

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5825849号  
(P5825849)

(45) 発行日 平成27年12月2日(2015.12.2)

(24) 登録日 平成27年10月23日(2015.10.23)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	384
<b>G03G</b>	<b>9/09</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	361

請求項の数 5 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2011-117941 (P2011-117941)	(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
(22) 出願日	平成23年5月26日(2011.5.26)	(74) 代理人	100085006 弁理士 世良 和信
(65) 公開番号	特開2012-22299 (P2012-22299A)	(74) 代理人	100100549 弁理士 川口 嘉之
(43) 公開日	平成24年2月2日(2012.2.2)	(74) 代理人	100106622 弁理士 和久田 純一
審査請求日	平成26年5月26日(2014.5.26)	(74) 代理人	100131532 弁理士 坂井 浩一郎
(31) 優先権主張番号	特願2010-135807 (P2010-135807)	(74) 代理人	100125357 弁理士 中村 剛
(32) 優先日	平成22年6月15日(2010.6.15)	(74) 代理人	100131392 弁理士 丹羽 武司
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合性単量体、及び、着色剤を含有する混合液を調製する工程と、  
前記混合液中において前記着色剤を分散させて着色剤分散液を得る着色剤分散工程と、  
を有するトナーの製造方法であって、  
前記着色剤が、顔料を含み、  
前記混合液が、非イオン性界面活性剤を更に含有し、  
前記非イオン性界面活性剤が、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とを有し、  
前記非イオン性界面活性剤の親水親油バランス値(HLB値)が、10.0以上16.0以下であり、  
前記製造方法が、水系媒体中で前記着色剤分散液の液滴を形成し、前記液滴に含有される前記重合性単量体を重合させる重合工程を更に有することを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項2】

前記非イオン性界面活性剤が、ポリアルキレングリコール型の界面活性剤である請求項1に記載のトナーの製造方法。

【請求項3】

前記非イオン性界面活性剤が、高級アルコールアルキレンオキサイド付加物又は脂肪酸アルキレンオキサイド付加物である請求項2に記載のトナーの製造方法。

【請求項4】

10

20

前記非イオン性界面活性剤が、オキシプロピレン基を有する請求項 2 又は 3 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 5】

前記混合液中における前記非イオン性界面活性剤の含有量が、前記重合性単量体 100 質量部に対し、0.03 質量部以上 0.50 質量部以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法の如き画像形成方法における静電荷潜像を顕像化するためのトナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法など静電潜像を経て画像情報を可視化する技術は、複写機、プリンターなど様々な分野で広く利用されている。技術の発展と共に利用分野も広がり電子写真装置は多種多様となり、耐久性や定着性の改良、高画質化など様々な付加価値が求められるようになってきた。

上記背景より近年、電子写真法（装置）に用いられるトナーは、機能分離構造を得意とし、比較的容易に付加価値を付与することのできる湿式法によるトナー製造が主流となってきている。湿式トナーは、各社様々な方式を検討しており、トナーを構成する材料や所望するトナー粒子形状により、懸濁重合法、乳化重合法、溶解懸濁法等の製造方法が提案されている。

例えば、懸濁重合法、溶解懸濁法では液状分散媒体中でトナーを構成する着色剤分散液を高速攪拌装置によって造粒し、所望粒径を有する液滴を得る。次に、懸濁重合法においては重合操作を行うことにより、溶解懸濁法では溶媒を除去することによって、トナー粒子分散液を得る。その後、トナー粒子分散液から湿潤トナー粒子をケーキとして分離し、そして、解砕・乾燥してトナー粒子を得る。この後、必要に応じて分級を行い、所定の添加剤を加えてトナーを製造する。上記のような製造方法では、高い耐久性と現像性との両立を図りやすい、機能分離型のコアシェル構造を有するトナーが得られるようになった。

さらに、コアシェル構造をより緻密に設計し、トナーの微小圧縮硬度を規定することにより、定着性、転写性を改良したトナーの提案が開示されている（例えば、特許文献 1）。

また、低分子量成分を添加しコア部の分子量分布を制御することで、耐久性を損なわず、低温定着性及び高グロス化を可能とする方法が開示されている（例えば、特許文献 2）。

上記の方策などにより、所望の機能をトナーに追加することが可能となり、性能が飛躍的に向上するようになった。一方、市場の高まる要求にマッチングした電子写真装置を提供していくためには、各々の装置に合わせたトナーの設計が必要となり、多品種生産を余儀なくされるようになってきている。そのため、品種切り替えに起因する長期的な放置にも耐えうる安定性が、上記着色剤分散液にも求められるようになってきた。

しかしながら、従来の製造方法においては、着色剤分散液の長期安定性という点では若干、問題を有しており、長期放置後に着色剤分散液中の材料の偏析が多少なりとも発生してしまうという問題を抱えている。そのため、着色剤分散混合液を長期放置した後に製造したトナー粒子は粒度分布が乱れ、耐久性、現像性が劣るといった問題を抱えているのが実状である。

また、上述してきた機能分離を行うために製造工程も従来と比べ煩雑になってきており、製造の各工程で停滞が起こりうるようになってきている。そのような状況においても着色剤分散混合液が良好な分散状態で安定させておくことは重要な課題である。

多品種のトナーを安定して生産するという点ではいまだ問題を抱えており、着色剤分散

10

20

30

40

50

混合液の高度な分散安定化技術の確立が強く望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2008-145950号公報

【特許文献2】特開2007-41503号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記背景技術の課題を解決したトナー製造方法を提供する。すなわち、着色剤分散液中の着色剤の分散を長期に亘り安定させ、着色剤の偏析を抑制したトナーを安定的に製造する方法を提供する。

10

また、本発明は、トナー中の着色剤の分散がより微細且つ均等であり、現像性に優れ、安定した画像濃度が得られるトナーを従来以上に効率良く安定的に製造する方法を提供する。

さらに、本発明は、粒度分布がシャープなトナーを安定的に製造する方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討を行った結果、以下の方法によれば前記課題に対し性能を満足するトナーが得られることがわかり本発明に至った。

20

即ち、本発明は、

重合性単量体、及び、着色剤を含有する混合液を調製する工程と、

前記混合液中において前記着色剤を分散させて着色剤分散液を得る着色剤分散工程と、  
を有するトナーの製造方法であって、

前記着色剤が、顔料を含み、

前記混合液が、非イオン性界面活性剤を更に含有し、

前記非イオン性界面活性剤が、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とを有し、

前記非イオン性界面活性剤の親水親油バランス値（HLB値）が、10.0以上16.0以下であり、

前記製造方法が、水系媒体中で前記着色剤分散液の液滴を形成し、前記液滴に含有される前記重合性単量体を重合させる重合工程を更に有する

30

ことを特徴とするトナーの製造方法

である。

【発明の効果】

【0006】

本発明により、長期放置による着色剤分散液中の着色剤の沈降、凝集が抑制され、トナー中の着色剤の分散をより均質にすることができる。また、長期放置後の製造においても、着色剤分散液中の原材料の均質化により、シャープな粒度分布を有したトナー粒子を製造することができる。さらには、耐久性、耐候性に優れ、且つ現像性が良好なトナーを安定的に製造することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0007】

