

(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
2013 年 11 月 14 日(14.11.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/168570 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/097 (2006.01) *G03G 9/087* (2006.01)
C07D 333/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062054
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 24 日(24.04.2013)
- (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 2012-106536 2012 年 5 月 8 日(08.05.2012) JP
特願 2012-135439 2012 年 6 月 15 日(15.06.2012) JP
- (71) 出願人: 保土谷化学工業株式会社(HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 木村 育夫(KIMURA Ikuo); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 5 番地 Ibaraki (JP). 伊藤雅美(ITO Masami); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 5 番地 Ibaraki (JP). 浅貝 昌史(ASAKAI Masafumi); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 5 番地 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命

ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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.

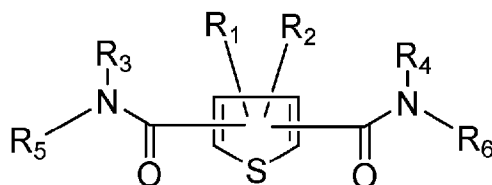
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: CHARGE CONTROL AGENT AND TONER USING SAME

(54) 発明の名称: 電荷制御剤及びそれを用いたトナー



(1)

(57) Abstract: The present invention provides a charge control agent including, as an effective component, at least one type of a thiophene dicarboxylic acid derivative represented by general formula (1). (In general formula (1): R₁ and R₂ may be the same or different from one another and represent a hydrogen atom, etc.; R₃ and R₄ may be the same or different from one another and represent a hydrogen atom, a C₁₋₈ linear or branched alkyl group, etc.; and R₅ and R₆ may be the same or different from one another and represent a C₅₋₁₀ cycloalkyl group that may have a substituent, a substituted or non-substituted aromatic hydrocarbon group, etc.)

(57) 要約: 本発明は、下記一般式 (1) で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体の 1 種又は 2 種以上を有効成分として含有する電荷制御剤を提供する。[一般式 (1) 中、R₁ 及び R₂ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子等を示し、R₃ 及び R₄ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、炭素原子数 1 ~ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基等を示し、R₅ 及び R₆ は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基等を示す。]



WO 2013/168570 A1

明 細 書

発明の名称：電荷制御剤及びそれを用いたトナー

技術分野

[0001] 本発明は電子写真、静電記録などの分野で静電潜像を顕像化するための画像形成装置で用いられる電荷制御剤、及び電荷制御剤を含有する負帯電性トナーに関する。

背景技術

[0002] 電子写真方式による画像形成プロセスでは、セレン、セレン合金、硫化カドミウム、アモルファスシリコンなどの無機感光体、又は、電荷発生剤と電荷輸送剤を用いた有機感光体に静電潜像を形成し、これをトナーにより現像し、紙又はプラスチックフィルムに転写、定着して可視画像を得る。

[0003] 感光体にはその構成により正帯電性と負帯電性があり、露光により印字部を静電潜像として残す場合は逆符号帯電性トナーにより現像し、一方、印字部を除電して反転現像を行なう場合は同符号帯電性トナーにより現像する。

[0004] トナーは、結着樹脂、着色剤、及びその他の添加剤により構成される。好ましい帯電特性（帯電速度、帯電レベル、帯電安定性など）、経時安定性、環境安定性などを付与するために一般に電荷制御剤が添加される。この電荷制御剤の添加によりトナーの特性は大きく改善される。

[0005] 今日、当該技術分野では、正摩擦帯電性電荷制御剤として、ニグロシン染料、アジン系染料、銅フタロシアニン顔料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム塩を側鎖に有するポリマーなどが知られている。負摩擦帯電性電荷制御剤として、モノアゾ染料の金属錯塩、サリチル酸、ナフトエ酸又はジカルボン酸の金属錯塩、銅フタロシアニン顔料、酸成分を含む樹脂などが知られている。

[0006] また今後の市場拡大が予想されるカラートナーの場合においては、色相に影響を与えない淡色、好ましくは無色の電荷制御剤が必要不可欠である。これら淡色又は無色の電荷制御剤には、負帯電性トナー用としてヒドロキシ安

息香酸誘導体の金属錯塩化合物（例えば、特許文献1～3参照）、芳香族ジカルボン酸金属塩化合物（例えば、特許文献4参照）、アントラニル酸誘導体の金属錯塩化合物（例えば、特許文献5～6参照）、有機ホウ素化合物（例えば、特許文献7～8参照）、ビフェノール化合物（例えば、特許文献9参照）、カリックス（n）アレン化合物（例えば、特許文献10～15参照）及び環状フェノール硫化物（例えば、特許文献16～18参照）などがある。また、正帯電性トナー用として、第四級アンモニウム塩化合物（例えば、特許文献19～21参照）などがある。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特公昭55-042752号公報
特許文献2：特開昭61-069073号公報
特許文献3：特開昭61-221756号公報
特許文献4：特開昭57-111541号公報
特許文献5：特開昭61-141453号公報
特許文献6：特開昭62-094856号公報
特許文献7：米国特許第4767688号公報
特許文献8：特開平1-306861号公報
特許文献9：特開昭61-003149号公報
特許文献10：特許第2568675号公報
特許文献11：特許第2899038号公報
特許文献12：特許第3359657号公報
特許文献13：特許第3313871号公報
特許文献14：特許第3325730号公報
特許文献15：特開2003-162100号公報
特許文献16：特開2003-295522号公報
特許文献17：WO2007-111346号公報
特許文献18：WO2007-119797号公報

特許文献19：特開昭57-119364号公報

特許文献20：特開昭58-009154号公報

特許文献21：特開昭58-098742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、これらの電荷制御剤の多くはクロムなどの重金属からなる錯体又は塩であって、廃棄物規制に関して問題であり、必ずしも安全であるとは言えない。また、これらの電荷制御剤には、今日要求されている帯電付与効果が低く、帯電の立ち上がり速度が不十分なために、初期の複写画像が鮮明性に欠けたり、連続複写中における複写画像の品質が変動し易かったり、さらには、重合トナーへの適用ができないなどの欠点があった。そこで、帯電付与効果が高く、重合トナーへの適用ができる電荷制御剤が望まれていた。

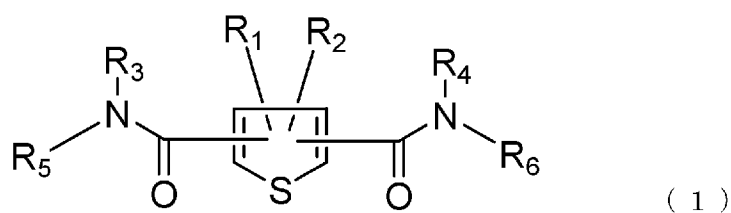
[0009] 本発明は、高い帯電量を有し、廃棄物規制にも問題のない安全な電荷制御剤を提供することを目的とする。また、当該電荷制御剤を使用する高い帯電性能を有する静電荷像現像用負帯電性トナー、及び負帯電性重合トナーを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、前記目的を達成するために鋭意研究した結果得られたものであり、以下を要旨とするものである。

[0011] すなわち、本発明は、一般式（1）で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体の1種又は2種以上を有効成分として含有する電荷制御剤を提供する。

[0012] [化1]



[0013] 一般式（1）中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子

、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5～10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2～6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5～10 のシクロアルキルオキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基、又は置換若しくは無置換のアリールオキシ基を示し、 R_3 及び R_4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5～10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2～6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、又は置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基を示し、 R_5 及び R_6 は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 5～10 のシクロアルキル基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、又は置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基を示す。また、 R_1 及び R_2 は、隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。

[0014] 本発明はまた、上記一般式 (1) で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体の 1 種又は 2 種以上を有効成分として含有する電荷制御剤電荷制御剤と、着色剤と、結着樹脂と、を含有するトナーを提供する。

[0015] 本発明は更に、上記一般式 (1) で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体の 1 種又は 2 種以上を有効成分として含有する電荷制御剤と、着色剤と、結着樹脂と、を含有する重合トナーを提供する。

[0016] 上記一般式 (1) で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体の 1 種又は 2 種以上を有効成分として含有する電荷制御剤は、高い帯電量を有し、しかも

、廃棄物規制にも問題がなく安全であるという優れた特性を有しており、トナーの電荷制御に好適に使用できる。したがって、本発明は、上記一般式（１）で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体の１種又は２種以上を有効成分として含有する電荷制御剤のトナーの電荷制御のための使用、又は上記一般式（１）で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体の１種又は２種以上を有効成分として含有する電荷制御剤のトナーの電荷制御への応用ということもできる。上記トナーは重合トナーであってもよい。

[0017] さらに、本発明は、上記一般式（１）で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体の１種又は２種以上を有効成分として含有する電荷制御剤を用いるトナーの電荷制御方法、ということもできる。この場合も上記トナーは重合トナーであってもよい。

発明の効果

[0018] 本発明において、一般式（１）で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体の１種又は２種以上を有効成分として含有する電荷制御剤は、従来の電荷制御剤より帯電の立ち上がり速度が高く、高い帯電量を有し、かつ経時安定性及び環境安定性に特に優れた帯電特性を有している。また、環境問題で懸念されるクロムなどの重金属を含まず、さらに分散性及び化合物の安定性に優れている。

[0019] 本発明に係る電荷制御剤は、電荷制御特性、耐環境性、及び耐久性に優れており、粉碎トナー又は重合トナーに用いた場合に、カブリがなく、画像濃度、ドット再現性、細線再現性が良好な画像を得ることができる。上記電荷制御剤は、トナーに十分な摩擦帯電性を発現させる電子写真用の荷電制御剤、特にカラートナー用として、さらには重合トナー用として有用である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0021] 本実施形態に係る電荷制御剤は、上記一般式（１）で表されるチオフェン

ジカルボン酸誘導体の1種又は2種以上を有効成分として含有する。まず、一般式(1)で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体について説明する。

[0022] 一般式(1)中の R_1 及び R_2 で示される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」又は「置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」における、「炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数5～10のシクロアルキル基」又は「炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」としては、具体的に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基及び2-ブテニル基などをあげることができ、 R_1 と R_2 がチオフェン環の隣り合う位置に結合している場合、隣り合う基同士で単結合、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

[0023] 一般式(1)中の R_1 及び R_2 で示される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」の中では、「置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」が好ましく、「置換基を有していてもよい炭素原子数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」がより好ましい。また、一般式(1)中の R_1 及び R_2 で示される「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」の中では、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～6のシクロアルキル基」が好ましい。また、一般式(1)中の R_1 及び R_2 で示される「置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」の中では、「置換基を有していてもよい炭素原子数2～4の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」が好ましい。

[0024] 一般式(1)中の R_1 及び R_2 で示される「置換基を有する炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有する炭素原子数5～10のシクロアルキル基」又は「置換基を有する炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基などの炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基；アリル基などのアルケニル基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基若しくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、チオラニル基、チアニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリールビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチル

アミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基若しくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基、ジピペリジニルアミノ基などの複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、複素環基又はアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに他の置換基によって置換されていてもよく、単結合、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0025] 一般式(1)中の R_1 及び R_2 で示される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基」又は「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基」における、「炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基」又は「炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基」としては、具体的に、メチルオキシ基、エチルオキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、イソヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基及び2-アダマンチルオキシ基などをあげることができ、 R_1 と R_2 がチオフェン環の隣り合う位置に結合している場合、隣り合う基同士で単結合、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

[0026] 一般式(1)中の R_1 及び R_2 で示される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基」の中では、「置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基」が好ましく、「置換基を有していてもよい炭素原子数1～4の

直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基」がより好ましい。また、一般式（１）中の R_1 及び R_2 で示される「置換基を有していてもよい炭素原子数５～１０のシクロアルキルオキシ基」の中では、「置換基を有していてもよい炭素原子数５～６のシクロアルキルオキシ基」が好ましい。

[0027] 一般式（１）中の R_1 及び R_2 で示される「置換基を有する炭素原子数１～８の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基」又は「置換基を有する炭素原子数５～１０のシクロアルキルオキシ基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基などの炭素原子数１～８の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数１～８の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基；アリル基などのアルケニル基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基若しくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピペリジニル基、ペペラジニル基、チオラニル基、チアニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダ

ゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリールビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基若しくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基、ジピペリジニルアミノ基などの複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、複素環基又はアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに他の置換基によって置換されていてもよく、単結合、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0028] 一般式(1)中の R_1 及び R_2 で示される「置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換若しくは無置換の複素環基」又は「置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基」における、「芳香族炭化水素基」、「複素環基」又は「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、チオラニル基、チアニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、及びカルボリニル基などをあげることができ、 R_1 と R_2 がチオフェン環の隣り合う位置に結合している場合、隣り合う基

同士で単結合、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

[0029] 一般式(1)中の R_1 及び R_2 で示される「置換芳香族炭化水素基」、「置換複素環基」又は「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、ヒドロキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基などの炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数5～10のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、1-ヘキセニル基などの炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基；シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基などの炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基若しくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピリダジニ

ル基、ピラジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、チオラニル基、チアニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリールビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基若しくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基、ジピペリジニルアミノ基などの複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、複素環基又はアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに他の置換基によって置換されていてもよく、単結合、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0030] 一般式(1)中の R_1 及び R_2 で示される「置換若しくは無置換のアリールオキシ基」における「アリールオキシ基」としては、具体的に、フェニルオキシ基、トリルオキシ基、ピフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などをあげることができ、 R_1 と R_2 がチオフェン環の隣り合う位置に結合している場合、隣り合う基同士で単結合、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

[0031] 一般式(1)中の R_1 及び R_2 で示される「置換アリールオキシ基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、ヒドロキシル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨ

ウ素原子などのハロゲン原子；；メチル基、エチル基、*n*－プロピル基、イソプロピル基、*n*－ブチル基、イソブチル基、*tert*－ブチル基、*n*－ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*－ヘキシル基、*n*－ヘプチル基、イソヘプチル基、*n*－オクチル基、イソオクチル基などの炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数5～10のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、2－ブテニル基、1－ヘキセニル基などの炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基；シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基などの炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基、ビフェニリルオキシ基、ターフェニリルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基若しくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、チオラニル基、チアニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリールビニル

基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基若しくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基、ジピペリジニルアミノ基などの複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、複素環基又はアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに他の置換基によって置換されていてもよく、単結合、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

[0032] 一般式(1)中の R_1 及び R_2 としては、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシル基、炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、無置換の芳香族炭化水素基、無置換の複素環基、無置換の縮合多環芳香族基、又は無置換のアリールオキシ基が好ましく、これらは、隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。 R_1 及び R_2 としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシル基、炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基又は無置換の芳香族炭化水素基がより好ましく、これらは、隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。 R_1 及び R_2 としては、水素原子が更に好ましい。

[0033] 一般式(1)中の R_3 及び R_4 で示される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」又は「置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」におけ

る、「炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数 5～10 のシクロアルキル基」又は「炭素原子数 2～6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」としては、上記の R_1 及び R_2 に関して示したものと同様の基であり、これらの基が有していてもよい置換基も、 R_1 及び R_2 に関して示したものと同様である。

[0034] 一般式 (1) 中の R_3 及び R_4 で示される「置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換若しくは無置換の複素環基」又は「置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基」における、「芳香族炭化水素基」、「複素環基」又は「縮合多環芳香族基」としては、上記の R_1 及び R_2 に関して示したものと同様の基であり、これらの基が有していてもよい置換基も、 R_1 及び R_2 に関して示したものと同様である。

[0035] 一般式 (1) 中の R_3 及び R_4 としては、水素原子、重水素原子、炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 5～10 のシクロアルキル基、炭素原子数 2～6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、又は無置換の芳香族炭化水素基が好ましく、水素原子、重水素原子、又は炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基がより好ましく、水素原子又は重水素原子が更に好ましく、水素原子が更に好ましい。

[0036] 一般式 (1) 中の R_5 及び R_6 で示される「置換基を有していてもよい炭素原子数 5～10 のシクロアルキル基」における「炭素原子数 5～10 のシクロアルキル基」としては、具体的に、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、1-アダマンチル基及び 2-アダマンチル基などをあげることができる。

[0037] 一般式 (1) 中の R_5 及び R_6 で示される「置換基を有する炭素原子数 5～10 のシクロアルキル基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基

、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基などの炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基；アリル基などのアルケニル基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基若しくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、チオラニル基、チアニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリールビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基若しくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基、ジピペリジニルアミノ基などの複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、複素環基又はアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに他の

置換基によって置換されていてもよく、単結合、酸素原子又は硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

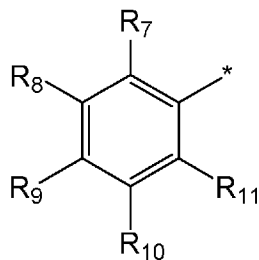
[0038] 一般式(1)中の R_5 及び R_6 で示される「置換基を有する炭素原子数5～10のシクロアルキル基」における「置換基」としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素原子数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、炭素原子数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキルオキシ基、及びアルケニル基からなる群から選択される1種又は2種以上であることが好ましく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素原子数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、及び炭素原子数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキルオキシ基からなる群から選択される1種又は2種以上であることがより好ましく、炭素原子数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基からなる群から選択される1種又は2種以上であることが更に好ましい。

