【0059】

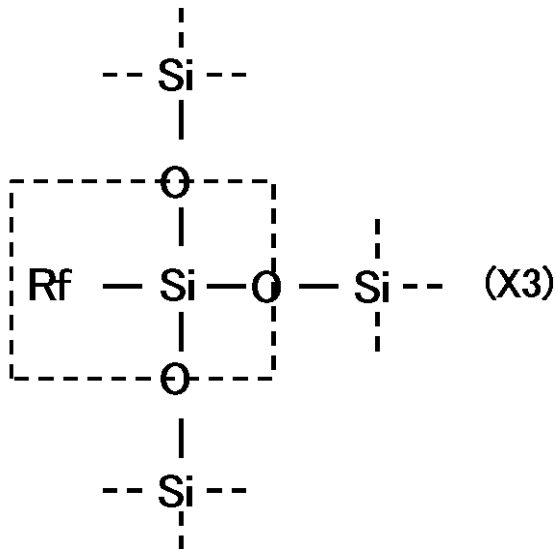
10

20

30

40

【化 1 1】

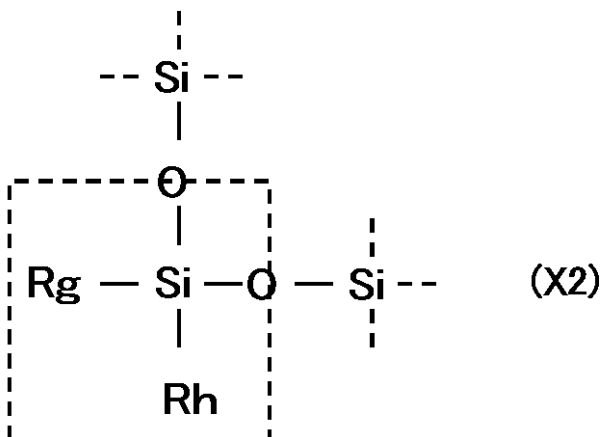


10

(式 (S X 3) 中の R f はケイ素に結合している有機基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基またはアルコキシ基)

【 0 0 6 0】

【化 1 2】



20

30

(式 (X 2) 中の R g、R h はケイ素に結合している有機基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基またはアルコキシ基)

【 0 0 6 1】

S (S X 3) が S (S X 2) に比べて同等またはそれ以上であることにより、シロキサン構造の架橋構造による耐久性と帯電性のバランスが良好になる。そのため、環境安定性、保存安定性や現像耐久性に優れ、広範な環境においてもカブリや画像濃度安定性に優れている。

【 0 0 6 2】

40

より好ましくは S (S X 3) / S (S X 2) 1 . 5 0、さらに好ましくは S (S X 3) / S (S X 2) 2 . 0 0 である。S (S X 3) / S (S X 2) のピーク面積比はモノマー種、反応温度、反応時間、反応溶媒及び pH によって制御することができる。

【 0 0 6 3】

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

50

【0064】

トナー粒子の表層は、具体的には、アルコキシシランに代表されるケイ素化合物の加水分解重縮合によって生成される。この表層をトナーの粒子表面に均一に設けることによって、従来のトナーで行なわれているように無機微粒子の固着や付着を行わなくても、環境安定性が向上し、かつ、長期使用時におけるトナーの性能低下が生じにくく、保存安定性に優れたトナーが得られる。

【0065】

さらに、ゾルゲル法は、溶液から出発し、その溶液をゲル化することによって材料を形成しているため、様々な微細構造及び形状をつくることことができる。特に、トナー粒子が水系媒体中で製造される場合には、有機ケイ素化合物のシラノール基の如き親水基による親水性によってトナー粒子表面に析出しやすくなる。しかし、有機ケイ素化合物の疎水性が大きい場合（例えば有機ケイ素化合物の炭化水素基の炭素数が6以上の炭化水素基である場合）、トナー粒子の表面上にトナー粒子の重量平均粒径（ μm ）の $1/10$ 以下である凝集体を形成し易い傾向がある。有機ケイ素化合物の炭化水素基の炭素数が0の場合には疎水性が弱くなるため、帯電安定性が悪くなる傾向がある。微細構造及び形状は反応温度、反応時間、反応溶媒、pHや有機金属化合物の種類及び量などによって調整することができる。

【0066】

透過型電子顕微鏡（TEM）を用いたトナー粒子の断面の観察によって測定される、該有機ケイ素重合体を含有するトナー粒子の表層の平均厚み D_{av} が 2.5 nm 以上 150.0 nm 以下であることが好ましい。これにより、トナー粒子の表層よりも内部の離型剤や樹脂成分によるブリードの発生が抑えられ、保存安定性、環境安定性及び現像耐久性に優れたトナーを得ることができる。保存安定性の観点から、トナー粒子表層の平均厚み D_{av} は 3.0 nm 以上 125.0 nm 以下、さら好ましい範囲は 5.0 nm 以上 100.0 nm 以下である。本発明において、有機ケイ素重合体を含有する表層とトナー粒子表層以外の部分（いわゆる芯部分）は、隙間なく接していることが好ましい。換言すれば特許文献4に開示されているような粒塊状の被覆層でないことが好ましい。

【0067】

トナー粒子の有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み D_{av} が 2.5 nm 未満ではトナー粒子中の樹脂成分や離型剤によるブリードが発生しやすい。そのため、トナー粒子の表面性が変化して環境安定性、現像耐久性が悪くなる傾向がある。トナー粒子の表層の平均厚み D_{av} が 150.0 nm を超える場合では低温定着性が悪くなる傾向がある。

【0068】

トナー粒子の有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み D_{av} は、式（1）及び式（2）の構造の重合度、親水性基の数、付加重合及び縮合重合の反応温度、反応時間、反応溶媒及びpHによって制御することができる。また、有機ケイ素重合体の量で制御することができる。

【0069】

トナー粒子は、トナー粒子の断面観察における透過型電子顕微鏡（TEM）を用いたトナー粒子の断面観察において、前記トナー粒子断面の長軸 L と長軸 L の中心を通りかつ垂直な軸 $L90$ の交点を中心にして均等に16分割したときの中心からの軸をそれぞれ Ar_n （ $n=1$ 乃至 32 ）とした時、軸上の32箇所の有機ケイ素重合体を含有するトナー粒子の表層の平均厚み D_{av} が 2.5 nm 以上であり、平均厚み 2.5 nm 以下の個数が 20.0 個数%以下であることが好ましい（図1参照）。

【0070】

軸上の32箇所のトナー粒子の有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み D_{av} が 2.5 nm 以上であり、 $S(S \times 3)$ が 0.20 以上あることが好ましい。トナー粒子の離型剤や樹脂によるブリードの発生を低減することができるため、環境安定性、保存安定性及び現像耐久性が良化する。トナー粒子の有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み 2

10

20

30

40

50

、5 nm以下のものが20.0個数%以下であることで、広範な環境においてもカブリや画像濃度安定性に優れたトナーを得ることができる。

【0071】

軸上の32箇所のトナー粒子の有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み及びトナーの有機ケイ素重合体を含有する表層の平均厚み2.5 nm以下のものは、式(1)及び式(2)の構造の重合度、親水性基の数、温度、反応時間、反応溶媒及びpHを制御することで制御することができる。また、有機ケイ素重合体の量で制御することができる。

【0072】

本発明に用いられる有機ケイ素重合体において、式(T3R)で表わされるT単位構造は、有機ケイ素重合体中に50モル%以上であることが好ましく、より好ましくは60モル%以上である。式(T3R)で表わされるT単位構造の含有量を50モル%以上とすることによって、さらにトナーの環境安定性を向上させることができる。

10

【0073】

また、本発明において、本発明の効果を損なわない程度に、式(T3R)で表わされるT単位構造を有する有機ケイ素化合物と共に、一分子中に4つの反応基を有する有機ケイ素化合物(四官能性シラン)、一分子中に2つの反応基を有する有機ケイ素化合物(二官能性シラン)又は1つの反応基を有する有機ケイ素化合物(一官能性シラン)を併用して得られた有機ケイ素重合体を用いてもよい。

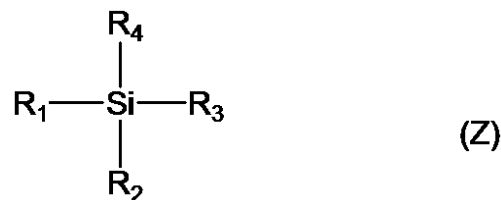
【0074】

式(Z)で表わされる構造を有する化合物を重合して得られる有機ケイ素重合体を含有する表層を有することが好ましい。

20

【0075】

【化13】



【0076】

R_1 の炭化水素基による疎水性を向上することができ、環境安定性に優れたトナーを得ることができる。 R_1 で表わされる構造を有する官能基を重合して得られる有機ケイ素重合体を含有する表層を有することが好ましい。 R_1 で表わされる構造を有する官能基を重合して得られる有機ケイ素重合体であることにより広範な環境において耐久性が良化する傾向がある。特に環境安定性に優れている炭素数3個数以下が好ましい。

30

【0077】

本発明において、式(Z)の炭化水素基 R_1 の炭素数が3個数以下の有機ケイ素化合物として、ビニル基、アリル基が特に好ましい。帯電性が良好でありカブリが良好である。

【0078】

特に好ましくは、環境安定性と保存安定性の観点から好ましい R_1 はビニル基である。

40

【0079】

$R_2 \sim R_4$ はそれぞれ独立したハロゲン原子、水酸基及びアルコキシ基であり(以下反応基ともいう)、これらの反応基が加水分解、付加重合及び縮合重合して架橋構造を形成し、部材汚染及び現像耐久性に優れたトナーを得ることができる。加水分解性が穏やかであり、トナー表面の析出性と被覆性の観点からメトキシ基やエトキシ基が最も好ましい。また、 $R_2 \sim R_4$ の加水分解、付加重合及び縮合重合は反応温度、反応時間、反応溶媒及びpHによって制御することができる。

【0080】

前記有機ケイ素重合体を得るには、前記式(Z)中の炭化水素基 R_1 を除く一分子中に

50

3つの反応基 (R_2 、 R_3 及び R_4)を有する有機ケイ素化合物(以下三官能性シランともいう)を1種以上用いることが好ましい。

【0081】

前記式(Z)としては以下のものが挙げられる。

【0082】

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

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

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

【0083】

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

【0084】

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

【0085】

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

化合物としては以下のようなものが挙げられる。

【 0 0 8 6 】

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

10

【 0 0 8 7 】

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

20

【 0 0 8 8 】

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

30

【 0 0 8 9 】

従って、有機ケイ素重合体を形成するには、反応媒体がアルカリ性の状態でゾルゲル反応を進めることが好ましく、水系媒体中で製造する場合には、具体的には、p H 8 . 0 以上であることが好ましい。これによって、より強度の高い、耐久性に優れた有機ケイ素重合体を形成することができる。また、ゾルゲル反応は、反応温度90 以上、かつ、反応時間5時間以上で行うことが好ましい。

【 0 0 9 0 】

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

40

【 0 0 9 1 】

更に、チタン系カップリング剤としては、以下のものが挙げられる。チタンメトキサイド、チタンエトキサイド、チタンn - プロポキサイド、テトラ - i - プロポキシチタン、テトラ - n - ブトキシチタン、チタンイソブトキサイド、チタンブトキシジダイマー、チタンテトラ - 2 - エチルヘキソキシド、チタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート）、チタンテトラアセチルアセトネート、チタニウムジ - 2 - エチルヘキソキシビス（2 - エチル - 3 - ヒドロキシヘキソキシド）、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）、テトラキス（2 - エチルヘキシルオキシ）チタン、ジ - i - プロポキ

50

シ・ビス(アセチルアセトナト)チタン、チタンラクテート、チタンメタクリレートイソプロポキサイド、トリイソプロポキシチタネート、チタンメトキシプロポキサイド、チタンステアリルオキサイド。

【0092】

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

10

【0093】

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

【0094】

次に、本発明におけるトナー粒子の製造方法について説明する。

20

【0095】

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

【0096】

第一製法としては、有機ケイ素重合体を形成するための有機ケイ素化合物、結着樹脂を形成するための重合性単量体、及び荷電制御剤を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で造粒し、重合性単量体を重合することによってトナー粒子を得る態様(以下、懸濁重合法とも称する)が挙げられる。

【0097】

第二製法としては、先にトナー粒子母体を得た後、トナー粒子母体を水系媒体中に投入して、水系媒体中でトナー粒子母体に有機ケイ素重合体の表層を形成する態様が挙げられる。トナー粒子母体は、結着樹脂及び荷電制御剤を溶融混練し、粉碎することによって得られるものであってもよく、結着樹脂粒子及び荷電制御剤含有粒子を、水系媒体中で凝集し、会合することによって得られるものであってもよく、また、結着樹脂、及び荷電制御剤を、有機溶媒に溶解し製造された有機相分散液を、水系媒体中に懸濁、造粒、重合した後有機溶媒を除去することによって得られるものであってもよい。

30

【0098】

第三製法としては、結着樹脂、有機ケイ素重合体を形成するための有機ケイ素化合物及び荷電制御剤を、有機溶媒に溶解し製造された有機相分散液を、水系媒体中に懸濁、造粒、重合した後有機溶媒を除去してトナー粒子を得る態様が挙げられる。

40

【0099】

第四製法としては、結着樹脂粒子、荷電制御剤含有粒子、及びゾルまたはゲル状態の有機ケイ素重合体を形成するための有機ケイ素化合物含有粒子を、水系媒体中で凝集し、会合してトナー粒子を形成する態様が挙げられる。

【0100】

第五製法としては、トナー粒子母体の表面に、有機ケイ素重合体を形成するための有機ケイ素化合物(ある程度重合させていてもよい)を含有する溶媒をスプレードライ法によりトナー粒子母体表面に噴射し、熱風及び冷却により表面を重合又は乾燥させて、有機ケイ素重合体をトナー粒子の表層に形成する態様が挙げられる。トナー粒子母体は、結着樹脂、及び荷電制御剤を溶融混練し、粉碎して得てもよく、結着樹脂粒子及び荷電制御剤含

50

有粒子を、水系媒体中で凝集し、会合して得てもよく、結着樹脂、有機ケイ素重合体を形成するための有機ケイ素化合物及び荷電制御剤を、有機溶媒に溶解し製造された有機相分散液を、水系媒体中に懸濁、造粒、重合した後に有機溶媒を除去して得てもよい。

【0101】

これらの製造方法によって製造されたトナー粒子は、有機ケイ素重合体がトナー粒子の内部または表面近傍で形成されるため、環境安定性（特に、過酷環境下での帯電性）が良好となる。また、過酷環境下においてもトナー内部に存在する樹脂や、必要に応じて添加される離型剤のブリードによるトナー粒子の表面状態の変化が抑制される。

【0102】

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

10

【0103】

上記熱風を用いた表面処理としては、熱風でトナー粒子またはトナーの表面を処理することができ、かつ、熱風で処理されたトナー粒子またはトナーを冷風で冷却できる方式を採用できる手段であればどのようなものであっても良い。

【0104】

熱風を用いた表面処理を行う装置としては、ハイブリタイゼーションシステム（奈良機械製作所製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、ファカルティ（ホソカワミクロン社製）、メテオレインボー MR Type（日本ニューマチック社製）が挙げられる。

20

【0105】

上記製造方法において水系媒体とは、以下のものが挙げられる。水；メタノール、エタノール、及びプロパノールの如きアルコール類、並びに、これらの混合溶媒である。

【0106】

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

30

【0107】

（低分子量樹脂）

上記低分子量樹脂として、本発明の効果に影響を与えない範囲で、以下の樹脂を用いることができる。

【0108】

上記トナーの添加物として、本発明の効果に影響を与えない範囲で、以下の樹脂を用いることができる。ポリスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂。

40

50

単独或いは混合して使用できる。

【0109】

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

【0110】

なお、GPCにより求められる低分子量樹脂のTHF可溶分の重量平均分子量(Mw)は、2000～6000であることが好ましい。

【0111】

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

【0112】

上記樹脂は単独或いは混合して使用することができる。

【0113】

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

【0114】

なお、GPCにより求められる低分子量樹脂のTHF可溶分の重量平均分子量(Mw)は、2000～6000であることが好ましい。

【0115】

(極性樹脂)