以下に、本発明に好ましい様態を具体的に説明する。

本発明のトナーの製造方法（以下、単に、本発明の製造方法ともいう）は、樹脂溶解液又は重合性単量体と、顔料を含む着色剤とを含有する混合液中で前記着色剤を分散させて着色剤分散液を得る着色剤分散工程を少なくとも含むトナーの製造方法であって、前記混合液は非イオン性界面活性剤を含有し、前記非イオン性界面活性剤は、少なくともオキシアルキレン基を有し、親水親油バランス値（HLB値）が9.0以上17.0以下であることを特徴とする。

樹脂溶解液又は重合性単量体と、顔料を含む着色剤とを含有する混合液中に、上記物性

50

を満たす非イオン性界面活性剤を存在させて着色剤を分散することで、長期間放置された後でも着色剤が、樹脂溶解液又は重合性単量体中（すなわち上記着色剤分散液中）で凝集したり、沈降したりすることの抑制が可能となる。これにより、上記着色剤分散液が長期間放置された後に、これを用いてトナーが製造された場合であっても、耐久性及び現像性が良好なトナーを安定して製造することが可能となる。

本発明の詳細な発現メカニズムは明らかではないが本発明者らは以下のように考えている。本発明で必須である非イオン性界面活性剤はオキシアルキレン基を有しており、これが顔料表面に点在する極性部分に吸着することで、再凝集を抑制し、沈降・分離を防いでいると考えている。また、非イオン性界面活性剤の親水親油のバランスを示すHLB値も重要である。顔料が、樹脂溶解液又は重合性単量体といった油層で安定して分散状態を保つためには上記規定の範囲であることが必要である。

10

HLB値が9.0より小さい場合は、非イオン性界面活性剤における親油性基の影響が強いため顔料表面への吸着が妨げられ本発明の効果が得られ難い。一方、HLB値が17.0より大きい場合は、非イオン性界面活性剤における親水性の影響が強すぎるため造粒の際に、乳化粒子が生成し、現像スジや、現像部材の汚染によるカブリなどの画像弊害が発生し易くなる。本発明の効果をより安定して達成する観点から、上記HLB値のより好ましい範囲は10.0以上16.0以下であり、更に好ましい範囲は10.5以上15.0以下である。

#### 【0008】

一般的に、非イオン性界面活性剤とは、経済産業省による雑貨工業品品質表示規程によって分類された非イオン系（ノニオン系）界面活性剤に属する物質をいう。

20

本発明に用いられる非イオン性界面活性剤は、オキシアルキレン基を有し、HLB値が上記範囲を満たす非イオン性界面活性剤であれば、特に限定されないが、ポリアルキレングリコール型に分類される非イオン性界面活性剤が好ましい。ポリアルキレングリコール型の界面活性剤としては高級アルコールアルキレンオキサイド付加物、アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物、脂肪酸アルキレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。その中でも、高級アルコールアルキレンオキサイド付加物、脂肪酸アルキレンオキサイド付加物が特に好ましい。

ここで、上記オキシアルキレン及びアルキレンオキサイドは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、又は、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドの両方であることが好ましい。当該アルキレンオキサイドの平均付加モル数は3以上20以下が好ましく、5以上15以下がより好ましい。

30

上記高級アルコールアルキレンオキサイド付加物における高級アルコールは、炭素数4以上34以下のものが好ましく、炭素数8以上30以下のものがより好ましい。

上記脂肪酸アルキレンオキサイド付加物における脂肪酸は、炭素数4以上34以下のものが好ましく、炭素数8以上30以下のものがより好ましい。

上記アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物におけるアルキルは、炭素数5以上20以下のものが好ましく、炭素数8以上15以下のものがより好ましい。

上記多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物における脂肪酸は、炭素数8以上34以下のものが好ましく、炭素数12以上30以下のものがより好ましい。また、多価アルコールとしては、ソルビトール、エリスリトールが好ましい。

40

上記非イオン性界面活性剤は、オキシアルキレン基を有していることが本発明では必須であるが、オキシアルキレン基としてオキシエチレン基及びオキシプロピレン基の両方を有していることがより好ましい。オキシエチレン基の極性部分である親水部分とオキシプロピレン基の親油部分が相乗効果をもたらす樹脂溶解液又は重合性単量体中での着色剤の分散性が向上し、高着色力が得られやすくなる。

ここで、上記オキシアルキレン基におけるオキシエチレン基（EO）の付加モル数のオキシプロピレン基（PO）の付加モル数に対する比（EO：PO）は、50：1～1：1であることが好ましく、より好ましくは20：1～2：1である。

上記混合液中における非イオン性界面活性剤の含有量は、樹脂溶解液に含有される樹脂

50

又は重合性単量体100質量部に対し、0.03質量部以上0.50質量部以下であることが好ましい。含有量が上記の範囲内であれば、本発明の効果を十分に得られるようになる。また、この範囲であれば、非イオン性界面活性剤の存在に起因するトナー粒子の吸湿性の高まりを抑えることができる。当該含有量のより好ましい範囲は0.05質量部以上0.40質量部以下である。

なお、本発明で規定される非イオン性界面活性剤は2種類以上を混合して用いることも可能である。この場合、本発明で規定される非イオン性界面活性剤の総量が、上記含有量の範囲を満たせばよい。

#### 【0009】

本発明の製造方法は、樹脂溶解液又は重合性単量体、及び顔料を含む着色剤を含有する混合液中で着色剤を分散させて着色剤分散液を得る着色剤分散工程を含むものであれば、その他の工程は特に限定されるものではない。上記着色剤分散工程を含むトナーの製造方法としては、重合性単量体を用いる懸濁重合法及び樹脂溶解液を用いる溶解懸濁法を例示できる。

ここで、上記樹脂溶解液は、樹脂が溶媒に溶けた均一の混合物を意味する。

上述してきたとおり、本発明は、上記着色剤分散工程において、樹脂溶解液又は重合性単量体、及び顔料を含む着色剤を含有する混合液中に、オキシアルキレン基を有し、親水親油バランス値(HLB値)が9.0以上17.0以下である非イオン性界面活性剤を含有させ、該非イオン性界面活性剤存在下で、着色剤を分散させて着色剤分散液を得ることを特徴とする。

上記着色剤分散工程で、着色剤を分散させるために用いられる分散機については公知のものが使用できる。例えば、メディア分散方式の、コポールミル(神鋼パンテック社製)、ダイノミル(シンマルエンタープライズ社製)、アペックスミル(コトブキ技研工業製)、連続アトライター(三井鉱山社製)、ハンディミル(三井鉱山社製)、SCミル(三井鉱山社製)、スターミルLMZ、スターミルZRS(アシザワ・ファインテック社製)。高せん断分散方式の、フィルミックス(特殊機化工業社製)、SS5(エムテクニク社製)、キャピトロン(大平洋機工社製)、エパラマイルダー(荏原製作所社製)、DRS-2、DRS-2000(IKA社製)。高圧分散方式の、アルティマイザー(スギノマシン社製)、ナノメーカー・ナノマイザー(ナノマイザー社製)等が挙げられるが、それらに限定されない。

また、異なる分散方式の分散機を同循環ラインに直列に組込んで、液体媒体(分散媒)と着色剤の混合物を処理する方が、単一の分散方式で処理する方式、若しくは、複数の分散方式を回分式で処理する方式と比較し、より良好な分散状態を得ることができるため好ましい。