[0039] 一般式(1)中の R_5 及び R_6 で示される「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」の中では、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～8のシクロアルキル基」が好ましく、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～7のシクロアルキル基」がより好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、又は4-tert-ブチルシクロヘキシル基が更に好ましい。

[0040] 一般式(1)中の R_5 及び R_6 で示される、「置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換若しくは無置換の複素環基」又は「置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基」としては、上記の R_1 及び R_2 に関して示したものと同様の基であり、これらの基が有していてもよい置換基も、上記の R_1 及び R_2 に関して示したものと同様である。中でも、 R_5 が下記一般式(1A-1)で表され、かつ R_6 が下記一般式(1A-2)で表される態様が好ましい。

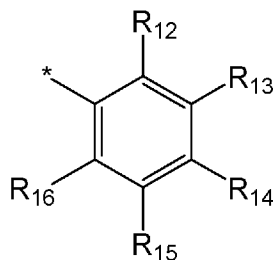
[0041]

[化2]



(1 A - 1)

[化3]



(1 A - 2)

[0042] 一般式 (1 A - 1) 及び一般式 (1 A - 2) 中、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} ($R_7 \sim R_{16}$) は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキルオキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基、又は置換若しくは無置換のアリールオキシ基を示す。また、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、及び R_{11} 、又は R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、及び R_{16} は、隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。＊は結合手を示す。

[0043] 一般式 (1 A - 1) 及び一般式 (1 A - 2) 中の $R_7 \sim R_{16}$ で示される「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル

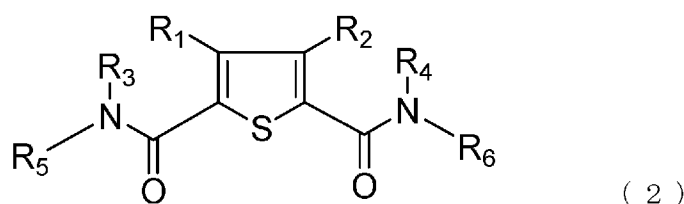
基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 2～6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数 5～10 のシクロアルキルオキシ基」、「置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換若しくは無置換の複素環基」、「置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基」、又は「置換若しくは無置換のアリールオキシ基」における、「炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数 5～10 のシクロアルキル基」、「炭素原子数 2～6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」、「炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基」、「炭素原子数 5～10 のシクロアルキルオキシ基」、「芳香族炭化水素基」、「複素環基」、「縮合多環芳香族基」、又は「アリールオキシ基」としては、上記の R_1 及び R_2 に関して示したものと同様の基であり、これらの基が有していてもよい置換基も、上記の R_1 及び R_2 に関して示したものと同様である。

[0044] 一般式 (1A-1) 及び一般式 (1A-2) 中の $R_7 \sim R_{16}$ としては、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 5～10 のシクロアルキル基、炭素原子数 2～6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、炭素原子数 5～10 のシクロアルキルオキシ基、無置換の芳香族炭化水素基、無置換の複素環基、無置換の縮合多環芳香族基、又は無置換のアリールオキシ基が好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメチル基、炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、又は無置換の芳香族炭化水素基がより好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメチル基、炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキ

ルオキシ基が更に好ましい。

[0045] 上記一般式(1)で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体は、例えば、下記一般式(2)、下記一般式(2A)、下記一般式(2A-1)、下記一般式(2A-2)、下記一般式(2A-3)、下記一般式(2A-4)、下記一般式(2B)、下記一般式(2B-1)、下記一般式(2B-2)又は下記一般式(2B-3)で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体であってもよい。

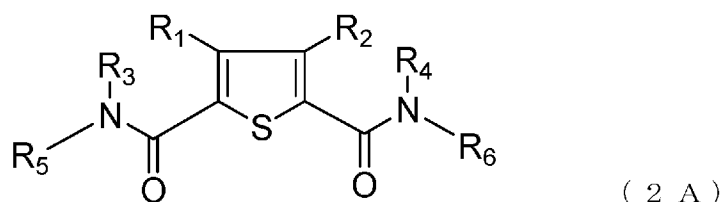
[0046] [化4]



[0047] 一般式(2)中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基、又は置換若しくは無置換のアリールオキシ基を示し、 R_3 及び R_4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、又は置換若しくは無置換の縮合多環芳香

族基を示し、 R_5 及び R_6 は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、又は置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基を示す。また、 R_1 及び R_2 は、隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。

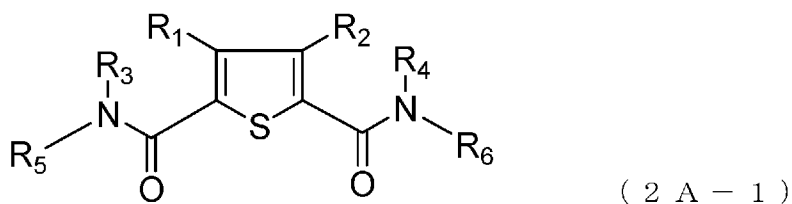
[0048] [化5]



[0049] 一般式 (2 A) 中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基、又は置換若しくは無置換のアリールオキシ基を示し、 R_3 及び R_4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、又は置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基を示し、 R_5 及び R_6 は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基を示す。また、 R_1 及び

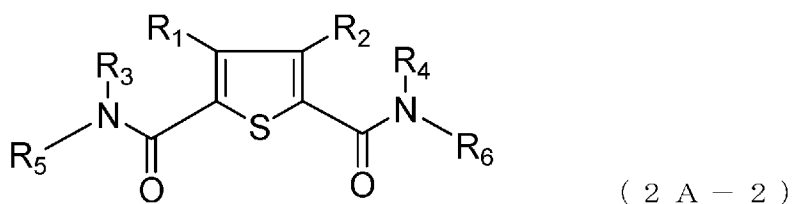
R_2 は、隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。

[0050] [化6]



[0051] 一般式 (2 A - 1) 中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキルオキシ基、無置換の芳香族炭化水素基、無置換の複素環基、無置換の縮合多環芳香族基、又は無置換のアリールオキシ基を示し、 R_3 及び R_4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、又は無置換の芳香族炭化水素基を示し、 R_5 及び R_6 は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基を示す。また、 R_1 及び R_2 は、隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。

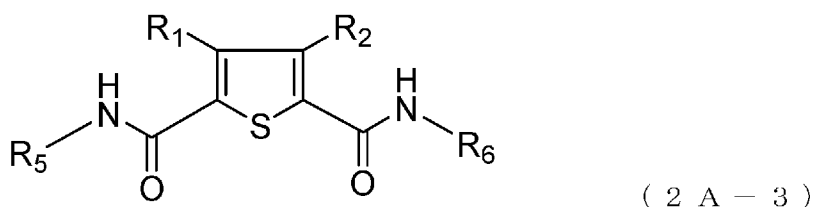
[0052] [化7]



一般式 (2 A - 2) 中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシル基、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 2 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基又は無置換の芳香族炭化水素基を示す。

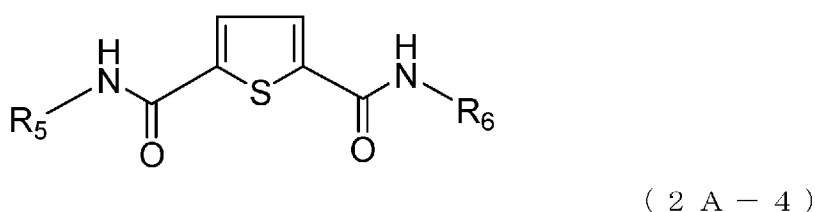
し、 R_3 及び R_4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、又は炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示し、 R_5 及び R_6 は、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基を示す。また、 R_1 及び R_2 は、隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。

[0053] [化8]



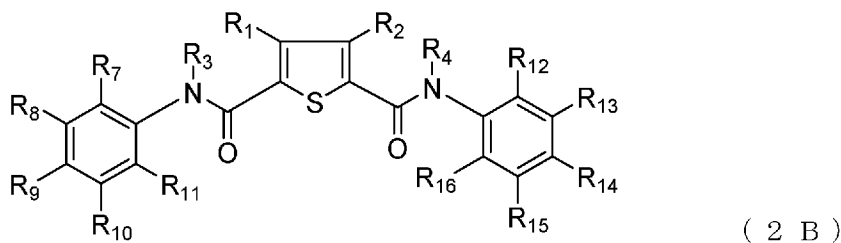
[0054] 一般式(2A-3)中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシル基、又は置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基又は無置換の芳香族炭化水素基を示し、 R_5 及び R_6 は、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基を示す。また、 R_1 及び R_2 は、隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。

[0055] [化9]



[0056] 一般式(2A-4)中、 R_5 及び R_6 は、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基を示す。

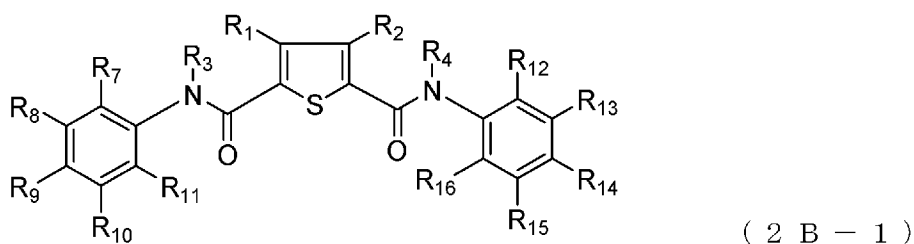
[0057] [化10]



[0058] 一般式(2B)中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基、又は置換若しくは無置換のアリールオキシ基を示し、 R_3 及び R_4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、又は置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基を示し、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基、又は置換若しくは無置換のアリールオキシ基を示す。また、 R_1 及び R_2 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} 、並びに、 R_{12} 、 R_{13} 、

R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は、それぞれ隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。

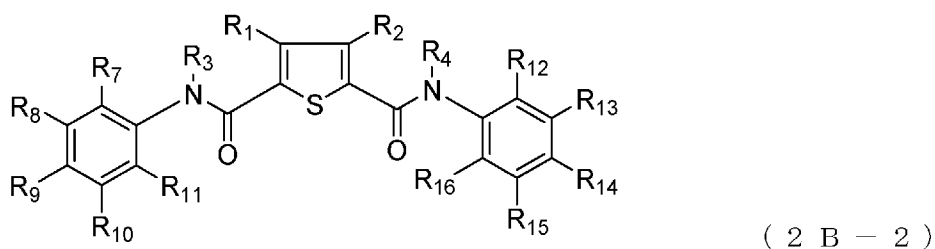
[0059] [化11]



[0060] 一般式 (2 B - 1) 中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシル基、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキルオキシ基、無置換の芳香族炭化水素基、無置換の複素環基、無置換の縮合多環芳香族基、又は無置換のアリールオキシ基を示し、 R_3 及び R_4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、無置換の芳香族炭化水素基、無置換の複素環基、又は無置換の縮合多環芳香族基を示し、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキルオキシ基、無置換の芳香族炭化水素基、無置換の複素環基、無置換の縮合多環芳香族基、又は無置換のアリールオキシ基を示す。また、 R_1 及び R_2 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} 、並びに、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、

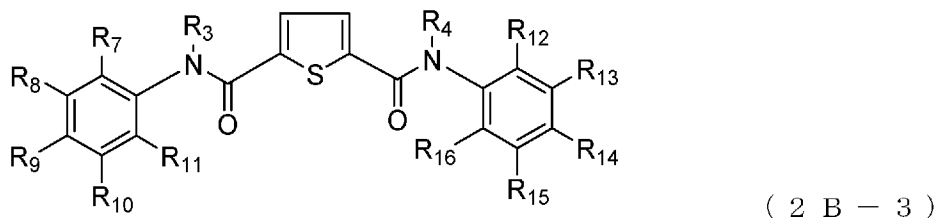
R_{15} 及び R_{16} は、それぞれ隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。

[0061] [化12]



[0062] 一般式 (2 B - 2) 中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシル基、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 2 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、又は無置換の芳香族炭化水素基を示し、 R_3 及び R_4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、又は炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示し、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメチル基、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、又は無置換の芳香族炭化水素基を示す。また、 R_1 及び R_2 は、隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。

[0063] [化13]



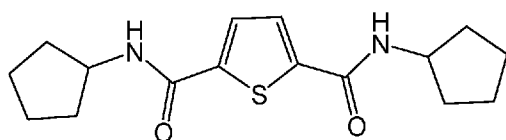
[0064] 一般式 (2 B - 3) 中、 R_3 及び R_4 は、水素原子、又は炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示し、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメチル

基、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基を示す。

[0065] 本実施形態に係る一般式（１）で表されるチオフエンジカルボン酸誘導体は、既知の方法によって製造することができる。例えば、相当するチオフエンジカルボン酸のジクロリドと、相当するアミノ基を有する脂環式炭化水素とを、塩基等の存在下で反応させることによって、本実施形態に係るチオフエンジカルボン酸誘導体を合成することができる。また、相当するチオフエンジカルボン酸と、相当するアミノ基を有する脂環式炭化水素とを脱水縮合剤の存在下で反応させることによって合成することもできる。

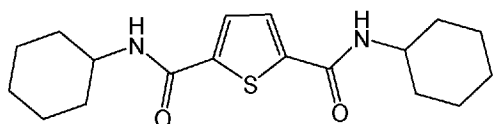
[0066] 本実施形態に係る一般式（１）で表されるチオフエンジカルボン酸誘導体の中で、好ましい化合物の具体例を以下に示すが、本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。なお、下記構造式では、水素原子は省略して記載している。また、立体異性体が存在する場合であっても、その平面構造式を記載している。

[0067] [化14]



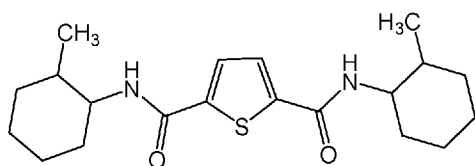
（例示化合物 1 － 2）

[0068] [化15]



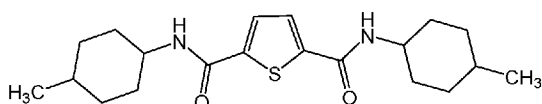
（例示化合物 1 － 3）

[0069] [化16]



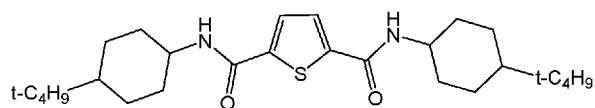
（例示化合物 1 － 4）

[0070] [化17]



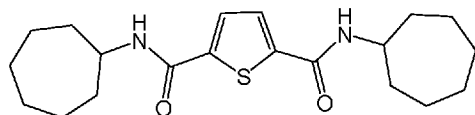
（例示化合物 1 － 5）

[0071] [化18]



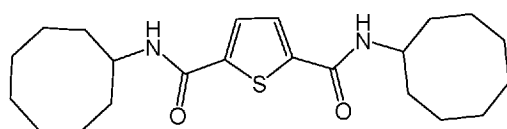
(例示化合物 1 - 6)

[0072] [化19]



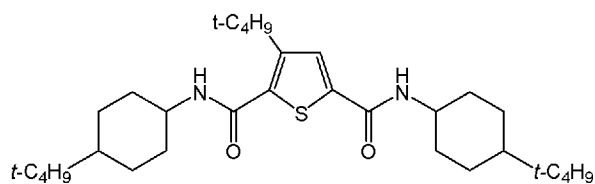
(例示化合物 1 - 7)

[0073] [化20]



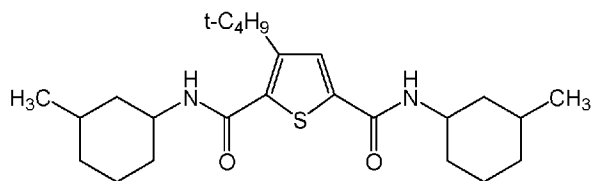
(例示化合物 1 - 8)

[0074] [化21]



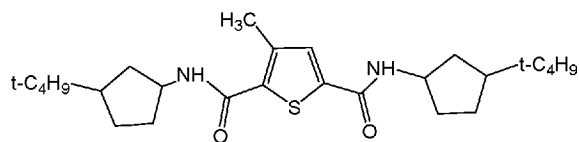
(例示化合物 1 - 9)

[0075] [化22]



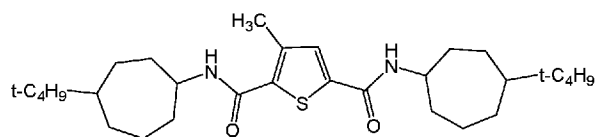
(例示化合物 1 - 10)

[0076] [化23]



(例示化合物 1 - 11)

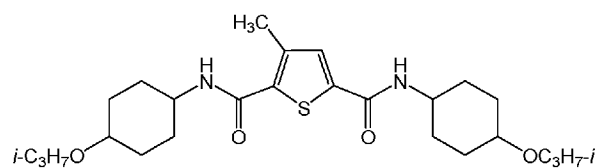
[0077] [化24]