上記極性樹脂としては、飽和又は不飽和のポリエステル系樹脂が好ましい。

【0116】

ポリエステル系樹脂としては、下記に挙げる酸成分単量体とアルコール成分単量体とを縮合重合したものをを用いることができる。酸成分単量体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、フマル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、及び、トリメリット酸が挙げられる。

【0117】

アルコール成分単量体としては、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン、及び、ペンタエリスリトールが挙げられる。

【0118】

(離型剤)

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

【0119】

なお、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

【0120】

(重合性単量体)

上記懸濁重合法における重合性単量体として、以下に示すビニル系重合性単量体が好適に例示できる。スチレン；*n*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチル、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*iso*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*n*-ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*iso*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*iso*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、蟻酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン。

【0121】

また、重合性単量体の重合に際して、重合開始剤を添加してもよい。重合開始剤としては、以下のものが挙げられる。2,2'-アゾビス-(2,4-ジバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系、又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤。これらの重合開始剤は、重合性単量体に対して0.5~30.0質量%の添加が好ましく、単独でも又は併用してもよい。

【0122】

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

【0123】

一方、トナー粒子を構成する結着樹脂の分子量をコントロールする為に、重合性単量体の重合に際して、架橋剤を添加してもよい。架橋剤としては、以下のものが挙げられる。ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリ

レート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート（MANDA 日本化薬）、及び以上のアクリレートをメタクリレートに変えたもの。

【0124】

多官能の架橋剤としては以下のものが挙げられる。ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシ・ポリエトキシフェニル)プロパン、ジアクリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリールクロレンデート。架橋剤の添加量としては、重合性単量体に対して0.001~15.000質量%であることが好ましい。

10

【0125】

トナー粒子を構成する結着樹脂はビニル系樹脂であることが好ましい。ビニル系樹脂は前述したビニル系重合性単量体の重合により生成される。ビニル系樹脂は、環境安定性に優れている。また、ビニル系樹脂は、前記式(2)で示される構造を有する化合物を重合して得られる有機ケイ素重合体をトナー粒子表面への析出性、表面均一性、長期保存安定性に優れているため好ましい。

【0126】

(分散安定剤)

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

20

【0127】

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

30

【0128】

また、本発明において、難水溶性無機分散安定剤を用い、水系媒体を調製する場合に、これらの分散安定剤の添加量は重合性単量体100.0質量部に対して、0.2~2.0質量部であることが好ましい。また、重合性単量体組成物100質量部に対して300~3,000質量部の水を用いて水系媒体を調製することが好ましい。

【0129】

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

40

【0130】

(着色剤)

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

【0131】

黄色顔料としては、黄色酸化鉄、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザ

50

イエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキなどの縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物が用いられる。具体的には以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー15、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー62、C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー94、C.I.ピグメントイエロー95、C.I.ピグメントイエロー109、C.I.ピグメントイエロー110、C.I.ピグメントイエロー111、C.I.ピグメントイエロー128、C.I.ピグメントイエロー129、C.I.ピグメントイエロー147、C.I.ピグメントイエロー155、C.I.ピグメントイエロー168、C.I.ピグメントイエロー180。

10

【0132】

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

【0133】

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

20

30

【0134】

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

40

【0135】

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

【0136】

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

50

、硫化亜鉛が挙げられる。

【0137】

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

【0138】

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

10

【0139】

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

【0140】

なお、着色剤の含有量は、結着樹脂又は重合性単量体100.0質量部に対して3.0～15.0質量部であることが好ましい。

【0141】

（荷電制御剤）

本発明のトナーは、荷電制御剤が式（a1）で示される構造aを有する重合体A以外の荷電制御剤を有していてもよい。前記荷電制御剤としては、公知のものが使用できる。特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナー粒子を直接重合法により製造する場合には、重合阻害性が低く、水系媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。

20

【0142】

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

30

40

【0143】

また、本発明に用いることできる荷電制御剤としては、スルホン酸系官能基を有する重合体が好ましい。スルホン酸系官能基を有する重合体とはスルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体である。

50

【 0 1 4 4 】

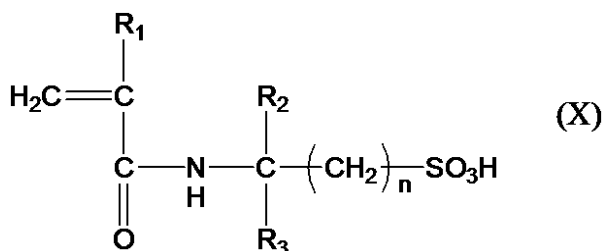
スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体としては、側鎖にスルホン酸基を有する高分子型化合物等が挙げられる。特にスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド系モノマーを共重合比で2質量%以上、好ましくは5質量%以上含有し、且つガラス転移温度（ T_g ）が40～90のスチレン及びノ又はスチレン（メタ）アクリル酸エステル共重合体である高分子型化合物が好ましい。高湿下での帯電安定性が良化する。

【 0 1 4 5 】

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

【 0 1 4 6 】

【 化 1 4 】



[上記一般式（X）中、 R_1 は水素原子、又はメチル基を示し、 R_1 と R_3 は、それぞれ水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアルコキシ基を示し、 n は1～10の整数を示す。]

【 0 1 4 7 】

本発明に係るスルホン酸基を有する重合体は、トナー粒子中に結着樹脂100質量部に対して0.1～10.0質量部含有させることにより、水溶性開始剤との併用によって、トナーの帯電状態を一層良好なものとすることができる。

【 0 1 4 8 】

これらの荷電制御剤の添加量としては、結着樹脂又は重合性単量体100.00質量部に対して、0.01～10.00質量部であることが好ましい。

【 0 1 4 9 】

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

【 0 1 5 0 】

（有機または無機微粉体）

有機又は無機微粉体としては、以下のようなものが用いられる。

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

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

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

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

【 0 1 5 1 】

有機微粉体又は無機微粉体は、トナーの流動性の改良及びトナーの帯電均一化のためにトナー粒子の表面を処理する。有機又は無機微粉体を疎水化処理することによって、トナ

10

20

30

40

50

ーの帯電性の調整、高湿環境下での帯電特性の向上を達成することができるので、疎水化処理された有機又は無機微粉体を用いることが好ましい。トナーに添加された有機又は無機微粉体が吸湿すると、トナーとしての帯電性が低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなる。

【0152】

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

【0153】

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

【0154】

これら有機微粉体又は無機微粉体の添加量は、トナー粒子100.00質量部に対し、0.01~10.00質量部であることが好ましく、より好ましくは0.02乃至1.00量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.03~1.00質量部である。有機微粉体または無機微粉体のトナー粒子への埋め込みや遊離による部材汚染が良化する。これら有機微粉体又は無機微粉体は、単独で用いても、又、複数併用してもよい。

【0155】

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

【0156】

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

【0157】

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

【0158】

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

【0159】

（細管式レオメータによる粘度）

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

【0160】

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

【0161】

装置としては、例えばフローテスター C F T - 5 0 0 D (株式会社島津製作所製) を用い、下記の条件で測定を行う。

- ・サンプル : 約 1 . 0 g のトナーを秤量し、これを 1 0 0 k g / c m² の荷重で 1 分間加圧成型器を用いて成型してサンプルとする。
- ・ダイ穴径 : 1 . 0 m m
- ・ダイ長さ : 1 . 0 m m
- ・シリンダ圧力 : 9 . 8 0 7 × 1 0⁵ (P a)
- ・測定モード : 昇温法
- ・昇温速度 : 4 . 0 / m i n

【 0 1 6 2 】

10

上記の方法により、3 0 ~ 2 0 0 におけるトナーの粘度 (P a ・ s) を測定し、8 0 の粘度 (P a ・ s) を求める。当該値をトナーの定荷重押し出し方式の細管式レオメータにより測定された 8 0 粘度とする。

【 0 1 6 3 】

(トナーの重量平均粒径 (D 4))

本発明のトナーの重量平均粒径 (D 4) は、4 . 0 ~ 9 . 0 μ m であることが好ましく、より好ましくは 5 . 0 ~ 8 . 0 μ m であり、さらに好ましくは 5 . 0 ~ 7 . 0 μ m である。

【 0 1 6 4 】

20

(トナーのガラス転移温度 (T g))

本発明のトナーのガラス転移温度 (T g) は 3 5 ~ 1 0 0 であることが好ましく、より好ましくは 4 0 ~ 8 0 であり、さらに好ましくは 4 5 ~ 7 0 である。ガラス転移温度が上記範囲であることによって、耐ブロッキング性、耐低温オフセット性、オーバーヘッドプロジェクター用フィルムの透過画像の透明性をさらに向上させることができる。

【 0 1 6 5 】

(トナーの T H F 不溶分)

本発明のトナーのテトラヒドロフラン (T H F) 不溶分の含有量は、トナーの着色剤及び無機微粉体以外のトナー成分に対して 5 0 . 0 質量 % 未満であることが好ましく、より好ましくは 0 . 0 質量 % 以上 4 5 . 0 質量 % 未満であり、さらに好ましくは 5 . 0 質量 % 以上 4 0 . 0 質量 % 未満である。T H F 不溶分の含有量を 5 0 . 0 質量 % 未満とすることによって、低温定着性を向上させることができる。

30

【 0 1 6 6 】

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

【 0 1 6 7 】

トナー 1 . 0 g を秤量し (W 1 g)、円筒濾紙 (例えば東洋濾紙製 N o . 8 6 R) に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒として T H F 2 0 0 m l を用いて 2 0 時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分を濃縮した後、4 0 度で数時間真空乾燥し、T H F 可溶樹脂成分量を秤量する (W 2 g)。トナー中の顔料の如き樹脂成分以外の成分の質量を (W 3 g) とする。T H F 不溶分の含有量は、下記式から求められる。

40

$$\text{T H F 不溶分の含有量 (質量 \%)} = \{ (W 1 - (W 3 + W 2)) / (W 1 - W 3) \} \times 1 0 0$$

【 0 1 6 8 】

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

【 0 1 6 9 】

(トナーの重量平均分子量)

本発明において、トナーのテトラヒドロフラン (T H F) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) により測定された重量平均分子量 (M w) (以下、トナ

50

ーの重量平均分子量ともいう)は、5,000~50,000であることが好ましい。トナーの重量平均分子量(Mw)が上記範囲内であることによって、耐ブロッキング性及び現像耐久性と、低温定着性及び画像の高グロスを成立させることができる。なお、本発明において、トナーの重量平均分子量(Mw)は、低分子樹脂の添加量及び重量平均分子量(Mw)やトナー製造時の反応温度、反応時間、開始剤量、連鎖移動剤量及び架橋剤量により調整することができる。

【0170】

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

10

【0171】

<トナー粒子のTHF不溶分の調整法>

本発明のトナー粒子のテトラヒドロフラン(THF)不溶分は、以下のように調整した。トナー10.0gを秤量し、円筒濾紙(例えば東洋濾紙製No.86R)に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF200mlを用いて20時間抽出し、円筒濾紙中のろ物を40℃で数時間真空乾燥して得られたものをNMR測定用のトナー粒子のTHF不溶分とした。

20

【0172】

<樹脂の酸価の測定方法>

酸価は試料1g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。

【0173】

0.1mol/l水酸化カリウムエチルアルコール溶液(キシダ化学社製)を用いて滴定を行う。前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクターは、電位差滴定装置(京都電子工業株式会社製 電位差滴定測定装置AT-510)を用いて求めることができる。0.100mol/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0.100mol/l塩酸は、JIS K 8001-1998に準じて作成されたものを用いる。

30

【0174】

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

40

滴定モード：ブランク滴定

滴定様式：全量滴定

最大滴定量：20ml

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

終点判断電位値：50dE/dmL

終点検出判断：設定しない

制御速度モード：標準

50

ゲイン：1

データ採取電位：4 mV

データ採取滴定量：0.1 ml

【0175】

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。

【0176】

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。

【0177】

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。)

【0178】

<樹脂の水酸基価の測定方法>

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。

【0179】

特級無水酢酸25.0 gをメスフラスコ100 mlに入れ、ピリジンを加えて全量を100 ml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。

【0180】

1.0 mol/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。

【0181】

0.0 mol/l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 mol/l塩酸は、JIS K 8001 - 1998に準じて作成されたものを用いる。

【0182】

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

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：ブランク滴定

滴定様式：全量滴定

最大滴定量：80 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

10

20

30

40

50

終点判断電位：30 dE

終点判断電位値：50 dE / dml

終点検出判断：設定しない

制御速度モード：標準

ゲイン：1

データ採取電位：4 mV

データ採取滴定量：0.5 ml

【0183】

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

10

【0184】

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1 cm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。

【0185】

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1.00 ml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5.00 mlで漏斗およびフラスコの壁を洗う。

20

【0186】

得られたサンプルを250 mlのトールピーカーに移し、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。

【0187】

(B) 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。

【0188】

(3) 得られた結果を下記式に代入して、水酸基価を算出する。

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

30

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。

【0189】

< T3R、SX1、SX2、SX3及びSX4の部分構造確認方法 >

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

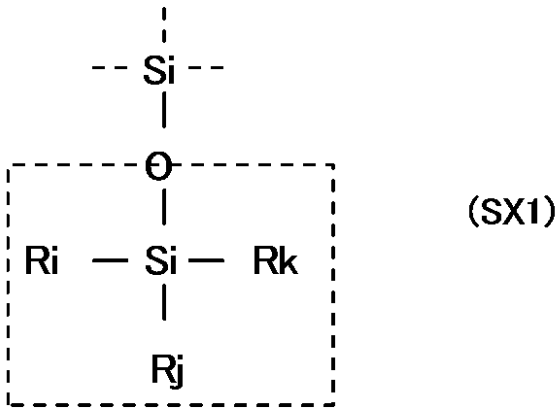
【0190】

式(T3R)の構造の有無を ^{13}C -NMR及び ^{29}Si -NMRにより確認した。ケイ素に結合する $\text{O}_{1/2}$ の数が1.0である構造を(SX1)の構造とした。またSX1構造のピーク面積をS(SX1)とした。ケイ素に結合する $\text{O}_{1/2}$ の数が4.0である構造を(SX4)の構造とした。また(SX4)構造のピーク面積をS(SX4)とした。

40

【0191】

【化 1 5】

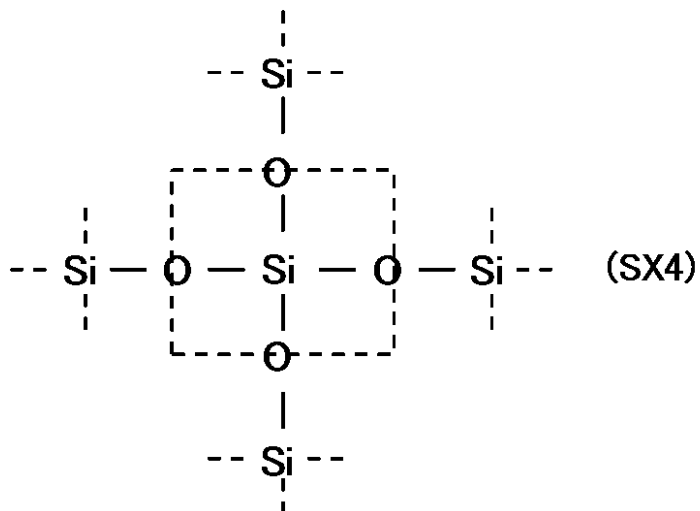


10

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

【0192】

【化 1 6】



20

30

装置：BRUKER製 AVANCE III 500

プローブ：4 mm MAS BB / 1H

測定温度：室温

試料回転数：6 kHz

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

【0193】

式 (T3R) の構造の有無を確認した。シグナルが確認できたら、式 (T3R) の構造は “あり” とした。

【0194】

40

「 ^{13}C - NMR (固体) の測定条件」

測定核周波数：125.77 MHz

基準物質：Glycine (外部標準：176.03 ppm)