以下、本発明の製造方法において最も好適に用いられる懸濁重合法を例示して、トナーの製造方法を説明する。

本発明における着色剤分散液は、上記分散機を用いて顔料を含む着色剤を重合性単量体を分散媒としてその中に一次分散した後、必要に応じて離型剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤、また一次分散の際に重合性単量体の一部のみを用いた場合には残りの重合性単量体を加え混合液を調製し、当該混合液中において、ホモジナイザー、超音波分散機等を用いて、顔料を含む着色剤を均一に分散することで調製される。ここで、非イオン性界面活性剤は、顔料を含む着色剤の一次分散時、もしくは、上記混合液中での分散時のどのタイミングで添加しても良い。着色剤分散液の長期安定性を更に向上させるためには、着色剤の一次分散時に添加することが好ましい。また、懸濁重合法でトナーを製造する場合における非イオン性界面活性剤の添加のタイミングについて記載したが、溶解懸濁法でトナーを製造する場合も同様であり、いかなるタイミングで非イオン性界面活性剤を添加してもかまわない。

次に、上記着色剤分散工程において作製された着色剤分散液は、分散安定剤を含有する水系媒体中において、通常の攪拌機またはクレアミックス、ホモミキサー、ホモジナイザー等により懸濁され、所望のトナー粒子のサイズを有するように造粒される(造粒工程)

。この造粒工程においては、攪拌速度、時間を調整することによって粒子の粒径を調整することができる。

造粒工程の後、水系媒体中で重合性単量体を重合する重合工程を経る。重合工程における重合条件は、公知の条件を採用することが可能であり、40 以上、一般的には50 以上90 以下の温度に設定して重合を行うのが良い。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナー定着時の臭いの原因等となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために、反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。重合工程の後、洗浄、濾過、乾燥を経てトナー粒子が得られる。

得られたトナー粒子は、必要に応じ、分級工程にて粒度分布を整えられる。そして、無機微粒子や有機微粒子等で構成される外添剤を添加してトナーを得る。

10

#### 【0010】

上記懸濁重合法に好適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又は多官能性重合性単量体を使用することができる。

前記単官能性重合性単量体としては、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、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、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレンの如きスチレン誘導體類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*iso*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*n*-ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*iso*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*iso*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体類；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、ギ酸ビニルの如きビニルエステル類；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、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトン類等が挙げられる。

20

30

前記多官能性重合性単量体としては、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、

40

50

ジビニルエーテル、4,4'-ジビニルピフェニル、等が挙げられる。

上記した単官能性重合性単量体を単独で、あるいは二種以上組み合わせ、又は上記した単官能性重合性単量体と多官能性重合性単量体とを組み合わせ、又は多官能性重合性単量体を単独で、あるいは二種以上を組み合わせ使用する。上述の単量体の中でも、スチレン又はスチレン誘導体を単独もしくは混合して、又はそれらとほかの単量体と混合して使用することが、トナーの現像特性及び耐久性等の観点から好ましい。

重合性単量体を重合させる場合に各種架橋剤を用いることもできる。架橋剤としては、上記の多官能性重合性単量体に加えて、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等の多官能性化合物が挙げられる。

#### 【0011】

懸濁重合法のように水系媒体を用いる重合法の場合には、上記混合液に極性樹脂を添加することが好ましい。極性樹脂を添加することにより、離型剤の内包化の促進を図ることができる。

水系媒体に懸濁した着色剤分散液中に極性樹脂が存在する場合、水に対する親和性の違いから、極性樹脂が水系媒体と着色剤分散液との界面付近に移行しやすいため、トナー粒子の表面に極性樹脂が偏在することになる。その結果、トナー粒子はコア-シェル構造を有し、多量の離型剤を含有する場合でも離型剤の内包性が良好になる。

また、シェルに用いる極性樹脂に、溶融温度の高いものを選択すれば、低温定着を目的として結着樹脂をより低温で溶融するような設計とした場合でも、保存中にブロッキング等の弊害の発生を抑制することができる。

前記ポリエステル系樹脂としては、下記に挙げる酸成分単量体とアルコール成分単量体とを縮合重合したものをを用いることができる。

酸成分単量体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、しょうのう酸、シクロヘキサジカルボン酸、トリメリット酸等が挙げられる。

前記アルコール成分単量体としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン等のアルキレングリコール類及びポリアルキレングリコール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

極性樹脂は重合性単量体100質量部に対して1.00質量部以上20.00質量部以下、より好ましくは2.00質量部以上10.00質量部以下含有されることが好ましい。

#### 【0012】

必要に応じて添加される離型剤としては、室温で固体状態のワックスが、トナーの耐ブロッキング性、多数枚耐久性、低温定着性、耐オフセット性の点で良い。例えば、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプシュワックスの如き炭化水素ワックス、ポリメチレンワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、長鎖アルコール、エステルワックス及びこれらのグラフト化合物、ブロック化合物の如き誘導体が挙げられる。これらは低分子量成分が除去されており、示差走査熱量計によって得られる吸熱曲線の最大吸熱ピークがシャープなものが好ましい。

このうち好ましく用いられるワックスは、示差走査熱量計で得られる最大吸熱ピークで表される融点が60以上のものである。前記融点は、測定温度範囲を30以上200

以下とし、昇温速度を10/minとし、常温常湿環境(25/60%)2回目の昇温過程によって温度30以上200以下の範囲におけるDSC曲線を得、得られたDSC曲線の吸熱メインピークのピーク温度の値である。例えば示差走査型熱量計(DSC)であるMDSC-2920(TA Instruments社製)を用いて、測定す

10

20

30

40

50

ることができる。

また、上記ワックスは、J I S K 2 2 3 5 ( 1 9 9 1 ) に規定されている試験法に準じて測定したときの25での針入度が10以下のものであることが、分散の容易性の観点から好ましい。

離型剤は、重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対して1質量部以上50質量部以下、より好ましくは4質量部以上40質量部以下含有されることが好ましい。

#### 【0013】

本発明に用いられる着色剤としては、顔料を含有することが必須であるが、顔料を併用したり、染料を併用したりしてもかまわない。例えば、以下の有機顔料、有機染料、無機顔料が挙げられる。

シアン系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、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が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。C . I . ピグメントブルー1、C . I . ピグメントブルー7、C . I . ピグメントブルー15、C . I . ピグメントブルー15 : 1、C . I . ピグメントブルー15 : 2、C . I . ピグメントブルー15 : 3、C . I . ピグメントブルー15 : 4、C . I . ピグメントブルー60、C . I . ピグメントブルー62、C . I . ピグメントブルー。

マゼンタ系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、以下のものが挙げられる。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。具体的には、以下のものが挙げられる。C . I . ピグメントレッド2、C . I . ピグメントレッド3、C . I . ピグメントレッド5、C . I . ピグメントレッド6、C . I . ピグメントレッド7、C . I . ピグメントバイオレット19、C . I . ピグメントレッド23、C . I . ピグメントレッド48 : 2、C . I . ピグメントレッド48 : 3、C . I . ピグメントレッド48 : 4、C . I . ピグメントレッド57 : 1、C . I . ピグメントレッド81 : 1、C . I . ピグメントレッド122、C . I . ピグメントレッド144、C . I . ピグメントレッド146、C . I . ピグメントレッド150、C . I . ピグメントレッド166、C . I . ピグメントレッド169、C . I . ピグメントレッド177、C . I . ピグメントレッド184、C . I . ピグメントレッド185、C . I . ピグメントレッド202、C . I . ピグメントレッド206、C . I . ピグメントレッド220、C . I . ピグメントレッド221、C . I . ピグメントレッド254。