(例示化合物 1 - 12)

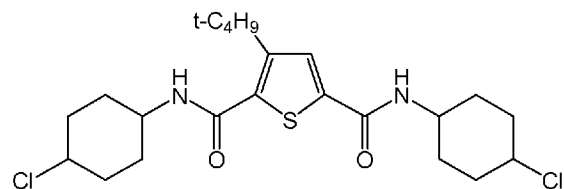
[0078]

[化25]



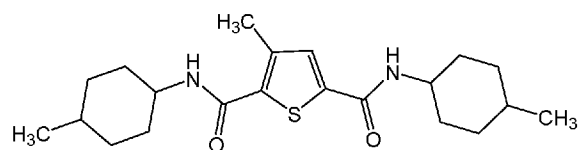
(例示化合物 1 - 1 3)

[0079] [化26]



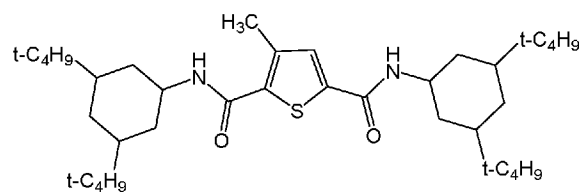
(例示化合物 1 - 1 4)

[0080] [化27]



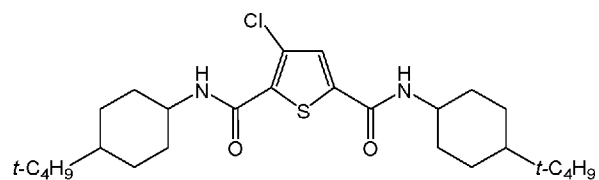
(例示化合物 1 - 1 5)

[0081] [化28]



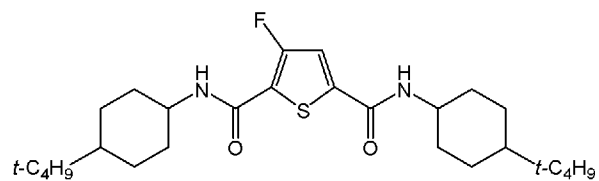
(例示化合物 1 - 1 6)

[0082] [化29]



(例示化合物 1 - 1 7)

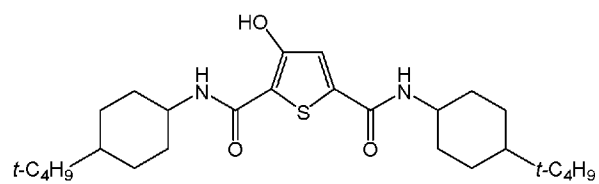
[0083] [化30]



(例示化合物 1 - 1 8)

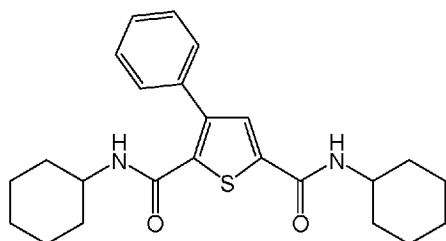
[0084]

[化31]



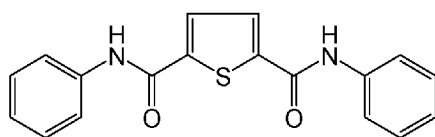
(例示化合物 1 - 19)

[0085] [化32]



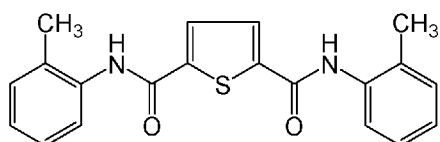
(例示化合物 1 - 20)

[0086] [化33]



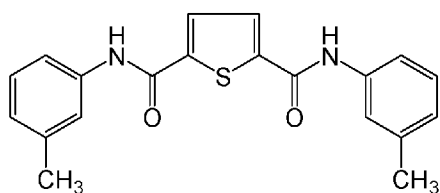
(例示化合物 2 - 2)

[0087] [化34]



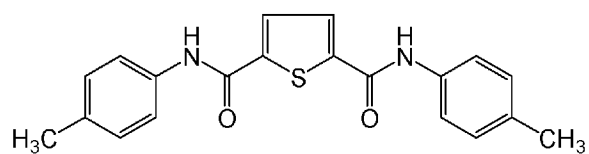
(例示化合物 2 - 3)

[0088] [化35]



(例示化合物 2 - 4)

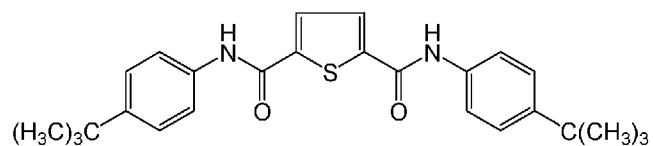
[0089] [化36]



(例示化合物 2 - 5)

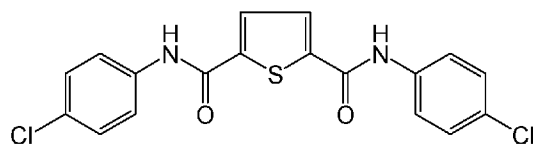
[0090]

[化37]



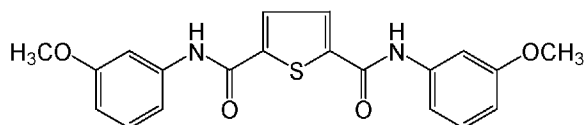
(例示化合物 2 - 6)

[0091] [化38]



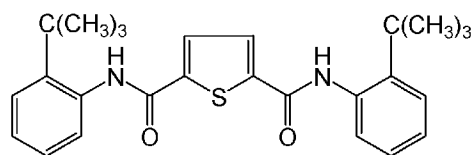
(例示化合物 2 - 7)

[0092] [化39]



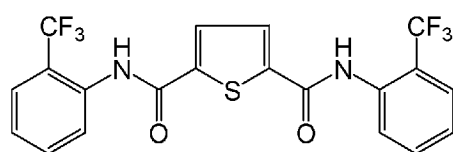
(例示化合物 2 - 8)

[0093] [化40]



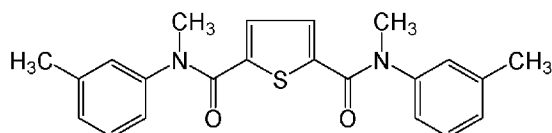
(例示化合物 2 - 9)

[0094] [化41]



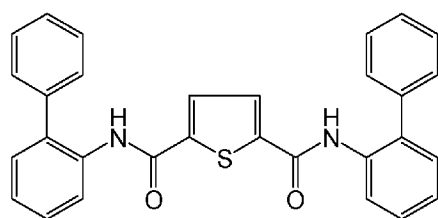
(例示化合物 2 - 10)

[0095] [化42]



(例示化合物 2 - 11)

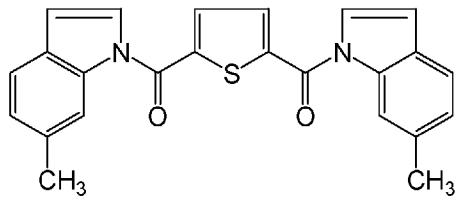
[0096] [化43]



(例示化合物 2 - 12)

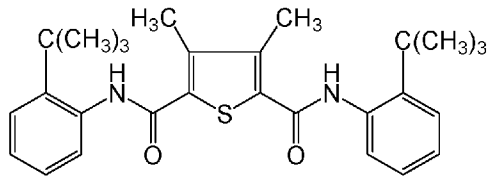
[0097]

[化44]



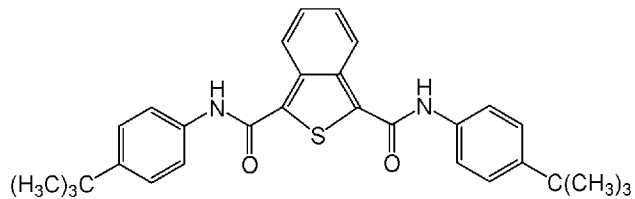
(例示化合物 2 - 1 3)

[0098] [化45]



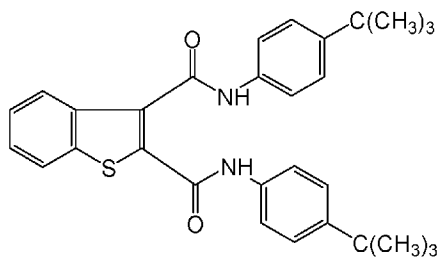
(例示化合物 2 - 1 4)

[0099] [化46]



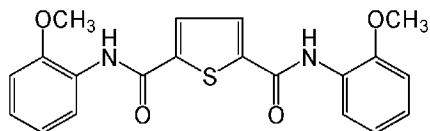
(例示化合物 2 - 1 5)

[0100] [化47]



(例示化合物 2 - 1 6)

[0101] [化48]



(例示化合物 2 - 1 7)

[0102] 本実施形態において、電荷制御剤は体積平均粒径を $0.1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内に調整して用いるのが好ましく、 $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内に調整して用いるのが特に好ましい。前記体積平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ より小さいと、トナー表面に出現する該電荷制御剤が極めて少なくなり目的の電荷制御効果が得られにくくなる傾向にあり、また $20 \mu\text{m}$ より大きいと、トナー

から欠落する電荷制御剤が増加し、機内汚染などの悪影響が出やすくなる傾向にあるため好ましくない。

[0103] また、電荷制御剤を重合トナーに用いる場合は、体積平均粒径を $1.0\ \mu\text{m}$ 以下に調整して用いるのが好ましく、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$ の範囲内に調整して用いるのが特に好ましい。前記体積平均粒径が $1.0\ \mu\text{m}$ を越えると、最終的に得られる電子写真用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能又は信頼性の低下を招く場合がある。一方、前記平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能及び信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。

[0104] 本実施形態に係る電荷制御剤をトナーに含有させる方法としては、結着樹脂に着色剤などとともに電荷制御剤を添加し、混練し、粉碎する方法（粉碎トナー）、又は重合性の単量体モノマーに電荷制御剤を添加し、重合させてトナーを得る方法（重合トナー）のように、予めトナー粒子の内部に添加する方法（内添）と、予めトナー粒子を製造し、トナー粒子の表面に添加（外添）する方法がある。トナー粒子に内添する場合の好ましい電荷制御剤の添加量としては結着樹脂 100 質量部に対するチオフェンジカルボン酸誘導体の量が、好ましくは $0.1 \sim 10$ 質量部、より好ましくは、 $0.2 \sim 5$ 質量部となる量である。また、トナー粒子に外添する場合は、結着樹脂 100 質量部に対するチオフェンジカルボン酸誘導体の量が、好ましくは $0.01 \sim 5$ 質量部、より好ましくは $0.01 \sim 2$ 質量部となる量である。また、トナー粒子に外添する場合、電荷制御剤をメカノケミカル的にトナー粒子表面に固着させるのが好ましい。

[0105] また本実施形態において、一般式（1）で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体を有効成分とする電荷制御剤は、既知の他の負帯電性の電荷制御剤と併用することができる。併用する好ましい電荷制御剤としては、アゾ系鉄錯体又は錯塩、アゾ系クロム錯体又は錯塩、アゾ系マンガン錯体又は錯塩、アゾ系コバルト錯体又は錯塩、アゾ系ジルコニウム錯体又は錯塩、カルボン

酸誘導体のクロム錯体又は錯塩、カルボン酸誘導体の亜鉛錯体又は錯塩、カルボン酸誘導体のアルミ錯体又は錯塩、カルボン酸誘導体のジルコニウム錯体又は錯塩があげられる。前記カルボン酸誘導体は、芳香族ヒドロキシカルボン酸が好ましく、3, 5-ジ-*tert*-ブチルサリチル酸がより好ましい。更にホウ素錯体又は錯塩、負帯電性樹脂型電荷制御剤などがあげられる。

[0106] 本実施形態において、本実施形態に係る電荷制御剤と他の電荷制御剤を併用する場合、本実施形態に係る電荷制御剤以外の電荷制御剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部が好ましい。

[0107] 本実施形態に係るトナーに使用される結着樹脂としては、公知のものを使用でき、例えば、スチレン系単量体、アクリレート系単量体、メタクリレート系単量体などのビニル重合体、又はこれらの単量体2種類以上からなる共重合体；ポリエステル系重合体；ポリオール樹脂；フェノール樹脂；シリコン樹脂；ポリウレタン樹脂；ポリアミド樹脂；フラン樹脂；エポキシ樹脂；キシレン樹脂；テルペン樹脂；クマロンインデン樹脂；ポリカーボネート樹脂；石油系樹脂などがあげられる。

[0108] 前記ビニル重合体又は共重合体を形成するスチレン系単量体、アクリレート系単量体、メタクリレート系単量体について、以下に例示するがこれらに限定されるものではない。

[0109] スチレン系単量体としては、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、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-アミルスチレン、*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*-クロルスチレン、3, 4-ジクロロスチレン、*m*-ニトロスチレン、*o*-ニトロスチレン、*p*-ニトロスチレンなどのスチレン又はその誘導体などがあげられる。

[0110] アクリレート系単量体としては、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*-オクチル、アクリル酸 *n*-ドデシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸 2-クロロエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸又はそのエステル類などがあげられる。

[0111] メタクリレート系単量体としては、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 *n*-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シル、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などのメタクリル酸又はそのエステル類などがあげられる。

[0112] 前記ビニル重合体、又は共重合体を形成する他のモノマーの例としては、以下の (1) ~ (18) があげられる。(1) エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのモノオレフィン類；(2) ブタジエン、イソプレンなどのポリエン類；(3) 塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；(4) 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類；(5) 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などのビニルエーテル類；(6) 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などのビニルケトン類；(7) *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*-ビニルピロリドンなどの *N*-ビニル化合物；(8) ビニルナフタレン類；(9) アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸又はメタクリル酸誘導体など；(10) マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸などの不飽和二塩基酸；(11) マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物などの不飽和二塩基酸無水物；(12) マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸モノブチルエステル、シトラコン酸

モノメチルエステル、シトラコン酸モノエチルエステル、シトラコン酸モノブチルエステル、イタコン酸モノメチルエステル、アルケニルコハク酸モノメチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、メサコン酸モノメチルエステルなどの不飽和二塩基酸のモノエステル；（１３）ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸などの不飽和二塩基酸エステル；（１４）クロトン酸、ケイヒ酸などの α ， β -不飽和酸；（１５）クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物などの α ， β -不飽和酸無水物；（１６）該 α ， β -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物、アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルなどのカルボキシル基を有するモノマー；（１７）２-ヒドロキシエチルアクリレート、２-ヒドロキシエチルメタクリレート、２-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；（１８）４-（１-ヒドロキシー-１-メチルブチル）スチレン、４-（１-ヒドロキシー-１-メチルヘキシル）スチレンなどのヒドロキシ基を有するモノマー。

[0113] 本実施形態に係るトナーにおいて、結着樹脂のビニル重合体、又は共重合体は、ビニル基を２個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有していてもよいが、この場合に用いられる架橋剤は、芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンがあげられる。アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、１，３-ブチレングリコールジアクリレート、１，４-ブタンジオールジアクリレート、１，５-ペンタンジオールジアクリレート、１，６-ヘキサ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又は前記の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものがあげられる。

[0114] エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、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#４００ジアクリレート、ポリエチレングリコール#６００ジ

アクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、又は前記の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたものがあげられる。

[0115] その他、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物、又はジメタクリレート化合物もあげられる。ポリエステル型ジアクリレート類としては例えば、商品名MANDA（日本化薬株式会社製）があげられる。

[0116] 多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートがあげられる。

[0117] これらの架橋剤は、他のモノマー成分100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部用いることができ、特に0.03～5質量部用いることが好ましい。これらの架橋性モノマーのうち、トナー用樹脂に定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼンが好ましい。）、芳香族基及びエーテル結合を1つ含む結合鎖で結ばれたジアクリレート化合物類があげられる。これらの中でも、スチレン系共重合体、スチレン-アクリレート系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましい。

[0118] 本実施形態において、ビニル重合体又は共重合体の製造に用いられる重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、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（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）、2-（カルバモイルアゾ）-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4, 4-トリメチルペンタン）、2-フェニルアゾ-2', 4'-ジメチル-4'-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロパン）、メチルエチルケトン

パーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類、2, 2-ビス (tert-ブチルパーオキシ) ブタン、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α -(tert-ブチルパーオキシ) イソプロピルベンゼン、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、m-トリルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシカーボネート、ジエトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス (3-メチル-3-メトキシブチル) パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサレート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート、tert-ブチルパーオキシアリルカーボネート、イソアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、tert-ブチルパーオキシアゼレートなどがあげられる。

