

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5241939号
(P5241939)

(45) 発行日 平成25年7月17日(2013.7.17)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int.Cl.	F 1				
G03G	9/097	(2006.01)	G03G	9/08	346
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	365
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	384

請求項の数 8 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2012-114144 (P2012-114144)	(73) 特許権者	00001007
(22) 出願日	平成24年5月18日 (2012.5.18)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2012-256044 (P2012-256044A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成24年12月27日 (2012.12.27)	(74) 代理人	100096828
審査請求日	平成24年11月16日 (2012.11.16)		弁理士 渡辺 敬介
(31) 優先権主張番号	特願2011-111719 (P2011-111719)	(74) 代理人	100110870
(32) 優先日	平成23年5月18日 (2011.5.18)		弁理士 山口 芳広
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	榎本 茜
早期審査対象出願			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	板橋 仁
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

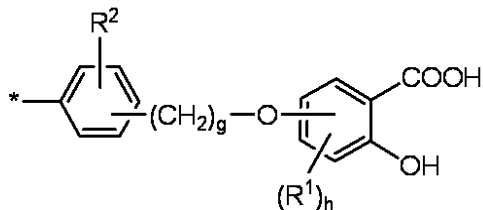
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、着色剤及び荷電制御剤を含有するトナー粒子を有するトナーであり、該荷電制御剤が下記式(1)で示される構造aを有する重合体Aであり、且つ、該重合体Aの重量平均分子量(Mw)が1000以上100000以下であることを特徴とするトナー。

【化1】

式(1)



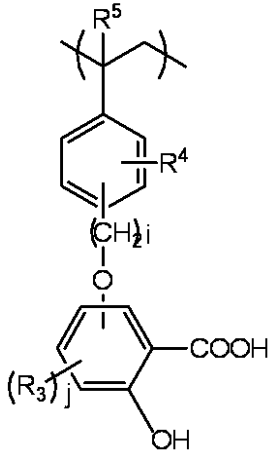
(式中、R¹は、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシル基を表し、
R²は、水素原子を表し、
gは、1以上3以下の整数を表し、hは0以上3以下の整数を表し、hが2または3の場合、R¹はそれぞれ独立して選択でき、
*は重合体Aにおける結合部位である。)

【請求項 2】

前記構造 a が式 (2) で表される部分構造で、前記重合体 A 中に含まれることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【化 2】

式 (2)



10

(式中、R³は、炭素数 1 以上 18 以下のアルキル基、または、炭素数 1 以上 18 以下のアルコキシル基を表し、

R⁴は、水素原子を表し、

R⁵は水素原子またはメチル基を表し、

i は、1 以上 3 以下の整数を表し、j は、0 以上 3 以下の整数を表し、j が 2 または 3 の場合、R³はそれぞれ独立して選択できる。)

20

【請求項 3】

前記重合体 A 中の構造 a の含有量が 10 μmol/g 以上 1500 μmol/g 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

トナー中の前記構造 a の含有量 x が 0.10 μmol/g 以上 200 μmol/g 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のトナー。

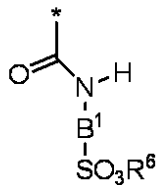
【請求項 5】

前記荷電制御剤として、式 (3) で表わされる構造 b を有する重合体 B を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のトナー。

30

【化 3】

式 (3)



(式中、B¹は置換基を有していてもよい炭素数 1 または 2 のアルキレン構造、もしくは、置換基を有していてもよい芳香族環を表し、

R⁶は、水素原子、または、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基を表し、

該アルキレン構造における置換基としては、ヒドロキシル基、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、炭素数 6 または 12 のアリール基、または、炭素数 1 以上 12 以下のアルコキシル基であり、該芳香族環における置換基としては、ヒドロキシル基、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、または、炭素数 1 以上 12 以下のアルコキシル基である。)

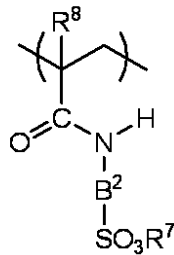
40

【請求項 6】

前記構造 b が式 (4) で示される部分構造で、重合体 B に含まれることを特徴とする請求項 5 に記載のトナー。

【化4】

式(4)



(式中、B²は置換基を有していてもよい炭素数1または2のアルキレン構造、もしくは、置換基を有していてもよい芳香族環を表し、

R⁷は、水素原子、または、炭素数1以上12以下のアルキル基を表し、

R⁸は、水素原子、またはメチル基を表し、

該アルキレン構造における置換基としては、ヒドロキシル基、炭素数1以上12以下のアルキル基、炭素数6または12のアリール基、または、炭素数1以上12以下のアルコキシル基であり、該芳香族環における置換基としては、ヒドロキシル基、炭素数1以上12以下のアルキル基、または、炭素数1以上12以下のアルコキシル基である。)

【請求項7】

前記トナー中の硫黄含有量が0.10 μmol/g以上であり、トナー中の構造aの含有量x(μmol/g)及び構造bの含有量y(μmol/g)におけるモル比x/yが0.10以上50以下であることを特徴とする請求項5に記載のトナー。

【請求項8】

前記トナーが、前記着色剤、離型剤及び前記荷電制御剤を含有する組成物を水系媒体中で造粒して得られることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

トナーの摩擦帯電特性を改良するための検討が盛んに行われている。特に、環境への配慮や、より安定した帯電性の要求、製造コスト等の理由から、近年になって荷電制御機能を有する樹脂(荷電制御樹脂)をトナー原材料として用いるという提案が行われている。例えば、サリチル酸構造を含有する樹脂を荷電制御樹脂として用いたトナーが提案されている(特許文献1)。この方法によれば、サリチル酸の昇華性を改善しつつ、良好な帯電特性を有するトナーが得られる。

【0003】

近年、より低温で定着できるトナーの要求が高まっており、低温で溶融するトナーの開発が進められている。一方で、地球温暖化の影響で、より高温高湿下での保管耐性の向上も求められている。このような状況の中、前述の荷電制御樹脂は、特に低温で溶融するトナーの使用時に高温高湿下での吸湿軟化の影響を受けやすく、流動性が低下することが課題であり、改善の余地があった。そのため、昇華性と良好な帯電特性を保持しつつ、さらに、高温高湿下での吸湿軟化を抑制し得るトナーの開発が求められている。

【0004】

また、接触一成分現像システムなどでプロセススピードを速めた場合において、帯電性能(特に初期の帯電の立ち上がり性能)が不十分であることが明らかとなった。この現象に対して、トナーには、短い時間で十分な帯電量まで立ち上がる帯電の迅速さが求められ

10

20

30

40

50

ており、これを達成し得るトナーが求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第2694572号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

以上述べたように、これまで報告されているサリチル酸構造を含有する樹脂を荷電制御樹脂として用いたトナーは、高温高湿下では吸湿軟化が進み、流動性が悪化する。また、初期の摩擦帯電の立ち上がり性能が不十分であり、十分な摩擦帯電量に速やかに到達することは困難であった。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討の結果、本発明のトナーにより前記課題が解決されることを見出し、本発明に至った。

【0008】

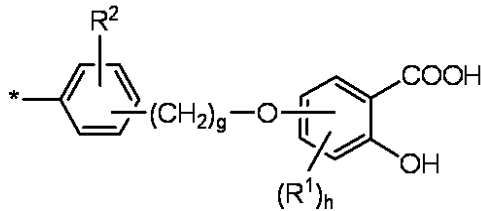
即ち、本発明は、結着樹脂、着色剤及び荷電制御剤を含有するトナー粒子を有するトナーである。ここで、該荷電制御剤が下記式(1)で示される構造aを有する重合体Aであり、且つ、該重合体Aの重量平均分子量(Mw)が1000以上100000以下であることを特徴とするトナーである。

20

【0009】

【化1】

式(1)



30

(式中、 R^1 は、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシル基を表し、 R^2 は、水素原子を表し、 g は、1以上3以下の整数を表し、 h は、0以上3以下の整数を表し、 h が2または3の場合、 R^1 はそれぞれ独立して選択でき、*は重合体Aにおける結合部位である。)

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、短い時間で十分な帯電量まで立ち上がる、良好な摩擦帯電特性を有し、また、高温高湿下で保管した場合でも流動性の低下を抑制できるトナーを提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明における帯電量の測定装置である。

【図2】本発明における帯電量分布の評価基準である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】

本発明者らは、トナー用荷電制御剤として、下記式(1)で示される構造aを有する重

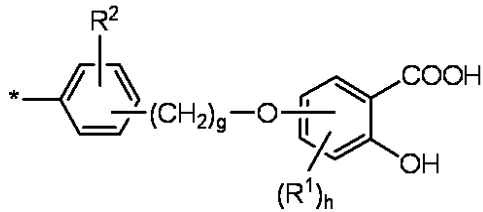
50

合体 A を用いることによって、高温高湿下で保管した場合でもトナーの流動性の低下を抑制し得ることを見出した。

【 0 0 1 4 】

【 化 2 】

式 (1)



10

(式中、 R^1 は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、炭素数 1 以上 18 以下のアルキル基、または、炭素数 1 以上 18 以下のアルコキシル基を表し、
 R^2 は、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数 1 以上 18 以下のアルキル基、または、炭素数 1 以上 18 以下のアルコキシル基を表し、
 g は、1 以上 3 以下の整数を表し、 h は、0 以上 3 以下の整数を表し、 h が 2 または 3 の場合、 R^1 はそれぞれ独立して選択でき、
 $*$ は重合体 A における結合部位である。)

【 0 0 1 5 】

R^1 及び R^2 におけるアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基などが挙げられ、アルコキシル基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。

20

【 0 0 1 6 】

重合体 A は、構造 a を有し、構造 a が $*$ 部で連結した重合体である。この重合体 A を荷電制御剤として用いたトナーは、従来のサリチル酸構造を有した樹脂を使用した場合と比較して、高温高湿下で保管した場合でもトナーの流動性の低下を抑制し得る。構造 a は、主鎖との連結部とサリチル酸構造部位との間にベンジルオキシ部位を介しているのが特徴であり、構造的に柔軟性に富む。これが、電荷の授受がより有利となる分子配置を取り易くする効果を生み、従来のサリチル酸構造を有した樹脂等と比較すると、飽和帯電量の増加に繋がるものと考えられる。これにより、所望の飽和帯電量を得るための必要量を削減

30

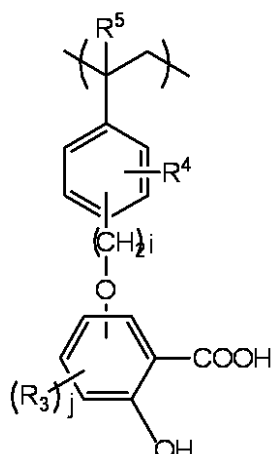
【 0 0 1 7 】

重合体 A の主鎖構造としては、構造 a が $*$ 部で連結できる構造であれば特に制限はない。例えば、ビニル系重合体、ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体、ポリウレタン系重合体、ポリエーテル系重合体などが挙げられる。また、これらが 2 種以上組み合わせさせたハイブリッド型の重合体も挙げられる。ここに挙げた中でも、製造容易性、コストメリット、バインダー樹脂との親和性を考慮すると、ポリエステル系重合体、または、ビニル系重合体であることが好ましい。より好ましくは、構造 a を、下記式 (2) で示される部分構造として有するビニル系重合体である。

40

【 0 0 1 8 】

【化3】
式(2)



10

(式中、R³は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシル基を表し、

R⁴は、水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシル基を表し、

R⁵は、水素原子またはメチル基を表し、

20

iは、1以上3以下の整数を表し、jは0以上3以下の整数を表し、jが2または3の場合、R³はそれぞれ独立して選択できる。)

【0019】

R³, R⁴における、アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基などが挙げられ、アルコキシル基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。このように、重合体Aがビニル系重合体であることにより、ビニル系樹脂を主成分とするトナー粒子中では、相溶されやすくなる。相溶化により、より最適な分子配置をとることが可能となり、重合体Aの帯電能がより効果的に発揮される。水系媒体中でトナーを製造する場合は、さらに効果を発揮し、極性の高い重合体A成分のトナー粒子表層への配置がスムーズに進行するため、粒度分布が良化する。

30

【0020】

重合体Aの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により算出した重量平均分子量が1000以上100000以下である。重合体Aの重量平均分子量を1000以上とすることで、高温高湿下での染み出しが抑制され、良好な流動性が確保できる。また、重量平均分子量を100000以下とすることで、トナーの定着性が良好で、かつ、トナー粒子間での偏在を抑制できるためシャープな帯電量分布となる。重量平均分子量を上記範囲とするためには、重合体Aを製造する際の試薬量、反応温度、溶媒濃度などの条件を変えることにより制御可能である。また、GPCにより分取することによって、所望の分子量の重合体Aを得ることができる。

40

【0021】

さらに、重合体A中の構造aの含有量は、10μmol/g以上1500μmol/g以下であることが好ましい。重合体A中の構造aの含有量が10μmol/g以上とすることで、良好な摩擦帯電性が発揮される。また、1500μmol/g以下であることで、構造aの持つ吸湿性の影響をより小さく抑えることができるため、良好な流動性が発揮される。重合体A中の構造aの含有量は、重合体Aを合成する際の仕込み比や、反応温度等の反応条件で調節することが可能である。