イエロー系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、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、以下のものが挙げられる。C . I . ピグメントイエロー12、C . I . ピグメントイエロー13、C . I . ピグメントイエロー14、C . I . ピグメントイエロー15、C . I . ピグメントイエロー17、C . I . ピグメントイエロー62、C . I . ピグメントイエロー74、C . I . ピグメントイエロー83、C . I . ピグメントイエロー93、C . I . ピグメントイエロー94、C . I . ピグメントイエロー95、C . I . ピグメントイエロー97、C . I . ピグメントイエロー109、C . I . ピグメントイエロー110、C . I . ピグメントイエロー111、C . I . ピグメントイエロー120、C . I . ピグメントイエロー127、C . I . ピグメントイエロー128、C . I . ピグメントイエロー129、C . I . ピグメントイエロー147、C . I . ピグメントイエロー151、C . I . ピグメントイエロー154、C . I . ピグメントイエロー155、C . I . ピグメントイエロー168、C . I . ピグメントイエロー174、C . I . ピグメントイエロー175、C . I . ピグメントイエロー176、C . I . ピグメントイエロー180、C . I . ピグメントイエロー181、C . I . ピグメントイエロー191、C . I . ピグメントイエロー194。

黒色着色剤としては、カーボンブラック、上記イエロー系着色剤、マゼンタ系着色剤、及びシアン系着色剤を用い黒色に調色されたものが挙げられる。



これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明に用いられる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP透明性、トナー中の分散性の点から選択される。

該着色剤は、好ましくは重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対し1乃至20質量部添加して用いられる。

懸濁重合法を用いてトナー粒子を得る場合には、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、重合阻害のない物質による疎水化処理を着色剤に施しておいたほうが良い。特に、染料系着色剤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。染料系着色剤を処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を重合性単量体組成物に添加する。

10

また、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質（例えば、ポリオルガノシロキサン等）で処理を行っても良い。

#### 【0014】

必要に応じて添加される荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナー粒子を懸濁重合法により製造する場合には、重合阻害性が低く、水系媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。また、荷電制御剤は、単独で或いは2種類以上組み合わせることで添加することができる。

20

荷電制御剤として、トナーを負荷電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物。他には、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類なども含まれる。さらに、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーンが挙げられる。

一方、トナーを正荷電性に制御する荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。ニグロシン及び脂肪酸金属塩の如きによるニグロシン変性物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）；高級脂肪酸の金属塩；樹脂系荷電制御剤。

30

これら荷電制御剤の中でも、含金属サリチル酸系化合物が好ましく、特にその金属がアルミニウムもしくはジルコニウムが好ましい。最も好ましい荷電制御剤としては、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物である。

荷電制御剤の好ましい添加量は、重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対して0.01乃至20.00質量部、より好ましくは0.50乃至10.00質量部である。

40

また、荷電制御剤として必要に応じて荷電制御樹脂を含んでも良い。荷電制御樹脂は、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体であることが好ましい。また、スルホン酸基を有する重合体としては、スルホン酸基含有アクリルアミド系モノマー（或いはスルホン酸基含有メタクリルアミド系モノマー）の共重合割合が2質量%以上（好ましくは5質量%以上）であるスチレン-アクリル酸系共重合体が挙げられる。スルホン酸基を有する重合体は、ガラス転移温度(Tg)が35乃至90、ピーク分子量が10,000乃至30,000、重量平均分子量が25,000乃至50,000であることが好ましい。

#### 【0015】

50

前記重合性単量体を重合させるために、重合開始剤を用いることができる。本発明に用いることができる重合開始剤としては、有機過酸化物系開始剤やアゾ系重合開始剤等が挙げられる。有機過酸化物系開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジ- - クミルパーオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ビス(4 - t - ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1, 1 - ビス(t - ブチルパーオキシ)シクロドデカン、t - ブチルパーオキシマレイン酸、ビス(t - ブチルパーオキシ)イソフタレート、メチルエチルケトンパーオキシド、tert - 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カーボネート、クメンヒドロパーオキシド、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシド、tert - ブチル - パーオキシピバレート等が挙げられる。アゾ系重合開始剤としては、2, 2' - アゾビス - (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、1, 1' - アゾビス(シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス - 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、アゾビスメチルブチロニトリル等が挙げられる。

10

また、重合開始剤として、酸化性物質と還元性物質とを組み合わせたレドックス系開始剤を用いることもできる。酸化性物質としては、過酸化水素、過硫酸塩(ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等)等の無機過酸化物、4価のセリウム塩等の酸化性金属塩等が挙げられる。還元性物質としては還元性金属塩(2価の鉄塩、1価の銅塩、3価のクロム塩等)、アンモニア、低級アミン(メチルアミン、エチルアミン等の炭素数1~6程度のアミン)、ヒドロキシルアミン等のアミノ化合物、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウム

20

ハイドロサルファイト、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等の還元性硫黄化合物、低級アルコール(炭素数1~6程度)、アスコルビン酸又はその塩、及び低級アルデヒド(炭素数1~6程度)等が挙げられる。

前記重合開始剤は、10時間半減期温度を参考に選択され、単独又は混合して利用される。前記重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には重合性単量体100質量部に対し0.50質量部以上20.00質量部以下である。

#### 【0016】

前記水系媒体調製時に使用する分散安定剤としては、公知の無機系及び有機系の分散安定剤を用いることができる。具体的には、無機化合物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。一方、有機化合物として、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン等が挙げられる。これら分散安定剤の使用量は、重合性単量体100質量部に対して0.20質量部以上20.00質量部以下であることが好ましい。

30

これら分散安定剤の中で、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、細かい粒子を得るために、水系媒体中で該無機化合物を生成させても良い。例えば、リン酸三カルシウムの場合、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良い。

40

#### 【0017】

上記トナー粒子には、トナーへの各種特性付与を目的として添加剤を外添することができる。トナーの流動性を向上させるための添加剤としては、シリカ微粉体、酸化チタン微粉体またはそれらの複酸化物微粉体の如き無機微粉体が挙げられる。該無機微粉体の中でもシリカ微粉体及び酸化チタン微粉体が好ましい。

シリカ微粉体としては、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ

50

又はヒュームドシリカ、及び水ガラスから製造される湿式シリカが挙げられる。無機微粉体としては、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカは、製造工程において、塩化アルミニウム、塩化チタン他の如き金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体であっても良い。

上記無機微粉体は、その表面を処理剤によって疎水化処理することによって、トナーの帯電量の調整、環境安定性の向上、高温環境下での特性の向上を達成することができるので、疎水化処理された無機微粉体を用いることが好ましい。トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナーとしての帯電量が低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなる。

10

無機微粉体を疎水化処理するための処理剤としては、未変性のシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、未変性のシリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物が挙げられる。これらの処理剤は単独で用いても或いは併用しても良い。その中でも、シリコンオイルにより処理された無機微粉体が好ましい。

無機微粉体の総量は、トナー粒子 100 質量部に対して 1.00 乃至 5.00 質量部であることが好ましく、1.00 質量部乃至 2.50 質量部であることがより好ましい。外添剤は、トナーに添加した時の耐久性の点から、トナー粒子の平均粒径の  $1/10$  以下の粒径であることが好ましい。

