

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/158288 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/097 (2006.01) G03G 9/087 (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01) G03G 9/09 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/057557
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 10 日(10.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-073274 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 渡邊 真司(WATANABE, Masashi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岸本 達人, 外(KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 番 10 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING NEGATIVELY CHARGEABLE TONER AND NEGATIVELY CHARGEABLE TONER

(54) 発明の名称: 負帯電性トナーの製造方法及び負帯電性トナー

(57) Abstract: Provided is a method for efficiently manufacturing negatively chargeable toner in which carbon black, which serves as a colorant, is well dispersed, that has a high chargeability, that exhibits a superior transfer efficiency, that does not result in the occurrence of voids, and that provides an image having a sufficient image density. The present invention provides a method for manufacturing negatively chargeable toner, the method including: a suspending step for suspending a polymerizable monomer composition containing at least a polymerizable monomer, carbon black, a softener, and a charge control agent in an aqueous dispersion medium containing a dispersion stabilizer, thereby obtaining a suspension in which droplets of the polymerizable monomer composition are dispersed; and a step for obtaining colored resin particles by conducting suspension polymerization with the suspension under the presence of a polymerization initiator, the method being characterized in that the polymerizable monomer composition is prepared by mixing together a polymerizable monomer, carbon black, a softener, an aluminum coupling agent, and a charge control agent, the charge control agent being a sulfonic acid group-containing copolymer obtained by copolymerization of a vinyl aromatic hydrocarbon, a (meth)acrylate, and a sulfonic acid group-containing (meth)acrylamide and having a copolymerization content of the monomeric units of the sulfonic acid group-containing (meth)acrylamide in the copolymer in a range of 0.8 to 4.0 mass%.

(57) 要約: 着色剤としてのカーボンブラックが良好に分散しており、帯電性が高く、転写効率に優れ、白抜けの発生がなく、十分な画像濃度を有する画像が得られる負帯電性トナーの効率的な製造方法を提供する。少なくとも重合性単量体、カーボンブラック、軟化剤、及び、帯電制御剤を含有する重合性単量体組成物を、分散安定化剤を含有する水系分散媒体中に懸濁させることにより、重合性単量体組成物の液滴が分散した懸濁液を得る懸濁工程、並びに当該懸濁液を用いて重合開始剤の存在下で懸濁重合を行うことにより着色樹脂粒子を得る工程を含む負帯電性トナーの製造方法であって、前記重合性単量体組成物は、重合性単量体、カーボンブラック、軟化剤、アルミニウムカップリング剤、及びビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリレートとスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドとを共重合して得られ、且つ該共重合体のスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体単位の共重合割合が0.8~4.0質量%であるスルホン酸基含有共重合体である帯電制御剤を混合して調製することを特徴とする、負帯電性トナーの製造方法。

WO 2016/158288 A1

明 細 書

発明の名称： 負帯電性トナーの製造方法及び負帯電性トナー

技術分野

[0001] 本発明は、複写機、ファクシミリ、及びプリンター等の、電子写真法を利用した画像形成装置の現像に用いることができる負帯電性トナーの製造方法及び当該製造方法で得られる負帯電性トナーに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、電子写真法を用いた、複合機、ファクシミリ、及びプリンター等の画像形成装置に対し、カラー化のニーズが高まってきている。カラー印刷では、写真のように高解像度且つ鮮明な色調を再現することが求められることから、それに対応し得るカラートナーが求められている。また、このようなトナーに対しては、温度や湿度などの環境の変化による画質劣化を防止する観点からの環境安定性や、印刷コスト低減の観点からの印字耐久性、消費電力低減の観点からの低温定着性等、様々な印字性能が要求されている。

[0003] 上記要求に応えるためには、良好な転写性とドット再現性を両立できる小粒径で球形のトナーが適しており、その製造方法として、重合法（湿式中での造粒法）が提案されている。従来の粉砕法では、特に小粒径のトナーを製造する場合、収率が低く、粉砕に多くのエネルギーを消費するのに対し、重合法では、収率が高く、粉砕工程が不要なことから消費エネルギーも低く、さらに、球形のトナーを容易に製造することができる。

また、重合法によって着色樹脂粒子を得る場合には、粒子を形成する段階（重合法では液滴形成及び重合を行う段階、一方、粉砕法では粉砕を行う段階）で、従来の粉砕法に比べ、小粒径で球形の着色樹脂粒子を形成でき、さらに粒径分布をよりシャープにできる大きな利点を有している。

[0004] しかしながら、近年、高解像度、高画質に対する要求水準のさらなる高まりに伴い、重合トナーであっても、解決しなければならない問題点が指摘されている。

[0005] 上記のような重合法でトナーを製造する場合、トナー中に着色剤となる顔料を均一に分散させることが困難で、形成される画像濃度が低下するという問題がある。また、この問題への対応として、十分な画像濃度が得られるようにするためにトナー中に添加させる顔料を多くすると、トナー中において顔料が凝集して、トナーの帯電性能が不安定になり、中抜けが発生したり、トナーが飛散する等の問題が生じる。

[0006] 上記問題を解決する方法として、特許文献1には、トナーを湿式造粒法で製造する場合にカップリング剤で予めカップリング処理された顔料を用いると、着色剤の分散性が向上すると共にトナーの帯電性が安定化し、十分な画像濃度を有する画像が得られ、中抜けの発生やトナーの飛散が防止されることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2005-165155号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1を検討したところ、段落[0006]に湿式造粒法の例としては、懸濁重合法、乳化分散法、乳化重合凝集法等が記載されているものの、実施例では、乳化重合凝集法のみでトナーの製造が行われている。ここで、特許文献1に記載の方法を、着色剤としてカーボンブラック（CB）を使用して懸濁重合法で実施した場合には、トナー中のカーボンブラックの分散性が不十分となり、中抜け等が発生する。

懸濁重合法においては、まず、重合性単量体、着色剤、及び必要に応じてその他の添加物を混合して、重合性単量体組成物とし、それを、分散安定化剤を含有する水系分散媒体中に分散する。次に、重合性単量体組成物が分散した水系分散媒体を、高速攪拌機等を用い、高いシェアをかけることにより、重合性単量体組成物の液滴形成を行う。その後、液滴形成された重合性単

量体組成物が分散した水系分散媒体を重合開始剤の存在下において重合し、濾過材による濾過、洗浄、乾燥を経て、着色樹脂粒子を得る。

懸濁重合法では着色剤の分散系が油相であるのに対し、特許文献1に実施例として記載の乳化重合凝集法では水相であるという違いがカーボンブラックの分散性に大きく影響することがこの問題の一因であると考えられる。

また、一般的に着色剤としてカーボンブラックを用いるとトナーの電気抵抗が低下するため、高帯電性の帯電制御剤を用いる必要があるが、高帯電性の帯電制御剤を用いて負帯電性トナーを得る場合にはカーボンブラックが凝集しやすくなってしまうことにも原因があると考えられる。

[0009] 本発明の課題は、上記問題を解決し、着色剤としてのカーボンブラックが良好に分散しており、帯電性が高く、転写効率に優れ、白抜けの発生がなく、十分な画像濃度を有する画像が得られる負帯電性トナーの効率的な製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討を行った結果、重合性単量体組成物を、重合性単量体、カーボンブラック、軟化剤、アルミニウムカップリング剤、及びスルホン酸共重合単位が特定範囲にある共重合体の帯電制御剤を混合して調製することで、上記の問題を解決できることを見出した。

[0011] 即ち、本発明によれば、少なくとも重合性単量体、カーボンブラック、軟化剤、及び、帯電制御剤を含有する重合性単量体組成物を、分散安定化剤を含有する水系分散媒体中に懸濁させることにより、重合性単量体組成物の液滴が分散した懸濁液を得る懸濁工程、並びに当該懸濁液を用いて重合開始剤の存在下で懸濁重合を行うことにより着色樹脂粒子を得る工程を含む負帯電性トナーの製造方法であって、前記重合性単量体組成物は、重合性単量体、カーボンブラック、軟化剤、アルミニウムカップリング剤、及びビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリレートとスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドとを共重合して得られ、且つ該共重合体のスルホン酸基含有（メタ）ア

