

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-106198

(P2006-106198A)

(43) 公開日 平成18年4月20日(2006.4.20)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
<b>G03G 9/087</b> (2006.01)	G03G 9/08	384
<b>G03G 9/08</b> (2006.01)	G03G 9/08	365
<b>G03G 9/09</b> (2006.01)	G03G 9/08	374
	G03G 9/08	325
	G03G 9/08	361

審査請求 未請求 請求項の数 26 O L (全 60 頁)

(21) 出願番号	特願2004-290438 (P2004-290438)	(71) 出願人 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成16年10月1日 (2004.10.1)	(74) 代理人 100085006 弁理士 世良 和信
		(74) 代理人 100100549 弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人 100106622 弁理士 和久田 純一
		(72) 発明者 河本 恵司 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内
		(72) 発明者 谷内 信也 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー及び製造方法

## (57) 【要約】

## 【課題】

光沢感があり均質な画像と臭気の問題との両立が本発明の目的とするところである。具体的には、光沢感のある画像を達成するための粘弾性と、高画質を達成するために必要な帶電均一性とを満足しつつ、低臭気のトナーを提供するとともに、その製造方法を提供することを目的とする。

## 【解決手段】

ビニル系重合体及び着色剤を含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有する非磁性トナーであって、前記ビニル系重合体は、分子量が240以下で下記構造式の有機過酸化物を用いて単量体組成物を重合したものであり、該トナーの150における有機揮発成分分析において、トナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分総量が300 ppm以下であり、135にて測定されるトナーのメルトイインデックス(MI値)が4以上30以下であることを特徴とする非磁性トナー。

## 【化1】

## 【特許請求の範囲】

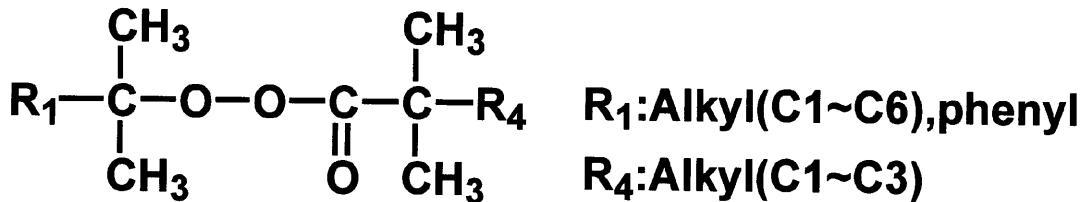
## 【請求項 1】

ビニル系単量体を下記構造式で表される分子量 240 以下の有機過酸化物を用いて重合させて得られるビニル系重合体および着色剤を含有するトナー粒子、ならびに無機微粉体を含む非磁性トナーであって、

150 における有機揮発成分分析における、トナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分総量が 300 ppm 以下であり、かつ

135 にて測定されるメルトインデックスが 4 ~ 30 である非磁性トナー。

## 【化 1】



## 【請求項 2】

前記有機過酸化物の 10 時間半減期温度が 50 ~ 60 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の非磁性トナー。

20

## 【請求項 3】

前記有機過酸化物の分子量が 220 以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の非磁性トナー。

## 【請求項 4】

前記有機過酸化物の分子量が 200 以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の非磁性トナー。

## 【請求項 5】

前記有機揮発成分総量が 250 ppm 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の非磁性トナー。

## 【請求項 6】

前記ビニル系単量体の分子量が 150 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の非磁性トナー。

30

## 【請求項 7】

前記着色剤が、C. I. ピグメントブルー 15, C. I. ピグメントブルー 15:1, C. I. ピグメントブルー 15:2, C. I. ピグメントブルー 15:3, C. I. ピグメントブルー 15:4, C. I. ピグメントブルー 60, C. I. ピグメントブルー 66, C. I. ピグメントレッド 2, C. I. ピグメントレッド 3, C. I. ピグメントレッド 5, C. I. ピグメントレッド 6, C. I. ピグメントレッド 7, C. I. ピグメントレッド 19, C. I. ピグメントレッド 23, C. I. ピグメントレッド 122, C. I. ピグメントレッド 144, C. I. ピグメントレッド 146, C. I. ピグメントレッド 150, C. I. ピグメントレッド 166, C. I. ピグメントレッド 177, C. I. ピグメントレッド 184, C. I. ピグメントレッド 185, C. I. ピグメントレッド 202, C. I. ピグメントレッド 206, C. I. ピグメントレッド 220, C. I. ピグメントレッド 221, C. I. ピグメントレッド 254, C. I. ピグメントイエロー 12, C. I. ピグメントイエロー 13, C. I. ピグメントイエロー 14, C. I. ピグメントイエロー 15, C. I. ピグメントイエロー 17, C. I. ピグメントイエロー 62, C. I. ピグメントイエロー 74, C. I. ピグメントイエロー 83, C. I. ピグメントイエロー 93, C. I. ピグメントイエロー 94, C. I. ピグメントイエロー 95, C. I. ピグメントイエロー 97, C. I. ピグメントイエロー 109, C. I. ピグメントイエロー 110, C. I. ピグメントイエロー 111, C. I. ピ

40

50

グメントイエロー-120, C. I. ピグメントイエロー-127, C. I. ピグメントイエロー-128, C. I. ピグメントイエロー-129, C. I. ピグメントイエロー-147, C. I. ピグメントイエロー-151, C. I. ピグメントイエロー-154, C. I. ピグメントイエロー-168, C. I. ピグメントイエロー-174, C. I. ピグメントイエロー-175, C. I. ピグメントイエロー-176, C. I. ピグメントイエロー-180, C. I. ピグメントイエロー-181, C. I. ピグメントイエロー-191, および C. I. ピグメントイエロー-194 からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項に記載の非磁性トナー。

【請求項8】

前記トナー粒子は水系媒体中にて製造されることを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載の非磁性トナー。 10

【請求項9】

前記トナー粒子は懸濁重合により製造されることを特徴とする、請求項8に記載の非磁性トナー。

【請求項10】

平均円形度が0.970以上であることを特徴とする、請求項1～9のいずれか一項に記載の非磁性トナー。

【請求項11】

硫黄原子を有する樹脂をさらに含むことを特徴とする、請求項1～10のいずれか一項に記載の非磁性トナー。 20

【請求項12】

ガラス転移温度( $T_g$ )が30～80であることを特徴とする、請求項1～11のいずれかに一項に記載の非磁性トナー。

【請求項13】

前記ビニル系重合体に対して、2～20質量%の離型剤をさらに含むことを特徴とする、請求項1～12のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項14】

前記無機微粉体の平均一次粒径が4～80nmであって、かつ前記無機部粉体の含有量がトナーに対して0.1～4質量%であることを特徴とする、請求項1～13のいずれか一項に記載の非磁性トナー。 30

【請求項15】

前記無機微粉体が、シリコーンオイルで疎水化処理されていることを特徴とする、請求項1～14のいずれか一項に記載の非磁性トナー。

【請求項16】

前記無機微粉体が、シラン化合物およびシリコーンオイルで疎水化処理されていることを特徴とする、請求項1～15のいずれか一項に記載の非磁性トナー。

【請求項17】

体積基準の重量平均粒径が、3～10 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項1～16のいずれか一項に記載の非磁性トナー。

【請求項18】

体積基準の重量平均粒径が、4～8 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項1～16のいずれか一項に記載の非磁性トナー。 40

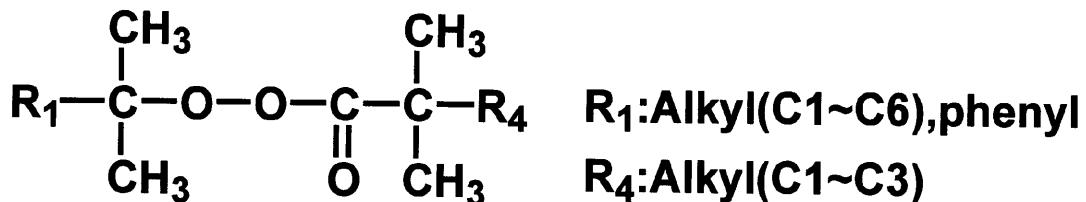
【請求項19】

ビニル系单量体及び着色剤を含有する单量体系組成物を、過酸化物系重合開始剤を用いて重合させてトナー粒子を製造するステップを含む非磁性トナーの製造方法であって、

前記重合開始剤が、1)下記式で表される構造を有し、2)240以下の分子量を有し、3)10時間半減期温度が50～60であり、

150における有機揮発成分分析において、トナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分総量が300ppm以下であり、かつ135にて測定されるメルトイインデックスが4～30である非磁性トナーの製造方法。 50

## 【化2】



## 【請求項20】

10

前記トナー粒子が、水系媒体中にて製造されることを特徴とする、請求項19に記載の非磁性トナーの製造方法。

## 【請求項21】

前記重合が懸濁重合であることを特徴とする、請求項19または20に記載の非磁性トナーの製造方法。

## 【請求項22】

前記重合開始剤の分子量が220以下であることを特徴とする、請求項19~21のいずれか一項に記載の非磁性トナーの製造方法。

## 【請求項23】

前記重合開始剤の分子量が200以下であることを特徴とする、請求項19~22のいずれか一項に記載の非磁性トナーの製造方法。

## 【請求項24】

前記有機揮発成分総量が250ppm以下であることを特徴とする、請求項19~23のいずれか一項に記載の非磁性トナーの製造方法。

## 【請求項25】

前記重合における重合温度が60~90の範囲内であることを特徴とする、請求項19~24のいずれか一項に記載の非磁性トナーの製造方法。

## 【請求項26】

前記単量体系組成物は、硫黄原子を有する樹脂をさらに含むことを特徴とする、請求項19~25のいずれか一項に記載の非磁性トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法などを利用した記録方法に用いるトナー、およびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般的な電子写真法は、光導電性物質を利用して種々の手段により静電荷像担持体（以下、感光体ともいう）上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。

## 【0003】

電気的潜像をトナーにより可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法、キャリアとトナーからなる二成分系現像剤を用いる磁気ブラシ現像法、トナー担持体が感光体と非接触でトナーをトナー担持体から感光体へ飛翔させる非接触一成分現像法、トナー担持体を感光体に圧接させ電界によってトナーを転移させる接触一成分現像法、磁性トナーを用いたジャンピング法も知られている。

## 【0004】

近年、プリンター装置などの電子写真装置は、技術の方向として高解像度化が進んでい

50

る。即ち、従来 300、600 dpi であったものが 1200、2400 dpi となってきた。従って現像方式にもより高精細が要求されてきている。また、複写機においても高機能化が進んでおり、デジタル化が進みつつある。デジタル的に画像形成を行う方法においては、静電荷像をレーザーで形成する方法が主流である。デジタル化により、さらに高解像度の方向への発展が促されるため、ここでもプリンターと同様に高解像・高精細の画像形成が要求される。

それに加えて、オンデマンドプリントのニーズの高まり、およびデジタルカメラの普及に伴い、電子写真画像においても印刷や銀塩写真のような画質が市場から求められており、その中でも光沢感のある画質への要求が高まっている。従来においては、定着器の制御および光沢紙などのプリントメディアによる対応が主流であったが、省エネルギーの観点から、トナーによる対応も必要となってきた。トナーによる画像の光沢感を向上させる手段としては、結着樹脂の分子量分布を低分子側にシフトさせて粘弾性を制御する設計が効果的である。結着樹脂の分子量分布を低分子側にシフトさせる際の弊害としては、結着樹脂における単量体化合物の残存量増加や、低分子量化合物の生成により増大した有機揮発成分による臭気や帯電性の低下が挙げられる。

#### 【0005】

一方、電子写真の分野においてカラー化が急速に進んでいる。カラー画像は、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色のトナーを適宜重ねて現像することにより形成されるため、各色トナーには単色のときよりも高い現像特性が求められる。すなわち、静電荷像を忠実に現像することができ、飛び散ることなく転写材に確実に転写され、容易に紙等の転写材に定着されるトナーが求められている。

このような要求に対しては、トナーの形状を制御して円形度を高めることにより、トナーの帯電量、帯電量分布を適正範囲として、均一とすることにより、現像効率や転写効率を向上させることができる。

#### 【0006】

その理由は次のとおりである。トナーの円形度が低いと、i) トナーとドラムとが接触する面積が大きくなるため、および ii) トナー表面の凹凸が大きいので、エッジ部へ電荷集中が生じやすくなり、その部分に対応して生じる鏡像力が増大し、ドラムからの離型性が低下してしまうためである。

同様の現象が、トナーと、トナー担持体またはキャリアとの間においても生じる。従って、現像効率や転写効率を向上させるためには、トナーの円形度を高くする必要がある。

#### 【0007】

トナーの円形度を高くするには、トナーの製造方法によってその方法が異なる。トナーの製造方法は、粉碎法と重合法とに大別される。

粉碎法は、結着樹脂、着色剤等を溶融混合し、結着樹脂中にその他の成分を分散させた後、微粉碎装置により粉碎し、分級機により分級して、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。粉碎法によって得られるトナーにおいては、粉碎によって生じる破断面がトナー粒子の表面となるため、トナー粒子表面には凹凸が存在する。そのため、粉碎しただけでは円形度を十分に高くすることができず、後処理工程として機械的衝撃や熱処理するなどの表面改質処理で球形化する必要がある。

また、重合法は、結着樹脂成分となる乳化重合した樹脂粒子を含有する水系媒体中に樹脂粒子と着色剤や離型剤等を所望の粒径に会合凝集させる会合凝集法と、結着樹脂成分となる重合性単量体中に着色剤、離型剤、重合開始剤などを分散溶解した重合性単量体組成物を水系媒体中にせん断力により所望の粒径の液滴（懸濁粒子）とした後に、懸濁重合する懸濁重合法の2種の製法がある。会合凝集法により得られるトナー粒子も、その製造方法に起因して表面に凹凸が存在するため、円形度を高めるためには、後処理工程として凝集後のトナー粒子を加熱する、あるいは新たに重合性単量体組成物を添加してシード重合をするなどの後工程による表面改質処理を必要とする。懸濁重合法により得られるトナー粒子は、液滴状態にある単量体組成物中の重合性単量体を重合することにより得られるために、その形状は他の製法に比べて真球状に近いものとなり凹凸も少ないため後処

理工程を要することなく円形度の高いトナーを得ることが出来る。

〔 0 0 0 8 〕

この懸濁重合法により得られるトナーを、低臭気のトナーとするために、特定の重合開始剤と重合温度の範囲を規定した技術が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

しかし、この技術によれば臭気は低減できるものの、光沢感のある画像を得るために結着樹脂の分子量分布を低分子側にシフトさせると有機揮発成分量が増大したり、粒度分布がプロード化することにより生産性が低下してしまったり、重合温度を高めに設定する必要があるためエネルギーコストが多くなってしまうという欠点があった。

【特許文献1】特開平10-020548号公報

## 【発明の開示】

### 【発明が解決しようとする課題】

( 0 0 0 9 )

本発明は、臭気のないトナーであって、かつ光沢感があり均質な画像を形成することができるトナーを提供することを課題とする。具体的には、粘弾性が制御されているために光沢感のある画像を形成することができ、かつ帯電均一性が向上しているために高画質画像を形成することができ、有機揮発成分が低減されているために臭気が低減されているトナーを提供することを課題とする。また、該トナーの製造方法を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

本発明者らは銳意検討した結果、特定の開始剤を用いる重合により得られるトナーは、粘弾性が好ましく制御されており、かつ有機揮発成分量が少ないと特性を満足することを見出した。さらにそのようなトナーが、特定の製造方法（重合方法）を用いて製造されると、帯電均一性も向上されていることを見出した。

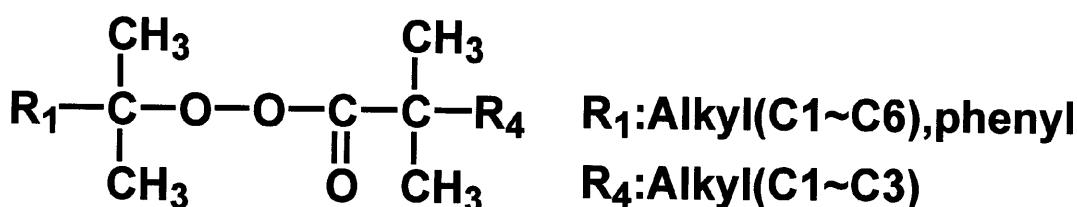
その結果、良好な現像性、高転写性を示すとともに光沢感のある画像を与えるトナーであって、かつ特に定着時における臭気が低減されたトナーが得られた。

[ 0 0 1 1 ]

すなわち本発明は、ビニル系重合体及び着色剤を含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有する非磁性トナーであって、前記ビニル系重合体が、分子量が240以下で10時間半減期温度が50以上60以下の下記構造式の有機過酸化物を用いてビニル系単量体を重合したものであり、かつ150における有機揮発成分分析において、トナーを基準としたトルエン換算の有機揮発成分総量が300ppm以下であり、135にて測定されるメルトイインデックス(МИ値)が4~30であることを特徴とする非磁性トナーハーに関する。

[ 0 0 1 2 ]

【化 1】



【 0 0 1 3 】

本発明のトナーは、分子量が240以下であって上記構造式の有機過酸化物により重合されることで得られる結着樹脂を含むため、光沢感のある画像を与える上で重要なトナーの粘弾性が制御されている。その理由は、上記構造式の有機過酸化物が分解により効率的にラジカルを生成する温度が、単量体がスムーズに重合しうる温度域にあることが挙げられる。一般的に上記構造式の有機過酸化物が熱的にラジカルを発生し重合性単量体を重合

10

20

30

40

50

する上で有効に機能する温度はその有機過酸化物の10時間半減期温度[ $T( )$ ]から[ $T + 30( )$ ]の温度域が適している。また、前記温度域が50から100の範囲において有機過酸化物量を調節すると分子量が低分子量側の適正な値に制御され、光沢感のある画像を与える上で結着樹脂の粘弾性を適切に制御することが容易となる。また、スムーズに単量体が重合される結果として、重合されることなく残留する単量体の量や、有機過酸化物の分解残渣などに起因する有機揮発成分の量が低減されている。

## 【0014】

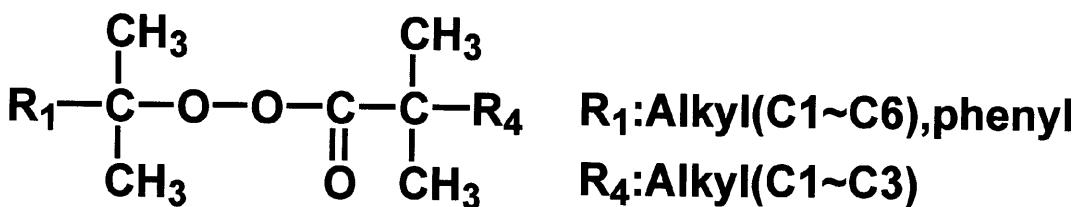
また本発明は、ビニル系単量体と着色剤とを含有する単量体系組成物を、水系媒体中で過酸化物系重合開始剤を用いて重合させてトナー粒子を製造する工程を含む、非磁性トナーの製造方法であって、