観測幅：37.88 kHz

測定法：CP / MAS

コンタクト時間：1.75 ms

繰り返し時間：4 s

積算回数：2048回

LB値：50 Hz

【0195】

50

< S X 1、S X 2、S X 3 及び S X 4 構造の確認及び定量方法 >

S X 1、S X 2、S X 3 及び S X 4 構造は、 ^{29}Si -NMRにより確認した。

【0196】

「 ^{29}Si -NMR (固体) の測定方法」

「測定条件」

装置：BRUKER製 AVANCE III 500

プローブ：4 mm MAS BB / 1 H

測定温度：室温

試料回転数：6 kHz

試料：測定試料 (NMR測定用のトナー粒子のTHF不溶分) 150 mg を直径4 mmの
サンプルチューブに入れる。 10

測定核周波数：99.36 MHz

基準物質：DSS (外部標準：1.534 ppm)

観測幅：29.76 kHz

測定法：DD / MAS、CP / MAS

^{29}Si 90° パルス幅：4.00 μs @ -1 dB

コンタクト時間：1.75 ms ~ 10 ms

繰り返し時間：30 s (DD / MASS)、10 s (CP / MAS)

積算回数：2048回

LB値：50 Hz 20

【0197】

測定後に、該トナー粒子の、置換基及び結合基の異なる複数のシラン成分をカーブフィ
ティングにてS X 1の構造、S X 2構造、S X 3構造、S X 4の構造にピーク分離して、
ピークの面積比から各成分のモル%を算出する。カーブフィティングは日本電子社製のJ
NM-EX400用ソフトのEXcalibur for Windows (登録商標)
version 4.2 (EX series)を用いた。メニューアイコンから「1
D Pro」をクリックして測定データを読み込む。次に、メニューバーの「Command」から「Curve fitting function」を選択し、カーブフィ
ティングを行った。その一例を図2に示す。合成ピーク(b)と測定結果(d)の差分で
ある合成ピーク差分(a)のピークが最も小さくなるようにピーク分割を行った。 30

【0198】

S X 1構造の面積、S X 2構造の面積、S X 3構造の面積、S X 4構造の面積を求めて
以下の式によりS (S X 1)、S (S X 2)、S (S X 3)、S (S X 4)を求めた。

【0199】

本発明では化学シフト値でシランモノマーを特定して、トナー粒子の ^{29}Si -NMRの
測定において、式(T3R)で表される部分構造を有する有機ケイ素重合体の全ピーク面
積からシランモノマー成分を取り除いた面積をSSとした。

S X 1構造の面積 + S X 2構造の面積 + S X 3構造の面積 + S X 4構造の面積 = SS

S (S X 1) + S (S X 2) + S (S X 3) + S (S X 4) = 1.0

S (S X 1) = S X 1構造の面積 / SS 40

S (S X 2) = S X 2構造の面積 / SS

S (S X 3) = S X 3構造の面積 / SS

S (S X 4) = S X 4構造の面積 / SS

【0200】

例えば、式(S X 1)、式(S X 2)、式(S X 3)及び式(S X 4)で表わされる部
分構造におけるケイ素の化学シフト値を以下に示す。

ビニルトリエトキシシランを重合した場合の有機ケイ素重合体におけるS X 2構造の一例
： -71 ppm

ビニルトリエトキシシランを重合した場合の有機ケイ素重合体におけるT3R構造の一例
： -81 ppm 50

【0201】

またSX4構造がある場合のケイ素の化学シフト値を以下に示す。

SX4構造：-108 ppm

【0202】

<トナー粒子の表層に存在するケイ素原子の濃度(atomic%)>

トナー粒子の表層に存在するケイ素原子の濃度[dSi](atomic%)、炭素原子の濃度[dC](atomic%)、酸素原子の濃度[dO](atomic%)、及び、硫黄原子の濃度[dS](atomic%)は、X線光電子分光分析(ESCA:Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)を用いた表面組成分析を行い算出した。

10

【0203】

本発明では、ESCAの装置および測定条件は、下記の通りである。

使用装置：ULVAC-PHI社製 Quantum2000

X線光電子分光装置測定条件：X線源 Al K

X線：100 μm 25W 15kV

ラスター：300 μm×200 μm

Pass Energy：58.70 eV Step Size：0.125 eV

中和電子銃：20 μA、1V Arイオン銃：7 mA、10 V

Sweep数：Si 15回、C 10回、O 5回、S 5回

【0204】

20

本発明では、測定された各元素のピーク強度から、PHI社提供の相対感度因子を用いて、トナー粒子の表層に存在する、ケイ素原子の濃度[dSi]、炭素原子の濃度[dC]、酸素原子の濃度[dO]、及び、硫黄原子の濃度[dS](いずれも、atomic%)を算出した。

【0205】

<透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたトナー粒子の断面観察によって測定される、表層の厚み(FRAn)が2.5 nm以下の割合、及び、表層の平均厚み(Dav.)の測定>

本発明において、トナー粒子の断面観察は以下の方法により行う。

【0206】

30

トナー粒子の断面を観察する具体的な方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を分散させた後、40%の雰囲気下で2日間置き、エポキシ樹脂を硬化させる。得られた硬化物からダイヤモンド歯を備えたマイクロトームを用い、薄片状のサンプルを切り出す。このサンプルを透過型電子顕微鏡(FEI社製電子顕微鏡Tecnai TF20XT)(TEM)で1万~10万倍の倍率に拡大し、トナー粒子の断面を観察する。

【0207】

本発明においては、用いる結着樹脂と有機ケイ素重合体の中の原子の原子量の違いを利用し、原子量が大いコントラストが明るくなることを利用して確認を行っている。さらに、材料間のコントラストを付けるためには四三酸化ルテニウム染色法及び四三酸化オスミウム染色法を用いる。本発明では真空電子染色装置(Filgen社製VSC4R1H)を用い、薄片状にしたサンプルをチャンバーに入れ、濃度5、染色時間15minで染色処理を行った。

40

【0208】

当該測定に用いた粒子は、上記TEMの顕微鏡写真より得られたトナー粒子の断面から円相当径Dt emを求め、その値が後述の方法により求めたトナー粒子の重量平均粒径の±10%の幅に含まれるものとした。

【0209】

[有機ケイ素化合物を含有する表層の厚み(FRAn)が2.5 nm以下である割合の測定]

上述のように、FEI社製電子顕微鏡Tecnai TF20XTを用い、加速電圧2

50

00 kVでトナー粒子断面の明視野像を取得する。次にGatan社製EELS検出器GIF Trididemを用い、Three Window法によりSi-K端(99 eV)のEFマッピング像を取得して表層に有機ケイ素重合体が存在することを確認する。

【0210】

次いで、円相当径 D_{tem} がトナー粒子の重量平均粒径の $\pm 10\%$ の幅に含まれるトナー粒子1個について、トナー粒子断面の長軸 L と、長軸 L の中心を通りかつ垂直な軸 L_90 の交点を中心にして、トナー粒子断面を均等に16分割する(図1参照)。該中心からトナー粒子の表層へ向かう分割軸をそれぞれ A_n ($n = 1 \sim 32$)、分割軸の長さを RA_n 、トナー粒子の有機ケイ素化合物を含有する表層の厚みを FRA_n とする。

【0211】

そして、32本存在する各分割軸上における有機ケイ素化合物を含有する表層の厚み(FRA_n)が、2.5 nm以下である分割軸の数の割合を求めた。これを式で表すと以下になる。

[有機ケイ素化合物を含有する表層の厚み(FRA_n)が2.5 nm以下である割合] = $\{ \{ \text{表層の厚み}(FRA_n) \text{が} 2.5 \text{ nm以下である分割軸の数} \} / 32 \} \times 100$

【0212】

この計算をトナー粒子10個に対して行い、得られた10個の有機ケイ素化合物を含有する表層の厚み(FRA_n)が2.5 nm以下である割合の平均値を求め、トナー粒子の表層の厚み(FRA_n)が2.5 nm以下である割合とした。

【0213】

[透過型電子顕微鏡(TEM)写真より得られたトナー粒子の断面から求めた円相当径(D_{tem})]

TEM写真より得られるトナー粒子の断面から求めた円相当径(D_{tem})は以下の方法で求める。まず、1つのトナー粒子に対して、TEM写真より得られるトナー粒子の断面から求めた円相当径 D_{tem} を下記式に従って求める。

[TEM写真より得られたトナー粒子の断面から求めた円相当径(D_{tem})] = $\{ (RA_1 + RA_2 + RA_3 + RA_4 + RA_5 + RA_6 + RA_7 + RA_8 + RA_9 + RA_{10} + RA_{11} + RA_{12} + RA_{13} + RA_{14} + RA_{15} + RA_{16} + RA_{17} + RA_{18} + RA_{19} + RA_{20} + RA_{21} + RA_{22} + RA_{23} + RA_{24} + RA_{25} + RA_{26} + RA_{27} + RA_{28} + RA_{29} + RA_{30} + RA_{31} + RA_{32}) \} / 16$

【0214】

トナー粒子10個の円相当径を求め、粒子1個あたりの平均値を計算してトナー粒子の断面から求めた円相当径とする。

【0215】

[有機ケイ素化合物を含有する表層の平均厚み($D_{av.}$)の測定]

トナー粒子の有機ケイ素化合物を含有する表層の平均厚み($D_{av.}$)は以下の方法で求める。

【0216】

まず、1つのトナー粒子の有機ケイ素化合物を含有する表層の平均厚み $D_{(n)}$ を以下の方法で求める。

$D_{(n)} = (\text{分割軸上における有機ケイ素化合物を含有する表層の厚みの} 32 \text{ 箇所の合計}) / 32$

【0217】

この計算をトナー粒子10個に対して行い、得られたトナー粒子の有機ケイ素化合物を含有する表層の平均厚み $D_{(n)}$ ($n = 1$ 乃至 10)から、トナー粒子1つあたりの平均値を下記式に従って計算し、トナー粒子の有機ケイ素化合物を含有する表層の平均厚み($D_{av.}$)とする。

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

【0218】

10

20

30

40

50

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

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

【0219】

[測定条件]

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

【0220】

[試料調製]

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

【0221】

検量線は、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料として、東ソー社製TSKスタンダードポリスチレンF-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500を用いる、このとき、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いる。

【0222】

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

【0223】

<トナー（粒子）及び各種樹脂のガラス転移温度（ T_g ）及び熱量積分値の測定>

トナー（粒子）及び各種樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、示差走査熱量計（DSC）M-DSC（商品名：Q2000、TA-インスツルメンツ社製）を用いて、下記手順にて測定する。測定する試料〔トナー（粒子）、各種樹脂〕3mgを精秤する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲20乃至200の間で、昇温速度1/分、常温常湿下で測定を行う。このときのモジュレーション振幅 ± 0.5 、周波数1/minで測定する。得られるリバーシングヒートフロー曲線からガラス転移温度（ T_g ）を計算する。 T_g は、吸熱前後のベースラインと吸熱による曲線の接線との交点の中心値を T_g として求めたものである。

【0224】

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

【0225】

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

【0226】

<トナー（粒子）の重量平均粒径（D4）及び個数平均粒径（D1）の測定>

トナー（粒子）の重量平均粒径（D4）及び個数平均粒径（D1）は、100 μmのアーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」（登録商標、ベックマン・コールター社製）と、測定条件設定及び測定データ解析をするための付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」（ベックマン・コールター社製）を用いて、実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで測定し、測定データの解析を行い、算出する。

【0227】

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

【0228】

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。

【0229】

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。

【0230】

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以上60 μm以下に設定する。

【0231】

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約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、解析ソフトの「アーチャーのフラッシュ」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。

（2）ガラス製の100 ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30 mlを入れ、この中に分散剤として「コンタミノンN」（非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10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約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）の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約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。

（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（粒子）約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（粒子）を分散した前記（5）の電解水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

（7）測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径（D4）を

10

20

30

40

50

算出する。尚、専用ソフトでグラフ／体積％と設定したときの、分析／体積統計値（算術平均）画面の「平均径」が重量平均粒径（ D_4 ）であり、専用ソフトでグラフ／個数％と設定したときの、「分析／個数統計値（算術平均）」画面の「平均径」が個数平均粒径（ D_1 ）である。

【0232】

< トナー（粒子）の平均円形度の測定 >

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

【0233】

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

【0234】

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

【0235】

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

【0236】

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

【0237】

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

【実施例】

【0238】

以下に、実施例を持って本発明を更に詳細に説明するが、本発明は実施例によって制限されるものではない。なお、以下の配合における部数は、特に説明がない限り、質量部を示す。また、実施例1～7および12～31は参考例である。

【0239】

本発明で用いる荷電制御剤の製造例について述べる。

【0240】

< ビニル単量体aの合成例 >

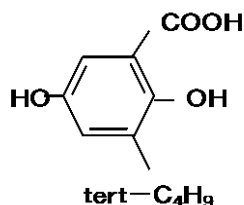
（工程1）

2, 5 - ジヒドロキシ安息香酸100gと80%硫酸1440gとを50に加熱混合した。この分散液にtert - ブチルアルコール145gを加えて50で45分間撹拌した。その後、この分散液にtert - ブチルアルコール145gを加え45分間撹拌する操作を3回行った。反応液を室温まで冷却し、氷水1kgにゆっくり注いだ。析出物を濾過、水洗し、その後、ヘキサン洗浄した。この析出物をメタノール200mLに溶解さ

せ、水 4.0 L に再沈殿させた。濾過後、80℃にて乾燥することで下記式(5)に示すサリチル酸中間体 75.9 g を得た。

【0241】

【化17】



10

式(5)

【0242】

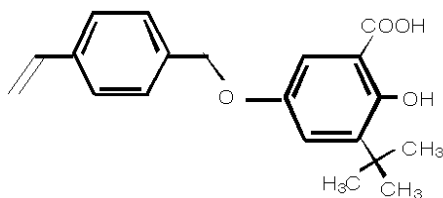
(工程2)

得られたサリチル酸中間体 25.0 g をメタノール 150 mL に溶解させ、炭酸カリウム 38.0 g を加えて 65℃ に加熱した。この反応液に 4-(クロロメチル)スチレン 19.0 g とメタノール 100 mL の混合液を滴下し、65℃ にて 3 時間反応させた。反応液を冷却後、濾過し、濾液を濃縮して粗生成物を得た。粗生成物を pH = 2 の水 1.5 L に分散させ、酢酸エチルを加えて抽出した。その後、水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下、酢酸エチルを留去して析出物を得た。析出物をヘキサン洗浄後、トルエンと酢酸エチルにて再結晶することで精製し、下記式(6)に示すビニル単量体 a を 23.5 g 得た。

20

【0243】

【化18】



式(6)

30

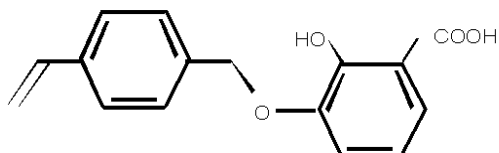
【0244】

<ビニル単量体 b の合成>

式(5)のサリチル酸中間体を 2,4-ジヒドロキシ安息香酸 20 g に変更する以外は、ビニル単量体 a の合成(工程2)と同じ方法で、下記式(7)のビニル単量体 b を得た。

【0245】

【化19】



40

式(7)

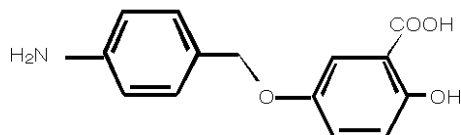
【0246】

<ビニル単量体 c の合成>

式(5)サリチル酸中間体を 2,5-ジヒドロキシ安息香酸に変更し、4-(クロロメチル)スチレンを p-アミノベンジルクロライドに変更した以外は、ビニル単量体 a の合成(工程2)と同じ方法で、下記式(8)のビニル単量体 c を得た。

【0247】

【化 20】



式 (8)

【0248】

< 荷電制御剤 (1) の合成例 >

式 (6) に示すビニル単量体 a 9.90 g とスチレン 60.0 g をトルエン 40.0 ml に溶解させ、1 時間攪拌した後、110℃まで加熱した。この反応液に、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) 6.50 g とトルエン 40.0 ml の混合液を滴下した。さらに 110℃にて 4 時間反応した。その後、冷却しメタノール 1 L に滴下し、析出物を得た。得られた析出物を THF 120 ml に溶解後、メタノール 1.80 L に滴下し、白色析出物を析出させ、ろ過し、減圧下 90℃にて乾燥させることで、荷電制御剤 (1) を 58.5 g 得た。構造 a 由来の水酸基価は 23.21 mg KOH / g、構造 a の含有量は 415.0 μmol / g)、重量平均分子量は 43200 であった。