クリルアミド単量体単位の共重合割合が0.8～4.0質量%であるスルホン酸基含有共重合体である帯電制御剤を混合して調製することを特徴とする、負帯電性トナーの製造方法が提供される。

[0012] 本発明の負帯電性トナーの製造方法において前記重合性単量体組成物は、前記軟化剤を重合性単量体100質量部に対して1～25質量部含有することが好ましい。

本発明の負帯電性トナーの製造方法において前記帯電制御剤の重量平均分子量が5,000～30,000であることが好ましい。

本発明の負帯電性トナーの製造方法において前記重合性単量体組成物は、前記帯電制御剤を重合性単量体100質量部に対して0.1～8.0質量部含有することが好ましい。

また、本発明によれば、上記本発明の負帯電性トナーの製造方法により得られることを特徴とする負帯電性トナーが提供される。

発明の効果

[0013] 上記の如き本発明の製造方法によれば、重合性単量体組成物を重合性単量体、カーボンブラック、軟化剤、アルミニウムカップリング剤、及びスルホン酸共重合単位が特定範囲にある共重合体の帯電制御剤を混合して調製することにより、着色剤としてのカーボンブラックが良好に分散しており、帯電性が高く、転写効率に優れ、白抜けの発生がなく、十分な画像濃度を有する画像が得られる負帯電性トナーの効率的な製造方法が提供される。

また、上記の如き本発明の製造方法によって得られる、着色剤としてのカーボンブラックが良好に分散しており、帯電性が高く、転写効率に優れ、白抜けの発生がなく、十分な画像濃度を有する画像が得られる負帯電性トナーが提供される。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の負帯電性トナーの製造方法は、少なくとも重合性単量体、カーボンブラック、軟化剤、及び帯電制御剤を含有する重合性単量体組成物を、分散安定化剤を含有する水系分散媒体中に懸濁させることにより、重合性単量

体組成物の液滴が分散した懸濁液を得る懸濁工程、並びに当該懸濁液を用いて重合開始剤の存在下で懸濁重合を行うことにより着色樹脂粒子を得る工程を含む負帯電性トナーの製造方法であって、前記重合性単量体組成物は、重合性単量体、カーボンブラック、軟化剤、アルミニウムカップリング剤、及びビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリレートとスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドとを共重合して得られ、且つ該共重合体のスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド単量体単位の共重合割合が0.8～4.0質量%であるスルホン酸基含有共重合体である帯電制御剤を混合して調製することを特徴とする。

[0015] 本発明の負帯電性トナーは、上記本発明の製造方法により得られることを特徴とする。

[0016] 本発明において、「（メタ）アクリレート」との表現は、アクリレート及びメタクリレートの両方を総称するものとする。また、本発明において、「（メタ）アクリルアミド」との表現は、アクリルアミド及びメタクリルアミドの両方を総称するものとする。

[0017] 以下、本発明の負帯電性トナー（以下、単に「トナー」と称することがある。）の製造方法について説明する。

本発明のトナーの製造方法は、少なくとも重合性単量体、カーボンブラック、軟化剤、及び帯電制御剤を含有する重合性単量体組成物を、分散安定化剤を含有する水系分散媒体中に懸濁させることにより、重合性単量体組成物の液滴が分散した懸濁液を得る懸濁工程、並びに当該懸濁液を用いて重合開始剤の存在下で懸濁重合を行うことにより着色樹脂粒子を得る工程を含む。

以下、本発明の製造方法に含まれる重合性単量体組成物の液滴が分散した懸濁液を得る懸濁工程、本発明の製造方法に含まれる当該懸濁液を用いて重合開始剤の存在下で懸濁重合を行うことにより着色樹脂粒子を得る工程、当該着色樹脂粒子を用いたトナーの製造工程及び本発明の製造方法により得られるトナーについて、順に説明する。

[0018] 1. 懸濁工程

本発明の製造方法で用いられる懸濁液は、以下に示すプロセスにより製造される。

[0019] (1) 重合性単量体組成物の調製

重合性単量体、カーボンブラック、軟化剤、アルミニウムカップリング剤、及び帯電制御剤さらに必要に応じて添加される分子量調整剤等のその他の添加物を混合し、重合性単量体組成物の調製を行う。重合性単量体組成物を調製する際の混合には、例えば、メディア式分散機を用いて行う。

[0020] 本発明において重合性単量体とは、重合可能な官能基を有するモノマーのことをいい、重合性単量体が重合して結着樹脂となる。重合性単量体の主成分として、モノビニル単量体を使用することが好ましい。モノビニル単量体としては、例えば、スチレン；ビニルトルエン、及び α -メチルスチレン等のスチレン誘導体；アクリル酸、及びメタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、及びアクリル酸ジメチルアミノエチル等のアクリル酸エステル；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、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、及びメタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル；アクリロニトリル、及びメタクリロニトリル等のニトリル化合物；アクリルアミド、及びメタクリルアミド等のアミド化合物；エチレン、プロピレン、及びブチレン等のオレフィン；が挙げられる。これらのモノビニル単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。これらのうち、モノビニル単量体として、スチレン、スチレン誘導体、及びアクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステルが、好適に用いられる。

[0021] ホットオフセット改善及び耐熱保存性改善のために、モノビニル単量体とともに、任意の架橋性の重合性単量体を用いることが好ましい。架橋性の重合性単量体とは、2つ以上の重合可能な官能基を持つモノマーのことをいう。架橋性の重合性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコ

ールジメタクリレート、及びジエチレングリコールジメタクリレート等の2個以上の水酸基を持つアルコールに炭素－炭素二重結合を有するカルボン酸が2つ以上エステル結合したエステル化合物；N，N－ジビニルアニリン、及びジビニルエーテル等の、その他のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物；等を挙げることができる。これらの架橋性の重合性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明の製造方法では、架橋性の重合性単量体を、モノビニル単量体100質量部に対して、通常、0.1～5質量部、好ましくは0.3～2質量部の割合で用いることが望ましい。

[0022] また、さらに、重合性単量体の一部として、マクロモノマーを用いると、得られるトナーの保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素－炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000～30,000の反応性の、オリゴマー又はポリマーである。マクロモノマーは、モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度（以下、「T_g」と称することがある。）よりも、高いT_gを有する重合体を与えるものが好ましい。

マクロモノマーは、モノビニル単量体100質量部に対して、好ましくは0.03～5質量部、さらに好ましくは0.05～1質量部用いる。

[0023] 本発明の製造方法では、着色剤としてカーボンブラックを用いる。

上述のように、着色剤としてカーボンブラックを用いるとトナーの電気抵抗が低下することから、印字濃度が低下してしまう。印字濃度を上げるためにカーボンブラックの添加量を増やす対応が考えられるが、添加量を増やすと得られるトナーの帯電量が低下するという問題が生じる。帯電量を上げるために、高帯電性の帯電制御剤を用いる対応が考えられるが、高帯電性の帯電制御剤を用いて負帯電性トナーを得る場合にはカーボンブラックが凝集するという問題が生じる。このような問題があるため、従来技術の製造方法では、多くの要求に対してバランス良く高い水準を満たすトナーを製造するこ

とは難しかった。

本発明においては、重合性単量体組成物中のカーボンブラックの含有量は、重合性単量体 100 質量部に対して 1～10 質量部であることが好ましい。カーボンブラックの含有量が、重合性単量体 100 質量部に対して 1 質量部未満であると、製造後の黒トナーの印字濃度が低下するおそれがあり、10 質量部を超えると、製造後の黒トナーの電気抵抗が低下するおそれがある。