【0022】

本発明の重合体Aの製造方法としては特に限定されず、公知の手法により製造することができる。ビニル系重合体の場合には、例えば、一例として、式(1)で示される構造を

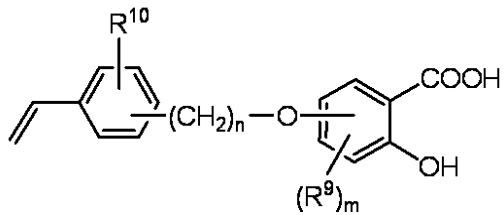
50

有する構造 a を含有する重合性単量体（式（5））と、ビニル系単量体とを重合開始剤を用いて共重合させる方法である。

【0023】

【化4】

式（5）



10

（式中、R⁹は、ヒドロキシシル基、カルボキシシル基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシシル基を表し、R¹⁰は、水素原子、ヒドロキシシル基、炭素数1以上18以下のアルキル基、または、炭素数1以上18以下のアルコキシシル基を表し、R¹¹は、水素原子またはメチル基を表し、mは、1以上3以下の整数を表し、nは、0以上3以下の整数を表し、nが2または3の場合、R⁹はそれぞれ独立して選択できる。）

【0024】

構造 a を含有する重合性単量体の具体例を表1に示す。

20

【0025】

【表 1】

重合性単量体	構造式	R9	R10	R11	m	n
		H, OH, COOH, 炭素数1乃至18のアルキル基またはアルコキシル基	H, OH, COOH, 炭素数1乃至18のアルキル基またはアルコキシル基	Hまたはメチル基	1乃至3	1乃至3
M-1		H	H	H	1	1
M-2		3-Me	H	H	1	1
M-3		3-tert-Butyl	H	H	1	1
M-4		3-iso-Octyl	H	H	1	1
M-5		3-MeO	H	H	1	1
M-6		H	3-OH	H	1	1
M-7		H	2-Me	H	1	1
M-8		H	H	H	1	1
M-9		H	H	H	1	1
M-10		3-iso-Propyl	2-tert-Butyl	H	1	1
M-11		H	2-MeO	H	3	1

【0026】

また、構造 a を含有する重合性単量体 A と共重合させるビニル系単量体としては、特に制限されない。具体的には、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、-メチルスチレンの如きスチレン及びその誘導體；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル酸；アクリル酸-n-ブチル、ア

10

20

30

40

50

クリル酸 - 2 - エチルヘキシルの如きアクリル酸エステル類；前記アクリル酸エステル類のアクリルをメタクリルに変えたメタクリル酸エステル類；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アミノエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトンの如きビニルケトン類；N - ビニルピロールの如きN - ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。なお、ビニル系単量体は、必要に応じて2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0027】

上記した重合性単量体成分を共重合させる際に用いることのできる重合開始剤としては、過氧化物系重合開始剤、アゾ系重合開始剤など様々なものを使用できる。使用できる過氧化物系重合開始剤としては、有機系としては、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシケタール、ケトンパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、ジアシルパーオキサイドが挙げられる。無機系としては、過硫酸塩、過酸化水素などが挙げられる。具体的には、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシピバレート、t - ブチルパーオキシイソブチレート、t - ヘキシルパーオキシアセテート、t - ヘキシルパーオキシピバレート、t - ヘキシルパーオキシイソブチレート、t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシ2 - エチルヘキシルモノカーボネートなどのパーオキシエステル；ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド；ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート；1, 1 - ジ - t - ヘキシルパーオキシシクロヘキサンなどのパーオキシケタール；ジ - t - ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド；その他としてt - ブチルパーオキシアリルモノカーボネート等が挙げられる。また、使用できるアゾ系重合開始剤としては、2, 2' - アゾビス - (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、1, 1' - アゾビス(シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス - 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル - 2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロピオネート)等が例示される。

【0028】

なお、必要に応じてこれら重合開始剤を2種以上同時に用いることもできる。この際使用される重合開始剤の使用量は、重合性単量体100質量部に対し0.100質量部以上20.0質量部以下であることが好ましい。また、その重合法としては、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、分散重合、沈殿重合、塊状重合等いずれの方法を用いることも可能であり、特に限定するものではない。

【0029】

一方、本発明の構造aを含有する重合体Aがポリエステル樹脂である場合には、種々の公知の製造方法が利用可能である。例えば、

i) ポリエステル構造に含まれるカルボキシル基やヒドロキシル基の反応残基を利用して、有機反応により、式(1)で示される構造aに変換する方法；

ii) 式(1)で示される構造aを置換基として有する多価アルコールまたは多価カルボン酸を用いてポリエステルを作製する方法；

iii) 多価アルコールまたは多価カルボン酸に、式(1)で示される構造aを置換基として導入させやすい官能基をあらかじめ導入しておく方法；

等が挙げられる。

【0030】

また、重合体Aがハイブリッド樹脂である場合には、

iv) 式(1)で示される構造aを置換基として含有するポリエステル樹脂をビニル単量体によりハイブリッド化する方法；

v) ビニル単量体としてアクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基を有するものを用いて重合した後に、そのカルボキシル基を有機反応により、式(1)で示される構造に変

10

20

30

40

50

換する方法；

v i) 式(1)で示される構造 a を有するビニル単量体を用いてポリエステル樹脂をハイブリッド化する方法；

等が挙げられる。

【0031】

ポリエステル樹脂をビニル単量体によってハイブリッド化する方法としては公知の方法が利用可能であり、i v)の方法として有効である。具体的には過酸化物系の開始剤によりポリエステルのビニル変性を行う方法、不飽和基を有するポリエステル樹脂をグラフト変性してハイブリッド樹脂を作製する方法等が挙げられる。

【0032】

またはv)の具体的方法としては、式(1)で示される構造 a を導入する場合、樹脂中に存在するカルボキシル基を式(1)の*部にアミノ基を導入した化合物を用いてアミド化する方法等を挙げることができる。

【0033】

また、v i)の具体的方法としては、使用可能なビニル単量体としては、前述の式(5)で示される重合性単量体を用いることができる。

【0034】

本発明において、重合体の重量平均分子量の調整方法としては公知の方法が使用可能である。具体的には、ポリエステル樹脂の場合には、酸成分とアルコール成分の仕込み比や重合時間を調整することにより任意に調整可能である。またハイブリッド樹脂においてはポリエステル成分の分子量調整に加えて、ビニル変性ユニットの分子量の調整によっても重合体の重量平均分子量の調整が可能となる。具体的には、ビニル変性の反応工程においてラジカル開始剤量や重合温度等を調整することにより任意に調整可能である。本発明でポリエステル樹脂のハイブリッド化に用いることのできるビニル単量体としては、前述したビニル系単量体を用いることができる。

【0035】

重合体 A 中の構造 a の含有量は、後述の方法により求めることができる。まず、重合体 A を後述の方法により滴定することにより、重合体 A の水酸基価を求め、重合体 A が有する構造 a に由来する水酸基の量を算出する。そして、これを基に重合体 A 中の構造 a の含有量 (mmol/g) を算出する。なお、重合体 A が構造 a 以外の部位に水酸基を有している場合は、重合体 A を作製する際に構造 a を付加反応させる直前の化合物 (例えばポリエステル樹脂) の水酸基価をあらかじめ測定しておく。構造 a の付加量は、付加反応後の重合体 A の水酸基価との差で算出することができる。

【0036】

本発明のトナーは、トナー中の構造 a の含有量 x が $0.10 \mu\text{mol/g}$ 以上 $200 \mu\text{mol/g}$ 以下であることが好ましい。トナー中の構造 a の含有量 x が上記の範囲内であると、十分な帯電量を得られるようになることに加え、吸湿を抑制することができるため、良好な流動性が確保できる。トナー中の構造 a の含有量 x は、トナー作製時の重合体 A の仕込み量や重合体 A 中の構造 a の含有量等を調節して制御可能である。なお、後述のトナー中の構造 a の含有量 x はトナー作製時の構造 a を含む化合物の仕込み量により算出する。

【0037】

さらに、本発明者らは、荷電制御剤として、重合体 A と共に構造 b (下記式(3))を有する重合体 B を含有させることが、飽和帯電量の増加と、帯電立ち上がり性能の向上に有効であることを見出した。

【0038】

10

20

30

40

【化5】

式(3)



(式中、B¹は置換基を有していてもよい炭素数1または2のアルキレン構造、もしくは、置換基を有していてもよい芳香族環を表し、R⁶は、水素原子、または、炭素数1以上12以下のアルキル基を表し、該アルキレン構造における置換基としては、ヒドロキシル基、炭素数1以上12以下のアルキル基、炭素数6または12のアリール基、または、炭素数1以上12以下のアルコキシル基であり、該芳香族環における置換基としては、ヒドロキシル基、炭素数1以上12以下のアルキル基、または、炭素数1以上12以下のアルコキシル基である。)

10

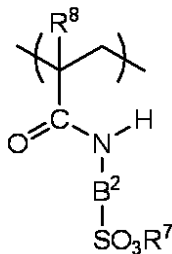
【0039】

上記式(3)で表わされる構造bは、下記式(4)で表わされる部分構造として該重合体Bに含まれることが好ましい。

【0040】

【化6】

式(4)



20

(式中、B²は、置換基を有していてもよい炭素数1または2のアルキレン構造、もしくは、置換基を有していてもよい芳香族環を表し、

30

R⁷は、水素原子、または、炭素数1以上12以下のアルキル基を表し、

R⁸は、水素原子、またはメチル基を表し、

該アルキレン構造における置換基としては、ヒドロキシル基、炭素数1以上12以下のアルキル基、炭素数6または12のアリール基、または、炭素数1以上12以下のアルコキシル基であり、該芳香族環における置換基としては、ヒドロキシル基、炭素数1以上12以下のアルキル基、または、炭素数1以上12以下のアルコキシル基である。)

【0041】

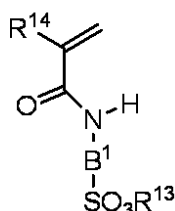
重合体Bの製造方法は特に限定されないが、前述した重合体Aと同様の製造方法により製造することができる。重合体Bがビニル系重合体の場合は、式(6)に示すビニル単量体が好適に用いられる。

40

【0042】

【化7】

式(6)



50

(式中、 B^1 は、置換基を有していてもよい炭素数1または2のアルキレン構造、又は、置換基を有していてもよい芳香族環を表し、

R^{13} は、水素原子、または、炭素数1以上12以下のアルキル基を表し、

R^{14} は、水素原子、またはメチル基を表し、

該アルキレン構造における置換基としては、ヒドロキシル基、炭素数1以上12以下のアルキル基、炭素数6または12のアリール基、または、炭素数1以上12以下のアルコキシル基であり、該芳香族環における置換基としては、ヒドロキシル基、炭素数1以上12以下のアルキル基、または、炭素数1以上12以下のアルコキシル基である。)

【0043】

構造bを含有する重合体単量体の具体例としては、以下のものを挙げることができる。
2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミドベンゼンスルホン酸、2-メタクリルアミドベンゼンスルホン酸、3-アクリルアミドベンゼンスルホン酸、3-メタクリルアミドベンゼンスルホン酸、4-アクリルアミドベンゼンスルホン酸、4-メタクリルアミドベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-5-メチルベンゼンスルホン酸、2-メタクリルアミド-5-メチルベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-5-メトキシベンゼンスルホン酸、2-メタクリルアミド-5-メトキシベンゼンスルホン酸、及びそれらの炭素数1以上12以下のアルキルエステルが例示される。スルホン酸構造、メチルエステル又はエチルエステルであることが好ましく、より好ましくは、スルホン酸構造又はメチルエステルである。

【0044】

また、重合体Bがポリエステル樹脂である場合も重合体Aと同様の製造法を用いることができる。ポリエステル樹脂をビニル単量体によってハイブリッド化する方法としては公知の方法が利用可能であり、重合体Aの製造方法例で述べたiv)の方法として有効である。具体的には過酸化合物系の開始剤によりポリエステルのビニル変性を行う方法、不飽和基を有するポリエステル樹脂をグラフト変性してハイブリッド樹脂を作製する方法等が挙げられる。

【0045】

またはv)の具体的方法としては、式(3)で示される構造bを導入する場合、樹脂中に存在するカルボキシル基を式(3)の*部にアミノ基を導入した化合物を用いてアミド化する方法等を挙げることができる。

【0046】

また、vi)の具体的方法としては、使用可能なビニル単量体としては、前述の式(6)で示される重合性単量体を用いることができる。

【0047】

本発明において、重合体の重量平均分子量の調整方法としては公知の方法が使用可能である。具体的にはポリエステル樹脂においては酸成分とアルコール成分の仕込み比や重合時間により任意に調整可能である。またハイブリッド樹脂においてはポリエステル成分の分子量調整に加えてビニル変性ユニットの分子量の調整も可能となる。具体的には、ビニル変性の反応工程においてラジカル開始剤量や重合温度等により任意に調整可能である。本発明でポリエステル樹脂のハイブリッド化に用いることのできるビニル単量体としては、前述したビニル系単量体を用いることができる。

【0048】

重合体A及び重合体Bがトナーバインダー中に共存することにより、トナーの帯電の立ち上がりや帯電安定性が良好になり、帯電量分布がシャープになる。その理由は明らかではないが、本発明者らは以下の様に考えている。構造b中のスルホン酸基による発電機構とアミド基による電荷蓄積機能により、帯電速度が高まり、トナーの帯電の立ち上がりが良好となる。一方、構造aに含まれるサリチル酸構造により、構造bにて蓄えられた過剰な電荷が、トナーバインダー中に散逸し、トナーが過剰に帯電することが抑制されるものと考えている。この作用により、トナー粒子ごとに帯電する機会のバラツキがあったとしても、トナー全体の帯電量分布が均一になり易く、帯電立ち上がりも良好となるものと