前記製造方法に用いられる重合開始剤が、1)下記構造式の有機過酸化物であり、2)分子量が240以下であり、3)10時間半減期温度が50~60であって、かつ

150における有機揮発成分分析において、トナーを基準としたトルエン換算の有機揮発成分総量が300ppm以下とすることを特徴とする非磁性トナーの製造方法に関する。

## 【0015】

## 【化2】



10

20

30

## 【0016】

本発明の製造方法は、前記粘弾性が適切に制御され、有機揮発成分の量が低減されているトナーであって、かつ円形度が向上されたトナーを製造することができる方法である。

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明によれば、光沢感があつてかつ均質な画像である高画質画像を形成することができ、かつ定着時における臭気が低減されたトナーであって、さらに使用環境影響を受けることなくその高画質を長期に亘り維持することができるトナーが提供される。また、前記トナーを効率的に製造することが可能となる。

また、本発明のトナーは、フルカラープリンターにも適用することができ、同様の効果を奏することが可能である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0018】

本発明の非磁性トナーは、1)特定の有機過酸化物を用いて重合させて得られるビニル系重合体および着色剤を含有するトナー粒子、ならびに2)無機微粉体を含む非磁性トナーである。

## 【0019】

## &lt;本発明のトナーに含まれるトナー粒子&gt;

前記の通り、本発明のトナーに含まれるトナー粒子(以下、「本発明のトナー粒子」とも称する)は、特定の有機過酸化物を用いて重合させて得られるビニル系重合体を含む。該ビニル系重合体は、構成単位の少なくとも一部がビニル系単量体単位である重合体である。「特定の有機過酸化物を用いて重合させて得られる」とは、少なくとも一部としてビニル系単量体を含む単量体組成物を、特定の有機過酸化物を重合開始剤として用いて重合させることにより製造されることを意図する。

## 【0020】

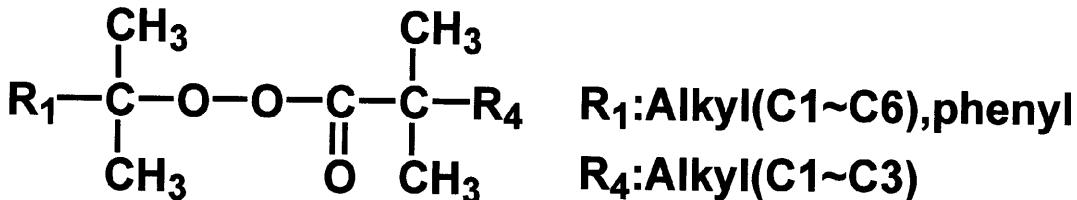
40

50

前記特定の有機過酸化物とは、下記構造式で表される有機過酸化物である。該有機過酸化物の分子量は、240以下（より好ましくは220以下、さらに好ましくは200以下）である。

【0021】

【化3】



10

【0022】

上記有機過酸化物は、分解して生成するラジカルの分子量が小さいため、重合反応において重合開始剤として用いられた場合に、重合に供されずに水素引き抜き反応等により目的とは別の化合物を生成しても、その化合物の分子量も小さい。従って、該化合物が反応系中に存在しても、重合反応後の工程において、目的とする重合体から該化合物を容易に分離することができる。該化合物は有機揮発成分であり得るので、それを分離することができれば、有機揮発成分量が低減された重合体を得ることができる。

20

【0023】

前記有機過酸化物の分子量が240を超える、R1の炭素数が7以上である、またはR4の炭素数が4以上であると、重合反応後の工程で、目的とする重合体から分離しにくい有機揮発成分を生成する傾向が強くなる。

【0024】

また、前記有機過酸化物が分解されて効率的にラジカルを発生する温度は、ビニル系単量体がスムーズに重合しうる温度域にあることが好ましい。発生したラジカル存在下において、ビニル系単量体がスムーズに重合すれば、1) 重合されることなく残留するビニル系単量体の量を抑制することができ、2) 発生したラジカルに起因する生成物の量を低減することができる。従って、前記有機過酸化物の10時間半減期温度が、ビニル系単量体がスムーズに重合しうる温度域、例えば50～65の範囲内であることが好ましい。

30

10時間半減期温度は以下のようにして求めることができる。ペルオキシ基の濃度が0.050モル・dm<sup>-3</sup>（初期濃度）であるベンゼン溶液を、窒素雰囲気下において一定温度で10時間熱分解させる。その後、ヨウ素滴定により活性酸素量を測定し、ペルオキシ基の濃度（分解後濃度）を算出する。分解後濃度が、初期濃度の半分（0.025モル・dm<sup>-3</sup>）となるときの熱分解温度を、10時間半減期温度とする。

【0025】

前記有機過酸化物の例としては、t-ブチルパーオキシピバレート、t-アミルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシピバレート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシピバレート、クミルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、t-アミルパーオキシネオヘプタノエート、t-ヘキシルパーオキシネオヘプタノエート等が挙げられる。

40

【0026】

前記の通り、ビニル系重合体は、ビニル系単量体を含む（好ましくはビニル系単量体からなる）単量体組成物を、前記有機過酸化物を用いて重合させることにより得ることができる。該重合において、ビニル系単量体100質量部に対して前記有機過酸化物2～20質量部を用いることが好ましい。光沢感のある画像を得る上で必要な物性（適当な強度と溶融特性）をトナーに付与することができるトナー粒子を得るためにある。

有機過酸化物が2質量部未満であると、光沢感のある画像を得る上で必要な粘弹性が得

50

られず、20質量部を超えるとトナーとして必要な強度が得られずトナーが接触する部図の汚染が悪化する傾向にある。

#### 【0027】

また、ビニル系重合体の原料である単量体組成物に含まれるビニル系単量体は、付加重合性を有する炭素-炭素二重結合を有する化合物であれば特に限定されないが、分子量が150以下であることが好ましい。

前記ビニル系単量体としては、1)スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-エチルスチレンの如きスチレン系単量体、2)アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類、3)メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル類、4)その他のアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如き単量体のほか、5)ジビニルベンゼンなどの多官能ビニル化合物系単量体などが挙げられる。

これらの重合性単量体は単独で、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

10

20

#### 【0028】

前記ビニル系単量体は、好ましくはスチレン系単量体である。スチレン系単量体は重合性に優れるので、有機揮発成分(重合されずに残留する単量体および/または有機過酸化物から発生したラジカルに由来する成分)の生成量を低減することができる。またスチレン系単量体は本発明のトナーにより好ましい現像特性及び耐久性を付与することができる。

#### 【0029】

前記ビニル重合体は、例えば<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、マススペクトルなどを組み合わせることによって、その存在を確認することができるので、前記ビニル重合体がトナーに含有されているかどうかを決定することができる。

30

#### 【0030】

前記の通り、本発明のトナーに含まれるトナー粒子は着色剤を含む。着色剤はトナーに着色力を付与することができる。着色剤としては、シアン系着色剤、マゼンタ系着色剤、イエロー系着色剤及びカーボンブラックのいずれでもよい。好ましく使用される有機顔料または染料として以下のものが挙げられる。

#### 【0031】

シアン系着色剤として用いることのできる有機顔料又は有機染料としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C.I.ピグメントブルー1、C.I.ピグメントブルー7、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:1、C.I.ピグメントブルー15:2、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー15:4、C.I.ピグメントブルー60、C.I.ピグメントブルー62、C.I.ピグメントブルー66等が挙げられる。

40

本発明の有機過酸化物との組み合わせにおいて、有機揮発成分量を低減させ、かつメルトイントインデックスを所望の値に調整する上では、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:1、C.I.ピグメントブルー15:2、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー15:4、C.I.ピグメントブルー60、C.I.ピグメントブルー66が好ましく例示される。

その理由としては定かではないが、有機過酸化物の分解挙動に着色剤の化学構造が影響しているためと発明者らは考えている。

50

## 【0032】

マゼンタ系着色剤として用いることのできる有機顔料又は有機染料としては、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、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.ピグメントレッド23、C.I.ピグメントレッド48:2、C.I.ピグメントレッド48:3、C.I.ピグメントレッド48:4、C.I.ピグメントレッド57:1、C.I.ピグメントレッド81:1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド146、C.I.ピグメントレッド150、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド169、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド184、C.I.ピグメントレッド185、C.I.ピグメントレッド202、C.I.ピグメントレッド206、C.I.ピグメントレッド220、C.I.ピグメントレッド221、C.I.ピグメントレッド254等が挙げられる。

本発明の有機過酸化物との組み合わせにおいて、有機揮発成分量を低減させ、かつメルトインデックスを所望の値に調整する上では、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.ピグメントレッド23、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド146、C.I.ピグメントレッド150、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド184、C.I.ピグメントレッド185、C.I.ピグメントレッド202、C.I.ピグメントレッド206、C.I.ピグメントレッド220、C.I.ピグメントレッド221、C.I.ピグメントレッド254が好ましく例示される。

その理由としては定かではないが、有機過酸化物の分解挙動に着色剤の化学構造が影響しているためと発明者らは考えている。

## 【0033】

イエロー系着色剤として用いることのできる有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C.I.ピグメントイエロー-12、C.I.ピグメントイエロー-13、C.I.ピグメントイエロー-14、C.I.ピグメントイエロー-15、C.I.ピグメントイエロー-17、C.I.ピグメントイエロー-62、C.I.ピグメントイエロー-74、C.I.ピグメントイエロー-83、C.I.ピグメントイエロー-93、C.I.ピグメントイエロー-94、C.I.ピグメントイエロー-95、C.I.ピグメントイエロー-97、C.I.ピグメントイエロー-109、C.I.ピグメントイエロー-110、C.I.ピグメントイエロー-111、C.I.ピグメントイエロー-120、C.I.ピグメントイエロー-127、C.I.ピグメントイエロー-128、C.I.ピグメントイエロー-129、C.I.ピグメントイエロー-147、C.I.ピグメントイエロー-151、C.I.ピグメントイエロー-154、C.I.ピグメントイエロー-168、C.I.ピグメントイエロー-174、C.I.ピグメントイエロー-175、C.I.ピグメントイエロー-176、C.I.ピグメントイエロー-180、C.I.ピグメントイエロー-181、C.I.ピグメントイエロー-191、C.I.ピグメントイエロー-194等が挙げられる。

本発明の有機過酸化物との組み合わせにおいて、有機揮発成分量を低減させ、かつメルトインデックスを所望の値に調整する上では、C.I.ピグメントイエロー-12、C.I.ピグメントイエロー-13、C.I.ピグメントイエロー-14、C.I.ピグメントイエロー-15、C.I.ピグメントイエロー-17、C.I.ピグメントイエロー-62、C.I.ピグメントイエロー-74、C.I.ピグメントイエロー-83、C.I.ピグメントイエロー-93、C.I.ピグメントイエロー-94、C.I.ピグメントイエロー-95、C.I.ピグメントイエロー-96等が好ましく例示される。

・ピグメントイエロー-97, C. I. ピグメントイエロー-109, C. I. ピグメントイエロー-110, C. I. ピグメントイエロー-111, C. I. ピグメントイエロー-120, C. I. ピグメントイエロー-127, C. I. ピグメントイエロー-128, C. I. ピグメントイエロー-129, C. I. ピグメントイエロー-147, C. I. ピグメントイエロー-151, C. I. ピグメントイエロー-154, C. I. ピグメントイエロー-168, C. I. ピグメントイエロー-174, C. I. ピグメントイエロー-175, C. I. ピグメントイエロー-176, C. I. ピグメントイエロー-180, C. I. ピグメントイエロー-181, C. I. ピグメントイエロー-191, C. I. ピグメントイエロー-194 が好ましく例示される。

その理由としては定かではないが、有機過酸化物の分解挙動に着色剤の化学構造が影響しているためと発明者らは考えている。 10

#### 【0034】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、上記イエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

その中でも、カーボンブラックおよび上記の好ましいイエロー／マゼンタ／シアン着色剤の組み合わせにより黒色に調色されたものが本発明の有機揮発成分量を満足する上で好ましい。

#### 【0035】

これらの着色剤は、単独又は混合しさらには固溶体の状態で用いることができる。本発明のトナーに用いられる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP透明性、トナーへの分散性の点から選択される。 20

#### 【0036】

前記トナー粒子における着色剤の好ましい含有量は、結着樹脂（前記有機過酸化物を用いて製造されるビニル系重合体、およびその他の樹脂からなる）100質量部に対して1～20質量部である。

#### 【0037】

後述するように、本発明のトナー粒子は重合法を用いて製造されうる。重合法によりトナー粒子を得る場合には、着色剤が有する重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要がある。従って、着色剤は表面改質、例えば重合阻害性のない物質による疎水化処理を施しておることが好ましい。特に、染料系の着色剤やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多く、重合法によりトナー粒子を製造する場合には、使用の際に注意を要する。 30

染料系着色剤の表面処理は、これらの染料の存在下で任意の重合性单量体を重合させることにより行うことができる。このようにして得られた着色重合体を着色剤として、トナー粒子を重合法により製造すればよい。

また、カーボンブラックの表面処理は、上記染料系着色剤と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えば、ポリオルガノシロキサン等による処理でも良い。

#### 【0038】

本発明のトナー粒子は、前記特定の有機過酸化物を用いて得られるビニル系重合体および着色剤以外に、任意の成分、例えば、前記ビニル系重合体以外の樹脂（以下、単に「樹脂」とも称する）、離型剤、荷電制御剤などを含むことができる。 40

#### 【0039】

本発明のトナー粒子に含まれる樹脂としては、硫黄原子を有する樹脂が好ましく例示される。該硫黄原子を有する樹脂は、本発明のトナーの帯電均一性を向上させることができ、高画質の画像を得る上で好ましい。硫黄原子を有する樹脂としては、スルホン酸基を含有する樹脂がより好ましい。また、硫黄原子を有する樹脂の酸価は5～25の範囲であることが好ましく、この酸価AV(r)の測定は、JIS K0070:1992に準じて行うことができる。

また、硫黄原子を有する樹脂に含まれるスルホン酸基を含有するビニル系モノマー由来 50

の酸価 A V ( s ) は、元素分析により硫黄量が既知であるサンプルを用いて検量線を作成した蛍光 X 線定量分析により、前記樹脂の硫黄量を測定し、測定された硫黄量がすべてスルホン酸に由来するものであると仮定して、以下の式により算出される。前記蛍光 X 線定量分析は、蛍光 X 線分析装置 ( R I X 3 0 0 0 ) を用いて行うことができる。

【 0 0 4 0 】

【 数 1 】

$$A V ( s ) = \frac{( \text{定量分析により得られた樹脂 A } 1 \text{ g 中の硫黄量} )}{32.07} \times 56110$$

10

【 0 0 4 1 】

トナー粒子における前記硫黄原子を有する樹脂の含有量は、前記ビニル系重合体 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 質量部であり、より好ましくは 1 ~ 8 質量部である。該含有量が 0 . 5 質量部未満の場合には、該樹脂の帯電均一性の向上という効果が十分に発揮されにくい。1 0 質量部を超えると、平均円形度が低下し、現像性や転写性の低下を引き起こしやすい。

前記硫黄原子を有する樹脂のトナー粒子における含有量は、キャピラリー電気泳動法などを用いて測定することができる。

【 0 0 4 2 】

前記硫黄原子を有する樹脂は、重量平均分子量 ( M w ) が 2 5 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 であることが好ましい。重量平均分子量 ( M w ) が 2 5 0 0 0 未満の該樹脂は、高温高湿下におけるトナーの流動性を悪化させ、ハーフトーンの均一性を低下させことがある。一方、重量平均分子量 ( M w ) が 5 0 0 0 0 を超える該樹脂は、トナーのワックスの染み出しを遅くさせ、定着時の巻き付きオフセットを悪化させたり、低温低湿環境での帯電量分布を広げたりしてしまうことがある。また、トナー粒子を重合法により製造する場合に、重量平均分子量 ( M w ) が 5 0 0 0 0 を超える硫黄原子を有する樹脂は、前記単量体組成物に溶解するのに時間がかかるので、後述の重合法にてトナー粒子を製造する場合に好ましくない。

【 0 0 4 3 】

硫黄原子を有する樹脂の T H F に可溶な樹脂成分の分子量は、以下のように G P C により測定することができる。硫黄原子を有する樹脂を、 T H F に室温で 2 4 時間静置して得た溶液を、ポア径が 0 . 2  $\mu$  m の耐溶剤性メンプランフィルターで濾過してサンプル溶液を得る。得られたサンプル溶液の T H F に可溶な成分の濃度が、 0 . 4 ~ 0 . 6 質量 % になるように T H F の量を調整して測定サンプルとする。以下の条件で分子量を測定する。

装置：高速 G P C 「 H L C 8 1 2 0 G P C 」 ( 東ソー社製 )

カラム： S h o d e x K F - 8 0 1 、 8 0 2 、 8 0 3 、 8 0 4 、 8 0 5 、 8 0 6 、 8 0 7 の 7 連 ( 昭和電工社製 )

溶離液： T H F

流速： 1 . 0 m l / m i n

40

オーブン温度： 4 0 . 0

試料注入量： 0 . 1 0 m l

【 0 0 4 4 】

また、試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂 ( 東ソー社製 T S K スタンダード ポリスチレン F - 8 5 0 、 F - 4 5 0 、 F - 2 8 8 、 F - 1 2 8 、 F - 8 0 、 F - 4 0 、 F - 2 0 、 F - 1 0 、 F - 4 、 F - 2 、 F - 1 、 A - 5 0 0 0 、 A - 2 5 0 0 、 A - 1 0 0 0 、 A - 5 0 0 ) により作成した分子量較正曲線を使用する。

【 0 0 4 5 】

本発明のトナー粒子において、硫黄原子を有する樹脂はトナー粒子の表面に存在することが好ましい。トナー粒子の表面に存在させることで、トナーの帯電均一性を向上させる

50

という該樹脂の特性が効果的に発揮され、本発明のトナーの帶電特性をより良好にすることができる。

すなわち、本発明のトナー粒子の表面に存在する炭素元素の含有量（A：原子個数%）と、トナー粒子の表面に存在する硫黄元素の含有量（E：原子個数%）との比率（E/A）が、0.0010～0.0050の範囲であることが好ましい。該比率が0.0010未満であるトナー粒子を含むトナーは、高温高湿下において十分な帶電量が得られにくくなり、ハーフトーン画像の均一性が失われることがある。一方、該比率が0.0050を超えるトナー粒子を含むトナーは、帶電量の湿度変化に対する安定性が低下して画質全体が低下する傾向がある。

