

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5398219号  
(P5398219)

(45) 発行日 平成26年1月29日 (2014. 1. 29)

(24) 登録日 平成25年11月1日 (2013. 11. 1)

(51) Int. Cl.

F 1

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

G 0 3 G 9/08 3 4 4

G 0 3 G 9/08 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08

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

G 0 3 G 9/08 3 8 4

G 0 3 G 9/08 3 6 5

請求項の数 5 (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願2008-259554 (P2008-259554)  
 (22) 出願日 平成20年10月6日 (2008. 10. 6)  
 (65) 公開番号 特開2010-91660 (P2010-91660A)  
 (43) 公開日 平成22年4月22日 (2010. 4. 22)  
 審査請求日 平成23年10月6日 (2011. 10. 6)

(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 見目 敬  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ヤノン株式会社内  
 (72) 発明者 板橋 仁  
 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 横川 美穂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

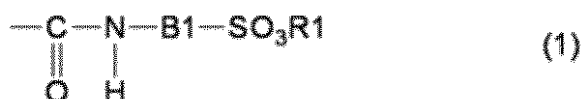
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、ワックス、着色剤及び含硫黄重合体を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

前記含硫黄重合体が、下記化学式 ( 1 )

【化 1】



( 化学式 ( 1 ) 中、B 1 は置換基を有していてもよい炭素数 1 又は 2 のアルキレン構造もしくは置換基を有していてもよい芳香族環を表し、アルキレン構造における置換基としては、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であり、芳香族環における置換基としては、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であり、また、隣接する炭素を含めて 5 員環又は 6 員環の芳香族環を形成していてもよい。R 1 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アリール基を表す。 )

で示されるユニットを含む重合体であり、

前記トナー粒子の X 線光電子分光 ( X P S ) 法による表面分析で検出される炭素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の各元素の原子個数の和に対する硫黄原子の割合が、 $\underline{\hspace{1cm}}0.05$  乃至  $\underline{\hspace{1cm}}0.74$  個数 % であり、かつ、 $\underline{\hspace{1cm}}[ \text{硫黄原子の割合 ( 個数 \% ) } / \text{酸素原子の割合 ( 個数 \% ) } ]$  が、 $\underline{\hspace{1cm}}0.050$  乃至  $\underline{\hspace{1cm}}0.140$  である

10

20

ことを特徴とするトナー。

【請求項 2】

示差走査熱量計により測定した、前記トナーのガラス転移温度（ $T_g A$ ）が、 $40$ 乃至 $60$ であり、

示差走査熱量計により測定した、前記トナーのテトラヒドロフラン可溶分中のシクロヘキサン不溶分のガラス転移温度（ $T_g B$ ）が、 $80$ 乃至 $120$ であり、

前記トナーのテトラヒドロフラン可溶分中のシクロヘキサン不溶分の酸価が、 $5$ 乃至 $40$   $mg KOH / g$ であり、

前記ガラス転移温度（ $T_g A$ ）と前記ガラス転移温度（ $T_g B$ ）とが、下記式（1）を満たし、

$$\text{式（1）} \quad 25 \leq (T_g B - T_g A) \leq 70$$

前記トナー粒子が、極性樹脂を含有し、

前記極性樹脂が、シクロヘキサン不溶分を含有するビニル系重合体である

請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記トナーに UV 光硬化性組成物を浸透させた際の、浸透時間 5 秒における浸透膜厚を  $L$ （ $\mu m$ ）とし、浸透時間 5 秒以上 10 秒以下の範囲における平均浸透速度を  $V_a$ （ $\mu m / s$ ）とし、浸透時間 10 秒以上 15 秒以下の範囲における平均浸透速度を  $V_b$ （ $\mu m / s$ ）としたとき、 $L$ 、 $V_a$  及び  $V_b$  が、下記式（2）乃至（4）を満たす

$$\text{式（2）} \quad 0.20 \leq L \leq 0.60$$

$$\text{式（3）} \quad 0.02 \leq V_a \leq 0.07$$

$$\text{式（4）} \quad V_a < V_b$$

請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記トナー粒子が、重合性単量体、前記ワックス、前記着色剤及び前記含硫黄重合体を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で造粒し、前記重合性単量体を重合することによって製造されたトナー粒子である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 5】

前記含硫黄重合体がビニル系重合体である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真、静電印刷等による画像形成方法においては、帯電したトナー粒子が、感光体ドラム上の電位差に応じた静電気力によってドラム上の静電潜像を現像するように構成されている。この際、トナーの帯電は、具体的には、トナーとトナーの間或いはトナーとキャリアとの間、さらには規制ブレード等との摩擦によって生じる。このため、トナーの粒径や粒度分布等に加え、帯電性の制御が必要不可欠である。

【0003】

トナーの帯電性を制御するためには、結着樹脂自体の摩擦帯電特性を利用することもできるが、一般的にトナーに用いられる結着樹脂の摩擦帯電特性は低いものが多く、その組成による帯電性の制御は容易ではない。そこで、一般的には帯電性を付与する荷電制御剤なるものを添加することが行われている。

【0004】

従来、負帯電性荷電制御剤としては、モノアゾ染料の金属錯塩、ニトロフミン酸及びそ

10

20

30

40

50

の塩、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸等の金属化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリークスアレーン、スルホン化した銅フタロシアニン顔料、塩素化パラフィン等がある。これらの染顔料を含む荷電制御剤は構造が複雑で性質が一定せず、安定性に乏しいものが多く、特に温度や湿度等の環境により帯電性が変化するものが殆どである。また、熱混練時に分解等により変質するものもある。

#### 【 0 0 0 5 】

更に、これらのトナーに添加される荷電制御剤は、摩擦帯電能を付与するため、ある程度トナー表面に存在していなければならない。そのため、トナー同士の摩擦、キャリアとの衝突、搬送スリーブ又はローラー、規制ブレード、感光体ドラムとの摩擦により、トナー表面からこれらの添加剤が脱落し、キャリアの汚染や、現像部材、感光体ドラムの汚染が生じることがある。その結果、耐久枚数が増すに従って、摩擦帯電性が低下すると同時に汚染による劣化も進行し、画像濃度の変化や、画質の低下といった問題を引き起こしやすい。以上に述べたように、長期間安定してトナーに十分な摩擦帯電性を付与し得る荷電制御剤は非常に限られていることが分かる。また、フルカラートナーに適用するためには、トナーに添加されるものは無色であることが好ましく、実用化可能なものはごく僅かである。

#### 【 0 0 0 6 】

一方で、最近の複写機、プリンターは、高画質化、小型軽量化、高速高生産性化、省エネルギー化の如き様々の要請を受けており、その中でも特に定着工程においては更に一層の高速化、省エネルギー化、及び、高信頼性化を達成できるシステムや材料の開発が重要な技術課題となっている。この技術課題を解決するためには、特にトナーの定着特性を大幅に改善することが必須であり、より低い温度で十分に被定着シートに定着できる性能（以下、低温定着性と称する）の向上が必要である。しかしながら、一般に低温定着性能を改善した場合において、帯電制御が困難になりやすい。

#### 【 0 0 0 7 】

以上のような背景からトナーの低温定着性と帯電性とを両立するための検討が盛んに行われている。特に、環境への配慮や、より安定した帯電性の要求、製造コスト等の理由から、近年になって荷電制御機能を有する樹脂をトナー原材料として用いるという提案も行なわれている。例えば、スルホン酸基含有アクリルアミドを含有した樹脂を、荷電制御機能を有する樹脂として用いたトナーが提案されている（例えば、特許文献1）。

#### 【 0 0 0 8 】

特許文献1においては、スルホン酸基含有アクリルアミドとビニル系単量体との共重合体であって、ガラス転移点（ $T_g$ ）が30 以上70 以下であるトナーが開示されている。上記発明によれば、帯電性が優れると共に、前記共重合体のガラス転移点が30 以上70 以下であることで、保存性と定着性のバランスがよく、環境依存性が少なくすることができるとしている。

#### 【 0 0 0 9 】

しかしながら、高湿下において放置した複写機やプリンターで得られる画像は未だかぶりが発生しやすいのが現状である。その原因としては、高湿下に放置した際に低下した帯電の立上り速度が遅いことが挙げられ、それらの帯電性能の向上が望まれている。

#### 【 0 0 1 0 】

【特許文献1】特開2000-56518号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【 0 0 1 1 】

本発明の目的は、低温定着性に優れ、高湿下に放置した際に低下した摩擦帯電量の復帰速度や帯電の立上り速度が速いトナーを提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【 0 0 1 2 】

10

20

30

40

50

本発明者らは、結着樹脂、ワックス、着色剤、含硫黄重合体を少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、高湿下に放置した際に低下した帯電の立ち上がり速度が速いトナーの物性について鋭意検討した。その結果、トナー粒子中に、環境特性に優れた帯電性を示す含硫黄重合体の構成元素と外層を形成する樹脂の構成元素とに密接な関係があることを見出し、本発明に至った。

#### 【0013】

本発明は、結着樹脂、ワックス、着色剤及び含硫黄重合体を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

前記含硫黄重合体が、後述の化学式(1)で示されるユニットを含む重合体であり、

前記トナー粒子のX線光電子分光(XPS)法による表面分析で検出される炭素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の各元素の原子個数の和に対する硫黄原子の割合が、0.05乃至0.74個数%であり、かつ、比[硫黄原子の割合(個数%)/酸素原子の割合(個数%)]が、0.050乃至0.140であることを特徴とするトナーに関する。

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

本発明によれば、トナー粒子中に、環境特性に優れた帯電性能を示す含硫黄重合体の構成元素と外層を形成する樹脂の構成元素の存在状態を高度に制御することにより、低温定着性を有する場合においても高湿下に放置した際に低下した帯電の立ち上がり速度が速いトナーを提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0015】

本発明のトナーは、結着樹脂、ワックス、着色剤及び含硫黄重合体を含有するトナー粒子を有するトナーであって、前記トナー粒子のX線光電子分光(XPS)法による表面分析で検出される炭素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の各元素の原子個数の和に対する硫黄原子の割合が0.05乃至0.74個数%であり、かつ比[硫黄原子の割合(個数%)/酸素原子の割合(個数%)]が0.050乃至0.140に制御することで前述の効果が得られることを特徴としている。

#### 【0016】

この範囲に制御することで、本発明の効果が得られる理由として、本発明者らは次のように考えている。トナー表面の硫黄原子は、スルホン酸基、スルホン酸塩基、またはスルホン酸エステルなどスルホン酸基誘導体を含有する含硫黄重合体由来であり、帯電サイトとなる。

#### 【0017】

一方、トナー表面の酸素原子は、電気陰性度の高い元素であるため、分散して存在することによって、トナー中に発生した負電荷を非局在化させると共に、水分の吸脱着による電荷のリークサイトとして働く。トナー表面の硫黄原子量と酸素原子量とのバランスが帯電の立ち上がり性能に関与しており、このバランスを制御することで本発明の効果が発現され则认为している。

#### 【0018】

本発明のトナーにおいては、前記原子個数の和に対する硫黄原子の割合が0.05個数%未満の場合において、帯電サイトの量が少ないために、トナー粒子として帯電させることが困難である。また、0.74個数%を越える場合において、帯電サイトの量が多いために、トナーのチャージアップを生じやすくなる。

#### 【0019】

また、本発明のトナーにおいては、硫黄原子の割合(個数%)/酸素原子の割合(個数%)の比の範囲が0.050未満である場合においては、帯電サイトとなる硫黄原子に対して酸素原子が過剰に存在するために高湿下に放置した際に、水の影響を受け、帯電の立ち上がりが悪くなる。

#### 【0020】

一方、硫黄原子の割合（個数％）／酸素原子の割合（個数％）の比の範囲が0．140より大きい場合には、トナー表面の硫黄原子に対し、酸素原子が少ないために、発生した負電荷が非局在化しづらくなるため、トナーのチャージアップが生じやすくなる。

【0021】

本発明のトナーは、スルホン酸基、スルホン酸塩基、またはスルホン酸エステルなどスルホン酸基誘導体を含有する硫黄重合体の構成元素と外層を形成する樹脂の構成元素の存在状態を高度に制御することで達成される。

【0022】

トナー表面に存在する硫黄原子の個数％は、含硫黄重合体中に存在する硫黄原子の個数と、トナー表面に存在する含硫黄重合体と外層を形成する樹脂の割合により決定される。

10

【0023】

例えば、水系媒体中で懸濁重合法によりトナー粒子を製造する場合には、モノマーへ溶解された含硫黄重合体や外層を形成する極性樹脂は、重合反応がすすむと共にモノマーへの溶解度が低下し、相分離が生じる。この際、含硫黄重合体及び外層を形成する極性樹脂は、極性の影響により、液滴表面に偏在するようになる。この場合、含硫黄重合体の酸価と外層を形成する極性樹脂の酸価や、含硫黄重合体と外層を形成する極性樹脂の仕込み量を制御することにより、表面に存在する含硫黄重合体の量を調整することが可能である。

【0024】

一方、硫黄原子の割合（個数％）／酸素原子の割合（個数％）の比は、含硫黄重合体中に存在する硫黄原子の割合（個数％）、酸素原子の割合（個数％）と外層を形成する極性樹脂中に存在する酸素原子の個数（％）と、トナー表面に存在する含硫黄重合体と外層を形成する極性樹脂の割合により決定される。トナー表面に存在する含硫黄重合体と外層を形成する樹脂の割合は、含硫黄重合体の酸価と外層を形成する樹脂の酸価や、含硫黄重合体と外層を形成する極性樹脂の仕込み量を制御することで、調整が可能である。

20

【0025】

また本発明においては、高湿下に放置した際に低下した帯電の立上り速度が速く、且つ耐久後半で同様の特性を有し、且つトナーの現像性、転写性及び定着性を向上させたトナーを得るために、カプセルトナーとすることが好ましい。

【0026】

このカプセルタイプのトナーは、一般的に外層によって内層を保護する構造を有する。しかしながら、内層と外層との密着性が弱い場合、連続出力でトナーにストレスがかけ続けられると、外層の剥離や削れが生じ、トナー粒子の表面性がある時点で急激に変化する場合がある。

30

【0027】

そして、外層を形成する樹脂としては、シクロヘキサン不溶分を有し、内層の樹脂となじみやすい性質を有する樹脂を用いた場合に、内層との密着性を充分確保しながら外層を形成することが可能となり、このような急激な変化を抑制できることがわかった。

【0028】

尚、シクロヘキサンは極性溶媒に溶けにくい性質を持つことから、極性を有さないポリマーに対する溶解性は高いが、極性を有するポリマーに対する溶解性は低い。そのため、シクロヘキサンに樹脂を溶解させることによって、極性を有さない樹脂と極性を有する樹脂とを分別することができると考えている。即ち、THF可溶分中のシクロヘキサンに不溶な樹脂成分が含まれているということは、極性を有する樹脂が含まれていることを意味する。

40

【0029】

また、内層と外層とのなじみやすさを高めるためには、内層を形成する結着樹脂成分と外層を形成する極性樹脂とが同種の樹脂であることが好ましく、本発明のトナーにおいては、外層を形成する極性樹脂としてはビニル系重合体であることが好ましい。

【0030】

50

内層を形成する結着樹脂となじみやすい極性を有する樹脂を用いた場合には、極性を有する樹脂と結着樹脂との界面において相溶化が起こり、界面では極性を有する樹脂の濃度勾配が生じると本発明者らは考えている。

【0031】

例えば、水系媒体中で懸濁重合法によりトナー粒子を製造する場合には、モノマーへ溶解された極性樹脂は、重合反応がすすむと共にモノマーへの溶解度が低下し、相分離が生じる。この際、極性樹脂は、極性の影響により、液滴表面に偏在するようになるが、極性樹脂と結着樹脂成分のなじみが良いため、両成分の間に明確な界面は形成されず、粒子表面から内側に向けて徐々に極性樹脂の濃度が低下し、結着樹脂成分の濃度が高まるように、濃度勾配を有して存在することになる。

10

【0032】

これらにより、トナーの内層と外層の密着性が高まり、また強靱性が強化されるため、トナーの破壊が生じにくくなり、トナーの現像性や転写性が改善される。また、定着工程においてワックスが溶解する際、迅速にトナー粒子表面にワックスが移動し易く、これにより、定着性も改善される。

【0033】

トナーの内層と外層との密着性が高いこと、トナーの加圧時の外的要因に対する強靱性が大きいこと、トナーの加熱時にワックスが良好なブリード性を有することにより、現像性、転写性及び定着性が向上していると本発明者らは考えている。

【0034】

20

また、本発明のトナーは、示差走査熱量計で測定したガラス転移温度 ( $T_g A$ ) が 40 乃至 60 の範囲内であることが好ましい。この場合、トナーの加熱加圧時における結着樹脂の転写材への付着力が向上する。よって、トナーの低温定着性を向上させることができる。 $T_g A$  が 40 未満の場合には、現像性や転写性への弊害が生じ、 $T_g A$  が 60 を超える場合には、低温定着性が劣るようになる。また、前記  $T_g A$  に関する前記条件は、重合性単量体の組成比等を調整することで満たすことが可能である。

【0035】

本発明のトナーは、THF可溶分中におけるシクロヘキサン不溶分の示差走査熱量計により測定したガラス転移温度 ( $T_g B$ ) が 80 乃至 120 であることが好ましい。シクロヘキサン不溶分は、上述した如く、極性を有する樹脂を主として含有するものであり、この極性を有する樹脂は主に外層を形成するものである。この成分のガラス転移温度  $T_g B$  が 80 乃至 120 の場合には、トナーの外層の強度を高くすることができるため、トナーの強靱性が向上する。結果、現像時のトナーの耐ストレス性が強くなることにより、現像効率を高めることができる。さらに周方向のスジ及びトナー飛散が低減するため、さらに転写効率を高めることができる。また、前記トナーのガラス転移温度 ( $T_g B$ ) は、トナー原材料の極性樹脂の物性の影響を受けるため、 $T_g B$  に関する前記条件は、極性樹脂製造時のモノマー組成比等を調整することで満たすことが可能である。