重合性単量体組成物中のカーボンブラックの含有量は、重合性単量体 100 質量部に対して、4～9.5 質量部であることがより好ましく、6～9 質量部であることがさらに好ましい。

[0024] 本発明の製造方法で使用するカーボンブラックの個数平均一次粒子径は、10～100 nm であることが好ましい。カーボンブラックの個数平均一次粒子径が 10 nm 未満であると、製造後の黒トナーの分散性が低下するおそれがあり、100 nm を超えると、製造後の黒トナーの発色性が低下するおそれがある。

本発明の製造方法で使用するカーボンブラックの個数平均一次粒子径は、15～90 nm であることがより好ましく、20～70 nm であることがさらに好ましい。

カーボンブラックの個数平均一次粒子径は、例えば、粒度分析計（島津製作所製、商品名「SALD」）を用いて測定することができる。

[0025] 本発明の製造方法で使用するカーボンブラックのDBP吸油量は、10～100 cm³/100 g であることが好ましい。カーボンブラックのDBP吸油量が 10 cm³/100 g 未満であると、製造後の黒トナーの分散性が低下するおそれがあり、100 cm³/100 g を超えると、製造後の黒トナーの電気抵抗が低下するおそれがある。

本発明の製造方法で使用するカーボンブラックのDBP吸油量は、20～90 cm³/100 g であることがより好ましく、30～80 cm³/100 g であることがさらに好ましい。

カーボンブラックのDBP吸油量は、JIS K6221に基づいて測定することができる。

[0026] カーボンブラックは、市販のものをを用いることもできる。

上記個数平均一次粒子径及びDBP吸油量の条件に適合するカーボンブラックとしては、例えば、カーボンブラック（三菱化学株式会社製、製品名：#25B、個数平均一次粒子径 40 nm、DBP吸油量 $64 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ ）、カーボンブラック（三菱化学株式会社製、製品名：#44B、個数平均一次粒子径 24 nm、DBP吸油量 $78 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ ）、カーボンブラック（キャボット社製、商品名リーガル99R；pH9、個数平均一次粒子径 38 nm、DBP吸油量 $65 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ ）、カーボンブラック（三菱化学株式会社製、#45；pH8、個数平均一次粒子径 24 nm、DBP吸油量 $53 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ ）、カーボンブラック（デグサ社製、商品名プリンテックスG；pH9、個数平均一次粒子径 51 nm、DBP吸油量 $96 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ ）、カーボンブラック（キャボット社製、商品名モナーク120；pH8、個数平均一次粒子径 75 nm、DBP吸油量 $72 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ ）、カーボンブラック（三菱化学株式会社製、商品名#5；pH8、個数平均一次粒子径 85 nm、DBP吸油量 $71 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ ）、カーボンブラック（三菱化学株式会社製、商品名#2300；pH8、個数平均一次粒子径 15 nm、DBP吸油量 $65 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ ）等が挙げられる。

これらのカーボンブラックは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。

[0027] 本発明の製造方法において重合性単量体組成物には、軟化剤を混合する。本発明において軟化剤とは低温定着性を高める添加剤をいう。本発明においては、軟化剤として、エステルワックス及び／又は炭化水素系ワックスを含有することが好ましい。これらのワックスを軟化剤として使用することにより、低温定着性と耐熱保存性とのバランスを好適にすることができる。

[0028] 本発明において軟化剤として好適に用いられるエステルワックスは、多官

能エステルワックスがより好適であり、例えば、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールテトラステアレート等のペンタエリスリトールエステル化合物；ヘキサグリセリンテトラベヘネートテトラパルミテート、ヘキサグリセリンオクタベヘネート、ペンタグリセリンヘプタベヘネート、テトラグリセリンヘキサベヘネート、トリグリセリンペンタベヘネート、ジグリセリンテトラベヘネート、グリセリントリベヘネート等のグリセリンエステル化合物；ジペンタエリスリトールヘキサミリステート、ジペンタエリスリトールヘキサパルミテート等のジペンタエリスリトールエステル化合物；等が挙げられる。

[0029] エステルワックスは、重合性単量体 100 質量部に対して、好ましくは 2 ～ 10 質量部用いられ、より好ましくは 2 ～ 7 質量部用いられる。

エステルワックスの融点は、通常、50 ～ 90℃、好ましくは 60 ～ 85℃、より好ましくは 65 ～ 75℃である。

炭化水素系ワックスは、重合性単量体 100 質量部に対して、好ましくは 0.5 ～ 8 質量部用いられ、より好ましくは 1 ～ 5 質量部用いられる。

炭化水素系ワックスの融点は、通常、40 ～ 100℃、好ましくは 50 ～ 80℃、より好ましくは 60 ～ 75℃である。

[0030] 上記軟化剤の他にも、例えば、ホホバ等の天然ワックス；オゾケライト等の鉱物系ワックス；等を用いることができる。

軟化剤は、上述した 1 種又は 2 種以上のワックスを組み合わせ用いることが好ましい。

上記軟化剤の総含有量は、重合性単量体 100 質量部に対して、好ましくは 1 ～ 25 質量部であり、より好ましくは 1 ～ 20 質量部である。

[0031] 本発明の製造方法では重合性単量体組成物に混合する帯電制御剤として、ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリレートとスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドとを共重合して得られるスルホン酸基含有共重合体を使用する。このスルホン酸基含有共重合体は、帯電制御樹脂ということがある。スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドを共重合することにより、共重合体

中にスルホン酸基を含有させ、それによって、該スルホン酸基含有共重合体を負帯電性の帯電制御剤として使用することができる。スルホン酸基含有共重合体中のスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド単量体単位の共重合割合は、0.8～4.0質量%の範囲内にあることが必要であり、好ましくは1.0～3.5質量%の範囲内であり、更に好ましくは1.5～3.0質量%の範囲内である。スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドの共重合割合が0.8質量%未満では、負帯電性の付与効果が小さく、逆に、4.0質量%を越えると、重合時の重合性単量体組成物の液滴の分散安定性が低下して、均一な粒径の重合トナーを得ることができない。また、スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドの共重合割合が過小でも過大でも、画質の環境安定性が悪くなる。

なお、本発明においてスルホン酸基とは、その塩（スルホン酸塩基）も含む。

[0032] スルホン酸基含有共重合体中のスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド単量体単位の共重合割合（質量%）は、スルホン酸基含有共重合体を合成して使用する場合には、いわゆる仕込み量割合、すなわち、使用したスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドの質量を、ビニル芳香族炭化水素、（メタ）アクリレート及びスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドの総質量により除した値とすることができる。

また、既製のスルホン酸基含有共重合体を使用する場合に仕込み量の組成が不明な場合には、例えば、蛍光X線分析（XRF）等による元素分析によって、スルホン酸基含有共重合体中の硫黄含有量を測定し、その結果からスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド単量体単位の共重合割合（質量%）算出することができる。

[0033] ビニル芳香族炭化水素を共重合させることにより、スルホン酸基含有共重合体を安定して得ることができる。ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリレートとの共重合割合を調整することにより、スルホン酸基含有共重合体のガラス転移温度（T_g）を所望の範囲に制御することができ、それによって

、耐熱保存性を損なうことなく、定着温度を比較的低くすることができる。
また、ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリレートとを組み合わせ使用することにより、スルホン酸基含有共重合体と重合トナーの重合体成分との相溶性を向上させることができ、帯電性その他の諸特性が均質な重合トナーとすることができる。ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリレートとの共重合割合（質量基準）は、通常、99：1～50：50、好ましくは95：5～70：30である。