【0249】

< 荷電制御剤 (2) の合成例 >

荷電制御剤 1 の合成例において、式 (6) に示すビニル単量体 a 9.90 g をビニル単量体 b 8.90 g に変更した以外は、荷電制御剤 (1) の合成例と同様にして荷電制御剤 (2) を得た。構造 a 由来の水酸基価は 39.72 mg KOH / g、構造 a の含有量は 726.8 μmol / g)、重量平均分子量は 42400 であった。

【0250】

< 荷電制御剤 (3) の合成例 >

- ・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 67.0 部
- ・テレフタル酸 23.0 部
- ・無水トリメリット酸 10.0 部
- ・酸化ジブチル錫 0.00500 部

を 4 つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー、及び窒素導入管を取り付け窒素雰囲気下、210℃で 5 時間反応させ、ポリエステル樹脂 P を得た。

【0251】

反応容器に、得られたポリエステル樹脂 P を 85.0 部、上記式 (8) で表わされる化合物を 15.0 部入れ、冷却管、攪拌機、温度計を浸けた。ここにピリジン 270 部を加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 95.0 部を加え、120℃で 6 時間攪拌する。反応終了後、エタノール 360 部に再沈殿して回収した。得られたポリマーを、1 N 塩酸 140 部を用いて 2 回洗浄を行った後、水 140 部で 2 回洗浄を行い、減圧乾燥させることで荷電制御剤 (3) を得た。水酸基価を測定し、式 (8) に由来する成分の含有量を確認した。構造 a 由来の水酸基価は 26.91 mg KOH / g、構造 a の含有量は 485.0 μmol / g)、重量平均分子量は 10200 であった。

【0252】

< 荷電制御剤 A1 の製造例 >

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた反応容器に、溶媒としてメタノール 250 部、2-ブタノン 150 部及び 2-プロパノール 100 部、単量体としてスチレン 88 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 6.0 部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 6.0 部を添加して攪拌しながら常圧の還流下で加熱した。重合開始剤である 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.2 部を 2-ブタノン 20 部で希釈した溶液を 30 分かけて滴下して 4 時間攪拌を継続した。更に 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.0 部を 2-ブタノン 20 部で希釈した溶液を 30 分かけて滴下して、更に常圧の還流下で 5 時間攪拌して重合を終了した。

【 0 2 5 3 】

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

【 0 2 5 4 】

さらに前述の真空乾燥後の粒子を 10 % の濃度になるようにメチルエチルケトンを加え再溶解し、得られた溶液をメチルエチルケトンの 20 倍量の n - ヘキサン中に徐々に投じ再沈殿した。得られた沈殿物を再沈殿に使用した量の 2 分の 1 の n - ヘキサンで洗浄し、ろ過した粒子を 35 にて 48 時間真空乾燥した。こうして得られた荷電制御剤は Tg が約 82 であり、メインピーク分子量 (Mp) が 17,200、数平均分子量 (Mn) が 10,500、重量平均分子量 (Mw) が 18,800 であり、酸価は 15.2 mg KOH / g であった。得られた樹脂を荷電制御剤 A1 とする。

【 0 2 5 5 】

< ポリエステル系樹脂 (1) の製造例 >

- ・テレフタル酸 : 11.2 mol
- ・ビスフェノール A - プロピレンオキシド 2 モル付加物 (PO-BPA) : 11.2 mol

上記単量体をエステル化触媒とともにオートクレーブに仕込み、減圧装置、水分離装置、窒素ガス導入装置、温度測定装置及び攪拌装置をオートクレーブに装着し、窒素雰囲気下、減圧しながら、常法に従って 200 で Tg が 70 になるまで反応を行い、ポリエステル系樹脂 1 を得た。重量平均分子量 (Mw) は 7,400、数平均分子量 (Mn) は 3,400 であった。

【 0 2 5 6 】

< ポリエステル系樹脂 (2) の製造例 >

(イソシアネート基含有プレポリマーの合成)

- ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 730 部
- フタル酸 285 部
- ジブチルチンオキシド 3.5 部

215 にて攪拌して 8 時間反応し、更に減圧下で 5 時間反応させた後、80 まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート 190 部と 2 時間反応し、イソシアネート基含有ポリエステル樹脂を得た。イソシアネート基含有ポリエステル樹脂を 25 部とイソホロンジアミン 1 部を 50 で 2 時間反応させ、ウレア基を含有するポリエステルを主成分とするポリエステル系樹脂 (2) を得た。得られたポリエステル系樹脂 (2) の重量平均分子量 (Mw) は 21300、数平均分子量 (Mn) は 3200、ピーク分子量は 7400 であった。

【 0 2 5 7 】

< トナー粒子 1 の製造例 >

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた四つ口容器中にイオン交換水 700 部と 0.1 モル / リットルの Na_3PO_4 水溶液 1000 部と 1.0 モル / リットルの HCl 水溶液 22.0 部を添加し、高速攪拌装置 TK - ホモキサーを用いて 12,000 rpm で攪拌しながら、60 に保持した。ここに 1.0 モル / リットル - CaCl_2 水溶液 85 部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体を調製した。

【 0 2 5 8 】

- スチレン 70.0 部
- n - ブチルアクリレート 30.0 部

ビニルトリエトキシシラン	1.0部
銅フタロシアニン顔料（ピグメントブルー 15 : 3）（P.B. 15 : 3）	6.5部
ポリエステル系樹脂（1）	4.0部
荷電制御剤（1）	0.4部
荷電制御剤（A1）	0.5部
離型剤〔ベヘン酸ベヘニル、吸熱メインピーク温度72.1〕	10.0部

上記材料をアトライターで3時間分散させて得られた重合性単量体組成物1を60で20分保持した。その後、重合性単量体組成物1に重合開始剤であるt-ブチルパーオキシピバレート 15.0部（トルエン溶液50%）を添加した重合性単量体組成物1を上記水系分散媒体中に投入し、高速攪拌装置の回転数を12,000rpmに維持しつつ10分間造粒した。その後、高速攪拌装置をプロペラ式攪拌器に変えて、内温を70に昇温させ、ゆっくり攪拌しながら4時間反応させた（反応1）。このとき水系媒体のpHは5.1であった。次に、1.0N-NaOHを10.0部加えてpH 8.0にし、容器内を温度92に昇温して3.0時間維持した（反応2）。その後、10%塩酸 4.0部をイオン交換水50部に加え、pHを5.1にした。次に、イオン交換水を300部添加して、還流管を取り外し、蒸留装置を取り付けた。容器内の温度が100の反応を5時間行って（反応3）、重合体スラリー1を得た。留分は300部であった。30に冷却後の重合体スラリー1を含む容器内に希塩酸を添加して分散安定剤を除去した。更に、ろ別、洗浄、乾燥をして重量平均粒径が5.7μmのトナー粒子が得られた。このトナー粒子をトナー粒子1とした。トナー粒子1の処方及び条件を表2に示し、物性を表6に示した。

【0259】

<トナー粒子2の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1.00部の代わりにアリルトリメトキシシラン 1.00部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子2を得た。トナー粒子2の処方及び条件を表2に示し、物性を表6に示した。

【0260】

<トナー粒子3の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1.00部の代わりにビニルトリエトキシシラン 0.70部、ビニルトリクロロシラン 0.30部に変更し、1.0N-NaOH水溶液を0.2部でpHを5.1に調整した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子3を得た。トナー粒子3の処方及び条件を表2に示し、物性を表6に示した。

【0261】

<トナー粒子4の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1.00部の代わりにビニルトリメトキシシラン 1.00部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子4を得た。トナー粒子4の処方及び条件を表2に示し、物性を表6に示した。

【0262】

<トナー粒子5の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1.00部の代わりにビニルトリイソプロポキシシラン 1.00部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子5を得た。トナー粒子5の処方及び条件を表2に示し、物性を表6に示した。

【0263】

<トナー粒子6の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1.00部の代わりにビニルジエトキシクロロシラン 1.00部に変更した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子6を得た。トナー粒子6の処方及び条件を表2に示し、物性を表6に示した。

【0264】

<トナー粒子7の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1.00部の代わりにビニルトリエトキシシラン 0.50部に変更した以外は、トナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子7を得た。トナー粒子7の処方及び条件を表2に示し、物性を表6に示した。

【0265】

<トナー粒子8の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1.00部の代わりにビニルトリエトキシシラン 2.00部に変更した以外は、トナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子8を得た。トナー粒子8の処方及び条件を表2に示し、物性を表6に示した。

10

【0266】

<トナー粒子9の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1.00部の代わりにビニルトリエトキシシラン 3.00部に変更した以外は、トナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子9を得た。トナー粒子9の処方及び条件を表2に示し、物性を表6に示した。

【0267】

<トナー粒子10の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1.00部の代わりにビニルトリエトキシシラン 5.00部に変更した以外は、トナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子10を得た。トナー粒子10の処方及び条件を表2に示し、物性を表6に示した。

20

【0268】

<トナー粒子11の製造例>

トナー粒子1の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1.00部の代わりにビニルトリエトキシシラン 7.00部に変更した以外は、トナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子11を得た。トナー粒子11の処方及び条件を表3に示し、物性を表7に示した。

30

【0269】

<トナー粒子12の製造例>

トナー粒子1の製造例において、10%塩酸 1.2部とイオン交換水50部の溶液を加えてpHを4.0に変更し、反応2終了後に塩酸を加えなかった以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子12を得た。トナー粒子12の処方及び条件を表3に示し、物性を表7に示した。

【0270】

<トナー粒子13の製造例>

トナー粒子1の製造例において、1.0N-NaOH 10.0部加えてpH 8.0にしたところの1.0N-NaOH 10.0部を1.0N-NaOH 20.0部、pH 8.0をpH 10.1に変更し、反応2終了後に塩酸を加えてpHを5.1に調整した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子13を得た。トナー粒子13の処方及び条件を表3に示し、物性を表7に示した。

40

【0271】

<トナー粒子14製造例>

トナー粒子1の製造例において、1.0N-NaOH 10.0部加えてpH 8.0にしたところの1.0N-NaOH 10.0部を1.0N-NaOH 15.0部、pH 8.0をpH 9.0に変更し、反応2終了後に塩酸を加えてpHを5.1に調整した以外はトナー粒子1の製造例と同様にしてトナー粒子14を得た。トナー粒子14の処方及び条件を表3に示し、物性を表7に示した。

50

【 0 2 7 2 】

< トナー粒子 1 5 の製造例 >

トナー粒子 1 の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1 . 0 0 部の代わりにビニルトリエトキシシラン 0 . 5 0 部、アリルトリエトキシシラン 0 . 5 0 部に変更した以外は、トナー粒子 1 の製造例と同様にしてトナー粒子 1 5 を得た。トナー粒子 1 5 の処方及び条件を表 3 に示し、物性を表 7 に示した。

【 0 2 7 3 】

< トナー粒子 1 6 の製造例 >

トナー粒子 1 の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1 . 0 0 部の代わりにビニルトリエトキシシラン 0 . 7 6 部、テトラエトキシシラン 0 . 2 4 部に変更した以外は、トナー粒子 1 の製造例と同様にしてトナー粒子 1 6 を得た。トナー粒子 1 6 の処方及び条件を表 3 に示し、物性を表 7 に示した。

【 0 2 7 4 】

< トナー粒子 1 7 の製造例 >

トナー粒子 1 の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1 . 0 0 部の代わりにビニルトリエトキシシラン 0 . 5 0 部、メチルトリメトキシシラン 0 . 5 0 部に変更した以外は、トナー粒子 1 の製造例と同様にしてトナー粒子 1 7 を得た。トナー粒子 1 7 の処方及び条件を表 3 に示し、物性を表 7 に示した。

【 0 2 7 5 】

< トナー粒子 1 8 の製造例 >

トナー粒子 1 の製造例において、温度 9 2 に昇温して 3 . 0 時間維持したところを温度 7 2 にして 3 . 0 時間維持したに変更した以外はトナー粒子 1 の製造例と同様にしてトナー粒子 1 8 を得た。トナー粒子 1 8 の処方及び条件を表 3 に示し、物性を表 7 に示した。

【 0 2 7 6 】

< トナー粒子 1 9 の製造例 >

トナー粒子 1 の製造例において、温度 9 2 に昇温して 3 . 0 時間維持したところを温度 1 0 0 に昇温して 5 時間維持したに変更した以外はトナー粒子 1 の製造例と同様にしてトナー粒子 1 9 を得た。トナー粒子 1 9 の処方及び条件を表 3 に示し、物性を表 7 に示した。

【 0 2 7 7 】

< トナー粒子 2 0 の製造例 >

[トナー母体 2 0 の製造]

ポリエステル系樹脂 (1) 6 5 . 0 部

ポリエステル系樹脂 (2) 3 5 . 0 部

銅フタロシアニン顔料 (ピグメントブルー 1 5 : 3) 6 . 5 部

荷電性制御剤 (A 2) 0 . 5 部

荷電制御剤 (1) 0 . 4 部

離型剤 [ベヘン酸ベヘニル] 1 0 . 0 部

上記材料をヘンシェルミキサーで混合した後、1 3 5 で二軸混練押出機によって溶融混練を行い、混練物を冷却後、カッターミルで粗粉碎、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎して、更に風力分級機を用いて分級することによって、重量平均粒径 5 . 6 μ m のトナー母体 2 0 を得た。

【 0 2 7 8 】

[トナー粒子 2 0 の製造]

リービヒ還流管を備え付けた四つ口容器中にイオン交換水 7 0 0 部と 0 . 1 モル / リットルの Na_3PO_4 水溶液 1 0 0 0 部と 1 . 0 モル / リットルの HCl 水溶液 2 4 . 0 部を添加し、高速攪拌装置 TK - ホモミキサーを用いて 1 2 , 0 0 0 r p m で攪拌しながら、6 0 に保持した。ここに 1 . 0 モル / リットル - CaCl_2 水溶液 8 5 部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体 2 0 を調製した。

【0279】

次に、前記水系分散媒体20をTK-ホモミキサーで5,000rpmに攪拌しながら、トナー母体20 125.9部、ビニルトリエトキシシラン 1.00部をヘンシェルミキサーで混合したトナー材料を投入し5分間攪拌した。

【0280】

ついでこの混合液を70 5時間保持した。pHは5.1であった。次に1.0N-NaOH 10.0部を加えてpHを8.0にしてから、92 まで昇温して3.0時間保持した。その後、10%塩酸4.0部とイオン交換水50部を加えてpHを5.1にした。イオン交換水を300部添加して、還流管を取り外し、蒸留装置を取り付けた。次に、容器内の温度が100 の蒸留を5時間行って重合体スラリー20を得た。蒸留留分は320部であった。重合体スラリー20を含む容器内に希塩酸を添加して分散安定剤を除去した。更にトナー粒子20のTEM観察においてケイ素マッピングを行い、表層に均一なケイ素原子が存在することを確認した。ろ別、洗浄、乾燥をして重量平均粒径が5.6 μmのトナー粒子が得られた。このトナー粒子をトナー粒子20とした。トナー粒子20の処方及び条件を表3に示し、物性を表7に示した。

10

【0281】

<トナー粒子21の製造例>

ポリエステル系樹脂(1)	60.0部	
ポリエステル系樹脂(2)	40.0部	
銅フタロシアニン顔料(ピグメントブルー15:3)	6.5部	20
荷電性制御剤(1)	0.4部	
荷電性制御剤(A1)	0.5部	
ビニルトリエトキシシラン	1.00部	
離型剤〔ベヘン酸ベヘニル〕	1.0部	

上記材料を、トルエン400部に溶解して、溶解液21を得た。

【0282】

リービッヒ還流管を備え付けた四つ口容器中にイオン交換水700部と0.1モル/リットルの Na_3PO_4 水溶液1000部と1.0モル/リットルのHCl水溶液22.0部を添加し、高速攪拌装置TK-ホモミキサーを用いて12,000rpmで攪拌しながら、60 に保持した。ここに1.0モル/リットル-CaCl₂水溶液85部を徐々に添加し、微細な難水溶性分散安定剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体21を調製した。