前記比率は、硫黄原子を有する樹脂のトナー中への添加量により好適な範囲に制御することが可能である。 10

#### 【0046】

トナー粒子表面に存在する炭素元素の含有量（A）と硫黄元素の含有量（E）の比率（E/A）は、X線光電子分光分析（ESCA）により表面組成分析を行うことにより測定することができる。例えば、以下に示す条件にて測定される。

測定条件：X線源 Mg K (400W)

分光領域 800 μm

測定装置：PHI社製 1600S型 X線光電子分光装置

#### 【0047】

上記条件で表面組成を分析し、得られたスペクトルの各元素に対応するピーク強度と、相対感度因子を用いて、トナー粒子の表面に存在する炭素元素および硫黄元素濃度を算出する。相対感度因子はPHI社により提供されたものを用いることができる。 20

トナー粒子表面に存在する元素の濃度の算出に際して、硫黄原子については結合エネルギー160～172eV、炭素原子については結合エネルギー280～290eVに存在するピークトップの強度を用いることができる。

#### 【0048】

本発明のトナーに含まれるトナー粒子の表面組成分析は、本発明のトナーを超音波洗浄し、デカンテーション、ろ過、遠心分離などの方法によりトナー粒子表面に付着している外添剤を除去した後、乾燥させてから、上記の具体的手順に従って行うこともできる。

#### 【0049】

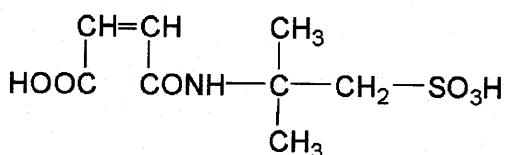
硫黄原子を有する樹脂は、少なくとも一部として含硫黄単量体を含む単量体組成物を重合させることにより得ることができる。含硫黄単量体の例としては、スチレンスルホン酸、スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などを含む）、ビニルスルホン酸、およびメタクリルスルホン酸など、ならびに下記構造を有するマレイイン酸アミド誘導体、マレイミド誘導体、およびスチレン誘導体などが挙げられる。 30

これらの含硫黄単量体のうち、特に好ましくはスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドが挙げられる。本発明のトナーに好適な帶電性を付与するためである。

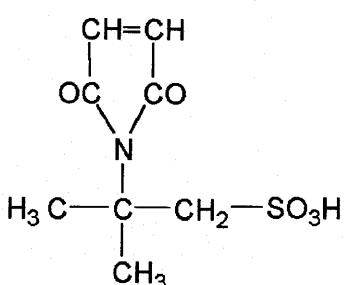
#### 【0050】

## 【化4】

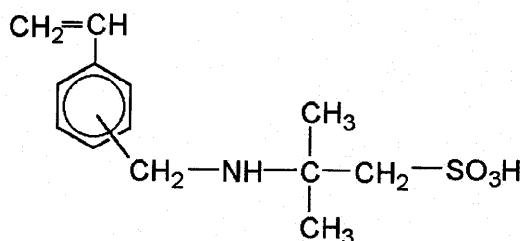
## マレイン酸アミド誘導体



## マレイミド誘導体



## スチレン誘導体



(結合部位は、オルト位或いはパラ位である。)

10

20

30

40

50

## 【0051】

硫黄原子を有する樹脂は、上記含硫黄単量体だけの重合体であっても良いが、上記含硫黄単量体と他の単量体（非含硫黄単量体）との共重合体であっても良い。該非含硫黄単量体の例としては、ビニル系重合性単量体などが挙げられ、ビニル系重合性単量体は単官能性重合性単量体、又は多官能性重合性単量体のいずれでもよい。

## 【0052】

前記単官能性重合性単量体としては、スチレン； -メチルスチレン、 -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 2 , 4 -ジメチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p - t e r t -ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクチルスチレン、 p - n -ノニルスチレン、 p - n -デシルスチレン、 p - n -ドデシルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、 i s o -プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 i s o -ブチルアクリレート、 t e r t -ブチルアクリレート、 n -アミルアクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、 2 -エチルヘキシルアクリレート、 n -オクチルアクリレート、 n -ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルfosfateエチルアクリレート、ジエチルfosfateエチルアクリレート、ジブチルfosfateエチルアクリレート、 2 -ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -プロピルメタクリレート、 i s o -プロピルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、 i s o -ブチルメタクリレート、 t e r t -ブチルメタクリレート、 n -アミルメタクリレート、 n -ヘキシル

メタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-ノニルメタクリレート、ジエチルfosfateエチルメタクリレート、ジブチルfosfateエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性单量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

## 【0053】

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

## 【0054】

前記非含硫黄单量体のうち、スチレン又はスチレン誘導体が特に好ましく用いられる。画質を安定に維持する上で硫黄原子を有する樹脂の帶電量を制御するためである。また、非含硫黄单量体として(メタ)アクリル酸エステルも好ましく用いられる。ガラス転移温度(後述)を制御するためである。

## 【0055】

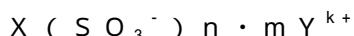
前記硫黄原子を有する樹脂の原料となる单量体組成物における含硫黄单量体(好ましくは、スルホン酸基を含有するビニル系モノマー)の含有量は任意であるが、2~8質量%であることが好ましい。トナーにおける好適な帶電量を達成し、かつハーフトーン画像の画質を環境の影響を受けずに安定に供給するためである。

## 【0056】

前記硫黄原子を有する樹脂は、含硫黄单量体を含む单量体組成物を塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、イオン重合等させることにより製造することができるが、操作性などの面から溶液重合により製造することが好ましい。

## 【0057】

なお、硫黄原子を有する樹脂の例としては、下記の構造を有するスルホン酸基を有する重合体を挙げることもできる。



(X:非含硫黄单量体に由来する重合体部位を表し、Y<sup>k+</sup>:カウンターイオンを表し、kはカウンターイオンの価数であり、m及びnは整数であり、n = k × mである。カウンターイオンY<sup>k+</sup>は、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、アンモニウムイオンなどであることが好ましい。)

## 【0058】

前記硫黄原子を有する樹脂は、ガラス転移温度(Tg)が80以上であることが好ましく、100以下であることがより好ましい。ガラス転移温度が80未満の該樹脂を含むトナーは、ハーフトーン画像を高温下にて安定に出力することが困難となる傾向があり、また表面に存在する該樹脂に外添剤が埋め込まれやすくなるので摩擦帶電性が低下す

10

20

30

40

50

る。一方、ガラス転移温度が100を超える該樹脂を含むトナーは、低温低湿環境のチャージアップが悪化する傾向があり、かつトナー印字率の多い画像の定着性に劣る。

該ガラス転移温度Tgは、示差熱分析測定装置(DSC測定装置), DSC-7(パーキンエルマー社製)を用いて、ASTM D3418-82に準じて測定することができる。

#### 【0059】

ガラス転移温度の具体的測定手順としては、測定試料である硫黄原子を有する樹脂5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量し、秤量した測定試料をアルミパン中に添加する。一方、リファレンスとして空のアルミパンを用いる。

測定温度範囲30~200の間で、昇温速度10/minで常温常湿下で測定を行う。この昇温過程において、温度40~100の範囲におけるメインピークの吸熱ピークを求める。このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点をガラス転移温度Tgとする。

好ましくは、硫黄原子を有する樹脂のガラス転移温度(Tg)は、2度目の昇温時のDSCカーブより、吸熱ピーク前の基線と吸熱ピーク後の基線の中線と、立ち上がり曲線との交点の温度とする。

#### 【0060】

前記硫黄原子を有する樹脂における揮発成分の含有量は、0.01~2.0重量%であることが好ましい。該揮発成分の含有量を0.01重量%未満とするための揮発成分除去工程は複雑であるためコスト面などで好ましくなく、一方2.0重量%を超えると、トナーの高温高湿下での帯電、特に放置後の帯電が劣る傾向がある。

ここで揮発成分の含有量とは、樹脂を高温(135)で1時間加熱処理したときに減少する重量の、加熱処理する前の樹脂の重量に対する割合である。

#### 【0061】

なお、前記した硫黄原子を有する樹脂の分子量やガラス転移温度の測定は、トナーから抽出して得られる該樹脂を測定対象物とすることもできる。該抽出の方法は制限されるものではなく、任意の方法で行うことができる。

#### 【0062】

本発明のトナー粒子は、前記有機過酸化物を用いて製造されるビニル系重合体、および前記硫黄原子を有する樹脂以外の樹脂を含んでいてもよい。画像特性の改良等を目的として、例えばポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単独重合体；スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などを単独または組み合わせて含有させることができる。

#### 【0063】

本発明のトナー粒子に含まれる、前記有機過酸化物を用いて製造されるビニル系重合体、および前記硫黄原子を有する樹脂以外の樹脂としては、ポリエステル樹脂がとくに好ましい。ポリエステル樹脂を含有させることで、そのトナー粒子を含むトナーの帯電性、耐久性および定着性などの物性をコントロールすることができる。該ポリエステル樹脂とし

10

20

30

40

50

ては、飽和ポリエステル樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂のいずれか一方又は両方を適宜選択して使用することが可能である。

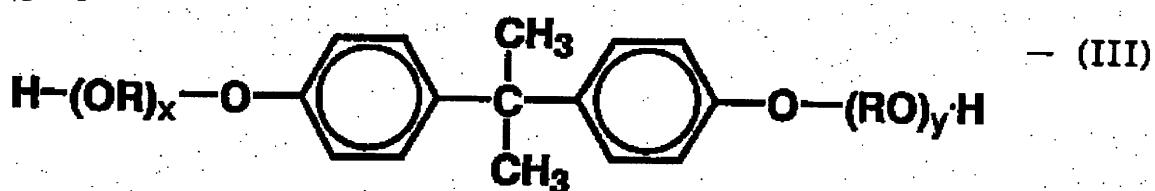
【0064】

前記ポリエステル樹脂は、多価アルコール成分と多価カルボン酸を重縮合反応させることにより得ることができる。この多価アルコール成分と多価カルボン酸成分を以下に例示する。

多価アルコールとしては、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-1,3-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ブテンジオール、オクテンジオール、シクロヘキセンジメタノール、水素化ビスフェノールA、下記一般式(III)で表されるビスフェノール誘導体もしくはその水添物、下記一般式(IV)で示されるジオールもしくはその水添物、グリセリン、ペタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルの如き多価アルコール等が挙げられる。

【0065】

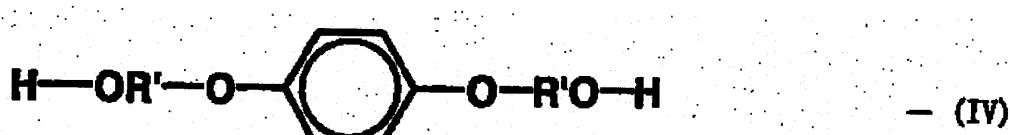
【化5】



[式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。]

【0066】

【化6】



[式中R'は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ または $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ]

40

【0067】

多価カルボン酸成分としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸の如きベンゼンジカルボン酸またはその無水物、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸またはその無水物、またさらに炭素数6~18のアルキルまたはアルケニル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸またはその無水物、さらには、トリメリット酸、ピロメリット酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸の如き多価カルボン酸やその無水物などが挙げられる。

【0068】

50

前記ポリエステル樹脂の酸価は、0.1～50mg KOH / 樹脂1gであることが好ましく、5～35mg KOH / 樹脂1gであることがより好ましい。かかるポリエステル樹脂がトナー粒子の表面に存在すると、トナーに安定した帶電性を発現させうるからである。該酸価が0.1mg KOH / 樹脂1g未満であるとトナー粒子表面におけるポリエステル樹脂の存在量が絶対的に不足することがあり、50mg KOH / 樹脂1gを越えるとトナー粒子の帶電性に悪影響を及ぼすことがある。

#### 【0069】

本発明のトナー粒子における、前記硫黄原子を有する樹脂以外の樹脂（好ましくはポリエステル樹脂）の含有量は、前記ビニル系重合体100質量部に対して1～20質量部が好ましい。1質量部未満では、帶電性、耐久性および定着性などの物性をコントロールするという該樹脂の効果が十分に発揮されにくい。一方20質量部を超えると、後述するトナー粒子の製造においてトナーの種々の物性設計が困難になる。

#### 【0070】

また本発明のトナー粒子は、親水性官能基を含む樹脂を含むことができ、それによりワックス成分を相分離させ、より内包化が強力となり、耐オフセット性、耐ブロッキング性、低温定着性の良好なトナーを得ることができる。親水性官能基とは、アミノ基、カルボン酸基、水酸基、グリシジル基、ニトリル基などをいう。

親水官能基を含む樹脂の例としては、1) 親水性官能基含有単量体とスチレンあるいはエチレン等ビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体あるいはグラフト共重合体の如き共重合体、または2) 親水性官能基を含むポリエステル、ポリアミド等の重縮合体、ポリエーテル、ポリイミン等重付加重合体などが挙げられる。

#### 【0071】

さらに、本発明のトナー粒子は、前記ビニル系重合体（前記有機過酸化物を用いて製造されるビニル系重合体）の分子量範囲とは異なる分子量の樹脂を含むことができ、それにより分子量分布を広げて、耐オフセット性の高いトナーを得ることができる。

#### 【0072】

本発明のトナー粒子は離型剤を含むことができ、それにより良好な定着画像を得ることができる。

前記離型剤の例として、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等の石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックスおよびその誘導体、フィッシャートロプッシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等天然ワックス及びその誘導体などが挙げられる。これらの誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物が含まれる。

さらに離型剤のとして、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、あるいはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス等が挙げられる。

これらのワックスの中では、示差熱分析における最大吸熱ピークが40～110であるものが好ましく、さらには45～90であるものがより好ましい。ワックス成分の最大吸熱ピーク温度の測定は、示差熱分析測定装置（DSC測定装置），DSC-7（パーキンエルマー社製）を用いて、ASTM D3418-82に準じて行うことができる。

#### 【0073】

本発明のトナーにおける離型剤の含有量は、トナーに対して2～20質量%であることが好ましい。含有量が0.5質量部未満では光沢感のある画像を与えるという離型剤の効果が十分に発揮されず、30質量%を超えてしまうとトナーの長期間保存性が悪化すると共に、他のトナー材料の分散性が悪くなり、トナーの流動性の低下や画像特性の低下につながることがある。

#### 【0074】

なお、本発明のトナー粒子は、表面層を有するコア・シェル構造を有するトナー粒子で

10

20

30

40

50

あってもよい。コア・シェル構造を有するトナー粒子は、例えば重合法（好ましくは懸濁重合法）により得られた微粒子に、再度、重合性单量体と重合開始剤を添加して重合させることで得ることができる。

【0075】

本発明のトナーに含有されるトナー粒子は、重合法または粉碎法（例えば溶融混練粉碎法）を用いて製造されうる。粉碎法で得られるトナー粒子は一般に不定形である場合が多く、本発明のトナーの好ましい要件である、平均円形度が0.970以上（また、モード円形度が0.99以上）という物性を得るために、機械的・熱的あるいは何らかの処理を行うことが必要となり、コストメリットなどの面で好ましくない場合がある。

従って、本発明のトナー粒子は重合法により製造することが好ましい。重合法によるトナーの製造法としては、直接重合法、懸濁重合法、乳化重合法、乳化会合重合法、シード重合法等が挙げられる。これらの中では、得られるトナー粒子の粒径と粒子形状のバランスのとりやすさという点から、懸濁重合法が特に好ましい。

【0076】

この懸濁重合法においては、ビニル系单量体を含む单量体組成物、及び着色剤、さらに必要に応じて添加剤（樹脂（硫黄原子を有する樹脂、その他の樹脂を含む）、離型剤、可塑剤、荷電制御剤、架橋剤、エーテル化合物、重合反応で生成する重合体の粘度を低下させるために入れる有機溶媒、高分子重合体、分散剤等を含む）を均一に溶解または分散せしめて重合性单量体系組成物を得る。該溶解または分散は、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等を用いて行うことができる。

单量体組成物に含まれるビニル系单量体、および着色剤、ならびに樹脂、離型剤などの添加剤の種類および量は、前記トナー粒子の説明において記載した通りである。また、その他の添加剤の種類および量については、当業者が適宜選択することができる。

【0077】

次に、得られた重合性单量体系組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に滴下し、適当な攪拌器を用いて懸濁させる。この懸濁を高速攪拌機または超音波分散機のような高速分散機を用いて行い、懸濁粒子の粒径を一気に所望のサイズとすると、得られるトナー粒子の粒径をシャープにすることができる。懸濁させた後は、通常の攪拌機を用いて懸濁粒子の状態を維持し、かつ懸濁粒子の浮遊・沈降を防止する程度の攪拌を行えば良い。

重合開始剤である前記有機過酸化物は、重合性单量体に他の添加剤を添加するときに添加しても良く、水系媒体中に重合性单量体系組成物を滴下させる直前に添加しても良い。また、懸濁後であって重合反応を開始する前に前記有機過酸化物を添加することもできる。前記有機過酸化物は、重合性单量体あるいは溶媒などに溶解されて添加されてもよい。

次に、得られた懸濁液を必要に応じて加熱するなどして、重合性单量体を重合させ、所望の粒径を有するトナー粒子を得る。

【0078】

懸濁重合法で製造されるトナー粒子は、個々のトナー粒子の形状がほぼ球形に揃っており、平均円形度が0.970以上、特にモード円形度が0.99以上という要件を満たすトナーが得られやすい。従って、帯電量の分布が比較的均一であって、高い転写性を有するトナーを得ることができる。

【0079】

前記重合工程における重合温度は40以上、好ましくは50～90に設定される。この温度範囲で重合を行うと、内部に封じられるべき離型剤類が、相分離により析出して内包化がより確実なものとなる。

残存する重合性单量体を消費するために、重合反応終期に、反応温度を90～150にまで上げても良い。

【0080】

重合終了後、得られた粒子を公知の方法によって濾過、洗浄、乾燥を行い、所望のトナー粒子を得ることができる。さらに、分級により粗粉や微粉を除去することもできる。

【0081】

10

20

30

40

50

本発明のトナー粒子は、水系媒体中にて製造されることが好ましい。生成した有機揮発成分のうち水溶性の成分のほとんどは、トナー粒子を水系媒体から取り出す（例えば、「濾過」する）ときに、トナー粒子から容易に分離され得るからである。

【0082】

水系媒体中の具体的な製造方法としては、乳化重合や懸濁重合などが挙げられるが、その中でも懸濁重合が好適である。その理由としては、本発明の目的の一つである光沢感のある画像を与える上で必要な、トナーの粘弾性制御を行いややすいことが挙げられる。もちろん、前記の通り高画質の画像を得る上で重要な帯電均一性をトナーに付与する手段の一つである形状制御（球形化）の点でも懸濁重合は有利である。

【0083】

前記したように、本発明のトナー粒子の製造における重合工程において、重合性单量体系組成物には樹脂を含有させることができる。該樹脂としては、前述のトナー粒子の説明において記載した、1) 硫黄を有する樹脂、及び／又は2) その他の樹脂（ポリエスチルや親水性官能基を含む樹脂など）が挙げられる。