[0034] 本発明の製造方法で使用するスルホン酸基含有共重合体の重量平均分子量（Mw）は、テトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定されるポリスチレン換算値で、5,000～30,000の範囲内であることが好ましく、より好ましくは8,000～25,000、さらに好ましくは10,000～20,000の範囲内である。スルホン酸基含有共重合体の重量平均分子量が大きすぎると、重合時に重合性単量体組成物の液滴の大きさが不均一になり、均一な粒径の重合トナーを得ることが困難で、ひいては、流動性や耐熱保存性が低下傾向を示し、画質の環境依存性や耐久性も悪くなり、さらに、定着温度を低くすることが困難となる。スルホン酸基含有共重合体の重量平均分子量が小さすぎると、得られる重合トナーの流動性が不十分となり、耐熱保存性も低下し、さらには、画質の環境依存性や耐久性も悪くなる傾向を示す。

以下に、本発明で使用するスルホン酸基含有共重合体の原料及び製造方法について詳述する。

[0035] スルホン酸基含有共重合体の製造に使用するビニル芳香族炭化水素は、芳香族炭化水素にビニル基が結合した構造を有する化合物（単量体）であり、具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2-プロピルスチレン、3-プロピルスチレン、4-プロピルスチレン、2-イソプロピルスチレン、3-イソプロピルスチレン、4-イソプロピルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロ

スチレン、4-クロロスチレン、2-メチル- α -メチルスチレン、3-メチル- α -メチルスチレン、4-メチル- α -メチルスチレン、2-エチル- α -メチルスチレン、3-エチル- α -メチルスチレン、4-エチル- α -メチルスチレン、2-プロピル- α -メチルスチレン、3-プロピル- α -メチルスチレン、4-プロピル- α -メチルスチレン、2-イソプロピル- α -メチルスチレン、3-イソプロピル- α -メチルスチレン、4-イソプロピル- α -メチルスチレン、2-クロロ- α -メチルスチレン、3-クロロ- α -メチルスチレン、4-クロロ- α -メチルスチレン、2, 3-ジメチルスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 6-ジメチルスチレン、2, 3-ジエチルスチレン、3, 4-ジエチルスチレン、2, 4-ジエチルスチレン、2, 6-ジエチルスチレン、2-メチル-3-エチルスチレン、2-メチル-4-エチルスチレン、2-クロロ-4-メチルスチレン、2, 3-ジメチル- α -メチルスチレン、3, 4-ジメチル- α -メチルスチレン、2, 4-ジメチル- α -メチルスチレン、2, 6-ジメチル- α -メチルスチレン、2, 3-ジエチル- α -メチルスチレン、3, 4-ジエチル- α -メチルスチレン、2, 4-ジエチル- α -メチルスチレン、2, 6-ジエチル- α -メチルスチレン、2-エチル-3-メチル- α -メチルスチレン、2-メチル-4-プロピル- α -メチルスチレン、2-クロロ-4-エチル- α -メチルスチレンなどが挙げられる。これらのビニル芳香族炭化水素は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0036] スルホン酸基含有共重合体の製造に使用する（メタ）アクリレートは、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであり、具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸エステル類；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、メタクリル酸イソプロピル、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-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ラウリルなどのメタクリル酸エステル類；などの化合物が挙げられる。これらの（メタ）アクリレートは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0037] スルホン酸基含有共重合体の製造に使用するスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドとしては、例えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ブタンズルホン酸、2-アクリルアミド-n-ヘキサンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-オクタンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ドデカンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-テトラデカンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2, 2, 4-トリメチルペンタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルフェニルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(4-クロロフェニル)プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-カルボキシメチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(2-ピリジン)プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-1-メチルプロパンスルホン酸、3-アクリルアミド-3-メチルブタンズルホン酸、2-メタクリルアミド-n-デカンスルホン酸、4-メタクリルアミドベンゼンスルホン酸などを挙げることができる。これらのスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0038] 本発明の製造方法で使用するスルホン酸基含有共重合体は、各単量体成分を、乳化重合、分散重合、懸濁重合、溶液重合などの任意の重合法により、共重合することにより得ることができる。これらの重合法の中でも、共重合割合及び重量平均分子量の調整が容易である点で、溶液重合法が好ましい。スルホン酸基含有共重合体の製造に用いられる重合開始剤としては、2, 2

’-アゾビスイソブチロニトリル、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(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2’-アゾビスイソブチレート、4, 4’-アゾビス(4-シアノペンタノイック酸)、4, 4’-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2’-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩基酸、2, 2’-アゾビス-2-メチル-N-1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシジエチルプロピオンアミド、1, 1’-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)などのアゾ化合物；2, 2’-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2’-アゾビス(N, N’-ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2’-アゾビス(N, N’-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライドなどのジアミン化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレートなどの過酸化物；を挙げることができる。

[0039] 重合開始剤の使用量は、目的とする重量平均分子量に合わせて任意に選択することができるが、単量体全量100質量部に対して、通常、0.01～10質量部、好ましくは0.1～5質量部である。溶液重合では、アルカリ金属、ブチルリチウム、アルカリ金属とナフタレンの反応物等のアニオン重合開始剤を用いることもできる。

[0040] 溶液重合等で用いる溶剤や分散剤は、適宜選択することができる。具体的に、炭化水素化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系化合物；*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ノナン、デカン、デカリン、ドデカンなどの飽和炭化水素系有機化合物；が挙げられる。含酸素系有機化合物としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、第二ブチルアルコール、アミ

ルアルコール、イソアミルアルコール、メチルイソブチルカルビノール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリンなどのヒドロキシル基を有する化合物；プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、イソブチルエーテル、n-アミルエーテル、イソアミルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソブチルエーテル、メチルn-アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチルn-アミルエーテル、エチルイソアミルエーテルなどの脂肪族飽和系エーテル類；アリルエーテル、エチルアリルエーテルなどの脂肪族不飽和系エーテル類；アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテルなどの芳香族エーテル類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのエチレングリコール類；ギ酸、酢酸、無水酢酸、酪酸などの有機酸類；ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸第二ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ブチルシクロヘキシル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸アミル、酪酸ブチル、炭酸ジエチル、シュウ酸ジエチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、リン酸トリエチルなどの有機酸エステル類；メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノンなどのケトン類；1,4-ジオキサン、イソホロン、フルフラールなどのその他の含酸素有機化合物などが挙げられる。

[0041] 重合温度及び重合時間は、重合法や使用する重合開始剤の種類などにより任意に選択できるが、通常、約50～200℃であり、重合時間は、0.5～20時間程度である。重合に際しては、通常知られている添加剤、例えば、アミンなどの重合助剤を併用することもできる。重合後の系からスルホン酸基含有共重合体を回収する方法は、貧溶剤を加えて共重合体を沈殿させる方法、スチームで溶剤を除去する方法、減圧で溶剤を除去する方法、加熱溶解で溶剤を除去する方法、凍結乾燥する方法、高濃度で重合しそのままトナー重合系に添加する方法等が用いられる。

[0042] 本発明の製造方法では重合性単量体組成物に混合する帯電制御剤は、重合性単量体（好適にはモノビニル単量体）100質量部に対して、通常0.1～8.0質量部であり、好ましくは0.2～5.0質量部であり、更に好ましくは0.3～3.0質量部である。帯電制御剤が0.1質量部より少ないと帯電が不十分となりカブリが発生する場合があります、逆に8.0質量部より多いと低温低湿環境下でカブリが発生する場合がある。

[0043] 重合して結着樹脂となる重合性単量体を重合する際に、その他の添加物として、分子量調整剤を用いることが好ましい。

分子量調整剤としては、一般にトナー用の分子量調整剤として用いられているものであれば、特に限定されず、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、及び2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、N, N'-ジメチル-N, N'-ジフェニルチウラムジスルフィド、N, N'-ジオクタデシル-N, N'-ジイソプロピルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類；等が挙げられる。これらの分子量調整剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