30

【0283】

水系分散媒体21をTK-ホモミキサーで12,000rpmに攪拌しながら、上記溶解液21 100部を投入し5分間攪拌した。ついでこの混合液21を70 4時間保持した。pHは5.1であった。1.0N-NaOH 10.0部を加え、pHを8.0にした。つぎに、92 まで昇温して3.0時間保持した。その後、10%塩酸 4.0部とイオン交換水50部を加え、pHを5.1にした。イオン交換水を300部添加して、還流管を取り外し、蒸留装置を取り付けた。次に、容器内の温度が100 の蒸留を5時間行って重合体スラリー21を得た。蒸留留分は300部であった。重合体スラリー21を含む容器内に希塩酸を添加して分散安定剤を除去した。更に、ろ別、洗浄、乾燥をして重量平均粒径が5.6 μmのトナー粒子が得られた。トナー粒子21の処方及び条件を表4に示し、物性を表8に示した。

40

【0284】

<トナー粒子22の製造例>

「非晶性ポリエステル樹脂(1)の合成」

- ・ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物：9mol%
- ・ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物：9.5mol%
- ・テレフタル酸：5.0mol%
- ・フマル酸：3.0mol%
- ・ドデセニルコハク酸：2.5mol%

50

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、精留塔を備えたフラスコに上記のモノマーを仕込み、1時間で200℃まで上げて、反応系内が均一に攪拌されていることを確認した。

【0285】

これらモノマーの総重量に対してジステアリン酸スズを1.2質量%投入した。さらに生成する水を留去しながら200℃から3時間かけて250℃まで温度を上げ、250℃でさらに2時間脱水縮合反応を行った。その結果、ガラス転移温度が58.0℃、酸価が15.9mg KOH/g、水酸基価が27.5mg KOH/g、重量平均分子量が12,000、数平均分子量が3,800、軟化点108℃の非晶性ポリエステル樹脂(1)を得た。

【0286】

「非晶性ポリエステル樹脂(2)の合成」

- ・ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物：48mol%
- (両末端換算2モル付加物)
- ・ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物：48mol%
- (両末端換算2モル付加物)
- ・テレフタル酸：65mol%
- ・ドデセニルコハク酸：30mol%

攪拌装置、窒素導入管、温度センサー、精留塔を備えたフラスコに上記のモノマーを投入し、1時間で200℃まで上げて、反応系内が均一に攪拌されていることを確認した。

【0287】

これらモノマーの総重量に対してジステアリン酸スズを0.9質量%投入した。さらに生成する水を留去しながら200℃から3時間かけて240℃まで温度を上げ、240℃でさらに2時間脱水縮合反応を行った。次いで、温度を190℃まで下げ、無水トリメリット酸の3mol%を徐々に投入し、190℃で1時間反応を継続した。その結果、ガラス転移温度が54.5℃、酸価が12.2mg KOH/g、水酸基価が24.7mg KOH/g、重量平均分子量が43,400、数平均分子量が5,300、軟化点105℃の非晶性ポリエステル樹脂(2)を得た。

【0288】

「樹脂粒子分散液(1)の調製」

- ・非晶性ポリエステル樹脂(1)：100部
- ・メチルエチルケトン：50部
- ・イソプロピルアルコール：20部

容器にメチルエチルケトン、イソプロピルアルコールを投入した。その後、上記樹脂を徐々に投入して、攪拌を行い、完全に溶解させて非晶性ポリエステル樹脂(1)溶解液を得た。この非晶性ポリエステル溶解液の入った容器を65℃に設定し、攪拌しながら10%アンモニア水溶液を合計で5部となるように徐々に滴下し、さらにイオン交換水200部を10ml/minの速度で徐々に滴下して転相乳化させた。さらにエバポレータで減圧して脱溶剤を行い、非晶性ポリエステル樹脂(1)の樹脂粒子分散液(1)を得た。この樹脂粒子の体積平均粒径は、125nmであった。また、樹脂粒子固形分量はイオン交換水で調整して20%とした。

【0289】

「樹脂粒子分散液(2)の調製」

- ・非晶性ポリエステル樹脂(2)：100部
- ・メチルエチルケトン：50部
- ・イソプロピルアルコール：20部

容器にメチルエチルケトン、イソプロピルアルコールを投入した。その後、上記材料を徐々に投入して、攪拌を行い、完全に溶解させて非晶性ポリエステル樹脂(2)溶解液を得た。この非晶性ポリエステル樹脂(2)溶解液の入った容器を40℃に設定し、攪拌しながら10%アンモニア水溶液を合計で4.0部となるように徐々に滴下し、さらにイオン交換水230部を10ml/minの速度で徐々に滴下して転相乳化させた。さらに減

10

20

30

40

50

圧して脱溶剤を行い、非晶性ポリエステル樹脂(2)の樹脂粒子分散液(2)を得た。樹脂粒子の体積平均粒径は、130nmであった。また、樹脂粒子固形分量はイオン交換水で調整して20%とした。

【0290】

「樹脂粒子分散液(1)のゾルゲル溶液の調製」

樹脂粒子分散液(1) 100部(固形分20.0部)にビニルトリエトキシシラン20.0部を加えて攪拌しながら70℃1時間保持した後、昇温速度20℃/1hで95℃で3時間保持をした。その後冷却して樹脂微粒子がゾルゲルで被覆された樹脂粒子分散液(1)のゾルゲル溶液を得た。この樹脂粒子の体積平均粒径は、200nmであった。また、樹脂粒子固形分量はイオン交換水で調整して20%とした。樹脂粒子分散液(1)のゾルゲル溶液は攪拌しながら10℃以下で保存し、調整後48時間以内に使用した。粒子表面は粘性を有するゾルまたはゲル状態である方が粒子同士の接着性が良好になるため好ましい。

10

【0291】

「着色剤粒子分散液1の調製」

- ・銅フタロシアニン(ピグメントブルー15:3):45部
- ・イオン性界面活性剤ネオゲンRK(第一工業製薬(株)製):5部
- ・イオン交換水:190部

上記成分を混合し、ホモジナイザー(IKAウルトラタラックス)により10分間分散した後に、アルティマイザー(対抗衝突型湿式粉碎機:(株)スギノマシン製)を用い圧力250MPaで20分間分散処理を行い、着色剤粒子の体積平均粒径が130nmで、固形分量が20%の着色剤粒子分散液1を得た。

20

【0292】

「離型剤粒子分散液の調製」

- ・オレフィンワックス(融点:84℃):60部
- ・イオン性界面活性剤ネオゲンRK(第一工業製薬(株)製):2.0部
- ・イオン交換水:240部

以上を100℃に加熱して、IKA製ウルトラタラックスT50にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで110℃に加熱して分散処理を1時間行い、体積平均粒径155nm、固形分量20%の離型剤粒子分散液を得た。

30

【0293】

「トナー粒子22の作製」

- ・樹脂粒子分散液(1):19.5部
- ・樹脂粒子分散液(2):80.0部
- ・樹脂粒子分散液(1)のゾルゲル溶液:2.0部
- ・着色剤粒子分散液1:7.0部
- ・離型剤粒子分散液:10.0部

フラスコ中にイオン性界面活性剤ネオゲンRKを2.0量部加えた後、以上の材料を攪拌した。次いで、1Nの硝酸水溶液を滴下してpH3.6にした後、これにポリ硫酸アルミニウム0.35部を加え、ウルトラタラックスで分散を行った。加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら50℃まで加熱した。50℃で40分保持した後、ここに樹脂粒子分散液(1)のゾルゲル溶液1.0部の混合液を緩やかに追加した。

40

【0294】

その後、1Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して系内のpHを7.0にした後、ステンレス製フラスコを密閉し、攪拌を継続しながら徐々に92℃まで加熱し、92℃で3時間保持した。さらに95℃で7.5時間保持した。その後、イオン性界面活性剤ネオゲンRKを2.0部加え、100℃で5時間反応を行った。反応終了後、減圧蒸留により85℃で320部の留分を回収した。その後、冷却、濾過、乾燥を行った。40℃のイオン交換水5Lに再分散し、15分間攪拌翼(300rpm)で攪拌し、ろ過を行った。

【0295】

50

この再分散とろ過の洗浄を繰り返し、電気伝導度 $6.0 \mu S / cm$ 以下となったところで、洗浄を終了し、トナー粒子 22 を得た。トナー粒子 22 の処方及び条件を表 4 に示し、物性を表 8 に示した。

【0296】

<トナー粒子 23 の製造例>

トナー母体 20 100.0 部をヘンシェルミキサーで高速攪拌機中に攪拌しながら、トルエン 10.0 部とエタノール 5.0 部と水 5.0 部とビニルトリエトキシシラン 20.0 部を 90 で 5 時間反応させた有機ケイ素重合体溶解液を 3.5 部噴霧して均一に混合した。

【0297】

そして、粒子を入口温度 90、出口温度 45 の条件で流動層乾燥機内を 30 分循環させて、乾燥及び重合を行った。得られた処理トナーを同様にして、処理トナー 100 部に対し前記有機ケイ素重合体溶解液 3.5 部をヘンシェルミキサー内で噴霧して、入口温度 90、出口温度 45 の条件で流動層乾燥機内を 30 分循環させた。

【0298】

同様に有機ケイ素重合体溶解液の噴霧と乾燥を合計 10 回繰り返してトナー粒子 23 を得た。

【0299】

<トナー粒子 24 の製造例>

トナー粒子 1 の製造例において、銅フタロシアニン 6.5 部をカーボンブラック 10.0 部に変更し、荷電制御剤 (1) 0.4 部を 1.5 部に変更した以外はトナー粒子 1 の製造例と同様にしてトナー粒子 24 を得た。トナー粒子 24 の処方及び条件を表 4 に示し、物性を表 8 に示した。

【0300】

<トナー粒子 25 の製造例>

トナー粒子 1 の製造例で用いたスチレン 70.0 部を 60.0 部、n-ブチルアクリレート 30.0 部を 40.0 部に変更し、アルミニウムトリセクロボキシド 0.10 部加えた以外は、トナー粒子 1 の製造例と同様にしてトナー粒子 25 を得た。トナー粒子 25 の処方及び条件を表 4 に示し、物性を表 8 に示した。

【0301】

<トナー粒子 26 の製造例>

トナー粒子 1 の製造例で用いた銅フタロシアニン (ピグメントブルー 15:3) 6.5 部をピグメントレッド 122 (P.R. 122) 8.0 部に変更した以外は、トナー粒子 1 の製造例と同様にしてトナー粒子 26 を得た。トナー粒子 26 の処方及び条件を表 4 に示し、物性を表 8 に示した。

【0302】

<トナー粒子 27 の製造例>

トナー粒子 1 の製造例で用いた銅フタロシアニン (ピグメントブルー 15:3) 6.5 部をピグメントイエロー 155 (P.Y. 155) 6.0 部に変更した以外は、トナー粒子 1 の製造例と同様にしてトナー粒子 27 を得た。トナー粒子 27 の処方及び条件を表 4 に示し、物性を表 8 に示した。

【0303】

<トナー粒子 28 の製造例>

トナー粒子 1 の製造例で用いた荷電制御剤 (1) 0.40 部を荷電制御剤 (2) 0.40 部に変更した以外は、トナー粒子 1 の製造例と同様にしてトナー粒子 28 を得た。トナー粒子 28 の処方及び条件を表 4 に示し、物性を表 8 に示した。

【0304】

<トナー粒子 29 の製造例>

トナー粒子 1 の製造例で用いた荷電制御剤 (1) 0.40 部を荷電制御剤 (3) 0.40 部に変更した以外は、トナー粒子 1 の製造例と同様にしてトナー粒子 29 を得た。

10

20

30

40

50

トナー粒子 29 の処方及び条件を表 4 に示し、物性を表 8 に示した。

【 0 3 0 5 】

< 比較トナー粒子 1 の製造例 >

トナー粒子 1 の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1.00 部の代わりにビニルトリエトキシシラン 0.10 部に変更した以外はトナー粒子 1 の製造例と同様にして比較トナー粒子 1 を得た。比較トナー粒子 1 の処方及び条件を表 5 に示し、物性を表 9 に示した。

【 0 3 0 6 】

< 比較トナー粒子 2 の製造例 >

比較トナー粒子 1 の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1.00 部の代わりにテトラエトキシシラン 0.10 部に変更した以外は比較トナー粒子 1 の製造例と同様にして比較トナー粒子 2 を得た。比較トナー粒子 2 の処方及び条件を表 5 に示し、物性を表 9 に示した。

【 0 3 0 7 】

< 比較トナー粒子 3 の製造例 >

比較トナー粒子 1 の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1.00 部の代わりに 3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン 0.10 部に変更した以外は比較トナー粒子 1 の製造例と同様にして比較トナー粒子 3 を得た。比較トナー粒子 3 の処方及び条件を表 5 に示し、物性を表 9 に示した。

【 0 3 0 8 】

< 比較トナー粒子 4 の製造例 >

比較トナー粒子 1 の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1.00 部の代わりに 3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン 0.50 部に変更した以外は比較トナー粒子 1 の製造例と同様にして比較トナー粒子 4 を得た。比較トナー粒子 4 の処方及び条件を表 5 に示し、物性を表 9 に示した。

【 0 3 0 9 】

< 比較トナー粒子 5 の製造例 >

比較トナー粒子 1 の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1.00 部の代わりに 3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン 0.50 部に変更し、容器内を温度 92 に昇温して 3 時間維持したところの温度を 70 に変更し、内温を 100 に昇温したところの内温を 70 に変更した以外は比較トナー粒子 1 の製造例と同様にして比較トナー粒子 5 を得た。比較トナー粒子 5 の処方及び条件を表 5 に示し、物性を表 9 に示した。

【 0 3 1 0 】

< 比較トナー粒子 6 の製造例 >

比較トナー粒子 1 の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1.00 部の代わりにビニルトリエトキシシラン 1.50 部に変更し、荷電制御剤 (1) 0.40 部を加えずに、容器内を温度 92 に昇温して 3 時間維持したところの温度を 70 に変更し、内温を 100 に昇温したところの内温を 70 に変更した以外は、比較トナー粒子 1 の製造例と同様にして比較トナー粒子 6 を得た。比較トナー粒子 6 の処方及び条件を表 5 に示し、物性を表 9 に示した。

【 0 3 1 1 】

< 比較トナー粒子 7 の製造例 >

比較トナー粒子 1 の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1.00 部の代わりにビニルトリエトキシシラン 3.00 部に変更し、内温を 92 に昇温したところの内温を 70 に変更し、容器内を温度 100 に昇温したところの温度を 70 に変更した以外は比較トナー粒子 1 の製造例と同様にして比較トナー粒子 7 を得た。比較トナー粒子 6 の処方及び条件を表 5 に示し、物性を表 9 に示した。

【 0 3 1 2 】

< 比較トナー粒子 8 の製造例 >

比較トナー粒子 1 の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1 . 0 0 部の代わりにアミノプロピルトリメトキシシラン 1 2 . 0 0 部に変更した以外は、比較トナー粒子 1 の製造例と同様にして比較トナー粒子 8 を得た。比較トナー粒子 8 の処方及び条件を表 5 に示し、物性を表 9 に示した。

【 0 3 1 3 】

< 比較トナー粒子 9 の製造例 >

比較トナー粒子 1 の製造例で用いたビニルトリエトキシシラン 1 . 0 0 部を 0 . 0 部に変更した以外はトナー粒子 1 の製造例と同様にして比較トナー粒子 9 を得た。比較トナー粒子 9 の処方及び条件を表 5 に示し、物性を表 9 に示した。

【 0 3 1 4 】

< 比較トナー粒子 1 0 の製造例 >

高速攪拌装置 T K - ホモミキサーを備えた四つ口フラスコ中に、イオン交換水 9 0 0 部とポリビニルアルコール 9 5 部を添加し、回転数 1 3 0 0 r p m にて攪拌しながら、5 5 に加熱して水系分散媒とした。

【 0 3 1 5 】

(モノマー分散液の組成)

スチレン	7 0 . 0 部	
n - ブチルアクリレート	3 0 . 0 部	
カーボンブラック	1 0 . 0 部	
サリチル酸シラン化合物	1 . 0 部	20
離型剤 (ベヘン酸ベヘニル)	1 0 . 0 部	