30

【0036】

また、前記  $T_g B$  と前記  $T_g A$  との温度差 ( $T_g B - T_g A$ ) は、25 乃至 70 であることが好ましい。前記  $T_g B$  と前記  $T_g A$  との温度差が 25 乃至 70 の場合には、トナーの低温定着性と現像性の両立を良好に達成することができる。さらに周方向のスジの発生及びトナー飛散が低減するため、さらに転写効率を高めることができ、同一ページ内の画像に関して均一性の高い画像を得ることができる。さらに平滑性の低い転写材であっても均一な転写性を得ることができる。

40

【0037】

本発明のトナーは、THF可溶分中におけるシクロヘキサン不溶分の酸価が 5 乃至 40 mg KOH / g であることが好ましい。前記シクロヘキサン不溶分の酸価が 5 乃至 40 mg KOH / g の場合には、トナーの外層の強度を高めることができる。結果、トナーの強靱性が向上する為に、トナーの耐ストレス性が強くなることにより、現像効率を高めることができる。さらに周方向のスジ及びトナー飛散が低減するため、さらに転写効率を高める

50

ことができる。また、前記シクロヘキサン不溶分の酸価は、前記トナー原材料の極性樹脂の酸価の影響を受けるため、前記シクロヘキサン不溶分の酸価に関する前記条件は、極性樹脂製造時のモノマーの種類・使用量等を調節することで満たすことが可能である。

【0038】

また、本発明のトナーは、トナーにUV光硬化性組成物を浸透させた際の、浸透時間5秒における浸透膜厚(L)が0.20乃至0.60  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、トナーにUV光硬化性組成物を浸透させた際の、浸透時間5秒以上10秒以下における平均浸透速度(Va)が0.020乃至0.070  $\mu\text{m}/\text{s}$ であることが好ましい。更に、浸透時間10秒以上15秒以下における平均浸透速度(Vb)は、浸透時間5秒以上10秒以下における平均浸透速度(Va)よりも大きいことが好ましい。

10

【0039】

本発明者らは、UV光硬化性組成物の樹脂に対する浸透速度は、樹脂の分子鎖の運動性を反映すると考えている。すなわち、樹脂の分子鎖運動性が高いほど上記浸透速度は大きく、分子鎖運動性が低いほど上記浸透速度は小さいと推測している。そして、分子鎖運動性が大きく、浸透速度が大きい樹脂ほど、定着時にトナーが溶融しやすく、また、ワックスが表面に染み出しやすい。しかしながら、このような樹脂は耐ストレス性や耐熱性は低くなってしまう。対して、分子鎖運動性が小さく、浸透速度が小さい樹脂は、耐ストレス性や耐熱性は高いものの、定着時にトナーが溶融しにくく、また、ワックスが表面に染み出しにくい。すなわち、トナー内層を形成する樹脂としては、浸透速度の大きな樹脂を用いることが好適であり、トナー外層を形成する樹脂としては、浸透速度の小さな樹脂を用いることが好適である。

20

【0040】

浸透時間5秒における浸透膜厚(L)は、トナー表面近傍における浸透速度を反映しており、浸透時間5秒以上10秒以下における平均浸透速度(Va)及び浸透時間10秒以上15秒以下における平均浸透速度(Vb)は、トナー外層の表面側とトナー外層内部側の浸透速度をそれぞれ表す指標と考えている。

【0041】

浸透膜厚(L)が上記範囲内である場合、最外層部が強固であることを意味しており、十分なトナーの強靱性が得られる。また、定着時におけるワックスのブリード性が向上する。そのため、現像性、定着性が向上する。よって、保存安定性が向上する。

30

【0042】

浸透時間5秒以上10秒以下における平均浸透速度(Va)が上記範囲内である場合、トナー外層の樹脂の分子鎖運動性が最適な範囲であり、十分なトナーの強靱性が得られ、且つ定着時における良好なワックスのブリード性が得られる。そのため現像特性、定着特性が向上する。

【0043】

更に、VaとVbとが、 $Va < Vb$ の関係を満たす場合には、トナー外層を構成する樹脂がトナー表面近傍から内部に向けて濃度勾配を持って存在していることを意味しており、トナー内層とトナー外層との密着性が高くなる。よって、現像特性、低温定着性が向上する。前記トナーのL, VaおよびVbを上記範囲内にすることで、トナー内層に主に存在する結着樹脂とトナー外層に主に存在する極性樹脂の間の密着性を高めることとなる。さらには、トナー外層を構成する樹脂がトナー表面近傍から内部に向けて濃度勾配を持って存在していることとなる。そのため、連続出力によってトナーにストレスが加えられた場合にトナー外層の剥離や削れが発生しにくい。よって、高現像効率、周方向のスジの減少、トナー飛散の減少を達成することができる。また、前記特徴から、連続出力によってトナーに持続的にストレスが与えられた場合においてもトナー内層が露出しにくいいため、トナー内層を十分に軟らかく設計することが可能となる。さらに、トナー内層とトナー外層の間に界面が存在しないことで定着時のワックスのブリード性が向上する。よって、現像特性、保存安定性を低下させることなく良好な低温定着性や転写材の高温時の耐巻きつき性を達成することができる。

40

50

## 【 0 0 4 4 】

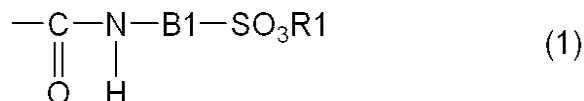
尚、本発明者らは、浸透速度を決める要因として樹脂のT<sub>g</sub>、架橋度、分子量などが複合的に作用していると推定している。そして、前記トナーのL、V<sub>a</sub>およびV<sub>b</sub>に関する前記条件は、重合性単量体の組成比等を調整し、また、結着樹脂と極性樹脂の間の組成差を小さくすることで満たすことが可能である。

## 【 0 0 4 5 】

本発明のトナーにおいて、含硫黄重合体としては、下記化学式(1)

## 【 0 0 4 6 】

## 【化1】



10

(式中、B1は置換基を有していてもよい炭素数1又は2のアルキレン構造もしくは置換基を有していてもよい芳香族環を表し、アルキレン構造における置換基としては、水酸基、炭素数1乃至12のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であり、芳香族環における置換基としては、水酸基、炭素数1乃至12のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であり、また、隣接する炭素を含めて5員環又は6員環の芳香族環を形成していてもよい。R1は炭素数1乃至12のアルキル基、アリール基を表す。)

で示すユニットを含む重合体であることが好ましい。

## 【 0 0 4 7 】

20

本発明者らは、高温高湿環境下に放置された後においても、帯電安定性に優れたトナーの物性について検討すると共に、環境特性に優れた高い帯電能を示す含硫黄重合体についても併せて鋭意検討した。その結果、前記化学式(1)で示されるスルホン酸エステル基を有するユニットを含有する含硫黄重合体を用いることによって、その帯電発現効果をより向上させることが明らかになった。

## 【 0 0 4 8 】

すなわち、前記化学式(1)で示されるスルホン酸エステル基を有するユニットを含有する含硫黄重合体を含有するトナーは初期からの摩擦帯電における立ち上がり特性に優れる。この理由は明確ではないが、スルホン酸エステル基はスルホン酸基に比べれば、疎水性が高いと考えられる。そのため、空気中の水分子の影響を受けにくくなり、電子吸引特性が機能するのではないかと推測している。また、スルホン酸塩のようなアニオン状態とは分子レベルでの摩擦機構に違いがあるものと考えられ、得られるトナー表面の電気抵抗値に対する影響も無視できないと考えられる。

30

## 【 0 0 4 9 】

加えて、摩擦帯電能に関する効果は、スルホン酸エステル基が芳香族環上に存在していることによってより顕著に発揮されることが分かった。この理由は、スルホン酸エステル基を芳香族環を介して含有させることによって、スルホン酸部分の分子軌道の順位が芳香族環の共役系によって変化するためだと考えられる。したがって、芳香族環の構造や置換基の種類や場所が、スルホン酸エステル基の帯電特性を大きく左右する因子であると考えている。最も好ましい構造は一概には決められないが、フェニル基およびナフチル基が好ましい構造として挙げられる。

40

## 【 0 0 5 0 】

前記化学式(1)で示されるように、芳香族環はその他の置換基を有していてもよく、具体的には、水酸基、炭素数1乃至12のアルキル基、アリール基、アルコキシ基であり、また、隣接する同士が5員環又は6員環の芳香族環を形成していてもよい。

## 【 0 0 5 1 】

スルホン酸エステルの構造としては、特に制限されないが、摩擦帯電特性に影響を及ぼし兼ねない程嵩張るのは好ましくない。よって、スルホン酸エステルのエステルの構造としては、炭素数1～12のアルキルエステル又はアリールエステルであることが好ましく、より好ましくは炭素数1～4のアルキルエステルである。

50



## 【 0 0 5 2 】

また、本発明のトナーにおいては、前記含硫黄重合体がビニル系重合体であることがコスト、生産性の観点で好ましい。

## 【 0 0 5 3 】

以下に、本発明で用いられる材料について説明する。

## 【 0 0 5 4 】

本発明で用いることができる結着樹脂としては、例えば、ポリスチレン；ポリ - p - クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン置換体の単重合体；スチレン - p - クロルスチレン共重合体、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 - アクリル酸エステル共重合体、スチレン - メタクリル酸エステル共重合体、スチレン - クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン - アクリロニトリル共重合体、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 - アクリロニトリル - インデン共重合体等のスチレン系共重合体；アクリル樹脂；メタクリル樹脂；ポリ酢酸ビニル；シリコーン樹脂；ポリエステル樹脂；ポリアミド樹脂；フラン樹脂；エポキシ樹脂；キシレン樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、単独で又は混合して使用される。

## 【 0 0 5 5 】

スチレン共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドジテル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル；エチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン；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ようなビニルエーテルが挙げられる。これらビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

## 【 0 0 5 6 】

本発明のトナーを重合方法で製造する際に用いられる重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体が用いられる。前記ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することが出来る。単官能性重合性単量体としては、例えば、スチレン； - メチルスチレン、 - 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 - t e r t - ブチルスチレン、p - n - ヘキシルスチレン、p - n - オクチルスチレン、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ようなスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n - プロピルアクリレート、i s o - プロピルアクリレート、n - ブチルアクリレート、i s o - ブチルアクリレート、t e r t - 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ようなアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n - プロピルメタクリレート、i s o - プロピルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、i s o - ブチルメタクリレート、t e r t - 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ような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；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルのようなビニルエステル；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ようなビニルエーテル；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のようなビニルケトンが挙げられる。

【0057】

多官能性重合性単量体としては、例えば、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、トリ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、2, 2' - ビス(4 - (アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、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、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2' - ビス(4 - (メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、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、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等が挙げられる。

【0058】

本発明においては、前記した単官能性重合性単量体を単独で或いは2種以上組み合わせ、又は前記した単官能性重合性単量体と多官能性重合性単量体を組み合わせ使用することができる。多官能性重合性単量体は架橋剤として使用することも可能である。

【0059】

また、懸濁重合法にてトナーを製造する際には、重合して得られる結着樹脂のガラス転移温度が、トナーとして求められるガラス転移温度より低くなるように単量体を選択することが好ましい。そして、トナーの外層を主として形成する極性樹脂のガラス転移温度を高くして、得られるトナーのガラス転移温度を本発明で規定する範囲とすることが好ましい。これによって、結着樹脂のガラス転移温度を低く設定した場合に低下してしまう傾向にあった耐熱性を良好に維持しつつ、現像性、転写性及び定着性の向上させることができる。

【0060】

本発明においては、上述した如く、外層を形成するための樹脂として、結着樹脂となじみやすく、極性を有する樹脂を用いることが好ましい。具体的には、結着樹脂と同組成の樹脂を用いることが好ましい。本発明のトナーにおいては、外層を形成する極性樹脂としてはビニル系重合体であることが好ましい。ガラス転移温度( $T_g$ )及び酸価が、上記した範囲内になるような物性を有する樹脂であることが好ましい。具体的には、例えば、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含窒素単量体；アクリロニトリルの如きニトリル系単量体；塩化ビニルの如き含ハロゲン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸の如き不飽和カルボン酸；不飽和二塩基酸；不飽和二塩基酸無水物；ニトロ系単量体の重合体が挙げられる。特に、スチレン（或いはその誘導体）とアクリル酸（或いはメタクリル酸）とアクリル酸エステル（或いはメタクリル酸エステル）とを共重合成分として有する共重合体が好ましい。その場合には、残留スチレン量が300ppm以下であることが、極性を有する樹脂と結着樹脂との馴染みを良好にできるために好ましい。

【0061】

前記極性を有する樹脂は、GPCにより測定した重量平均分子量 $M_w$ が8,000乃至

260, 000、 $M_w/M_n$ が1.05乃至5.00であることが好ましい。また、示差走査熱量測定(DSC)で求められるガラス転移温度 $T_g$ が80乃至120であることが好ましい。また、酸価が5乃至40mg KOH/gであることが好ましい。

【0062】

前記極性を有する樹脂の含有量は、重合性単量体又は結着樹脂の100質量部に対して5乃至50質量部であることが好ましく、10乃至40質量部であることが好ましい。

【0063】

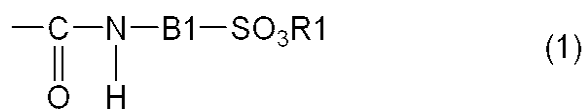
本発明においては、上述した如く、環境特性に優れた高い帯電能を示す含硫黄重合体としては、スルホン酸、スルホン酸塩、又はスルホン酸エステルなどスルホン酸基誘導体を含有する重合体を用いることができる。

【0064】

この中で、環境特性に優れた高い帯電能を示す含硫黄重合体についても併せて鋭意検討した。その結果、含硫黄重合体としては、下記化学式(1)

【0065】

【化2】



(式中、B1は置換基を有していてもよい炭素数1又は2のアルキレン構造もしくは置換基を有していてもよい芳香族環を表し、アルキレン構造における置換基としては、水酸基、炭素数1乃至12のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であり、芳香族環における置換基としては、水酸基、炭素数1乃至12のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であり、また、隣接する炭素を含めて5員環又は6員環の芳香族環を形成していてもよい。R1は炭素数1乃至12のアルキル基、アリール基を表す。)

で示されるスルホン酸エステル基を有するユニットを含有する含硫黄重合体を用いることが好ましい。

【0066】

前記化学式(1)で示されるスルホン酸エステル基を有するユニットを含有する含硫黄重合体の製造としては、例えば下記の合成方法を用いることができる。

【0067】

広範囲の下記化学式(2)

【0068】

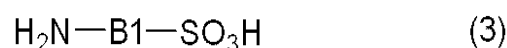
【化3】



で示すユニットを含む重合体と、下記化学式(3)

【0069】

【化4】



(式中、B1は置換基を有していてもよい炭素数1又は2のアルキレン構造もしくは置換基を有していてもよい芳香族環を表し、アルキレン構造における置換基としては、水酸基、炭素数1～12のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であり、芳香族環における置換基としては、水酸基、炭素数1～12のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であり、また、隣接する炭素を含めて5員環又は6員環の芳香族環を形成していてもよい。)

で示すスルホン酸基を含有するアミン化合物の少なくとも1種とを、縮合剤を用いて、反応させてアミド結合を形成し、下記化学式(4)

【0070】

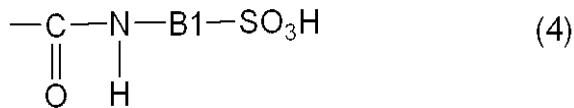
10

20

30

40

## 【化 5】



(式中、B 1 は置換基を有していてもよい炭素数 1 又は 2 のアルキレン構造もしくは置換基を有していてもよい芳香族環を表し、アルキレン構造における置換基としては、水酸基、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であり、芳香族環における置換基としては、水酸基、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基を表し、また、隣接する炭素を含めて 5 員環又は 6 員環の芳香族環を形成していてもよい。)

で示すユニットを含む重合体を製造する工程と；

## 【0071】

上記化学式(4)で示すユニットを含む重合体に対して、エステル化剤を用いてエステル化を行い、化学式(1)で示すユニットを含む重合体を製造する工程と；  
を行うことで製造することができる。

## 【0072】

前記化学式(2)で示すユニットを含む重合体としては、ビニル系重合体、エステル系重合体、エーテル系重合体、アミド系重合体、ウレタン系重合体やウレア系重合体に適用可能である。本発明に適用できる重合体の分子量としては、数平均分子量で 1000 乃至 100000 の範囲である。数平均分子量で 1000 より小さい場合、重合体中の組成分布が広がるので、好ましくない。また、数平均分子量で 100000 より大きい場合には、一般に反応時において溶媒に溶解しにくくなるため、好ましくない。

## 【0073】

上記重合体がビニル系重合体である場合には、化学式(2)で示されるカルボキシル基を有するユニットとしては、アクリル酸やメタクリル酸が挙げられる。この場合における重合体は、単独重合体であっても共重合体であってもよい。化学式(2)で示すカルボキシル基を有するユニットを含むビニル系重合体が共重合体である場合には、下記ビニル系モノマーとの共重合体であることが好ましい。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、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、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-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、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 -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸-2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブ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、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如き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が挙げられる。

## 【0074】

10

20

30

40

50

また、前記化学式(3)で示す化合物としては、2-アミノエタンスルホン酸(別称としてタウリンと呼ばれることがある)、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸やp-アミノベンゼンスルホン酸(別称としてスルファニル酸と呼ばれることがある)、m-アミノベンゼンスルホン酸、o-アミノベンゼンスルホン酸、m-トルイジン-4-スルホン酸、p-トルイジン-2-スルホン酸、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸、o-アニシジン-5-スルホン酸、p-アニシジン-3-スルホン酸、2,4-ジメチルアニリン-6-スルホン酸、3,4-ジメチルアニリン-5-スルホン酸、4-イソプロピルアニリン-6-スルホン酸のアミノベンゼンスルホン酸誘導体、1-ナフチルアミン-4-スルホン酸、1-ナフチルアミン-5-スルホン酸、1-ナフチルアミン-6-スルホン酸、1-ナフチルアミン-7-スルホン酸、1-ナフチルアミン-8-スルホン酸、2-ナフチルアミン-1-スルホン酸、2-ナフチルアミン-5-スルホン酸等のナフチルアミンスルホン酸誘導体が挙げられる。