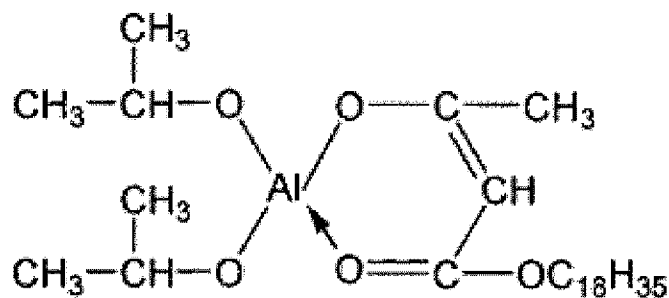
本発明では、分子量調整剤を、モノビニル単量体100質量部に対して、通常0.01～10質量部、好ましくは0.1～5質量部の割合で用いるこ

とが望ましい。

[0044] 本発明の製造方法においては、水系分散媒体中での液滴形成に先立って重合性単量体組成物にアルミニウムカップリング剤を単独で添加して混合することによって、重合性単量体組成物中でのカーボンブラックの凝集を防止することができる。また、着色剤に対してカップリング処理という前処理が必要なくなることから、効率的に負帯電性のトナーを製造することが可能となる。

本発明の製造方法で使用するアルミニウムカップリング剤としては、当該分野において一般に使用されているものを使用することができ、例えば、アルミニウムアルコレート、アルミニウムキレート、環状アルミニウムオリゴマー等を使用することができ、特に、次式の構造をもつ味の素ファインテクノ株式会社製「プレニアクトAL-M」に代表されるアセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等の、アルミニウムアルコレートが好適に用いられる。

[0045] [化1]



[0046] 本発明の製造方法においては、重合性単量体組成物に混合するアルミニウムカップリング剤は、好ましくは重合性単量体100質量部に対して0.01～1.0質量部、より好ましくは0.05～0.8質量部の割合とする。また、重合性単量体組成物に混合するアルミニウムカップリング剤は、好ましくはカーボンブラック100質量部に対して0.5～10質量部、より好ましくは1～5質量部の割合とする。

該アルミニウムカップリング剤の割合が上記範囲よりも小さいと、カーボンブラックの凝集防止効果が十分得られない。

一方、該アルミニウムカップリング剤の割合が上記範囲よりも大きいと、重合工程において重合性単量体組成物の液滴が凝集しやすくなり、粗大な着色樹脂粒子が増加する。

[0047] (2) 懸濁液を得る懸濁工程（液滴形成工程）

本発明では、少なくとも重合性単量体、カーボンブラック、軟化剤、及び帯電制御剤を含有する重合性単量体組成物を、分散安定化剤を含む水系分散媒体中に分散させ、重合開始剤を添加した後、重合性単量体組成物の液滴形成を行う。液滴形成の方法は特に限定されないが、例えば、（インライン型）乳化分散機（大平洋機工社製、商品名：マイルダー）、高速乳化分散機（プライミクス社製、商品名：T. K. ホモミクサー MARK II型）等の強攪拌が可能な装置を用いて行う。

[0048] 重合開始剤としては、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス（4-シアノバレリック酸）、2, 2'-アゾビス（2-メチルーN-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシジエチルアセテート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルブタノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、及び*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物；等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中で、残留重合性単量体を少なくすることができ、印字耐久性も優れることから、有機過酸化物を用いるのが好ましい。

[0049] 有機過酸化物の中でも、開始剤効率がよく、残留する重合性単量体も少なくすることができることから、パーオキシエステルが好ましく、非芳香族パーオキシエステルすなわち芳香環を有しないパーオキシエステルがより好ま

しい。

[0050] 重合開始剤は、前記のように、重合性単量体組成物が水系分散媒体中へ分散された後、液滴形成前に添加されても良いが、水系分散媒体中へ分散される前の重合性単量体組成物へ添加されても良い。

[0051] 重合性単量体組成物の重合に用いられる、重合開始剤の添加量は、重合性単量体 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 20 質量部であり、さらに好ましくは 0.3 ~ 15 質量部であり、特に好ましくは 1 ~ 10 質量部である。

[0052] 本発明において、水系分散媒体は、水を主成分とする媒体のことを言う。

[0053] 本発明の製造方法において、水系分散媒体には、分散安定化剤を含有させることが好ましい。分散安定化剤としては、例えば、硫酸バリウム、及び硫酸カルシウム等の硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、及び炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩；酸化アルミニウム、及び酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水酸化第二鉄等の金属水酸化物；等の無機化合物や、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、及びゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤；ノニオン性界面活性剤；両性界面活性剤；等の有機化合物が挙げられる。上記分散安定化剤は 1 種又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0054] 上記分散安定化剤の中でも、無機化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドが好ましい。無機化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることにより、着色樹脂粒子の粒径分布を狭くすることができ、また、洗浄後の分散安定化剤残存量を少なくできるため、得られるトナーが画像を鮮明に再現することができ、且つ環境安定性に優れたものとなる。

[0055] 2. 着色樹脂粒子を得る工程

(1) 懸濁重合工程

本発明の製造方法においては、上記 1. のようにして、液滴形成を行い得られた懸濁液である水系分散媒体を加熱し、重合を開始し、着色樹脂粒子の

水分散液を形成する。

重合性単量体組成物の重合温度は、好ましくは50℃以上であり、更に好ましくは60～95℃である。また、重合の反応時間は好ましくは1～20時間であり、更に好ましくは2～15時間である。

[0056] 着色樹脂粒子は、そのまま、又は外添剤を添加して重合トナーとして用いてもよいが、この着色樹脂粒子をコア層とし、その外側にコア層と異なるシェル層を作ることによって得られる、所謂コアシェル型（又は、「カプセル型」ともいう）の着色樹脂粒子とすることが好ましい。コアシェル型の着色樹脂粒子は、低軟化点を有する物質よりなるコア層を、それより高い軟化点を有する物質で被覆することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができる。

[0057] 上述した、上記着色樹脂粒子を用いて、コアシェル型の着色樹脂粒子を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法によって製造することができる。in situ重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

[0058] in situ重合法によるコアシェル型の着色樹脂粒子の製造法を以下に説明する。

着色樹脂粒子が分散している水系分散媒体中に、シェル層を形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル型の着色樹脂粒子を得ることができる。

[0059] シェル用重合性単量体としては、前述の重合性単量体と同様なものが使用できる。その中でも、スチレン、アクリロニトリル、及びメチルメタクリレート等の、T_gが80℃を超える重合体を得られる単量体を、単独であるいは2種以上組み合わせて使用することが好ましい。

[0060] シェル用重合性単量体の重合に用いる重合開始剤としては、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウム等の過硫酸金属塩；2, 2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、及び2, 2'-アゾビス-（2-メチル-N-（1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）2-

ヒドロキシエチル) プロピオンアミド) 等のアゾ系開始剤; 等の水溶性重合開始剤を挙げることができる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。重合開始剤の量は、シェル用重合性単量体100質量部に対して、好ましくは、0.1~30質量部、より好ましくは1~25質量部である。

[0061] シェル層の重合温度は、好ましくは50℃以上であり、更に好ましくは60~95℃である。また、重合の反応時間は好ましくは1~20時間であり、更に好ましくは2~15時間である。

[0062] (2) 洗浄、ろ過、脱水、及び乾燥工程

重合により得られた着色樹脂粒子の水分散液は、重合終了後に、常法に従い、ろ過、分散安定化剤の除去を行う洗浄、脱水、及び乾燥の操作が、必要に応じて数回繰り返されることが好ましい。

[0063] 上記の洗浄の方法としては、分散安定化剤として無機化合物を使用した場合、着色樹脂粒子の水分散液への酸、又はアルカリの添加により、分散安定化剤を水に溶解し除去することが好ましい。分散安定化剤として、難水溶性の無機水酸化物のコロイドを使用した場合、酸を添加して、着色樹脂粒子水分散液のpHを6.5以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、及び硝酸等の無機酸、並びに蟻酸、及び酢酸等の有機酸を用いることができるが、除去効率の大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