上記材料をアトライターで 3 時間分散させた後、重合開始剤である t - ブチルパーオキシピバレート 1 4 . 0 部を添加してモノマー分散液を調製した。

【 0 3 1 6 】

次に、得られたモノマー分散液を、上記の四つ口フラスコ内の分散媒中に投入し、上記の回転数を維持しつつ 1 0 分間の造粒を行なった。続いて、5 0 r p m の攪拌下において、5 5 で 1 時間、次に、6 5 で 4 時間、更に、8 0 で 5 時間の重合を行った。上記の重合の終了後、スラリーを冷却し、精製水で洗浄を繰り返すことにより分散剤を除去した。更に洗浄、乾燥を行なうことにより、母体となるブラックトナー粒子を得た。重量平均粒子径は 5 . 7 0 μ m であった。

【 0 3 1 7 】

酢酸イソアミル 2 部とケイ素化合物としてテトラエトキシシラン 4 . 0 部、メチルトリエトキシシラン 0 . 5 部を混合した溶液に 0 . 3 部 % ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液を 3 部投入し、超音波ホモジナイザーを用いて攪拌することにより、酢酸イソアミル、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシランの混合溶液 A を調製した。

【 0 3 1 8 】

母体のブラックトナー粒子 1 . 0 部を 0 . 3 質量 % のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 3 0 部に上記混合溶液 A を投入し、3 0 質量 % NH_4OH 水溶液 4 . 2 部を混合し、室温 (2 5) で 1 2 時間攪拌した。エタノールで洗浄後、精製水で洗浄し、粒子を濾別、乾燥することにより、比較トナー粒子 1 0 を得た。得られたトナーの重量平均粒子径は 5 . 6 μ m であった。粒状塊同士が固着されることによって形成された被覆層を有していた。

【 0 3 1 9 】

< トナー 1 の製造例 >

トナー粒子 1 1 0 0 部に対し、B E T 法による比表面積が 2 2 0 m^2/g 、ヘキサメチルジシラザン 2 . 0 質量 %、1 0 0 c p s のシリコンオイル 2 質量 % で表面を疎水化処理された疎水性シリカ 0 . 4 部と B E T 法による比表面積が 5 0 m^2/g の酸化アルミニウム 0 . 1 5 部を、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で混合して得られたトナーをトナー 1 とする。

【 0 3 2 0 】

10

20

30

40

50

< トナー 2 ～ 3 0 の製造例 >

トナー 1 の製造例においてトナー粒子 1 をトナー粒子 2 ～ 2 9 に変更した以外はトナー 1 の製造例と同様にしてトナー 2 ～ 2 9 を得た。トナー 3 0 はトナー粒子 1 とする。

【 0 3 2 1 】

< 比較トナー 1 ～ 1 0 の製造例 >

トナー 1 の製造例においてトナー粒子 1 を比較トナー粒子 1 ～ 1 0 に変更した以外は比較トナー粒子 1 の製造例と同様にして比較トナー 1 ～ 1 0 を得た。

【 0 3 2 2 】

「トナー 1 の洗浄後の物性評価」

トナー 1 を 1 . 0 部、イオン交換水 1 0 0 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0 . 0 1 部の混合液を 5 分間超音波分散して、遠心分離を行った。ろ過物の上部 2 0 % を採取した。得られたろ過物を乾燥して物性を測定したところ、洗浄後のトナー 1 はトナー粒子 1 のトナー物性の結果 (表 6 , 表 1 0) とほぼ同じであった。

【 0 3 2 3 】

「トナー 2 ～ 3 0 及び比較トナー 1 ～ 1 0 の物性評価」

トナー 1 の物性評価において、トナー 1 をトナー N (N = 2 ～ 3 0) 及び比較トナー M (M = 1 ～ 1 0) に変更したところ、トナー N とトナー粒子 N 及び比較トナー M 及び比較トナー粒子 M はトナー物性の結果 (表 6 ～ 表 1 3) とほぼ同じになった。

【 0 3 2 4 】

〔実施例 1 〕

図 4 のような構成を有するタンデム方式のキヤノン製レーザービームプリンタ L B P 9 6 0 0 C のトナーカートリッジを用い、トナー 1 2 1 0 g を装填した。そして、低温低湿 L / L (温度 1 0 / 湿度 1 5 % R H) 、常温常湿 N / N (2 5 / 5 0 % R H) 、高温高湿 H / H (3 2 . 5 / 8 5 % R H) の各環境下で 2 4 時間放置した。各環境下で 2 4 時間放置後に 1 . 0 % の印字比率の画像を A 4 用紙横方向で 1 8 , 0 0 0 枚までプリントアウトして、初期と 1 8 , 0 0 0 枚出力時のベタ画像濃度とカブリ、1 8 , 0 0 0 枚出力時の部材汚染 (フィルミング、現像スジ、ドラム融着) の評価を行った。

【 0 3 2 5 】

また、図 4 のような構成を有するタンデム方式のキヤノン製レーザービームプリンタ L B P 9 6 0 0 C のトナーカートリッジを用い、トナー 1 2 1 0 g を装填し、過酷環境 (4 0 / 9 0 %) で 1 6 8 時間放置した。その後、超高温高湿 S H H (3 5 . 0 / 8 5 % R H) に 2 4 時間放置してから、1 . 0 % の印字比率の画像を 1 8 , 0 0 0 枚までプリントアウトして、初期の上記ベタ画像濃度とカブリ、1 8 , 0 0 0 枚出力時の部材汚染 (フィルミング、現像スジ、ドラム融着) の評価を行った。

【 0 3 2 6 】

< トナー粒子及びトナーの摩擦帯電量の測定 >

本発明のトナー粒子及びトナーの摩擦帯電量は、以下に示す方法によって求めることができる。まずトナー粒子又はトナーと負帯電極性トナー用標準キャリア (商品名 : N - 0 1 、日本画像学会製) を以下の環境下でそれぞれ所定時間放置する。低温低湿 (1 0 / 1 5 % R H) では 2 4 時間、常温常湿 (2 5 / 5 0 % R H) では 2 4 時間、高温高湿 (3 2 . 5 / 8 5 % R H) では 2 4 時間、過酷環境 (4 0 / 9 0 %) では 1 6 8 時間後に超高温高湿 (3 5 . 0 / 8 5 % R H) 2 4 時間放置する。放置後にトナー粒子又はトナーのが 5 質量 % となるように各環境下でターブラミキサを用いて 1 2 0 秒間混合する。次に混合後の現像剤を混合後 1 分以内に常温常湿 (2 5 / 5 0 % R H) で底部に目開き 2 0 μ m の導電性スクリーンを装着した金属製の容器にいれ、吸引機で吸引し、吸引前後の質量差と、容器に接続されたコンデンサに蓄積された電位とを測定する。この際、吸引圧を 4 . 0 k P a とする。前記質量差、蓄電された電位、及びコンデンサの容量から、トナーの摩擦帯電量を用いて下記式から算出する。

【 0 3 2 7 】

測定に使用する負帯電極性トナー用標準キャリア (商品名 : N - 0 1 、日本画像学会製

10

20

30

40

50

)は250メッシュを通過したものを使用する。

$$Q = (A \times B) / (W1 - W2)$$

Q (C/kg) : 荷電制御剤及びトナーの摩擦帯電量

A (μF) : コンデンサの容量

B (V) : コンデンサに蓄積された電位差

$W1 - W2$ (g) : 吸引前後の質量差

【0328】

<画像濃度測定>

画像濃度については、マクベス濃度計(RD-914;マクベス社製)を用いて、SPI補助フィルターを用い、低温低湿(L/L)(10/15%RH)、常温常湿(N/N)(25/50%RH)、高温高湿(H/H)(32.5/85%RH)及び過酷環境(40/90%RH)では168時間後に超高温高湿(35.0/85%RH)24時間放置後の環境下で出力した画像の定着画像部の画像濃度を測定した。

【0329】

<耐久前後画像濃度測定>

以下に本発明のトナーを、レーザービームプリンタに適用した例について説明する。

【0330】

図4のような構成を有するタンデム方式のキヤノン製レーザービームプリンタLBP9600Cのトナーカートリッジを用い、トナー1210gを装填した。

【0331】

低温低湿(10/15%RH)、常温常湿(25/50%RH)、高温高湿(32.5/85%RH)の各環境下で24時間放置した。各環境下で24時間放置後に1.0%の印字比率の画像を18,000枚までプリントアウトして、初期と18,000枚出力時のベタ画像の評価を行った。

【0332】

また、図4のような構成を有するタンデム方式のキヤノン製レーザービームプリンタLBP9600Cのトナーカートリッジを用い、トナー1210gを装填し、過酷環境(40/90%)で168時間放置した。その後、超高温高湿(35.0/85%RH)に24時間放置してから、超高温高湿下で1.0%の印字比率の画像を18,000枚までプリントアウトして、初期と18,000枚出力時のベタ画像の評価を行った。

【0333】

<画像濃度の評価>

画像濃度については、SPI補助フィルターを装着した、マクベス濃度計(RD-914;マクベス社製)を用いて、出力された画像の定着画像部の画像濃度を測定し、下記基準で評価した。A、B、Cが実用可能レベルである。

A:1.45以上

B:1.40以上1.45未満

C:1.30以上1.40未満

D:1.25以上1.30未満

E:1.20以上1.25未満

F:1.20以下

【0334】

<部材汚染評価>

部材汚染は18,000枚印字後に、前半部分がハーフトーン画像(トナー載り量0.25mg/cm²)で後半部分がベタ画像(トナー載り量0.40mg/cm²)のミックス画像を画だしして、下記基準に従い評価した。A、B、Cが実用可能レベルである。

A:ハーフトーン部、ベタ部の画像上にも排紙方向の縦スジや濃度の異なるポチは見られない。

B:現像ローラの周方向の細いスジが1~2本またはドラム上に1~3個の融着物があるものの、ハーフトーン部、ベタ部の画像上に排紙方向の縦スジや濃度の異なるポチは見ら

10

20

30

40

50

れない。

C：現像ローラの周方向の細いスジが3～5本またはドラム上に3～5個の融着物あるものの、ハーフトーン部、ベタ部の画像上に排紙方向の縦スジや濃度の異なるポチがほんの少し見られる。しかし、画像処理で消せるレベル。

D：現像ローラの周方向の細いスジが6～20本またはドラム上に6～20個の融着物があり、ハーフトーン部、ベタ部の画像上にも細かいスジが数本や濃度の異なるポチが見られる。画像処理でも消せない。

E：現像ローラ上とハーフトーン部の画像上に20本以上のスジや濃度の異なるポチが見られ、画像処理でも消せない。

【0335】

<低温定着性の評価（低温オフセット終了温度）>

キヤノン製レーザービームプリンタLB P9600Cの定着ユニットを定着温度が調整できるように改造した改造定着器によってプロセススピード245mm/secで、トナー載り量が0.4mg/cm²の未定着トナー画像を受像紙にオイルレスで加熱加圧し、受像紙に定着画像を形成した。

【0336】

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

【0337】

<カブリの評価>

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

A：1.0%未満

B：1.0%以上1.5%未満

C：1.5%以上2.0%未満

D：2.0%以上2.5%未満

E：2.5%以上3.0%未満

F：3.0%以上

【0338】

<保存性試験>

約10gのトナーを100mlガラス瓶にいれ、温度55、湿度20%で15日間放置した後に目視で判定した。A, B, Cが実用可能レベルである。

A：変化なし

B：凝集体があるが、すぐにほぐれる

C：ほぐれにくい

D：流動性なし

E：明白なケーキング

【0339】

<保存安定性試験>

約10gのトナーを100mlガラス瓶にいれ、温度45、湿度95%で3カ月間放置した後に目視で判定した。A, B, Cが実用可能レベルである。

A：変化なし

B：凝集体があるが、すぐにほぐれる

C：ほぐれにくい

D：流動性なし

E：明白なケーキング

【0340】

<ベタ追従性の評価>

10

20

30

40

50

ベタ追従性の評価については、18,000枚印字後に、ベタ画像（トナー載り量0.40mg/cm²）を連続で3枚画だしして、1枚目の濃度（濃度A）と3枚目の濃度（濃度B）の差（濃度A - 濃度B）を求める。濃度A - 濃度Bの差が少ない方が、ベタ追従性が良好であることを意味する。下記基準に従いベタ追従性（濃度A - 濃度B）を評価した。

【0341】

画像濃度については、SPI補助フィルターを装着した、マクベス濃度計（RD-914；マクベス社製）を用いて、出力された画像の定着画像部の画像濃度を測定した。A，B，Cが実用可能レベルである。

A：0.00以上0.04以上

10

B：0.05以上0.09未満

C：0.10以上0.14未満

D：0.15以上0.19未満

E：0.20以上

【0342】

〔実施例2～30〕

実施例1のトナー1をトナー2～30に変更した以外は実施例1と同様の評価を行った。その結果を表14～16に示した。

【0343】

〔比較例1～10〕

20

実施例1の比較トナー1を比較用トナー1～10に変更した以外は実施例1と同様の評価を行った。その結果を表17に示した。

【0344】

〔実施例31〕

図4のような構成を有するタンデム方式のキヤノン製レーザービームプリンタLBP9600Cのトナーカートリッジを用い、トナー1（シアン）210gを装填した。同様にトナー24（ブラック）、トナー26（マゼンタ）、トナー27（イエロー）をそれぞれLBP9600Cのトナーカートリッジに210gずつ充填した。前記4色のカートリッジセットをそれぞれ低温低湿L/L（10 / 15%RH）、常温常湿N/N（25 / 50%RH）、高温高湿H/H（32.5 / 85%RH）の各環境下で24時間放置した。各環境下で24時間放置後にシアン、ブラック、マゼンタ、イエローのカートリッジをLBP9600Cにセットして、1.0%の印字比率の画像をA4用紙横方向で1,200枚までプリントアウトして、初期と18,000枚出力時のベタ画像濃度とカブリ、18,000枚出力時の部材汚染（フィルミング、現像スジ、ドラム融着）の評価を行った。その結果、実用上問題のなく、良好な結果が得られた。

30

【0345】

また、図4のような構成を有するタンデム方式のタンデム方式のキヤノン製レーザービームプリンタLBP9600Cのトナーカートリッジを用い、トナー1（シアン）210gを装填した。同様にトナー24（ブラック）、トナー26（マゼンタ）、トナー27（イエロー）をそれぞれLBP9600Cのトナーカートリッジに210gずつ充填した。前記4色のカートリッジセットを過酷環境（40 / 90%）で168時間放置した。その後、超高温高湿SHH（35.0 / 85%RH）に24時間放置してから、シアン、ブラック、マゼンタ、イエローのカートリッジをLBP9600Cにセットして、1.0%の印字比率の画像を18,000枚までプリントアウトして、初期の上記ベタ画像濃度とカブリ、18,000枚出力時の部材汚染（フィルミング、現像スジ、ドラム融着）の評価を行った。その結果、実用上問題のなく、良好な結果が得られた。

40

【0346】

【表 2】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	
トナー粒子			トナー粒子1	トナー粒子2	トナー粒子3	トナー粒子4	トナー粒子5	トナー粒子6	トナー粒子7	トナー粒子8	トナー粒子9	トナー粒子10	
モノマー	スチレン	質量部	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	
	n-ブチルアクリレート	質量部	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	
	ジビニルベンゼン	質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	シラン	シラン1	ビニルトリエトキシシラン	アリルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン
		シラン1質量部	1.00	1.00	0.70	1.00	1.00	1.00	0.50	2.00	3.00	5.00	
		シラン2			メチルトリエトキシシラン								
	シラン2質量部			0.30									
ポリエステル系樹脂	種	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)		
	質量部	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0		
離型剤	種類	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	
	質量部	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
	融点(℃)	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	
	吸熱量(J/g)	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	
着色剤	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	
	質量部	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	
	種類	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	
	質量部	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
負荷電性制御剤	種類	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	
	質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	油性性開始剤	種類	トープチルパーオキシジバレート	トープチルパーオキシジバレート	トープチルパーオキシジバレート	トープチルパーオキシジバレート	トープチルパーオキシジバレート	トープチルパーオキシジバレート	トープチルパーオキシジバレート	トープチルパーオキシジバレート	トープチルパーオキシジバレート	トープチルパーオキシジバレート	
		添加量	質量部	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
重合条件	反応1	温度	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
		保持時間(時間)	4h	4h	4h	4h	4h	4h	4h	4h	4h	4h	
		pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	
	反応2	温度	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	
		保持時間(時間)	3h	3h	3h	3h	3h	3h	3h	3h	3h	3h	
		pH	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	
	反応3	温度	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
		保持時間(時間)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	
		pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	