10

20

30

40

50

考えられる。

【0049】

重合体Bは、トナー中に硫黄含有量が $0.10 \mu\text{mol/g}$ 以上となるよう含有され、トナー中に含有する構造aの含有量 x ($\mu\text{mol/g}$)及び構造bの含有量 y ($\mu\text{mol/g}$)におけるモル比 x/y が 0.10 以上 50 以下であることが好ましい。トナー中の硫黄含有量が $0.10 \mu\text{mol/g}$ 以上となると、より十分な帯電量が得られるようになる。また、 x/y が上記の範囲であれば、帯電の立ち上がりがより速くなり効果的である。トナー中の硫黄含有量を $0.10 \mu\text{mol/g}$ 以上とするためには、トナー製造時の重合体Bの添加量で制御することができる。また、 x/y を上記範囲にするためには、トナー製造時の重合体Aと重合体Bの添加量を調節したり、重合体Aや重合体Bにおける構造aの含有量 x や構造bの含有量 y を調整することで制御可能である。

10

【0050】

本発明において、トナー粒子中の硫黄含有量と構造bの含有量 y は、以下の様にして算出する。重合体Bの元素分析によって、重合体B 1g 中に存在する構造bに由来するS元素の量を算出し、該S元素の量を 32.06 (Sの原子量)で割ることにより、重合体B 1g あたりの構造Bの含有量 ($\mu\text{mol/g}$)を算出する。そして、水酸基価から算出した構造aの含有量 ($\mu\text{mol/g}$)とから構造aと構造bのモル比 a/b を求めることができる。

【0051】

重合体A及び重合体Bの添加量としては、結着樹脂 100.0 質量部に対して、 0.0100 質量部以上 50.0 質量部以下である。より好ましくは、 0.0100 質量部以上 30.0 質量部以下である。

20

【0052】

本発明のトナーにおいて使用される結着樹脂としては特に制限はない。例えば以下のようなものを例示することができる。スチレン樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、スチレン-メタクリル系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエチレン-酢酸ビニル系樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリブタジエン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリブチラル樹脂、ポリエステル樹脂、また、それらの樹脂を任意に結合させたハイブリッド樹脂。中でも以下のものがトナー特性の上で望ましく用いられる。スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、スチレン-メタクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル樹脂又はスチレン-メタクリル樹脂とポリエステル樹脂とを結合させたハイブリッド樹脂。

30

【0053】

前記ポリエステル樹脂としては、多価アルコールとカルボン酸、若しくはカルボン酸無水物、カルボン酸エステルを原料モノマーとして通常製造されるポリエステル樹脂を使用することができる。具体的には、前述したポリエステル樹脂と同様の多価アルコール成分、多価カルボン酸成分が利用可能である。それらの中でも、特に、以下に挙げる成分を縮重合したポリエステル樹脂が好ましい。ジオール成分としてはビスフェノール誘導体。酸成分としては、二価以上のカルボン酸又はその酸無水物、例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸の如き低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分。

40

【0054】

本発明のトナーは、磁性トナーとして用いることも可能であり、その場合には、以下に挙げられる磁性体が用いられる。マグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如き酸化鉄、または他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe、Co、Niの如き金属、あるいは、これらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Ca、Mn、Se、Tiのような金属との合金、およびこれらの混合物。四三酸化鉄 (Fe_3O_4)、三二酸化鉄 (Fe_2O_3)、酸化鉄亜鉛 (ZnFe_2O_4)、酸化鉄銅 (CuFe_2O_4)、酸化鉄ネオジウム (NdFe_2O_3)、酸化鉄バリウム ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)、酸化鉄マグネシウム (MgFe_2O_4)、酸化鉄マンガン (MnFe_2O_4)。上述した磁性材料を単独で或いは

50

2種類以上を組合せて使用する。特に好適な磁性材料は、四三酸化鉄又は - 三二酸化鉄の微粉末である。

【0055】

これらの磁性体は、平均粒径が0.1 μm以上2 μm以下であることが好ましく、0.1 μm以上0.3 μm以下であることがさらに好ましい。795.8 kA/m (10 kエルステッド) 印加での磁気特性は、抗磁力(Hc)が1.6 kA/m以上12 kA/m以下(20エルステッド以上150エルステッド以下)、飽和磁化(M_s)が5 Am²/kg以上200 Am²/kg以下である。好ましくは50 Am²/kg以上100 Am²/kg以下である。残留磁化(M_r)は、2 Am²/kg以上20 Am²/kg以下のものが好ましい。

10

【0056】

結着樹脂100質量部に対して、磁性体10.0質量部以上200質量部以下、好ましくは20.0質量部以上150質量部以下使用するのが良い。

【0057】

一方、非磁性トナーとして用いる場合の着色剤としては、従来から知られている種々の染料や顔料等、公知の着色剤を用いることができる。

【0058】

マゼンタ用着色顔料としては、C.I.ピグメントレッド3、5、17、22、23、38、41、112、122、123、146、149、178、179、190、202、C.I.ピグメントバイオレット19、23が挙げられる。かかる顔料を単独で使用しても、染料と顔料を併用しても良い。

20

【0059】

シアン用着色顔料としては、C.I.ピグメントブルー15、15:1、15:3又はフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1以上5個以下置換した銅フタロシアニン顔料が挙げられる。

【0060】

イエロー用着色顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1、3、12、13、14、17、55、74、83、93、94、95、97、98、109、110、154、155、166、180、185が挙げられる。

【0061】

黒色着色剤としては、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、チタンブラック及び上記に示すイエロー/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できる。

30

【0062】

本発明のトナーは、離型剤を含有しても良い。離型剤としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；脂肪族炭化水素系ワックスのブロック共重合体；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス；及び脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部又は全部を脱酸化したもの、ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；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挙げられる。

40

【0063】

離型剤の分子量分布としては、メインピークが分子量400以上2400以下の領域にあることが好ましく、430以上2000以下の領域にあることがより好ましい。これによって、トナーに好ましい熱特性を付与することができる。離型剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対して総量で2.50質量部以上40.0質量部以下であることが好ましく、3.00質量部以上15.0質量部以下であることがより好ましい。

【0064】

50

トナー粒子を作製する手段としては、混練粉碎法、懸濁重合法、溶解懸濁法、乳化凝集法を挙げることができる。中でも、水系媒体中でトナー粒子を作製する、懸濁重合法、溶解懸濁法、乳化凝集法であることが好ましい。さらに好ましくは、懸濁重合によりトナー粒子を作製する方法により製造したトナーである。その理由としては、水系媒体中で造粒させる工程（造粒工程）において、重合体 A または / 及び重合体 B を効果的にトナー粒子表面に局在させることが可能となり、均一な帯電性と、良好な粒度分布がより効果的に発揮されるためである。

【 0 0 6 5 】

懸濁重合法によるトナー粒子の製造方法においては、まず、結着樹脂を構成する重合性単量体中に着色剤を攪拌機等によって均一に溶解混合または分散させる。特に着色剤が顔料である場合には、分散機により処理し顔料分散ペーストとすることが好ましい。これを重合性単量体及び重合開始剤、荷電制御剤として、重合体 A 及び / または重合体 B、更にワックスや必要に応じた他の添加剤とともに、攪拌機等によって均一に溶解混合または分散させ、重合性単量体組成物を作製する。なお、重合体 A 及び / または重合体 B は顔料ペーストの作製時に混合させておいてもよい。こうして得られた重合性単量体組成物を、分散安定化剤を含有する分散媒体（好ましくは水系媒体）中に添加し、攪拌装置として高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用してトナー粒子径まで微分散させる（造粒工程）。そして、造粒工程において微分散された重合性単量体組成物を光や熱により重合反応させ（重合工程）、トナー粒子を得ることができる。

【 0 0 6 6 】

有機媒体に顔料を分散させる方法としては公知の方法を用いることができる。例えば、有機媒体中に必要に応じて樹脂、顔料分散剤を溶かし込み、攪拌しながら顔料粉末を徐々に加え十分に溶媒になじませる。さらにボールミル、ペイントシェーカー、ディゾルパー、アトライター、サンドミル、ハイスピードミル等の分散機により機械的剪断力を加えることで顔料を安定に微分散、すなわち均一な微粒子状に分散することができる。

【 0 0 6 7 】

懸濁重合法において好適に用いることができる重合性単量体としては、前述のビニル系単量体を同様に用いることができる。

【 0 0 6 8 】

懸濁重合法によるトナー粒子の製造方法において、用いることのできる分散媒体としては、結着樹脂、有機媒体、重合性単量体、重合体 A および重合体 B などの分散媒体に対する溶解性から決められるものであるが、水系のものが好ましい。水系の分散媒体として使用できるものは、例えば水；メチルアルコール、エチルアルコール、変性エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert - ブチルアルコール、sec - ブチルアルコール、等のアルコール類；メチルセロソルブ、セロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテルアルコール類が挙げられ、その他にも水溶性のものとして、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類；エチルエーテル、エチレングリコール等のエーテル類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の酸類等から選ばれるが、水またはアルコール類であることが特に好ましい。またこれらの溶媒を2種類以上混合して用いることもできる。分散媒体に対する液状混合物又は重合性単量体組成物の濃度は、分散媒体に対して1質量%以上80質量%以下であることが好ましく、より好ましくは10質量%以上65質量%以下である。

【 0 0 6 9 】

水系の分散媒体を使用する場合に用いることのできる分散安定化剤としては、公知のものが使用可能である。具体例には、無機化合物として、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機化合物

10

20

30

40

50

として、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン等を水相に分散させて使用できる。分散安定化剤の濃度は液状混合物又は重合性単量体組成物 100 質量部に対して 0.2 質量部以上 20.0 質量部以下が好ましい。

【0070】

懸濁重合法によるトナー粒子の製造に用いる重合開始剤としては、前述のものを用いることができる。

【0071】

また、懸濁重合法によるトナー粒子の製造において、公知の架橋剤を添加してもよい。好ましい添加量としては、重合性単量体 100 質量部に対し 0 質量部以上 15.0 質量部以下である。

【0072】

溶解懸濁法においては、重合体 A または / 及び重合体 B を他の必要成分とともに有機溶媒中に溶解または分散させ、水系媒体中で懸濁造粒した後、液滴に含まれる有機溶媒を除去することによりトナー粒子を作製することができる。

【0073】

乳化凝集法では、重合体 A または / 及び重合体 B を転相乳化などの方法により水系媒体中に微分散させ、他の必要成分の微粒子と混合し、水系媒体中でそれらのゼータ電位の制御によりトナー粒径に凝集させトナー粒子を生成することができる。

【0074】

トナー粒子は、外添剤として流動性向上剤が添加されていても良い。流動性向上剤としては、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；湿式製法によるシリカ微粉末、乾式製法によるシリカ微粉末の如きシリカ微粉末、それらシリカ微粉末をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイルの如き処理剤により表面処理を施した処理シリカ微粉末；酸化チタン微粉末；アルミナ微粉末、処理酸化チタン微粉末、処理酸化アルミナ微粉末が挙げられる。流動性向上剤は、窒素吸着による BET 法で測定した比表面積が $30.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $50.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが良好な結果を与える。トナー粒子 100 質量部に対して流動性向上剤の添加量は、トナー粒子 100 質量部に対して、0.010 質量部以上 8.0 質量部以下が好ましく、より好ましくは 0.10 質量部以上 4.0 質量部以下である。

【0075】

トナーは、より微小な潜像ドットを忠実に現像するために、重量平均粒径 (D_4) が $3.0 \mu\text{m}$ 以上 $15.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $4.0 \mu\text{m}$ 以上 $12.0 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、個数平均粒子径 (D_1) に対する重量平均粒子径 (D_4) の比 (D_4/D_1) が 1.40 未満であることが好ましい。

【0076】

本発明のトナーは、磁性キャリアと混合して、二成分系現像剤として用いることも可能である。磁性キャリアとしては、表面酸化又は未酸化の鉄、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子及びフェライトを微粒子化したものが使用できる。

【0077】

現像スリーブに交流バイアスを印加する現像法においては、磁性キャリアコアの表面を樹脂で被覆した被覆キャリアを用いることが好ましい。被覆方法としては、樹脂の如き被覆材を溶剤中に溶解若しくは懸濁させて調製した塗布液を磁性キャリアコア表面に付着させる方法、磁性キャリアコアと被覆材とを粉体で混合する方法が用いられる。

【0078】

磁性キャリアコアの被覆材としては、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂が挙げられる。これらは単独或いは複数で用いる。上記被覆材料の処理量は、キャリアコア

10

20

30

40

50

粒子に対し0.10質量%以上30質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.50質量%以上20質量%以下である。磁性キャリアの平均粒径は、体積基準の50%粒径(D50)で、10.0 μ m以上100 μ m以下であることが好ましく、20.0 μ m以上70.0 μ m以下であることがさらに好ましい。二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は、現像剤中のトナー濃度として2.0質量%以上15質量%以下であることが好ましく、より好ましくは4.0質量%以上13質量%以下である。

【0079】

以下に、各物性の測定方法を示す。

【0080】

<樹脂の分子量>

重合体A及び重合体Bの分子量及び分子量分布はゲルパーミュエーションクロマトグラフィ(GPC)によって、ポリスチレン換算で算出される。スルホン酸基を有する重合体Bは、カラム溶出速度がスルホン酸基の量にも依存してしまうため、正確な分子量及び分子量分布を測定したことはない。そのため、予めスルホン酸基をキャッピングした試料を用意する必要がある。キャッピングにはメチルエステル化が好ましく、市販のメチルエステル化剤が使用できる。具体的には、トリメチルシリルジアゾメタンで処理する方法が挙げられる。