[0119] 結着樹脂がスチレン-アクリレート系樹脂の場合、樹脂成分のテトラヒドロフラン (以後、THFと略称する) に可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以後、GPCと略称する) による分子量分布で、分子量3千~5万 (数平均分子量換算) の領域に少なくとも1つのピークが存在し、分子量10万以上の領域に少なくとも1つのピークが存在する樹脂が、定着性、オフセット性、保存性の点で好ましい。またTHF可溶分は、分子量分

布10万以下の成分が50～90%となるような結着樹脂も好ましい。更に好ましくは、分子量5千～3万の領域に、最も好ましくは5千～2万の領域にメインピークを有するのがよい。

[0120] 結着樹脂がスチレン-アクリレート系樹脂などのビニル重合体の場合、その酸価は、0.1 mg KOH/g～100 mg KOH/gであることが好ましく、0.1 mg KOH/g～70 mg KOH/gであることがより好ましく、0.1 mg KOH/g～50 mg KOH/gであることが更に好ましい。

[0121] ポリエステル系重合体を構成するモノマーとしては、以下のものがあげられる。2価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチルー1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、又はビスフェノールAにエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどの環状エーテルが重合して得られるジオールなどがあげられる。

[0122] ポリエステル樹脂を架橋させるために3価以上のアルコールを併用することが好ましい。3価以上の多価アルコールとしては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトラール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタトリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチルー1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼンなどがあげられる。

[0123] 前記ポリエステル系重合体を形成する酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのベンゼンジカルボン酸類又はその無水物、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類又はその無水物、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコ

ハク酸、フマル酸、メサコン酸などの不飽和二塩基酸、マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物などの不飽和二塩基酸無水物などがあげられる。また、3価以上の多価カルボン酸成分としては、トリメリト酸、ピロメリト酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシ-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、又はこれらの無水物、部分低級アルキルエステルなどがあげられる。

[0124] 結着樹脂がポリエステル系樹脂の場合は、樹脂成分のTHF可溶成分の分子量分布で、分子量3千～5万の領域に少なくとも1つのピークが存在するのがトナーの定着性、耐オフセット性の点で好ましく、また、THF可溶分は、分子量10万以下の成分が60～100%となるような結着樹脂も好ましい。また、分子量5千～2万の領域に少なくとも1つのピークが存在するのがより好ましい。

[0125] 本実施形態において、結着樹脂の分子量分布は、THFを溶媒としたGPCによって測定される。上記分子量は、例えば、HLC-8220GPC装置(東ソー社製)で測定した、標準ポリスチレン換算の数平均分子量である。

[0126] 結着樹脂がポリエステル樹脂の場合、その酸価が、 $0.1 \text{ mg KOH/g} \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $0.1 \text{ mg KOH/g} \sim 70 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましく、 $0.1 \text{ mg KOH/g} \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ であることが更に好ましい。また、水酸基価は、 30 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 $10 \text{ mg KOH/g} \sim 25 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましい。

[0127] 本実施形態において、非晶性のポリエステル樹脂と結晶性のポリエステル樹脂の2種以上を混合して用いてもよい。この場合、それぞれの相溶性を考

慮に入れて材料を選択するのが好ましい。

[0128] 非晶性のポリエステル樹脂は多価カルボン酸成分、好ましくは芳香族多価カルボン酸と多価アルコール成分とから合成されるものが好適に用いられる。

[0129] 結晶性のポリエステル樹脂は2価カルボン酸成分、好ましくは脂肪族ジカルボン酸と2価アルコール成分とから合成されるものが好適に用いられる。

[0130] 本実施形態に係るトナーに使用できる結着樹脂として、前記ビニル重合体成分及び／又はポリエステル系樹脂成分中に、これらの両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含む樹脂も使用することができる。ポリエステル系樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル重合体と反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸又はその無水物などがあげられる。ビニル重合体成分を構成するモノマーとしては、カルボキシル基若しくはヒドロキシ基を有するもの、又は、アクリル酸若しくはメタクリル酸エステル類があげられる。

[0131] また、ポリエステル系重合体、ビニル重合体とその他の結着樹脂を併用する場合、全体の結着樹脂の酸価が $0.1 \text{ mg KOH/g} \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ である樹脂を60質量%以上有するものが好ましい。

[0132] 本実施形態において、トナー組成物の結着樹脂成分の酸価は、以下の方法により求め、基本操作はJIS K-0070に準ずる。

(1) 試料は予め結着樹脂(重合体成分)以外の添加物を除去して使用するか、結着樹脂及び架橋された結着樹脂以外の成分の酸価及び含有量を予め求めておく。試料の粉碎品 $0.5 \sim 2.0 \text{ g}$ を精秤し、重合体成分の重さを $W \text{ g}$ とする。例えば、トナーから結着樹脂の酸価を測定する場合は、着色剤又は磁性体などの酸価及び含有量を別途測定しておき、計算により結着樹脂の酸価を求める。

(2) 300 (ml) のビーカーに試料を入れ、トルエン／エタノール(体積比 $4/1$)の混合液 150 (ml) を加え溶解する。

(3) 0.1 mol/L のKOHのエタノール溶液を用いて、電位差滴定装

置を用いて滴定する。

(4) この時のKOH溶液の使用量をS (m l) とし、同時にブランクを測定し、この時のKOH溶液の使用量をB (m l) とし、酸価を以下の式 (1) で算出する。ただし f はKOH濃度のファクターである。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = [(S - B) \times f \times 5.61] / W \quad (1)$$

[0133] トナーの結着樹脂及び結着樹脂を含む組成物は、トナー保存性の観点から、ガラス転移温度 (T_g) が好ましくは35～80℃、特に好ましくは40～75℃である。T_g が35℃より低いと高温雰囲気下でトナーが劣化しやすく、また定着時にオフセットが発生しやすくなる。またT_g が80℃を超えると、定着性が低下する傾向にある。

[0134] 本実施形態に係る重合トナーにおいて、軟化点が80から140℃の範囲内である結着樹脂が好適に用いられる。結着樹脂の軟化点が80℃未満であると、定着後及び保管時のトナー及びトナーの画像安定性が悪化する場合がある。一方、軟化点が140℃を超えると、低温定着性が悪化してしまう場合がある。

[0135] 本実施形態において使用できる磁性体としては、(1) マグネタイト、マグヘマイト、フェライトなどの磁性酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄、(2) 鉄、コバルト、ニッケルのような金属、及び、これらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、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、バナジウムのような金属との合金、並びに(3) これらの混合物などがあげられる。

[0136] 磁性体として具体的に例示すると、Fe₃O₄、γ-Fe₂O₃、ZnFe₂O₄、Y₃Fe₅O₁₂、CdFe₂O₄、Gd₃Fe₅O₁₂、CuFe₂O₄、PbFe₁₂O₁₉、NiFe₂O₄、NdFe₂O₄、BaFe₁₂O₁₉、MgFe₂O₄、MnFe₂O₄、LaFeO₃、鉄粉、コバルト粉、ニッケル粉などがあげられる、上述した磁性体を単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。特に好適な磁性体は、四三酸化鉄又はγ-三二酸化鉄の微粉末である。

[0137] また、異種元素を含有するマグネタイト、マグヘマイト、フェライトなどの磁性酸化鉄、又はその混合物も使用できる。異種元素を例示すると、リチウム、ベリリウム、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、ゲルマニウム、ジルコニウム、錫、イオウ、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウムなどがあげられる。好ましい異種元素としては、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、又はジルコニウムから選択される元素があげられる。異種元素は、酸化鉄結晶格子の中に取り込まれていてもよいし、酸化物として酸化鉄中に取り込まれていてもよいし、又は表面に酸化物若しくは水酸化物として存在していてもよいが、酸化物として含有されているのが好ましい。

[0138] 前記の異種元素は、磁性体生成時にそれぞれの異種元素の塩を混在させ pH 調整により、粒子中に取り込むことができる。また、磁性体粒子生成後に pH 調整、又は各々の元素の塩を添加し pH 調整することにより、異種元素を粒子表面に析出させることができる。

[0139] 前記磁性体の使用量は、結着樹脂 100 質量部に対して、磁性体 10～200 質量部とすることができ、好ましくは 20～150 質量部使用するのが好ましい。これらの磁性体の個数平均粒径は $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $2\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $0.5\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。個数平均粒径は透過電子顕微鏡により拡大撮影した写真をデジタイザーなどで測定することにより求めることができる。

[0140] また、磁性体としては、10 K エルステッド印加での磁気特性がそれぞれ、抗磁力 20～150 エルステッド、飽和磁化 50～200 emu/g、残留磁化 2～20 emu/g のものが好ましい。

[0141] 前記磁性体は、着色剤としても使用することができる。本実施形態に係る着色剤としては黒色トナーの場合、黒色又は青色の染料又は顔料粒子があげられる。黒色又は青色の顔料としては、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルーな

どがある。黒色又は青色の染料としてはアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料などもあげられる。

[0142] カラー用トナーとして使用する場合には、着色剤として、次の様なものがあげられる。マゼンダ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン化合物、キナクリドン化合物、塩基性染料、レーキ染料、ナフトール染料、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物を利用できる。具体的には、顔料系のマゼンダ着色剤としては、C. I. ピグメントレッド 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209、C. I. ピグメントバイオレット 19、C. I. バットレッド 1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35 などがあげられる。

[0143] 前記顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料と併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。

[0144] 染料系マゼンダ着色剤としては、C. I. ソルベントレッド 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121、C. I. デイспースレッド 9、C. I. ソルベントバイオレット 8, 13, 14, 21, 27、C. I. デイспースバイオレット 1 などの油溶染料、C. I. ベーシックレッド 1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40、C. I. ベーシックバイオレット 1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28 などの塩基性染料があげられる。

[0145] 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、塩基染料レーキ化合物が利用できる。具体的には、顔料系のシア

ン着色剤としては、C. I. ピグメントブルー 2, 3, 15, 16, 17、C. I. バットブルー 6、C. I. アシッドブルー 45 又はフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を 1～5 個置換した銅フタロシアニン顔料があげられる。

[0146] イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物を利用できる。具体的には、イエロー用顔料としては、C. I. ピグメントイエロー 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 83、C. I. バットイエロー 1, 3, 20 などがあげられる。

[0147] 橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジ GTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ベンジジンオレンジ G、インダスレンブリリアントオレンジ RK、インダスレンブリリアントオレンジ GK などをあげることができる。紫色顔料としては、マンガン紫、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキなどをあげることができる。緑色顔料としては、酸化クロム、クロムグリーン、ピグメントグリーン、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーン G などをあげることができる。白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛などをあげることができる。

前記の着色剤の使用量は結着樹脂 100 量部に対して、0.1～20 質量部とするのが好ましい。

[0148] 本実施形態に係るトナーは、キャリアと混合して 2 成分現像剤として使用してもよい。本実施形態において、キャリアとして、通常のカフェライト、マグネタイトなどのキャリアも樹脂コートキャリアも使用することができる。

[0149] 樹脂コートキャリアは、キャリアコア粒子とキャリアコア粒子表面を被覆（コート）する樹脂である被覆材からなる。該被覆材に使用する樹脂としては、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体などのスチレンーアクリレート系樹脂、アクリル酸エステル共

重合体、メタクリル酸エステル共重合体などのアクリレート系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素含有樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂が好ましい。他にもアイオモノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂などのキャリアの被覆（コート）材として使用できる樹脂を用いることができる。これらの樹脂は、単独で、又は複数を組み合わせて用いることができる。

[0150] また、樹脂中に磁性粉が分散されたバインダー型のキャリアコアも用いることができる。樹脂コートキャリアにおいて、キャリアコアの表面を少なくとも樹脂被覆材で被覆する方法としては、樹脂を溶剤中に溶解若しくは懸濁させて、キャリアコアに塗布して付着させる方法、又は単に粉体状態で混合する方法が適用できる。樹脂コートキャリアに対して樹脂被覆材の割合は、適宜決定すればよいが、樹脂コートキャリアに対し好ましくは0.01～5質量%、より好ましくは0.1～1質量%である。

[0151] 2種以上の混合物の被覆（コート）剤で磁性体を被覆する使用例としては、（1）酸化チタン微粉体100質量部に対してジメチルジクロロシランとジメチルシリコンオイル（質量比1：5）の混合物12質量部で処理したものの、（2）シリカ微粉体100質量部に対してジメチルジクロロシランとジメチルシリコンオイル（質量比1：5）の混合物20質量部で処理したものがあげられる。

[0152] 前記の樹脂としては、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、フッ素含有樹脂とスチレン系共重合体との混合物、又はシリコーン樹脂が好ましく、シリコーン樹脂が好ましい。

[0153] フッ素含有樹脂とスチレン系共重合体との混合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデンとスチレンーメタクリル酸メチル共重合体との混合物、ポリテトラフルオロエチレンとスチレンーメタクリル酸メチル共重合体との混合物、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合（共重合体質量比10：90～90：10）とスチレンーアクリル酸2-エチルヘキシル共重合

体（共重合質量比 10 : 90 ~ 90 : 10）とスチレン-アクリル酸-2-エチルヘキシル-メタクリル酸メチル共重合体（共重合体質量比 20 ~ 60 : 5 ~ 30 : 10 : 50）との混合物があげられる。

[0154] シリコン樹脂としては、含窒素シリコン樹脂及び含窒素シランカップリング剤とシリコン樹脂とが反応することにより生成された変性シリコン樹脂があげられる。

[0155] キャリアコアの磁性材料としては、フェライト、鉄過剰型フェライト、マグネタイト、 γ -酸化鉄などの酸化物、鉄、コバルト、ニッケルのような金属、又はこれらの合金を用いることができる。またこれらの磁性材料に含まれる元素としては、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、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、バナジウムがあげられる。好ましい磁性材料として、銅、亜鉛、及び鉄成分を主成分とする銅-亜鉛-鉄系フェライト、マンガン、マグネシウム及び鉄成分を主成分とするマンガン-マグネシウム-鉄系フェライトがあげられる。

[0156] キャリアの抵抗値は、キャリアの表面の凹凸度合い、被覆する樹脂の量を調整して $10^6 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ にするのがよい。キャリアの粒径は $4 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ とすることができるが、好ましくは、 $10 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $20 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ である。特に、樹脂コートキャリアは、50%粒径が $20 \mu\text{m} \sim 70 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0157] 2成分系現像剤ではキャリア 100 質量部に対して、本実施形態に係るトナー 1 ~ 200 質量部で使用することが好ましく、キャリア 100 質量部に対して、トナー 2 ~ 50 質量部で使用することがより好ましい。

[0158] 本実施形態に係るトナーは更に、ワックスを含有していてもよい。本実施形態において、用いられるワックスは次のようなものがある。例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、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、パラフィンワックス、サゾールワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス、酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水

素系ワックスの酸化物、それらのブロック共重合体、キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろうなどの植物系ワックス、みつろう、ラノリン、鯨ろうなどの動物系ワックス、オゾケライト、セレシン、ペテロラタムなどの鉱物系ワックス、モンタン酸エステルワックス、カスターワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステルを一部又は全部を脱酸化したものがあげられる。

[0159] ワックスの例としては、更に、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、更に直鎖のアルキル基を有する直鎖アルキルカルボン酸類などの飽和直鎖脂肪酸、ブラシジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸などの不飽和脂肪酸、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、長鎖アルキルアルコールなどの飽和アルコール、ソルビトールなどの多価アルコール、リノール酸アミド、オレフィン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド、メチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセパシン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド類、m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリレートなどのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス、ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化合物、植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物があげられる。

[0160] 好ましく用いられるワックスとしては、オレフィンを高圧下でラジカル重合したポリオレフィン、高分子量ポリオレフィン重合時に得られる低分子量副生成物を精製したポリオレフィン、低圧下でチーグラ触媒、メタロセン

触媒などの触媒を用いて重合したポリオレフィン、放射線、電磁波又は光を利用して重合したポリオレフィン、高分子量ポリオレフィンを熱分解して得られる低分子量ポリオレフィン、パラフィンワックス、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、ジントール法、ヒドロコール法、アーゲ法などにより合成される合成炭化水素ワックス、炭素数1個の化合物をモノマーとする合成ワックス、水酸基又はカルボキシル基などの官能基を有する炭化水素系ワックス、炭化水素系ワックスと官能基を有する炭化水素系ワックスとの混合物、これらのワックスを母体としてスチレン、マレイン酸エステル、アクリレート、メタクリレート、無水マレイン酸などのビニルモノマーでグラフト変性したワックスがあげられる。

[0161] また、これらのワックスを、プレス発汗法、溶剤法、再結晶法、真空蒸留法、超臨界ガス抽出法若しくは溶液晶析法を用いて分子量分布をシャープにしたもの、又は低分子量固形脂肪酸、低分子量固形アルコール、低分子量固形化合物、若しくはその他の不純物を除去したものを好ましく用いられる。

[0162] 本実施形態において使用するワックスは、定着性と耐オフセット性のバランスを取るために融点が50～140℃であることが好ましく、更には70～120℃であることがより好ましい。50℃未満では耐ブロッキング性が低下する傾向があり、140℃を超えると耐オフセット効果が発現しにくくなる。