【 0 3 4 7 】

【表 3】

			実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	
トナー粒子			トナー粒子11	トナー粒子12	トナー粒子13	トナー粒子14	トナー粒子15	トナー粒子16	トナー粒子17	トナー粒子18	トナー粒子19	トナー粒子20	
モノマー	スチレン	質量部	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0		
		n-ブチルアクリレート	質量部	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	
		ジビニルベンゼン	質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	シラン	シラン1	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	
		シラン1質量部	7.00	1.00	1.00	1.00	0.50	0.76	0.50	1.00	1.00		
		シラン2					アリルトリエトキシシラン	テトラエトキシシラン	メチルトリエトキシシラン				
		シラン2質量部					0.50	0.24	0.50				
	ポリエステル系樹脂		種	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	
			質量部	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
			離型剤	種類	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル
		質量部	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0		
		融点(℃)	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1		
		吸熱量(J/g)	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3		
着色剤	銅フタロシアニン		銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	
	質量部	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5		
負荷電性制御剤	荷電制御剤	種類	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	
		質量部	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
		種類	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	
		質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
油性性開始剤	種類	ト-ブチルパーオキシジバレート	ト-ブチルパーオキシジバレート	ト-ブチルパーオキシジバレート	ト-ブチルパーオキシジバレート	ト-ブチルパーオキシジバレート	ト-ブチルパーオキシジバレート	ト-ブチルパーオキシジバレート	ト-ブチルパーオキシジバレート	ト-ブチルパーオキシジバレート	ト-ブチルパーオキシジバレート		
	添加量	質量部	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0		
重合条件	反応1	温度	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
		保持時間(時間)	4h	4h	4h	4h	4h	4h	4h	4h	4h	4h	
		pH	5.1	4.0	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1		
		温度	92	92	92	92	92	92	92	72	100		
		保持時間(時間)	3h	3h	3h	3h	3h	3h	3h	3h	3h		
		pH	8.0	4.0	10.1	9.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0		
	反応2	温度	100	100	100	100	100	100	100	100	80	100	
		保持時間(時間)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	
		pH	5.1	4.0	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	
		温度	92	92	92	92	92	92	92	92	72	100	
		保持時間(時間)	3h	3h	3h	3h	3h	3h	3h	3h	3h		
		pH	8.0	4.0	10.1	9.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0		
反応3	温度	100	100	100	100	100	100	100	100	80	100		
	保持時間(時間)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h		
	pH	5.1	4.0	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1		
	温度	92	92	92	92	92	92	92	92	72	100		
	保持時間(時間)	3h	3h	3h	3h	3h	3h	3h	3h	3h			
	pH	8.0	4.0	10.1	9.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0			

明細書中に記載

【 0 3 4 8 】

10

20

30

明細書中に記載

【表 4】

			実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
トナー粒子			トナー粒子21	トナー粒子22	トナー粒子23	トナー粒子24	トナー粒子25	トナー粒子26	トナー粒子27	トナー粒子28	トナー粒子29
モノマー	スチレン	質量部	明細書中に記載	明細書中に記載	明細書中に記載	70.0	60.0	70.0	70.0	70.0	70.0
	n-ブチルアクリレート	質量部				30.0	40.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	ジビニルベンゼン	質量部				0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	シラン	シラン1				ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン
		シラン1質量部				1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
		シラン2				アルミニウムトリセクロボキシド					
		シラン2質量部									
ポリエステル系樹脂		種				(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
		質量部				4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
離型剤		種類				ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル
		質量部				10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		融点(℃)				72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1
		吸熱量(J/g)				210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3
着色剤		着色剤種				カーボンブラック	銅フタロシアニン	PR122	PY155	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン
負荷電性制御剤	荷電制御剤	質量部				10.0	6.5	8.0	6.0	6.5	6.5
		種類				(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(3)
		質量部				1.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		種類				(A1)	(A2)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)
油溶性開始剤	種類					0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	添加量	質量部				t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート
重合条件	反応1	温度				15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		保持時間(時間)				70	70	70	70	70	70
		pH				4h	4h	4h	4h	4h	4h
		pH				5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
	反応2	温度				92	92	92	92	92	92
		保持時間(時間)				3h	3h	3h	3h	3h	3h
		pH				8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
		温度				100	100	100	100	100	100
	反応3	保持時間(時間)				5h	5h	5h	5h	5h	5h
		pH				5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1

【 0 3 4 9 】

【表 5】

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
トナー粒子			比較トナー粒子1	比較トナー粒子2	比較トナー粒子3	比較トナー粒子4	比較トナー粒子5	比較トナー粒子6	比較トナー粒子7	比較トナー粒子8	比較トナー粒子9	比較トナー粒子10
モノマー	スチレン	質量部	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	
	n-ブチルアクリレート	質量部	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	
	ジビニルベンゼン	質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	シラン	シラン1	ビニルトリエトキシシラン	テトラエトキシシラン	3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン	3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン	3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	アミノプロピルトリエトキシシラン		
		シラン1質量部	0.10	0.10	0.10	0.50	0.50	1.00	3.00	12.00	0.00	
		シラン2										
		シラン2質量部										
ポリエステル系樹脂		種	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	
離型剤	質量部	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	種類	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	ベヘン酸ベヘニル	
	ニル	ニル	ニル	ニル	ニル	ニル	ニル	ニル	ニル	ニル		
	質量部	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
	融点(℃)	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	72.1	
着色剤	吸熱量(J/g)	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	210.3	
	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	銅フタロシアニン	
	着色剤種	ン	ン	ン	ン	ン	ン	ン	ン	ン	ン	
	質量部	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	
	種類	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)			(1)	(1)	
負荷電性制御剤	荷電制御剤	質量部	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4			0.4	0.4	
		種類	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	(A1)	
		質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		種類	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	
油溶性開始剤	種類	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	t-ブチルパーオキシビバレート	
	添加量	質量部	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	
重合条件	反応1	温度	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
		保持時間(時間)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	
		pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	
		温度	92	72	92	92	70	72	72	92	92	
	反応2	保持時間(時間)	3h	3h	3h	3h	3h	1h	1h	3h	3h	
		pH	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	
		温度	100	70	100	100	70	70	70	100	100	
		保持時間(時間)	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	5h	
	反応3	pH	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	

【 0 3 5 0 】

【表 6】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
トナー粒子		トナー粒子1	トナー粒子2	トナー粒子3	トナー粒子4	トナー粒子5	トナー粒子6	トナー粒子7	トナー粒子8	トナー粒子9	トナー粒子10
トナー物性	THF不溶分(%)	3.4	11.2	3.2	3.6	3.8	3.9	3.2	5.8	8.7	11.6
	平均円形度	0.972	0.971	0.978	0.969	0.972	0.971	0.971	0.970	0.970	0.972
	モード円形度	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	トナー粒子の重量平均分子量	23600	23300	22400	23900	23800	23400	22100	24500	26200	28200
	トナー粒子の重量平均分子量/数平均分子量	8.2	9.4	14.3	10.4	10.3	10.4	6.7	8.9	10.8	11.3
	トナーの断面積から求めた円相当径 $D_{t,emav}$ (μm)	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
	重量平均粒径(μm)	5.7	5.6	5.7	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
	個数平均粒径(μm)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	吸熱メインピーク温度(°C)	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.3	70.4	70.4	70.4	70.3
	熱量積分値(J/g)	22.1	22.0	22.5	22.4	22.3	22.4	22.4	22.0	22.1	22.0
	ガラス転移点(°C)	53.2	53.1	52.2	53.2	51.6	52.4	53.6	49.6	57.2	56.6
	フローテスター 80°C粘度(Pa·S)	15400	16400	17300	15300	15700	15300	13400	13600	13800	15700

10

【 0 3 5 1 】

【表 7】

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
トナー粒子		トナー粒子11	トナー粒子12	トナー粒子13	トナー粒子14	トナー粒子15	トナー粒子16	トナー粒子17	トナー粒子18	トナー粒子19	トナー粒子20
トナー物性	THF不溶分(%)	17.6	3.4	3.5	3.1	6.5	1.3	2.1	3.6	3.4	2.1
	平均円形度	0.971	0.971	0.970	0.971	0.971	0.972	0.976	0.970	0.972	0.971
	モード円形度	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.98
	トナー粒子の重量平均分子量	29400	24300	24800	24600	24300	22300	22400	24100	24000	14600
	トナー粒子の重量平均分子量/数平均分子量	15.1	10.2	10.1	10.1	10.4	10.3	10.5	10.2	10.2	10.4
	トナーの断面積から求めた円相当径 $D_{t,emav}$ (μm)	5.8	5.7	5.8	5.7	5.8	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
	重量平均粒径(μm)	5.6	5.6	5.7	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
	個数平均粒径(μm)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	吸熱メインピーク温度(°C)	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.3	70.4	70.4	70.4
	熱量積分値(J/g)	22.1	22.1	22.0	22.4	22.2	22.1	22.2	22.4	22.1	22.1
	ガラス転移点(°C)	54.2	54.3	54.2	54.2	54.0	54.2	54.5	53.6	53.7	54.6
	フローテスター 80°C粘度(Pa·S)	14600	14800	14600	15100	15300	13600	14500	13600	12300	11600

20

30

【 0 3 5 2 】

【表 8】

		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
トナー粒子		トナー粒子21	トナー粒子22	トナー粒子23	トナー粒子24	トナー粒子25	トナー粒子26	トナー粒子27	トナー粒子28	トナー粒子29
トナー物性	THF不溶分(%)	1.2	2.1	2.3	3.6	3.5	3.5	3.4	3.2	3.3
	平均円形度	0.968	0.962	0.981	0.971	0.972	0.971	0.972	0.971	0.971
	モード円形度	0.98	0.97	1.00	1.00	1.00	1	1	1.00	1.00
	トナー粒子の重量平均分子量	14200	46300	31200	16500	28900	28200	24300	24100	24300
	トナー粒子の重量平均分子量/数平均分子量	10.1	10.2	10.2	10.1	10.2	10.4	10.1	10.3	10.2
	トナーの断面積から求めた円相当径 $D_{t,emav}$ (μm)	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
	重量平均粒径(μm)	5.6	5.7	5.7	5.6	5.7	5.6	5.6	5.6	5.6
	個数平均粒径(μm)	5.3	5.4	5.3	5.3	5.4	5.3	5.3	5.3	5.3
	吸熱メインピーク温度(°C)	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4
	熱量積分値(J/g)	22.3	22.5	22.3	22.2	22.5	22.1	22.3	22.1	22.1
	ガラス転移点(°C)	53.9	54.1	54.3	53.9	48.7	54.2	53.8	53.4	53.8
	フローテスター 80°C粘度(Pa·S)	21900	14600	14500	14800	10700	16200	14600	14800	14600

40

50

【 0 3 5 3 】

【表 9】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
		比較トナー粒子1	比較トナー粒子2	比較トナー粒子3	比較トナー粒子4	比較トナー粒子5	比較トナー粒子6	比較トナー粒子7	比較トナー粒子8	比較トナー粒子9	比較トナー粒子10
トナー物性	THF不溶分(%)	1.8	1.2	3.2	5.8	5.9	3.4	5.6	1.4	1.3	1.2
	平均円形度	0.976	0.978	0.976	0.978	0.978	0.968	0.965	0.980	0.972	0.980
	モード円形度	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	トナー粒子の重量平均分子量	24100	24200	24600	25200	25100	25300	26700	23200	23900	26400
	トナー粒子の重量平均分子量/数平均分子量	8.1	8.2	11.0	11.8	11.2	11.0	11.4	8.4	8.1	8.0
	トナーの断面積から求めた円相当径 D _{temav} (μm)	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
	重量平均粒径(μm)	5.7	5.7	5.7	5.7	5.6	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
	個数平均粒径(μm)	5.4	5.4	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	吸熱メインピーク温度(℃)	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.4	70.3
	熱量積分値(J/g)	22.1	22.3	22.4	22.2	22.3	22.4	22.6	22.5	22.6	22.1
	ガラス転移点(℃)	51.3	52.4	49.6	49.8	49.6	49.6	48.7	48.1	51.3	49.8
	フローテスター 80℃粘度(Pa・S)	16000	16200	16800	16800	16700	16600	16400	15400	15400	16100

10

【 0 3 5 4 】

【表 10】

トナー粒子No.	トナー粒子1	トナー粒子2	トナー粒子3	トナー粒子4	トナー粒子5	トナー粒子6	トナー粒子7	トナー粒子8	トナー粒子9	トナー粒子10
式(T3R)の構造の有無	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
トナー粒子の表面のESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)を用いた測定における、ケイ素濃度(atomic%)	1.21	1.11	1.22	1.22	1.23	1.21	0.51	19.80	20.30	20.10
RS(T3R)	0.65	0.42	0.42	0.64	0.67	0.67	0.66	0.65	0.65	0.64
S(SX3)/S(SX2)	2.32	2.34	2.24	2.34	2.35	2.35	2.34	2.32	2.31	2.21
構造(a)の有無	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
有機ケイ素重合体で形成される表層の平均厚みD _{av} (TEM写真において、32箇所の有機ケイ素重合体を含有するトナー表層の平均厚み)	7.8	6.4	7.3	7.3	7.8	7.8	3.6	12.2	17.4	29.9
有機ケイ素重合体を含有する表層の厚みDが2.5 nm以下の個数%の平均	13.8	80.1	14.2	7.4	8.2	39.1	98	26.2	14.2	8.1
式(Z)中のR1	ビニル基	アリル基	ビニル基	ビニル基	ビニル基	ビニル基	ビニル基	ビニル基	ビニル基	ビニル基
式(Z)中のR1の炭素数	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2
式(Z)中のR2、R3、R4	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	メキシ基	イソプロポキシ基	クロロ基、エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基
製造方法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法

20

30

【 0 3 5 5 】

【表 1 1】

トナー粒子No.	トナー粒子 11	トナー粒子 12	トナー粒子 13	トナー粒子 14	トナー粒子 15	トナー粒子 16	トナー粒子 17	トナー粒子 18	トナー粒子 19	トナー粒子 20
式(T3R)の構造の有無	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
トナー粒子の表面のESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)を用いた測定における、ケイ素濃度(atomic%)	21.20	1.21	1.62	1.68	1.23	1.34	1.23	1.25	1.26	1.11
RS(T3R)	0.67	0.66	0.64	0.67	0.65	0.46	0.62	0.63	0.65	0.65
S(SX3)/S(SX2)	2.23	0.96	2.64	2.45	2.06	3.22	2.29	3.43	3.74	2.29
構造(a)の有無	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
有機ケイ素重合体で形成される表層の平均厚みD _{av.} (TEM写真において、32箇所の有機ケイ素重合体を含有するトナー表層の平均厚み)	35.8	8.2	8.6	8.2	7.9	7.8	8.2	8.6	8.8	8.6
有機ケイ素重合体を含有する表層の厚みDが2.5 nm以下の個数%の平均	6.8	14.2	14.2	14.6	20.1	31.8	15.4	19.8	18.4	36.7
式(Z)中のR1	ビニル基	ビニル基、 アリル基	ビニル基	ビニル基、メ チル基	ビニル基	ビニル基	ビニル基	ビニル基	ビニル基	ビニル基
式(Z)中のR1の炭素数	2	2	2	2	2,3	2	2,1	2	2	2
式(Z)中のR2、R3、R4	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基、 エトキシ基	エトキシ基、 エトキシ基	エトキシ基、 エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基
製造方法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第二製法

10

【 0 3 5 6 】

【表 1 2】

トナー粒子No.	トナー粒子 21	トナー粒子 22	トナー粒子 23	トナー粒子 24	トナー粒子 25	トナー粒子 26	トナー粒子 27	トナー粒子 28	トナー粒子 29
式(T3R)の構造の有無	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
トナー粒子の表面のESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)を用いた測定における、ケイ素濃度(atomic%)	1.16	1.04	1.15	1.23	1.16	1.18	1.14	1.12	1.12
RS(T3R)	0.66	0.66	0.65	0.65	0.64	0.64	0.67	0.65	0.65
S(SX3)/S(SX2)	2.35	2.18	2.31	2.28	2.35	2.34	2.33	2.31	2.30
構造(a)の有無	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
有機ケイ素重合体で形成される表層の平均厚みD _{av.} (TEM写真において、32箇所の有機ケイ素重合体を含有するトナー表層の平均厚み)	8.2	8.3	8.4	8.6	8.9	8.6	8.5	8.9	9.2
有機ケイ素重合体を含有する表層の厚みDが2.5 nm以下の個数%の平均	14.2	15.1	38.4	15.3	16.2	15.2	15.4	15.2	15.4
式(Z)中のR1	ビニル基	ビニル基	ビニル基	ビニル基	ビニル基	ビニル基	ビニル基	ビニル基	ビニル基
式(Z)中のR1の炭素数	2	2	2	2	2	2	2	2	2
式(Z)中のR2、R3、R4	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	エトキシ基
製造方法	第三製法	第四製法	第五製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法