[0064] 脱水、ろ過の方法は、種々の公知の方法等を用いることができ、特に限定されない。例えば、遠心ろ過法、真空ろ過法、加圧ろ過法等を挙げることができる。また、乾燥の方法も、特に限定されず、種々の方法が使用できる。

[0065] 3. 得られた着色樹脂粒子

上記懸濁重合法により、着色樹脂粒子が得られる。

以下、トナーを構成する着色樹脂粒子について述べる。なお、以下で述べる着色樹脂粒子は、コアシェル型のものとそうでないもの両方を含む。

[0066] 着色樹脂粒子の体積平均粒径(D_v)は、好ましくは4~12 μm であり

、より好ましくは $5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。 D_v が $4 \mu\text{m}$ 未満である場合には、トナーの流動性が低下し、転写性が悪化したり、画像濃度が低下したりする場合がある。 D_v が $12 \mu\text{m}$ を超える場合には、画像の解像度が低下する場合がある。

[0067] また、着色樹脂粒子は、その体積平均粒径 (D_v) と個数平均粒径 (D_n) との比 (D_v/D_n) が、好ましくは $1.0 \sim 1.3$ であり、更に好ましくは $1.0 \sim 1.2$ である。 D_v/D_n が 1.3 を超える場合には、転写性、画像濃度及び解像度の低下が起こる場合がある。着色樹脂粒子の体積平均粒径、及び個数平均粒径は、例えば、粒度分析計（ベックマン・コールター製、商品名：マルチサイザー）等を用いて測定することができる。

このように本発明においては、重合法により製造しても粒径分布が狭い負帯電性トナーが得られる。

[0068] 本発明の着色樹脂粒子の平均円形度は、画像再現性の観点から、 $0.96 \sim 1.00$ であることが好ましく、 $0.97 \sim 1.00$ であることがより好ましく、 $0.98 \sim 1.00$ であることがさらに好ましい。

上記着色樹脂粒子の平均円形度が 0.96 未満の場合、印字の細線再現性が悪くなるおそれがある。

[0069] 本発明において、円形度は、粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長を、粒子の投影像の周囲長で除した値として定義される。また、本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、着色樹脂粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、平均円形度は着色樹脂粒子が完全な球形の場合に 1 を示し、着色樹脂粒子の表面形状が複雑になるほど小さな値となる。

[0070] 4. 着色樹脂粒子からトナーを製造する工程

本発明の製造方法においては、上記着色樹脂粒子をそのままトナーとすることもできるが、外添剤と共に混合攪拌して外添処理を行うことにより、着色樹脂粒子の表面に、外添剤を付着させて1成分トナー（現像剤）とすることが好ましい。なお、1成分トナーは、さらにキャリア粒子と共に混合攪拌

して2成分現像剤としてもよい。

[0071] 外添処理を行う攪拌機は、着色樹脂粒子の表面に外添剤を付着させることができる攪拌装置であれば特に限定されず、例えば、FMミキサー（：商品名、日本コークス工業社製）、スーパーミキサー（：商品名、川田製作所社製）、Qミキサー（：商品名、日本コークス工業社製）、メカノフュージョンシステム（：商品名、ホソカワミクロン社製）、及びメカノミル（：商品名、岡田精工社製）等の混合攪拌が可能な攪拌機を用いて外添処理を行うことができる。

[0072] 外添剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム、及び／又は酸化セリウム等からなる無機微粒子；ポリメタクリル酸メチル樹脂、シリコーン樹脂、及び／又はメラミン樹脂等からなる有機微粒子；等が挙げられる。これらの中でも、無機微粒子が好ましく、無機微粒子の中でも、シリカ、及び／又は酸化チタンが好ましく、特にシリカからなる微粒子が好適である。

なお、これらの外添剤は、それぞれ単独で用いることもできるが、2種以上を併用して用いることができる。中でも粒径の異なる2種以上のシリカを併用することが好ましい。

[0073] 本発明では、外添剤を、着色樹脂粒子100質量部に対して、通常、0.05～6質量部、好ましくは0.2～5質量部の割合で用いることが望ましい。外添剤の添加量が0.05質量部未満の場合には転写残が発生することがある。外添剤の添加量が6質量部を超える場合にはカブリが発生することがある。

[0074] 5. 本発明の製造方法により得られるトナー

上記工程を経て得られるトナーは、着色剤としてのカーボンブラックが良好に分散しており、帯電性が高く、転写効率に優れ、白抜けの発生がなく、十分な画像濃度を有する画像が得られる負帯電性トナーである。

重合性単量体組成物を、重合性単量体、カーボンブラック、軟化剤、アルミニウムカップリング剤、及びスルホン酸共重合単位が特定範囲にある共重

合体の帯電制御剤を混合して調製することで、前記帯電制御剤によりトナーの帯電量を高く保ちつつ、アルミニウムカップリング剤との混合によりカーボンブラックの凝集が抑制された本発明の負帯電性トナーを得ることが可能となった。

実施例

[0075] 以下に、実施例、比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び％は、特に断りのない限り質量基準である。

本実施例及び比較例において行った試験方法は以下のとおりである。

[0076] 1. スルホン酸基含有共重合体（帯電制御剤）の製造

[製造例（1-1）]

3 Lの反応容器に、トルエン900部、スチレン83部、2-エチルヘキシルアクリレート14.5部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸2.5部、及び2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）2.4部を仕込み、攪拌しながら、80℃で8時間共重合反応させた。反応終了後、凍結乾燥により溶剤を除去し、重量平均分子量18,000、ガラス転移温度が56.2℃、スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド単量体単位の共重合割合が2.5質量％の帯電制御剤を得た。

[0077] [製造例（1-2）]

製造例（1-1）において、共重合に使用するモノマーの仕込み量をスチレン78.5部、2-エチルヘキシルアクリレート14.5部、及び、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸7部に変更した以外は、製造例（1-1）と同様にして、製造例（1-2）の重量平均分子量18,000、ガラス転移温度が57.6℃、スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド単量体単位の共重合割合が7.0質量％の帯電制御剤を得た。

[0078] [製造例（1-3）]

製造例（1-1）において、共重合に使用するモノマーの仕込み量をスチレン84.3部、2-エチルヘキシルアクリレート14.5部、2-アクリ

ルアミドー２－メチルプロパンスルホン酸１．２部に変更した以外は、製造例（１－１）と同様にして、製造例（１－３）の重量平均分子量１８，０００、ガラス転移温度が５６．０℃、スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド単量体単位の共重合割合が１．２質量％の帯電制御剤を得た。

[0079] ２．負帯電性トナーの製造

〔実施例１〕

重合性単量体としてスチレン７７部とｎ－ブチルアクリレート２３部、アルミニウムカップリング剤（味の素ファインテクノ社製、商品名「プレナクトＡＬ－Ｍ」）０．２５部及びカーボンブラック（三菱化学社製、商品名：＃２５Ｂ）９部を、分散機（シンマルエンタープライゼス製、商品名：ダイノミル）を用いて分散させることにより、重合性単量体混合物を得た。

上記重合性単量体混合物に帯電制御剤として上記製造例（１－１）で得られたスルホン酸基含有共重合体２．０部、軟化剤として（ポリグリセリンオクタベヘネート）２部、（パラフィンワックス）５部、マクロモノマーとしてポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成化学工業社製、商品名：ＡＡ６）０．３部、架橋性の重合性単量体としてジビニルベンゼン０．７部、及び分子量調整剤としてｔ－オードデシルメルカプタン１．５部を添加し、混合及び溶解して、重合性単量体組成物を調製した。