[0163] また、2種以上の異なる種類のワックスを併用することにより、ワックスの作用である可塑化作用と離型作用を同時に発現させることができる。

[0164] 可塑化作用を有するワックスの種類としては、例えば融点の低いワックス、分子の構造上に分岐のあるワックス、又は極性基を有する構造のワックスであり、離型作用を有するワックスとしては、融点の高いワックス、分子の構造では、直鎖構造のワックス、又は官能基を有さない無極性のワックスがあげられる。使用例としては、2種以上の異なるワックスの融点の差が10℃～100℃となる組み合わせ、及び、ポリオレフィンとグラフト変性ポリオレフィンの組み合わせなどがあげられる。

[0165] 2種のワックスを選択する場合は、同様の構造を有するワックスの場合は、相対的に、融点の低いワックスが可塑化作用を発揮し、融点の高いワックスが離型作用を発揮する。この時、融点の差が10～100℃の場合に、機能分離が効果的に発現する。10℃未満では機能分離効果が表れにくく、100℃を超える場合には相互作用による機能の強調が行われにくい。この場合、少なくとも一方のワックスの融点が70～120℃であることが好ましく、70～100℃であることがより好ましい。融点がこの範囲にあると、機能分離効果を発揮しやすくなる傾向がある。

[0166] また、ワックスは、相対的に、枝分かれ構造のもの、官能基などの極性基を有するもの、又は主成分とは異なる成分で変性されたものが可塑作用を発揮し、より直鎖構造のもの、官能基を有さない無極性のもの、又は未変性のストレートなものが離型作用を発揮する。好ましいワックスの組み合わせとしては、エチレンを主成分とするポリエチレンホモポリマー又はコポリマーとエチレン以外のオレフィンの主成分とするポリオレフィンホモポリマー又はコポリマーの組み合わせ；ポリオレフィンとグラフト変成ポリオレフィンの組み合わせ；アルコールワックス、脂肪酸ワックス又はエステルワックスと炭化水素系ワックスの組み合わせ；フィシャートロプシュワックス又はポリオレフィンワックスとパラフィンワックス又はマイクロクリスタルワックスの組み合わせ；フィッシャートロプシュワックスとポリオレフィンワックスの組み合わせ；パラフィンワックスとマイクロクリスタルワックスの組み合わせ；カルナバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス又はモンタンワックスと炭化水素系ワックスの組み合わせがあげられる。

[0167] いずれの場合においてもトナーのDSC測定において観測される吸熱ピークにおいて70～110℃の領域に最大ピークのピークトップ温度があることが好ましく、70～110℃の領域に最大ピークのピークトップ温度があることがより好ましい。このことより、トナー保存性と定着性のバランスをとりやすくなる。

[0168] 本実施形態に係るトナーにおいては、これらのワックスの総含有量は、結

着樹脂 100 質量部に対し、好ましくは 0.2 ~ 20 質量部であることが好ましく、0.5 ~ 10 質量部であることがより好ましい。

[0169] 本実施形態では、ワックスの融点は、DSCにおいて測定されるワックスの吸熱ピークの最大ピークのピークトップの温度をもってワックスの融点である。

[0170] 本実施形態においてワックス又はトナーのDSC測定では、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で行うことが好ましい。測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本実施形態においては、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度速度 10℃/min で、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。

[0171] 本実施形態に係るトナーには、流動性向上剤を添加してもよい。流動性向上剤は、トナー表面に添加することにより、トナーの流動性を改善（流動しやすくなる）するものである。例えば、カーボンブラック、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などのフッ素系樹脂粉末、湿式製法シリカ、乾式製法シリカなどの微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ、それらをシランカップリング剤、チタンカップリング剤若しくはシリコンオイルにより表面処理を施した、処理シリカ、処理酸化チタン、処理アルミナがあげられる。なかでも、微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナが好ましく、また、これらをシランカップリング剤又はシリコンオイルにより表面処理を施した処理シリカが更に好ましい。流動性向上剤の粒径は、平均一次粒径として 0.001 μm ~ 2 μm であることが好ましく、0.002 μm ~ 0.2 μm であることがより好ましい。

[0172] 好ましい微粉末シリカは、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものである。

[0173] ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがある。AEROSIL（日本アエロジル株式会社製、以下同じ）-130、-300、-38

O、-TT600、-MOX170、-MOX80、-COK84:Ca-O-SiL (CABOT株式会社製、以下同じ) -M-5、-MS-7、-MS-75、-HS-5、-EH-5、Wacker HDK (WACKER-CHEMIE GMBH株式会社製、以下同じ) -N20 V15、-N20E、-T30、-T40:D-C Fine Silica (ダウコーニング株式会社製): Fransol (Fransil株式会社製)。

[0174] さらに、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体を疎水化処理した処理シリカ微粉体がより好ましい。処理シリカ微粉体としては、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が30~80%の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。疎水化処理は、例えば、シリカ微粉体と反応又は物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的又は物理的に処理する方法により行うことができる。中でも、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する方法が好ましい。

[0175] 有機ケイ素化合物としては、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルビニルクロロシラン、ジビニルクロロシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロモメチルジメチルクロロシラン、α-クロルエチルトリクロロシラン、β-クロロエチルトリクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシ

シラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン及び1分子当り2～12個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位にそれぞれSiに結合した水酸基を0～1個含有するジメチルポリシロキサンなどがあげられる。さらに、ジメチルシリコーンオイルなどのシリコーンオイルがあげられる。これらは1種単独で、又は2種以上の混合物で用いられる。

[0176] 流動性向上剤は、個数平均粒径が5 nm～100 nmになるものが好ましく、5 nm～50 nmになるものがより好ましい。BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30 m²/g以上のものが好ましく、60 m²/g～400 m²/gのものがより好ましい。表面処理された微粉体としては、20 m²/g以上が好ましく、40 m²/g～300 m²/gがより好ましい。これらの微粉体の適用量は、トナー粒子100質量部に対して、好ましくは0.03～8質量部である。

[0177] 本実施形態に係るトナーには、感光体・キャリアの保護、クリーニング性の向上、熱特性・電気特性・物理特性の調整、抵抗調整、軟化点調整、定着率向上などを目的として、各種金属石けん、フッ素系界面活性剤、フタル酸ジオクチル、導電性付与剤として酸化スズ、酸化亜鉛、カーボンブラック、酸化アンチモンなど、又は、酸化チタン、酸化アルミニウム、アルミナなどの無機微粉体などを必要に応じて添加することができる。また、これらの無機微粉体は必要に応じて疎水化してもよい。また、ポリテトラフルオロエチレン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンなどの滑剤、酸化セシウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウムなどの研磨剤、ケーキング防止剤、更に、トナー粒子と逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

[0178] これらの添加剤は、帯電量コントロールなどの目的でシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の

有機ケイ素化合物などの処理剤、又は種々の処理剤で処理することも好ましい。

[0179] 本実施形態において、電荷制御剤を前記のような添加剤及びトナーと一緒に、ヘンシェルミキサー、ボールミル、ナウターミキサー、V型ミキサー、W型ミキサー、スーパーミキサーなどの混合機により十分に混合攪拌し、トナー粒子表面に均一に外添処理することにより目的とする静電荷現像用トナーを得ることもできる。

[0180] 本実施形態に係るトナーは熱的にも安定であり電子写真プロセス時に熱的变化を受けることがなく、安定した帯電特性を保持することが可能である。また、どのような結着樹脂にも均一に分散することから、フレッシュトナーの帯電分布が非常に均一である。そのため、本実施形態に係るトナーは未転写、回収トナー（廃トナー）においても、フレッシュトナーと較べて飽和摩擦帯電量、帯電分布とも変化はほとんど認められない。一方、本実施形態に係る静電荷現像用トナーから出る廃トナーを再利用する場合は、脂肪族ジオールを含むポリエステル樹脂を結着樹脂に選択する方法、金属架橋されたスチレン-アクリレート共重合体を結着樹脂とし、これに多量のポリオレフィンを加えた方法でトナーを製造することによってフレッシュトナーと廃トナーの格差を更に小さくすることができる。

[0181] 本実施形態に係るトナーは、既知の製造法によって製造することができる。製造方法について例示すると、結着樹脂、電荷制御剤、着色剤などの上述したトナー構成材料をボールミルなどの混合機により十分混合し、得られた混合物を熱ロールニーダなどの加熱混練装置により良く混練し、冷却固化し、粉碎後、分級して得る方法（粉碎法）が好ましい。

[0182] また前記混合物を溶媒に溶解させ噴霧により微粒化、乾燥、分級して得る方法でも製造できる。さらに、結着樹脂を構成すべき単量体に所定の材料を混合して乳化又は懸濁液とした後に、重合させてトナーを得る重合法によるトナー製造法、コア材及びシェル材から成るいわゆるマイクロカプセルトナーにおいて、コア材若しくはシェル材、又はこれらの両方に所定の材料を含

有させる方法によっても製造できる。更に必要に応じ所望の添加剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合機により十分に混合することにより、本実施形態に係るトナーを製造することができる。

[0183] 前記粉砕法による本実施形態に係るトナーの製造法を更に詳しく説明すると、初めに結着樹脂と着色剤、電荷制御剤、その他必要な添加剤を均一に混合する。混合には既知の攪拌機、例えばヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、ボールミルなどを用いることができる。得られた混合物を、密閉式のニーダー、又は1軸若しくは2軸の押出機を用いて、熱溶融混練する。混練物を冷却後に、クラッシャー又はハンマーミルを用いて粗粉砕し、更にジェットミル、高速ローター回転式ミルなどの粉砕機で微粉砕する。更に風力分級機、例えばコアンダ効果を利用した慣性分級方式のエルボジェット、サイクロン（遠心）分級方式のマイクロプレックス、DSセパレーターなどを使用し、所定の粒度にまで分級を行う。更に外添剤などをトナー表面に処理する場合は、トナーと外添剤を高速攪拌機、例えばヘンシェルミキサー、スーパーミキサーなどで攪拌混合する。

[0184] また、本実施形態に係るトナーは、懸濁重合法又は乳化重合法によっても製造できる。懸濁重合法においては、まず、重合性単量体、着色剤、重合開始剤、電荷制御剤、更に必要に応じて架橋剤、分散安定剤その他の添加剤を、均一に溶解又は分散させて、単量体組成物を調製する。その後、この単量体組成物と分散安定剤を、連続相（たとえば水相）中に適当な攪拌機又は分散機、例えばホモミキサー、ホモジナイザー、アトマイザー、マイクロフルイダイザー、一液流体ノズル、気液流体ノズル、電気乳化機などを用いて分散させる。好ましくは、重合性単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度、温度、時間を調整し、造粒する。同時に重合反応を40～90℃で行い、所望の粒径を有するトナー粒子を得ることができる。得られたトナー粒子を洗浄し、ろ別した後、乾燥する。トナー粒子の製造後の外添処理は前記記載の方法が使用できる。

[0185] 乳化重合法で製造すると、上述の懸濁重合法により得られる粒子と比べ、

均一性には優れるものの平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}\sim 1.0\ \mu\text{m}$ と極めて小さいため、場合によっては乳化粒子を核として重合性単量体を後添加して粒子を成長させる、いわゆるシード重合による方法、又は、乳化粒子を適当な平均粒径にまで合一、融着させる方法で製造することもできる。

[0186] これらの重合法による製造は、粉碎工程を経ないためトナー粒子に脆性を付与させる必要がなく、更に従来の粉碎法では使用することが困難であった低軟化点物質を多量に使用できることから材料の選択幅を広げることができる。トナー粒子表面に疎水性の材料である離型剤又は着色剤が露出しにくく、このためトナー担持部材、感光体、転写ローラー及び定着器への汚染が少なくなることができる。

[0187] 本実施形態に係るトナーを重合法によって製造することによって、画像再現性、転写性、色再現性などの特性を更に向上させることができる。また、微小ドットに対応するためにトナーの粒径を小径化し、比較的容易に粒度分布がシャープなトナーを得ることができる。

[0188] 本実施形態に係るトナーを重合方法で製造する際に使用す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あげられる。該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。

[0189] 単官能性重合性単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -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 -フェニルスチレンなどのスチレン系重合性単量体；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、イソプロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、イソ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、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートメチルアクリレート、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などのアクリレート系重合性単量体；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、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソ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、ジエチルフォスフェートメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートなどのメタクリレート系重合性単量体；不飽和脂肪族モノカルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；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などのビニルケトン類があげられる。

[0190] 本実施形態に係るトナーを重合方法で製造する際に使用する重合開始は有機過酸化物など、公知のものが使用できるが、水溶性開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチロアミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)塩酸塩、アゾビス(イソブチルアミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルスルホン酸ナトリウム、硫酸第一鉄又は過酸化水素があげられる。

[0191] 重合開始剤は重合性単量体100質量部に対して0.5～20質量部の添加量が好ましく、単独又は併用してもよい。重合トナーを製造する際に使用する分散剤としては、例えば無機系酸化物としては、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、アルミナなどがあげられる。有機系化合物としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプンなどがあげられる。こ

これらの分散剤は、重合性単量体 100 質量部に対して 0.2～2.0 質量部を使用することが好ましい。

[0192] これら分散剤は市販のものをそのまま使用してもよいが細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒体中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させることもできる。

[0193] 前記重合法で得られるトナーは、特別な処理をしない粉碎法によるトナーに比べ、トナー粒子の凹凸の度合いが小さい傾向にあり、不定形であるために静電潜像担持体とトナーとの接触面積が増加し、トナー付着力が高くなり、結果として機内汚染が少なく、より高画像濃度、より高品位な画像を得られやすい。

[0194] また、粉碎法によるトナーにおいても、トナー粒子を、水中に分散させ加熱する湯浴法、熱気流中を通過させる熱処理法、又は機械的エネルギーを付与して処理する機械的衝撃法などの方法によりトナー表面の凹凸の度合いを小さくすることができる。凹凸の度合いを小さくするために有効な装置としては、乾式メカノケミカル法を応用したメカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン株式会社製）、I 式ジェットミル、ローターとライナーを有する混合装置であるハイブリダイザー（奈良機械製作所株式会社製）、高速攪拌羽を有する混合機であるヘンシェルミキサーなどがあげられる。

[0195] 前記トナー粒子の凹凸の度合いを示す値の一つとして、平均円形度をあげることができる。平均円形度（C）とは、下式（2）により円形度（C_i）を求め、更に下式（3）で示すように測定された全粒子の円形度の総和を測定された全粒子数（m）で除した値を意味する。

[0196] [数1]

$$\text{円形度 (C}_i\text{)} = \frac{\text{粒子と同じ投影面積を持つ円の周囲長}}{\text{粒子の投影像の周囲長}} \quad (2)$$

[0197]

[数2]

$$\text{平均円形度 } C = \frac{\sum_{i=1}^m C_i}{m} \quad (3)$$

[0198] 前記円形度 (C_i) は、フロー式粒子像分析装置（例えば、東亜医用電子株式会社製 FPIA-1000）を用いて測定する。測定方法としては、ノニオン界面活性剤約 0.1 mg を溶解している水 10 ml にトナー約 5 mg を分散させた分散液を調整し、超音波（20 kHz、50 W）を分散液に 5 分間照射し、分散液濃度を 5000～20000 個/ μL として、前記フロー式粒子像分析装置を用い、0.60 μm 以上 159.21 μm 未満の円相当径を有する粒子の円形度分布を測定する。

[0199] 前記平均円形度の値は、0.955～0.995 が好ましく、0.960～0.985 がより好ましい。平均円形度がこの値になるようにトナー粒子を調整すると、転写残トナーの増加を招くという現象が生じにくく、再転写を起こしにくい傾向にある。

[0200] 本実施形態に係るトナーの場合、画像性とトナーの生産性の面から、例えばミクロンサイザー（例えば、セイシン企業株式会社製）などのレーザー式粒度分布測定機を使用した測定において、粉砕トナーの場合、トナーの粒子径が体積基準の平均粒径で 2 μm ～15 μm の範囲内であることが好ましく、3 μm ～12 μm の範囲内であることがより好ましい。15 μm を超える平均粒径になると解像度又は鮮鋭性が鈍くなる傾向にあり、また、2 μm 未満の平均粒径では解像性は良好となるものの、トナー製造時の歩留まりの悪化によるコスト高の問題、又は機内でのトナー飛散、皮膚浸透などの健康への障害が生じる傾向がある。

[0201] 一方、重合トナーの場合では 3 μm ～9 μm の範囲内であることが好ましく、4 μm ～8.5 μm の範囲内であることがより好ましく、5 μm ～8 μm の範囲内であることが特に好ましい。体積平均粒径が 4 μm より小さいと

、トナ一流動性が低下し、各粒子の帯電性が低下しやすく、また帯電分布が広がるため、背景へのかぶり、又は現像器からのトナーこぼれ等が生じやすくなる。また $4\mu\text{m}$ より小さいと、格段にクリーニング性が困難となる場合がある。体積平均粒径が $9\mu\text{m}$ より大きいと、解像度が低下するため、十分な画質が得られなくなり、近年の高画質要求を満たすことが困難となる場合がある。