10

#### 【0075】

前記化学式(2)で示すユニットを含む重合体とスルホン酸基を含有する前記化学式(3)で示すアミン化合物の少なくとも1種とを、縮合剤を用いて製造することができる。縮合剤としては、リン酸系縮合剤等を利用することが可能であり、亜リン酸エステル系の縮合剤を用いることが好ましい。この際使用される亜リン酸エステル類としては、亜リン酸トリフェニルが好ましく用いられる。縮合剤の使用量は、前記化学式(2)に示す化合物に対して、0.1倍モル以上、好ましくは、等倍モル以上の範囲である。また、縮合剤そのものを反応溶媒として用いることも可能である。

20

#### 【0076】

この方法に用いられる前記化学式(3)で示すアミン化合物の使用量は、出発原料として用いる前記化学式(2)に示すユニットに対して、0.1乃至50.0倍モル、好ましくは1.0乃至20.0倍モルの範囲である。反応時には、必要に応じ、溶媒を使用することができる。使用する溶媒は、ピリジンが好適に用いられる。反応時間は、例えば1乃至48時間の範囲である。反応混合物の単離は特に限定されるものではないが、再沈殿、カラムクロマトグラフィーなどにより、精製することができる。

#### 【0077】

上記方法により製造された、前記化学式(4)で示すユニットを含む重合体は、引き続いて、エステル化剤を用い、スルホン酸をエステル化せしめる工程に移行できる。上記エステル化反応を経て、前記化学式(1)で示すユニットを含む重合体を製造することができる。スルホン酸をエステル化する方法としては公知の方法が利用できる。具体的には、スルホン酸のクロル化の後にアルコールと反応させる方法、ジメチル硫酸、トリメチルシリルジアゾメタン、リン酸トリメチル等のメチルエステル化剤を使用する方法、オルトギ酸エステルを使用する方法等が挙げられる。中でも前記化学式(1)で示すユニットを含む重合体の製造においては、オルトギ酸エステルを使用する方法が好ましい。この方法によると、所望のアルキル基を有するオルトギ酸エステルと前記化学式(4)で示すユニットを含むスルホン酸基を有する重合体とを比較的温和な条件で反応させることができる。オルトギ酸エステルとして具体的には、オルトギ酸トリメチル(別称として、トリメチルオルトホルメートと呼ばれることがある)、オルトギ酸トリエチル(別称として、トリエチルオルトホルメートと呼ばれることがある)、オルトギ酸トリ-n-プロピル(別称として、トリ-n-プロピルオルトホルメートと呼ばれることがある)、オルトギ酸トリ-i s o -プロピル(別称として、トリ-i s o -プロピルオルトホルメートと呼ばれることがある)、オルトギ酸トリ-n-ブチル(別称として、トリ-n-ブチルオルトホルメートと呼ばれることがある)、オルトギ酸トリ-s e c -ブチル(別称として、トリ-s e c -ブチルオルトホルメートと呼ばれることがある)、オルトギ酸トリ-t e r t -ブチル(別称として、トリ-t e r t -ブチルオルトホルメートと呼ばれることがある)が挙げられる。これらは所望するスルホン酸エステルに対応して選ぶことができる。また、エステル化剤は、単独で使用しても、また複数使用してもよい。エステル化剤の使用量は、所望するスルホン酸の割合にもよるが、前記化学式(4)に示すユニットに対して、1

30

40

50

． 0 乃至 5 0 0 倍モル量の範囲であることが好ましい。

【 0 0 7 8 】

上記方法でのエステル化における反応温度は、特に限定するものではないが、通常は 0 乃至エステル化剤の沸点温度の範囲で実施される。また、反応時間は、通常、 1 乃至 4 8 時間の範囲であり、好ましくは 1 乃至 2 4 時間の範囲である。反応混合物の単離は特に限定されるものではないが、例えば蒸留により、反応混合物中に含まれる残存するエステル化剤やその分解物を取り除くことができる。続いて残渣を、生成物が難溶である溶媒中に再沈殿することで精製することが出来る。

【 0 0 7 9 】

そして前記含硫黄重合体は、重合性単量体又は結着樹脂 1 0 0 質量部に対し 0 . 5 乃至 2 . 5 質量部を含有させることが好ましい。トナー粒子の X 線光電子分光 ( X P S ) 法による表面分析で検出される炭素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の各元素の原子個数の和に対し、前記原子個数の和に対する硫黄原子の個数 % と、硫黄原子の個数 ( % ) / 酸素原子の個数 ( % ) の比が範囲内になるよう、前記含硫黄重合体と外層を形成する樹脂のトナー表面における構成元素を考慮し、トナーの製造時の重合性単量体、極性樹脂、含硫黄重合体の仕込み量等を調整することで満たすことができる。

【 0 0 8 0 】

本発明のトナーには、帯電特性を更に安定化するために帯電制御剤を配合しても良い。帯電制御剤としては、公知のものが利用できる。さらに、トナーを直接重合法にて製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶成分が実質的に含まない帯電制御剤が特に好ましい。具体的な化合物としては、負帯電制御剤として、例えば、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物；アゾ染料あるいはアゾ顔料の金属塩または金属錯体；ホウ素化合物；ケイ素化合物；カリックスアレーンが挙げられる。正帯電制御剤として、例えば、四級アンモニウム塩；該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物；グアニジン化合物；ニグロシン系化合物；イミダゾール化合物が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

これらの帯電制御剤の使用量としては、内部添加する場合は、好ましくは結着樹脂 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 乃至 1 0 質量部、より好ましくは 0 . 1 乃至 5 質量部の範囲で用いられ、また、外部添加する場合、トナー粒子 1 0 0 質量部に対し、好ましくは 0 . 0 0 5 乃至 1 . 0 質量部、より好ましくは 0 . 0 1 乃至 0 . 3 質量部の範囲で用いられる。

【 0 0 8 2 】

本発明に用いることのできるワックスとしては、例えば、以下のものが挙げられる。パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム如きの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；フィッシュアトロプシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスの如きポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンドリラワックスの如き天然ワックス及びその誘導体等。誘導体としては酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物などが挙げられる。さらには、以下のものが挙げられる。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の脂肪酸；酸アミドワックス；エステルワックス；硬化ヒマシ油及びその誘導体；植物系ワックス；動物性ワックス等。この中で特に、離型性に優れるという観点からエステルワックス或いは炭化水素ワックスが好ましい。更に好ましくは、トータルの炭素数が同一の化合物が 5 0 乃至 9 5 質量 % ワックスに含有されているものが、良好な現像性が得られやすく、本発明の効果を発現し易い。

【 0 0 8 3 】

前記ワックスは、結着樹脂 1 0 0 質量部に対し 1 乃至 4 0 質量部含有させることが好ましい。より好ましくは、 3 乃至 2 5 質量部である。ワックスの含有量が上記範囲の場合には、定着時に適度なワックスのブリード性が得られ、高温になった際にも転写部材への転写材の巻きつきの発生を抑制できる。さらに、現像時や転写時に、トナーへのストレスを

10

20

30

40

50

受けてもトナー表面へのワックスの露出が少なく、トナー個々の均一な帯電性を得ることができる。

【0084】

本発明に用いられる黒色着色剤としては、カーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い各色に調色されたものが利用される。特に染料やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。

【0085】

本発明に用いられるイエロー着色剤としては、例えば、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が挙げられる。具体的には、例えば、C・I・ピグメントイエロー 10 2、13、14、15、17、62、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、128、129、138、147、150、151、154、155、168、180、185、214等が挙げられる。

【0086】

本発明に用いられるマゼンタ着色剤としては、例えば、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には、例えば、C・I・ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、122、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、238、254、269、C 20  
・I・ピグメントバイオレッド19等が挙げられる。

【0087】

本発明に用いられるシアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が挙げられる。具体的には、例えば、C・I・ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が挙げられる。

【0088】

これらの着色剤は、単独又は混合、或いは固溶体の状態で用いることができる。着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対し1乃至20質量部の範囲が好ましい。

【0089】

さらに本発明のトナーは、着色剤として磁性体を含有させ磁性トナーとすることも可能である。この場合、磁性体は着色剤の役割をかねることもできる。磁性体としては、例えば、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト如きの酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルの如き金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムの如き金属の合金及びその混合物等が例示できる。

【0090】

前記磁性体は、より好ましくは、表面改質された磁性体が好ましい。重合法により磁性トナーを調整する場合には、重合阻害のない物質である表面改質剤により、疎水化処理を施したものが好ましい。このような表面改質剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤を挙げることができる。

【0091】

これらの磁性体は個数平均粒径が0.1乃至2 $\mu$ m、好ましくは0.1乃至0.5 $\mu$ mのものが好ましい。トナー粒子中に含有させる量としては重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対し20乃至200質量部、特に好ましくは結着樹脂100質量部に対し40乃至150質量部が良い。

【0092】

本発明のトナーは、水系媒体中で製造することが好ましい。水系媒体中でトナー粒子を

10

20

30

40

50

製造する方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。トナー必須成分から構成される乳化液を水系媒体中で凝集させる乳化凝集法；有機溶媒中にトナー必須成分を溶解させた後、水系媒体中で造粒し、その後有機溶媒を揮発させる懸濁造粒法；トナー必須成分を溶解させた重合性単量体を水系媒体中に分散させて造粒し、その後重合する懸濁重合法や乳化重合法；懸濁重合や乳化重合後、シード重合を利用しトナーに外層を設ける方法；界面重縮合や液中乾燥に代表されるマイクロカプセル法。

#### 【0093】

これらの中で、本発明の規定を満たすトナーが得られやすい点で、特に懸濁重合法が好ましい。この懸濁重合法においては、重合性単量体にワックス、着色剤、含硫黄重合体（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、帯電制御剤、極性樹脂、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて重合性単量体組成物とする。その後、この重合性単量体組成物を分散安定剤を含有する水系媒体中に適当な攪拌器を用いて分散し、そして重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得る。また、重合反応を効率的に進行させることを目的として、反応容器内の溶存酸素量を制御することが好ましい。溶存酸素が少なれば重合反応は効率化する。その結果、現像性や転写性に悪影響を及ぼす低分子量成分の生成が抑制でき、優れた高現像効率、高転写効率、均一性を得られる。前記トナー粒子は重合終了後、公知の方法によって濾過、洗浄、乾燥を行い、必要により流動性向上剤を混合し表面に付着させることで、本発明のトナーを得ることができる。

#### 【0094】

この懸濁重合法でトナーを製造する場合には、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、帯電量の分布も比較的均一となり現像特性が満足できるトナーが得られやすい。また外添剤への依存度が低く、高い転写性を維持するトナーを得ることができる。

#### 【0095】

懸濁重合法によるトナーを製造する際の重合性単量体としては前記単官能性重合性単量体、多官能性重合性単量体が挙げられる。

#### 【0096】

架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられる。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物等を例示できる。これらは、単独もしくは混合として使用できる。好ましい添加量としては、重合性単量体100質量部に対し0.001乃至15質量部である。

#### 【0097】

重合開始剤としては、油溶性開始剤及び/又は水溶性開始剤が用いられる。好ましくは、重合反応時の反応温度における半減期が0.5乃至30時間のものである。また重合性単量体100質量部に対し0.5乃至20質量部の添加量で重合反応を行うと、通常、分子量1万乃至10万の間に極大を有する重合体を得られ、適当な強度と溶融特性を有するトナーを得ることができる。

#### 【0098】

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如きのアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド如きの過酸化物系重合開始剤等を例示できる。特に好ましくは、重合反応中の分



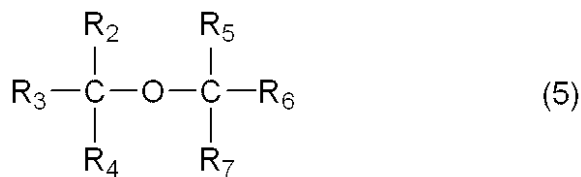
解時に、以下に述べるようなエーテル化合物を生成するような重合開始剤である。

【 0 0 9 9 】

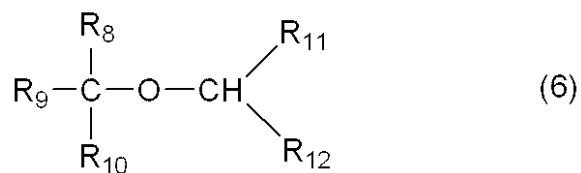
また、本発明のトナーは、下記構造式 ( 5 ) 或いは ( 6 ) で示される化合物を含有していることが好ましい。

【 0 1 0 0 】

【 化 6 】



10



( 式中、 $\text{R}_2$  乃至  $\text{R}_{12}$  は、炭素数 1 乃至 6 のアルキル基であり、より好ましくは、炭素数 1 乃至 4 のアルキル基である。 )

【 0 1 0 1 】

20

上記の化合物は、結着樹脂との相溶性に優れているために、トナーに含有させた場合には、均一に近い状態で分散されて存在するようになる。そして、酸素原子は電気陰性度が高い元素であるため、分散して存在することによって、トナー中に発生した負電荷を非局在化させる。このため、エーテル化合物を含有させることによって、トナーの負電荷を安定化させることができる。前記エーテル化合物を含有させる効果は、本発明のトナーが負摩擦帯電性トナーである場合に特に顕著となる。また、正摩擦帯電性の場合にもチャージアップを抑制する効果を有する。

【 0 1 0 2 】

また、前記エーテル化合物は三級炭素を有しておりバルキーな構造である。三級炭素を中心とする官能基は立体障害として機能するため、水の影響を受けにくく電荷のリークが抑制される。しかし、酸素原子に結合している炭素が回転運動することにより、立体障害となりうる官能基も動くことができ、摩擦帯電のリークに関与する水分子が小さな分子であるため、完全な立体障害とはならない。その結果、三級炭素を中心とする官能基は、適度な立体障害として機能し、適度に水分子をブロックする。そのため、前記エーテル化合物を含有するトナーは、高湿環境下であっても低湿環境下であっても良好な帯電性が得られるようになる。特に、前記極性樹脂と前記エーテル化合物を併用した場合には、外層樹脂中においても電荷安定化の効果を発揮でき、帯電性をより良好に改善できる。したがって、本発明の作用効果であるトナー担持体上のトナーのコート均一性や、転写効率が高く維持されることや、同一ページ内におけるトナーの転写均一性や、平滑性の低い転写材へトナーが均一に転写されやすいという優れた効果が得られる。

30

40

【 0 1 0 3 】

前記エーテル化合物は、5 乃至 1 , 0 0 0 p p m の範囲でトナーに含有されていることが好ましい。より好ましくは 1 0 乃至 8 0 0 p p m である。さらに好ましくは 1 0 乃至 5 0 0 p p m である。エーテル化合物としては、上記構造の化合物を主成分とするものであれば、別の構造のエーテル化合物が含まれていても構わない。その際の含有量は、含有されているエーテル化合物量の総和とする。前記エーテル化合物のトナー中の含有量が上記範囲内の場合には、良好な摩擦帯電量が得られ、均一なトナーの帯電が得られる。そして、トナー担持体上のトナーのコート均一性や、転写効率が高く維持されることや、同一ページ内におけるトナーの転写均一性が得られることや、平滑性の低い転写材であってもトナーの均一な転写ができるようになる。

50

## 【 0 1 0 4 】

該エーテル化合物は、トナー粒子の製造時に処方として添加して含有させても良いが、重合開始剤の分解物から重合容器内において生じさせることもできる。

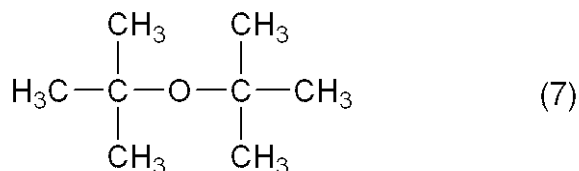
## 【 0 1 0 5 】

該エーテル化合物の構造の一例として、以下のような構造が挙げられる。

## 【 0 1 0 6 】

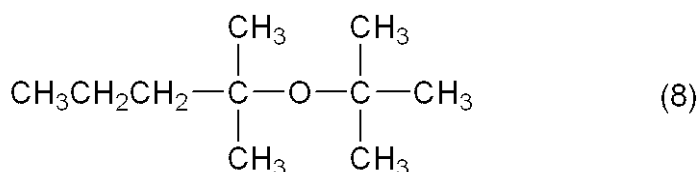
## 【 化 7 】

## ・エーテル化合物 1



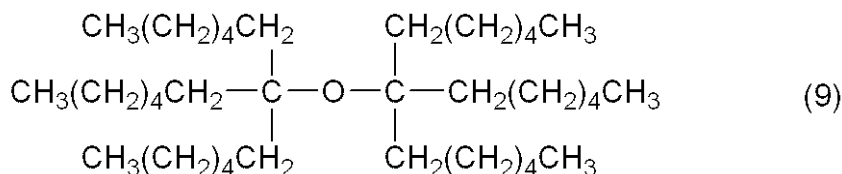
10

## ・エーテル化合物 2



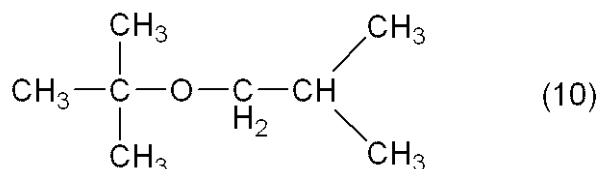
20

## ・エーテル化合物 3



30

## ・エーテル化合物 4



## 【 0 1 0 7 】

懸濁重合法でトナーを製造する場合、重合性単量体の重合度を制御するために、公知の連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