【0081】

GPCによる分子量の測定は、以下の様に行う。上記樹脂をTHF(テトラヒドロフラン)に加え、室温で24時間静置した溶液を、ポア径が0.2 μ mの耐溶剤性メンブランフィルター「マイシヨリディスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液とし、以下の条件で測定する。尚、サンプル調製は、樹脂の濃度が0.8質量%になるようにTHFの量を調整する。なお、樹脂がTHFに溶解しにくい場合には、DMFなどの塩基性溶媒を用いることも可能である。

装置：HLC8120 GPC(検出器：RI)(東ソー社製)

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

溶離液：テトラヒドロフラン(THF)

流速：1.0ml/min

オープン温度：40.0

試料注入量：0.10ml

【0082】

試料の分子量の算出にあたっては、以下に列挙する標準ポリスチレン樹脂カラムを用いて作成した分子量校正曲線を使用する。具体的には、東ソ-社製の商品名「TSKスタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」である。

【0083】

<組成分析>

重合体A及び重合体Bの構造決定には、以下の測定装置を用いることができる。

{FT-IRスペクトル}

Thermo Fisher Scientific Co.製 AVATAR360 FT-IR

{¹H-NMR、¹³C-NMR}

日本電子製FT-NMR JNM-EX400(使用溶媒 重クロロホルム)

【0084】

<樹脂の酸価の測定方法>

酸価は試料1gに含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのmg数である。本発明における酸価は、JIS K 0070-1992に準じて測定されるが、具体的には、以下の手順に従って測定する。

【 0 0 8 5 】

0.1モル/l水酸化カリウムエチルアルコール溶液(キシダ化学社製)を用いて滴定を行う。前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクターは、電位差滴定装置(京都電子工業株式会社製 電位差滴定測定装置AT-510)を用いて求めることができる。0.100モル/l塩酸100mlを250mlトルビーカーに取り、前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液の量から求める。前記0.100モル/l塩酸は、JIS K 8001-1998に準じて作成されたものを用いる。

【 0 0 8 6 】

下記に酸価測定の際の測定条件を示す。

滴定装置：電位差滴定装置AT-510(京都電子工業株式会社製)
 電極：複合ガラス電極ダブルジャンクション型(京都電子工業株式会社製)
 滴定装置用制御ソフトウェア：AT-WIN
 滴定解析ソフト：Tview
 滴定時における滴定パラメータ並びに制御パラメータは下記のように行う。
 滴定パラメータ
 滴定モード：ブランク滴定
 滴定様式：全量滴定
 最大滴定量：20ml
 滴定前の待ち時間：30秒
 滴定方向：自動
 制御パラメータ
 終点判断電位：30dE
 終点判断電位値：50dE/dmL
 終点検出判断：設定しない
 制御速度モード：標準
 ゲイン：1
 データ採取電位：4mV
 データ採取滴定量：0.1ml

【 0 0 8 7 】

本試験；

測定サンプル0.100gを250mlのトルビーカーに精秤し、トルエン/エタノール(3:1)の混合溶液150mlを加え、1時間かけて溶解する。前記電位差滴定装置を用い、前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液を用いて滴定する。

【 0 0 8 8 】

空試験；

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

【 0 0 8 9 】

得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

$$A = [(C - B) \times f \times 5.611] / S$$

(式中、A：酸価(mg KOH/g)、B：空試験の水酸化カリウムエチルアルコール溶液の添加量(ml)、C：本試験の水酸化カリウムエチルアルコール溶液の添加量(ml)、f：水酸化カリウム溶液のファクター、S：試料(g)である。)

【 0 0 9 0 】

<樹脂の水酸基価の測定方法>

水酸基価とは、試料1gをアセチル化するとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数である。本発明における水酸基価はJIS K 0070-1992に準じて測定されるが、具体的には、以下の手順に従って測定する。

【 0 0 9 1 】

特級無水酢酸 25.0 g をメスフラスコ 100 ml に入れ、ピリジンを加えて全量を 100 ml にし、十分に振りまぜてアセチル化試薬を得る。得られたアセチル化試薬は、湿気、炭酸ガス等に触れないように、褐色びんにて保存する。

【0092】

1.0 mol/l 水酸化カリウムエチルアルコール溶液（キシダ化学社製）を用いて滴定を行う。前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクターは、電位差滴定装置（京都電子株式会社製 電位差滴定測定装置 AT-510）を用いて求めることができる。1.00 mol/l 塩酸 100 ml を 250 ml トールビーカーに取り、前記水酸化カリウム溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液の量から求める。前記 1.00 mol/l 塩酸は、JIS K 8001-1998 に準じて作成されたものを用いる。

10

【0093】

下記に水酸基価測定の際の測定条件を示す。

滴定装置：電位差滴定装置 AT-510（京都電子工業株式会社製）

電極：複合ガラス電極ダブルジャンクション型（京都電子工業株式会社製）

滴定装置用制御ソフトウェア：AT-WIN

滴定解析ソフト：Tview

滴定時における滴定パラメーター並びに制御パラメーターは下記のように行う。

滴定パラメーター

滴定モード：ブランク滴定

20

滴定様式：全量滴定

最大滴定量：80 ml

滴定前の待ち時間：30 秒

滴定方向：自動

制御パラメーター

終点判断電位：30 dE

終点判断電位値：50 dE / dml

終点検出判断：設定しない

制御速度モード：標準

ゲイン：1

30

データ採取電位：4 mV

データ採取滴定量：0.5 ml

【0094】

粉碎した測定サンプル 2.00 g を 200 ml 丸底フラスコに精秤し、これに前記のアセチル化試薬 5.00 ml を、ホールピペットを用いて正確に加える。この際、試料がアセチル化試薬に溶解しにくいときは、特級トルエンを少量加えて溶解する。

【0095】

フラスコの口に小さな漏斗をのせ、97 のグリセリン浴中にフラスコ底部 1 cm を浸して加熱する。このときフラスコの首の温度が浴の熱を受けて上昇するのを防ぐため、丸い穴をあけた厚紙をフラスコの首の付根にかぶせることが好ましい。

40

【0096】

1 時間後、グリセリン浴からフラスコを取り出して放冷する。放冷後、漏斗から水 1.00 ml を加えて振り動かして無水酢酸を加水分解する。さらに完全に加水分解するため、再びフラスコをグリセリン浴中で 10 分間加熱する。放冷後、エチルアルコール 5.00 ml で漏斗およびフラスコの壁を洗う。

【0097】

得られたサンプルを 250 ml のトールビーカーに移し、トルエン/エタノール（3：1）の混合溶液 100 ml を加え、1 時間かけて溶解する。前記電位差滴定装置を用い、前記水酸化カリウムエチルアルコール溶液を用いて滴定する。

【0098】

50

(B) 空試験

試料を用いない以外は、上記操作と同様の滴定を行う。

【0099】

(3) 得られた結果を下記式に代入して、水酸基価を算出する。

$$A = [\{ (B - C) \times 28.05 \times f \} / S] + D$$

【0100】

ここで、A：水酸基価 (mg KOH / g)、B：空試験の水酸化カリウムエチルアルコール溶液の添加量 (ml)、C：本試験の水酸化カリウムエチルアルコール溶液の添加量 (ml)、f：水酸化カリウム溶液のファクター、S：試料 (g)、D：樹脂の酸価 (mg KOH / g) である。

10

【0101】

< 重合体 B 中の S 量測定方法 >

重合体 B 中の構造 B のモル数は樹脂中の硫黄元素のモル数に相当する。よって、下記のように樹脂中の硫黄元素量を測定することにより構造 B の定量を行う。

【0102】

< 樹脂中の硫黄元素量の定量 >

樹脂に含有する硫黄元素量の定量方法を以下に述べる。具体的には、樹脂を自動試料燃焼装置 (装置名：イオンクロマトグラフ用前処理装置 AQF - 100 型、株式会社ダイアインツルメンツ製) に導入し、樹脂を燃焼ガス化し、そのガスを吸収液に吸収させる。次に、イオンクロマトグラフィー (装置名：イオンクロマトグラフ ICS 2000、カラム：IONPAC AS 17、日本ダイオネクス株式会社製) により、樹脂中あるいはトナー粒子中の硫黄元素量 (ppm) を測定する。得られた値を硫黄原子量 (32.06) で割ることにより硫黄原子のモル数 ($\mu\text{mol} / \text{g}$) を算出する。

20

【0103】

< トナーの重量平均粒径 (D4)、個数平均粒径 (D1) の測定方法 >

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

30

【0104】

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が 1 質量% となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製) が使用できる。

【0105】

尚、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行う。前記専用ソフトの「標準測定方法 (SOM) を変更」画面において、コントロールモードの総カウント数を 50000 粒子に設定し、測定回数を 1 回、Kd 値は「標準粒子 10.0 μm 」(ベックマン・コールター社製) を用いて得られた値を設定する。「閾値 / ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを 1600 μA に、ゲインを 2 に、電解液を ISOTON II に設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。前記専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定」画面において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを 256 粒径ピンに、粒径範囲を 2 μm から 60 μm までに設定する。

40

【0106】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3 専用のガラス製 250 ml 丸底ビーカーに前記電解水溶液 200 ml を入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回

50

りて24回転/秒にて行う。そして、専用ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100ml平底ビーカーに前記電解水溶液30mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を0.3ml加える。

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電氣的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora150」(日科機バイオス社製)を準備する。超音波分散器の水槽内に3.3lのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを2ml添加する。

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

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

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

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

【実施例】

【0107】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、「部」は「質量部」を意味する。

【0108】

<ビニル単量体1aの合成例>

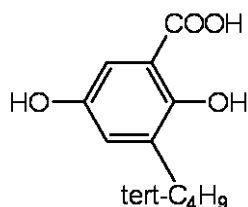
(工程1)

2,5-ジヒドロキシ安息香酸100gと80%硫酸1441gとを50に加熱混合した。この分散液にtert-ブチルアルコール144gを加えて50で30分間攪拌した。その後、この分散液にtert-ブチルアルコール144gを加え30分間攪拌する操作を3回行った。反応液を室温まで冷却し、氷水1kgにゆっくり注いだ。析出物を濾過、水洗し、その後、ヘキサン洗浄した。この析出物をメタノール200mlに溶解させ、水3.6Lに再沈殿させた。濾過後、80にて乾燥することで下記式(7)に示すサリチル酸中間体74.9gを得た。

【0109】

【化8】

式(7)



【0110】

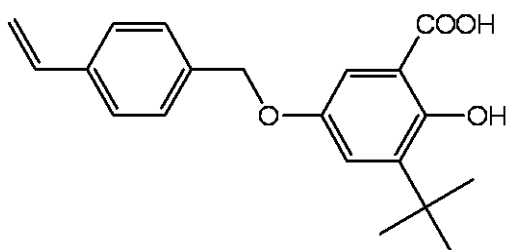
(工程2)

得られたサリチル酸中間体 25.0 g をメタノール 150 mL に溶解させ、炭酸カリウム 36.9 g を加えて 65 に加熱した。この反応液に 4 - (クロロメチル) スチレン 18.7 g とメタノール 100 mL の混合液を滴下し、65 にて 3 時間反応させた。反応液を冷却後、濾過し、濾液を濃縮して粗生成物を得た。粗生成物を pH = 2 の水 1.5 L に分散させ、酢酸エチルを加えて抽出した。その後、水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下、酢酸エチルを留去して析出物を得た。析出物をヘキサン洗浄後、トルエンと酢酸エチルにて再結晶することで精製し、下記式 (8) に示すビニル単量体 1 a を 20.1 g 得た。

【0111】

【化9】

式 (8)



【0112】

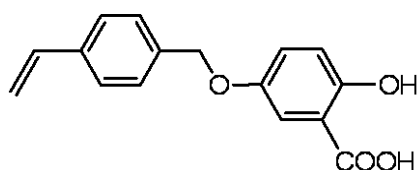
< ビニル単量体 1 b の合成例 >

2,5-ジヒドロキシ安息香酸 100.0 g をメタノール 2 L に溶解させ、炭酸カリウム 88.3 g を加えて 67 に加熱した。この反応液に 4 - (クロロメチル) スチレン 102.0 g を 22 分間かけて滴下し、67 で 12 時間撹拌した。反応液を冷却後、メタノールを減圧留去し、ヘキサンで洗浄した。残渣をメタノールに溶解させ水に滴下し、再沈澱させ、析出物をろ過した。この再沈澱操作を 2 回繰り返す、残渣を 80 で乾燥させ、下記式 (9) のビニル単量体 1 b を得た。

【0113】

【化10】

式 (9)



【0114】

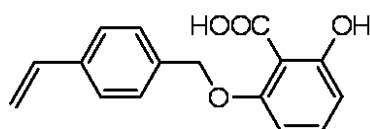
< ビニル単量体 1 c の合成例 >

式 (7) のサリチル酸中間体を 2,6-ジヒドロキシ安息香酸 18 g に変更する以外は、ビニル単量体 1 a の合成 (工程 2) と同じ方法で、下記式 (10) のビニル単量体 1 c を得た。

【0115】

【化11】

式 (10)



【0116】

< ビニル単量体 1 d の合成 >

tert - ブチルアルコール 144 g を 2 - オクタノール 253 g に変更する以外は、

10

20

30

40

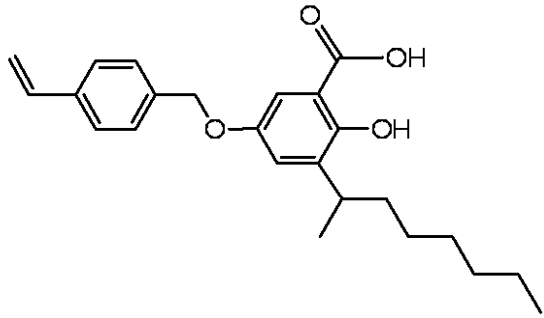
50

ビニル単量体 1 a の合成 (工程 1) と同じ方法で、サリチル酸中間体を得た。ここで得られるサリチル酸中間体 3.2 g を用いる以外は、ビニル単量体 1 a の合成 (工程 2) と同じ方法で、下記式 (11) のビニル単量体 1 d を得た。