【0084】

重合性单量体系組成物への、2) その他の樹脂の添加量としては、重合性单量体 100 質量部に対し 1 ~ 20 質量部であることが好ましい。1 質量部未満では添加効果が小さく、一方 20 質量部を超えると懸濁重合トナーの種々の物性設計が難しくなる。

【0085】

本発明のトナー粒子の製造における水媒体中の重合工程において、親水性官能基含有单量体を、重合性单量体系組成物に添加することは好ましくない。親水性官能基含有单量体は水溶性であり得るため、水性懸濁液に溶解して乳化重合を起こし、重合性单量体としては使用しにくいからである。

従って、親水性官能基を含む樹脂を含有するトナー粒子は、別途製造した親水性官能基を含む樹脂を重合性单量体系組成物に添加して、前記重合を行うことにより製造されることが好ましい。ここで、親水性官能基および親水性官能基を含む樹脂とは、前述のトナー粒子の説明において記載した通りである。

【0086】

本発明のトナー粒子の製造における重合工程において、重合性单量体系組成物中に、分散安定剤として公知の界面活性剤や有機あるいは無機分散剤を添加することができる。

なかでも無機分散剤を用いると超微粉の生成を抑制することができる。また無機分散剤は一般的にサイズが大きいため、立体障害性により分散安定性が得られるので、反応温度を変化させても安定性が維持しやすい。該無機分散剤の例としては、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛の如きリン酸多価金属塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き炭酸塩；メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き無機塩；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ベントナイト、アルミナの如き無機酸化物が挙げられる。

これらの無機分散剤は、重合終了後に酸あるいはアルカリで溶解させることにより、得られた重合体粒子（トナー粒子）から、ほぼ完全に容易に除去することができる。

【0087】

一方、界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等が挙げられる。

【0088】

前記無機分散剤を重合性单量体系組成物に添加する場合は、重合性单量体 100 質量部に対して 0.2 ~ 20 質量部を添加することが好ましい。粒度分布を調整する目的で 0.001 ~ 0.1 質量部の界面活性剤をさらに添加しても良い。

【0089】

本発明のトナー粒子の製造における重合工程において、重合性单量体系組成物に架橋剤

10

20

30

40

50

を添加しても良く、好ましい添加量としては、重合性单量体100質量部に対して0.01~1.5質量部である。架橋剤としてはジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0090】

本発明のトナー粒子の製造における重合工程において、重合性单量体系組成物に分子量調整剤を添加することができる。分子量調整剤としては、例えば、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタンの如きメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素の如きハロゲン化炭化水素類；*n*-メチルスチレンダイマーなどを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性单量体100質量部に対して、通常0.01~1.0質量部、好ましくは0.1~5質量部の割合で添加される。

10

<本発明のトナーに含まれる無機微粉体>

【0091】

本発明のトナーに含まれる無機微粉体はトナーの外添剤として作用し、トナーの流動性を改良させたり、帯電を均一化させることができる。

【0092】

前記無機微粉体の平均一次粒径は、4~80nmであることが好ましく、6~35nmであることがより好ましい。無機微粉体の平均一次粒径が80nmよりも大きい場合、十分にトナーの流動性を改善しにくく、またトナー粒子への付着が不均一になり易く、低湿下での摩擦帯電性の不均一化につながるため、カブリの増大、画像濃度の低下あるいは耐久性の低下等の問題が生じやすくなる。一方、無機微粉体の平均一次粒径が4nmよりも小さい場合には、無機微粒子の凝集性が強まり、一次粒子ではなく解碎処理によっても解れ難い強固な凝集性を持つ粒度分布の広い凝集体として挙動し易くなり、この凝集体が現像されてしまったり、像担持体またはトナー担持体等を傷つけたりすることによって画像欠陥が生じ易くなる。

20

【0093】

無機微粉体の平均一次粒径は、走査型電子顕微鏡により拡大撮影したトナーの写真で、さらに走査型電子顕微鏡に付属させたXMA等の元素分析手段によって無機微粉体の含有する元素でマッピングされたトナーの写真を対照しつつ、トナー表面に付着または遊離して存在している無機微粉体の一次粒子を100個以上測定し、個数平均粒径を求めるこにより測定することができる。

30

【0094】

本発明のトナーに含まれる無機微粉体の例としては、シリカ、酸化チタン、アルミナ、またはそれらの複酸化物などが挙げられる。

シリカとしては、例えばケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式シリカ、又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカのいずれもが使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。

ここで乾式シリカとは、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と併用することによって得られる、シリカと他の金属酸化物との複合微粉体をも包含する。

40

【0095】

前記無機微粉体は、トナーの高湿環境下での特性を向上させる点から、疎水化処理されたものであることが好ましい。トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナーの帯電量が著しく低下して現像性や転写性の低下が生じ易くなる。

【0096】

前記疎水化処理に用いられる処理剤としては、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、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤が挙げられる。これらを単独でまたは二種以上を組み合わせて疎水化処理することができる。

50

前記疎水化処理は、特にシリコーンオイルによる処理が好ましい。さらに好ましくは、無機微粉体を任意の方法で疎水化処理すると同時にまた処理した後に、さらにシリコーンオイルにより疎水化処理する。このようにして得られる無機微粉体は、高湿環境下におけるトナーの帯電量を高く維持させることができ、選択現像を抑制する上で好ましい。

【0097】

より好ましい無機微粉体の疎水化処理としては、例えば第一段処理反応としてシリル化剤を用いてシリル化反応を行い、第二段処理反応としてシリコーンオイルにより表面に疎水性の薄膜を形成させる。

シリル化剤の使用量は、無機微粉体100質量部に対し5～50質量部であることが好ましい。5質量部未満では無機微粒子表面の活性水素を消失させるのに十分でなく、50質量部を超えると余分なシリル化剤どうしの反応で生成するシロキサン化合物が糊の役割となって無機微粒子どうしの凝集が起こり、画像欠陥を生じ易くなる。

【0098】

前記シリコーンオイルの25における粘度は、10～200,000mm<sup>2</sup>/sであることが好ましく、3,000～80,000mm<sup>2</sup>/sであることがより好ましい。10mm<sup>2</sup>/s未満であると無機微粉体に安定性が無くなり、熱および機械的な応力により、それを含むトナーを用いて形成された画像の画質が劣化しやすい。200,000mm<sup>2</sup>/sを超えるシリコーンオイルでは、無機微粉体を均一に処理することが困難なことがある。

【0099】

シリコーンオイルによる無機微粉体の疎水化処理方法としては、例えばシラン化合物で処理された無機微粉体と、シリコーンオイルとを、ヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合してもよいし、無機微粉体にシリコーンオイルを噴霧する方法を用いてもよい。あるいは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解または分散せしめた後に、無機微粉体を加えて混合し、その後に溶剤を除去する方法を用いてもよい。無機微粉体の凝集体の生成が比較的少ない点で噴霧機を用いる方法がより好ましい。

【0100】

シリコーンオイルの処理量は無機微粉体100質量部に対して好ましくは1～23質量部、より好ましくは5～20質量部である。シリコーンオイルの量が少なすぎると良好な疎水性が得られず、多すぎるとやはり無機微粒子の凝集が起こりやすい。

【0101】

本発明のトナーにおける無機微粉体の含有量（すなわち添加量）は、トナー粒子100質量部に対して0.1～4.0質量部であることが好ましい。添加量が0.1質量部未満では無機微粉体の効果が十分に奏されず、4.0質量部を超えるとトナーの定着性が低下する傾向にある。また、無機微粉体の含有量は、蛍光X線分析を用いて標準試料から作成した検量線を用いて定量することができる。

【0102】

本発明のトナーは、クリーニング性向上等の目的で、好ましくは一次粒径が30nm超（好ましくはBET比表面積が50m<sup>2</sup>/g未満）の、より好ましくは一次粒径50nm以上（好ましくはBET比表面積が30m<sup>2</sup>/g未満）の無機または有機の球状に近い微粒子をさらに添加されることが好ましい。例えば球状シリカ粒子、球状ポリメチルシリセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子等が好ましく用いられる。

<本発明のトナー>

【0103】

本発明のトナーは、前記トナー粒子に前記無機微粉体、および必要に応じて他の微粒子を混合して、表面に付着させることにより製造することができる。該混合は通常の処理を用いて行うことができる。

【0104】

本発明のトナーの重量平均粒径は3～10μmであることが好ましく、4～8μmであることがより好ましい。さらに高画質な画像を得るため、より微小な潜像ドットを忠実に

10

20

30

40

50

現像するためである。該重量平均粒径が 3  $\mu\text{m}$  未満であると、転写効率の低下から感光体上の転写残トナーが多くなる傾向がある。さらに、感光体上の転写残トナーが多くなると、接触帯電工程での感光体の削れやトナー融着の抑制が困難になることがある。さらに、トナー全体の表面積が増えることに加え、粉体としての流動性および攪拌性が低下し、個々のトナー粒子を均一に帯電させることが困難となり、カブリや転写性が悪化する傾向がある。従って、削れや融着以外にも画像の不均一ムラが生じる原因となりやすい。

一方、トナーの重量平均粒径が 10  $\mu\text{m}$  を超える場合には、文字やライン画像に飛び散りが生じやすく、高解像度が得られにくい。

#### 【0105】

本発明のトナーの重量平均粒径および数平均粒径はコールターカウンター TA - II 型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）などにより測定することができる。具体的には下記のようにして測定することができる。コールターマルチサイザー（コールター社製）を用いて、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）および P C 9801 パーソナルコンピューター（NEC製）を接続する。電解液は一級塩化ナトリウムを用いて 1% NaCl 水溶液を調製したものを用いることができ、例えば、ISOTON R - II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）を使用することができる。具体的測定手順は以下の通りである。

#### 【0106】

前記電解水溶液を 100 ~ 150 ml 加え、さらに測定試料（トナー）を 2 ~ 20 mg 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行い前記コールターマルチサイザーにより 100  $\mu\text{m}$  アーチャーを用いて、2  $\mu\text{m}$  以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。これより重量平均粒径（D4）及び個数平均粒径（D1）を求める。

#### 【0107】

本発明のトナーの平均円形度は、好ましくは 0.970 以上であり、より好ましくは 0.99 以上である。本発明のトナーの平均円形度は、トナーの形状を定量的に表現するものであり、すなわちトナーの凹凸の度合いの指標である。トナーが完全な球形である場合 1.000 を示し、表面形状が複雑になるほど小さな値となる。平均円形度が 0.970 未満であると、帯電均一性の観点から好ましくないことがある。

#### 【0108】

本発明のトナーの平均円形度は、東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置「FPIA - 1000」を用いて測定することができる。具体的には、3  $\mu\text{m}$  以上の円相当径の粒子群について測定された各粒子の円形度（ $a_i$ ）を下式（1）によりそれぞれ求める。さらに下式（2）に示されるように、測定された全粒子の円形度の総和を、全粒子数（m）で除した値を平均円形度（ $a$ ）と定義する。

#### 【0109】

#### 【数2】

$$\text{円形度 } (a_i) = \frac{\text{粒子像と同じ投影面積を持つ円の周囲長}}{\text{粒子の投影像の周囲長}} \quad (1)$$

$$\text{平均円形度 } (a) = \frac{\sum_{i=1}^m a_i}{m} \quad (2)$$

#### 【0110】

なお、本発明で用いられる測定装置「FPIA - 1000」では、各粒子の円形度を算出した後、各粒子を算出された円形度に応じて、円形度 0.40 ~ 1.00 の範囲を 61 分割したクラスに振り分ける。そして、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度（および必要に応じてモード円形度）を算出している。

10

20

30

40

50

この算出法で算出される平均円形度の値と、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式より求められる平均円形度の誤差は非常に少なく、実質的に無視できる程度のものである。そのため、本発明のトナーの平均円形度は、算出時間の短縮化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出法の概念を利用して、一部変更したこのような算出法を用いて求めてよい。

## 【0111】

また前記モード円形度とは、円形度を測定した各粒子を、その測定された円形度に応じて、円形度0.40から1.00まで0.01毎に61分割した各分割範囲に割り振った場合に、円形度頻度分布において頻度値が最大となる円形度をいう。

## 【0112】

具体的な測定手段としては以下の通りである。界面活性剤を約0.1mg溶解した水10mlに、トナー5mgを分散させて分散液を調製し、この分散液に超音波(20kHz、50W)を5分間照射する。分散液濃度を5000~2万個/ $\mu$ lに調整し、前記装置により測定を行い、3 $\mu$ m以上の円相当径の粒子群の平均円形度(及び必要に応じてモード円形度)を求める。

本測定において3 $\mu$ m以上の円相当径の粒子群についてのみ円形度を測定する理由は、以下のとおりである。3 $\mu$ m未満の円相当径の粒子群には、トナーとは独立して存在する外部添加剤の粒子群も多数含まれるため、測定対象を3 $\mu$ m未満に広げた場合には、その影響によりトナー粒子群についての円形度が正確に見積もれないからである。

## 【0113】

本発明のトナーのガラス転移温度は30以上80以下であることが好ましい。光沢感のある画像を得るためにある。トナーのガラス転移温度の測定は、前述の硫黄原子を有する樹脂のガラス転移温度の測定と同様にして行うことができる。

トナーのガラス転移温度が30未満であるとトナーのプロッキング性が悪化し、80を超えると光沢感が得られなくなってしまうので、本発明のトナーの特徴である、粘弾性が適切に制御されているために光沢感のある画像を形成することができるという特性が十分に発揮されないことがある。

## 【0114】

本発明のトナーは、有機揮発成分の総量が低減されていることを特徴とする。すなわち、トナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分総量が通常300ppm以下であり、好ましくは250ppm以下である。有機揮発成分の総量を低減することにより、画像定着時における臭気を抑制することができる。

前記有機揮発成分の総量の調整は、様々な手段により達成可能である。該手段としては、前記有機過酸化物の選択が主な手段であるが、それ以外の手段を併用することもできる。例えば、1)トナー粒子を重合法により製造する場合には、重合条件の調整により残留モノマー、ベンズアルデヒド、重合開始剤残渣等の残存量を調節する、2)該重合終了後に蒸留を行うことにより、揮発成分を水とともに留去して残存量を調節する、3)気流乾燥や真空乾燥により揮発成分量を調整する等の手段が採用され得る。

## 【0115】

本発明のトナーの、「トナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分総量」とは、「150にてサンプルを60分加熱した際に質量(X)のトナーから揮発する有機揮発成分の総量を、トルエンの質量に換算した場合の質量が(Y)」である場合の「Y/X」の値を意味する。

## 【0116】

ここで「150にてサンプルを60分加熱した際にトナーから揮発する有機揮発成分の総量」は、トナー加熱温度(オープン温度)を150とするヘッドスペース法により測定され得る。該測定は例えば以下のようにして行うことができる。

ヘッドスペース用バイアル瓶(容積22ml)にトナー300mgを精秤し、クリンパーを用いてクリンプキャップとテフロン(登録商標)コーティングされた専用セプタムでシールする。このバイアルをヘッドスペースサンプラーにセットし、以下の条件で分析を

10

20

30

40

50

行ない、GCチャートを得る。得られたGCチャートのピーク総面積値をデータ処理により算出する。一方、トナーを封入していない空のバイアルについても、例えばセプタムから揮発する有機揮発成分などをプランクとして測定する。測定されたプランク値を、前記算出されたピーク総面積値から差し引いて補正し、「トナーの有機揮発成分のピーク総面積値」を算出し、これを「トナーに含まれる有機揮発成分の総量」とする。

ヘッドスペースサンプラー：HEWLETT PACKARD 7694

オープン温度：150

サンプル加熱時間：60分

サンプル ループ (Ni) : 1ml

ループ温度：170

トランスマッパー温度：190

加圧時間：0.50分

LOOP FILL TIME : 0.01分

LOOP EQ TIME : 0.05分

INJECT TIME : 1.00分

GCサイクル時間：80分

キャリアーガス：He

GC : HEWLETT PACKARD 6890 GC (検出器: FID)

カラム：HP-1 (内径0.25μm × 30m)

キャリアーガス：He

オープン：35で20分ホールド、20/分で300まで昇温20分ホールド

。

INJ : 300

DET : 320

スプリットレス、コンスタントプレッシャー (20psi) モード

#### 【0117】

次に、前記「150にてサンプルを60分加熱した際にトナーから揮発する有機揮発成分の総量」をトルエンの質量に換算する。すなわち、バイアル中にトルエンのみを精秤したものを数点（例えば0.1μl、0.5μl、1.0μl）準備し、上記と同様の分析条件にてそれぞれ測定を行って（好ましくはトナーサンプルの測定を行なう前に行う）、バイアル中に添加したトルエンの質量と測定されたGCチャートにおけるトルエンのピーク面積値との検量線を作成する。

該検量線から、前記「トナーの有機揮発成分のピーク総面積値」を、トルエンのピーク面積値とした場合のトルエン質量を求ることで、「150にてサンプルを60分加熱した際にトナーから揮発する有機揮発成分の総量を、トルエンの質量に換算」することができる。

このようにして求められる「150にてサンプルを60分加熱した際にトナーから揮発する有機揮発成分の総量を、トルエンの質量に換算した場合の質量」を、「測定対象としたトナーの質量である300mg」で除することにより、「トナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分総量」が算出される。

#### 【0118】

本発明のトナーは、135にて測定されるメルトインデックス (MI値) が4~30であることを特徴とする非磁性トナーである。MI値は、トナーの粘弾性との相関関係が高く、粘弾性を示す代表的な物性値である。メルトインデックス (MI値) が4~30であると、トナーが定着する際に加熱体からの熱を受けて適度な粘弾性となり、平滑な画像を形成するので、画像の光沢感が向上され得る。

メルトインデックス (MI値) は、JIS K7210記載の装置を用いて、手動切り取り法で測定することができる。測定条件は、測定温度：135、荷重：1.2kg、試料充填量：5~10gとする。なお、測定値は10分値に換算する。

<本発明のトナーを用いた画像形成方法>

10

20

30

40

50

## 【0119】

本発明のトナーは、任意の画像形成方法に適用することができる。例えば、(1)帯電工程、(2)書き込み工程、(3)現像工程、(4)転写工程、(5)定着工程、(6)クリーニング工程などを含む。

## 【0120】

前記(3)現像工程は、トナー担持体と静電潜像担持体である感光体表面とが接触している接触式、または接触していない非接触式であっても良いが、以下において接触式の場合について説明する。

(3)現像工程においては、トナー担持体として弾性ローラーを用いることができ、弾性ローラー表面等にトナーをコーティングし、これを感光体表面と接触させて現像する方法を採用することができる。該弾性ローラーとしては、弾性層の硬度がASKER-C硬度30~60度のものが好適に使用される。