20

30

【 0 3 5 7 】

【表 13】

トナー粒子No.	比較用トナー粒子1	比較用トナー粒子2	比較用トナー粒子3	比較用トナー粒子4	比較用トナー粒子5	比較用トナー粒子6	比較用トナー粒子7	比較用トナー粒子8	比較用トナー粒子9	比較用トナー粒子10
式(T3R)の構造の有無	あり	なし	なし	なし	なし	あり	あり	なし	なし	あり
トナー粒子の表面のESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)を用いた測定における、ケイ素濃度(atomic%)	0.23	0.51	0.31	0.31	0.3	0.3	14.3	18.7	0	2.24
RS(T3R)	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.32	0.00	0.00	0.29
S(SX3)/S(SX2)	2.21	0.00	0.00	0.00	0.00	2.15	1.92	0.00	0.00	2.13
構造(a)の有無	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし	あり	あり	あり
有機ケイ素重合体で形成される表層の平均厚みD _{av} . (TEM写真において、32箇所の有機ケイ素重合体を含有するトナー表層の平均厚み)	0.4	0.2	0.2	1.1	1.2	2.4	4.9	1.3	0.0	2.1
有機ケイ素重合体を含有する表層の厚みDが2.5 nm以下の個数%の平均	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	82.4	62.1	80.9	0.0	89.2
式(Z)中のR1	ビニル基	なし	3-メタクリロキシプロピル基	3-メタクリロキシプロピル基	3-メタクリロキシプロピル基	ビニル基	ビニル基	アミノプロピルトリアキシル		ビニル基
式(Z)中のR1の炭素数	2	0	6	6	6	2	2	炭化水素X		2
式(Z)中のR2、R3、R4	エトキシ基	エトキシ基	メトキシ基	メトキシ基	メトキシ基	エトキシ基	エトキシ基	メトキシ基		エトキシ基
製造方法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法	第一製法

【0358】

【表 14】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
		トナ-1	トナ-2	トナ-3	トナ-4	トナ-5	トナ-6	トナ-7	トナ-8	トナ-9	トナ-10
耐熱性	保存性 (50°C/15day) 長期保存性 (45°C/95% 3カ月)	A	A	B	A	A	A	C	A	A	A
	トボ [®] (-μC/g)	43.2	41.1	43.2	42.3	42.2	41.9	36.2	42.8	43.2	44.1
	NN カブリ	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.9	0.3	0.2	0.3
	初期濃度	1.55	1.47	1.52	1.51	1.52	1.5	1.53	1.53	1.54	1.57
	NN カブリ	0.3	0.3	0.6	0.3	0.4	0.3	1	0.4	0.3	0.4
	濃度	1.53	1.44	1.5	1.48	1.49	1.47	1.5	1.51	1.52	1.55
	部材汚染	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	LLトボ [®] (-μC/g)	44.6	42.7	44.2	43.8	44.1	43.4	38.1	44.6	45.1	46.3
	LL カブリ	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	1.2	0.5	0.4	0.4
	濃度	1.53	1.44	1.5	1.49	1.49	1.47	1.49	1.49	1.51	1.54
環境安定性	LL	1.51	1.43	1.4	1.46	1.47	1.47	1.47	1.48	1.49	1.52
	濃度A	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02
	濃度A-濃度B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	部材汚染	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	トボ [®] (-μC/g)	40.6	38.6	40.2	40.4	40	39.8	34.5	40.6	41.1	42
	HH カブリ	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	0.4	0.4	0.4
	濃度	1.51	1.44	1.48	1.48	1.47	1.47	1.48	1.5	1.52	1.53
	濃度A	1.5	1.43	1.48	1.47	1.46	1.45	1.43	1.48	1.5	1.52
	濃度A-濃度B	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.02
	部材汚染	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A
環境安定性	HH	39.6	37.2	39.1	39.1	39.1	38.6	33.4	39.2	40.1	40.8
	トボ [®] (-μC/g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	1.2	0.5	0.4	0.5
	SHH カブリ	1.5	1.43	1.48	1.47	1.46	1.45	1.34	1.51	1.52	1.55
	濃度	1.48	1.41	1.46	1.45	1.44	1.43	1.31	1.47	1.49	1.51
	濃度A	0.02	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.1	0.05	0.04	0.02
	濃度A-濃度B	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A
	部材汚染	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	低温テスト終了点	115	115	115	115	115	115	115	115	115	120
	濃度A-濃度B	0.02	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.1	0.05	0.04	0.02
	部材汚染	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A

【表 15】

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
		トナ-11	トナ-12	トナ-13	トナ-14	トナ-15	トナ-16	トナ-17	トナ-18	トナ-19	トナ-20
耐熱性	保存性 (50℃/15day) 長期保存性 (45℃/95% 3カ月)	A	B	A	A	A	A	A	B	A	A
	トボ [®] (-μC/g)	46.1	35.2	42.9	41.6	40.9	41.8	42.5	34.7	42.7	34.8
	NN カブリ	0.1	A	0.2	A	0.5	A	0.2	A	0.2	A
	初期濃度	1.59	A	1.53	A	1.45	A	1.55	A	1.55	A
	NN カブリ	0.2	A	0.3	A	0.7	A	0.4	A	0.3	A
	濃度	1.57	A	1.51	A	1.42	B	1.52	A	1.54	A
	部材汚染	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	LLトボ [®] (-μC/g)	48.1	37.3	44.7	43.1	44.1	43.2	43.2	37.6	44.1	36.7
	LL カブリ	0.2	A	0.3	A	0.9	B	0.4	A	1.1	B
	濃度	1.55	A	1.5	A	1.41	B	1.52	A	1.43	B
環境安定性	濃度A	1.54	A	1.47	A	1.38	C	1.49	A	1.4	B
	濃度A-濃度B	0.01	A	0.03	A	0.04	A	0.03	A	0.02	A
	部材汚染	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
	トボ [®] (-μC/g)	44	33.7	40.4	39.4	39.4	38.4	39.2	32.2	41.2	31.6
	HH カブリ	0.3	A	0.3	A	0.9	A	0.4	A	1.2	B
	濃度	1.56	A	1.5	A	1.4	B	1.51	A	1.54	A
	濃度A	1.54	A	1.47	A	1.38	B	1.48	A	1.53	A
	濃度A-濃度B	0.02	A	0.03	A	0.04	A	0.03	A	0.02	A
	部材汚染	A	B	A	A	B	A	A	B	A	C
	トボ [®] (-μC/g)	43	32.9	39.6	38.1	37.8	36.8	38.5	31.2	38.9	30.4
環境安定性	SHH カブリ	0.4	A	0.4	A	1.1	B	0.5	A	1.4	B
	濃度	1.55	A	1.49	A	1.38	C	1.5	A	1.41	B
	濃度A	1.53	A	1.46	A	1.36	C	1.46	A	1.36	C
	濃度A-濃度B	0.02	A	0.03	A	0.05	B	0.03	A	0.03	A
	部材汚染	A	C	A	A	B	A	A	C	A	A
	低溫テスト終了点	120	115	115	115	115	115	115	115	115	115
	濃度A	1.53	A	1.46	A	1.36	C	1.46	A	1.36	C
	濃度A-濃度B	0.02	A	0.03	A	0.05	B	0.03	A	0.03	A
	部材汚染	A	C	A	A	B	A	A	C	A	A
	低溫テスト終了点	120	115	115	115	115	115	115	115	115	115

【表 16】

		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
耐熱性	(50℃/15day) 長期保存性 (45℃/95% 3カ月)	トナ-21	トナ-22	トナ-23	トナ-24	トナ-25	トナ-26	トナ-27	トナ-28	トナ-29	トナ-粒子1
		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
NN	初期	34.6	35.8	34.3	40.8	40.3	40.8	42.4	41	42.1	43
	印字比率 1.0%の 18,000枚 耐久後	0.8	0.8	0.8	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2
		1.43	1.44	1.43	1.5	1.54	1.53	1.52	1.52	1.52	1.55
		1	0.9	0.9	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3
		1.4	1.4	1.41	1.48	1.5	1.49	1.5	1.5	1.5	1.53
LL	初期	37.2	37.2	36.1	42.1	42.5	43.1	44.5	42.4	44.3	44.2
	印字比率 1.0%の 18,000枚 耐久後	1.3	1.2	1.1	0.6	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.4
		1.4	1.42	1.4	1.47	1.5	1.5	1.5	1.49	1.49	1.53
		1.38	1.4	1.38	1.45	1.49	1.48	1.48	1.47	1.47	1.5
		0.09	0.08	0.08	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02
HH	初期	31.8	33.8	32.8	38.2	38.3	38.7	40.8	38.6	39.7	40.4
	印字比率 1.0%の 18,000枚 耐久後	0.9	0.8	0.9	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4
		1.38	1.41	1.42	1.46	1.51	1.5	1.5	1.49	1.49	1.51
		1.36	1.39	1.4	1.44	1.49	1.48	1.48	1.47	1.47	1.5
		0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02
SHH	初期	31.2	33.1	31.8	37.1	37.1	37.4	39.8	37.8	38.4	39.2
	印字比率 1.0%の 18,000枚 耐久後	0.9	0.9	0.9	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5
		1.36	1.4	1.41	1.45	1.5	1.49	1.49	1.48	1.48	1.5
		1.35	1.38	1.38	1.42	1.47	1.47	1.47	1.45	1.45	1.48
		0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02
低温テスト終了点		115	115	115	115	115	115	115	115	115	115

【表 17】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10											
熱安定性	耐熱性	比較例1-1	比較例2-2	比較例3-3	比較例4-4	比較例5-5	比較例6-6	比較例7-7	比較例8-8	比較例9-9	比較例10-10											
		D	D	D	D	D	C	E	C	F	B											
	保存性 (50℃/15day) 長期保存性 (45℃/95% 3カ月)	E	E	E	D	D	E	E	E	F	E											
		トリボ [®] (-μC/g)	28.4	21.8	21.6	23.6	23.4	22.7	29.8	4.7	17.9	32.6										
	NN	NN アブリ	1.4	2.4	3.4	F	2.7	E	2.8	E	1.4	B	1.4	B	7.4	F	3.5	F	0.8	A		
		初期濃度	1.34	C	1.4	B	1.22	E	1.26	D	1.24	E	1.35	C	1.32	C	0.92	F	0.72	F	1.45	A
		NN アブリ	2.4	D	3.6	F	4.1	F	3.7	F	3.8	F	1.6	C	1.8	C	7.8	F	3.9	F	1.4	B
		濃度	1.16	F	1.13	F	1.03	F	1.1	F	1.06	F	1.25	D	1.16	F	0.64	F	0.48	F	1.43	B
		部材汚染	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	F	A	A	A	
	LL	LLトリボ [®] (-μC/g)	30.2	23.2	23.4	25.8	26.1	25.1	31.9	8.1	20.2	34.8										
初期		1.6	C	3.1	F	3.2	E	3.2	F	3.5	F	1.9	C	1.9	C	8.2	F	4.6	F	1.2	B	
濃度		1.31	C	1.29	D	1.2	E	1.24	E	1.23	E	1.31	C	1.3	C	0.76	F	0.84	F	1.4	B	
濃度A		1.28	D	1.24	E	1.15	F	1.21	E	1.2	E	1.27	D	1.27	D	0.72	F	0.6	F	1.35	C	
濃度A-濃度B		0.12	C	0.13	C	0.2	E	0.18	D	0.2	E	0.17	D	0.09	B	0.3	E	0.24	E	0.19	D	
HH	部材汚染	A	A	A	A	A	C	A	C	F	A											
	トリボ [®] (-μC/g)	26.1	19.8	19.2	21.3	20.8	20.6	27.6	3.2	15.3	30.1											
	初期	1.9	C	3.2	F	4.1	F	3.8	F	3.8	F	1.9	C	1.6	C	7.4	F	3.5	F	1.2	B	
	濃度	1.3	C	1.26	D	1.17	F	1.21	E	1.17	F	1.29	D	1.27	D	0.87	F	0.67	F	1.39	C	
	濃度A	1.12	F	1.06	F	0.95	F	1.01	F	1	F	1.01	F	1.02	F	0.46	F	0.32	F	1.27	D	
通電後16時間 後SHH	濃度A-濃度B	0.1	C	0.23	E	0.19	D	0.15	D	0.16	D	0.17	D	0.09	B	0.34	E	0.17	D	0.19	D	
	部材汚染	C	D	D	D	D	D	D	D	D	C	D	D	C	D	D	F	C	C	C	C	
	トリボ [®] (-μC/g)	24.3	18.7	18.1	20.2	19.1	19.2	26.4	2.2	14.1	29.1											
	初期	2.4	D	3.6	F	5.1	F	4.3	F	4.4	F	2.4	D	2.2	D	8.4	F	4.2	F	2.2	D	
	濃度	1.25	D	1.19	F	1.15	F	1.16	F	1.13	F	1.23	E	1.22	E	0.81	F	0.61	F	1.28	D	
通電後16時間 後SHH	濃度A	0.99	F	0.93	F	0.87	F	0.89	F	0.91	F	0.91	F	0.95	F	0.4	F	0.3	F	1.22	E	
	濃度A-濃度B	0.23	E	0.55	E	0.25	E	0.24	E	0.24	E	0.2	E	0.18	D	0.34	E	0.18	D	0.26	E	
	部材汚染	C	D	F	D	D	D	D	D	D	C	D	D	C	F	F	F	D	D	D	D	
	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	
	低温テスト終了点																					

【符号の説明】

10

20

30

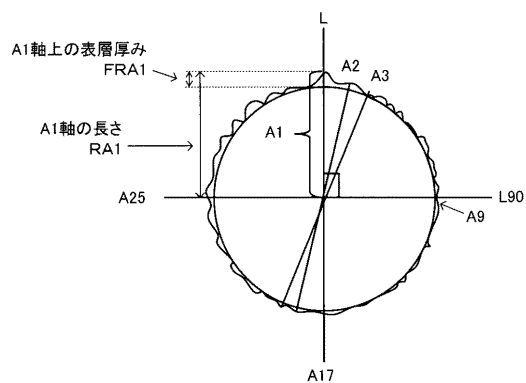
40

50

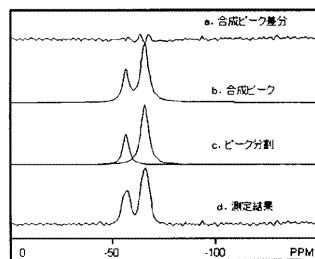
【 0 3 6 2 】

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

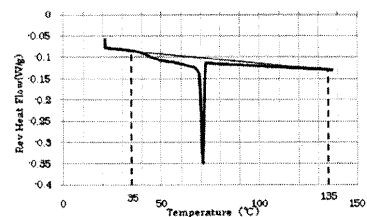
【 図 1 】



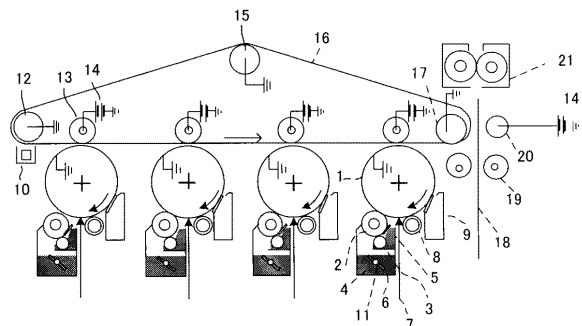
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

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

審査官 高橋 純平

- (56)参考文献 特開2007-279712(JP,A)
特開2012-256044(JP,A)
特開2012-256043(JP,A)
特開2000-297106(JP,A)
特開2001-075304(JP,A)
特開2001-201893(JP,A)
特開2014-130238(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08-9/16