40

## 【 0 1 0 8 】

また、メカニズムが明確になっていないが、モノマー中にトルエンやキシレンを添加し重合法トナーを製造すると、極性を有する樹脂のモノマーへの溶解性が良好になり、また析出によって外層を形成する際の安定性が高まるため、本発明効果を発揮しやすくなる。トルエン或いはキシレンの添加量は、モノマー 100 質量部に対して、0.5 乃至 5.0 質量部であることが好ましい。

## 【 0 1 0 9 】

前記水系媒体には、分散安定剤を添加することもできる。分散安定剤として使用できる無機化合物としては、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム

50

、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等を例示できる。有機化合物としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン等を例示できる。これらの分散安定剤は、重合性単量体 100 質量部に対して、0.2 乃至 20 質量部を使用することが好ましい。

#### 【0110】

また、これら分散安定剤の微細な分散のために、0.001 乃至 0.1 質量部の界面活性剤を使用しても良い。分散安定剤の所期の作用を促進するためのものである。具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、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、オレイン酸カルシウム等を例示できる。

10

#### 【0111】

分散安定剤として、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いが、より細かい粒子を得るために、水系媒体中にて前記無機化合物を生成させて用いても良い。例えば、リン酸カルシウムの場合、高撹拌下において、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するとよい。

#### 【0112】

更に、本発明のトナーにおいては、トナー粒子の流動性を向上させる目的で、流動性向上剤をトナー粒子に外添しても良い。流動性向上剤としては、例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末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、ステアリン酸鉛の如き脂肪酸金属塩；酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末、酸化亜鉛粉末の如き金属酸化物または、前記金属酸化物を疎水化处理した粉末；及び湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如きシリカ微粉末を例示できる。また、これらの微粉末をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイルの如き処理剤で表面処理を施すことがより好ましい。流動性向上剤は、トナー粒子 100 質量部に対して、0.01 乃至 5 質量部を使用することが好ましい。

20

#### 【0113】

次に本発明のトナーを用いた画像形成方法の例について図 3 及び図 4 を用いて説明する。

30

#### 【0114】

本実施例で用いた画像形成装置（接触 1 成分現像システム）の構成を図 4 に示す。該画像形成装置は、タンデム型のカラー LBP（カラーレーザープリンタ LBP-2510、キヤノン製）である。

#### 【0115】

図 4 において、101（101a 乃至 101d）は図示矢印方向（反時計方向）に所定のプロセススピードで回転する静電潜像担持体としてのドラム型の電子写真感光体（以下、感光ドラムと称する）である。感光ドラム 101a、101b、101c、101d は順にカラー画像のイエロー（Y）成分、マゼンタ（M）成分、シアン（C）成分、ブラック（Bk）成分のそれぞれを分担するものである。これらの感光ドラム 101a 乃至 101d は、不図示のドラムモータ（直流サーボモータ）によって回転駆動される。各感光ドラム 101a 乃至 101d にそれぞれ独立した駆動源を設けても良い。ドラムモータの回転駆動は不図示の DSP（デジタルシグナルプロセッサ）によって制御され、その他の制御は不図示の CPU によって行われる。

40

#### 【0116】

また、静電吸着搬送ベルト 109a は、駆動ローラ 109b と固定ローラ 109c、109e 及びテンションローラ 109d に張架されており、駆動ローラ 109b によって図示矢印方向に回転駆動され、転写材 S（記録媒体 S）を吸着して搬送する。

#### 【0117】

以下、4 色のうち、イエロー（Y）を例として説明する。

50

## 【 0 1 1 8 】

感光ドラム 1 0 1 a はその回転過程で 1 次帯電手段 1 0 2 a により所定の極性及び電位に一樣に 1 次帯電処理される。そして、感光ドラム 1 0 1 a に対してレーザービーム露光手段（以下、スキャナーと称する）1 0 3 a により露光がなされ、該感光ドラム 1 0 1 a 上に静電潜像が形成される。

## 【 0 1 1 9 】

次に、現像部 1 0 4 a によって静電潜像が現像され、トナー像が感光ドラム 1 0 1 a 上に形成される。同様な工程が他の 3 色（マゼンタ（B）、シアン（C）及びブラック（Bk））についてもそれぞれ実施される。

## 【 0 1 2 0 】

次いで、感光ドラム 1 0 1 a 乃至 1 0 1 d と静電吸着搬送ベルト 1 0 9 a とのニップ部において、給紙ローラ 1 0 8 b 及びレジストローラ 1 0 8 c によりタイミングを調整した上で搬送された記録媒体 S に 4 色のトナー像が順次転写される。

## 【 0 1 2 1 】

また、記録媒体 S にトナー像を転写した後、感光ドラム 1 0 1 a 乃至 1 0 1 d はクリーニング手段 1 0 6 a , 1 0 6 b , 1 0 6 c , 1 0 6 d により、転写残トナー等の残存付着物が除去される。

## 【 0 1 2 2 】

4 つの感光ドラム 1 0 1 a 乃至 1 0 1 d からトナー像が転写された記録媒体 S は、駆動ローラ 1 0 9 b 部において静電吸着搬送ベルト 1 0 9 a 面から分離されて定着器 1 1 0 に送り込まれる。そして、定着器 1 1 0 においてトナー像が記録媒体 S 上に定着された後、排出口ローラ 1 1 0 c によって排出トレイ 1 1 3 に排出される。

## 【 0 1 2 3 】

次に現像部の拡大図（図 3）を用いて、非磁性一成分接触現像方式での画像形成方法の具体例を説明する。図 3 において、現像ユニット 1 3 は、一成分現像剤としての非磁性トナー 1 7 を收容した現像剤容器 2 3 と、現像剤容器 2 3 内の長手方向に延在する開口部に位置し静電潜像担持体（感光ドラム）1 0 と、対向設置されたトナー担持体 1 4 とを備える。トナー搬送部材 2 5 によりトナー 1 7 はトナー担持体側へ搬送される。

## 【 0 1 2 4 】

また現像ユニット 1 3 は、静電潜像担持体 1 0 上の静電潜像を現像してトナー画像を形成するようになっている。静電潜像担持体接触帯電部材 1 1 は静電潜像担持体 1 0 に当接している。静電潜像担持体接触帯電部材 1 1 のバイアスは電源 1 2 により印加されている。

## 【 0 1 2 5 】

トナー担持体 1 4 は、前記開口部にて図に示す右略半周面を現像剤容器 2 3 内に露出しており、左略半周面を現像剤容器 2 3 外に露出して横設されている。

## 【 0 1 2 6 】

この現像剤容器 2 3 外へ露出した面は、図 3 のように現像ユニット 1 3 の図中左方に位置する静電潜像担持体 1 0 に当接している。

## 【 0 1 2 7 】

静電潜像担持体 1 0 の周速は 5 0 乃至 1 7 0 mm / s であり、トナー担持体 1 4 は静電潜像担持体 1 0 の周速に対して 1 乃至 2 倍の周速で、矢印 B 方向に回転する。

## 【 0 1 2 8 】

トナー担持体 1 4 の上方位置には、S U S 等の金属板や、ウレタン、シリコン如きのゴム材料、バネ弾性を有する S U S 又はリン青銅の金属薄板を基体とし、トナー担持体 1 4 への当接面側にゴム材料を接着した規制部材 1 6 が、規制部材支持板金 2 4 に支持されている。

## 【 0 1 2 9 】

規制部材 1 6 は、自由端側の先端近傍をトナー担持体 1 4 の外周面に面接触にて当接するように設けられており、その当接方向としては、当接部に対して先端側がトナー担持体

10

20

30

40

50

14の回転方向上流側に位置するカウンター方向になっている。規制部材16の一例としては、厚さ1.0mmの板状のウレタンゴムを規制部材支持板金24に接着した構成で、トナー担持体14に対する当接圧（線圧）を、適宜設定したものである。当接圧は、好ましくは、20乃至300N/mである。当接圧の測定は、摩擦係数が既知の金属薄板を3枚当接部に挿入し、中央の1枚をばねばかりで引き抜いた値から換算する。規制部材16は当接面側にゴム材料を接着したものの方がトナーとの付着性の面で、長期使用において規制部材へのトナーの融着、固着を抑制できるため好ましい。また、規制部材16は、トナー担持体14に対する当接状態を先端を当接させるエッジ当接とすることも可能である。エッジ当接とする場合は、トナー担持体との接点におけるトナー担持体の接線に対する規制部材16の当接角を40度以下になるよう設定するとトナーの層規制の点で更に好ましい。

10

#### 【0130】

トナー供給ローラ15（15aはトナー供給ローラの軸）は、規制部材16のトナー担持体14表面との当接部に対しトナー担持体14の回転方向上流側に当接され、かつ回転可能に支持されている。このトナー供給ローラ15のトナー担持体14に対する当接幅としては、1乃至8mmが有効で、またトナー担持体14に対してその当接部において相対速度を持たせることが好ましい。

#### 【0131】

トナー担持体用帯電ローラ29はNBR、又は、シリコンゴムの如きの弾性体であり、抑圧部材30に取り付けられている。そしてこの抑圧部材30によるトナー担持体用帯電ローラ29のトナー担持体14への当接荷重は0.49乃至4.9Nに設定する。トナー担持体用帯電ローラ29の当接により、トナー担持体14上のトナー層は細密充填され均一コートされる。規制部材16とトナー担持体用帯電ローラ29の長手位置関係は、トナー担持体用帯電ローラ29がトナー担持体14上の規制部材16当接全域を確実に覆うことができるように配置されるのが好ましい。

20

#### 【0132】

また、トナー担持体用帯電ローラ29の駆動については、トナー担持体14との間は従動又は同周速が必須であり、トナー担持体用帯電ローラ29とトナー担持体14間に周速差が生じるとトナーコートが不均一になり、画像上にムラが発生するため好ましくない。

#### 【0133】

トナー担持体用帯電ローラ29のバイアスは、電源27によってトナー担持体14と静電潜像担持体10の両者間に直流で（図3の27）印加されており、トナー担持体14上の非磁性トナー17はトナー担持体用帯電ローラ29より、放電によって電荷付与を受ける。

30

#### 【0134】

トナー担持体用帯電ローラ29のバイアスは、非磁性トナーと同極性の放電開始電圧以上のバイアスであり、トナー担持体14に対して1000乃至2000Vの電位差が生じるように設定される。

#### 【0135】

トナー担持体用帯電ローラ29による帯電付与を受けた後、トナー担持体14上に薄層形成されたトナー層は、一様に静電潜像担持体10との対向部である現像部へ搬送される。

40

#### 【0136】

この現像部において、トナー担持体14上に薄層形成されたトナー層は、図3に示す電源27によってトナー担持体14と静電潜像担持体10の両者間に印加された直流バイアスによって、静電潜像担持体10上の静電潜像を現像し、トナー像を形成する。

#### 【0137】

以下に各物性値の測定方法について記載する。

#### 【0138】

（1）トナー粒子表面に存在する炭素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の各元素

50

の原子個数の和に対し、前記原子個数の和に対する硫黄原子の個数%及び、トナー粒子表面に存在する炭素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の各元素の原子個数の和に対し、硫黄原子の個数(%) / 酸素原子の個数(%) の比

本発明におけるトナー粒子表面に存在する炭素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の各元素の原子個数の和に対し、前記原子個数の和に対する硫黄原子の個数%及び、トナー粒子表面に存在する炭素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の各元素の原子個数の和に対し、硫黄原子の個数(%) / 酸素原子の個数(%) の比は、E S C A ( X 線光電子分光分析 ) により表面組成分析を行い算出することができる。

#### 【 0 1 3 9 】

本発明での E S C A の装置及び測定条件を以下に示す。

使用装置：P H I 社 ( P h y s i c a l   E l e c t r o n i c s   I n d u s t r i e s , I n c ) 製   1 6 0 0 S 型   X 線光電子分光装置

測定条件：X 線源   M g K   ( 4 0 0 W )

分光領域：8 0 0 μ m

#### 【 0 1 4 0 】

本発明では下記のエネルギーにピークトップを有するピークを元に各元素の存在量を定量した。

炭素元素：1 6 0 乃至 1 7 2 e V

酸素元素：5 2 8 乃至 5 3 8 e V

窒素元素：3 9 8 乃至 4 0 2 e V

硫黄元素：2 8 0 乃至 2 9 0 e V

#### 【 0 1 4 1 】

本発明では、測定された各元素のピーク強度から、P H I 社提供の相対感度因子を用いて、トナー粒子の表面原子濃度を算出した。

#### 【 0 1 4 2 】

測定サンプルとしては、トナーを用いるが、トナーに外添剤が添加されている場合には、イソプロパノールの如きトナーを溶解しない溶媒を用いて、トナーを洗浄し、外添剤を取り除いた後に測定を行う。

#### 【 0 1 4 3 】

( 2 ) トナーのテトラヒドロフラン可溶分中のシクロヘキサン不溶分の含有量

本発明におけるトナーのテトラヒドロフラン可溶分中のシクロヘキサン不溶分の含有量は以下の手順に従って求めることができる。

#### 【 0 1 4 4 】

トナーと T H F とを 4 5 0 m g / m l の濃度で混合し、室温にて 1 0 時間、試料の合一体がなくなるまで充分に振とうし T H F と試料を良く混ぜ、更に 7 日間静置した。その後、前記溶解液を冷却高速遠心機 ( 例えば H - 9 R ( コクサン社製 ) ) を用い、1 0 環境にて 1 5 0 0 0 回転 / 分で 6 0 分間遠心分離することで、上澄み液と沈降物とに分離し上澄み液を採取した。さらに上澄み液を窒素ガスにてバブリングしながら上澄み液を 5 0 % 減少させ濃縮液を作製した。その後、シクロヘキサン 1 0 0 m l 中に、前記濃縮液 5 m l を添加し不溶分を生成させた。

#### 【 0 1 4 5 】

その後、不溶分が生成した液を冷却高速遠心機 ( 例えば H - 9 R ( コクサン社製 ) ) を用い、1 0 環境にて 1 5 0 0 0 回転 / 分で 6 0 分間遠心分離することで、上澄み液と沈降物 ( シクロヘキサン不溶分 ) とに分離して、上澄み液を除去した。除去後の沈殿物を室温にて 2 4 時間静置させた後、真空乾燥機 ( 4 0 ) において 2 4 時間脱溶媒をし、シクロヘキサン不溶分となった成分を採取した。トナーの T H F 可溶分中のシクロヘキサン不溶分の含有量は、下式から求められる。

トナーに対する T H F 可溶分中のシクロヘキサン不溶分の含有量 ( 質量 % )  
= { ( T H F 可溶分中のシクロヘキサン不溶分 ) / トナー質量 } × 1 0 0

#### 【 0 1 4 6 】

(3) トナーのガラス転移温度 (T<sub>gA</sub>) 及びトナーのテトラヒドロフラン可溶分中のシクロヘキサン不溶分のガラス転移温度 (T<sub>gB</sub>)

本発明におけるトナーのガラス転移温度 (T<sub>gA</sub>) 及びトナーのテトラヒドロフラン可溶分中のシクロヘキサン不溶分のガラス転移温度 (T<sub>gB</sub>) は、示差操作熱量計 (DSC 測定装置) を用いて測定することができる。

【0147】

示差走査熱量計は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments 社製) を用い、ASTM D3418-82 に準じて以下のように測定した。測定サンプルは 2 ~ 5 mg、好ましくは 3 mg を精密に秤量した。それをアルミニウム製のパンの中に入れ、対照用に空のアルミパンを用いた。20 で 5 分間平衡を保った後、測定範囲 20 ~ 140 の間で、1.0 / min のモジュレーションをかけて、昇温速度 1 / min で測定を行った。本発明においては、ガラス転移温度は中点法で求めた。

10

【0148】

(4) トナーのテトラヒドロフラン可溶分中のシクロヘキサン不溶分の酸価並びに極性樹脂及び含硫黄樹脂の酸価

酸価は試料 1 g に含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムの mg 数である。本発明におけるトナーのテトラヒドロフラン可溶分中のシクロヘキサン不溶分の酸価は、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。

【0149】

20

(i) 試薬の準備

フェノールフタレイン 1.0 g をエチルアルコール (95 vol %) 90 ml に溶かし、イオン交換水を加えて 100 ml とし、フェノールフタレイン溶液を得る。

【0150】

特級水酸化カリウム 7 g を 5 ml の水に溶かし、エチルアルコール (95 vol %) を加えて 1 l とする。炭酸ガス等に触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて 3 日間放置後、ろ過して、水酸化カリウム溶液を得る。得られた水酸化カリウム溶液は、耐アルカリ性の容器に保管する。前記水酸化カリウム溶液のファクターは、0.1 モル / l 塩酸 25 ml を三角フラスコに取り、前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、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溶液の量から求める。前記 0.1

30

【0151】

(ii) 操作

本試験；

測定サンプル 2.0 g を 200 ml の三角フラスコに精秤し、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。次いで、指示薬として前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液を用いて滴定する。尚、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が約 30 秒間続いたときとする。

【0152】

空試験；

40

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

【0153】

(iii) 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

$$A = [(C - B) \times f \times 5.61] / S$$

【0154】

ここで、A : 酸価 (mg KOH / g)、B : 空試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (ml)、C : 本試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (ml)、f : 水酸化カリウム溶液のファクター、S : 試料 (g) である。

【0155】

50

(5) トナーの重量平均粒径(D4)、個数平均粒径(D1)

本発明におけるトナーの重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)は、以下のようにして算出した。測定装置としては、100 μmのアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いる。尚、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行った。

【0156】

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。

【0157】

尚、測定、解析を行なう前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行った。

【0158】

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した。「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した。また、カレントを1600 μAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れた。

【0159】

前記専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定」画面において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2 μmから60 μmまでに設定した。

【0160】

具体的な測定法は以下の通りである。

(i) 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/秒にて行った。そして、専用ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去した。

(ii) ガラス製の100 ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30 mlを入れた。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)をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.3 ml加えた。