トナー担持体と感光体表面とを接触させて現像を行う場合には、トナーを介して感光体と感光体表面に対向する弾性ローラー間に働く電界によって現像が行われる。従って、弾性ローラー表面もしくは表面近傍が電位をもち、感光体表面とトナー担持表面の狭い間隙で電界を有する必要がある。このため、弾性ローラーの弾性ゴムが中抵抗領域に抵抗制御されており、そして感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保つか、またはその表面層に薄層の絶縁層を設ける方法も利用することができる。

さらには、トナー担持体の感光体表面に対向する側を絶縁性物質(樹脂)により被覆して得られる樹脂被覆導電性スリーブとしてもよく、または感光体に対向しない側に導電層を設けた構成にすることもできる。

## 【0121】

また、前記現像工程は、トナー担持体として剛体ローラーを用いることもでき、この場合には感光体をベルトのごときフレキシブルな物とすることもできる。

## 【0122】

前記トナー担持体の抵抗は、 $10^2 \sim 10^9 \text{ } \cdot \text{cm}$ の範囲であることが好ましい。  
2  $\text{cm}$ よりも低い場合、例えば感光体の表面にピンホール等がある場合、過電流が流れる恐れがある。反対に $10^9 \text{ } \text{cm}$ よりも高い場合は、摩擦帯電によるトナーのチャージアップが起こりやすく、画像濃度の低下を招きやすい。

## 【0123】

トナー担持体の表面の表面粗度Ra( $\mu\text{m}$ )は、トナー搬送能力及びトナー帯電能力と相関する。従って、Ra( $\mu\text{m}$ )が0.2~3.0となるように設定されると高画質及び高耐久性を両立することができる。

該トナー担持体の表面粗度Raが3.0を超えると、該トナー担持体上のトナー層の薄層化が困難となるばかりか、トナーの帯電均一性が悪化しハーフトーンの均一性が悪化するなど、画質の向上が期待しにくい。3.0以下にすることでトナー担持体表面のトナーの搬送能力を抑制し、該トナー担持体上のトナー層を薄層化すると共に、該トナー担持体とトナーの接触回数が多くなるため、該トナーの帯電性も改善されるので相乗的に画質が向上する。

一方、表面粗度Raが0.2よりも小さくなると、トナーコート量の制御が難しくなる。

## 【0124】

トナー担持体の表面粗度Raは、JIS表面粗さ「JIS B 0601」に基づき、表面粗さ測定器(サーフコーダSE-30H、株式会社小坂研究所社製)を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線の方向に測定長さaとして2.5mmの部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦倍率の方向をY軸、粗さ曲線を $y = f(x)$ で表したとき、次式によって求められる値をマイクロメートル( $\mu\text{m}$ )で表したものを言う。

## 【0125】

## 【数3】

$$R_a = 1/a \int_0^a |f(x)| dx$$

## 【0126】

前記トナー担持体上のトナーコート量は、0.1～1.5mg/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、0.2～0.9mg/cm<sup>2</sup>であることがより好ましい。該トナーコート量が0.1mg/cm<sup>2</sup>よりも少ないと十分な画像濃度が得にくく、1.5mg/cm<sup>2</sup>よりも多くなると個々のトナー粒子全てを均一に摩擦帶電することが難しくなり、カブリが発生する要因となる。10

## 【0127】

前記トナー担持体は、感光体との対向部において、感光体と同方向に回転してもよいし、逆方向に回転してもよい。両者の回転が同方向である場合、トナー担持体の周速を感光体の周速に対し1.05～3.0倍となるように設定することが好ましい。

両者の回転が同方向である場合に、トナー担持体の周速が、感光体の周速に対し1.05倍未満であると、感光体上のトナーの受ける攪拌効果が不十分となり、良好な画像品質が望めない。また、周速比が3.0を超える場合には、機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー担持体へのトナー固着が発生・促進され、好ましくない。

## 【0128】

感光体としては、a-S<sub>e</sub>、CdS、ZnO<sub>2</sub>、OPC、a-Siの様な光導電絶縁物質層を有する感光ドラムもしくは感光ベルトが好適に使用される。

OPC感光体における感光層は、電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する単一層型でもよく、電荷輸送層と電荷発生層を構成成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。また、有機系感光層の結着樹脂は、特に限定されるものではないが、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性に優れ、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルミングが起こりにくいため好ましい。

## &lt;本発明のトナーを用いる画像形成装置&gt;

20

## 【0129】

本発明のトナーが適用される画像形成方法は、例えば図1に概略される画像形成装置によって実施することができる。図1において、100は現像装置、109は感光体、105は紙などの被転写体、106は転写部材、107は定着用加圧ローラー、108は定着用加熱ローラー、110は感光体109に接触して直接帶電を行う一次帶電部材を示す。

## 【0130】

一次帶電部材110には、感光体109表面を一様に帶電するようにバイアス電源115が接続されている。

現像装置100はトナー104を収容しており、静電潜像担持体(感光体)109と接触して矢印方向に回転するトナー担持体102を具備する。さらに、トナーコート量規制及び帶電付与のための現像ブレード101、及びトナー104をトナー担持体102に付着させかつトナー担持体102との摩擦でトナーへの帶電付与を行うため矢印方向に回転する塗布ローラー103を備えている。40

トナー担持体102には現像バイアス電源117が接続されている。塗布ローラー103にもバイアス電源が接続されており(図示されていない)、負帯電性トナーを使用する場合は現像バイアスよりも負側に、正帯電性トナーを使用する場合は現像バイアスよりも正側に電圧が設定される。

転写部材106には感光体109と反対極性の転写バイアス電源116が接続されている。

感光体109とトナー担持体102の接触部分における回転方向の長さ、いわゆる現像

30

40

50

ニップ幅は0.2~8.0mmであることが好ましい。0.2mm未満では現像量が不足して満足な画像濃度が得られにくく、転写残トナーの回収も不十分となりやすい。8.0mmを超えると、トナーの供給量が過剰となり、カブリが生じやすく、また、感光体の摩耗が顕著となる傾向にある。

### 【0131】

トナー担持体上のトナーコート量は現像ブレード101により制御されるが、この現像ブレード101はトナー層を介してトナー担持体102に接触している。この接触圧は、4.9~49N/m(5~50gf/cm)であることが好ましい。4.9N/mよりも低いとトナーコート量の制御、及び均一な摩擦帶電が困難になり、カブリが生じる原因となる。一方、49N/mよりも高いとトナー粒子が過剰な負荷を受けるため、粒子の変形や現像ブレードあるいはトナー担持体へのトナーの融着等が発生しやすくなり、好ましくない。

### 【0132】

現像ブレード101の規制部材(トナーコート量を規制する部材)の自由端部は、好ましいNE長(現像ブレードのトナー担持体に対する当接部から自由端までの長さ)を与える範囲であればどのような形状でもよく、例えば断面形状が直線状のもの以外にも、先端近傍で屈曲したL字形状のものや、先端近傍が球状に膨らんだ形状のもの等が好適に用いられる。

現像ブレード101の規制部材は、トナーを圧接塗布するための弾性ブレードであっても、剛性のある金属ブレード等であっても良い。該弾性ブレードの材質は、所望の極性にトナーを帯電させるのに適した摩擦帶電系列の材質であることが好ましく、例えばシリコーンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体、ポリエチレンテレフタレートの如き合成樹脂弾性体、ステンレス、鋼、リン青銅の如き金属弾性体が例示される。また、それらの複合体であっても良い。

また、前記弾性ブレードとトナー担持体に耐久性が要求される場合には、金属弾性体に樹脂やゴムをスリーブ当接部に当たるように貼り合わせたり、コーティングしたりしたものが好ましい。

### 【0133】

さらに、前記弾性ブレードの材質は、前記の材質に有機物や無機物を含有させたもの(例えば、添加、溶融混合、または分散したもの)でも良い。該有機物や無機物としては、例えば金属酸化物、金属粉、セラミックス、炭素同素体、ウィスカ、無機纖維、染料、顔料、界面活性剤などが挙げられる。これらを添加、溶融混合、または分散させることにより、トナーの帯電性をコントロールすることができる。

特に、弾性ブレードがゴムや樹脂等の成型体の場合には、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化錫、ジルコニア、酸化亜鉛等の金属酸化物微粉末、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含有させることも好ましい。

### 【0134】

また、現像ブレード101の規制部材は、直流電場および/または交流電場を印加することができる。電場を印加することによって、トナーへのほぐし作用が得られるので、均一薄層塗布性、均一帯電性がより向上し、充分な画像濃度の達成及び良質の画像を得ることができる。

### 【0135】

帯電部材としては、非接触式のコロナ帯電部材、および帯電ローラー等を用いる接触型の帯電部材のいずれのものを用いることもできる。効率的な均一帯電、シンプル化、オゾン発生の低減のためには、接触方式のものが好ましく用いられる。

図1で用いられている帯電部材は、接触型の帯電部材である。一次帯電部材110は、中心の芯金110b、およびその外周を形成した導電性弾性層110aを有する帯電ローラーである。帯電ローラー110は、感光体(静電潜像担持体)109に押圧力を持って当接され、感光体109の回転に伴い従動回転する。

### 【0136】

10

20

30

40

50

帯電部材として帯電ローラーを用いた時的好ましいプロセス条件の一例は、1) 帯電ローラーの感光体に対する当接圧が  $4.9 \sim 490 \text{ N/m}$  ( $5 \sim 500 \text{ g f/cm}$ ) であり、2) 印加電圧として直流電圧に交流電圧を重畠したものを用いる場合には交流電圧 =  $0.5 \sim 5 \text{ kVpp}$ 、交流周波数 =  $50 \text{ Hz} \sim 5 \text{ kHz}$ 、直流電圧 =  $\pm 0.2 \sim \pm 1.5 \text{ kV}$  であり、直流電圧を用いる場合には直流電圧 =  $\pm 0.2 \sim \pm 5 \text{ kV}$  である。感光体のドラムの削れを抑制するという点から、印加電圧として直流電圧のみを用いる方がより好ましい。

#### 【0137】

接触型の帯電部材として、帯電ローラーを用いるもの以外に、帯電ブレードを用いるものや、導電性ブラシを用いるものが挙げられる。これらの接触型の帯電部材は、非接触のコロナ帯電に比べて、高電圧が不要であり、またオゾンの発生が低減するといった点で好ましい。

#### 【0138】

接触型の帯電部材を構成する帯電ローラーおよび帯電ブレードは、導電性ゴムであることが好ましく、その表面に離型性被膜を設けられていてもよい。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF (ポリフッ化ビニリデン)、PVDC (ポリ塩化ビニリデン) などが適用可能である。

#### 【0139】

尚、図1に記載の画像形成装置の説明として、接触帯電手段について述べたが、その他の構成の画像形成装置においても接触帯電手段を用いる場合には、同様の装置及び条件を用いることができる。

#### 【0140】

一次帯電工程に次いで、発光素子からの露光123によって、感光体109上に情報信号に応じた静電潜像が形成される。形成された静電潜像は、トナー担持体102と当接する位置においてトナーにより現像されて可視像化される。さらに、感光体上にデジタル潜像を形成した現像システムと組み合わせることで、潜像を乱さないためにドット潜像に対して忠実に現像することが可能となる。該可視像 (トナー像) は転写部材106によって、被転写体105に転写される。被転写体105は加熱ローラー108と加圧ローラー107の間を通過するが、このとき、加熱加圧定着手段によりトナー像が被転写体105に定着され、定着画像が得られる。

加熱加圧定着手段としては、ハロゲンヒーター等の発熱体を内蔵した加熱ローラーとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラーを基本構成とする熱ローラー方式以外に、フィルムを介してヒーターにより加熱定着する方式も用いられる。

#### 【0141】

一方、転写されずに感光体109上に残った転写残トナーは、感光体109の表面に当接されるクリーニングブレードを有するクリーナー138で回収され、感光体109はクリーニングされる。

#### 【0142】

本発明のトナーを適用した画像形成方法を実施することができる画像形成装置の別の一例について、図2および3を用いて説明する。図2及び図3は、中間転写体を用いて多重トナー像を記録材に一括転写する画像形成装置の概略図を示す。

#### 【0143】

潜像担持体としての静電潜像担持体 (感光体ドラム) 1の表面に、帯電バイアス電圧が印加された帯電ローラー2を回転させながら接触させて、感光体ドラム表面を一次帯電し、その後、露光手段としての光源装置より発せられたレーザー光Eにより、感光体ドラム1上に第1の静電潜像が形成される。形成された第1の静電潜像は、回転可能なロータリーユニット24に設けられている第1の現像器であるブラック現像器4Bk中のブラックトナーにより現像され、ブラックトナー像が形成される。感光体ドラム1上に形成されたブラックトナー像は、中間転写ドラム5の導電性支持体に印加される転写バイアス電圧の作用により、中間転写ドラム5上に静電的に一次転写される。

次に、上記と同様にして感光体ドラム1の表面に第2の静電潜像を形成し、ロータリーユニット24を回転して、第2の現像器であるイエロー現像器4Y中のイエロートナーにより現像してイエロートナー像を形成し、ブラックトナー像が一次転写されている中間転写ドラム5上にイエロートナー像を静電的に一次転写する。

同様にして、第3の静電潜像を形成し、ロータリーユニット24を回転して、第3の現像器であるマゼンタ現像器4M中のマゼンタトナーにより現像し、さらに第4の静電潜像を形成し、ロータリーユニット24を回転して、第4の現像器としてシアン現像器4C中のシアントナーにより一次転写を行う。

#### 【0144】

このようにして中間転写ドラム5上に一次転写された多重トナー像は、記録材Pを介して反対側に位置する第2の転写装置8からの転写バイアス電圧の作用により、記録材Pの上に静電的に一括に二次転写される。記録材P上に二次転写された多重トナー像は加熱ローラー9a及び加圧ローラー9bを有する定着装置9により記録材Pに加熱定着される。転写後に感光体ドラム1の表面上に残存する転写残トナーは、感光体ドラム1の表面に当接するクリーニングブレードを有するクリーナー6で回収され、感光体ドラム1はクリーニングされる。

#### 【0145】

感光体ドラム1から中間転写ドラム5への一次転写は、第1の転写装置としての中間転写ドラム5の導電性支持体に、電源(図示されていない)により転写バイアスを印加することによって、トナー画像の転写が行われる。

#### 【0146】

中間転写ドラム5は、剛体である導電性支持体5aと、表面を覆う弾性層5bよりなる。

導電性支持体5aとしては、アルミニウム、鉄、銅及びステンレス等の金属や合金、及びカーボンや金属粒子等を分散した導電性樹脂等を用いることができ、その形状としては円筒状や、円筒の中心に軸を貫通したもの、円筒の内部に補強を施したもの等が挙げられる。

弾性層5bとしては、特に制約されるものではないが、スチレン-ブタジエンゴム、ハイスクレンゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、エチレン-プロピレン共重合体、EPDM(エチレンプロピレンジエンの3元共重合体)、ニトリルブタジエンゴム(NBR)、クロロブレンゴム、ブチルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム及びノルボルネンゴム等のエラストマーゴムが好適に用いられる。ポリオレフィン系樹脂、シリコーン樹脂、フッ素系樹脂、ポリカーボネート等の樹脂及びこれらの共重合体や混合物を用いても良い。

また、弾性層5bのさらに表面に、潤滑性、はっ水性の高い滑剤粉体を任意のバインダー中に分散した表面層を設けても良い。

前記滑剤は特に制限はないが、各種フッ素ゴム、フッ素エラストマー、黒鉛やグラファイトにフッ素を結合したフッ化炭素及びポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニルデン、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体及びテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体等のフッ素化合物、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、シリコーンエラストマー等のシリコーン系化合物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂等が好ましく用いられる。

また、前記表面層のバインダー中に、抵抗を制御するために導電剤を適時添加しても良い。導電剤としては、各種の導電性無機粒子及びカーボンブラック、イオン系導電剤、導電性樹脂及び導電性粒子分散樹脂等が挙げられる。

#### 【0147】

中間転写ドラム5上に形成された多重トナー像は、第2の転写装置8により記録材P上に一括に二次転写されるが、転写手段8としてはコロナ帯電器の如き非接触静電転写手段、または転写ローラー及び転写ベルトの如き接触静電転写手段を使用することができる。

10

20

30

40

50

## 【0148】

転写ローラーを用いる場合、中間転写ドラムの弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラーの弾性層の体積固有抵抗値をより小さく設定することで転写ローラーへの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラーの弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが特に好ましい。

## 【0149】

中間転写ドラムおよび転写ローラーの硬度は、JIS K-6301に準拠して測定される。本発明に用いられる中間転写ドラムは、10~40度の範囲の弾性層から構成されることが好ましい。一方、転写ローラーの弾性層の硬度は、中間転写ドラムの弾性層の硬度より高く、41~80度の値を有するものが好ましい。中間転写ドラムへの転写材の巻き付きを防止することができるからである。中間転写ドラムの弾性層が転写ローラーの弾性層の硬度よりも高いと、転写ローラー側に凹部が形成され、中間転写ドラムへの転写材の巻き付けが発生しやすい。

## 【0150】

定着装置9としては、加熱ローラー9aと加圧ローラー9bを有する熱ローラー定着装置に替えて、記録材P上のトナー像に接するフィルムを加熱することにより、記録材P上のトナー像を加熱し、記録材Pに多重トナー像を加熱定着するフィルム加熱定着装置を用いることもできる。

## 【0151】

図2に示される画像形成装置が用いている中間転写体である中間転写ドラム5は、中間転写ベルトに置換することができる。この中間転写ベルトの構成の一例を図3に示す。

静電潜像担持体(感光ドラム)1上に形成される第1~第4色のトナー像(例えば、ブラック、イエロー、マゼンタ、シアントナー像)は、感光ドラム1と中間転写ベルト310とのニップ部を通過する過程で、一次転写ローラー312から中間転写ベルト310に印加される一次転写バイアスにより形成される電界により、中間転写ベルト310の外周面に順次一次転写される。感光ドラム1から中間転写ベルト310へ第1~第4色のトナー像を順次重畠転写するための一次転写バイアスは、トナーとは逆極性で、バイアス電源314から印加される。

感光ドラム1から中間転写ベルト310に第1~第3色のトナー画像を一次転写する工程においては、二次転写ローラー313b及びクリーニング用帶電部材309を中間転写ベルト310から離間させておくことができる。

なお、311は中間転写ベルト310を掛け渡すローラーである。

## 【0152】

二次転写ローラー313bは、二次転写対向ローラー313aに対応し平行に軸受させて中間転写ベルト310の下面部に離間可能な状態に配設される。二次転写ローラー313bが中間転写ベルト310に当接されるとともに、中間転写ベルト310と二次転写ローラー313bとの当接ニップに所定のタイミングで転写材Pが給送され、二次転写バイアスがバイアス電源316から二次転写ローラー313bに印加される。この二次転写バイアスにより、中間転写ベルト310から転写材Pへ多重トナー像が二次転写される。