#### 【0018】

20

以下、本発明に係る各種物性の測定法について説明する。

<非イオン性界面活性剤中のアルキレンオキサイド(AO)の平均付加モル数の算出方法>

本発明における、非イオン性界面活性剤中のアルキレンオキサイド(AO)の平均付加モル数は  $^1\text{H-NMR}$  (核磁気共鳴)測定により以下のようにして求める。

まず、非イオン性界面活性剤 10mg を精秤し、10mg のトリメチルシラン(TMS)入り重クロロホルム(1%TMS)で溶解させ、 $^1\text{H-NMR}$ で分析する。ピーク強度比から平均付加モル数を算出する。

測定装置及び測定条件は、下記の通りである。

装置 : FT NMR 装置 JNM-EX400 (日本電子社製)  
 測定周波数 : 400MHz  
 パルス条件 : 5.0µs  
 周波数範囲 : 10500Hz  
 積算回数 : 1024回  
 測定温度 : 40

30

#### 【0019】

<非イオン性界面活性剤の親水親油バランス値(HLB値)の算出方法>

本発明における、非イオン性界面活性剤の親水親油性バランス値(HLB値)は、グリフィンのHLB計算式に基づき以下のように求めた。

#### 【数1】

40

$$\text{非イオン性界面活性剤のHLB} = \frac{\text{親水基部分の分子量}}{\text{界面活性剤の分子量}} \times \frac{100}{5}$$

#### 【0020】

<トナーの重量平均粒径(D4)及び個数平均粒径(D1)の測定方法>

トナーの重量平均粒径(D4)及び個数平均粒径(D1)は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100µm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 Versi

50

on 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う。

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。

尚、測定、解析を行う前に、以下のように専用ソフトの設定を行う。

専用ソフトの「標準測定方法(SOM)を変更」画面において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0 μm」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。「閾値/ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600 μAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。

10

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

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200ml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/秒にて行なう。そして、専用ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなる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0.3ml加える。

20

(3) 発振周波数50kHz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120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」(日科機バイオス社製)を準備する。超音波分散器の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

30

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

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

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

40

#### 【0021】

<トナーの2 μm以下の粒子量の測定方法>

トナーの2 μm以下の粒子量は、フロー式粒子像測定装置「FPIA-3000」(シスメックス社製)を用いて測定する。詳細は以下の通りである。

ガラス製の容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水約10mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなる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

50

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0.1ml加える。更に測定試料を約0.02g加え、超音波分散器を用いて2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。超音波分散器としては、発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora150型」(日科機バイオス社製)を用いる。尚、超音波分散器の水槽内には、所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。その際、該分散液の温度が40以上とならない様に適宜冷却する。また、計測のバラツキを抑えるため、フロー式粒子像分析装置FPIA-3000の機内温度が26~27になるよう装置の設置環境を23±0.5にコントロールする。また、一定時間おきに、好ましくは2時間おきに2µmの標準ラテックス粒子(例えば、Duke Scientific社製の「RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions 5200A」をイオン交換水で希釈)を用いて自動焦点調整を行う。

10

なお、シース液にはパーティクルシース「PSE-900A」(シスメックス社製)を使用する。前記手順に従い調製した分散液を前記フロー式粒子像分析装置に導入し、測定時のトナー粒子濃度が約5000個/µlとなる様に該分散液濃度を再調整して計測する。計測後、このデータを用いてトナーの2µm以下の粒子量(個数%)を求める。

#### 【実施例】

##### 【0022】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例の部数及び%は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。

20

##### 【0023】

実施例で用いる界面活性剤について述べる。

##### <界面活性剤1の製造>

還流冷却機及び攪拌装置をつけた三口フラスコに、ラウリルアルコール186g、水酸化ナトリウム1.0gを加えて、180に加温し勢い良く攪拌する。次いで、エチレンオキサイド419.0g、プロピレンオキサイド27.5gを液中に吹き込み付加反応させた。反応液を水酸化ナトリウムを酸で中和した後、濾過、分子蒸留を行い、界面活性剤1を得た。得られた界面活性剤1の物性を表2に示す。

30

##### 【0024】

##### <界面活性剤2乃至12の製造>

界面活性剤1の製造方法におけるラウリルアルコール、エチレンオキサイド(EO)、プロピレンオキサイド(PO)を表1に示すように変更した以外は界面活性剤1の製造方法と同様にして、界面活性剤2乃至12を得た。得られた界面活性剤2乃至12の物性を表2に示す。

##### 【0025】

界面活性剤13乃至15は以下に示す精製された試薬を用いた。表2に界面活性剤13乃至15の物性を示す。

界面活性剤13：ドデシル硫酸ナトリウム(キシダ化学株式会社)

40

界面活性剤14：セチルトリメチルアンモニウムブロマイド(キシダ化学株式会社)

界面活性剤15：スクロースモノウラレート(キシダ化学株式会社)

##### 【0026】

【表 1】

			EO	PO
界面活性剤1	ラウリルアルコール	186g	419.0g	27.5g
界面活性剤2	ペンタデシルアルコール	228g	209.5g	14.0g
界面活性剤3	オクチルアルコール	130g	838.0g	55.5g
界面活性剤4	アラキジン酸	312g	389.5g	69.0g
界面活性剤5	酪酸	88g	419.0g	27.5g
界面活性剤6	アミルアルコール	88g	313.0g	174.0g
界面活性剤7	オクチルアルコール	130g	838.0g	55.0g
界面活性剤8	ソルビタンステアリン酸モノエステル	430g	880.0g	-
界面活性剤9	ノニルフェノール	220g	616.0g	-
界面活性剤10	オクタデシルアルコール	270g	660.0g	-
界面活性剤11	ノナデシルアルコール	284g	220.0g	-
界面活性剤12	ブチルアルコール	130g	440.0g	-

10

【 0 0 2 7 】

【表 2】

	分類			AO構成	AO平均 付加 モル数 n	HLB値
界面活性剤1	非イオン性	ポリアルキレングリコール	高級アルコールアルキレンオキサイド付加物	EO:PO 20:1	10	13.4
界面活性剤2	非イオン性	ポリアルキレングリコール	高級アルコールアルキレンオキサイド付加物	EO:PO 20:1	5	9.4
界面活性剤3	非イオン性	ポリアルキレングリコール	高級アルコールアルキレンオキサイド付加物	EO:PO 20:1	20	16.5
界面活性剤4	非イオン性	ポリアルキレングリコール	脂肪酸アルキレンオキサイド付加物	EO:PO 20:3	10	10.1
界面活性剤5	非イオン性	ポリアルキレングリコール	脂肪酸アルキレンオキサイド付加物	EO:PO 20:1	10	15.8
界面活性剤6	非イオン性	ポリアルキレングリコール	高級アルコールアルキレンオキサイド付加物	EO:PO 20:10	10	10.9
界面活性剤7	非イオン性	ポリアルキレングリコール	高級アルコールアルキレンオキサイド付加物	EO:PO 20:1	20	14.9
界面活性剤8	非イオン性	多価アルコール	アルキレンオキサイド付加物	EO	20	14.9
界面活性剤9	非イオン性	ポリアルキレングリコール	アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物	EO	14	14.8
界面活性剤10	非イオン性	ポリアルキレングリコール	高級アルコールアルキレンオキサイド付加物	EO	15	14.2
界面活性剤11	非イオン性	ポリアルキレングリコール	高級アルコールアルキレンオキサイド付加物	EO	5	8.7
界面活性剤12	非イオン性	ポリアルキレングリコール	高級アルコールアルキレンオキサイド付加物	EO	10	17.2
界面活性剤13	アニオン性	-	-	-	-	-
界面活性剤14	カチオン性	-	-	-	-	-
界面活性剤15	非イオン性	多価アルコール	-	-	-	12.4