[0080] 他方、室温下で、イオン交換水２５０部に塩化マグネシウム１３．９部を溶解した水溶液に、イオン交換水５０部に水酸化ナトリウム９．７部を溶解した水溶液を、攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）の水分散液を調製した。

[0081] 上記水酸化マグネシウムコロイド分散液に、室温下で、上記重合性単量体組成物を投入し、攪拌した。そこへ重合性単量体１００質量部に対して重合開始剤（日油社製、商品名：パーブチルＯ）４．０部を投入した後、インライン型乳化分散機（大平洋機工社製、商品名：キャビトロン）を用いて、１５，０００ｒｐｍの回転数で１分間高剪断攪拌して、水系分散媒体中に重合性単量体組成物の微小な液滴を形成した。このようにして、重合性単量体組

成物の液滴が分散した水分散液を調製した。

[0082] 上記重合性単量体組成物の液滴が分散した懸濁液（重合性単量体組成物分散液）を、攪拌翼を装着した反応器内に投入し、90℃に昇温し、重合反応を開始させた。重合転化率が、ほぼ100%に達したときに、シェル用重合性単量体としてメチルメタクリレート2部、及びイオン交換水10部に溶解したシェル用重合開始剤である2, 2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド）0.5部を添加し、90℃で3時間反応を継続した後、水冷して反応を停止し、コアシェル型構造を有する着色樹脂粒子の水分散液を得た。

[0083] 上記着色樹脂粒子の水分散液を攪拌しながら、室温下で硫酸を滴下し、pHが6.5以下となるまで酸洗浄を行った。次いで、濾過分離を行い、得られた固形分にイオン交換水500部を加えて再スラリー化させて、水洗浄処理（洗浄、濾過及び脱水）を数回繰り返し行った。次いで、濾過分離を行い、得られた固形分を乾燥機の容器内に入れ、40℃で24時間乾燥を行い、体積平均粒径 D_v が6.6 μm 、粒径分布 D_v/D_n が1.19のコアシェル型着色樹脂粒子を得た。

[0084] 乾燥した上記着色樹脂粒子100部に、外添剤として、疎水化された平均一次粒径40nmの負帯電性シリカ（クラリアント社製）1.0部、疎水化された平均一次粒径12nmの負帯電性シリカ（日本アエロジル社製）0.6部を添加して、冷却用ジャケットを有する容量10Lのラボスケールの高速攪拌装置（日本コークス工業社製、商品名：FMミキサー）を用いて、攪拌翼の周速40m/秒、外添処理時間300秒で混合攪拌して外添処理を行い、実施例1の負帯電性トナーを得た。

[0085] [実施例2]

実施例1において、帯電制御剤として使用した製造例（1-1）のスルホン酸基含有共重合体を製造例（1-3）のスルホン酸基含有共重合体とし、帯電制御剤の添加量を4.5部としたこと以外は、実施例1と同様にして実施例2の負帯電性トナーを得た。なお、得られたコアシェル型着色樹脂粒子

の体積平均粒径 D_v は $6.9\mu\text{m}$ 、粒径分布 D_v/D_n が 1.13 であった。

[0086] [比較例 1]

実施例 1 において、アルミニウムカップリング剤を混合しなかったこと及び帯電制御剤の添加量を 0.8 部としたこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 の負帯電性トナーを得た。なお、得られたコアシェル型着色樹脂粒子の体積平均粒径 D_v は $6.8\mu\text{m}$ 、粒径分布 D_v/D_n が 1.14 であった。

[0087] [比較例 2]

比較例 1 において、カーボンブラックの混合量を 10 部としたこと以外は、比較例 1 と同様にして比較例 2 の負帯電性トナーを得た。なお、得られたコアシェル型着色樹脂粒子の体積平均粒径 D_v は $6.8\mu\text{m}$ 、粒径分布 D_v/D_n が 1.14 であった。

[0088] [比較例 3]

比較例 1 において、カーボンブラックの混合量を 6 部としたこと以外は、比較例 1 と同様にして比較例 3 の負帯電性トナーを得た。なお、得られたコアシェル型着色樹脂粒子の体積平均粒径 D_v は $5.9\mu\text{m}$ 、粒径分布 D_v/D_n が 1.16 であった。

[0089] [比較例 4]

比較例 1 において、帯電制御剤として使用した製造例 (1-1) のスルホン酸基含有共重合体を製造例 (1-2) のスルホン酸基含有共重合体としたこと以外は、比較例 1 と同様にして比較例 4 の負帯電性トナーを得た。なお、得られたコアシェル型着色樹脂粒子の体積平均粒径 D_v は $7.5\mu\text{m}$ 、粒径分布 D_v/D_n が 1.27 であった。

[0090] [比較例 5]

実施例 1 において、帯電制御剤として使用した製造例 (1-1) のスルホン酸基含有共重合体を製造例 (1-2) のスルホン酸基含有共重合体としたこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 5 の負帯電性トナーを得た。なお

、得られたコアシェル型着色樹脂粒子の体積平均粒径 D_v は $7.2\ \mu\text{m}$ 、粒径分布 D_v/D_n が 1.28 であった。

[0091] 3. トナーの特性評価

上記実施例、及び比較例の負帯電性トナーの特性を調べた。詳細は以下の通りである。

[0092] (1) 画像濃度

画像濃度測定には、市販の非磁性一成分現像方式のプリンターを用い、現像装置のトナーカートリッジに、トナーを充填した後、印字用紙をセットした。

常温常湿 (N/N) 環境下 (温度: 23°C 、湿度: 50%) で、24時間放置した後、同環境下にて、 5% 印字濃度で印刷を行った。

黒ベタ印字 (印字濃度 100%) を行い、反射式画像濃度計 (マクベス社製、商品名: RD918) を用いて黒ベタ画像の印字濃度を測定した。

〈合格基準〉

本試験においては、画像濃度が 1.45 以上であるときに、トナーに求められる画像濃度の評価を合格とした。

[0093] (2) 抵抗値 (体積固有抵抗値) ($\log \Omega/\text{cm}$)

着色樹脂粒子約 3g を直径 5cm の錠剤成型器に入れ、約 100kg の荷重を1分間かけて試験片を作製した。当該試験片を用いて、誘電体損測定器 (安藤電気社製、機種名「TRS-10型」) による測定を、温度 30°C 、周波数 1kHz の条件下で実施することにより、着色樹脂粒子の体積固有抵抗値を求めた。

〈合格基準〉

本試験においては、体積固有抵抗値が 10.40 ($\log \Omega/\text{cm}$) 以上であるときに、トナーに求められる画像濃度の評価を合格とした。

[0094] (3) 帯電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$)

キャリア 9.5g と、トナー 0.5g を秤量し、容積 100cc のガラス瓶に入れ、30分間、 150 回転/分の回転数で回転させた後、ブローオフ

メーター（京セラケミカル社製、商品名：TB-203）を用い、窒素ガスを4.5 kPaの圧力でブロー、9.5 kPaの圧力で吸引して、ブローオフ帯電量を測定した。

測定は、温度23℃、相対湿度50%で行った。

〈合格基準〉

本試験においては、ブローオフ帯電量が $-20\mu\text{C/g}$ 以下であるときに、トナーに求められる帯電量の評価を合格とした。

[0095] （4）転写効率

市販の非磁性一成分現像方式のプリンターを用いて、常温常湿（N/N）環境下（温度：23℃、湿度：50%）の環境下で一昼夜放置後、初期から5%濃度の印字画像で連続印字を行い、500枚ごとのトナー消費量と廃トナー回収量を求め、下記式により転写効率を算出した。