## 【0153】

転写材Pへの多重トナー像の二次転写終了後、中間転写ベルト310にクリーニング用帶電部材309が当接され、感光ドラム1とは逆極性のバイアスをバイアス電源315から印加することにより、転写材Pに転写されずに中間転写ベルト310上に残留しているトナー(転写残トナー)に、感光ドラム1と逆極性の電荷が付与される。

前記感光ドラム1と逆極性の電荷が付与された転写残トナーは、感光ドラム1とのニップ部およびその近傍において、感光ドラム1に静電的に転写されることにより中間転写体310はクリーニングされる。

## 【0154】

中間転写ベルト310は、ベルト形状の基層、及び基層の上に設けられた表面処理層よ

10

20

30

40

50

りなる。なお、表面処理層は複数の層により構成されていても良い。基層及び表面処理層の材質としては、ゴム、エラストマー、樹脂などが挙げられる。

ゴム、エラストマーとしては、例えば天然ゴム、イソプレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレンターポリマー、クロロブレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、アクリロニトリルブタジエンゴム、ウレタンゴム、シンジオタクチック1, 2・ポリブタジエン、エピクロロヒドリンゴム、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、多硫化ゴム、ポリノルボルネンゴム、水素化ニトリルゴム及び熱可塑性エラストマー（例えばポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリアミド系、ポリエステル系及びフッ素樹脂系等）等からなる群より選ばれる1種類あるいは2種類以上を使用することができる。ただし、上記材料に限定されるものではない。

また、樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂、シリコーン樹脂、フッ素系樹脂、ポリカーボネート等の樹脂を使用することができる。これら樹脂の共重合体や混合物を用いても良い。

#### 【0155】

中間転写ベルト310の基層としては、織布形状、不織布形状、糸状、フィルム形状をした芯体層の片面あるいは両面に、上述のゴム、エラストマー、樹脂を被覆、浸漬、噴霧したものを使用しても良い。

前記芯体層を構成する材料は、特に限定されるものではないが、例えば綿、絹、麻及び羊毛等の天然纖維；キチン纖維、アルギン酸纖維及び再生セルロース纖維等の再生纖維；アセテート纖維等の半合成纖維；ポリエステル纖維、ナイロン纖維、アクリル纖維、ポリオレフィン纖維、ポリビニルアルコール纖維、ポリ塩化ビニル纖維、ポリ塩化ビニリデン纖維、ポリウレタン纖維、ポリアルキルパラオキシベンゾエート纖維、ポリアセタール纖維、アラミド纖維、ポリフロロエチレン纖維及びフェノール纖維等の合成纖維；炭素纖維、ガラス纖維及びボロン纖維等の無機纖維；鉄纖維及び銅纖維等の金属纖維からなる群より選ばれる1種あるいは2種以上を用いることができる。

#### 【0156】

さらに、中間転写ベルトの基層および表面処理層中に導電剤を添加してもよく、それにより中間転写ベルトの抵抗値を調節することができる。導電剤は特に限定されるものではないが、例えばカーボン、アルミニウムやニッケル等の金属粉末、酸化チタン等の金属酸化物、及び4級アンモニウム塩含有ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルアニリン、ポリビニルピロール、ポリジアセチレン、ポリエチレンイミン、含硼素高分子化合物及びポリピロール等の導電性高分子化合物等からなる群より選ばれる1種あるいは2種以上が挙げられる。

#### 【0157】

また、必要に応じて中間転写ベルトの基層および表面処理層中に滑剤を添加してもよく、それにより中間転写ベルト表面の滑り性を上げ、転写性を向上することができる。滑剤としては、中間転写ドラムの弹性層に用いるものと同様の滑剤を用いることができる。

#### 【0158】

次に、本発明のトナーを適用した画像形成方法を実施することができる画像形成装置のさらに別の一例を、図4を用いて説明する。この画像形成装置は、複数画像形成部にて各色のトナー像をそれぞれ形成し、これを同一転写材に順次重ねて転写するようにした画像形成装置である。

#### 【0159】

図4に示される画像形成装置には、第1, 第2, 第3及び第4の画像形成部29a, 29b, 29c, 29dが並設されており、各画像形成部はそれぞれ、静電潜像担持体いわゆる感光ドラム19a, 19b, 19c及び19dを具備している。

#### 【0160】

感光ドラム19a～19dの外周側には、帯電手段30a, 30b, 30cおよび30d、潜像形成手段23a, 23b, 23c及び23d、現像手段17a, 17b, 17c

10

20

30

40

50

及び 17d、転写手段（転写用放電手段）24a, 24b, 24c 及び 24d、ならびにクリーニング手段 18a, 18b, 18c 及び 18d が配置されている。

【0161】

図4に示される画像形成装置において、先ず、第1画像形成部29aの感光ドラム19aが帯電手段30aによって帯電され、そして潜像形成手段23aによって原稿画像における、例えばイエロー成分色の潜像が形成される。該潜像は現像手段17aのイエロートナーを有する現像剤で可視画像（イエロートナー像）とされ、転写手段24aにて、転写材である記録材Sに転写される。

【0162】

上記のようにイエロートナー像が転写材Sに転写されている間に、第2画像形成部29bでは、例えばマゼンタ成分色の潜像が感光ドラム19b上に形成され、続いて現像手段17bのマゼンタトナーを有する現像剤で可視画像とされる。この可視画像（マゼンタトナー像）は、上記の第1画像形成部29aでの転写が終了した転写材Sが転写部24bに搬入されたときに、該転写材Sの所定位置に重ねて転写される。

【0163】

以下、上記と同様の方法により、第3, 第4の画像形成部29c, 29dによって、例えばシアン色、ブラック色の画像形成が行なわれ、上記同一の転写材Sに、シアン色、ブラック色を重ねて転写する。このような画像形成プロセスが終了した後、転写材Sは定着手段22に搬送され、転写材S上の画像を定着する。このようにして転写材S上に多重トナー像が得られる。転写が終了した各感光ドラム19a, 19b, 19c 及び 19d は、クリーニング手段18a, 18b, 18c 及び 18d により残留トナーを除去され、引き続き一連の画像形成プロセスが繰り返される。

【0164】

上記画像形成装置では、転写材である記録材Sを搬送するために、搬送ベルト25が用いられている。転写材を搬送する搬送手段として、1) 加工の容易性及び耐久性の観点からテトロン（登録商標）繊維のメッシュを用いた搬送ベルト、および2) ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ウレタン系樹脂の如き薄い誘電体シートを用いた搬送ベルトなどが好ましく利用される。

一般に、このような搬送ベルトは体積抵抗が高く、カラー画像形成において数回の転写を繰り返す過程で搬送ベルトの帯電量が増加してしまうため、均一な転写を維持するためには各転写の都度、転写電流を順次増加させる必要がある。しかし、本発明のトナーは転写性が優れているので、転写を繰り返す毎に搬送ベルトの帯電量が増加しても、同じ転写電流で各転写におけるトナーの転写性を均一化することができるので、良質な高品位画像を得することができる。

【0165】

転写材Sが第4画像形成部29dを通過すると、AC電圧が除電器20に印加されて転写材Sは除電される。それにより転写材Sはベルト25から分離され、定着器22に入つて画像定着され、排出口26から排出される。

【0166】

次に、本発明のトナーが適用された画像形成方法を実施するための画像形成装置のさらに別の一例を、図5を用いて説明する。この装置は、中間転写ドラムを用いて中間転写ドラム上に一次転写された4色の多重トナー像を記録材に一括して二次転写する際の二次転写手段として、転写ベルトを用いた画像形成装置である。

【0167】

図5に示す画像形成装置は、現像器244-1、244-2、244-3、244-4を具備し、各現像器にはシアントナーを有する現像剤、マゼンタトナーを有する現像剤、イエロートナーを有する現像剤、及びブラックトナーを有する現像剤が収容されている。

感光体241を帯電手段によって帯電し、さらに露光243することによって静電潜像を形成する。該静電荷像を現像器244-1～244-4を用いて現像し、各色トナー像を静電潜像担持体（感光体）241上に順次形成し、多重トナー像が形成される。

10

20

30

40

50

感光体 241 は a - Se、CdS、ZnO<sub>2</sub>、OPC、a - Si の様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。感光体 241 は駆動装置（図示されていない）によって矢印方向に回転される。

前記帯電は、中心の芯金 242b とその外周を形成した導電性弾性層 242a とを基本構成とする帯電ローラー 242 を用いて行われている。帯電ローラー 242 は、感光体 241 に押圧力をもって圧接され、感光体 241 の回転に伴い従動回転する。

#### 【0168】

感光体 241 の面に形成担持された第 1 色のトナー像は、感光体 241 と中間転写ドラム 245 とが接する転写ニップ部を通過する過程で、中間転写ドラム 245 に対する印加転写バイアスで転写ニップ域に形成された電界によって、中間転写ドラム 245 の外面に順次に中間転写される。

#### 【0169】

感光体上に形成された多重トナー像は、電圧（例えば、±0.1 ~ ±5 kV）が印加されている中間転写ドラム 245 に転写される。転写後の感光体表面は、クリーニングブレード 248 を有するクリーニング手段 249 でクリーニングされる。

#### 【0170】

中間転写ドラム 245 は、前述の図 2 における中間転写ドラムと同様のものを用いることができる。245b は剛体である導電性支持体であり、245a はその表面を覆う弾性層である。

#### 【0171】

中間転写ドラム 245 は、感光体 241 に対して並行に軸受けさせて感光体 241 の下面部に接触させて配設されており、感光体 241 と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転される。

#### 【0172】

中間転写ドラム 245 の下方に、転写ベルト 247 が配置されている。転写ベルト 247 は、中間転写ドラム 245 の軸に対して並行に配置された 2 本のローラー、すなわちバイアスローラー 247a とテンションローラー 247c に掛け渡されており、駆動手段（図示されていない）によって駆動される。転写ベルト 247 は、テンションローラー 247c 側を中心にしてバイアスローラー 247a 側が移動可能に構成されており、中間転写ドラム 245 に対して下方から接離することができる。バイアスローラー 247a には、二次転写バイアス源 247d によって所望の二次転写バイアスが印加され、一方テンションローラー 247c は接地されている。

#### 【0173】

転写ベルト 247 としては、カーボンを分散させた熱硬化性ウレタンエラストマー層（厚さ約 300 μm、体積抵抗率 10<sup>8</sup> ~ 10<sup>12</sup> · cm（1 kV 印加時））の上に、フッ素ゴム層（厚さ 20 μm、体積抵抗率 10<sup>15</sup> · cm（1 kV 印加時））を重ねたゴムベルトを用いることができる。その外径寸法は周長 80 × 幅 300 mm のチューブ形状とすればよい。

転写ベルト 247 は、前述のバイアスローラー 247a とテンションローラー 247c によって約 5 % 延ばされる張力が印加されていてもよい。

転写ベルト 247 は、中間転写ドラム 245 と等速度、または周速度に差をつけて回転される。転写材 246 が中間転写ドラム 245 と転写ベルト 247 との間に搬送されると、転写ベルト 247 に、トナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアスが、二次転写バイアス源 247d から印加される。それにより、中間転写ドラム 245 上のトナー像が転写材 246 の表面側に転写される。

#### 【0174】

バイアスローラーの材質は、帯電ローラーと同様のものにすればよい。また、好みしい転写のプロセス条件は、ローラーの当接圧が 4.9 ~ 490 N / m (5 ~ 500 g f / cm) であり、直流電圧が ±0.2 ~ ±10 kV である。

#### 【0175】

10

20

30

40

50

バイアスローラー 247a の導電性弹性層 247a1 の材質は、カーボン等の導電材を分散させたポリウレタン、エチレン - プロピレン - ジエン系三元共重合体 (E P D M) 等の体積抵抗  $10^6 \sim 10^{10}$  cm 程度の弹性体にすることができる。芯金 247a2 には定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、 $\pm 0.2 \sim \pm 10$  kV が好ましい。

## 【0176】

前記転写材へのトナー像の転写後、中間転写ドラム 245 は、着脱自在なクリーニング手段 280 によって、表面がクリーニングされ得る。クリーニング手段 280 は、中間転写ドラム上にトナー像がある場合は、トナー像を乱さないように中間転写体表面から離されている。

10

## 【0177】

トナー像を転写された転写材 246 は、定着器 281 ( 例えは、ハロゲンヒーター等の発熱体を内蔵させた加熱ローラー、及びこれに押圧力をもって圧接された弹性体の加圧ローラーを基本構成とする ) へ搬送される。加熱ローラーと加圧ローラー間を通過することによってトナー像が転写材に加熱加圧定着される。該定着は、フィルムを介してヒーターにより定着する方法により行うこともできる。

## 【0178】

## &lt; 実施例 &gt;

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。なお、以下の配合における部数は全て質量部である。

20

## 【0179】

## 極性重合体 1 ( 硫黄原子を有する樹脂 ) の製造例

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた加圧可能な反応容器に、溶媒としてメタノール 250 部、2 - ブタノン 150 部及び 2 - プロパノール 100 部、モノマーとしてスチレン 88 部、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 7 部、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 5 部を添加して、攪拌しながら還流温度まで加熱した。重合開始剤である 2,2' - アゾビスイソブチロニトリル 1 部を 2 - ブタノン 20 部で希釈した溶液を 30 分かけて滴下して 5 時間攪拌を継続した。さらに 2,2' - アゾビスイソブチロニトリル 1 部を 2 - ブタノン 20 部で希釈した溶液を 30 分かけて滴下して、さらに 5 時間攪拌した。

30

## 【0180】

次に、得られた溶液から重合溶媒を減圧留去した。得られた重合体を 150 メッシュのスクリーンを装着したカッターミルによって 100  $\mu\text{m}$  以下に粗粉碎し、さらにジェットミルにより微粉碎した。その微粉体を 250 メッシュの篩により分級し、60  $\mu\text{m}$  以下の粒子を分別して得た。こうして得られた極性重合体は  $T_g$  約 84 であり、メインピーク分子量 (M<sub>p</sub>) が 23000、M<sub>n</sub> 12000、M<sub>w</sub> 34000 であり、酸価は 19.8 であった。また、<sup>1</sup>H - NMR ( 日本電子社製 EX - 400 : 400 MHz ) で測定により、重合体における各モノマー単位の比率は、原料として用いた各モノマーの比率と一致した。得られた重合体を極性重合体 1 と称する。極性重合体 1 の物性を表 1 に示す。

40

## 【0181】

## 【表 1】

	スルホン酸基を含有するビニル系モノマー量(%)	酸価	M <sub>p</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	T <sub>g</sub>
極性重合体 1	5	19.8	23000	34000	12000	84

## 【0182】

## &lt; 実施例 1 &gt;

50

下記の手順に従って重合法によりトナー(1)を作製した。

60に加温したイオン交換水900部に、リン酸三カルシウム4部を添加し、これをTK式ホモミキサー(特殊機化工業製)により10,000rpmにて攪拌し、水系媒体を作製した。

【0183】

一方、下記の組成物をTK式ホモミキサー(特殊機化工業製)に投入し、60に加温した後、9,000rpmにて攪拌して溶解、分散した。

・スチレン	160部	
・n-ブチルアクリレート	40部	
・C.I.ビゲメントブルー15:3	14部	10
・サリチル酸アルミニウム化合物	2部	
(ボントロンE-88:オリエント化学社製)		
・ポリエステル樹脂	7部	
(プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAとイソフタル酸との重縮合物、Tg=65、Mw=10000、Mn=6000)		
・ステアリン酸ステアリルワックス(DSCのメインピーク60)	20部	
・ジビニルベンゼン	0.2部	

【0184】

これに、重合開始剤t-ブチルパーオキシピバレート20部(10時間半減期温度:54.6、分子量:174)を溶解し、重合性单量体系組成物を調製した。20

調整した重合性单量体組成物を、前記水系媒体中に投入し、60,窒素雰囲気下において、TK式ホモミキサーを用いて9,000rpmで攪拌して懸濁させた。

【0185】

その後、プロペラ式攪拌装置に移して攪拌しつつ、3時間かけて70に昇温し、さらに4時間後、昇温速度40/hで80まで昇温し、80で5時間反応を行い、重合体粒子を製造した。重合反応終了後、該粒子を含むスラリーを冷却し、スラリーの10倍量の水で洗浄し、ろ過した後、 $6.67 \times 10^{-1}$  kPaの圧力下、40で48時間乾燥し、分級によって粒子径を調整してシアントナー粒子を得た。

【0186】

上記シアントナー粒子100部に対して、流動性向上剤として、シリコーンオイルで処理され、トナー粒子と同極性(負極性)に帶電する疎水性シリカ微粉体(1次粒子径:10nm、BET比表面積:170m<sup>2</sup>/g)1.5部を、ヘンシェルミキサー(三井三池社製)で5分間混合してトナー(1)を得た。トナー(1)の、トルエン換算の有機揮発成分総量、メルトイインデックス、平均円形度、ガラス転移温度、および重量平均粒径を、それぞれ前記した方法により測定した。これらの測定結果を表2に示す。30

【0187】

<実施例2>

重合開始剤t-ブチルパーオキシピバレート20部をt-アミルパーオキシピバレート22部(10時間半減期温度:54.3、分子量:188)に変える以外は実施例1と同様にしてトナー(2)を得た。トナー(2)の物性を表2に示す。40

<実施例3>

重合開始剤t-ブチルパーオキシピバレート20部をt-ヘキシルパーオキシピバレート23部(10時間半減期温度:53.2、分子量202)に変える以外は実施例1と同様にしてトナー(3)を得た。トナー(3)の物性を表2に示す。

<実施例4>

重合開始剤t-ブチルパーオキシピバレート20部をt-ブチルパーオキシネオヘプタノエート22部(10時間半減期温度:51.8、分子量202)に変える以外は実施例1と同様にしてトナー(4)を得た。トナー(4)の物性を表2に示す。

<実施例5>

重合開始剤t-ブチルパーオキシピバレート20部を1,1,3,3-テトラメチルブ 50

チルパーオキシピバレート 25 部 (10 時間半減期温度 : 49.8 、分子量 230) に変える以外は実施例 1 と同様にしてトナー (5) を得た。トナー (5) の物性を表 2 に示す。

< 実施例 6 >

重合開始剤 t - ブチルパーオキシピバレート 10 部をクミルパーオキシピバレート 26 部 (10 時間半減期温度 : 44.8 、分子量 236) に変える以外は実施例 1 と同様にしてトナー (6) を得た。トナー (6) の物性を表 2 に示した。

【 0188 】

< 実施例 7 >

重合時に 80 に昇温した後の反応時間を 2 時間に変える以外は実施例 1 と同様にしてトナー (7) を得た。トナー (7) の物性を表 2 に示す。

< 実施例 8 >

重合初期の 70 に昇温するまでの時間を 30 分に変える以外は実施例 1 と同様にしてトナー (8) を得た。トナー (8) の物性を表 2 に示す。

< 実施例 9 >

サリチル酸アルミニウム化合物を、上述にて製造した極性重合体 1 に変える以外は実施例 1 と同様にしてトナー (9) を得た。トナー (9) の物性を表 2 に示す。