【0117】

【化12】

式 (11)



10

【0118】

< ビニル単量体 1 e の合成 >

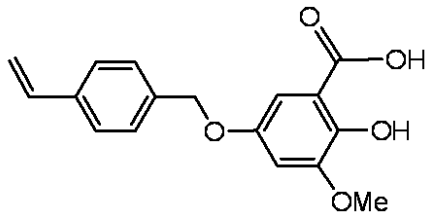
式 (7) のサリチル酸中間体を 2, 5 - ジヒドロキシ - 3 - メトキシ安息香酸 2.2 g に変更する以外は、ビニル単量体 1 a の合成 (工程 2) と同じ方法で、下記式 (12) のビニル単量体 1 e を得た。

20

【0119】

【化13】

式 (12)



30

【0120】

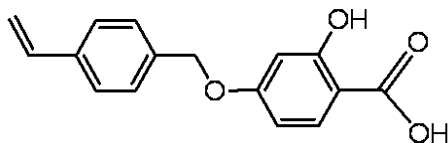
< ビニル単量体 1 f の合成 >

式 (7) のサリチル酸中間体を 2, 4 - ジヒドロキシ安息香酸 1.8 g に変更する以外は、ビニル単量体 1 a の合成 (工程 2) と同じ方法で、下記式 (13) のビニル単量体 1 f を得た。

【0121】

【化14】

式 (13)



40

【0122】

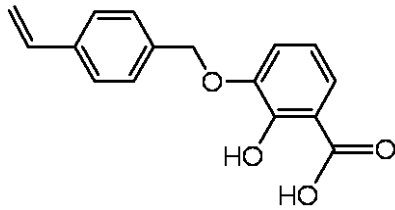
< ビニル単量体 1 h の合成 >

式 (7) のサリチル酸中間体を 2, 3 - ジヒドロキシ安息香酸 1.8 g に変更する以外は、ビニル単量体 1 a の合成 (工程 2) と同じ方法で、下記式 (14) のビニル単量体 1 h を得た。

【0123】

50

【化15】
式(14)



10

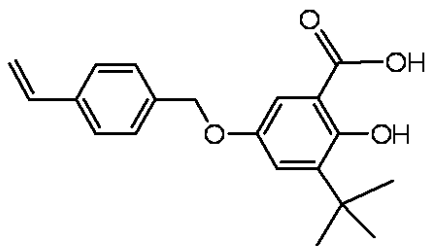
【0124】

<ビニル単量体1iの合成例>

4-(クロロメチル)スチレンをクロロメチルスチレン(AGCセイミケミカル社製、商品名「CMS-P」に変更する以外は、ビニル単量体1aと同じ方法で、下記式(15)のビニル単量体1iを得た。

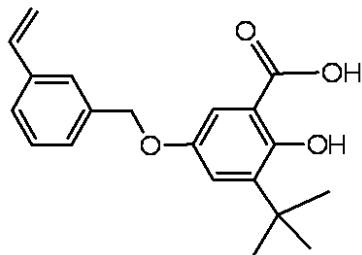
【0125】

【化16】
式(15)



20

混合物



30

【0126】

<重合体A-1の合成例>

式(8)に示すビニル単量体1a 9.91gとスチレン60.1gをトルエン42.0mlに溶解させ、1時間攪拌した後、110℃まで加熱した。この反応液に、tert-ブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート(日本油脂株式会社製、商品名パーブチルI)4.62gとトルエン42mlの混合液を滴下した。更に110℃にて4時間反応した。その後、冷却しメタノール1Lに滴下し、析出物を得た。得られた析出物をTHF120mlに溶解後、メタノール1.80Lに滴下し、白色析出物を析出させ、濾過し、減圧下90℃にて乾燥させることで、重合体A-1を57.6g得た。得られた重合体A-1の水酸基価を測定し、ビニル単量体1aに由来する成分の含有量を確認した。

40

【0127】

<重合体A-2の合成例>

重合体A-1の合成例において、トルエンの量を100mlに、tert-ブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネートを7.40gに変更する以外は同じ方法で合成し、重合体を合成した。得られた重合体をGPCで10フラクションに分取し、低分子量側が

50

ら2つ目と3つ目のフラクションを回収、濃縮乾燥することで重合体A-2を得た。重合体A-2の水酸基価を測定し、ビニル単量体1aに由来する成分の含有量を確認した。

【0128】

<重合体A-3の合成例>

重合体A-1の合成例において、トルエンの量を30.0mlに、tert-ブチルパーオキシソプロピルモノカルボネートを2.30gに変更する以外は重合体A-1と同じ方法で合成し、重合体A-3を合成した。重合体A-3の水酸基価を測定し、ビニル単量体1aに由来する成分の含有量を確認した。

【0129】

<重合体A-4の合成例>

重合体A-1の合成例において、ビニル単量体1aを42.4gに、スチレンを31.6gに変更する以外は、重合体A-1と同じ方法にて重合体A-4を合成した。水酸基価を測定し、ビニル単量体1aに由来する成分の含有量を確認した。

【0130】

<重合体A-5の合成例>

重合体A-1の合成例において、ビニル単量体1aを0.230gに、スチレンを73.8gに変更する以外は、重合体A-1と同じ方法にて重合体A-5を合成した。水酸基価を測定し、ビニル単量体1aに由来する成分の含有量を確認した。

【0131】

<重合体A-6の合成例>

重合体A-1の合成例において、ビニル単量体1aを0.350gに、スチレンを73.7gに変更する以外は、重合体A-1と同じ方法にて重合体A-6を合成した。水酸基価を測定し、ビニル単量体1aに由来する成分の含有量を確認した。

【0132】

<重合体A-7の合成例>

重合体A-1の合成例において、ビニル単量体1aを35.5gに、スチレンを38.5gに変更する以外は、重合体A-1と同じ方法にて重合体A-7を合成した。水酸基価を測定し、ビニル単量体に由来する1a成分の含有量を確認した。

【0133】

<重合体A-8の合成例>

重合体A-1の合成例において、ビニル単量体1aをビニル単量体1b 8.90gに、スチレンを65.1gに変更する以外は、重合体A-1と同じ方法にて重合体A-8を合成した。水酸基価を測定し、ビニル単量体1bに由来する成分の含有量を確認した。

【0134】

<重合体A-9の合成例>

重合体A-1の合成例において、ビニル単量体1aをビニル単量体1c 8.90gに、スチレンを65.1gに変更する以外は、重合体A-1と同じ方法にて重合体A-9を合成した。水酸基価を測定し、ビニル単量体1cに由来する成分の含有量を確認した。

【0135】

<重合体A-10の合成例>

重合体A-1の合成例において、反応液の組成を、ビニル単量体1aを8.70g、スチレンを57.0g、アクリル酸ブチルを8.30gに変更する以外は、重合体A-1と同じ方法にて重合体A-10を合成した。水酸基価を測定し、ビニル単量体1aに由来する成分の含有量を確認した。

【0136】

<重合体A-11の合成例>

式(7)のサリチル酸誘導体を2,5-ジヒドロキシ安息香酸に変更し、4-(クロロメチル)スチレンをp-アミノベンジルクロライドに変更した以外は、ビニル単量体1aの合成(工程2)と同じ方法で、下記式(16)で表わされる化合物を得た。

【0137】

10

20

30

40

50

次に、

・ビスフェノール A ・ プロピレンオキサイド 2 . 2 モル付加物	67 . 8 部
・テレフタル酸	22 . 2 部
・無水トリメリット酸	10 . 0 部
・酸化ジブチル錫	0 . 00500 部

を 4 つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー、及び窒素導入管を取り付け窒素雰囲気下、220 で 5 時間反応させ、ポリエステル樹脂 P - 1 を得た。

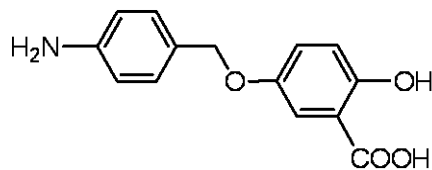
【0138】

反応容器に、得られたポリエステル樹脂 P - 1 を 85 . 0 部、下記式 (16) で表わされる化合物を 15 . 0 部入れ、冷却管、攪拌機、温度計を浸けた。ここにピリジン 270 部を加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 96 . 0 部を加え、120 で 6 時間攪拌する。反応終了後、エタノール 360 部に再沈殿して回収した。得られたポリマーを、1N 塩酸 140 部を用いて 2 回洗浄を行った後、水 140 部で 2 回洗浄を行い、減圧乾燥させることで重合体 A - 11 を得た。水酸基価を測定し、式 (16) に由来する成分の含有量を確認した。

【0139】

【化17】

式 (16)



【0140】

< 重合体 A - 12 の合成例 >

重合体 A - 1 の合成例において、スチレンの代わりにアクリル酸ブチルを 66 . 6 g に、ビニル単量体 1 a を 7 . 40 g に変更する以外は、重合体 A - 1 と同じ方法にて重合体 A - 12 を合成した。水酸基価を測定し、ビニル単量体 1 a に由来する成分の含有量を確認した。

【0141】

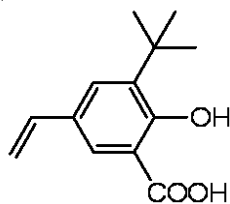
< 重合体 A - 13 の合成例 >

重合体 A - 1 の合成例において、ビニル単量体 1 a を下記式 (17) で表わされる化合物 7 . 40 g、スチレン 66 . 6 g に変更した以外は、重合体 A - 1 と同じ方法にて重合体 A - 15 を合成した。重合体 A - 15 の水酸基価を測定し、式 (17) に由来する成分の含有量を確認した。

【0142】

【化18】

式 (17)



【0143】

< 重合体 A - 14 の合成例 >

重合体 A - 1 の合成例において、ビニル単量体 1 a をビニル単量体 1 d 12 . 0 g に、スチレンを 62 . 0 g に変更する以外は、重合体 A - 1 と同じ方法にて重合体 A - 14 を合成した。水酸基価を測定し、ビニル単量体 1 d に由来する成分の含有量を確認した。

【 0 1 4 4 】

< 重合体 A - 1 5 の合成例 >

重合体 A - 1 の合成例において、ビニル単量体 1 a をビニル単量体 1 e 9.75 g に、スチレンを 64.2 g に変更する以外は、重合体 A - 1 と同じ方法にて重合体 A - 1 5 を合成した。水酸基価を測定し、ビニル単量体 1 e に由来する成分の含有量を確認した。

【 0 1 4 5 】

< 重合体 A - 1 6 の合成例 >

重合体 A - 1 の合成例において、ビニル単量体 1 a をビニル単量体 1 f 8.89 g に、スチレンを 65.1 g に変更する以外は、重合体 A - 1 と同じ方法にて重合体 A - 1 6 を合成した。水酸基価を測定し、ビニル単量体 1 f に由来する成分の含有量を確認した。

10

【 0 1 4 6 】

< 重合体 A - 1 7 の合成例 >

重合体 A - 1 の合成例において、ビニル単量体 1 a をビニル単量体 1 h 8.89 g に、スチレンを 65.1 g に変更する以外は、重合体 A - 1 と同じ方法にて重合体 A - 1 7 を合成した。水酸基価を測定し、ビニル単量体 1 h に由来する成分の含有量を確認した。

【 0 1 4 7 】

< 重合体 A - 1 8 の合成例 >

重合体 A - 1 の合成例において、ビニル単量体 1 a をビニル単量体 1 i に変更する以外は、重合体 A - 1 と同じ方法にて重合体 A - 1 8 を合成した。水酸基価を測定し、ビニル単量体 1 i に由来する成分の含有量を確認した。

20

【 0 1 4 8 】

< 重合体 B - 1 の合成例 >

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した反応容器にキシレン 200 部を仕込み、窒素気流下で還流した。

【 0 1 4 9 】

・ 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸	6.00 部	
・ スチレン	78.0 部	
・ 2 - エチルヘキシルアクリレート	16.0 部	
・ ジメチル - 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート)	5.00 部	30

上記の材料を混合し、前記反応容器に攪拌しながら滴下し 10 時間保持した。その後、蒸留を行って溶剤を留去し、減圧下 40 で乾燥し重合体 B - 1 を得た。得られた重合体 B - 1 は元素分析によって、硫黄原子を定量し、スルホン酸に由来したユニットの含有量を確認した。

【 0 1 5 0 】

< 重合体 B - 2 の合成例 >

下記材料を用いる以外は重合体 B - 1 と同様に重合体 B - 2 の合成を行い、重合体 B - 2 を得た。

・ 2 - アクリルアミド - 5 - メトキシベンゼンスルホン酸メチル	16.0 部	
・ スチレン	74.0 部	40
・ n - ブチルアクリレート	10.0 部	
・ ジメチル - 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート)	5.00 部	

【 0 1 5 1 】

得られた重合体 B - 2 は元素分析によって硫黄原子を定量し、スルホン酸に由来したユニットの含有量を確認した。

【 0 1 5 2 】

< 重合体 B - 3 の合成例 >

下記材料を用いる以外は重合体 B - 1 と同様に重合体 B - 3 の合成を行い、重合体 B - 3 を得た。

・ 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸メチル	12.0 部	50
-------------------------------------	--------	----

- ・ スチレン 72.0部
- ・ 2 - エチルヘキシルアクリレート 16.0部
- ・ ジメチル - 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) 5.00部