(iii) 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、電氣的出力120 Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetra 150」(日科機バイオス社製)を準備した。超音波分散器の水槽内に約3.3 lのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを約2 ml添加した。

(iv) 前記(ii)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た。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した。

(v) 前記(iv)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約10 mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させた。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続した。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した。

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

(vii) 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

10

20

30

40

50



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

#### 【0161】

（６）極性樹脂並びに含硫黄重合体の分子量分布

極性樹脂並びに含硫黄重合体の分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ－（GPC）により、以下のようにして測定した。

#### 【0162】

まず、室温で２４時間かけて、測定サンプルをテトラヒドロフラン（THF）に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が $0.2\mu\text{m}$ の耐溶剤性メンブランフィルター「マエショリディスク」（東ソー社製）で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、THFに可溶な成分の濃度が約 $0.8$ 質量％となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

装置：HLC8120 GPC（検出器：RI）（東ソー社製）

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

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速： $1.0\text{ml/min}$

オープン温度： $40.0$

試料注入量： $0.10\text{ml}$

#### 【0163】

測定サンプルの分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂（例えば、商品名「TSKスタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」、東ソ-社製）を用いて作成した分子量校正曲線を使用した。

#### 【0164】

（７）UV光硬化性組成物を浸透させた際の、浸透時間５秒における浸透膜厚 $L$ （ $\mu\text{m}$ ）、浸透時間５秒以上１０秒以下における平均浸透速度 $V_a$ （ $\mu\text{m/s}$ ）、浸透時間１０秒以上１５秒以下における平均浸透速度 $V_b$ （ $\mu\text{m/s}$ ）

UV光硬化性組成物ラックストラックD-800（トリ（エチレングリコール）ジメタクリレートと、ヘキサメチレンジイソシアネート、OH基含有メタクリル酸エステル及びビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物が結合したアクリル変性ウレタンオリゴマーを含む組成物；東亜合成株式会社製）を入れた直径 $1\text{mm}$ の円筒容器に、測定対象のトナーを上から入れ、５秒間UV光硬化性組成物を浸透させた。その後、例えば照射器LS-800（日本電子データム株式会社製）の照射部から $3.0\pm 0.1\text{cm}$ の距離にサンプルを置き、出力 $150\text{W}$ でUV光を３０秒間照射し、前記UV光硬化性組成物をトナー中に硬化させた。UV光硬化性組成物浸透・硬化後のトナーを例えばULTRACUT UCT（ライカマイクロシステムズ株式会社製）を用いて $50$ 乃至 $100\text{nm}$ の厚さのトナー切片とした。尚、切片を作成する際には、トナー粒子の中心部の切片となるようにした。前記トナー切片を例えば電界放出形走査電子顕微鏡S-4800（日立ハイテク株式会社製）を用いて観察し、前記トナー切片の透過電子像（STEM像）を得た。

#### 【0165】

前記透過電子像におけるUV光硬化性組成物の浸透膜厚を $L$ とした。なお、各粒子における浸透膜厚（ $L_a$ ）は前記トナー切片中の長軸方向におけるUV光硬化性組成物の浸透膜厚を $L_x$ 、短軸方向におけるUV光硬化性組成物の浸透膜厚を $L_y$ としたとき、

$$L_a = (L_x + L_y) / 2$$

と定義した。

#### 【0166】

また測定誤差を極力無くするため、トナーの個数平均粒径  $D_{10}$  の  $\pm 0.2 \mu\text{m}$  のトナー粒子を選択して浸透膜厚を測定した。測定に関しては、上記条件を満たす任意の粒子 100 個を選んで測定し、測定結果として得られた各粒子の浸透膜厚  $L_a$  について、最大値、最小値からそれぞれ 10 個を除いた残り 80 個をデータとして使用し、その 80 個の相加平均値として浸透時間 5 秒における浸透膜厚  $L$  を求めた。

#### 【0167】

同様に、10 秒間 UV 光硬化性組成物を浸透させたトナーについて切片を作製した。浸透膜厚  $L$  の場合と同様に、100 個のトナー粒子における浸透膜厚を測定し、最大値、最小値からそれぞれ 10 個を除いた残り 80 個をデータとして使用し、その 80 個の相加平均値を浸透時間 10 秒時の浸透膜厚を  $L_{10}$  とした。このとき、浸透時間 5 秒以上 10 秒以下における平均浸透速度  $V_a$  を

$$V_a = (L_{10} - L) / 5$$

と定義した。

#### 【0168】

同様に、15 秒間 UV 光硬化性組成物を浸透させたトナーについて切片を作製した。浸透膜厚  $L$  の場合と同様に、100 個のトナー粒子における浸透膜厚を測定し、最大値、最小値からそれぞれ 10 個を除いた残り 80 個をデータとして使用し、その 80 個の相加平均値を浸透時間 15 秒時の浸透膜厚を  $L_{15}$  とした。このとき、浸透時間 10 秒以上 15 秒以下における平均浸透速度  $V_b$  を

$$V_b = (L_{15} - L_{10}) / 5$$

と定義した。

#### 【0169】

このときの浸透膜厚と浸透時間の関係のイメージを図 2 に示す。尚、浸透時間 0 秒における浸透膜厚は、前記 UV 光硬化性組成物中にトナーを入れた直後に UV 光を照射した際の試料を用いて、浸透膜厚  $L$  の測定と同様にして求めた浸透膜厚である。浸透時間 0 秒において、浸透膜厚が  $0 \mu\text{m}$  でないのは、UV 光を照射して硬化させている間に、UV 光硬化性組成物が浸透するためである。本件では、“浸透時間 5 秒”、“浸透時間 10 秒”、“浸透時間 15 秒”と規定しているが、厳密には、それぞれ規定した時間に加えて、UV 光を照射して UV 光硬化性組成物が硬化するまでの時間が、現実の浸透時間には含まれている。

#### 【0170】

(8) 極性樹脂並びに含硫黄重合体の構造分析

極性樹脂並びに含硫黄重合体の構造決定は、核磁気共鳴装置 ( $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR) 並びに FT-IR スペクトルを用いて行った。以下に用いた装置について記す。

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

日本電子製 FT-NMR JNM-EX400 (使用溶媒 重クロロホルム)

(ii) FT-IR スペクトル

Nicolet 社製 AVATAR 360 FT-IR

#### 【実施例】

#### 【0171】

本発明を以下に示す実施例により具体的に説明する。これは本発明をなんら限定するものではない。

#### 【0172】

<含硫黄重合体の製造例>

含硫黄重合体の調製例 1 (含硫黄重合体 1 の製造)

スチレン-アクリル酸共重合体 100 質量部

(共重合比: 93.0 : 7.0、 $M_w = 16600$ 、 $M_w / M_n = 3.6$ 、酸価 = 40.2 mg KOH / g)

4-メトキシアニリン-2-スルホン酸 18 質量部

ピリジン 375 質量部

10

20

30

40

50

## 亜リン酸トリフェニル

27 質量部

冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に、上記のスチレン - アクリル酸共重合体 100 質量部を加えた。次に、4 - メトキシアニリン - 2 - スルホン酸 18 質量部を入れ、ピリジン 375 質量部を加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 27 部を加え、120 で 6 時間加熱した。

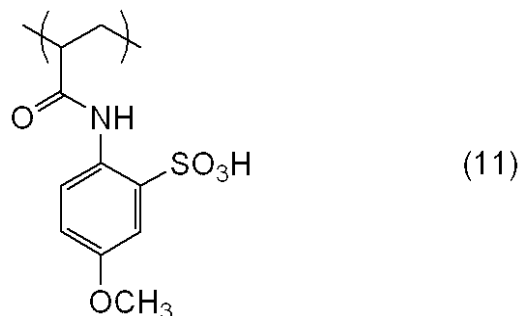
## 【0173】

反応終了後、エタノール 500 質量部に再沈殿して回収した。得られた重合体を 1 N 塩酸 200 質量部を用いて 2 回洗浄を行った後、水 200 質量部で 2 回洗浄を行い、減圧乾燥させることで、化学式 (11) で示されるスルホン酸ユニットを含む重合体を得た。

## 【0174】

10

## 【化 8】



20

## 【0175】

次に、冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に上記で得られた重合体 100 質量部を加えた。トリメチルオルトホルメート 760 質量部を仕込み、80、8 時間、加熱攪拌した。反応終了後、50 まで冷却し、減圧蒸留により、過剰のトリメチルオルトホルメート並びその分解物を留去した。残渣をイソプロパノール 1500 質量部並びに水 500 質量部の混合溶媒中に滴下した。しばらく攪拌した後、放置し、樹脂を析出、沈殿させた。デカンテーションにより上澄みを除いた後、残渣にアセトン 200 質量部を加えて溶かした。この溶液をイソプロパノール 1500 質量部並びに水 500 質量部の混合溶媒中に滴下した。しばらく攪拌した後、析出、沈殿させた。デカンテーションにて上澄みを除いた。得られた残渣を減圧乾燥することで含硫黄重合体 1 を得た。

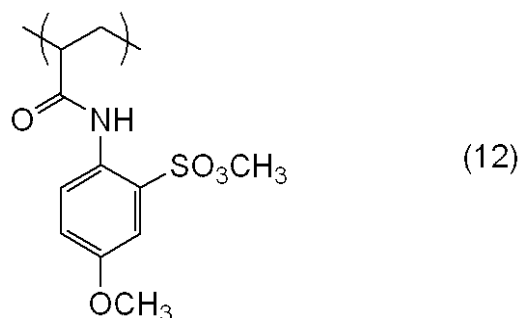
30

## 【0176】

得られた含硫黄重合体 1 は、前記記載の方法で分子量測定を行い、 $M_w = 16600$ 、 $M_w / M_n = 3.7$ であった。また、得られた含硫黄重合体の組成分析は、 $^1\text{H} - \text{NMR}$ 、 $^{13}\text{C} - \text{NMR}$ を用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式 (12) で示されるスルホン酸メチルユニット 6 mol %、化学式 (11) で示されるスルホン酸ユニット 1 mol %、を含む含硫黄重合体であることを確認できた。

## 【0177】

## 【化 9】



40

## 【0178】

含硫黄重合体の調製例 2 (含硫黄重合体 2 の製造)

スチレン - アクリル酸共重合体

100 質量部

50

(共重合比：90.0：10.0、 $M_w = 11800$ 、 $M_w / M_n = 2.6$ 、酸価 = 48.7 mg KOH / g)

4 - メトキシアニリン - 2 - スルホン酸	21 質量部
ピリジン	375 質量部
亜リン酸トリフェニル	32 質量部

冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に、上記のスチレン - アクリル酸共重合体100質量部を加えた。次に、4 - メトキシアニリン - 2 - スルホン酸21質量部を入れ、ピリジン375質量部を加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル32質量部を加え、120 で6時間加熱した。

【0179】

反応終了後、エタノール500質量部に再沈殿して回収した。得られた重合体を1N塩酸200質量部を用いて2回洗浄を行った後、水200質量部で2回洗浄を行い、減圧乾燥させることで、化学式(11)で示されるスルホン酸ユニットを含む重合体を得た。

【0180】

次に、冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に上記で得られた重合体100質量部を加えた。トリメチルオルトホルメート921質量部を仕込み、80、8時間、加熱攪拌した。反応終了後、50 まで冷却し、減圧蒸留により、過剰のトリメチルオルトホルメート並びその分解物を留去した。残渣をイソプロパノール1500質量部並びに水500質量部の混合溶媒中に滴下した。しばらく攪拌した後、放置し、樹脂を析出、沈殿させた。デカンテーションにより上澄みを除いた後、残渣にアセトン200質量部を加えて溶かした。この溶液をイソプロパノール1500質量部並びに水500質量部の混合溶媒中に滴下した。しばらく攪拌した後、析出、沈殿させた。デカンテーションにて上澄みを除いた。得られた残渣を減圧乾燥することで含硫黄重合体2を得た。

【0181】

得られた含硫黄重合体2は、前記記載の方法で分子量測定を行い、 $M_w = 11900$ 、 $M_w / M_n = 2.8$ であった。また、得られた含硫黄重合体の組成分析は、 $^1\text{H} - \text{NMR}$ 、 $^{13}\text{C} - \text{NMR}$ を用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式(12)で示されるスルホン酸メチルユニット9mol%、化学式(11)で示されるスルホン酸ユニット1mol%、を含む含硫黄重合体であることを確認した。

【0182】

含硫黄重合体の調製例3 (含硫黄重合体3の製造)

スチレン - アクリル酸共重合体	100 質量部
(共重合比：95.0：5.0、 $M_w = 11700$ 、 $M_w / M_n = 3.5$ 、酸価 = 26.7 mg KOH / g)	

4 - メトキシアニリン - 2 - スルホン酸	12 質量部
ピリジン	375 質量部
亜リン酸トリフェニル	18 質量部

冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に、上記のスチレン - アクリル酸共重合体100質量部を加えた。次に、4 - メトキシアニリン - 2 - スルホン酸12質量部を入れ、ピリジン375質量部を加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル18質量部を加え、120 で6時間加熱した。

【0183】

反応終了後、エタノール500質量部に再沈殿して回収した。得られた重合体を1N塩酸200質量部を用いて2回洗浄を行った後、水200質量部で2回洗浄を行い、減圧乾燥させることで、化学式(11)で示されるスルホン酸ユニットを含む重合体を得た。

【0184】

次に、冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に上記で得られた重合体100質量部を加えた。トリメチルオルトホルメート505質量部を仕込み、80、8時間、加熱攪拌した。反応終了後、50 まで冷却し、減圧蒸留により、過剰のトリメチルオルトホルメート並びその分解物を留去した。残渣をイソプロパノール1500質

10

20

30

40

50

量部並びに水 500 質量部の混合溶媒中に滴下した。しばらく攪拌した後、放置し、樹脂を析出、沈殿させた。デカンテーションにより上澄みを除いた後、残渣にアセトン 200 質量部を加えて溶かした。この溶液をイソプロパノール 1500 質量部並びに水 500 質量部の混合溶媒中に滴下した。しばらく攪拌した後、析出、沈殿させた。デカンテーションにて上澄みを除いた。得られた残渣を減圧乾燥することで含硫黄重合体 3 を得た。

#### 【0185】

得られた含硫黄重合体 3 は、前記記載の方法で分子量測定を行い、 $M_w = 11900$ 、 $M_w / M_n = 2.8$ であった。また、得られた含硫黄重合体の組成分析は、 $^1H$ -NMR、 $^{13}C$ -NMR を用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式(12)で示されるスルホン酸メチルユニット 4 mol %、化学式(11)で示されるスルホン酸ユニット 1 mol %、を含む含硫黄重合体であることを確認した。

10

#### 【0186】

含硫黄重合体の調製例 4 (含硫黄重合体 4 の製造)

スチレン - アクリル酸共重合体	100 質量部
(共重合比: 93.0 : 7.0、 $M_w = 16600$ 、 $M_w / M_n = 3.6$ 、酸価 = 40.2 mg KOH / g)	
2 - アミノベンゼンスルホン酸	15 質量部
ピリジン	375 質量部
亜リン酸トリフェニル	27 質量部

含硫黄重合体の調製例 1 において、4 - メトキシアニリン - 2 - スルホン酸 18 質量部を 2 - アミノベンゼンスルホン酸 15 質量部に変更する以外は調製例 1 と同様の方法を行うことで、含硫黄重合体 4 を得た。

20

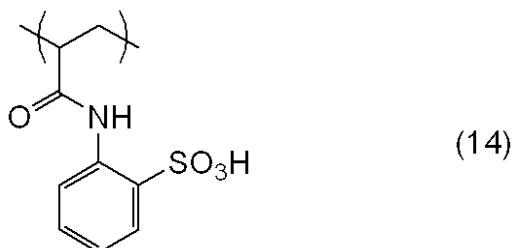
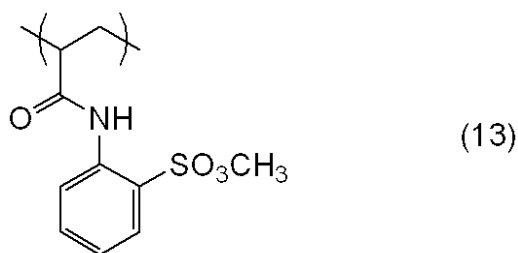
#### 【0187】

得られた含硫黄重合体 4 を前記記載の方法で分子量測定を行い、 $M_w : 16700$ 、 $M_w / M_n = 3.4$ であった。また、得られた含硫黄重合体 4 の組成分析は、 $^1H$ -NMR、 $^{13}C$ -NMR を用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式(13)で示されるスルホン酸メチルユニット 6 mol %、化学式(14)で示されるスルホン酸ユニット 1 mol %、を含む重合体であることを確認した。

#### 【0188】

#### 【化10】

30



40

#### 【0189】

含硫黄重合体の調製例 5 (含硫黄重合体 5 の製造)

スチレン - メタクリル酸 - アクリル酸ブチル共重合体	100 質量部
(共重合比: 77.0 : 7.0 : 16.0、 $M_w = 13500$ 、 $M_w / M_n = 2.9$ 、酸	

50

価 = 36.4 mg KOH / g )

p - トルイジン - 2 - スルホン酸

15 質量部

ピリジン

375 質量部

亜リン酸トリフェニル

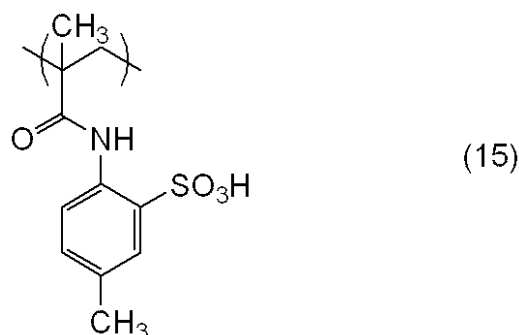
24 質量部

冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に、上記のスチレン - メタクリル酸 - アクリル酸ブチル共重合体 100 質量部を加えた。次に、p - トルイジン - 2 - スルホン酸 15 質量部を入れ、ピリジン 375 質量部を加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 24 質量部を加え、120 で 6 時間加熱した。反応終了後、エタノール 500 質量部に再沈殿して回収した。得られた重合体を 1 N 塩酸 200 質量部を用いて 2 回洗浄を行った後、水 200 質量部で 2 回洗浄を行い、減圧乾燥させることで、化学式 (15)