< 実施例 10 >

スチレンを 184 部、n - ブチルアクリレートを 16 部に変える以外は実施例 1 と同様にしてトナー (10) を得た。トナー (10) の物性を表 2 に示す。

< 実施例 11 >

ワックスの添加量を 20 部から 3 部に変える以外は実施例 1 と同様にしてトナー (11) を得た。トナー (11) の物性を表 2 に示す。

< 実施例 12 >

ワックスの添加量を 20 部から 45 部に変える以外は実施例 1 と同様にしてトナー (12) を得た。トナー (12) の物性を表 2 に示す。

< 実施例 13 >

実施例 1 におけるシアントナー粒子 100 部に対して、流動性向上剤として、ヘキサメチルジシラザンで処理した後にシリコーンオイルで処理した疎水性シリカ微粉体 (1 次粒子径 : 10 nm, BET 比表面積 : 160 m<sup>2</sup> / g) 1.5 部をヘンシェルミキサー (三井三池社製) で 5 分間混合してトナー (13) を得た。トナー (13) の物性を表 2 に示す。

< 実施例 14 >

リン酸三カルシウム 4 部を 2.5 部に変える以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (14) を得た。トナー (14) の物性を表 2 に示す。

< 実施例 15 >

リン酸三カルシウム 4 部を 4.8 部に変える以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (15) を得た。トナー (15) の物性を表 2 に示す。

< 実施例 16 >

リン酸三カルシウム 4 部を 3.2 部に変える以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (16) を得た。トナー (16) の物性を表 2 に示す。

【 0189 】

< 実施例 17 >

着色剤として、C. I. ピグメントブルー 15 : 3 を 14 部使用する代わりに、C. I. ピグメントイエロー 12 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (17) を得た。トナー (17) の物性を表 2 に示す。

< 実施例 18 >

着色剤として、C. I. ピグメントブルー 15 : 3 を 14 部使用する代わりに、C. I. ピグメントイエロー 13 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (18) を得た。トナー (18) の物性を表 2 に示す。

10

20

30

40

50

## &lt; 実施例 19 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントイエロー 14 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(19)を得た。トナー(19)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 20 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントイエロー 15 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(20)を得た。トナー(20)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 21 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントイエロー 17 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(21)を得た。トナー(21)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 22 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントイエロー 62 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(22)を得た。トナー(22)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 23 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントイエロー 74 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(23)を得た。トナー(23)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 24 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントイエロー 83 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(24)を得た。トナー(24)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 25 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントイエロー 93 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(25)を得た。トナー(25)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 26 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントイエロー 94 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(26)を得た。トナー(26)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 27 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントイエロー 95 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(27)を得た。トナー(27)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 28 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントイエロー 97 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(28)を得た。トナー(28)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 29 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントイエロー 109 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(29)を得た。トナー(29)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 30 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントイエロー 110 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(30)を得た。トナー(30)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 31 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. 50

・ピグメントイエロー111を10部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(31)を得た。トナー(31)の物性を表2に示す。

<実施例32>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントイエロー120を10部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(32)を得た。トナー(32)の物性を表2に示す。

<実施例33>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントイエロー127を10部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(33)を得た。トナー(33)の物性を表2に示す。

10

<実施例34>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントイエロー128を10部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(34)を得た。トナー(34)の物性を表2に示す。

<実施例35>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントイエロー129を10部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(35)を得た。トナー(35)の物性を表2に示す。

20

<実施例36>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントイエロー147を10部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(36)を得た。トナー(36)の物性を表2に示す。

<実施例37>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントイエロー151を10部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(37)を得た。トナー(37)の物性を表2に示す。

30

<実施例38>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントイエロー154を10部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(38)を得た。トナー(38)の物性を表2に示す。

30

<実施例39>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントイエロー155を10部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(39)を得た。トナー(39)の物性を表2に示す。

<実施例40>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントイエロー168を10部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(40)を得た。トナー(40)の物性を表2に示す。

40

<実施例41>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントイエロー174を10部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(41)を得た。トナー(41)の物性を表2に示す。

<実施例42>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントイエロー175を10部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(42)を得た。トナー(42)の物性を表2に示す。

<実施例43>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントイエロー176を10部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(43)を得た。トナー(43)の物性を表2に示す。

50

## &lt; 実施例 4 4 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントイエロー 180 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(44)を得た。トナー(44)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 4 5 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントイエロー 181 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(45)を得た。トナー(45)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 4 6 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントイエロー 185 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(46)を得た。トナー(46)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 4 7 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントイエロー 191 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(47)を得た。トナー(47)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 4 8 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントイエロー 194 を 10 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(48)を得た。トナー(48)の物性を表 2 に示す。

## 【 0 1 9 0 】

## &lt; 実施例 4 9 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントレッド 2 を 16 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(49)を得た。トナー(49)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 5 0 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントレッド 3 を 16 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(50)を得た。トナー(50)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 5 1 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントレッド 5 を 16 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(51)を得た。トナー(51)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 5 2 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントレッド 6 を 16 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(52)を得た。トナー(52)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 5 3 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントレッド 7 を 16 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(53)を得た。トナー(53)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 5 4 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントバイオレット 19 を 16 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(54)を得た。トナー(54)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 5 5 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントレッド 23 を 16 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー(55)を得た。トナー(55)の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 5 6 &gt;

10

20

30

40

50

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド31を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(56)を得た。トナー(56)の物性を表2に示す。

<実施例57>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド48:2を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(57)を得た。トナー(57)の物性を表2に示す。

<実施例58>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド57:1を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(58)を得た。トナー(58)の物性を表2に示す。

<実施例59>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド81:1を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(59)を得た。トナー(59)の物性を表2に示す。

<実施例60>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド122を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(60)を得た。トナー(60)の物性を表2に示す。

<実施例61>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド144を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(61)を得た。トナー(61)の物性を表2に示す。

<実施例62>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド146を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(62)を得た。トナー(62)の物性を表2に示す。

<実施例63>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド150を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(63)を得た。トナー(63)の物性を表2に示す。

<実施例64>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド166を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(64)を得た。トナー(64)の物性を表2に示す。

<実施例65>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド169を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(65)を得た。トナー(65)の物性を表2に示す。

<実施例66>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド177を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(66)を得た。トナー(66)の物性を表2に示す。

<実施例67>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド184を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(67)を得た。トナー(67)の物性を表2に示す。

<実施例68>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド185を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(68)を得た。トナー(68)の物性を表2に示す。

)を得た。トナー(68)の物性を表2に示す。

<実施例69>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド202を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(69)を得た。トナー(69)の物性を表2に示す。

<実施例70>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド206を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(70)を得た。トナー(70)の物性を表2に示す。

<実施例71>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド220を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(71)を得た。トナー(71)の物性を表2に示す。

<実施例72>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド221を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(72)を得た。トナー(72)の物性を表2に示す。

<実施例73>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド238を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(73)を得た。トナー(73)の物性を表2に示す。

<実施例74>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド254を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(74)を得た。トナー(74)の物性を表2に示す。

<実施例75>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントレッド269を16部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(75)を得た。トナー(75)の物性を表2に示す。

【0191】

<実施例76>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントブルー1を14部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(76)を得た。トナー(76)の物性を表2に示す。

<実施例77>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントブルー15を14部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(77)を得た。トナー(77)の物性を表2に示す。

<実施例78>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントブルー15:1を14部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(78)を得た。トナー(78)の物性を表2に示す。

<実施例79>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントブルー15:2を14部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(79)を得た。トナー(79)の物性を表2に示す。

<実施例80>

着色剤として、C.I.ピグメントブルー15:3を14部使用する代わりに、C.I.ピグメントブルー15:4を14部使用する以外は、実施例1と同様にしてトナー(80)を得た。トナー(80)の物性を表2に示す。

10

20

30

40

50

## &lt; 実施例 8 1 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントブルー 60 を 14 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (81) を得た。トナー (81) の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 8 2 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントブルー 62 を 14 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (82) を得た。トナー (82) の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 8 3 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントブルー 66 を 14 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (83) を得た。トナー (83) の物性を表 2 に示す。 10

## 【 0 1 9 2 】

## &lt; 実施例 8 4 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、カーボンブラック (DBP 吸油量 42 cm<sup>3</sup> / 100 g、比表面積 60 m<sup>2</sup> / g) を 16 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (84) を得た。トナー (84) の物性を表 2 に示す。

## &lt; 実施例 8 5 &gt;

着色剤として、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 14 部使用する代わりに、C.I. ピグメントトイエロー 17 を 3 部、C.I. ピグメントレッド 5 を 7.5 部、C.I. ピグメントブルー 15:3 を 5.5 部使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (85) を得た。トナー (85) の物性を表 2 に示す。 20

## 【 0 1 9 3 】

## &lt; 実施例 8 6 &gt;

実施例 1 のスチレン 160 部と n-ブチルアクリレート 40 部を、スチレン 140 部と 2-エチルヘキシルアクリレート 60 部に変える以外は、実施例 1 と同様にしてトナー (86) を得た。トナー (86) の物性を表 2 に示す。 20

## 【 0 1 9 4 】

## &lt; 比較例 1 &gt;

t-ブチルパーオキシピバレート 20 部を t-ブチルパーオキシネオデカノエート 32 部 (10 時間半減期温度: 41、分子量: 300) に変える以外は実施例 1 と同様にしてトナー (87) を得た。トナー (87) の物性を表 2 に示す。 30

## &lt; 比較例 2 &gt;

t-ブチルパーオキシピバレート 20 部をラウロイルパーオキサイド 45 部 (10 時間半減期温度: 61.6、分子量: 398) に変える以外は実施例 1 と同様にしてトナー (88) を得た。トナー (88) の物性を表 2 に示す。

## &lt; 比較例 3 &gt;

t-ブチルパーオキシピバレート 20 部を 5 部に変える以外は実施例 1 と同様にしてトナー (89) を得た。トナー (89) の物性を表 2 に示す。 40

## &lt; 比較例 4 &gt;

t-ブチルパーオキシピバレート 20 部を 35 部に変える以外は実施例 1 と同様にしてトナー (90) を得た。トナー (90) の物性を表 2 に示す。

## 【 0 1 9 5 】

【表2-1】

	有機揮発成分総量 (ppm)	MI値	平均円形度	T <sub>g</sub> (°C)	重量平均粒径 (μm)
実施例1	92	15.1	0.970	56.0	6.50
実施例2	109	15.6	0.985	59.0	6.63
実施例3	128	15.4	0.000	57.3	6.52
実施例4	117	17.8	0.984	57.3	7.05
実施例5	182	19.0	0.979	58.8	6.56
実施例6	162	21.1	0.978	58.3	6.63
実施例7	287	14.7	0.982	57.4	6.69
実施例8	115	14.6	0.967	57.8	6.61
実施例9	75	15.1	0.976	58.1	6.72
実施例10	103	10.3	0.983	81.9	6.53
実施例11	107	5.9	0.987	57.7	7.04
実施例12	89	25.1	0.982	58.1	7.02
実施例13	93	14.8	0.978	57.7	6.66
実施例14	100	14.7	0.980	57.3	10.20
実施例15	87	15.2	0.981	57.4	4.50
実施例16	97	15.4	0.984	58.0	8.50
実施例17	103	15.3	0.987	57.1	6.79
実施例18	137	14.7	0.981	58.8	6.69
実施例19	126	14.3	0.982	58.4	6.66
実施例20	119	15.7	0.978	57.9	6.95

10

20

【0196】

【表2-2】

	有機揮発成分総量 (ppm)	MI値	平均円形度	T <sub>g</sub> (°C)	重量平均粒径 (μm)
実施例21	101	15.8	0.986	58.5	6.92
実施例22	129	15.6	0.977	58.0	6.60
実施例23	124	14.9	0.983	57.8	6.81
実施例24	112	15.3	0.983	58.5	6.84
実施例25	120	14.1	0.979	57.4	6.80
実施例26	125	15.9	0.983	57.4	6.83
実施例27	120	15.0	0.985	58.1	6.95
実施例28	149	15.9	0.987	57.9	6.84
実施例29	133	15.5	0.978	58.7	6.70
実施例30	116	15.6	0.980	57.3	6.58
実施例31	144	15.1	0.983	57.6	6.73
実施例32	146	14.7	0.984	58.5	6.78
実施例33	145	15.0	0.981	57.1	6.93
実施例34	132	15.7	0.982	57.4	6.74
実施例35	102	15.1	0.963	57.9	7.02
実施例36	120	15.5	0.981	57.3	6.63
実施例37	105	15.1	0.986	58.6	7.05
実施例38	118	15.7	0.985	58.1	6.66
実施例39	117	15.9	0.987	57.0	6.72
実施例40	139	15.3	0.982	57.5	6.99

30

40

【0197】

【表2-3】

	有機揮発成分総量 (ppm)	MI値	平均 円形度	T <sub>g</sub> (°C)	重量平均 粒径 (μm)
実施例41	123	14.3	0.987	57.0	6.58
実施例42	114	15.1	0.981	58.4	6.83
実施例43	138	14.5	0.987	57.8	6.61
実施例44	148	15.5	0.988	58.9	6.53
実施例45	134	14.2	0.980	58.4	6.92
実施例46	148	14.9	0.983	58.2	6.93
実施例47	120	14.5	0.980	58.1	6.54
実施例48	112	14.1	0.980	57.5	6.78
実施例49	105	14.3	0.984	57.3	6.59
実施例50	111	15.2	0.977	58.9	6.61
実施例51	127	15.4	0.983	58.9	6.77
実施例52	132	15.3	0.988	58.7	7.07
実施例53	143	15.8	0.985	57.3	6.58
実施例54	110	15.4	0.981	57.8	6.69
実施例55	126	14.3	0.988	57.4	6.96
実施例56	124	15.6	0.983	58.1	6.91
実施例57	115	14.2	0.965	57.3	6.99
実施例58	117	15.5	0.963	57.8	6.84
実施例59	111	15.6	0.963	59.0	6.53
実施例60	103	15.7	0.977	58.0	6.51

10

20

30

40

【0198】

【表2-4】

	有機揮発成分総量 (ppm)	MI値	平均 円形度	T <sub>g</sub> (°C)	重量平均 粒径 (μm)
実施例61	127	15.9	0.982	58.3	6.71
実施例62	147	14.7	0.981	57.5	6.88
実施例63	112	14.3	0.981	57.9	7.10
実施例64	114	14.4	0.981	57.4	6.61
実施例65	145	15.8	0.964	58.0	6.95
実施例66	133	14.0	0.987	59.0	6.97
実施例67	125	14.5	0.983	57.2	7.00
実施例68	122	15.4	0.978	58.7	6.65
実施例69	112	16.0	0.983	58.4	6.63
実施例70	137	15.1	0.984	57.3	6.68
実施例71	110	15.2	0.980	57.1	6.64
実施例72	104	14.8	0.985	57.4	6.90
実施例73	140	14.9	0.982	58.2	7.01
実施例74	114	15.4	0.983	57.3	6.63
実施例75	139	15.1	0.977	57.4	6.73
実施例76	104	15.9	0.964	57.5	6.57
実施例77	133	15.9	0.986	57.3	6.71
実施例78	146	14.1	0.985	57.1	6.91
実施例79	147	15.8	0.977	58.6	6.57
実施例80	143	14.9	0.987	58.7	6.65

【0199】

50

【表2-5】

	有機揮発成分総量(ppm)	MI値	平均円形度	T <sub>g</sub> (°C)	重量平均粒径(μm)
実施例81	128	14.6	0.979	57.1	6.86
実施例82	134	15.9	0.960	57.1	6.71
実施例83	125	15.1	0.983	57.2	6.62
実施例84	130	15.3	0.980	58.8	7.02
実施例85	128	15.4	0.987	58.3	7.03
実施例86	232	15.0	0.971	38.0	6.50
比較例1	356	14.4	0.988	57.8	6.52
比較例2	325	14.1	0.979	58.4	6.76
比較例3	187	3.9	0.976	57.6	6.82
比較例4	122	32.7	0.980	58.8	6.65

10

## 【0200】

## &lt;試験例1&gt;

実施例1で得られたトナー(1)を現像剤として、図6に示すような画像形成装置を用いて画像評価試験を行った。用いられた画像形成装置について、以下に説明する。

## 【0201】

本試験例では、図6に概略される非磁性一成分接触現像方式の電子写真プロセスを利用した、1200dipiレーザービームプリンタ(キヤノン製：LBP-840)の改造機を用いた。該改造機は、以下の(a)～(h)の部分が改造された装置である。

20

## 【0202】

(a) 帯電方式を、ゴムローラーを当接して行う直接帯電とし、印加電圧を直流成分(-1150V)とした。

(b) トナー担持体を、カーボンブラックを分散したシリコーンゴムからなる中抵抗ゴムローラー(直径16mm、硬度ASKER-C45度、抵抗10<sup>5</sup>・cm)に変更し、感光体に当接した。

(c) 該トナー担持体の回転を、感光体との接触部分において同方向にして、その速度を該感光体回転周速に対して145%とした。

(d) 感光体を、A1シリンドーを基体として、これに以下に示す構成の層を順次浸漬塗布により積層した感光体とした。

30

・導電性被覆層：酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚15μm。

・下引き層：変性ナイロン及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚0.6μm。

・電荷発生層：長波長域に吸収を持つチタニルフタロシアニン顔料をブチラール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚0.6μm。

・電荷輸送層：ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂(オストワルド粘度法による分子量2万)に8:10の質量比で溶解したものを主体とする。膜厚20μm。

40

(e) トナー担持体にトナーを塗布する手段として、現像器内に発泡ウレタンゴムからなる塗布ローラーを設け、該トナー担持体に当接させた。塗布ローラーには、約-550Vの電圧を印加した。

(f) トナー担持体上トナーのコート層制御のために、樹脂コートしたステンレス製ブレードを用いた。

(g) 現像時の印加電圧をDC成分(-400V)のみとした。

## 【0203】

前記画像形成装置に用いられるトナー担持体と同径、同硬度、同抵抗を有するゴムローラー表面に市販の塗料をごく薄く塗布し、画像形成装置を仮組みしたあと、該ゴムローラーを取り外し、光学顕微鏡によりステンレスブレード表面を観察し、NE長を測定した。NE長は1.05mmであった。

50

## 【0204】

さらに前記改造に適合するよう、電子写真装置に以下のような改造及びプロセス条件の設定を行った。

帯電ローラー（直流のみを印加）を用いて感光体を帯電し、帯電に次いでレーザー光で画像部分を露光することにより静電潜像を形成し、トナーにより可視画像とした後に、電圧を +700V 印加したローラーによりトナー像を転写材に転写するプロセスとした。