転写効率（%）＝（トナー消費量（g）－廃トナー回収量（g））／トナー消費量（g）×100

〈合格基準〉

本試験においては、転写効率が80%以上であるときに、トナーに求められる転写効率の評価を合格とした。

[0096] （5）白抜けの評価

市販の非磁性一成分現像方式のプリンターを用いて、常温常湿（N/N）環境下（温度：23℃、湿度：50%）の環境下で一昼夜放置後、初期から5%濃度の印字画像で連続印字を行い、500枚ごとに黒べた印字画像で印字し、白抜けの発生の有無を確認する。

〈合格基準〉

本試験においては、目視により白抜けがない場合を合格とした。

[0097] 4. 評価結果

実施例、比較例1～5の負帯電性トナーの製造時の仕込み量の組成及び評価結果を表1に示す。なお、下記表1中及び以下の記載で、「共重合割合」とは、スルホン酸基含有共重合体における2-アクリルアミド-2-メチル

プロパンスルホン酸単位の共重合割合（質量％）を意味する。

[0098] [表1]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
スチレン(質量部)	77	77	77	77	77	77	77
ブチルアクリレート(質量部)	23	23	23	23	23	23	23
カーボンブラック(質量部)	9	9	9	10	6	9	9
アルミニウムカップリング剤(質量部)	0.25	0.25	0	0	0	0	0.25
帯電制御剤(質量部)	2	4.5	0.8	0.8	0.8	0.8	2
共重合割合(%)	2.5	1.2	2.5	2.5	2.5	7	7
画像濃度	1.55	1.58	1.43	1.55	1.35	1.32	1.42
抵抗値(log Ω/cm)	10.91	10.89	10.32	10.22	10.71	10.01	10.62
帯電量(μC/g)	-21.3	-20.5	-20.3	-16.5	-21.5	-23.3	-24.1
転写効率	○	○	×	×	○	×	○
白抜け	なし	なし	あり	あり	なし	あり	なし

[0099] 5. トナー評価のまとめ

以下、表1を参照しながら、トナー評価について検討する。

まず、比較例1～3のトナーについて検討する。表1より、これらのトナーは、製造工程1で重合性単量体組成物にアルミニウムカップリング剤を混合しないトナーである。

表1より、比較例1～3のトナーは、カーボンブラックの含有量が異なるが、比較例3のようにカーボンブラック混合量が6部と低い場合には、抵抗値、帯電量、転写効率、白抜けに問題は無いものの、画像濃度が低く、トナーとしては不合格である。一方、比較例1と2のように、カーボンブラック混合量を9部、10部と徐々に高めることで、画像濃度を高めることができるものの、抵抗値や帯電量が下がるため、転写効率の悪化や白抜けが発生し印字不具合が生じる。

以上より、重合性単量体組成物中のカーボンブラックの混合量を調整するだけでは、帯電性が高く、転写効率に優れ、白抜けの発生がなく、十分な画像濃度を有する画像が得られる負帯電性トナーを製造することはできない。

[0100] 次に、比較例1と4のトナーについて比較検討する。表1より、比較例1と4のトナーでは、使用した帯電制御樹脂の共重合割合が異なる。比較例1で使用した共重合割合が2.5質量%の帯電制御樹脂に変えて、共重合割合が7質量%と高い帯電制御樹脂を使用した場合でも、帯電量は改善することができるが、カーボンブラックの分散性が低下するため、画像濃度は低下し

てしまう。

一方、重合性単量体組成物にアルミニウムカップリング剤を混合し、さらに共重合割合が2.5質量%の帯電制御樹脂を用いて製造した実施例1のトナーは、画像濃度が1.55、抵抗値が $10.91 \log \Omega / \text{cm}$ 、帯電量が $-21.3 \mu\text{C} / \text{g}$ であり、また、転写効率も問題なく、白抜けが生じることもない。

ここで、比較例5のトナーは、実施例1で使用した共重合割合が2.5質量%の帯電制御樹脂に変えて、共重合割合が7質量%と高い帯電制御樹脂を使用したトナーである。実施例1のトナーと同様、アルミカップリング剤を混合したことにより、比較例1～4のトナーと比較して一定の改善は認められるが、共重合割合が7質量%と高すぎるためカーボンブラックの分散性が充分ではなく、画像濃度が1.42と合格レベルには到達できない。

また、重合性単量体組成物にアルミニウムカップリング剤を混合し、さらに共重合割合が1.2質量%の帯電制御樹脂を用いて製造した実施例2のトナーも、画像濃度が1.58、抵抗値が $10.89 \log \Omega / \text{cm}$ 、帯電量が $-20.5 \mu\text{C} / \text{g}$ であり、また、転写効率も問題なく、白抜けが生じることもない。

以上の結果より、重合性単量体組成物にアルミニウムカップリング剤を混合し、さらにスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド単量体単位の共重合割合が本発明の所定の範囲にある帯電制御樹脂を用いることで、帯電性が高く、転写効率に優れ、白抜けの発生がなく、十分な画像濃度を有する画像が得られる負帯電性トナーを製造することはできことが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも重合性単量体、カーボンブラック、軟化剤、及び、帯電制御剤を含有する重合性単量体組成物を、分散安定化剤を含有する水系分散媒体中に懸濁させることにより、重合性単量体組成物の液滴が分散した懸濁液を得る懸濁工程、並びに当該懸濁液を用いて重合開始剤の存在下で懸濁重合を行うことにより着色樹脂粒子を得る工程を含む負帯電性トナーの製造方法であって、
- 前記重合性単量体組成物は、重合性単量体、カーボンブラック、軟化剤、アルミニウムカップリング剤、及びビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリレートとスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドとを共重合して得られ、且つ該共重合体のスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド単量体単位の共重合割合が0.8～4.0質量％であるスルホン酸基含有共重合体である帯電制御剤を混合して調製することを特徴とする、負帯電性トナーの製造方法。
- [請求項2] 前記重合性組成物は前記軟化剤を重合性単量体100質量部に対して1～25質量部含有することを特徴とする請求項1に記載の負帯電性トナーの製造方法。
- [請求項3] 前記帯電制御剤の重量平均分子量が5,000～30,000であることを特徴とする請求項1又は2に記載の負帯電性トナーの製造方法。
- [請求項4] 前記重合性組成物は前記帯電制御剤を重合性単量体100質量部に対して0.1～8.0質量部含有することを特徴とする請求項1に記載の負帯電性トナーの製造方法。
- [請求項5] 請求項1乃至4のいずれか一項に記載の製造方法により得られることを特徴とする負帯電性トナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/097(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i, G03G9/09(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G9/097, G03G9/08, G03G9/087, G03G9/09

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-15858 A (Canon Inc.), 24 January 1991 (24.01.1991), claims; page 3, upper right column; example 3 (Family: none)	1-5
Y	JP 11-184165 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 09 July 1999 (09.07.1999), claims; paragraphs [0023], [0028], [0045], [0049]; examples (Family: none)	1-5
Y	JP 64-61762 A (Canon Inc.), 08 March 1989 (08.03.1989), claims; page 2, lower right column to page 3, lower right column; page 6, upper right column to lower left column; examples (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April 2016 (05.04.16)

Date of mailing of the international search report
19 April 2016 (19.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057557

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 63-210852 A (Mita Kogyo Kabushiki Kaisha), 01 September 1988 (01.09.1988), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03G9/097(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i, G03G9/09(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03G9/097, G03G9/08, G03G9/087, G03G9/09

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 3-15858 A（キヤノン株式会社）1991.01.24, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄, 実施例3（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 11-184165 A（日本ゼオン株式会社）1999.07.09, 特許請求の範囲, [0023], [0028], [0045], [0049], 実施例（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 64-61762 A（キヤノン株式会社）1989.03.08, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄-第3頁右下欄, 第6頁右上欄-左下欄, 実施例 （ファミリーなし）	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.04.2016

国際調査報告の発送日

19.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

野田 定文

2H

9711

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 63-210852 A (三田工業株式会社) 1988.09.01, 全文 (ファミリーなし)	1-5