[0202] また、本実施形態に係る重合トナーは、下記の方法により測定される粒度分布を分割された粒度範囲（チャンネル）に対し、体積、数、それぞれに小径側から累積分布を描き、累積16%となる粒径を体積D16%、累積50%となる粒径を体積D50%累積84%となる粒径を体積D84%と定義したときに、 $(D84\%/D16\%)^{1/2}$ より算出される体積平均粒度分布指標（GSD_v）は、1.15～1.30であることが好ましく、1.15～1.25であることがより好ましい。

[0203] トナーの粒度分布に関して、本実施形態に係るトナーの場合、例えばコールターカウンター（コールター株式会社製TAA-11）による粒度測定により、 $2\mu\text{m}$ 以下の粒子含有量が個数基準で10～90%であることが好ましく、 $12.7\mu\text{m}$ 以上の粒子の含有量が体積基準で0～30%であることがより好ましい。また、粒径均一性の高い（体積平均粒径／個数平均粒径が1.00～1.30）ものが好ましい。

[0204] 本実施形態に係る静電荷現像用トナーの場合、トナーの比表面積は、脱吸着ガスを窒素としたBET比表面積測定において、 $1.2\sim 5.0\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $1.5\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。比表面積の測定は、例えばBET比表面積測定装置（例えば、株式会社島津製作所製、FlowSorb II2300）を使用し、 50°C で30分間トナー表面の吸着ガスを脱離後、液体窒素により急冷して窒素ガスを再吸着し、更に再度 50°C に昇温し、このときの脱ガス量から求めた値と定義する。

[0205] 本実施形態に係るトナーの場合、見かけ比重（かさ密度）は、例えばパウダーテスター（例えば、ホソカワミクロン株式会社製）を用いて測定した。

非磁性トナーの場合は0.2～0.6 g / c m³が好ましく、磁性トナーの場合は磁性粉の種類及び含有量にもよるが0.2～2.0 g / c m³が好ましい。

[0206] 本実施形態に係るトナーの場合、非磁性トナーの場合の真比重は0.9～1.2 g / c m³が好ましく、磁性トナーの場合は磁性粉の種類及び含有量にもよるが0.9～4.0 g / c m³が好ましい。トナーの真比重は、次のようにして算出される。トナー1.000 gを精秤し、これを10 mmφの錠剤成型器に入れ、真空下で200 kg f / c m²の圧力をかけながら圧縮成型する。この円柱状の成型物の高さをマイクロメーターで測定し、これより真比重を算出する。

[0207] トナーの流動性は、例えば、安息角測定装置（例えば、筒井理化株式会社製）による流動安息角と静止安息角により定義する。流動安息角は本実施形態に係る電荷制御剤を使用した静電荷現像用トナーの場合、5度～45度のものが好ましい。また静止安息角は10～50度のものが好ましい。

[0208] 本実施形態に係るトナーは、粉碎型トナーの場合の形状係数（SF-1）の平均値が100～400であることが好ましく、形状係数2（SF-2）の平均値が100～350であることが好ましい。

[0209] 本実施形態において、トナーの形状係数を示すSF-1、SF-2とは、例えばCCDカメラを備えた光学顕微鏡（例えば、オリンパス株式会社製BH-2）を用い、1000倍に拡大したトナー粒子群を一視野に30個程度となるようサンプリングし、得られた画像を画像解析装置（例えば、ニレコ株式会社製ルーゼックスFS）に転送し、同作業をトナー粒子に対し約1000個となるまで繰り返し行い形状係数を算出する。形状係数（SF-1）と形状係数2（SF-2）は以下の式によって算出する。

$$SF-1 = ((ML^2 \times \pi) / 4A) \times 100$$

（式中、MLは粒子の最大長、Aは一粒子の投影面積を示す。）

$$SF-2 = (PM^2 / 4A\pi) \times 100$$

（式中、PMは粒子の周囲長、Aは一粒子の投影面積を示す。）。

[0210] SF-1は粒子の歪みを表し、粒子が球に近いものほど100に近く、細長いものであるほど数値が大きくなる。またSF-2は粒子の凹凸を表し、粒子が球に近いものほど100に近く、粒子の形が複雑であるほど数値が大きくなる。

[0211] 本実施形態に係るトナーの体積抵抗率は、非磁性トナーの場合は $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましく、また磁性トナーの場合は磁性粉の種類及び含有量にもよるが、 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。この場合のトナー体積抵抗率は、トナー粒子を圧縮成型し直径50mm、厚み2mmの円盤状の試験片を作製し、これを固体用電極（例えば、安藤電気株式会社製SE-70）にセットし、高絶縁抵抗計（例えば、ヒューレットパッカード株式会社製4339A）を用いて、直流電圧100Vを連続印加した時の1時間経過後の値と定義する。

[0212] 本実施形態に係るトナーの誘電正接は、非磁性トナーの場合は $1.0 \times 10^{-3} \sim 15.0 \times 10^{-3}$ であることが好ましく、また磁性トナーの場合は磁性粉の種類及び含有量にもよるが、 $2 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$ であることが好ましい。この場合のトナーの誘電正接は、トナー粒子を圧縮成型し、直径50mm、厚み2mmの円盤状の試験片を作製し、これを固体用電極にセットし、LCRメーター（例えば、ヒューレットパッカード株式会社製4284A）を用いて、測定周波数1KHz、ピークトゥーピーク電圧0.1KVで測定した時に得られる誘電正接値（ $\tan \delta$ ）と定義する。

[0213] 本実施形態に係るトナーのアイゾット衝撃値は、 $0.1 \sim 30 \text{ kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ であることが好ましい。この場合のトナーのアイゾット衝撃値とは、トナー粒子を熱溶融し板状の試験片を作製し、これをJIS規格K-7110（硬質プラスチックの衝撃試験法）に準じて測定する。

[0214] 本実施形態に係るトナーのメルトインデックス（MI値）は、 $10 \sim 150 \text{ g} / 10 \text{ min}$ であることが好ましい。この場合のトナーのメルトインデックス（MI値）とは、JIS規格K-7210（A法）に準じて測定するものである。この場合、測定温度が125℃、加重を10kgとする。

- [0215] 本実施形態に係るトナーの溶融開始温度は80～180℃であることが好ましく、4mm降下温度は90～220℃であることが好ましい。この場合のトナー溶融開始温度は、トナー粒子を圧縮成型し直径10mm、厚み20mmの円柱状の試験片を作製し、これを熱溶融特性測定装置、例えばフローテスター（例えば、株式会社島津製作所製CFT-500C）にセットし、荷重20kgf/cm²で測定した時の溶融が始まりピストンが降下し始める値と定義する。また同様の測定で、ピストンが4mm降下したときの温度を4mm降下温度と定義する。
- [0216] 本実施形態に係るトナーのガラス転移温度（T_g）は35～80℃であることが好ましく、40～75℃であることがより好ましい。この場合のトナーのガラス転移温度は、示差熱分析（以後、DSCと略称する）装置を用いて測定し、一定温度で昇温後、急冷し、再昇温したときに現れる相変化のピーク値より求めるものと定義する。トナーのT_gが35℃を下回ると、耐オフセット性及び保存安定性が低下する傾向にあり、80℃を超えると画像の定着強度が低下する傾向がある。
- [0217] 本実施形態に係るトナーのDSC測定において、観測される吸熱ピークの70～120℃の領域に最大ピークのピークトップ温度があることが好ましい。
- [0218] 本実施形態に係るトナーの溶融粘度は1000～50000ポイズであることが好ましく、1500～38000ポイズであることがより好ましい。この場合のトナーの溶融粘度は、トナー粒子を圧縮成型し直径10mm、厚み20mmの円柱状の試験片を作製し、これを熱溶融特性測定装置、例えばフローテスター（株式会社島津製作所製CFT-500C）にセットし、荷重20kgf/cm²で測定した時の値と定義する。
- [0219] 本実施形態に係るトナーの溶媒溶解残分は、THF不溶分として0～30質量%、酢酸エチル不溶分として0～40質量%及びクロロホルム不溶分として0～30質量%であることが好ましい。ここでの溶媒溶解残分は、トナー1gをTHF、酢酸エチル及びクロロホルムの各溶剤100mlに均一に

溶解／又は分散させ、この溶液／又は分散液を圧ろ過し、ろ液を乾燥させ定量し、この値からトナー中の有機溶剤への不溶解物の割合を算出した値とする。

[0220] 本実施形態に係るトナーは画像形成方法の1つである1成分現像方式に使用することができる。1成分現像方式とは、薄膜化させたトナーを潜像担持体に供給して潜像を現像する方式である。トナーの薄膜化は、通常、トナー搬送部材、トナー層厚規制部材及びトナー補給補助部材を備え、かつ該補給補助部材とトナー搬送部材並びにトナー層厚規制部材とトナー搬送部材とがそれぞれ当接している装置を用いて行われる。

[0221] 本実施形態に係るトナーを2成分現像方式に適用する場合について具体的に説明する。2成分現像方式とは、トナーとキャリア（帯電付与材及びトナー搬送材としての役割を持つもの）を使用する方式であり、キャリアとしては上述した磁性材又はガラスビーズが使用される。現像剤（トナー及びキャリア）は、攪拌部材によって攪拌される事により、所定の電荷量を発生させ、マグネットローラーなどによって現像部位にまで搬送される。マグネットローラー上では磁力により、ローラー表面に現像剤が保持され、現像剤規制板などにより適当な高さに層規制された磁気ブラシを形成する。現像剤は、現像ローラーの回転に伴ってローラー上を移動し、静電荷潜像保持体と接触又は一定の間隔をあけて非接触状態で対向させ、潜像を現像可視化する。非接触状態での現像の場合は、通常、現像剤と潜像保持体の間に直流電界を生じさせる事によりトナーが一定間隔の空間を飛翔する駆動力を得ることができるが、より鮮明な画像に現像するために、交流を重畳させる方式にも適用することができる。

[0222] また、更に本実施形態において使用する電荷制御剤は、静電粉体塗装用塗料における電荷制御剤（電荷増強剤）としても好適である。すなわち、この電荷増強剤を用いた静電塗装用塗料は、耐環境性、保存安定性、特に熱安定性と耐久性に優れ、塗着効率が100%に達し、塗膜欠陥のない厚膜を形成することができる。

実施例

[0223] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、これらは本発明をなんら制限するものではない。以下の実施例において、「部」は全て「質量部」を表す。

[0224] 一般式(1)で表されるチオフエンジカルボン酸誘導体の精製はカラムクロマトグラフによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土などによる吸着精製、溶媒による再結晶又は晶析法などによって行った。化合物の同定は、NMR分析によって行った。

[0225] [合成実施例1-1]

(例示化合物1-2の合成)

窒素置換した反応容器に、シクロペンチルアミン6.08g(71.38ミリモル)、トリエチルアミン7.40g(73.12ミリモル)、ジオキサン200mlを加えた後、攪拌しながら、2,5-チオフエンジカルボン酸ジクロリド7.28g(34.82ミリモル)のジオキサン溶液100mlを滴下した後加熱し、35℃で7.5時間攪拌した。一夜放置した後、反応液を希塩酸400mlの中に攪拌しながら加えた。析出した粗製物をろ過によって採取し、水で洗浄した後、60℃で減圧乾燥することによって白色結晶9.37g(収率87.8%)を得た。

[0226] 得られた白色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR(DMSO-d₆)で以下の22個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.12 (2H)、7.67 (2H)、4.16 (2H)、1.88 (4H)、1.69 (4H)、1.53 (8H)。

[0227] [合成実施例1-2]

(例示化合物1-3の合成)

窒素置換した反応容器に、シクロヘキシルアミン4.86g(49.04ミリモル)、トリエチルアミン5.08g(50.23ミリモル)、ジオキサン200mlを加えた後、攪拌しながら、2,5-チオフエンジカルボン酸ジクロリド5.00g(23.92ミリモル)のジオキサン溶液100ml

Ⅰを滴下した後加熱し、35℃で7時間攪拌した。一夜放置した後、反応液を希塩酸400mlの中に攪拌しながら加えた。析出した粗製物をろ過によって採取し、水で洗浄した後、60℃で減圧乾燥することによって白色結晶7.29g（収率91.1%）を得た。

[0228] 得られた白色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR（DMSO-d₆）で以下の26個の水素のシグナルを検出した。

δ（ppm）=8.23（2H）、7.71（2H）、3.69（2H）、1.72–1.80（8H）、1.60（2H）、1.27–1.32（8H）、1.11（2H）。

[0229] [合成実施例1–3]

（例示化合物1–4の合成）

窒素置換した反応容器に、2-メチルシクロヘキシルアミン5.55g（49.04ミリモル）、トリエチルアミン5.08g（50.23ミリモル）、ジオキサン200mlを加えた後、攪拌しながら、2,5-チオフェンジカルボン酸ジクロリド5.00g（23.92ミリモル）のジオキサン溶液100mlを滴下した後加熱し、60℃で5.5時間攪拌した。一夜放置した後、反応液を希塩酸400mlの中に攪拌しながら加えた。析出した粗製物をろ過によって採取し、水で洗浄した後、60℃で減圧乾燥することによって白色結晶8.05g（収率92.8%）を得た。

[0230] 得られた白色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR（DMSO-d₆）で以下の30個の水素のシグナルを検出した。

δ（ppm）=8.28–8.31（2H）、7.73–7.89（2H）、4.01（2H）、1.00–1.76（18H）、0.83–0.85（6H）。

[0231] [合成実施例1–4]

（例示化合物1–5の合成）

窒素置換した反応容器に、4-メチルシクロヘキシルアミン5.55g（49.04ミリモル）、トリエチルアミン5.08g（50.23ミリモル）

）、ジオキサン200mlを加えた後、攪拌しながら、2, 5-チオフェンジカルボン酸ジクロリド5.00g（23.92ミリモル）のジオキサン溶液100mlを滴下した後加熱し、60℃で5時間攪拌した。一夜放置した後、反応液を希塩酸400mlの中に攪拌しながら加えた。析出した粗製物をろ過によって採取し、水で洗浄した後、60℃で減圧乾燥することによって白色結晶8.26g（収率95.3%）を得た。

[0232] 得られた白色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR（DMSO-d₆）で以下の30個の水素のシグナルを検出した。

δ （ppm）= 8.18–8.34（2H）、7.71–7.80（2H）、3.63–3.83（2H）、1.29–1.82（18H）、0.86–1.05（6H）。

[0233] [合成実施例1-5]

（例示化合物1-6の合成）

窒素置換した反応容器に、2, 5-チオフェンジカルボン酸ジクロリド4.93g（23.6ミリモル）、ジオキサン200mlを加えた後、攪拌しながら、4-tert-ブチルシクロヘキシルアミン8.8ml（49.0ミリモル）及びトリエチルアミン7.7ml（55ミリモル）のジオキサン溶液50mlを滴下した後加熱し、50℃で7.5時間攪拌した。一夜放置した後、反応液を希塩酸400mlの中に攪拌しながら加えた。析出した粗製物をろ過によって採取し、水で洗浄した後、60℃で減圧乾燥することによって白色結晶10.37g（収率98.4%）を得た。

[0234] 得られた白色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR（DMSO-d₆）で以下の42個の水素のシグナルを検出した。

δ （ppm）= 7.76–7.77（2H）、7.66–7.71（2H）、1.76–1.92（6H）、1.25–1.55（10H）、0.98–1.14（4H）、0.86（18H）。

[0235] [合成実施例1-6]

（例示化合物1-7の合成）

窒素置換した反応容器に、2, 5-チオフェンジカルボン酸ジクロリド5.19 g (24.8ミリモル)、ジオキサン200 mlを加えた後、攪拌しながら、シクロヘプチルアミン14 ml (110ミリモル)のジオキサン溶液50 mlを滴下した後加熱し、50℃で7.5時間攪拌した。一夜放置した後、反応液を希塩酸400 mlの中に攪拌しながら加えた。析出した粗製物をろ過によって採取し、水で洗浄した後、60℃で減圧乾燥することによって白色結晶8.73 g (収率97.1%)を得た。

[0236] 得られた白色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR (DMSO-d₆)で以下の30個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 7.94–7.97 (2H)、7.65 (2H)、3.87–3.98 (2H)、1.39–1.91 (24H)。

[0237] [合成実施例1-7]

(例示化合物1-8の合成)

窒素置換した反応容器に、シクロオクチルアミン6.86 g (53.94ミリモル)、トリエチルアミン5.59 g (55.25ミリモル)、ジオキサン200 mlを加えた後、攪拌しながら、2, 5-チオフェンジカルボン酸ジクロリド5.50 g (26.31ミリモル)のジオキサン溶液100 mlを滴下した後加熱し、60℃で5.5時間攪拌した。一夜放置した後、反応液を希塩酸400 mlの中に攪拌しながら加えた。析出した粗製物をろ過によって採取し、水で洗浄した後、60℃で減圧乾燥することによって白色結晶9.69 g (収率94.3%)を得た。