感光体帯電電位は、暗部電位を -550V とし、明部電位を -150V とした。

## 【0205】

以上の条件で、高温高湿環境（30, 80% RH）、常温常湿環境（23, 50% RH）、および低温低湿環境（15, 10% RH）の環境下にて、2%の印字比率の画像を2枚間欠モード（すなわち、2枚プリントアウトする毎に10秒間現像器を休止させ、再起動時の予備動作によりトナーの劣化を促進させるモード）で5000枚の画像をプリントアウトした。

## 【0206】

前記画出し試験において、プリントアウトされた画像の（1）画像濃度および（2）画像カブリを以下のように評価した。これらの評価結果を表3に示す。

## 【0207】

## （1）画像濃度

通常の複写機用普通紙（75g/m<sup>2</sup>）を転写材として用いて、前記画出し試験における耐久初期、および耐久終了時にベタ画像を出力した。そのベタ画像の濃度を「マクベス反射濃度計 RD918（マクベス社製）」を用いて測定し、以下の基準で評価した。ここで画像濃度は、白地部分の画像濃度を0.00とする相対濃度として測定された。この評価結果を表3に示す。

A : 1.40 以上

B : 1.35 以上、1.40 未満

C : 1.00 以上、1.35 未満

D : 1.00 未満

10

20

30

40

## 【0208】

## （2）画像カブリ

前記画出し試験における耐久終了時の画像の白地部分の白色度と、転写紙の白色度の差を「REFLECTMETER MODEL TC-6DS」（東京電色社製）により測定した。測定された白色度の差からカブリ濃度（%）を算出した。算出されたカブリ濃度を用いて、以下の評価基準により画像カブリを評価した。フィルターは、シアンの場合はアンバーライト、イエローの場合はブルー、マゼンタ及びブラックではグリーンフィルターを用いた。この評価結果を表3に示す。

A : 0.5% 未満

B : 0.5% 以上 1.0% 未満

C : 1.0% 以上 1.5% 未満

D : 1.5% 以上

## 【0209】

## （3）画像の光沢感

LBP-5500（キヤノン製）を用いて、前記した低温低湿環境下において、CLC用紙（80g/m<sup>2</sup>）に、紙上のトナーの載り量が0.58~0.62mg/cm<sup>2</sup>になるようにベタ画像を出力した。該ベタ画像の75度グロスをPG-3D（日本電色）により測定し、以下の基準で画像の光沢感を評価した。この評価結果を表3に示す。

A : グロス25以上（光沢感が高い）

B : グロス20以上25未満（光沢感あり）

C : グロス15以上20未満（実用上問題なし）

50

D : グロス 10 以上 15 未満 (光沢感が不足気味)

【0210】

(4) オフセット性および定着部材汚染

L B P - 5500 (キヤノン製) を用いて、前記した常温常湿環境下において、P B PAPER GF - 500 A4 用紙 (68 g / m<sup>2</sup>) に、紙上のトナーの載り量が 0.58 ~ 0.62 mg / cm<sup>2</sup> になるように横帯状のベタ画像を出力した。冷却状態から立ち上げて使用するモードで定着させた、初期 10 枚の画像におけるオフセット性、および同画像 2000 枚通紙後における定着部材の汚染を確認した。その確認結果を以下の基準で評価した。この評価結果を表 3 に示す。

A : 画像上のオフセット、定着部材への汚染ともに発生せず

10

B : 画像上のオフセットは発生せず、定着部材への汚染は僅かに発生

C : 画像上のオフセットの発生が 2 枚以下で、定着部材への汚染は極軽微

D : 画像上のオフセットの発生が 2 枚以上、あるいは定着部材への汚染が激しい

【0211】

(5) 臭気の評価

L B P - 5500 (キヤノン製) を用いて、前記した高温高湿環境下において、耐久初期に画像濃度を測定するチャートを出力する際に定着機周辺の臭気を確認した。これらの結果を表 3 に示す。

A : 臭気はない

20

B : 臭気はほとんどない

C : 臭気が僅かに認められる

D : 臭気が明らかに認められる

【0212】

< 試験例 2 ~ 86 および比較試験例 1 ~ 4 >

実施例 2 ~ 86 及び比較例 1 ~ 4 で得られたトナー (2) ~ (90) を用いて、試験例 1 と同様に、画像濃度、画像力プリ、画像の光沢感、オフセット性および定着部材汚染を評価した。それらの評価結果を表 3 に示す。

【0213】

【表3-1】

	有機揮発 成分総量 (ppm)	高温高湿環境				常温常湿環境				低温低湿環境			
		臭氣 (初期)	画像濃度 (耐久終了時)	画像濃度 (初期)	画像濃度 (耐久終了時)	カブリ 力	カブリ 力	オフセット性 および定着 部材汚染	画像濃度 (初期)	画像濃度 (耐久終了時)	カブリ 力	カブリ 力	画像 光沢感
試験例1	92	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例2	109	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例3	128	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例4	117	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例5	182	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例6	162	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例7	287	C	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A
試験例8	115	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	B
試験例9	75	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例10	103	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例11	107	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	C
試験例12	89	A	B	B	B	A	A	A	A	B	A	A	B
試験例13	93	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例14	100	A	B	C	B	A	B	A	A	A	A	A	A
試験例15	87	A	A	A	B	A	B	B	B	B	B	A	A
試験例16	97	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	B
試験例17	103	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例18	137	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例19	126	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例20	119	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0 2 1 4】

【表3-2】

	有機揮発 成分総量 (ppm)	高温高湿環境			常温常湿環境			低温低湿環境				
		臭氣	画像濃度 (初期)	画像濃度 (耐久終了時)	画像 カブリ	画像濃度 (初期)	画像濃度 (耐久終了時)	画像 カブリ	オフセット性 および定着 部材汚染	画像濃度 (初期)	画像濃度 (耐久終了時)	画像 カブリ
試験例21	101	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例22	129	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	B
試験例23	124	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	B
試験例24	112	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例25	120	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例26	125	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例27	120	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例28	149	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例29	133	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例30	116	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例31	144	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例32	146	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例33	145	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例34	132	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例35	102	A	B	B	B	A	B	B	B	B	B	A
試験例36	120	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例37	105	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例38	118	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例39	117	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例40	139	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0215】

【表3-3】

	有機揮発 成分総量 (ppm)	高温高湿環境				常温常湿環境				低温低湿環境			
		臭氣 濃度 (初期)	画像 濃度 (耐久終了時)	画像 カブリ	画像 濃度 (初期)	画像 濃度 (耐久終了時)	画像 カブリ	オフセット性 および定着 部材汚染	画像 濃度 (初期)	画像 濃度 (耐久終了時)	画像 カブリ	画像 光沢感	
試験例4.1	123	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
試験例4.2	114	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
試験例4.3	138	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
試験例4.4	148	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
試験例4.5	134	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
試験例4.6	148	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
試験例4.7	120	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B	
試験例4.8	112	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
試験例4.9	105	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
試験例5.0	111	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
試験例5.1	127	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
試験例5.2	132	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
試験例5.3	143	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
試験例5.4	110	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
試験例5.5	126	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
試験例5.6	124	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
試験例5.7	115	A	B	B	B	A	B	B	B	B	B	A	
試験例5.8	117	A	B	A	C	B	A	B	B	B	B	A	
試験例5.9	111	A	B	B	B	A	B	B	B	B	B	A	
試験例6.0	103	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	

【0216】

【表3-4】

	有機揮発 成分総量 (ppm)	高温高湿環境				常温常湿環境				低温低湿環境			
		臭氣	画像濃度 (初期)	画像濃度 (耐久終了時)	画像カブリ	画像濃度 (初期)	画像濃度 (耐久終了時)	画像カブリ	オフセット性 および定着 部材汚染	画像濃度 (初期)	画像濃度 (耐久終了時)	画像カブリ	画像の 光沢感
試験例61	127	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例62	147	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例63	112	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例64	114	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例65	145	A	B	B	B	A	B	B	B	B	B	B	A
試験例66	133	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例67	125	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例68	122	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例69	112	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例70	137	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例71	110	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例72	104	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例73	140	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例74	114	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例75	139	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例76	104	A	B	B	B	A	B	B	B	B	B	B	A
試験例77	133	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例78	146	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例79	147	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例80	143	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0217】

【表3-5】

	有機揮発 成分総量 (ppm)	高温高湿環境				常温常湿環境				低温低湿環境			
		臭氣	画像濃度 (初期)	画像濃度 (耐久終了時)	画像 カブリ	画像濃度 (初期)	画像濃度 (耐久終了時)	画像 カブリ	オフセット性 および定着 部材汚染	画像濃度 (初期)	画像濃度 (耐久終了時)	画像 カブリ	画像の 光沢感
試験例81	128	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例82	134	A	B	B	B	A	B	B	B	B	B	B	A
試験例83	125	なし	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例84	130	なし	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例85	128	なし	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
試験例86	232	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
比較例1	356	D	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	B
比較例2	325	D	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	C
比較例3	187	B	A	A	C	A	A	A	B	A	A	C	D
比較例4	122	なし	A	A	C	A	A	C	D	A	A	B	B

## 【0218】

## &lt;試験例87&gt;

フルカラープリンター LBP2510 (キヤノン(株)製)を用いて、該プリンターのシアンカートリッジにトナー(1)；イエローカートリッジにトナー(21)；マゼンタカートリッジにトナー(60)；ブラックカートリッジにトナー(84)それぞれ150g充填し、5000枚のフルカラー画像形成を行った。試験例1と同様に画像濃度および画像カブリを評価した。

また、画像の光沢感、ならびにオフセット性および定着部材汚染についても、LBP-5500（キヤノン製）の代わりに前記フルカラープリンターLBP2510（キヤノン（株）製）を用いて、試験例1に準じて評価した。

【0219】

【表4】

	高温高湿環境				常温常湿環境				低温低湿環境			
	臭氣	画像濃度 (初期)	画像濃度 (耐久終了時)	画像 カブリ	画像濃度 (初期)	画像濃度 (耐久終了時)	画像 カブリ	オフセット性汚染 び定着部材汚染	画像濃度 (初期)	画像濃度 (耐久終了時)	画像 カブリ	画像の 光沢感
試験例87	ない	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

10

20

30

40

【図面の簡単な説明】

50

## 【0220】

【図1】本発明のトナーを適用できる画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図2】中間転写ドラムを用いた画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図3】中間転写ベルトの構成の一例を示す説明図である。

【図4】複数画像形成部にて各色のトナー画像をそれぞれ形成し、これを同一転写材に順次重ねて転写するようにした画像形成方法の一例を示す概略図である。

【図5】複数画像形成部にて各色のトナー画像をそれぞれ形成し、これを同一転写材に順次重ねて転写するようにした画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図6】実施例で用いた画像形成装置を示す概略図である。

## 【符号の説明】

10

## 【0221】

20

1 感光ドラム  
2 帯電ローラー<sup>10</sup>  
4 Y イエロー現像器  
4 M マゼンタ現像器  
4 C シアン現像器  
4 Bk ブラック現像器

5 中間転写ドラム

5 a 導電性支持体

5 b 弹性層

6 クリーナー

8 転写装置

9 定着装置

9 a 加熱ローラー

9 b 加圧ローラー

24 ロータリーユニット

17 a、17 b、17 c、17 d

現像手段

18 a、18 b、18 c、18 d

クリーニング手段

19 a、19 b、19 c、19 d

感光ドラム

20 除電器

30

22 定着器

23 a、23 b、23 c、23 d

潜像形成手段

24 a、24 b、24 c、24 d

転写手段

25 ベルト

26 排出口

29 a、29 b、29 c、29 d

画像形成部

30 a、30 b、30 c、30 d

帯電手段

100 現像装置

40

101 現像ブレード

102 トナー担持体

103 塗布ローラー

104 トナー

105 被転写体

106 転写部材

107 定着用加圧ローラー

108 定着用加熱ローラー

109 感光体

110 一次帯電部材

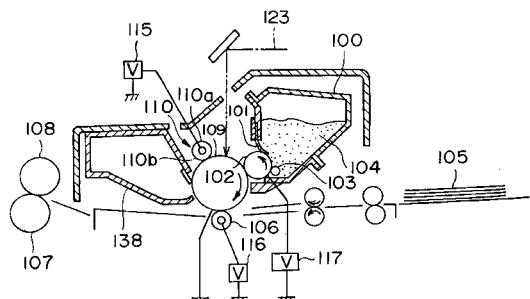
123 露光

50

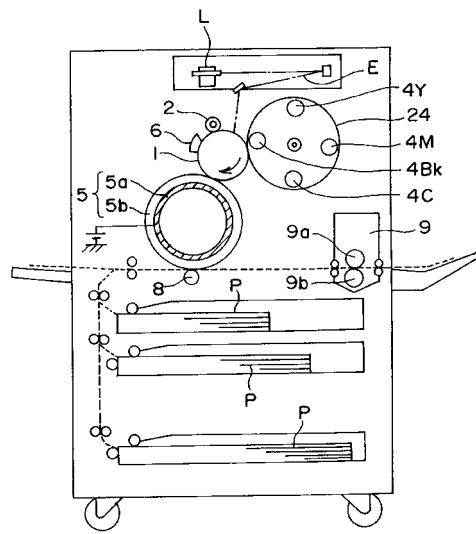
1 3 8 クリーナー

2 4 1	感光体	
2 4 2	帯電ローラー	
2 4 2 a	導電性弾性層	
2 4 2 b	芯金	
2 4 3	露光	
2 4 4 - 1、2 4 4 - 2、2 4 4 - 3、2 4 4 - 4	現像器	
2 4 5	中間転写ドラム	
2 4 5 a	弾性層	10
2 4 5 b	導電性支持体	
2 4 6	転写材	
2 4 7	転写ベルト	
2 4 7 a	バイアスローラー	
2 4 7 a 1	導電性弾性層	
2 4 7 a 2	芯金	
2 4 7 c	テンションローラー	
2 4 7 d	二次電源バイアス源	
2 4 8	クリーニングブレード	
2 4 9	クリーニング手段	20
2 8 0	クリーニング手段	
2 8 1	定着器	
3 0 9	クリーニング用帯電部材	
3 1 0	中間転写ベルト	
3 1 1	テンションローラー	
3 1 2	転写ローラー	
3 1 3 a	二次転写対向ローラー	
3 1 3 b	二次転写ローラー	
3 1 4、3 1 5、3 1 6	バイアス電源	

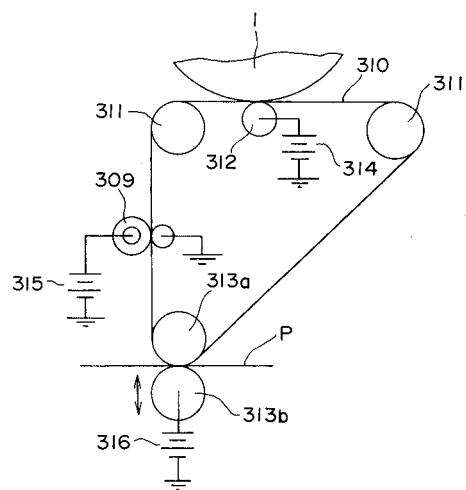
【図1】



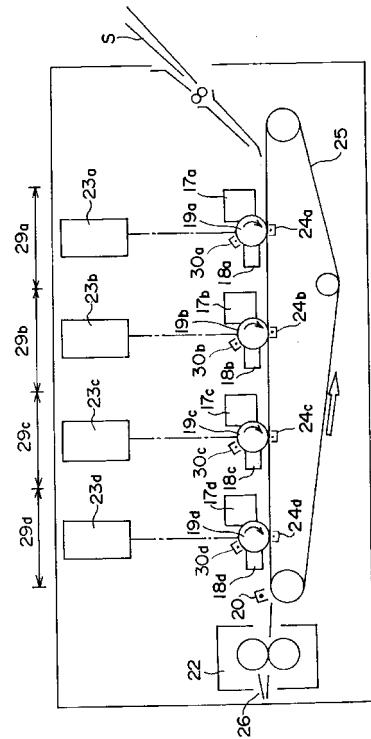
【図2】



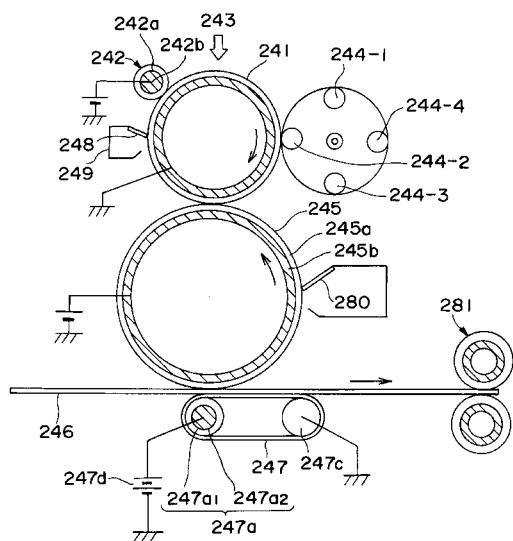
【図3】



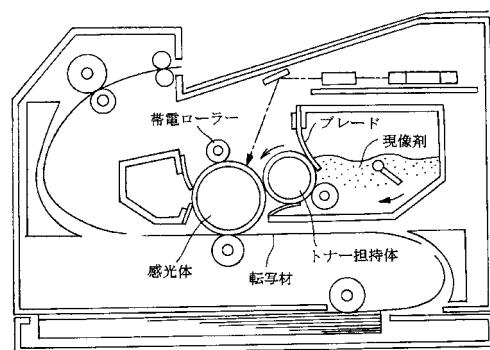
【図4】



【 図 5 】



【 四 6 】



## フロントページの続き

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

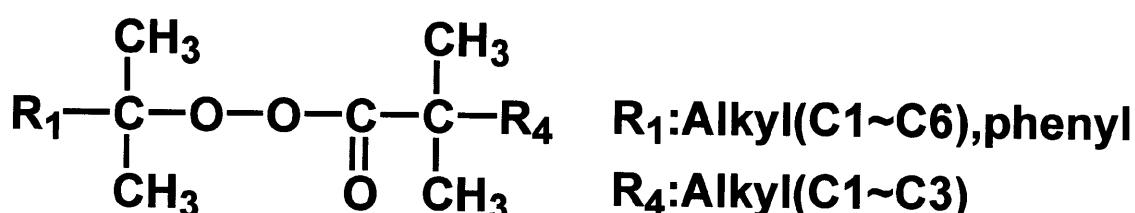
(72)発明者 鎌木 武志  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 五十嵐 友昭  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

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

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AA15 AA21 AB06 CA02 CA12 CA13 CA14  
CA21 CA26 CA30 CB07 CB13 EA03 EA05 EA06 EA07 FA07

## 【要約の続き】



## 【選択図】なし