【 0 1 5 3 】

得られた重合体 B - 3 は元素分析によって硫黄原子を定量し、スルホン酸に由来したユニットの含有量を確認した。

【 0 1 5 4 】

< 重合体 B - 4 の合成例 >

下記材料を用いる以外は重合体 B - 1 と同様に重合体 B - 4 の合成を行い、重合体 B - 4 を得た。

- ・ 2 - アクリルアミド - 5 - メトキシベンゼンスルホン酸 8.00部
- ・ スチレン 76.0部
- ・ 2 - エチルヘキシルアクリレート 16.0部
- ・ ジメチル - 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) 5.00部

【 0 1 5 5 】

得られた重合体 B - 4 は元素分析によって硫黄原子を定量し、スルホン酸に由来したユニットの含有量を確認した。

【 0 1 5 6 】

< 重合体 B - 5 の合成例 >

下記材料を用いる以外は重合体 B - 1 と同様に重合体 B - 5 の合成を行い、重合体 B - 5 を得た。

- ・ 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 6.00部
- ・ スチレン 78.0部
- ・ 2 - エチルヘキシルアクリレート 16.0部
- ・ ジメチル - 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) 5.00部

【 0 1 5 7 】

得られた重合体 B - 5 は元素分析によって硫黄原子を定量し、スルホン酸に由来したユニットの含有量を確認した。

【 0 1 5 8 】

< 重合体 B - 6 の合成例 >

ポリエステル樹脂 P - 2 の作製 :

- ・ ビスフェノール A ・ プロピレンオキサイド 2 . 2 モル付加物 69.0部
- ・ テレフタル酸 28.0部
- ・ フマル酸 3.00部
- ・ 酸化ジブチル錫 0.00500部

を4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー、及び窒素導入管を取りつけ窒素雰囲気下、220 で5時間反応させ、ポリエステル樹脂 P - 2 を得た。

【 0 1 5 9 】

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した反応容器にキシレン200部を仕込み、窒素気流下で還流した。そこへ先に作製した樹脂 P - 2 を70部投入し、溶解させた。

【 0 1 6 0 】

- ・ 2 - アクリルアミド - 5 - メトキシベンゼンスルホン酸メチル 15.0部
- ・ スチレン 15.0部
- ・ ジメチル - 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) 1.50部

次に、上記の材料を混合し、前記反応容器に攪拌しながら滴下し10時間保持した。その後、蒸留を行って溶剤を留去し、減圧下40 で乾燥し重合体 B - 6 を得た。

【 0 1 6 1 】

得られた重合体 B - 6 は元素分析によって硫黄原子を定量し、スルホン酸に由来したユニットの含有量を確認した。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 2 】

以上に作製した重合体の物性を表 2 に示す。

【 0 1 6 3 】

【表 2】

	構造 A を有する重合体					構造 B を有する重合体		
	主骨格	構造 A に係 る重合性単 量体	構造 A 由来 の水酸基価 (mgKOH/g)	構造 A の 含有量 x (μ mol/g)	重量平均 分子量 Mw	重合体中 の S 量 (質量%)	構造 B の 含有量 y (μ mol/g)	重量平均 分子量 Mw
重合体 A-1	ビニル系樹脂	1a	23.28	415.0	65900	-	-	-
重合体 A-2	ビニル系樹脂	1a	22.38	398.9	1100	-	-	-
重合体 A-3	ビニル系樹脂	1a	22.61	403.0	97300	-	-	-
重合体 A-4	ビニル系樹脂	1a	96.49	1720.0	54200	-	-	-
重合体 A-5	ビニル系樹脂	1a	0.49	8.7	15700	-	-	-
重合体 A-6	ビニル系樹脂	1a	0.72	13.0	17800	-	-	-
重合体 A-7	ビニル系樹脂	1a	79.10	1410.0	66900	-	-	-
重合体 A-8	ビニル系樹脂	1b	23.11	411.9	36800	-	-	-
重合体 A-9	ビニル系樹脂	1c	40.78	726.9	52700	-	-	-
重合体 A-10	ビニル系樹脂	1a	22.66	403.9	9700	-	-	-
重合体 A-11	ホリエチル樹脂	式(16)	27.21	485.0	11000	-	-	-
重合体 A-12	ビニル系樹脂	1a	19.30	344.0	23500	-	-	-
重合体 A-13	ビニル系樹脂	式(17)	23.11	411.9	17300	-	-	-
重合体 A-14	ビニル系樹脂	1d	22.57	402.3	68200	-	-	-
重合体 A-15	ビニル系樹脂	1e	23.63	421.2	74100	-	-	-
重合体 A-16	ビニル系樹脂	1f	24.19	431.2	52300	-	-	-
重合体 A-17	ビニル系樹脂	1h	24.44	435.7	69600	-	-	-
重合体 A-18	ビニル系樹脂	1i	23.12	412.1	58700	-	-	-
重合体 B-1	-	-	-	-	-	0.843	263	18500
重合体 B-2	-	-	-	-	-	1.73	539	12300
重合体 B-3	-	-	-	-	-	1.67	521	14900
重合体 B-4	-	-	-	-	-	0.930	290	19000
重合体 B-5	-	-	-	-	-	0.843	263	18500
重合体 B-6	-	-	-	-	-	1.61	502	9700

【 0 1 6 4 】

< 実施例 1 >

顔料分散ペーストの作製：

- ・ スチレン 5 8 . 5 部
- ・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 (C u フタロシアニン顔料) 9 . 7 5 部
- ・ 重合体 A - 1 1 . 1 3 部

上記材料を容器中でよくブレミックスした後に、それを 2 0 以下に保ったままビーズミルで 1 0 時間分散し、顔料分散ペーストを作製した。

【 0 1 6 5 】

トナー粒子の作製：

イオン交換水 1 2 0 0 部に 0 . 1 モル / l - N a ₃ P O ₄ 水溶液 3 5 0 部を投入し、6 0 に加温した後、クレアミックス (エム・テクニク社製) を用いて 1 1 , 0 0 0 r p m にて攪拌した。これに 1 . 0 0 モル / l - C a C l ₂ 水溶液 5 2 . 0 部を添加し、C a ₃ (P O ₄) ₂ を含む分散媒体を得た。

【 0 1 6 6 】

- ・ 上記顔料分散ペースト 4 6 . 1 部

10

20

30

40

50

- ・ スチレン 31.0部
- ・ n - ブチルアクリレート 30.0部
- ・ エステルワックス 10.0部
- (主成分 $C_{19}H_{39}COOC_{20}H_{41}$ 、最大吸熱ピーク温度 68.6)
- ・ 飽和ポリエステル樹脂 5.00部
- (テレフタル酸 - プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A 共重合体、酸価 10.0 mg KOH / g、Mw 16000)

上記の材料を 60 に加温し、十分に溶解・分散させるために 60 に保持したまま 1 時間攪拌し、単量体混合物とした。さらに 60 に保持しながら、重合開始剤として 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 10.0 部を加えて溶解し、単量体組成物を調製した。

【0167】

上記分散媒体に、上記単量体組成物を投入した。60 で、窒素雰囲気とし、クレアミックスを用いて 10000 rpm で 30 分間攪拌し、単量体組成物を造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ 75 で 5 時間反応させ、重合性単量体の重合を終了させた。室温まで冷却させた後、塩酸を加えて粒子表面の $Ca_3(PO_4)_2$ を溶解し、濾過・水洗・乾燥し、さらに分級して、トナー粒子 1 を得た。得られたトナー粒子の粒度分布は D4 / D1 を算出して評価した。

【0168】

トナーの作製：

得られたトナー粒子 1 の 100 部に対して、疎水性シリカ微粉体 1 部をヘンシェルミキサー (三井三池化工機 (株)) で混合・外添することで、トナー 1 を得た。疎水性シリカ微粉体は、ヘキサメチルジシラザンで表面を処理した後、シリコンオイルで処理した個数平均 1 次粒径 9 nm、BET 比表面積 180 m² / g のものである。

【0169】

得られたトナーの物性を表 3 に示す。

【0170】

<凝集度の測定>

トナー 1 と、トナー 1 を過酷放置したトナー (過酷放置トナー) の凝集度を測定した。

【0171】

測定装置としては、「パウダーテスター」(ホソカワミクロン社製)の振動台側面部分に、デジタル表示振動計「デジバイプロ MODEL 1332A」(昭和測器社製)を接続したものをを用いた。そして、パウダーテスターの振動台に下から、目開き 20 μm (635 メッシュ) の篩、目開き 38 μm (390 メッシュ) の篩、目開き 75 μm (200 メッシュ) の篩の順に重ねてセットした。測定は、23、60% Rh 環境下で、以下のようにして行った。

(1) デジタル表示式振動計の変位の値を 0.60 mm (peak - to - peak) になるように振動台の振動幅を予め調整した。

(2) トナー 5 g を最上段の目開き 75 μm の篩上に静かにのせた。

(3) 篩を 15 秒間振動させた後、各篩上に残ったトナーの質量を測定して、下式に基づき凝集度を算出した。

$$\begin{aligned} \text{凝集度 (\%)} = & \{ (\text{目開き } 75 \mu\text{m の篩上の試料質量 (g)} / 5 \text{ (g)}) \} \times 100 \\ & + \{ (\text{目開き } 38 \mu\text{m の篩上の試料質量 (g)} / 5 \text{ (g)}) \} \times 100 \times 0.6 \\ & + \{ (\text{目開き } 20 \mu\text{m の篩上の試料質量 (g)} / 5 \text{ (g)}) \} \times 100 \times 0.2 \end{aligned}$$

【0172】

<凝集度測定用試料調製>

i) トナー 1 の凝集度

実施例 1 で得られたトナー 1 を 100 ml のポリカップに 5.00 g 計りとり、23、60% Rh に設定した恒温槽に入れ 2 日間放置した。

ii) 過酷放置トナーの凝集度

10

20

30

40

50

実施例 1 で得られたトナー 1 を 100 ml のポリカップに 5.00 g 計りとり、40、95% Rh に設定した恒温槽に入れ、10 日間放置した。

【0173】

<流動性の評価>

過酷放置トナーの凝集度とトナー 1 の凝集度の差を求めて評価した。以下を基準として、ランク付けを行った。

A ランク：凝集度の差が 0 以上 5 % 未満

B ランク：凝集度の差が 5 以上 10 % 未満

C ランク：凝集度の差が 10 以上 15 % 未満

D ランク：凝集度の差が 15 以上 20 % 未満

E ランク：凝集度の差が 20 % 以上

10

【0174】

<トナー飽和帯電量の評価>

下記のように二成分現像剤を作製した。

【0175】

(キャリアの作製)

以下のように個数平均粒径 0.25 μm のマグネタイト粉と、個数平均粒径 0.60 μm のヘマタイト粉の親油化処理を行う。具体的には、4.0 質量% のシラン系カップリング剤 (3 - (2 - アミノエチルアミノプロピル) トリメトキシシラン) を混合し、容器内で、100 以上で高速混合攪拌を行った。

20

【0176】

・フェノール 10.0 部

・ホルムアルデヒド溶液 6.0 部

(ホルムアルデヒド 40%、メタノール 10%、水 50%)

・親油化処理したマグネタイト 63.0 部

・親油化処理したヘマタイト 21.0 部

上記材料と、28% アンモニア水 5 部、水 10 部をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら 30 分間で 85 まで昇温・保持し、3 時間重合反応させて硬化させた。その後、30 まで冷却し、更に水を添加し、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗した後、風乾する。次いで、これを減圧下 (5 mmHg 以下)、60 で乾燥して、磁性体が分散された状態の球状の磁性樹脂粒子を得た。

30

【0177】

コート樹脂として、メチルメタクリレートとパーフルオロアルキル基 (m = 7) を有するメチルメタクリレートの共重合体 (共重合比 8 : 1 重量平均分子量 45,000) を用いた。該コート樹脂 100 部に、粒径 290 nm のメラミン粒子を 10 部、比抵抗 1×10^{-2} ・cm で粒径 30 nm のカーボン粒子を 6 部加え、超音波分散機で 30 分間分散させた。更に、コート樹脂分がキャリアコアに対し、2.5 部となるようにメチルエチルケトン及びトルエンの混合溶媒コート溶液を作製した (溶液濃度 10 質量%)。

【0178】

このコート溶液を、剪断応力を連続して加えながら溶媒を 70 で揮発させて、磁性樹脂粒子表面への樹脂コートを行った。この樹脂コートされた磁性キャリア粒子を 100 で 2 時間攪拌しながら熱処理し、冷却、解砕した。その後、200 メッシュの篩で分級して個数平均粒子径 33 μm、真比重 3.53 g/cm³、見かけ比重 1.84 g/cm³、磁化の強さ 42 Am²/kg のキャリアを得た。

40

【0179】

トナー 1 と、得られたキャリアとを、トナー濃度 7.0 質量% になるよう混合し、二成分現像剤とした。得られた二成分現像剤を 50.0 g 計りとり、23、60% Rh の環境下で 2 日間放置した。その後、50 ml のポリ容器に入れ、振とう器 (YS-LD: (株) ヤヨイ製) で、1 秒間に 4 往復のスピードで 2 分間振とうを行い、図 1 の装置を用いて帯電量を測定した。これを飽和帯電量とした。

50

【0180】

< 帯電量立ち上がり特性の評価 >

前述の23、60%Rhの環境下で2日間放置した二成分現像剤を50.0g計りとり、50mlのポリ容器に入れた。これを1秒間に2往復のスピードで180回手で振とうを行い、図1の装置を用いて帯電量を測定した。180回振とう時の飽和帯電量に対する立ち上がり(%)を下記式により算出した。