10

【0190】

【化11】



20

【0191】

次に、冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に上記で得られた重合体 100 部を加えた。トリメチルオルトホルメート 688 質量部を仕込み、80、8 時間、加熱攪拌した。反応終了後、50 まで冷却し、減圧蒸留により、過剰のトリメチルオルトホルメート並びその分解物を留去した。残渣をイソプロパノール 1500 質量部並びに水 500 質量部の混合溶媒中に滴下した。しばらく攪拌した後、放置し、樹脂を析出、沈殿させた。デカンテーションにより上澄みを除いた後、残渣にアセトン 200 質量部を加えて溶かした。この溶液をイソプロパノール 1500 質量部並びに水 500 質量部の混合溶媒中に滴下した。しばらく攪拌した後、析出、沈殿させた。デカンテーションにて上澄みを除いた。得られた残渣を減圧乾燥することで含硫黄重合体 5 を得た。

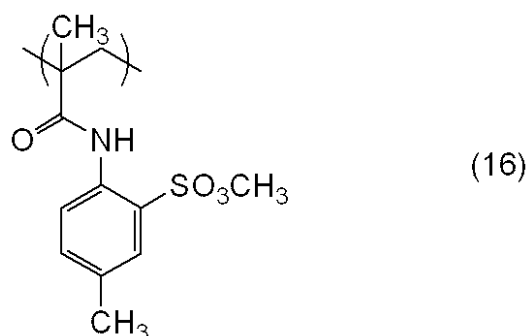
30

【0192】

得られた含硫黄重合体 5 を前記記載の方法で分子量測定を行い、 $M_w$  : 12800、 $M_w / M_n = 2.9$ であった。また、得られた含硫黄重合体 5 の組成分析は、 $^1\text{H}$  - NMR、 $^{13}\text{C}$  - NMR を用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式 (16) で示されるスルホン酸メチルユニット 5 mol %、化学式 (15) で示されるスルホン酸ユニット 1 mol %、を含む含硫黄重合体であることを確認した。

【0193】

【化12】



40

【0194】

50

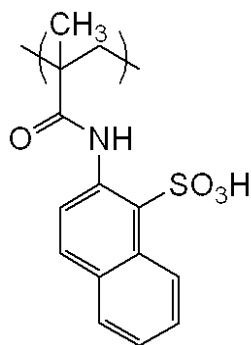
## 含硫黄重合体の調製例 6 (含硫黄重合体 6 の製造)

スチレン - メタクリル酸共重合体	100 質量部
(共重合比: 93.3 : 6.7、 $M_w = 13100$ 、 $M_w / M_n = 2.7$ 、酸価 = 37.5 mg KOH / g)	
2 - アミノ - 1 - ナフタレンスルホン酸	18 質量部
ピリジン	375 質量部
亜リン酸トリフェニル	25 質量部

冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に、上記のスチレン - メタクリル酸共重合体 100 質量部を加えた。次に、2 - アミノ - 1 - ナフタレンスルホン酸 18 質量部を入れ、ピリジン 375 質量部を加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 25 質量部を加え、120 で 6 時間加熱した。反応終了後、エタノール 500 質量部に再沈殿して回収した。得られた重合体を 1 N 塩酸 200 質量部を用いて 2 回洗浄を行った後、水 200 質量部で 2 回洗浄を行い、減圧乾燥させることで、化学式 (17) で示されるスルホン酸ユニットを含む重合体を得た。

【0195】

【化13】



(17)

【0196】

次に、冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に上記で得られた重合体 100 質量部を加えた。トリメチルオルトホルメート 710 質量部を仕込み、80、8 時間、加熱攪拌した。反応終了後、50 まで冷却し、減圧蒸留により、過剰のトリメチルオルトホルメート並びにその分解物を留去した。残渣をイソプロパノール 1500 質量部並びに水 500 質量部の混合溶媒中に滴下した。しばらく攪拌した後、放置し、樹脂を析出、沈殿させた。デカンテーションにより上澄みを除いた後、残渣にアセトン 200 質量部を加えて溶かした。この溶液をイソプロパノール 1500 質量部並びに水 500 質量部の混合溶媒中に滴下した。しばらく攪拌した後、析出、沈殿させた。デカンテーションにて上澄みを除いた。得られた残渣を減圧乾燥することで含硫黄重合体 6 を得た。

【0197】

得られた含硫黄重合体 6 を前記記載の方法で分子量測定を行い、 $M_w : 13300$ 、 $M_w / M_n = 2.8$ であった。また、得られた含硫黄重合体 6 の組成分析は、<sup>1</sup>H - NMR、<sup>13</sup>C - NMR を用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式 (18) で示されるスルホン酸メチルユニット 5 mol %、化学式 (17) で示されるスルホン酸ユニ

【0198】

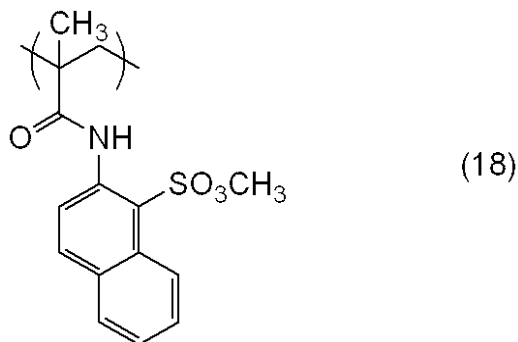
10

20

30

40

## 【化 14】



10

## 【0199】

含硫黄重合体の調製例 7 (含硫黄重合体 7 の製造)

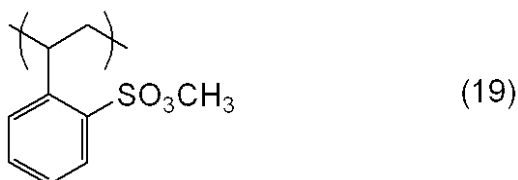
スチレン	100 質量部
o - スチレンスルホン酸メチル	10 質量部
2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル	1.3 質量部
ジメチルホルムアミド	110 質量部

冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中にスチレン、o - スチレンスルホン酸メチル、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリルを加えジメチルホルムアミドに溶解させた後、窒素雰囲気下、70 で 5 時間重合させた。反応終了後、メタノール 500 質量部に再沈殿して回収した。得られた重合体を水 500 質量部で 2 回洗浄を行い、減圧乾燥させることで、化学式 (19) で示されるスルホン酸メチルユニットを含む含硫黄重合体 7 を得た。

20

## 【0200】

## 【化 15】



## 【0201】

得られた含硫黄重合体 7 を前記記載の方法で分子量測定を行い、 $M_w$  : 11900、 $M_w / M_n = 2.6$  であった。また、得られた含硫黄重合体 6 の組成分析は、 $^1H$  - NMR、 $^{13}C$  - NMR を用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式 (19) で示されるスルホン酸メチルユニット 9 mol % を含む含硫黄重合体であることを確認した。

30

## 【0202】

## &lt; 実施例 1 &gt;

下記の手順によってトナーを製造した。

## 【0203】

60 に加温したイオン交換水 1300 質量部に、リン酸三カルシウム 9 質量部、10 % 塩酸 11 質量部を添加し、TK 式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて、10,000 回転 / 分にて攪拌し、pH 5.2 の水系媒体を調製した。

40

## 【0204】

また、下記の材料をプロペラ式攪拌装置にて 100 回転 / 分で溶解して溶解液を調製した。

・スチレン	70.0 質量部
・n - ブチルアクリレート	30.0 質量部
・トルエン	2.5 質量部
・上記含硫黄重合体 1	1.5 質量部
・極性樹脂 1 : スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体	20.0 質量部
(共重合比 (質量基準) = 95.6 : 1.7 : 2.7、 $M_w = 68000$ 、 $T_g = 102$	

50



、酸価 = 12.0 mg KOH / g、Mw / Mn = 2.1)

#### 【0205】

次に、前記溶解液に

- ・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3 7.0 質量部
- ・ ワックス : HNP - 10 (融点 75 ; 日本精鐵社製) 10.0 質量部
- ・ ジ - t - ブチルエーテル 0.05 質量部

を加え、その後、混合液を温度 60 に加温した後に TK 式ホモミキサー (特殊機化工業製) にて、9,000 回転 / 分にて攪拌し、溶解、分散した。

#### 【0206】

これに重合開始剤 2,2'-アゾピス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 8.0 質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。前記水系媒体中に前記重合性単量体組成物を投入し、60 にて TK 式ホモミキサーを用いて 10,000 回転 / 分で 30 分間攪拌し、造粒した。

#### 【0207】

その後、プロペラ式攪拌装置に移して 100 回転 / 分で攪拌しつつ、窒素雰囲気下において溶存酸素 0.50 % 以下にて、70 で 5 時間反応させた後、80 まで昇温し、更に 5 時間反応を行い、トナー粒子を製造した。重合反応終了後、該粒子を含むスラリーを冷却し、スラリーの 10 倍の水量で洗浄し、ろ過、乾燥の後、分級によって粒子径を調整してシアントナー粒子を得た。

#### 【0208】

前記シアントナー粒子 100 質量部に対して、流動性向上剤 (ジメチルシリコンオイル (20 質量 %)) で処理された、トナー粒子と同極性 (負極性) に帯電する疎水性シリカ微粉体 (1 次粒子径 : 10 nm、BET 比表面積 : 170 m<sup>2</sup> / g) 2.0 質量部を、ヘンシェルミキサー (三井三池社製) を用いて 3000 回転 / 分で 15 分間外添混合し、シアントナー 1 を得た。得られたシアントナー 1 の物性を表 1 に示す。

#### 【0209】

< 実施例 2 >

- ・ スチレン 70.0 質量部
- ・ n - ブチルアクリレート 30.0 質量部
- ・ トルエン 2.5 質量部
- ・ 上記含硫黄重合体 2 1.5 質量部
- ・ 上記極性樹脂 1 20.0 質量部
- ・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3 7.0 質量部
- ・ ワックス : HNP - 10 (融点 75 ; 日本精鐵社製) 10.0 質量部
- ・ ジ - t - ブチルエーテル 0.05 質量部
- ・ 2,2'-アゾピス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 8.0 質量部

上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 2 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。

#### 【0210】

< 実施例 3 >

- ・ スチレン 70.0 質量部
- ・ n - ブチルアクリレート 30.0 質量部
- ・ トルエン 2.5 質量部
- ・ 上記含硫黄重合体 3 0.5 質量部
- ・ 上記極性樹脂 1 20.0 質量部
- ・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3 7.0 質量部
- ・ ワックス : HNP - 10 (融点 75 ; 日本精鐵社製) 10.0 質量部
- ・ ジ - t - ブチルエーテル 0.05 質量部
- ・ 2,2'-アゾピス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 8.0 質量部

上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 3

10

20

30

40

50

を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。

【 0 2 1 1 】

< 実施例 4 >

・スチレン	7 0 . 0 質量部	
・ n - ブチルアクリレート	3 0 . 0 質量部	
・トルエン	2 . 5 質量部	
・上記含硫黄重合体 5	1 . 5 質量部	
・上記極性樹脂 1	2 0 . 0 質量部	
・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3	7 . 0 質量部	
・ワックス : H N P - 1 0 ( 融点 7 5 ; 日本精鑑社製 )	1 0 . 0 質量部	10
・ジ - t - ブチルエーテル	0 . 0 5 質量部	
・ 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル )	8 . 0 質量部	

上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 4  
を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。

【 0 2 1 2 】

< 実施例 5 >

・スチレン	7 0 . 0 質量部	
・ n - ブチルアクリレート	3 0 . 0 質量部	
・トルエン	2 . 5 質量部	
・上記含硫黄重合体 4	1 . 5 質量部	20
・上記極性樹脂 1	2 0 . 0 質量部	
・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3	7 . 0 質量部	
・ワックス : H N P - 1 0 ( 融点 7 5 ; 日本精鑑社製 )	1 0 . 0 質量部	
・ジ - t - ブチルエーテル	0 . 0 5 質量部	
・ 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル )	8 . 0 質量部	

上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 5  
を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。

【 0 2 1 3 】

< 実施例 6 >

・スチレン	7 0 . 0 質量部	30
・ n - ブチルアクリレート	3 0 . 0 質量部	
・トルエン	2 . 5 質量部	
・上記含硫黄重合体 6	1 . 5 質量部	
・上記極性樹脂 1	2 0 . 0 質量部	
・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3	7 . 0 質量部	
・ワックス : H N P - 1 0 ( 融点 7 5 ; 日本精鑑社製 )	1 0 . 0 質量部	
・ジ - t - ブチルエーテル	0 . 0 5 質量部	
・ 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル )	8 . 0 質量部	

上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 6  
を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。

【 0 2 1 4 】

< 実施例 7 >

・スチレン	7 0 . 0 質量部	
・ n - ブチルアクリレート	3 0 . 0 質量部	
・トルエン	2 . 5 質量部	
・上記含硫黄重合体 1	1 . 5 質量部	
・極性樹脂 2 : スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体 2 0 . 0 質量部 ( 共重合体比 : 9 1 . 6 : 5 . 7 : 2 . 7 、 M w = 6 8 0 0 0 、 M w / M n = 2 . 1 、 T g = 1 0 2 、 酸価 = 4 0 . 0 m g K O H / g )		
・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3	7 . 0 質量部	50

・ワックス：HNP - 10（融点75；日本精鐵社製） 10.0質量部  
 ・ジ - t - ブチルエーテル 0.05質量部  
 ・2, 2' - アゾピス（2, 4 - ジメチルバレロニトリル） 8.0質量部  
 上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例1と同様の方法でシアントナー7を得た。シアントナーの物性を表1に示す。

## 【0215】

## &lt;実施例8&gt;

・スチレン 70.0質量部  
 ・n - ブチルアクリレート 30.0質量部  
 ・トルエン 2.5質量部 10  
 ・上記含硫黄重合体1 1.5質量部  
 ・極性樹脂3：スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体20.0質量部  
 （共重合体比：96.6：0.7：2.7、Mw = 68000、Mw / Mn = 2.1、Tg = 102、酸価 = 5.0mg KOH / g）

・C . I . ピグメントブルー15：3 7.0質量部  
 ・ワックス：HNP - 10（融点75；日本精鐵社製） 10.0質量部  
 ・ジ - t - ブチルエーテル 0.05質量部  
 ・2, 2' - アゾピス（2, 4 - ジメチルバレロニトリル） 8.0質量部

上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例1と同様の方法でシアントナー8を得た。シアントナーの物性を表1に示す。 20

## 【0216】

## &lt;実施例9&gt;

・スチレン 75.0質量部  
 ・n - ブチルアクリレート 25.0質量部  
 ・トルエン 2.5質量部  
 ・上記含硫黄重合体1 2.0質量部  
 ・極性樹脂4：スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体20.0質量部  
 （共重合体比：95.6：1.7：2.7、Mw = 240000、Mw / Mn = 2.1、Tg = 102、酸価 = 12.0mg KOH / g）

・C . I . ピグメントブルー15：3 7.0質量部 30  
 ・ワックス：HNP - 10（融点75；日本精鐵社製） 10.0質量部  
 ・ジ - t - ブチルエーテル 0.05質量部  
 ・2, 2' - アゾピス（2, 4 - ジメチルバレロニトリル） 8.0質量部

上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例1と同様の方法でシアントナー9を得た。シアントナーの物性を表1に示す。

## 【0217】

## &lt;実施例10&gt;

・スチレン 68.0質量部  
 ・n - ブチルアクリレート 32.0質量部  
 ・トルエン 2.5質量部 40  
 ・上記含硫黄重合体1 1.5質量部  
 ・上記極性樹脂1 5.0質量部  
 ・C . I . ピグメントブルー15：3 7.0質量部  
 ・ワックス：HNP - 10（融点75；日本精鐵社製） 10.0質量部  
 ・ジ - t - ブチルエーテル 0.05質量部  
 ・2, 2' - アゾピス（2, 4 - ジメチルバレロニトリル） 8.0質量部

上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例1と同様の方法でシアントナー10を得た。シアントナーの物性を表1に示す。

## 【0218】

## &lt;実施例11&gt;

・スチレン	72.5 質量部	
・n - ブチルアクリレート	27.5 質量部	
・トルエン	2.5 質量部	
・上記含硫黄重合体 1	1.5 質量部	
・極性樹脂 5 : スチレン - アクリル酸 n ブチル - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体 (共重合比 = 83.6 : 12.0 : 1.7 : 2.7、Mw = 68000、Tg = 80、酸価 = 12.0 mg KOH / g、Mw / Mn = 2.1)	20.0 質量部	
・C . I . ピグメントブルー 15 : 3	7.0 質量部	
・ワックス : HNP - 10 (融点 75 ; 日本精細社製)	10.0 質量部	10
・ジ - t - ブチルエーテル	0.05 質量部	
・2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)	8.0 質量部	
上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 1 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。		
【0219】		
< 実施例 12 >		
・スチレン	66.5 質量部	
・n - ブチルアクリレート	33.5 質量部	
・トルエン	2.5 質量部	
・上記含硫黄重合体 2	1.5 質量部	20
・極性樹脂 6 : スチレン - メチルスチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体 (共重合比 = 65.6 : 30.0 : 1.7 : 2.7、Mw = 43000、Tg = 120、酸価 = 12.0 mg KOH / g、Mw / Mn = 2.1)	20.0 質量部	
・C . I . ピグメントブルー 15 : 3	7.0 質量部	
・ワックス : HNP - 10 (融点 75 ; 日本精細社製)	10.0 質量部	
・ジ - t - ブチルエーテル	0.05 質量部	
・2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)	8.0 質量部	
上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 2 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。		
【0220】		
< 実施例 13 >		
・スチレン	72.5 質量部	
・n - ブチルアクリレート	27.5 質量部	
・トルエン	2.5 質量部	
・上記含硫黄重合体 4	1.5 質量部	
・極性樹脂 7 : スチレン - アクリル酸 n ブチル - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体 (共重合比 = 80.6 : 15.0 : 1.7 : 2.7、Mw = 68000、Tg = 70、酸価 = 12.0 mg KOH / g、Mw / Mn = 2.2)	20.0 質量部	40
・C . I . ピグメントブルー 15 : 3	7.0 質量部	
・ワックス : HNP - 10 (融点 75 ; 日本精細社製)	10.0 質量部	
・ジ - t - ブチルエーテル	0.05 質量部	
・2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)	8.0 質量部	
上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 3 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。		
【0221】		
< 実施例 14 >		
・スチレン	66.5 質量部	
・n - ブチルアクリレート	33.5 質量部	50