[0238] 得られた白色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR (DMSO-d₆)で以下の34個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.35–8.38 (2H)、7.74 (2H)、3.95 (2H)、1.52–1.70 (28H)。

[0239] [実施例1-8]

(非磁性トナー1-1の製造)

スチレン-アクリレート系共重合体樹脂 (三井化学株式会社製、商品名C

PR-100、酸価0.1 mg KOH/g) 91部、合成実施例1-4で合成したチオフェンジカルボン酸誘導体(例示化合物1-5) 1部、カーボンブラック(三菱化学株式会社製、商品名MA-100) 5部及び低分子量ポリプロピレン(三洋化成株式会社製、商品名ビスコール550P) 3部を130℃の加熱混合装置(2軸押出混練機)によって熔融混合した。冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎した後、ジェットミルで微粉碎し、分級して体積平均粒径 $9 \pm 0.5 \mu\text{m}$ の非磁性トナー1-1を得た。

[0240] (非磁性トナー1-1の評価)

非磁性トナー1-1をノンコート系のフェライトキャリア(パウダーテック株式会社製、商品名F-150)と4:100質量部(トナー:キャリア)の割合で混合振とうしてトナーを負に帯電させた後、ブローオフ粉体帯電量測定装置で帯電量を測定した。その結果、帯電量は $-41.5 \mu\text{C/g}$ であった。

[0241] 同様に、シリコンコート系のフェライトキャリア(パウダーテック社製、商品名F96-150)と混合した場合についても帯電量を評価した。その結果、帯電量は $-28.3 \mu\text{C/g}$ であった。

[0242] [実施例1-9]

(非磁性トナー1-2の製造と評価)

合成実施例1-4で合成したチオフェンジカルボン酸誘導体(例示化合物1-5)を合成実施例1-5で合成したチオフェンジカルボン酸誘導体(例示化合物1-6)に代えたこと以外は、実施例1-8と同様の方法で非磁性トナー1-2を調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量を評価した。その結果、ノンコート系のフェライトキャリア(パウダーテック株式会社製、商品名F-150)と混合した場合の帯電量は $-40.8 \mu\text{C/g}$ であった。同様に、シリコンコート系のフェライトキャリア(パウダーテック社製、商品名F96-150)と混合した場合の帯電量は $-27.6 \mu\text{C/g}$ であった。

[0243] [実施例1-10]

(非磁性トナー 1-3 の製造と評価)

合成実施例 1-4 で合成したチオフェンジカルボン酸誘導体 (例示化合物 1-5) を合成実施例 1-3 で合成したチオフェンジカルボン酸誘導体 (例示化合物 1-4) に代えたこと以外は、実施例 1-8 と同様の方法で非磁性トナー 1-3 を調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量を評価した。その結果、ノンコート系のフェライトキャリア (パウダーテック株式会社製、商品名 F-150) と混合した場合の帯電量は $-39.7 \mu\text{c/g}$ であった。同様に、シリコンコート系のフェライトキャリア (パウダーテック社製、商品名 F96-150) と混合した場合の帯電量は $-27.1 \mu\text{c/g}$ であった。

[0244] [比較例 1-1]

(比較非磁性トナー 1-1 の製造と評価)

合成実施例 1-4 で合成したチオフェンジカルボン酸誘導体 (例示化合物 1-5) を 3, 5-tert-ブチルサリチル酸と亜鉛の塩に代え、実施例 1-8 と同様の方法で比較非磁性トナー 1-1 を調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量を評価した。その結果、ノンコート系のフェライトキャリア (パウダーテック株式会社製、商品名 F-150) と混合した場合の帯電量は $-23.0 \mu\text{c/g}$ であった。同様に、シリコンコート系のフェライトキャリア (パウダーテック社製、商品名 F96-150) と混合した場合の帯電量は $-15.0 \mu\text{c/g}$ であった。

[0245] [実施例 1-11]

(樹脂分散液の調製)

ポリエステル樹脂 (三菱レイヨン株式会社製、DIACRON ER-561) 80 部、酢酸エチル 320 部、イソプロピルアルコール 32 部を混合し、ホモジナイザー (株式会社美粒製、泡レスミキサー NGM-0.5TB) を用いて、5000~10000 rpm で攪拌しながら 0.1 質量% のアンモニア水を適量滴下して転相乳化させ、さらにエバポレーターで減圧しながら脱溶剤を行って、樹脂分散液を得た。この分散液における樹脂粒子の

体積平均粒径は $0.2\ \mu\text{m}$ であった（樹脂粒子濃度はイオン交換水で調整して20質量%とした）。

[0246]（電荷制御剤分散液の調製）

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部、ソルボンT-20（東邦化学工業株式会社製）0.2部、イオン交換水17.6部を混合溶解し、さらに合成実施例1-4で合成したチオフェンジカルボン酸誘導体（例示化合物1-5）2.0部、ジルコニアビーズ（ビーズの粒子径 $0.65\text{mm}\phi$ 、15ml相当量）を加えて、ペイントコンディショナー（UNION N. J.（USA）社製、Red Devil No. 5400-5L）で3時間分散させた。篩いを用いてジルコニアビーズを除き、イオン交換水で調整して10質量%の電荷制御剤分散液とした。

[0247]（重合トナーの調製）

温度計、pH計、攪拌機を備えた反応容器に前記樹脂分散液125部、20質量%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液1.0部、イオン交換水125部を加え、液温を 30°C に制御しながら、回転数150rpmで30分攪拌した。1質量%の硝酸水溶液を添加してpHを3.0に調整し、さらに5分間攪拌した。ホモジナイザー（IKAジャパン社製、ウルトラタックスT-25）で分散させながら、ポリ塩化アルミニウム0.125部を加え、液温を 50°C まで昇温させた後、さらに30分間分散させた。前記樹脂分散液62.5部、前記電荷制御剤分散液4.0部を加えた後、1質量%の硝酸水溶液を添加してpHを3.0に調整し、さらに30分間分散した。攪拌機を用いて400~700rpmで攪拌しながら、5質量%の水酸化ナトリウム水溶液8.0部を加え、トナーの体積平均粒径が $9.5\ \mu\text{m}$ となるまで攪拌を継続した。液温を 75°C まで昇温させた後、さらに2時間攪拌し、体積平均粒径が $6.0\ \mu\text{m}$ となり、粒子形状が球形化したことを確認した後、氷水を用いて急速冷却させた。ろ過によって採取し、イオン交換水で分散洗浄を行った。分散洗浄は、分散後のろ液の電気伝導度が $20\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となるまで繰り返した。その後、 40°C の乾燥機で乾燥してト

ナー粒子を得た。得られたトナーを166メッシュ（目開き90 μ m）の篩いで篩分して評価用トナーとした。

[0248] （評価）

得られた評価用トナー2部、シリコンコート系のフェライトキャリア（パウダーテック社製

F96-150）100部の割合で混合して振とうし、トナーを負に帯電させた後、ブローオフ粉体帯電量測定装置で温度25℃、湿度50%の雰囲気下で飽和帯電量の測定を行った。その結果、飽和帯電量は-45.4 μ C/gであった。

[0249] [比較例1-2]

電荷制御剤分散液を加える操作を省略した以外は、実施例1-11と同様の条件でトナーを作製し、飽和帯電量測定を行った。その結果、飽和帯電量は-20.5 μ C/gであった。

[0250] [合成実施例2-1]

（例示化合物2-2の合成）

窒素置換した反応容器に、2,5-チオフェンジカルボン酸ジクロリド5.00g（23.9ミリモル）、トリエチルアミン5.08g（50.2ミリモル）、ジオキサン200mlを加え、攪拌しながら、アニリン4.56g（49.0ミリモル）のジオキサン溶液100mlを滴下した後、さらに4.5時間攪拌した。一夜放置した後、反応液を希塩酸400mlの中に攪拌しながら加えた。析出した粗製物をろ過によって採取し、水で洗浄した後、60℃で減圧乾燥することによって白色結晶7.30g（収率94.7%）を得た。

[0251] 得られた白色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR（DMSO-d₆）で以下の14個の水素のシグナルを検出した。

δ （ppm）=10.40（2H）、8.06（2H）、7.75-7.76（4H）、7.37-7.40（4H）、7.13-7.15（2H）。

[0252] [合成実施例2-2]

(例示化合物 2-3 の合成)

窒素置換した反応容器に、2, 5-チオフェンジカルボン酸ジクロリド 5.00 g (23.9 ミリモル)、トリエチルアミン 5.08 g (50.2 ミリモル)、ジオキサン 200 ml を加え、攪拌しながら、o-トルイジン 5.25 g (49.0 ミリモル) のジオキサン溶液 100 ml を滴下した後加熱し、30℃で10時間攪拌した。一夜放置した後、反応液を希塩酸 400 ml の中に攪拌しながら加えた。析出した粗製物をろ過によって採取し、水で洗浄した後、60℃で減圧乾燥することによって白色結晶 7.68 g (収率 91.6%) を得た。

[0253] 得られた白色結晶について NMR を使用して構造を同定した。¹H-NMR (DMSO-d₆) で以下の 18 個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 10.01 (2H)、8.05 (2H)、7.33-7.35 (2H)、7.29-7.30 (2H)、7.19-7.25 (4H)、2.25 (6H)。

[0254] [合成実施例 2-3]

(例示化合物 2-4 の合成)

窒素置換した反応容器に、2, 5-チオフェンジカルボン酸ジクロリド 5.20 g (24.9 ミリモル)、ジオキサン 150 ml を加え、攪拌しながら、m-トルイジン 5.60 g (52.2 ミリモル) とトリエチルアミン 5.51 g (54.5 ミリモル) のジオキサン溶液 30 ml を滴下した後加熱し、40℃で15時間攪拌した。一夜放置した後、反応液を希塩酸 400 ml の中に攪拌しながら加えた。析出した粗製物をろ過によって採取し、水で洗浄した後、60℃で減圧乾燥することによって白色結晶 8.02 g (収率 92.0%) を得た。

[0255] 得られた白色結晶について NMR を使用して構造を同定した。¹H-NMR (DMSO-d₆) で以下の 18 個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 10.32 (2H)、8.04 (2H)、7.54-7.27 (4H)、7.24-7.27 (2H)、6.95-6.96 (2H)、

2. 3 2 (6 H)。

[0256] [合成実施例 2-4]

(例示化合物 2-7 の合成)

窒素置換した反応容器に、2, 5-チオフェンジカルボン酸ジクロリド 5. 00 g (23. 9 ミリモル)、トリエチルアミン 5. 08 g (50. 2 ミリモル)、ジオキサン 200 ml を加え、攪拌しながら、4-クロロアニリン 6. 26 g (49. 0 ミリモル) のジオキサン溶液 100 ml を滴下した後加熱し、30℃で 7. 5 時間攪拌した。一夜放置した後、反応液を希塩酸 400 ml の中に攪拌しながら加えた。析出した粗製物をろ過によって採取し、水で洗浄した後、60℃で減圧乾燥することによって白色結晶 8. 64 g (収率 92. 3%) を得た。

[0257] 得られた白色結晶について NMR を使用して構造を同定した。¹H-NMR (DMSO-d₆) で以下の 12 個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 10. 47 (2 H)、8. 03 (2 H)、7. 77-7. 78 (4 H)、7. 42-7. 44 (4 H)。

[0258] [合成実施例 2-5]

(例示化合物 2-8 の合成)

窒素置換した反応容器に、2, 5-チオフェンジカルボン酸ジクロリド 5. 00 g (23. 9 ミリモル)、トリエチルアミン 5. 08 g (50. 2 ミリモル)、ジオキサン 200 ml を加え、攪拌しながら、m-アニシジン 6. 04 g (49. 0 ミリモル) のジオキサン溶液 100 ml を滴下した後加熱し、30℃で 7 時間攪拌した。一夜放置した後、反応液を希塩酸 400 ml の中に攪拌しながら加えた。析出した粗製物をろ過によって採取し、水で洗浄した後、60℃で減圧乾燥することによって白色結晶 8. 74 g (収率 95. 5%) を得た。

[0259] 得られた白色結晶について NMR を使用して構造を同定した。¹H-NMR (DMSO-d₆) で以下の 18 個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 10. 38 (2 H)、8. 06 (2 H)、7. 44 (2 H)

、7.34–7.35 (2H)、7.27–7.30 (2H)、6.72–6.73 (2H)、3.77 (6H)。

[0260] [合成実施例2–6]

(例示化合物2–9の合成)

窒素置換した反応容器に、2,5–チオフェンジカルボン酸ジクロリド5.00g (23.9ミリモル)、トリエチルアミン5.08g (50.2ミリモル)、ジオキサン200mlを加え、攪拌しながら、2–tert–ブチルアニリン7.32g (49.0ミリモル)のジオキサン溶液100mlを滴下した後加熱し、30℃で7時間攪拌した。一夜放置した後、反応液を希塩酸400mlの中に攪拌しながら加えた。析出した粗製物をろ過によって採取し、水で洗浄した後、60℃で減圧乾燥することによって白色結晶9.64g (収率92.7%)を得た。

[0261] 得られた白色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。¹H–NMR (DMSO–d₆)で以下の30個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 9.73 (2H)、7.90 (2H)、7.45–7.46 (2H)、7.22–7.28 (4H)、7.13–7.14 (2H)、1.35 (18H)。

[0262] [合成実施例2–7]

(例示化合物2–10の合成)

窒素置換した反応容器に、2,5–チオフェンジカルボン酸ジクロリド5.00g (23.9ミリモル)、トリエチルアミン5.08g (50.2ミリモル)、ジオキサン200mlを加えて加熱し、攪拌しながら、2–(トリフルオロメチル)アニリン7.90g (49.0ミリモル)のジオキサン溶液100mlを、50℃で滴下した。さらに加熱し、98℃で40時間攪拌した。一夜放置した後、反応液を希塩酸400mlの中に攪拌しながら加えた。酢酸エチルを用いた抽出操作を行い、有機層を重曹水で2回、水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを用いた脱水を行い、減圧濃縮によって溶媒を留去することによって残留物を得た。残留物にシクロヘキサンを加

え、トリチュレートすることによって析出した粗製物をろ過によって採取した。60℃で減圧乾燥することによって淡黄色結晶2.31g（収率21.1%）を得た。

[0263] 得られた白色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR（DMSO-d₆）で以下の12個の水素のシグナルを検出した。

δ（ppm）=10.41（2H）、8.00（2H）、7.83–7.84（2H）、7.76–7.78（2H）、7.57–7.60（4H）。

[0264] [合成実施例2-8]

（例示化合物2-11の合成）

窒素置換した反応容器に、2,5-チオフェンジカルボン酸ジクロリド5.00g（23.9ミリモル）、トリエチルアミン5.08g（50.2ミリモル）、ジオキサン200mlを加え、攪拌しながら、N-メチル-モートルイジン5.94g（49.0ミリモル）のジオキサン溶液100mlを滴下した後加熱し、30℃で7.5時間攪拌した。一夜放置した後、反応液を希塩酸400mlの中に攪拌しながら加えた。析出した粗製物をろ過によって採取し、水で洗浄した後、60℃で減圧乾燥することによって白色結晶8.27g（収率91.4%）を得た。

[0265] 得られた白色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR（DMSO-d₆）で以下の22個の水素のシグナルを検出した。

δ（ppm）=7.26–7.29（2H）、7.19–7.20（2H）、7.11（2H）、7.02–7.04（2H）、6.33（2H）、3.25（6H）、2.28（6H）。

[0266] [実施例2-9]

（非磁性トナー2-1の製造）

スチレン-アクリレート系共重合体樹脂（三井化学株式会社製、商品名CPR-100、酸価0.1mg KOH/g）91部、合成実施例2-6で合成したチオフェンジカルボン酸誘導体（例示化合物2-9）1部、カーボンブラック（三菱化学株式会社製、商品名MA-100）5部および低分子量

ポリプロピレン（三洋化成株式会社製、商品名ビスコール550P）3部を130℃の加熱混合装置（2軸押出混練機）によって溶融混合した。冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎した後、ジェットミルで微粉碎し、分級して体積平均粒径 $9 \pm 0.5 \mu\text{m}$ の非磁性トナーを得た。

[0267] （非磁性トナー2-1の評価）

非磁性トナー2-1をノンコート系のフェライトキャリア（パウダーテック株式会社製、商品名F-150）と4:100質量部（トナー:キャリア）の割合で混合振とうしてトナーを負に帯電させた後、ブローオフ粉体帯電量測定装置で帯電量を測定した。その結果、帯電量は $-35.2 \mu\text{C/g}$ であった。

[0268] 同様に、シリコンコート系のフェライトキャリア（パウダーテック社製、商品名F96-150）と混合した場合についても帯電量を評価した。その結果、帯電量は $-23.5 \mu\text{C/g}$ であった。

[0269] [比較例2-1]