立ち上がり(%) =

$$\{ 180 \text{ 回振とう時の帯電量 (mC / kg)} / \text{飽和帯電量 (mC / kg)} \} \times 100$$

【0181】

< トナー帯電量分布の評価 >

帯電量分布測定装置(ホソカワミクロン社製; 型式イースパートアナライザーEST-3)を用い、得られたq/d分布から、帯電量分布の広がり进行评估した。二成分現像剤270gを分取し、常温常湿環境(23/60%Rh)で2日間放置した。これをカラーレーザー複写機CLC5500(キヤノン社製)の現像器に仕込み、外部モーターを具備した空回転機にて、5分間の回転を行った時(初期)の二成分現像剤の帯電量分布を測定した。評価基準としては以下を基準とした。

Aランク: 図2(a)に示したように(+)側に帯電しているトナーが少なく、分布幅が狭い。

Bランク: 図2(b)に示したように分布幅が広い。

Cランク: 図2(c)のように分布幅が広く、(+)側に帯電しているトナー量も多い。

【0182】

得られた評価結果を表4に示す。

【0183】

< 実施例2 >

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー2を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

・スチレン	58.5部	
・C.I.ピグメントブルー15:3	9.75部	
・重合体A-2	1.13部	30

【0184】

< 実施例3 >

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー3を得た。得られるトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

・スチレン	58.5部	
・C.I.ピグメントブルー15:3	9.75部	
・重合体A-3	1.13部	

【0185】

< 実施例4 >

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを45.6部に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー4を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

・スチレン	58.5部	
・C.I.ピグメントブルー15:3	9.75部	
・重合体A-1	0.0375部	

【0186】

< 実施例5 >

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物

10

20

30

40

50

の作製に用いる顔料分散ペーストを45.6部に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー5を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

・スチレン 58.5部
 ・C.I.ピグメントブルー15:3 9.75部
 ・重合体A-1 0.113部

【0187】

<実施例6>

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを45.3部に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー6を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

・スチレン 58.5部
 ・C.I.ピグメントブルー15:3 9.75部
 ・重合体A-4 1.13部

【0188】

<実施例7>

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを45.15部に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー7を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

・スチレン 58.5部
 ・C.I.ピグメントブルー15:3 9.75部
 ・重合体A-5 1.88部

【0189】

<実施例8>

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを43.7部に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー8を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

・スチレン 58.5部
 ・C.I.ピグメントブルー15:3 9.75部
 ・重合体A-5 9.00部

【0190】

<実施例9>

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを45.0部に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー9を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

・スチレン 58.5部
 ・C.I.ピグメントブルー15:3 9.75部
 ・重合体A-6 2.25部

【0191】

<実施例10>

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを45.3部に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー10を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

・スチレン 58.5部
 ・C.I.ピグメントブルー15:3 9.75部

10

20

30

40

50

・重合体 A - 7 1 . 1 3 部

【 0 1 9 2 】

< 実施例 1 1 >

ポリエステル樹脂 P - 3 の作製 :

・ビスフェノール A ・ プロピレンオキサイド 2 . 2 モル付加物 1 2 0 0 部
 ・ビスフェノール A ・ エチレンオキサイド 2 . 2 モル付加物 4 7 5 部
 ・テレフタル酸 2 4 9 部
 ・無水トリメリット酸 1 9 2 部
 ・フマル酸 2 9 0 部
 ・酸化ジブチル錫 0 . 1 0 0 部

10

上記の材料をガラス製の 4 リットルの 4 ツ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー、及び窒素導入管を取り付けマントルヒーター内に置いた。窒素雰囲気下で、220 で 5 時間反応させ、ポリエステル樹脂 P - 3 を得た。

【 0 1 9 3 】

・ポリエステル樹脂 P - 3 1 0 0 部
 ・重合体 A - 1 0 . 6 0 0 部
 ・C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 5 . 0 0 部
 ・パラフィンワックス (H N P - 7 : 日本精織社製) 3 . 0 0 部

次に、上記トナー材料をヘンシェルミキサー (三井三池化工機 (株)) により十分予備混合を行った後、二軸式押出機で熔融混練し、冷却後、ハンマーミルを用いて粒径 1 ~ 2 m m 程度に粗粉碎した。次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに、得られた微粉碎物を多分割分級装置で分級することで、トナー粒子が得られた。

20

【 0 1 9 4 】

上記トナー粒子 1 0 0 部に対して、B E T 2 0 0 m² / g の疎水性シリカ微粉体 1 . 0 部をヘンシェルミキサーにより外添してトナー 1 1 を得た。得られたトナーの物性を表 3 に示す。また、得られたトナーの評価を実施例 1 と同様にして実施し、その結果を表 4 に示す。

【 0 1 9 5 】

< 実施例 1 2 >

実施例 1 1 の重合体 A - 1 を重合体 A - 7 (2 0 . 0 部) に変更した以外は実施例 1 1 と同様にトナーを作製し、トナー 1 2 を得た。得られたトナーの物性を表 3 に示す。また、得られたトナーの評価を実施例 1 と同様にして実施し、その結果を表 4 に示す。

30

【 0 1 9 6 】

< 実施例 1 3 >

実施例 1 1 の重合体 A - 1 を重合体 A - 7 (1 7 . 0 部) に変更した以外は実施例 1 1 と同様にトナーを作製し、トナー 1 3 を得た。得られたトナーの物性を表 3 に示す。また、得られたトナーの評価を実施例 1 と同様にして実施し、その結果を表 4 に示す。

【 0 1 9 7 】

< 実施例 1 4 >

トナー組成物混合液の作製 :

・ビスフェノール A プロピレンオキサイド付加物 / ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物 / テレフタル酸誘導体の共重合ポリエステル樹脂 (T g 6 2 、軟化点 1 0 2 、 M w 2 1 0 0 0) 1 0 0 部
 ・C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 5 . 0 0 部
 ・パラフィンワックス (融点 7 2 . 3) 8 . 0 0 部
 ・重合体 A - 1 1 . 2 0 部
 ・酢酸エチル 1 0 0 部

40

上記材料を容器中でよくプレミックスした後に、それを 2 0 以下に保ったままビーズミルで 6 時間分散し、トナー組成物混合液を作製した。

【 0 1 9 8 】

50

トナー粒子の作製：

イオン交換水 240 部に 0.100 モル/リットル - Na_3PO_4 水溶液 78.0 部を投入し、60 に加温した後、クレアミクス（エム・テック社製）を用いて 14,000 rpm にて攪拌した。これに 1.00 モル/リットル - CaCl_2 水溶液 12 部を添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む分散媒体を得た。さらに、カルボキシメチルセルロース（商品名：セロゲン BS-H、第一工業製薬（株）製）1.00 部を添加し 10 分間攪拌した。

【0199】

前記ホモキサナーの容器中で調製した上記分散媒体を 30 に調整し、攪拌している中に、30 に調整したトナー組成物混合液 180 部を投入し、1 分間攪拌した後停止してトナー組成物分散懸濁液を得た。得られたトナー組成物分散懸濁液を攪拌しながら 40 一定で、排気装置により懸濁液面上の気相を強制更新して、17 時間そのままに保ち溶媒を除去する。室温まで冷却させた後、塩酸を加えて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解し、濾過・水洗・乾燥および分級することによりトナー粒子を得た。得られたトナー粒子をトナーの製造例 1 と同様にして疎水性シリカ微粉体を外添し、トナー 14 を得た。

10

【0200】

このようにして得られたトナー 14 の物性を表 3 に示す。また、得られたトナーの評価を実施例 1 と同様にして実施し、その結果を表 4 に示す。

【0201】

< 実施例 15 >

実施例 1 の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを 45.3 部に変更する以外は実施例 1 と同様にトナーを作製し、トナー 15 を得た。得られたトナーの物性を表 3 に示す。また、得られたトナーの評価を実施例 1 と同様にして実施し、その結果を表 4 に示す。

20

- ・スチレン 58.5 部
- ・C.I.ピグメントブルー 15 : 3 9.75 部
- ・重合体 A - 8 1.13 部

【0202】

< 実施例 16 >

実施例 1 の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを 45.3 部に変更する以外は実施例 1 と同様にトナーを作製し、トナー 16 を得た。得られたトナーの物性を表 3 に示す。また、得られたトナーの評価を実施例 1 と同様にして実施し、その結果を表 4 に示す。

30

- ・スチレン 58.5 部
- ・C.I.ピグメントブルー 15 : 3 9.75 部
- ・重合体 A - 9 1.13 部

【0203】

< 実施例 17 >

実施例 1 の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを 45.3 部に変更する以外は実施例 1 と同様にトナーを作製し、トナー 17 を得た。得られたトナーの物性を表 3 に示す。また、得られたトナーの評価を実施例 1 と同様にして実施し、その結果を表 4 に示す。

40

- ・スチレン 58.5 部
- ・C.I.ピグメントブルー 15 : 3 9.75 部
- ・重合体 A - 10 1.13 部

【0204】

< 実施例 18 >

ポリエステル P - 4 の作製：

- ・ビスフェノール A ・プロピレンオキサイド 2.2 モル付加物 1200 部
- ・ビスフェノール A ・エチレンオキサイド 2.2 モル付加物 475 部

50

・テレフタル酸	250部	
・無水トリメリット酸	190部	
・フマル酸	300部	
・酸化ジブチル錫	0.100部	

をガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー、及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内に置いた。窒素雰囲気下で、220で5時間反応させ、ポリエステル樹脂P-4を得た。

【0205】

次に、

・ポリエステル樹脂P-4	100部	10
・重合体A-11	2.00部	
・C.I.ピグメントブルー15:3	5.00部	
・パラフィンワックス(HNP-7:日本精織社製)	3.00部	

上記トナー材料をヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株))により十分予備混合を行った後、二軸式押出機で熔融混練し、冷却後、ハンマーミルを用いて粒径1乃至2mm程度に粗粉碎した。次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに、得られた微粉碎物を多分割分級装置で分級してトナー粒子を得た。

【0206】

上記トナー樹脂粒子100部に対して、BET200m²/gの疎水性シリカ微粉体1.0部をヘンシェルミキサーにより外添してトナー18を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、実施例1と同様にしてトナーの評価を行い、得られた評価結果を表4に示す。

【0207】

<実施例19>

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを45.0部に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー19を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

・スチレン	58.5部	
・C.I.ピグメントブルー15:3	9.75部	30
・重合体A-12	1.13部	

【0208】

<実施例20>

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを45.0部に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー20を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

・スチレン	58.5部	
・C.I.ピグメントブルー15:3	9.75部	
・重合体A-1	1.13部	40
・重合体B-1	1.59部	

【0209】

<実施例21>

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを45.3部に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー21を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

・スチレン	58.5部	
・C.I.ピグメントブルー15:3	9.75部	
・重合体A-1	1.13部	50

- ・重合体 B - 1 0 . 0 4 5 0 部
- 【 0 2 1 0 】
- < 実施例 2 2 >
- 実施例 1 の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを 4 5 . 1 5 部に変更する以外は実施例 1 と同様にトナーを作製し、トナー 2 2 を得た。得られたトナーの物性を表 3 に示す。また、得られたトナーの評価を実施例 1 と同様に実施し、その結果を表 4 に示す。
- ・スチレン 5 8 . 5 部
- ・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 9 . 7 5 部
- ・重合体 A - 1 1 . 5 0 部 10
- ・重合体 B - 1 0 . 1 2 部
- 【 0 2 1 1 】
- < 実施例 2 3 >
- 実施例 1 の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを 4 5 . 0 部に変更する以外は実施例 1 と同様にトナーを作製し、トナー 2 3 を得た。得られたトナーの物性を表 3 に示す。また、得られたトナーの評価を実施例 1 と同様に実施し、その結果を表 4 に示す。
- ・スチレン 5 8 . 5 部
- ・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 9 . 7 5 部
- ・重合体 A - 1 1 . 1 3 部 20
- ・重合体 B - 2 1 . 5 0 部
- 【 0 2 1 2 】
- < 実施例 2 4 >
- 実施例 1 の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを 4 5 . 0 部に変更する以外は実施例 1 と同様にトナーを作製し、トナー 2 4 を得た。得られたトナーの物性を表 3 に示す。また、得られたトナーの評価を実施例 1 と同様に実施し、その結果を表 4 に示す。
- ・スチレン 5 8 . 5 部
- ・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 9 . 7 5 部
- ・重合体 A - 1 1 . 1 3 部 30
- ・重合体 B - 3 1 . 5 0 部
- 【 0 2 1 3 】
- < 実施例 2 5 >
- 実施例 2 4 の重合体 B - 3 を重合体 B - 4 に変更する以外は実施例 2 4 と同様にトナーを作製し、トナー 2 5 を得た。得られたトナーの物性を表 3 に示す。また、得られたトナーの評価を実施例 1 と同様に実施し、その結果を表 4 に示す。
- 【 0 2 1 4 】
- < 実施例 2 6 >
- 実施例 2 4 の重合体 B - 3 を重合体 B - 5 に変更する以外は実施例 2 4 と同様にトナーを作製し、トナー 2 6 を得た。得られたトナーの物性を表 3 に示す。また、得られたトナーの評価を実施例 1 と同様に実施し、その結果を表 4 に示す。
- 【 0 2 1 5 】
- < 実施例 2 7 >
- 実施例 2 4 の重合体 B - 3 を重合体 B - 6 に変更する以外は実施例 2 4 と同様にトナーを作製し、トナー 2 7 を得た。得られたトナーの物性を表 3 に示す。また、得られたトナーの評価を実施例 1 と同様に実施し、その結果を表 4 に示す。
- 【 0 2 1 6 】
- < 実施例 2 8 >
- 実施例 1 の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを 4 4 . 9 部に変更する以外は実施例 1 と同様にトナー 50