・トルエン	2.5	質量部	
・上記含硫黄重合体 2	1.5	質量部	
・極性樹脂 8：スチレン - メチルスチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体	20.0	質量部	
(共重合比 = 60.6 : 35.0 : 1.7 : 2.7、Mw = 44000、Tg = 130、酸価 = 12.0 mg KOH / g、Mw / Mn = 2.2)			
・C.I.ピグメントブルー 15 : 3	7.0	質量部	
・ワックス : HNP - 10 (融点 75 ; 日本精錬社製)	10.0	質量部	
・ジ - t - ブチルエーテル	0.05	質量部	
・2,2' - アゾビス (2,4 - ジメチルバレロニトリル)	8.0	質量部	10
上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 14 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。			
【0222】			
<実施例 15>			
・スチレン	77.0	質量部	
・n - ブチルアクリレート	23.0	質量部	
・トルエン	2.5	質量部	
・上記含硫黄重合体 1	1.5	質量部	
・上記極性樹脂 1	20.0	質量部	
・C.I.ピグメントブルー 15 : 3	7.0	質量部	20
・ワックス : HNP - 10 (融点 75 ; 日本精錬社製)	10.0	質量部	
・ジ - t - ブチルエーテル	0.05	質量部	
・2,2' - アゾビス (2,4 - ジメチルバレロニトリル)	8.0	質量部	
上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 15 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。			
【0223】			
<実施例 16>			
・スチレン	77.0	質量部	
・n - ブチルアクリレート	23.0	質量部	
・トルエン	2.5	質量部	30
・上記含硫黄重合体 4	2.0	質量部	
・上記極性樹脂 1	20.0	質量部	
・C.I.ピグメントブルー 15 : 3	7.0	質量部	
・ワックス : HNP - 10 (融点 75 ; 日本精錬社製)	10.0	質量部	
・ジ - t - ブチルエーテル	0.05	質量部	
・2,2' - アゾビス (2,4 - ジメチルバレロニトリル)	8.0	質量部	
上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 16 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。			
【0224】			
<実施例 17>			40
実施例 1 においてリン酸三カルシウム 9.0 質量部を 30.0 質量部へ変更し、さらに処方を変化するように変更した以外は同様にトナーの製造を行った。			
・スチレン	77.0	質量部	
・n - ブチルアクリレート	23.0	質量部	
・トルエン	2.5	質量部	
・上記含硫黄重合体 1	2.0	質量部	
・極性樹脂 9：スチレン - メタクリル酸メチル共重合体	20.0	質量部	
(共重合比 (質量基準) = 97.3 : 2.7、Mw = 68000、Tg = 102、酸価 = 0 mg KOH / g、Mw / Mn = 2.2)			
・C.I.ピグメントブルー 15 : 3	7.0	質量部	50

- ・ワックス：HNP - 10（融点75；日本精鐵社製） 10.0 質量部
  - ・ジ - t - ブチルエーテル 0.05 質量部
  - ・2, 2' - アゾピス（2, 4 - ジメチルバレロニトリル） 8.0 質量部
- 上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例1と同様の方法でシアントナー17を得た。シアントナーの物性を表1に示す。

## 【0225】

&lt;実施例18&gt;

- ・スチレン 70.0 質量部
- ・n - ブチルアクリレート 30.0 質量部
- ・トルエン 2.5 質量部
- ・上記含硫黄重合体1 1.5 質量部
- ・極性樹脂10：スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体 20.0 質量部

（共重合体比：91.0：6.3：2.7、 $M_w = 230000$ 、 $M_w / M_n = 3.1$ 、 $T_g = 102$ 、酸価 = 45.0 mg KOH / g）

- ・C.I.ピグメントブルー15：3 7.0 質量部
- ・ワックス：HNP - 10（融点75；日本精鐵社製） 10.0 質量部
- ・ジ - t - ブチルエーテル 0.05 質量部
- ・2, 2' - アゾピス（2, 4 - ジメチルバレロニトリル） 8.0 質量部

上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例1と同様の方法でシアントナー18を得た。シアントナーの物性を表1に示す。

## 【0226】

&lt;実施例19&gt;

- ・スチレン 70.0 質量部
- ・n - ブチルアクリレート 30.0 質量部
- ・トルエン 2.5 質量部
- ・上記含硫黄重合体1 1.5 質量部
- ・極性樹脂11：スチレン - メチルスチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体 20.0 質量部

（共重合比 = 56.0：35.0：6.3：2.7、 $M_w = 430000$ 、 $T_g = 130$ 、酸価 = 45.0 mg KOH / g、 $M_w / M_n = 2.2$ ）

- ・C.I.ピグメントブルー15：3 7.0 質量部
- ・ワックス：HNP - 10（融点75；日本精鐵社製） 10.0 質量部
- ・ジ - t - ブチルエーテル 0.05 質量部
- ・2, 2' - アゾピス（2, 4 - ジメチルバレロニトリル） 8.0 質量部

上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例1と同様の方法でシアントナー19を得た。シアントナーの物性を表1に示す。

## 【0227】

&lt;実施例20&gt;

- ・スチレン 70.0 質量部
- ・n - ブチルアクリレート 30.0 質量部
- ・トルエン 2.5 質量部
- ・上記含硫黄重合体1 0.7 質量部
- ・極性樹脂12：スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体 20.0 質量部

（共重合比 = 95.6：1.7：2.7、 $M_w = 100000$ 、 $T_g = 102$ 、酸価 = 12.0 mg KOH / g、 $M_w / M_n = 2.0$ ）

- ・C.I.ピグメントブルー15：3 7.0 質量部
- ・ワックス：HNP - 10（融点75；日本精鐵社製） 10.0 質量部
- ・ジ - t - ブチルエーテル 0.05 質量部

・ 2, 2' - アゾピス ( 2, 4 - ジメチルバレロニトリル ) 8.0 質量部  
 上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 20 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。

【 0 2 2 8 】

< 実施例 2 1 >

・ スチレン	70.0 質量部	
・ n - ブチルアクリレート	30.0 質量部	
・ トルエン	2.5 質量部	
・ 上記含硫黄重合体 1	0.7 質量部	
・ 極性樹脂 13 : スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体	20.0 質量部	10

( 共重合比 = 95.6 : 1.7 : 2.7、Mw = 250000、Tg = 102、酸価 = 12.0 mg KOH / g、Mw / Mn = 2.8 )

・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3	7.0 質量部	
・ ワックス : HNP - 10 ( 融点 75 ; 日本精鐵社製 )	10.0 質量部	
・ ジ - t - ブチルエーテル	0.05 質量部	
・ 2, 2' - アゾピス ( 2, 4 - ジメチルバレロニトリル )	8.0 質量部	

上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 21 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。

【 0 2 2 9 】

< 参考例 1 >

・ スチレン	58.0 質量部	
・ n - ブチルアクリレート	42.0 質量部	
・ トルエン	2.5 質量部	
・ 上記含硫黄重合体 7	1.5 質量部	
・ 上記極性樹脂 12	20.0 質量部	
・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3	7.0 質量部	
・ ワックス : HNP - 10 ( 融点 75 ; 日本精鐵社製 )	10.0 質量部	
・ ジ - t - ブチルエーテル	0.05 質量部	
・ 2, 2' - アゾピス ( 2, 4 - ジメチルバレロニトリル )	8.0 質量部	30

上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 22 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。

【 0 2 3 0 】

< 参考例 2 >

・ スチレン	66.5 質量部	
・ n - ブチルアクリレート	33.5 質量部	
・ トルエン	2.5 質量部	
・ 上記含硫黄重合体 7	1.5 質量部	
・ 上記極性樹脂 14	20.0 質量部	
・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3	7.0 質量部	40
・ ワックス : HNP - 10 ( 融点 75 ; 日本精鐵社製 )	10.0 質量部	
・ ジ - t - ブチルエーテル	0.05 質量部	
・ 2, 2' - アゾピス ( 2, 4 - ジメチルバレロニトリル )	8.0 質量部	

上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 23 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。

【 0 2 3 1 】

< 比較例 1 >

・ スチレン	70.0 質量部	
・ n - ブチルアクリレート	30.0 質量部	
・ トルエン	2.5 質量部	50

・ 上記含硫黄重合体 1	3 . 0 質量部
・ 上記極性樹脂 1	2 0 . 0 質量部
・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3	7 . 0 質量部
・ ワックス : H N P - 1 0 ( 融点 7 5 ; 日本精鑑社製 )	1 0 . 0 質量部
・ ジ - t - ブチルエーテル	0 . 0 5 質量部
・ 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル )	8 . 0 質量部

上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 2 4 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。

【 0 2 3 2 】

< 比較例 2 >

・ スチレン	7 0 . 0 質量部
・ n - ブチルアクリレート	3 0 . 0 質量部
・ トルエン	2 . 5 質量部
・ 上記含硫黄重合体 2	3 . 0 質量部
・ 上記極性樹脂 1	2 0 . 0 質量部
・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3	7 . 0 質量部
・ ワックス : H N P - 1 0 ( 融点 7 5 ; 日本精鑑社製 )	1 0 . 0 質量部
・ ジ - t - ブチルエーテル	0 . 0 5 質量部
・ 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル )	8 . 0 質量部

上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 2 5 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。

【 0 2 3 3 】

< 比較例 3 >

・ スチレン	7 0 . 0 質量部
・ n - ブチルアクリレート	3 0 . 0 質量部
・ トルエン	2 . 5 質量部
・ 上記含硫黄重合体 1	0 . 1 質量部
・ 上記極性樹脂 1	2 0 . 0 質量部
・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3	7 . 0 質量部
・ ワックス : H N P - 1 0 ( 融点 7 5 ; 日本精鑑社製 )	1 0 . 0 質量部
・ ジ - t - ブチルエーテル	0 . 0 5 質量部
・ 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル )	8 . 0 質量部

上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 2 6 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。

【 0 2 3 4 】

< 比較例 4 >

・ スチレン	7 0 . 0 質量部
・ n - ブチルアクリレート	3 0 . 0 質量部
・ トルエン	2 . 5 質量部
・ 上記含硫黄重合体 3	0 . 2 質量部
・ 上記極性樹脂 1	2 0 . 0 質量部
・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3	7 . 0 質量部
・ ワックス : W E P - 3 ( 融点 7 3 ; 日本油脂社製 )	1 0 . 0 質量部
・ ジ - t - ブチルエーテル	0 . 0 5 質量部
・ 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル )	8 . 0 質量部

上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 2 7 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。

【 0 2 3 5 】

< 比較例 5 >

・ スチレン	7 7 . 0 質量部
--------	-------------

10

20

30

40

50



・ n - ブチルアクリレート	30.0 質量部	
・ トルエン	2.5 質量部	
・ 上記含硫黄重合体 1	0.3 質量部	
・ 上記極性樹脂 13	20.0 質量部	
・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3	7.0 質量部	
・ ワックス : HNP - 10 (融点 75 ; 日本精鐵社製)	10.0 質量部	
・ ジ - t - ブチルエーテル	0.05 質量部	
・ 2 , 2 ' - アゾピス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル )	8.0 質量部	
上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 2		
8 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。		

10

## 【 0 2 3 6 】

&lt; 比較例 6 &gt;

・ スチレン	62.0 質量部	
・ n - ブチルアクリレート	38.0 質量部	
・ トルエン	2.5 質量部	
・ 上記含硫黄重合体 4	2.5 質量部	
・ 上記極性樹脂 1	20.0 質量部	
・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3	7.0 質量部	
・ ワックス : HNP - 10 (融点 75 ; 日本精鐵社製)	10.0 質量部	
・ ジ - t - ブチルエーテル	0.05 質量部	
・ 2 , 2 ' - アゾピス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル )	8.0 質量部	
上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 2		
9 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。		

20

## 【 0 2 3 7 】

&lt; 比較例 7 &gt;

実施例 1 においてリン酸三カルシウム 9.0 質量部を 30.0 質量部へ変更し、さらに処方を以下のように変更した以外は同様にしてトナーの製造を行った。

・ スチレン	70.0 質量部	
・ n - ブチルアクリレート	30.0 質量部	
・ トルエン	2.5 質量部	
・ 上記含硫黄重合体 7	1.5 質量部	
・ 上記極性樹脂 9	20.0 質量部	
・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3	7.0 質量部	
・ ワックス : HNP - 10 (融点 75 ; 日本精鐵社製)	10.0 質量部	
・ ジ - t - ブチルエーテル	0.05 質量部	
・ 2 , 2 ' - アゾピス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル )	8.0 質量部	
上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 3		
0 を得た。シアントナーの物性を表 1 に示す。		

30

## 【 0 2 3 8 】

&lt; 比較例 8 &gt;

・ スチレン	66.5 質量部	
・ n - ブチルアクリレート	33.5 質量部	
・ トルエン	2.5 質量部	
・ 上記含硫黄重合体 1	2.5 質量部	
・ 上記極性樹脂 14	20.0 質量部	
・ C . I . ピグメントブルー 15 : 3	7.0 質量部	
・ ワックス : HNP - 10 (融点 75 ; 日本精鐵社製)	10.0 質量部	
・ ジ - t - ブチルエーテル	0.05 質量部	
・ 2 , 2 ' - アゾピス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル )	8.0 質量部	
上記の材料及び添加量に処方を変更する以外は実施例 1 と同様の方法でシアントナー 3		

40

50

1を得た。シアントナーの物性を表1に示す。

【0239】

以上、得られたシアントナー1乃至31と、シリコーン樹脂で表面被覆した磁性微粒子分散型樹脂キャリア（数平均粒径35 μm）とを、トナー濃度が7.0質量%になるように混合し、二成分現像剤とした。

【0240】

以上のシアントナー1乃至31について、以下の通りの評価を行った。

【0241】

【表1】

	含硫黄重合体		極性樹脂		硫黄原子の割合(個数%)	硫黄原子の割合(個数%) /酸素原子の割合(個数%)	トナー					シリコーン不溶分			TgB-TgA(℃)
	種類	部数	種類	部数			TgA(℃)	L(μm)	Va(μm/s)	Vb(μm/s)	重量平均粒径D4(μm)	不溶分量(%)	TgB(℃)	酸価(mgKOH/g)	
実施例1	重合体1	1.5	極性樹脂1	20	0.40	0.074	52	0.40	0.048	0.072	6.0	15	102	12.0	50.0
実施例2	重合体2	1.5	極性樹脂1	20	0.74	0.140	52	0.40	0.048	0.072	6.0	15	102	12.0	50.0
実施例3	重合体3	0.5	極性樹脂1	20	0.05	0.050	52	0.40	0.048	0.072	6.5	15	102	12.0	50.0
実施例4	重合体5	1.5	極性樹脂1	20	0.50	0.103	52	0.40	0.048	0.072	6.0	15	102	12.0	50.0
実施例5	重合体4	1.5	極性樹脂1	20	0.36	0.075	52	0.40	0.048	0.072	6.0	15	102	12.0	50.0
実施例6	重合体6	1.5	極性樹脂1	20	0.60	0.119	52	0.40	0.048	0.072	6.0	15	102	12.0	50.0
実施例7	重合体1	1.5	極性樹脂2	20	0.34	0.070	52	0.40	0.048	0.072	6.0	15	102	40.0	50.0
実施例8	重合体1	1.5	極性樹脂3	20	0.64	0.097	52	0.40	0.048	0.072	6.0	15	102	5.0	50.0
実施例9	重合体1	2.0	極性樹脂4	20	0.47	0.081	60	0.20	0.020	0.025	5.8	15	102	12.0	42.0
実施例10	重合体1	1.5	極性樹脂1	5	0.32	0.073	40	0.60	0.070	0.090	6.0	3	102	12.0	62.0
実施例11	重合体1	1.5	極性樹脂5	20	0.41	0.062	52	0.40	0.048	0.072	6.0	15	80	12.0	28.0
実施例12	重合体2	1.5	極性樹脂6	20	0.63	0.132	50	0.40	0.048	0.072	6.0	15	120	12.0	70.0
実施例13	重合体4	1.5	極性樹脂7	20	0.55	0.111	50	0.40	0.048	0.072	6.0	15	70	12.0	20.0
実施例14	重合体2	1.5	極性樹脂8	20	0.63	0.126	52	0.40	0.048	0.072	6.0	15	130	12.0	78.0
実施例15	重合体1	1.5	極性樹脂1	20	0.45	0.080	62	0.40	0.048	0.072	6.0	15	102	12.0	40.0
実施例16	重合体4	2.0	極性樹脂1	20	0.52	0.130	35	0.40	0.048	0.072	5.7	15	102	12.0	67.0
実施例17	重合体1	2.0	極性樹脂9	20	0.74	0.099	52	0.40	0.048	0.072	5.6	15	102	0.0	50.0
実施例18	重合体1	1.5	極性樹脂10	20	0.29	0.052	52	0.65	0.075	0.080	6.0	15	102	45.0	50.0
実施例19	重合体1	1.5	極性樹脂11	20	0.35	0.060	52	0.40	0.048	0.072	6.0	15	130	45.0	78.0
実施例20	重合体1	0.7	極性樹脂12	20	0.40	0.055	52	0.65	0.075	0.080	6.3	15	102	12.0	50.0
実施例21	重合体1	0.7	極性樹脂13	20	0.13	0.060	52	0.15	0.015	0.020	6.5	15	102	12.0	50.0
参考例1	重合体7	1.5	極性樹脂12	20	0.50	0.140	35	0.70	0.080	0.085	6.0	15	102	12.0	67.0
参考例2	重合体7	1.5	極性樹脂14	20	0.22	0.051	52	0.10	0.015	0.015	6.0	15	130	45.0	78.0
比較例1	重合体1	3.0	極性樹脂1	20	0.78	0.099	52	0.40	0.048	0.072	5.5	15	102	12.0	50.0
比較例2	重合体2	3.0	極性樹脂1	20	1.10	0.160	52	0.40	0.048	0.072	5.6	15	102	12.0	50.0
比較例3	重合体1	0.1	極性樹脂1	20	0.01	0.011	52	0.40	0.048	0.072	7.5	15	102	12.0	50.0
比較例4	重合体3	0.2	極性樹脂1	20	0.04	0.014	52	0.40	0.048	0.072	7.2	15	102	12.0	50.0
比較例5	重合体1	0.3	極性樹脂13	20	0.06	0.038	62	0.15	0.020	0.020	7.0	15	102	12.0	40.0
比較例6	重合体4	3.0	極性樹脂1	20	0.72	0.152	35	0.40	0.048	0.072	5.7	15	102	12.0	67.0
比較例7	重合体7	1.5	極性樹脂9	20	0.66	0.187	52	0.40	0.048	0.072	6.0	15	102	0.0	50.0
比較例8	重合体7	3.0	極性樹脂14	20	0.78	0.158	52	0.10	0.015	0.015	5.8	15	130	45.0	78.0