20

【 0 0 2 8 】

&lt; 負荷電性制御樹脂の製造 &gt;

30

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた加圧可能な反応容器に、溶媒としてメタノール 255 質量部、2 - ブタノン 145 質量部及び 2 - プロパノール 100 質量部、モノマーとしてスチレン 88 質量部、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 6.2 質量部、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 5.1 質量部を添加して攪拌しながら還流温度まで加熱した。重合開始剤である 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 1.0 質量部を 2 - ブタノン 20 質量部で希釈した溶液を 30 分かけて滴下して 5 時間攪拌を継続した。更に 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 1.2 質量部を 2 - ブタノン 20 質量部で希釈した溶液を 30 分かけて滴下して、更に 5 時間攪拌して重合を終了した。

次に、重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を 150 メッシュ (目開き 104 μm) のスクリーンを装着したカッターミルにて 100 μm 以下に粗粉碎し、さらにジェットミルにより微粉碎した。その微粉体を 250 メッシュ (目開き 61 μm) の篩により分級し、60 μm 以下の粒子を分別して得た。次に該粒子を 10% の濃度になるようにメチルエチルケトン (MEK) を加え溶解し、前述の溶液を MEK の 20 倍量のメタノール中に徐々に投じ再沈殿した。得られた沈殿物を再沈殿に使用した量の 2 分の 1 のメタノールで洗浄し、ろ過した粒子を 35 にて 48 時間真空乾燥した。

40

さらに前述の真空乾燥後の粒子を 10% の濃度になるように MEK を加え再溶解し、前述の溶液を MEK の 20 倍量の n - ヘキサン中に徐々に投じ再沈殿した。得られた沈殿物を再沈殿に使用した量の 2 分の 1 の n - ヘキサンで洗浄し、ろ過した粒子を 35 にて 48 時間真空乾燥した。こうして得られた樹脂はガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が約 83 であり

50

、メインピーク分子量 (M<sub>p</sub>) が 21,400、個数平均分子量 (M<sub>n</sub>) 11,100、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) 33,200 であり、酸価 14.5 mg KOH/g であった。また、<sup>1</sup>H-NMR (日本電子社製 EX-400: 400 MHz) で測定された組成は仕込み量どおりであった。得られた樹脂を負荷電性制御樹脂とする。

#### 【0029】

##### <トナー1の製造>

スチレン単量体 35.0 質量部に対して、C.I. Pigment Red 122 を 4.0 質量部、C.I. Pigment Red 150 を 2.0 質量部、3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸のアルミニウム化合物〔ボントロン E88 (オリエント化学工業社製)〕を 0.50 質量部、上記負荷電性制御樹脂を 0.20 質量部、0.10 質量部の界面活性剤 1 を用意した。これらを、アトライター (三井鉱山社製) に導入し、混合液を調製した。次いで、該アトライターで、半径 1.25 mm のジルコニアビーズ (140 質量部) を用いて 200 rpm にて 25 で 300 分間攪拌を行った。

その後、スチレン単量体 43.0 質量部、n-ブチルアクリレート単量体 22.0 質量部、炭化水素系ワックス 10.0 質量部 (フィッシュアトロプシュワックス、最大吸熱ピークのピーク温度 = 78、M<sub>w</sub> = 750)、ポリエステル樹脂 4.0 質量部 (テレフタル酸: イソフタル酸: プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A (2 モル付加物): エチレンオキサイド変性ビスフェノール A (2 モル付加物) = 30:30:30:10 (質量比) の重縮合物、酸価 11 mg KOH/g、T<sub>g</sub> = 74、M<sub>w</sub> = 11,000、M<sub>n</sub> = 4,000) を添加して、65 に加温し、TK 式ホモミキサー (特殊機化学工業製) を用いて、5,000 rpm にて均一に分散・溶解し着色剤分散液を得た。その後、72 時間静置し、着色剤分散液 (放置後) を得た。

一方、イオン交換水 220 質量部にリン酸ナトリウム 17 質量部を投入し 60 に加温した後、1.0 モル/リットル - CaCl<sub>2</sub> 水溶液 20 質量部を徐々に添加してリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

上記水系媒体中に前記着色剤分散液 (放置後)、及び、重合開始剤 1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエートの 70% トルエン溶液 7.2 質量部を投入し、温度 65、N<sub>2</sub> 雰囲気下において、TK 式ホモミキサーにて 12,000 rpm で 10 分間攪拌し着色剤分散液を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ温度 67 に昇温し、重合性ビニル系単量体の重合転化率が 90% に達したところで、0.1 mol/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加して水系媒体の pH を 9 に調整した。更に昇温速度 40 /h で 80 に昇温し 5 時間反応させた。重合反応終了後、減圧下でトナー粒子の残存モノマーを留去した。水系媒体を冷却し、トナー粒子 1 の分散液を得た。

得られたトナー粒子 1 の分散液に塩酸を加え pH を 1.4 にし、1 時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解させた。上記分散液を加圧ろ過器にてろ過し、得られた湿潤トナー粒子を洗浄してトナーケーキを得た。その後、トナーケーキを破碎し、乾燥してトナー粒子 1 を得た。

得られたトナー粒子 1 の 100 質量部にヘキサメチルジシラザンで表面処理された疎水性シリカ微粉体 1.5 質量部 (数平均一次粒子径: 10 nm) を添加し、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で 300 秒間混合工程を行い、トナー 1 を得た。

#### 【0030】

##### <トナー2の製造>

スチレン単量体 35.0 質量部に対して、C.I. Pigment Red 122 を 4.0 質量部、C.I. Pigment Red 150 を 2.0 質量部、3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸のアルミニウム化合物〔ボントロン E88 (オリエント化学工業社製)〕を 0.50 質量部、上記負荷電性制御樹脂 0.20 質量部を用意した。これらを、アトライター (三井鉱山社製) に導入し、半径 1.25 mm のジルコニアビーズ (140 質量部) を用いて 200 rpm にて 25 で 300 分間攪拌を行った。

その後、スチレン単量体 43.0 質量部、n-ブチルアクリレート単量体 22.0 質量

10

20

30

40

50

部、炭化水素系ワックス10.0質量部(フィッシャートロプシュワックス、最大吸熱ピークのピーク温度 = 78、Mw = 750)、ポリエステル樹脂4.0質量部(テレフタル酸：イソフタル酸：プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA(2モル付加物)：エチレンオキサイド変性ビスフェノールA(2モル付加物) = 30：30：30：10(質量比)の重縮合物、酸価11mg KOH/g、Tg = 74、Mw = 11,000、Mn = 4,000)、0.10質量部の界面活性剤1を添加して、混合液を調製した。その後、65に加熱し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、5,000rpmにて均一に分散・溶解し着色剤分散液を得た。その後、この分散液を72時間静置し、着色剤分散液(放置後)を得た。

一方、イオン交換水220質量部にリン酸ナトリウム17質量部を投入し60に加熱した後、1.0モル/リットル-CaCl<sub>2</sub>水溶液20質量部を徐々に添加してリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