を作製し、トナー 28 を得た。得られたトナーの物性を表 3 に示す。また、得られたトナーの評価を実施例 1 と同様にして実施し、その結果を表 4 に示す。

・スチレン	58.5部
・C.I.ピグメントブルー 15 : 3	9.75部
・重合体 A - 1	0.300部
・重合体 B - 2	3.00部

【0217】

<実施例 29>

実施例 1 の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを 44.9 部に変更する以外は実施例 1 と同様にトナー

10

・スチレン	58.5部
・C.I.ピグメントブルー 15 : 3	9.75部
・重合体 A - 1	0.150部
・重合体 B - 2	3.00部

【0218】

<実施例 30>

実施例 1 の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを 45.0 部に変更する以外は実施例 1 と同様にトナー

20

・スチレン	58.5部
・C.I.ピグメントブルー 15 : 3	9.75部
・重合体 A - 1	2.25部
・重合体 B - 1	0.0450部

【0219】

<実施例 31>

実施例 1 の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを 45.0 部に変更する以外は実施例 1 と同様にトナー

30

【0220】

顔料分散ペースト：

・スチレン	58.5部
・C.I.ピグメントブルー 15 : 3	9.75部
・重合体 A - 1	2.70部
・重合体 B - 1	0.0450部

【0221】

<実施例 32>

実施例 1 の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを 59.9 部に変更する以外は実施例 1 と同様にトナー

40

・スチレン	67.5部
・カーボンブラック	11.3部
・重合体 A - 1	1.13部

【0222】

<実施例 33>

実施例 1 の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物

50

の作製に用いる顔料分散ペーストを45.3部に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー33を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

- ・スチレン 58.5部
- ・キナクリドン(C.I.Pigment Violet 19) 9.75部
- ・重合体A-1 1.13部

【0223】

<実施例34>

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー34を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

10

- ・スチレン 58.5部
- ・C.I.ピグメントブルー15:3 9.75部
- ・重合体A-14 1.13部

【0224】

<実施例35>

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー35を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

- ・スチレン 58.5部
- ・C.I.ピグメントブルー15:3 9.75部
- ・重合体A-15 1.13部

20

【0225】

<実施例36>

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー36を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

- ・スチレン 58.5部
- ・C.I.ピグメントブルー15:3 9.75部
- ・重合体A-16 1.13部

30

【0226】

<実施例37>

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー37を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

- ・スチレン 58.5部
- ・C.I.ピグメントブルー15:3 9.75部
- ・重合体A-17 1.13部

【0227】

<実施例38>

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更する以外は実施例1と同様にトナーを作製し、トナー38を得た。得られたトナーの物性を表3に示す。また、得られたトナーの評価を実施例1と同様にして実施し、その結果を表4に示す。

40

- ・スチレン 58.5部
- ・C.I.ピグメントブルー15:3 9.75部
- ・重合体A-18 1.13部

【0228】

<比較例1>

実施例1の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを45.2部に変更する以外は実施例1と同様にトナー

50

を作製し、トナー 39 を得た。得られたトナーの物性を表 3 に示す。また、得られたトナーの評価を実施例 1 と同様にして実施し、その結果を表 4 に示す。

・スチレン	58.5 部
・C.I.ピグメントブルー 15 : 3	9.75 部
・重合体 B - 2	1.50 部

【0229】

<比較例 2 >

実施例 1 の顔料分散ペーストの作製に用いた材料を下記に変更し、また、単量体混合物の作製に用いる顔料分散ペーストを 44.6 部に変更する以外は実施例 1 と同様にトナーを作製し、トナー 40 を得た。得られたトナーの物性を表 3 に示す。また、得られたトナーの評価を実施例 1 と同様にして実施し、その結果を表 4 に示す。

10

・スチレン	58.5 部
・C.I.ピグメントブルー 15 : 3	9.75 部
・重合体 A - 15	4.50 部

【0230】

【表3】

	トナ名	重合体種		結着樹脂100部 に対する仕込み部数		トナ粒子中の含有量 ($\mu\text{mol/g}$)		トナ中の構 造aとbの含 有量比 x/y	粒度分布 D4/D1
		重合体A	重合体B	重合体A	重合体B	構造a	構造b		
実施例1	トナ-1	重合体A-1	-	0.750	0.00	2.35	0.00	-	1.16
実施例2	トナ-2	重合体A-2	-	0.750	0.00	2.26	0.00	-	1.17
実施例3	トナ-3	重合体A-3	-	0.750	0.00	2.28	0.00	-	1.18
実施例4	トナ-4	重合体A-1	-	0.0250	0.00	0.0769	0.00	-	1.19
実施例5	トナ-5	重合体A-1	-	0.0750	0.00	0.238	0.00	-	1.19
実施例6	トナ-6	重合体A-4	-	0.750	0.00	9.75	0.00	-	1.24
実施例7	トナ-7	重合体A-5	-	1.25	0.00	0.082	0.00	-	1.12
実施例8	トナ-8	重合体A-5	-	6.00	0.00	0.38	0.00	-	1.18
実施例9	トナ-9	重合体A-6	-	1.50	0.00	0.15	0.00	-	1.20
実施例10	トナ-10	重合体A-7	-	0.750	0.00	7.99	0.00	-	1.19
実施例11	トナ-11	重合体A-1	-	0.600	0.00	2.29	0.00	-	1.28
実施例12	トナ-12	重合体A-7	-	20.0	0.00	220	0.00	-	1.22
実施例13	トナ-13	重合体A-7	-	17.0	0.00	192	0.00	-	1.25
実施例14	トナ-14	重合体A-1	-	1.20	0.00	2.32	0.00	-	1.26
実施例15	トナ-15	重合体A-8	-	0.750	0.00	2.35	0.00	-	1.16
実施例16	トナ-16	重合体A-9	-	0.750	0.00	4.15	0.00	-	1.17
実施例17	トナ-17	重合体A-10	-	0.750	0.00	2.30	0.00	-	1.18
実施例18	トナ-18	重合体A-11	-	2.00	0.00	8.82	0.00	-	1.27
実施例19	トナ-19	重合体A-12	-	0.750	0.00	1.96	0.00	-	1.15
実施例20	トナ-20	重合体A-1	重合体B-1	0.750	1.06	2.37	2.09	1.18	1.22
実施例21	トナ-21	重合体A-1	重合体B-1	0.750	0.0300	2.35	0.0584	42.1	1.19
実施例22	トナ-22	重合体A-1	重合体B-1	1.00	0.0800	3.14	0.161	20.4	1.20
実施例23	トナ-23	重合体A-1	重合体B-2	0.750	1.00	2.34	3.68	0.663	1.25
実施例24	トナ-24	重合体A-1	重合体B-3	0.750	1.00	2.34	3.92	0.623	1.24
実施例25	トナ-25	重合体A-1	重合体B-4	0.750	1.00	2.34	2.18	1.12	1.22
実施例26	トナ-26	重合体A-1	重合体B-5	0.750	1.00	2.34	4.05	0.603	1.26
実施例27	トナ-27	重合体A-1	重合体B-6	0.750	1.00	2.34	3.77	0.647	1.25
実施例28	トナ-28	重合体A-1	重合体B-2	0.200	2.00	0.623	3.94	0.165	1.26
実施例29	トナ-29	重合体A-1	重合体B-2	0.100	2.00	0.307	3.94	0.0816	1.30
実施例30	トナ-30	重合体A-1	重合体B-1	1.50	0.0300	4.68	0.110	44.9	1.17
実施例31	トナ-31	重合体A-1	重合体B-1	1.80	0.0300	5.61	0.110	53.9	1.19
実施例32	トナ-32	重合体A-1	-	0.750	0.00	2.34	0.00	-	1.15
実施例33	トナ-33	重合体A-1	-	0.750	0.00	2.35	0.00	-	1.16
実施例34	トナ-34	重合体A-14	-	0.750	0.00	2.28	0.00	-	1.17
実施例35	トナ-35	重合体A-15	-	0.750	0.00	2.39	0.00	-	1.15
実施例36	トナ-36	重合体A-16	-	0.750	0.00	2.44	0.00	-	1.16
実施例37	トナ-37	重合体A-17	-	0.750	0.00	2.47	0.00	-	1.17
実施例38	トナ-38	重合体A-18	-	0.750	0.00	2.34	0.00	-	1.15
比較例1	トナ-39	-	重合体B-2	0.00	1.00	0.00	3.70	0.00	1.40
比較例2	トナ-40	重合体A-13	-	3.00	0.00	9.19	0.00	-	1.32

10

20

30

40

【表4】

	トナ名	凝集度(%)		流動性	飽和帯電量(mC/kg)	帯電量分布	帯電立ち上がり(%)
		外添品	過酷放置後 (40°C,95%,10日)				
実施例1	トナ1	32.9	35.1	A	-108	A	82
実施例2	トナ2	35.3	42.3	B	-103	A	83
実施例3	トナ3	37.3	39.8	A	-112	A	80
実施例4	トナ4	32.7	33.8	A	-89	A	80
実施例5	トナ5	33.5	35.4	A	-100	A	81
実施例6	トナ6	37.1	39.6	A	-121	B	80
実施例7	トナ7	33.7	35.6	A	-82	A	81
実施例8	トナ8	32.9	34.1	A	-89	A	83
実施例9	トナ9	31.8	33.4	A	-87	A	83
実施例10	トナ10	37.2	39.3	A	-118	A	80
実施例11	トナ11	38.9	46.5	B	-82	B	76
実施例12	トナ12	38.5	50.1	C	-120	B	77
実施例13	トナ13	37.4	46.5	B	-112	B	75
実施例14	トナ14	37.8	45.2	B	-87	B	79
実施例15	トナ15	33.3	37.5	A	-100	A	79
実施例16	トナ16	32.8	35.6	A	-102	A	81
実施例17	トナ17	35.7	38.2	A	-102	A	82
実施例18	トナ18	39.4	45.1	B	-86	B	81
実施例19	トナ19	33.7	39.1	B	-99	A	82
実施例20	トナ20	37.8	42.9	B	-144	A	95
実施例21	トナ21	35.4	39.2	A	-110	A	84
実施例22	トナ22	33.5	38.8	B	-123	A	88
実施例23	トナ23	36.3	42.7	B	-160	A	96
実施例24	トナ24	36.8	44.7	B	-132	A	95
実施例25	トナ25	36.5	45.7	B	-155	A	92
実施例26	トナ26	35.2	43.5	B	-128	A	87
実施例27	トナ27	37.8	47.5	B	-138	A	87
実施例28	トナ28	38.0	46.3	B	-130	A	85
実施例29	トナ29	37.6	46.2	B	-125	A	85
実施例30	トナ30	36.8	39.6	A	-120	A	88
実施例31	トナ31	38.2	43.6	B	-125	A	85
実施例32	トナ32	33.4	36.1	A	-106	A	82
実施例33	トナ33	34.2	35.6	A	-107	A	83
実施例34	トナ34	34.3	36.2	A	-105	A	80
実施例35	トナ35	35.5	38.1	A	-100	A	79
実施例36	トナ36	33.3	37.2	A	-103	A	82
実施例37	トナ37	36.1	39.4	A	-102	A	81
実施例38	トナ38	34.6	37.1	A	-105	A	81
比較例1	トナ39	32.6	43.4	C	-162	C	70
比較例2	トナ40	38.7	54.3	E	-98	C	80

10

20

30

40

【符号の説明】

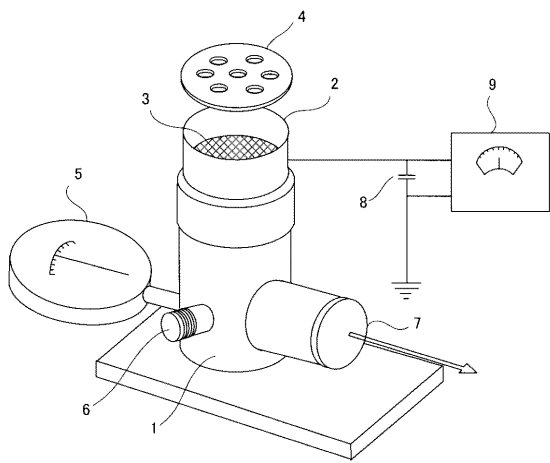
【0232】

1 吸引機、2 測定容器、3 スクリーン、4 蓋、5 真空計、6 風量調節弁、

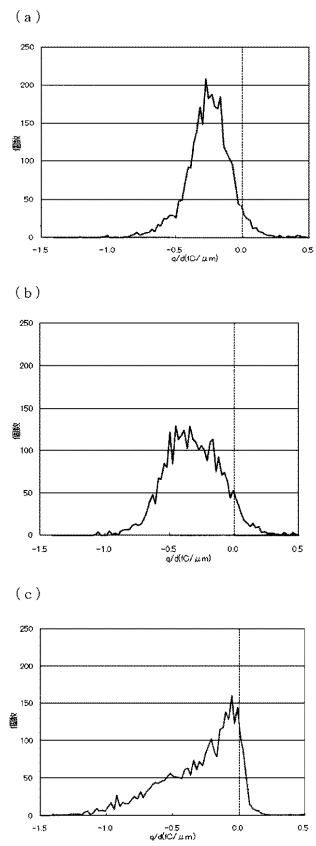
50

7 吸引口、8 コンデンサー、9 電位計

【図1】



【図2】



フロントページの続き

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

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2010-185907(JP,A)
特開2008-304723(JP,A)
特開2006-309195(JP,A)
特開平08-030017(JP,A)

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