【0242】

<トナーの摩擦帯電量評価>

摩擦帯電量の測定は、それぞれ二成分現像剤50gを分取し、高温高湿環境下（30、80%RH）で3日間放置し、50ccのポリ容器に入れ、3分間かけて360回振とうを夫々行い、高温高湿環境下（30、80%RH）で3日間放置し、15秒かけて30回振とうと2分30秒かけて300回振とうを夫々行い、図1の装置を用いて測定した。評価は各振とう回数における摩擦帯電量の絶対値を測定し、下記基準によって判断した。結果を表2に示す。

Aランク：300回振とうの摩擦帯電量の絶対値に対し、30回振とうの摩擦帯電量の絶

10

20

30

40

50

対値が 90 % 以上 100 %

B ランク : 300 回振とうの摩擦帯電量の絶対値に対し、30 回振とうの摩擦帯電量の絶対値が 80 % 以上 90 % 未満

C ランク : 300 回振とうの摩擦帯電量の絶対値に対し、30 回振とうの摩擦帯電量の絶対値が 70 % 以上 80 % 未満

D ランク : 300 回振とうの摩擦帯電量の絶対値に対し、30 回振とうの摩擦帯電量の絶対値が 70 % 未満

【0243】

(摩擦帯電量の測定方法)

底に 500 メッシュのスクリーン 3 のある金属製の測定容器 2 に摩擦帯電量を測定しようとする現像剤を約 0.5 g を入れ金属製のフタ 4 をする。このときの測定容器 2 全体の質量を秤り  $W_1$  (g) とする。次に、吸引機 1 (測定容器 2 と接する部分は少なくとも絶縁体) において、吸引口 7 から吸引し風量調節弁 6 を調整して真空計 5 の圧力を 250 mmHg とする。この状態で充分、好ましくは 2 分間吸引を行いトナーを吸引除去する。

【0244】

このときの電位計 9 の電位を  $V$  (ボルト) とする。ここで 8 はコンデンサーであり容量を  $C$  ( $\mu F$ ) とする。吸引後の測定容器全体の質量を秤り  $W_2$  (g) とする。このトナーの摩擦帯電量 ( $mC / kg$ ) は下記式の如く計算される。

$$\text{摩擦帯電量} (mC / kg) = (C \times V) / (W_1 - W_2)$$

【0245】

その結果、本発明に関わる実施例 1 乃至 21、参考例 1 及び 2 では比較例 1 乃至 8 に比べ、高湿下に放置した際に低下した帯電の立上り速度が速いことがわかった。

【0246】

<トナーの耐久性評価>

(I) 図 4 に示す接触一成分現像システムの画像形成装置を用いて評価を行った。現像器に前記トナーを 100 g 充填し、高温高湿環境下 (30 / 80 % RH) にて 10 日間放置した。この際、転写紙も同様に放置した。その後、常湿常湿環境下 (23、60 % RH) に 1 日間放置した後、常温常湿環境下 (23、60 % RH) にて、濃度検知補正をして、印字比率 1 % のチャートにて連続出力を 3000 枚まで実施した。その後、高温高湿環境下 (30 / 80 % RH) にて 10 日間放置した。この際、転写紙も同様に放置した。その後、常湿常湿環境下 (23、60 % RH) に 1 日間放置した後、常温常湿環境下 (23、60 % RH) にて、濃度検知補正をして、印字比率 1 % のチャートにて連続出力を 20 枚 (合計出力枚数としては 3020 枚) まで実施した。

【0247】

総出力枚数が、3020 枚出力後の現像効率、周方向のスジ及びトナー飛散、トナーコート均一性、転写効率、同一ページ内の均一性、転写均一性の確認をした。

【0248】

i) 現像効率を測定する際には、3020 枚出力後、ベタ全域画像 (トナー乗り量 0.55 mg /  $cm^2$ ) を出力中に強制的に本体電源を切り、トナー担持体上の現像前トナーと感光ドラム上に現像されたトナーの単位面積当たりの質量を測定し、下式にて現像効率を算出した。

$$\text{現像効率} (\%) = (\text{感光ドラム上に現像されたトナー量} / \text{トナー担持体上のトナー量}) \times 100$$

【0249】

評価は以下に示す判定 A、B、C、D に準じる。

A : 95 % 以上の現像効率であった。

B : 88 % 以上 95 % 未満の現像効率であった。

C : 80 % 以上 88 % 未満の現像効率であった。

D : 80 % 未満の現像効率であった。

【0250】

i i) 周方向のスジ及びトナー飛散の評価は、ベタ全域画像(トナー乗り量  $0.55 \text{ mg/cm}^2$ )を3020枚出力した後に、現像容器を分解しトナー担持体の表面及び端部を目視して行った。以下に判定基準を示す。

A: 3020枚出力後、トナー破壊や融着によるトナー規制部材とトナー担持体間への異物挟み込みに起因する周方向のスジや、トナー担持体とトナー端部シール間への異物挟み込みに起因するトナー飛散が、全く発生していなかった。

B: 3020枚出力後、トナー担持体とトナー端部シール間への異物挟み込みに起因するトナー飛散が若干見受けられたる。

C: 3020枚出力後、トナー飛散が若干見受けられ、周方向のスジも端部で1乃至4本見受けられたる。

D: 3020枚出力後、トナー飛散が見受けられ、周方向のスジも5本以上見受けられたる。

#### 【0251】

i i i) トナーコート均一性を確認する際には、ハーフトーン全域画像(トナー乗り量  $0.20 \text{ mg/cm}^2$ )を3020枚出力した後に強制的に本体電源を切り、現像された感光ドラム上のドット再現性を確認した。光学顕微鏡で100倍に拡大したものを目視しながら評価を行った。以下に判定基準を示す。

A: 3020枚出力後であっても、ドット再現性に優れていた。

B: 3020枚出力後に、若干の乱れがあった。

C: 3020枚出力後に、乱れが大きかった。

#### 【0252】

i v) 転写効率を測定する際には、ベタ全域画像(トナー乗り量  $0.55 \text{ mg/cm}^2$ )を3020枚出力した後に強制的に本体電源を切り、感光ドラム上の転写前トナーと、転写材に転写されたトナーの単位面積当たりの質量を測定し、以下式にて転写効率を算出した。

転写効率(%) = (転写材に転写されたトナー量 / 感光ドラム上のトナー量) × 100

#### 【0253】

転写効率の評価は以下に示す判定A、B、C、Dに準じる。

A: 90%以上の現像効率であった。

B: 83%以上90%未満の現像効率であった。

C: 75%以上83%未満の現像効率であった。

D: 75%未満の現像効率であった。

#### 【0254】

v) 同一ページ内の画像の均一性を確認する際には、ハーフトーン全域画像(トナー乗り量  $0.20 \text{ mg/cm}^2$ )及びベタ全域画像(トナー乗り量  $0.55 \text{ mg/cm}^2$ )をXerox 4024 ( $75 \text{ g/cm}^2$ )に転写して評価した。以下に判定基準を示す。

A: 3020枚出力後であっても、ハーフトーン及びベタともに同一ページ内の画像の均一性は優れていた。

B: 3020枚出力後に、ハーフトーン画像にて同一ページ内の画像の均一性が若干劣った。

C: 3020枚出力後に、ハーフトーン及びベタともに同一ページ内の画像の均一性が劣った。

#### 【0255】

v i) 転写均一性を確認する際には、トナー乗り量  $0.20 \text{ mg/cm}^2$ のハーフトーン全域画像を、Xerox 4024紙( $75 \text{ g/cm}^2$ )及びFox River Bond紙( $90 \text{ g/cm}^2$ )に転写して評価した。以下に判定基準を示す。

A: 3020枚出力後であっても、Xerox 4024紙及びFox River Bond紙のいずれにおいても良好な転写均一性を示した。

B: 3020枚出力後に、Fox River Bond紙にて、転写均一性が若干劣った。

10

20

30

40

50

た。

C : 3020枚出力後に、Fox River Bond紙にて転写均一性が大きく劣った。

【0256】

(II) 低温定着性 / 高温時巻きつき性の評価

図4に示す接触一成分現像システムの画像形成装置において、現像器に実施例及び比較例記載のトナーを85g充填したものを作り、高温高湿環境下(30、80%RH)で10日間放置し、その後、常温常湿環境下(23、60%RH)に2時間放置した後、10mm×10mmの四角の画像を転写紙全体に均等に9ポイント配置した画像パターンをFox River Bond紙(90/cm<sup>2</sup>)上に形成し、未定着画像を出力した。その際のトナーの載り量は、単色で0.2mg/cm<sup>2</sup>のハーフトーン画像とした。

10

【0257】

温度制御可能であり、オイル塗布機能を有さず、直径40mmの熱ローラと加圧ローラからなるニップ部を通過させて定着を行う外部定着器を用いて、150mm/secの定着速度で、前記未定着画像の定着を行った。尚、このときのローラ材質としては、上部、下部ともに、フッ素系のものを使用し、ニップ幅は6mmとした。

【0258】

また、定着開始の判断は、定着画像(低温オフセットした画像も含む)を50g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけシルボン紙〔Lenz Cleaning Paper “dasper (R)” (Ozu Paper Co. Ltd)〕で擦ることによって行った。そして、擦った後の濃度低下率が20%未満になる温度を「低温定着性」を評価するための温度とした。

20

【0259】

また、高温時巻きつき性については目視で確認した。巻きつき無く通紙できた温度の最大温度を、「高温時巻きつき性」を評価するための温度とした。

【0260】

その結果、本発明に関わる実施例1乃至21、参考例1及び2は比較例1乃至8に比べ、高湿下に放置した際に低下した帯電の立上り速度が速く、更には耐久後の現像効率、周方向のスジ及びトナー飛散、トナーコート均一性、転写効率、同一ページ内の均一性、転写均一性に優れ、低温定着性も達成できることがわかった。

30

【0261】

【表 2】

	摩擦 帯電量 評価	現像 効率	周方向の スジトナー飛散	トナーコート 均一性	高転写 効率	ページ内 均一性	転写 均一性	低温 定着性	高温 巻きつき性
実施例1	A	A	A	A	A	A	A	130℃	210℃
実施例2	B	A	A	A	A	A	A	130℃	210℃
実施例3	B	A	A	A	A	A	A	130℃	210℃
実施例4	A	A	A	A	A	A	A	130℃	210℃
実施例5	A	A	A	A	A	A	A	130℃	210℃
実施例6	A	A	A	A	A	A	A	130℃	210℃
実施例7	A	A	B	A	A	A	A	130℃	210℃
実施例8	A	A	A	A	A	A	A	130℃	210℃
実施例9	A	A	A	A	A	A	A	130℃	210℃
実施例10	A	B	B	A	A	A	A	130℃	210℃
実施例11	A	B	B	A	A	A	A	130℃	210℃
実施例12	B	A	A	A	A	A	A	140℃	210℃
実施例13	A	B	B	A	A	B	B	140℃	210℃
実施例14	B	B	B	A	A	B	B	140℃	210℃
実施例15	A	B	B	A	A	B	B	150℃	220℃
実施例16	A	B	B	A	C	A	B	120℃	190℃
実施例17	B	B	C	A	B	A	B	130℃	210℃
実施例18	B	B	B	A	B	A	B	130℃	210℃
実施例19	A	B	B	A	B	A	B	150℃	220℃
実施例20	B	B	B	A	B	A	B	130℃	210℃
実施例21	A	B	B	A	B	A	B	130℃	210℃
参考例1	B	C	B	B	C	B	B	120℃	190℃
参考例2	B	C	B	B	B	B	B	150℃	220℃
比較例1	D	D	C	C	D	C	C	130℃	210℃
比較例2	D	D	D	C	D	C	C	130℃	210℃
比較例3	C	D	D	C	D	C	C	130℃	210℃
比較例4	C	D	D	C	D	C	C	130℃	210℃
比較例5	C	D	C	C	D	C	C	150℃	220℃
比較例6	D	D	D	C	D	C	C	120℃	180℃
比較例7	D	D	D	C	D	C	C	130℃	210℃
比較例8	D	D	D	C	D	C	C	160℃	220℃

【図面の簡単な説明】

【0262】

【図1】本発明のトナーを用いた現像剤の摩擦帯電量の測定に用いる装置の構成を示す図である。

【図2】トナーのUV光硬化性組成物浸透時における浸透時間 - 浸透膜厚曲線とL、Va、Vbを示す図である。

【図3】電子写真装置の現像部の拡大図である。

【図4】接触一成分現像システムを用いた画像形成装置の構成を示す図である。

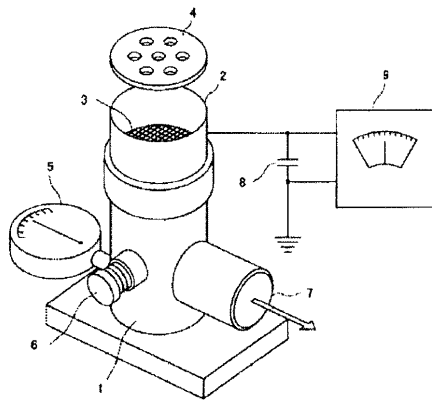
【符号の説明】

【0263】

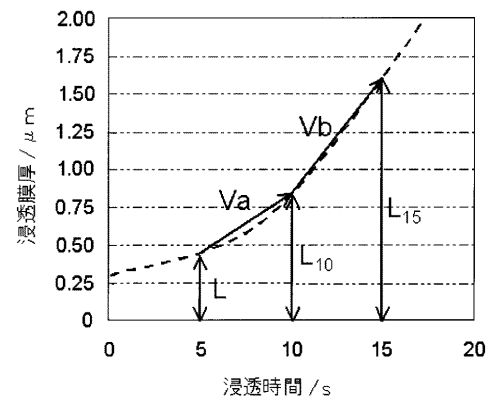
- 1 吸引機
- 2 測定容器

3	スクリーン	
4	フタ	
5	真空計	
6	風量調節弁	
7	吸引口	
8	コンデンサー	
9	電位計	
10	感光ドラム	
11	静電潜像担持体接触帯電部材	
12	電源	10
13	現像ユニット	
14	トナー担持体	
15	トナー供給ローラ	
16	規制部材	
17	非磁性トナー	
23	現像剤容器	
24	規制部材支持板金	
25	トナー搬送部材	
27	バイアス	
101	(101a乃至101d) ドラム型の電子写真感光体(感光ドラム)	20
102	(102a乃至102d) 一次帯電手段	
103	(103a乃至103d) レーザービーム露光手段(スキャナー)	
104	(104a乃至104d) 現像部	
106	(106a乃至106d) クリーニング手段	
108b	給紙ローラ	
108c	レジストローラ	
109a	静電吸着搬送ベルト	
109b	駆動ローラ	
109c	固定ローラ	
109d	テンションローラ	30
109e	固定ローラ	
110	定着器	
110c	排出口ローラ	
113	排出トレイ	
S	転写材(記録媒体)	

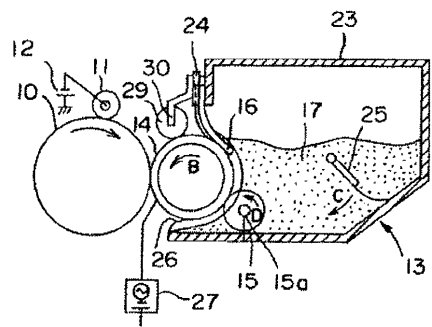
【図 1】



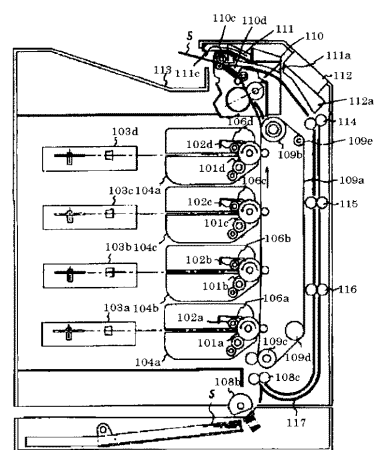
【図 2】



【図 3】



【図 4】





---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-259455(JP,A)  
特開2003-043736(JP,A)  
特開2007-133217(JP,A)  
特開2007-133218(JP,A)  
特開2007-133201(JP,A)  
特開2005-181776(JP,A)  
特開2007-156457(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 G	9 / 0 9 7
G 0 3 G	9 / 0 8
G 0 3 G	9 / 0 8 7