上記水系媒体中に前記着色剤分散液(放置後)、及び、重合開始剤1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートの70%トルエン溶液7.2質量部を投入し、温度65、N<sub>2</sub>雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて12,000rpmで10分間攪拌し着色剤分散液を造粒し、その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ温度67に昇温し、重合性ビニル系単量体の重合転化率が90%に達したところで、0.1mol/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加して水系媒体のpHを9に調整した。更に昇温速度40/hで80に昇温し5時間反応させた。重合反応終了後、減圧下でトナー粒子の残存モノマーを留去した。水系媒体を冷却し、トナー粒子2の分散液を得た。

得られたトナー粒子2の分散液に塩酸を加えpHを1.4にし、1時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解させた。上記分散液を加圧ろ過器にてろ過し、得られた湿潤トナー粒子を洗浄してトナーケーキを得た。その後、トナーケーキを破砕、乾燥してトナー粒子2を得た。

得られたトナー粒子2の100質量部にヘキサメチルジシラザンで表面処理された疎水性シリカ微粉体1.5質量部(数平均一次粒子径：10nm)を添加し、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で300秒間混合工程を行い、トナー2を得た。

【0031】

<トナー3乃至17、及び19乃至24の製造>

界面活性剤1を表3に示すような界面活性剤及び添加部数に変更すること以外はトナー1の製造方法と同様にしてトナー3乃至17、及び19乃至24を得た。

【0032】

<トナー18の製造>

・ポリエステルA(テレフタル酸：イソフタル酸：プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA(2モル付加物)：エチレンオキサイド変性ビスフェノールA(2モル付加物) = 20：20：44：50(質量比)の重縮合物、Mw = 7,000、Mn = 3,200、Tg = 57) 45.0質量部

・ポリエステルB(テレフタル酸：トリメリット酸：プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA(2モル付加物)：エチレンオキサイド変性ビスフェノールA(2モル付加物) = 24：3：70：2(質量比)の重縮合物、Mw = 11,000、Mn = 4,200、Tg = 52) 40.0質量部

・メチルエチルケトン 80.0質量部

・酢酸エチル 80.0質量部

・炭化水素系ワックス(フィッシャートロプシュワックス、最大吸熱ピーク = 78、Mw = 750) 7.0質量部

・C.I.Pigment Red 122 4.0質量部

・C.I.Pigment Red 150 2.0質量部

・上記負荷電性制御樹脂 1.9質量部

・界面活性剤1 0.085質量部(ポ

10

20

30

40

50



リエステル A 及び B の合計 100 質量部当たり 0.10 質量部)

上記材料をアトライター (三井金属社製) に投入して混合液を調製した。その後、アトライターにより 3 時間分散処理を行い、着色剤分散液を得た。得られた着色剤分散液を 72 時間静置して着色剤分散液 (放置後) を得た。

一方、イオン交換水 220 質量部にリン酸ナトリウム 17 質量部を投入し 60 に加温した後、1.0 モル/リットル -  $\text{CaCl}_2$  水溶液 20 質量部を徐々に添加してリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

上記水系媒体へ前記着色剤分散液 (放置後) を投入し、温度 65、 $\text{N}_2$  雰囲気下において、TK 式ホモミキサーにて 12,000 rpm で 15 分間攪拌し着色剤分散液を造粒した。その後、TK 式ホモミキサーから通常のプロペラ攪拌装置に変更し、攪拌装置の回転数を 150 rpm に維持し、内温を 95 に昇温して 3 時間保持して溶剤を除去し、樹脂粒子が分散している水系媒体を得た。

10

樹脂粒子が分散されている水系媒体に塩酸を加え pH を 1.4 にし、1 時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解させた。上記分散液を加圧ろ過器にてろ過し、得られた湿潤トナー粒子を洗浄してトナーケーキを得た。その後、トナーケーキを破碎、乾燥してトナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の 100 質量部にヘキサメチルジシラザンで表面処理された疎水性シリカ微粉体 1.50 質量部 (数平均一次粒子径: 10 nm) を添加し、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で 300 秒間混合工程を行い、トナー 18 を得た。

【0033】

20

<トナー 25 乃至 31 の製造>

C.I. ピグメントレッド 122、C.I. ピグメントレッド 150 を表 4 に示す着色剤及び添加部数に変更すること以外はトナー 1 の製造方法と同様にしてトナー 25 乃至 31 を得た。

【0034】

【表 3】

	製造法	界面活性剤	添加部数 (質量部)
トナー1	懸濁重合法	界面活性剤1	0.10
トナー2	懸濁重合法	界面活性剤1	0.10
トナー3	懸濁重合法	界面活性剤2	0.10
トナー4	懸濁重合法	界面活性剤3	0.10
トナー5	懸濁重合法	界面活性剤4	0.10
トナー6	懸濁重合法	界面活性剤5	0.10
トナー7	懸濁重合法	界面活性剤6	0.10
トナー8	懸濁重合法	界面活性剤7	0.10
トナー9	懸濁重合法	界面活性剤8	0.10
トナー10	懸濁重合法	界面活性剤9	0.10
トナー11	懸濁重合法	界面活性剤10	0.10
トナー12	懸濁重合法	界面活性剤9	0.03
トナー13	懸濁重合法	界面活性剤9	0.50
トナー14	懸濁重合法	界面活性剤9	0.05
トナー15	懸濁重合法	界面活性剤9	0.40
トナー16	懸濁重合法	界面活性剤9	0.01
トナー17	懸濁重合法	界面活性剤9	0.55
トナー18	溶解懸濁法	界面活性剤1	0.10
トナー19	懸濁重合法	界面活性剤11	0.10
トナー20	懸濁重合法	界面活性剤12	0.10
トナー21	懸濁重合法	界面活性剤13	0.10
トナー22	懸濁重合法	界面活性剤14	0.10
トナー23	懸濁重合法	界面活性剤15	0.10
トナー24	懸濁重合法	-	-

10

20

30

\* 添加部数は、懸濁重合法の場合は、重合性単量体 100 質量部当たりの値であり、溶解懸濁法の場合は、溶解された樹脂 100 質量部当たりの値である。

【 0 0 3 5 】

【表 4】

	着色剤	質量部数
トナー1	C. I. ピグメントレッド122	4.00
	C. I. ピグメントレッド150	2.00
トナー25	C. I. ピグメントレッド269	6.50
トナー26	C. I. ピグメントイエロー74	5.50
トナー27	C. I. ピグメントイエロー93	5.50
トナー28	C. I. ピグメントイエロー155	5.50
トナー29	C. I. ピグメントイエロー180	5.50
トナー30	C. I. ピグメントイエロー185	5.50
トナー31	C. I. ピグメントブルー15:3	5.50

40

50

## 【0036】

〔実施例1～25、及び、比較例1～6〕

得られたトナー1～31を用いて以下の評価を行った。その評価結果を表5に示す。なお、実施例3, 4, 9～18を、それぞれ参考例3, 4, 9～18とする。

## 【0037】

<トナー評価>

〔顔料分散性〕

顔料分散性の評価は任意のトナー5個を選び、トナー断面のTEM画像を撮影した。得られた画像を目視で観察し、以下の基準で評価を行った。尚、本実施例で製造されたトナーは、いずれも着色剤分散液調製後に72時間放置してから造粒を行って製造されたものであり、顔料の凝集が生じやすい条件で製造したものである。

10

(評価基準)