（比較非磁性トナー2-1の製造と評価）

合成実施例2-6で合成したチオフェンジカルボン酸誘導体（例示化合物2-9）を3,5-tert-ブチルサリチル酸と亜鉛の塩に代えたこと以外は、実施例2-9と同様の方法で比較非磁性トナー2-1を調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量を評価した。その結果、ノンコート系のフェライトキャリア（パウダーテック株式会社製、商品名F-150）と混合した場合の帯電量は $-23.0 \mu\text{C/g}$ であった。同様に、シリコンコート系のフェライトキャリア（パウダーテック社製、商品名F96-150）と混合した場合の帯電量は $-15.0 \mu\text{C/g}$ であった。

[0270] [実施例2-10]

（樹脂分散液の調製）

ポリエステル樹脂（三菱レイヨン株式会社製、DIACRON ER-561）80部、酢酸エチル320部、イソプロピルアルコール32部を混合し、ホモジナイザー（株式会社美粒製、泡レスミキサー NGM-0.5T

B)を用いて、5000～10000rpmで攪拌しながら、0.1質量%のアンモニア水を適量滴下して転相乳化させ、さらにエバポレーターで減圧しながら脱溶剤を行って、樹脂分散液を得た。この分散液における樹脂粒子の体積平均粒径は0.2 μ mであった（樹脂粒子濃度はイオン交換水で調整して20質量%とした）。

[0271]（電荷制御剤分散液の調製）

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部、ソルボンT-20（東邦化学工業株式会社製）0.2部、イオン交換水17.6部を混合溶解し、さらに合成実施例2-6で合成したチオフェンジカルボン酸誘導体（例示化合物2-9）2.0部、ジルコニアビーズ（ビーズの粒子径0.65mm ϕ 、15ml相当量）を加えて、ペイントコンディショナー（UNION N. J.（USA）社製、Red Devil No. 5400-5L）で3時間分散させた。篩いを用いてジルコニアビーズを除き、イオン交換水で調整して10質量%の電荷制御剤分散液とした。

[0272]（重合トナーの調製）

温度計、pH計、攪拌機を備えた反応容器に前記樹脂分散液125部、20質量%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液1.0部、イオン交換水125部を加え、液温を30℃に制御しながら、回転数150rpmで30分攪拌した。1質量%の硝酸水溶液を添加してpHを3.0に調整し、さらに5分間攪拌した。ホモジナイザー（IKAジャパン社製、ウルトラタックスT-25）で分散させながら、ポリ塩化アルミニウム0.125部を加え、液温を50℃まで昇温させた後、さらに30分間分散させた。前記樹脂分散液62.5部、前記電荷制御剤分散液4.0部を加えた後、1質量%の硝酸水溶液を添加してpHを3.0に調整し、さらに30分間分散した。攪拌機を用いて400～700rpmで攪拌しながら、5質量%の水酸化ナトリウム水溶液8.0部を加え、トナーの体積平均粒子径が9.5 μ mとなるまで攪拌を継続した。液温を75℃まで昇温させた後、さらに2時間攪拌し、体積平均粒子径が6.0 μ mとなり、粒子形状が球形化したことを

確認した後、氷水を用いて急速冷却させた。ろ過によって採取し、イオン交換水で分散洗浄を行った。分散洗浄は、分散後のろ液の電気伝導度が $20\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となるまで繰り返した。その後、 40°C の乾燥機で乾燥してトナー粒子を得た。得られたトナーを166メッシュ（目開き $90\ \mu\text{m}$ ）の篩いで篩分して評価用トナーとした。

[0273] （評価）

得られた評価用トナー2部、シリコンコート系のフェライトキャリア（パウダーテック社製、商品名F96-150）100部の割合で混合して振とうし、トナーを負に帯電させた後、ブローオフ粉体帯電量測定装置で温度 25°C 、湿度50%の雰囲気下で飽和帯電量の測定を行った。その結果、飽和帯電量は $-37.4\ \mu\text{C}/\text{g}$ であった。

[0274] [比較例2-2]

電荷制御剤分散液を加える操作を省略したこと以外は、実施例2-10と同様の条件でトナーを作製し、飽和帯電量測定を行った。その結果、飽和帯電量は $-20.5\ \mu\text{C}/\text{g}$ であった。

[0275] 以上の結果から明らかなように、本発明の一般式（1）で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体を有効成分として含有する重合トナーは、優れた帯電性能を示すことが分かった。

[0276] すなわち、本発明の一般式（1）で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体を有効成分として含有する電荷制御剤を用いることによって、重合トナーに高い帯電性能を付与することができる。

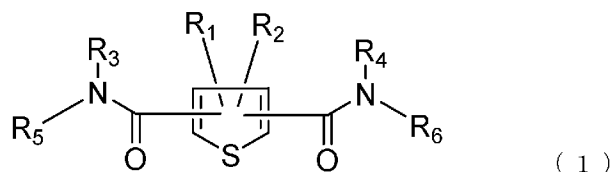
産業上の利用可能性

[0277] 本発明に係る一般式（1）で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体は優れた帯電性能を有しており、該化合物を有効成分として含有する電荷制御剤は、従来の電荷制御剤より明らかに高い帯電性能を有している。また、上記電荷制御剤は、カラートナー用として、特に重合トナー用として最適である。さらに、上記電荷制御剤は、環境問題で懸念されるクロム化合物などの重金属も含まれず、極めて有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体の１種又は２種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

[化1]

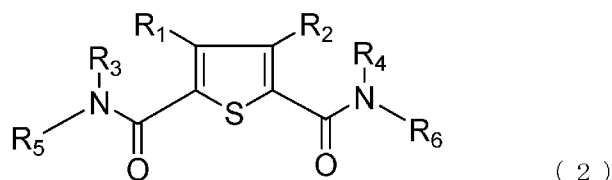


〔一般式（１）中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数１～８の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数５～１０のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数２～６の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数１～８の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数５～１０のシクロアルキルオキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基、又は置換若しくは無置換のアリールオキシ基を示し、 R_3 及び R_4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数１～８の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数５～１０のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数２～６の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、又は置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基を示し、 R_5 及び R_6 は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数５～１０のシクロアルキル基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、又は置換若しくは無置換の

縮合多環芳香族基を示す。また、 R_1 及び R_2 は、隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。]

[請求項2] 下記一般式(2)で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体の1種又は2種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

[化2]

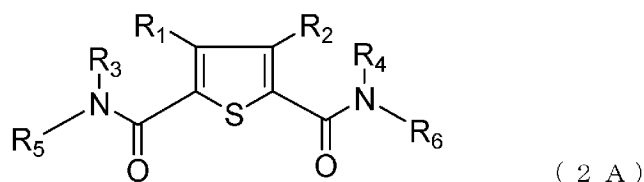


[一般式(2)中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基、又は置換若しくは無置換のアリールオキシ基を示し、 R_3 及び R_4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、又は置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基を示し、 R_5 及び R_6 は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換若しくは無置換の芳香族炭化

水素基、置換若しくは無置換の複素環基、又は置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基を示す。また、 R_1 及び R_2 は、隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。]

[請求項3] 下記一般式(2A)で表されるチオフエンジカルボン酸誘導体の1種又は2種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

[化3]

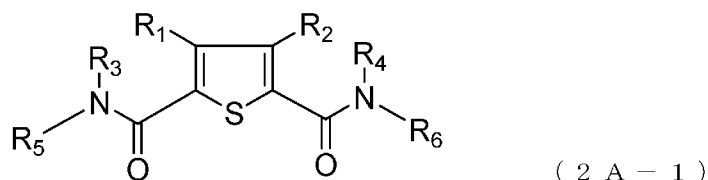


[一般式(2A)中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基、又は置換若しくは無置換のアリールオキシ基を示し、 R_3 及び R_4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、又は置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基を示し、 R_5 及び R_6 は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素

原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基を示す。また、 R_1 及び R_2 は、隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。]

[請求項4] 下記一般式 (2A-1) で表されるチオフエンジカルボン酸誘導体の 1 種又は 2 種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

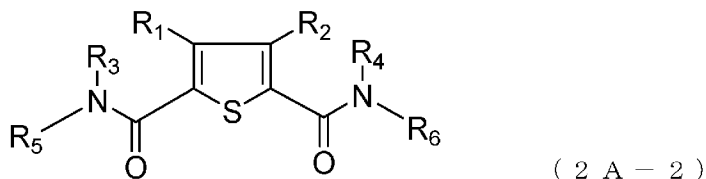
[化4]



[一般式 (2A-1) 中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキルオキシ基、無置換の芳香族炭化水素基、無置換の複素環基、無置換の縮合多環芳香族基、又は無置換のアリールオキシ基を示し、 R_3 及び R_4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、又は無置換の芳香族炭化水素基を示し、 R_5 及び R_6 は相互に同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基を示す。また、 R_1 及び R_2 は、隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。]

[請求項5] 下記一般式 (2A-2) で表されるチオフエンジカルボン酸誘導体の 1 種又は 2 種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

[化5]

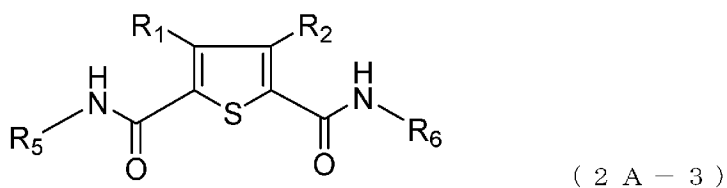


[一般式 (2 A - 2) 中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 2 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基又は無置換の芳香族炭化水素基を示し、 R_3 及び R_4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、又は炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示し、 R_5 及び R_6 は、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基を示す。また、 R_1 及び R_2 は、隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。]

[請求項6]

下記一般式 (2 A - 3) で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体の 1 種又は 2 種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

[化6]

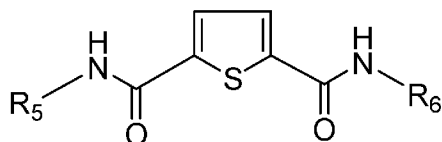


[一般式 (2 A - 3) 中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 2 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基又は無置換の芳香族炭化水素基を示し、 R_5 及び R_6 は、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基を示す。また、 R_1 及び R_2 は、隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよ

い。]

[請求項7] 下記一般式（2 A - 4）で表されるチオフエンジカルボン酸誘導体の1種又は2種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

[化7]



(2 A - 4)

[一般式（2 A - 4）中、R₅及びR₆は、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基を示す。]

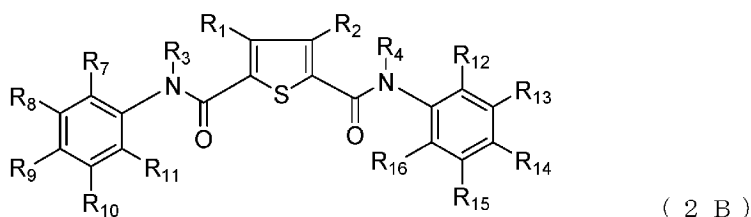
[請求項8] R₅及びR₆における置換基が、ヒドロキシル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素原子数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、炭素原子数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキルオキシ基、及びアルケニル基からなる群より選択される1種又は2種以上である、請求項3～7のいずれか一項に記載の電荷制御剤。

[請求項9] R₅及びR₆における置換基が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素原子数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、及び炭素原子数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキルオキシ基からなる群より選択される1種又は2種以上である、請求項3～7のいずれか一項に記載の電荷制御剤。

[請求項10] R₅及びR₆における置換基が、炭素原子数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基からなる群より選択される1種又は2種以上である、請求項3～7のいずれか一項に記載の電荷制御剤。

[請求項11] 下記一般式（2 B）で表されるチオフエンジカルボン酸誘導体の1種又は2種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

[化8]

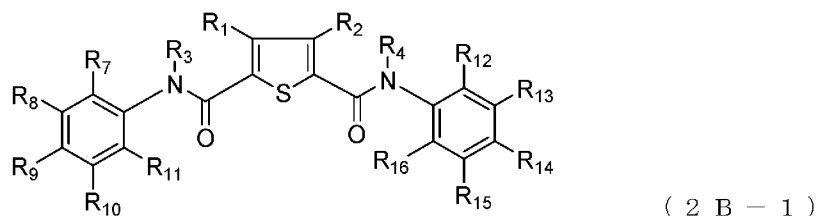


[一般式 (2B) 中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5～10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2～6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5～10 のシクロアルキルオキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基、又は置換若しくは無置換のアリールオキシ基を示し、 R_3 及び R_4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5～10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2～6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、又は置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基を示し、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭

素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキルオキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基、又は置換若しくは無置換のアリールオキシ基を示す。また、 R_1 及び R_2 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} 、並びに、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は、それぞれ隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。]

[請求項12] 下記一般式 (2B-1) で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体の 1 種又は 2 種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

[化9]

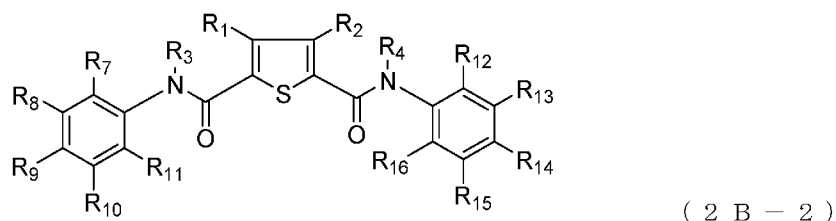


[一般式 (2B-1) 中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキルオキシ基、無置換の芳香族炭化水素基、無置換の複素環基、無置換の縮合多環芳香族基、又は無置換のアリールオキシ基を示し、 R_3 及び R_4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ～ 6 の直鎖状

若しくは分岐状のアルケニル基、無置換の芳香族炭化水素基、無置換の複素環基、又は無置換の縮合多環芳香族基を示し、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、無置換の芳香族炭化水素基、無置換の複素環基、無置換の縮合多環芳香族基、又は無置換のアリールオキシ基を示す。また、 R_1 及び R_2 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} 、並びに、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は、それぞれ隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。]

[請求項13] 下記一般式(2B-2)で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体の1種又は2種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

[化10]

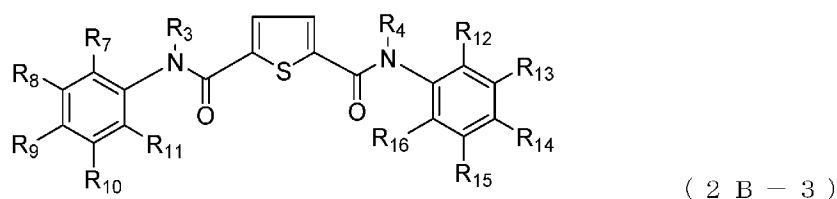


[一般式(2B-2)中、 R_1 及び R_2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、又は無置換の芳香族炭化水素基を示し、 R_3 及び R_4 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、又は炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示し、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11}

、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメチル基、炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、又は無置換の芳香族炭化水素基を示す。また、 R_1 及び R_2 は、隣り合う基同士で互いに結合して環を形成していてもよい。]

[請求項14] 下記一般式(2B-3)で表されるチオフェンジカルボン酸誘導体の1種又は2種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

[化11]



[一般式(2B-3)中、 R_3 及び R_4 は、水素原子、又は炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示し、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメチル基、炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素原子数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基を示す。]

[請求項15] 請求項1～14のいずれか一項に記載の電荷制御剤と、着色剤と、結着樹脂と、を含有するトナー。

[請求項16] 請求項1～14のいずれか一項に記載の電荷制御剤と、着色剤と、結着樹脂と、を含有する重合トナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/097(2006.01)i, C07D333/38(2006.01)i, G03G9/087(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, C07D333/38, G03G9/087

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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-44114 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 February 1996 (16.02.1996), claims (Family: none)	1-16
A	JP 9-138515 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 27 May 1997 (27.05.1997), claims (Family: none)	1-16
A	JP 2-254467 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 15 October 1990 (15.10.1990), claims & US 5096794 A & DE 4009969 A & DE 4042422 C & DE 4009969 A1	1-16

☒ 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
12 July, 2013 (12.07.13)Date of mailing of the international search report
23 July, 2013 (23.07.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062054

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-273927 A (Fuji Film Kabushiki Kaisha) , 13 November 2008 (13.11.2008) , paragraphs [0098], [0111] & US 2010/0004439 A1	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03G9/097(2006.01)i, C07D333/38(2006.01)i, G03G9/087(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 (I P C))

Int.Cl. G03G9/097, C07D333/38, G03G9/087

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	JP 8-44114 A (三菱化学株式会社) 1996. 02. 16, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1 - 1 6
A	JP 9-138515 A (富士電機株式会社) 1997. 05. 27, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1 - 1 6
A	JP 2-254467 A (富士電機株式会社) 1990. 10. 15, 特許請求の範囲 & US 5096794 A & DE 4009969 A & DE 4042422 C & DE 4009969 A1	1 - 1 6

☒ 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

1 2 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

福田 由紀

2 H

9 1 1 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

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
A	JP 2008-273927 A (富士フイルム株式会社) 2008.11.13, 【0098】、【0111】 & US 2010/0004439 A1	1-16