A：顔料の凝集体が見受けられず、分散が良好。

B：顔料の凝集体が5個未満。

C：顔料の凝集体が5個以上、10個未満。

D：顔料の凝集体が10個以上、または0.5μm以上の凝集体が発生。

## 【0038】

〔トナーの粒度分布(D4/D1)〕

トナーの粒度分布は、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)を用いて得られた[重量平均粒径(D4)/個数平均粒径(D1)]で評価した。この値が小さいほど、粒度分布がシャープであることを意味する。

20

(評価基準)

A：1.15未満

B：1.15以上1.20未満

C：1.20以上、1.30未満

D：1.30以上

## 【0039】

〔トナーの2.0μm以下の粒子割合〕

乳化粒子の生成量と概ね相関が取れる2.0μm以下の粒子量を、フロー式粒子像測定装置「FPIA-3000」(シスメックス社製)を用いて測定した。

30

(評価基準)

A：3.00個数%未満

B：3.00個数%以上5.00個数%未満

C：5.00個数%以上、10.00個数%未満

D：10.00個数%以上

## 【0040】

<画出し評価>

画出し評価は、市販のカラーレーザープリンタ HP Color LaserJet 3525dn(HP社製)を一色のプロセスカートリッジだけの装着でも作動するように改造した装置を用いて行った。

40

市販のブラックカートリッジから中に入っているトナーを抜き取り、エアブローにて内部を清掃した後、評価トナー(300g)とトナー担持体をカートリッジに装着し、現像性と耐久性の評価を行った。なお、評価項目は下記の通りである。転写材は、LETTERサイズのXEROX 4200用紙(XEROX社製、75g/m<sup>2</sup>)を用いた。

〔画像濃度〕

高温高湿環境下(30/85%RH)において、横線で1%の印字率の画像を25000枚プリントアウトした後、ベタ画像をプリントアウトし、ベタ部分の画像濃度により評価した。尚、画像濃度の測定には「マクベス反射濃度計 RD918」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白下地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を

50

測定した。

(評価基準)

- A : 1.45 以上
- B : 1.35 以上、1.45 未満
- C : 1.30 以上、1.35 未満
- D : 1.20 以上、1.30 未満
- E : 1.20 未満

〔耐久性〕

低温低湿環境下(10 / 10%RH)において、横線で1%の印字率の画像を25000枚プリントアウトした後、現像ローラー(現像剤担持体)へのトナー汚染の有無を目視で観察した。また、高温湿湿環境下(30 / 85%RH)において、横線で1%の印字率の画像を25000枚プリントアウトした後、ハーフトーン(トナーの載り量: 0.6mg/cm<sup>2</sup>)の画像をプリントアウトし、現像スジの有無を観察した。

10

(評価基準)

- A : 部材汚染、現像スジともに未発生。
- B : 軽微な部材汚染が発生、もしくは現像スジが1個所以上、3個所以下発生。
- C : 軽微とは言えないが、実用上問題ない程度の部材汚染が発生、もしくは現像スジが4個所以上、6個所以下発生。
- D : 醜い部材汚染が発生、もしくは現像スジが7個所以上、あるいは幅0.5mm以上にわたり発生。

20

〔カブリ〕

高温高湿環境下(30 / 85%RH)において、横線で1%の印字率の画像を25000枚プリントアウトした後、48時間放置してから更にプリントアウトした画像の非画像部の反射率(%)を「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」(東京電色社製)で測定した。同様にして測定した未使用のプリントアウト用紙(標準紙)の反射率(%)から、得られた反射率を差し引いた数値(%)を用いて評価した。数値が小さい程、画像カブリが抑制されていることになる。

(評価基準)

- A : 0.5% 未満
- B : 0.5% 以上、1.5% 未満
- C : 1.5% 以上、3.0% 未満
- D : 3.0% 以上

30

【0041】

【表5】

		顔料分散	(D4/D1)	2 $\mu$ m以下 粒子量	濃度	耐久性	カブリ
実施例1	トナー1	A	A(1.10)	A(2.13)	A(1.50)	A	A(0.2)
実施例2	トナー2	B	A(1.14)	A(2.50)	A(1.46)	A	A(0.3)
実施例3	トナー3	C	A(1.13)	A(2.41)	C(1.34)	B	A(0.3)
実施例4	トナー4	A	A(1.12)	C(8.22)	A(1.48)	A	C(2.6)
実施例5	トナー5	B	A(1.14)	A(2.51)	B(1.43)	B	A(0.2)
実施例6	トナー6	A	A(1.13)	B(3.11)	A(1.48)	A	B(0.6)
実施例7	トナー7	A	A(1.11)	A(2.03)	A(1.49)	A	A(0.3)
実施例8	トナー8	A	A(1.10)	A(2.32)	A(1.51)	A	A(0.3)
実施例9	トナー9	B	B(1.18)	B(3.99)	B(1.38)	B	B(0.8)
実施例10	トナー10	B	A(1.14)	A(2.83)	B(1.41)	B	A(0.2)
実施例11	トナー11	B	A(1.13)	A(2.69)	B(1.43)	A	A(0.2)
実施例12	トナー12	B	B(1.17)	A(2.44)	B(1.38)	B	A(0.3)
実施例13	トナー13	B	B(1.18)	C(6.32)	B(1.36)	A	C(1.9)
実施例14	トナー14	B	A(1.13)	A(2.63)	B(1.40)	B	A(0.4)
実施例15	トナー15	B	A(1.14)	A(2.80)	B(1.42)	B	A(0.3)
実施例16	トナー16	B	C(1.22)	A(2.19)	C(1.33)	C	B(1.3)
実施例17	トナー17	B	B(1.17)	C(8.82)	B(1.38)	A	C(2.5)
実施例18	トナー18	A	B(1.18)	A(2.21)	A(1.47)	A	A(0.3)
比較例1	トナー19	C	C(1.25)	A(2.35)	D(1.24)	B	B(1.2)
比較例2	トナー20	B	B(1.19)	D(22.59)	B(1.40)	D	D(10.5)
比較例3	トナー21	D	D(1.40)	D(11.33)	C(1.32)	C	C(2.9)
比較例4	トナー22	D	D(1.35)	D(30.22)	E(1.08)	D	D(15.3)
比較例5	トナー23	D	B(1.19)	A(2.93)	E(1.10)	C	B(1.3)
比較例6	トナー24	C	D(1.32)	A(2.08)	D(1.21)	C	B(1.4)
実施例19	トナー25	A	A(1.13)	A(2.13)	A(1.48)	A	A(0.3)
実施例20	トナー26	A	A(1.10)	A(2.80)	A(1.47)	A	A(0.4)
実施例21	トナー27	A	A(1.12)	A(2.22)	A(1.45)	A	A(0.1)
実施例22	トナー28	A	A(1.11)	A(2.38)	A(1.55)	A	A(0.2)
実施例23	トナー29	A	A(1.13)	A(2.15)	A(1.53)	A	A(0.2)
実施例24	トナー30	A	A(1.14)	A(2.66)	A(1.52)	A	A(0.3)
実施例25	トナー31	A	A(1.11)	A(2.26)	A(1.50)	A	A(0.3)

10

20

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 磯野 直也  
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 野中 克之  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 橋本 康弘  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 杉山 享  
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 照井 雄平  
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 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2006-171691(JP,A)  
特開2003-316079(JP,A)  
特開2009-020487(JP,A)  
特開平01-235959(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 9/08 - 9/09