

(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2010-91704
(P2010-91704A)

(43) 公開日 平成22年4月22日(2010.4.22)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G03G 9/097 (2006.01)	G03G 9/08 3 4 4	2 H 005
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08 3 6 5	
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 3 8 4	
	G03G 9/08 3 2 5	
	G03G 9/08 3 3 1	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-260359 (P2008-260359)	(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20年10月7日 (2008.10.7)	(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
		(74) 代理人	100131532 弁理士 坂井 浩一郎
		(74) 代理人	100125357 弁理士 中村 剛
		(74) 代理人	100131392 弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー

(57) 【要約】

【課題】長期間にわたって多数枚のプリントアウトを実施しても、現像スジ、ボタ落ち、かぶり等が発生せず安定して高品質な画像を出力できるトナーを提供すること。

【解決手段】結着樹脂、離型剤、極性樹脂及び硫黄原子含有重合体を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有するトナーであって、極性樹脂はカルボキシル基及び水酸基の少なくとも一方を有するビニル系重合体であり、スチレンに溶解させた硫黄原子含有重合体とスチレンに溶解させた極性樹脂の懸滴法による水との界面張力をそれぞれ a ($m N / m$)、b ($m N / m$)としたとき、a 及び b は、 $a + 5 . 0 = b$ 、及び、 $17 . 0 = b - 24 . 0$ の関係を満たし、硫黄原子含有重合体の X 線光電子分光分析 (E S C A) により測定される、硫黄原子量の炭素原子量に対する比 (硫黄原子量 / 炭素原子量) を 10 とし、トナー粒子表面の X 線光電子分光分析 (E S C A) により測定される、硫黄原子量の炭素原子量に対する比 (硫黄原子量 / 炭素原子量) をとしたとき、 $0 . 80 / 1 . 00$ の関係を満たし、硫黄原子含有重合体は、特定の構造を有するユニットからなる群より選ばれる少なくとも一種のユニットを含む重合体であることを特徴とするトナー。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、離型剤、極性樹脂及び硫黄原子含有重合体を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有するトナーであって、

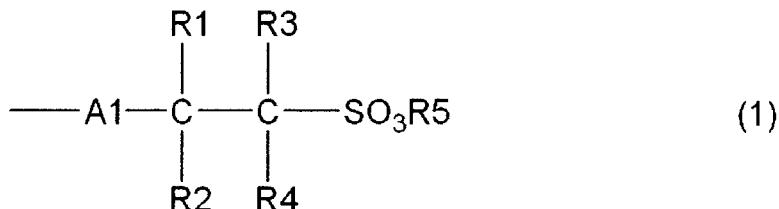
前記極性樹脂はカルボキシル基及び水酸基の少なくとも一方を有するビニル系重合体であり、

スチレンに溶解させた前記硫黄原子含有重合体とスチレンに溶解させた前記極性樹脂の懸滴法による水との界面張力をそれぞれ a (mN/m)、 b (mN/m) としたとき、前記 a 及び b は、 $a + 5.0 - b$ 、及び、 $17.0 - b = 24.0$ 、の関係を満たし、

前記硫黄原子含有重合体の X 線光電子分光分析 (ESCA) により測定される、硫黄原子量の炭素原子量に対する比 (硫黄原子量 / 炭素原子量) を α とし、前記トナー粒子表面の X 線光電子分光分析 (ESCA) により測定される、硫黄原子量の炭素原子量に対する比 (硫黄原子量 / 炭素原子量) を β としたとき、 $\alpha / \beta = 1.00$ の関係を満たし、

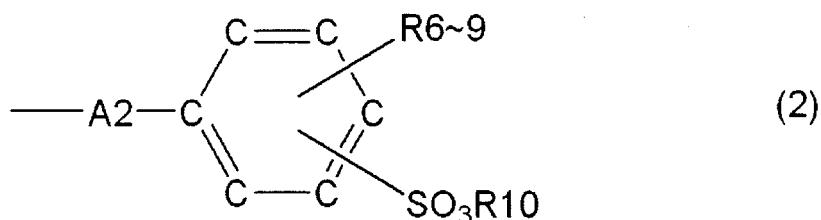
前記硫黄原子含有重合体は、下記一般式 (1)、(2) 及び (3) で表される構造を有するユニットからなる群より選ばれる少なくとも一種のユニットを含む重合体であることを特徴とするトナー。

【化 1】



[式 (1) 中、R 1 ~ R 4 は独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表し、R 5 は水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又はアリール基を表し、A 1 はアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、又はエーテル結合を表す。]

【化 2】



[式 (2) 中、R 6 ~ R 9 は独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表し、また、隣接する同士が 5 員環又は 6 員環の芳香族環を形成してもよい。R 10 は水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又はアリール基を表し、A 2 はアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、又はエーテル結合を表す。]

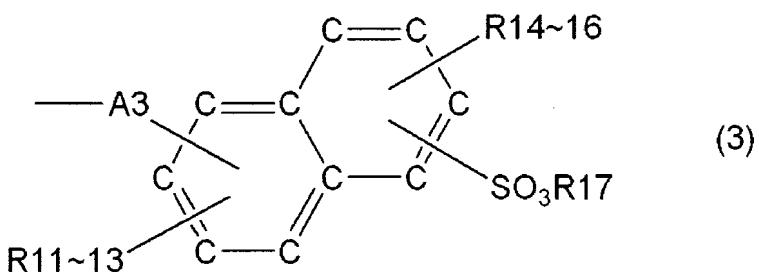
10

20

30

40

【化3】



10

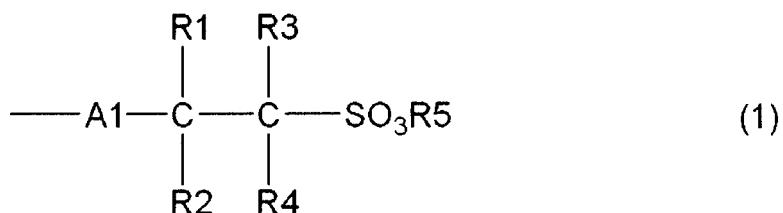
[式(3)中、R11～R16は独立に水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表し、また、隣接する同士が5員環又は6員環の芳香族環を形成していてもよい。R17は水素原子、炭素数1～12のアルキル基、又はアリール基を表し、A3はアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、又はエーテル結合を表す。]

【請求項2】

前記硫黄原子含有重合体は、下記一般式(1)、(2)及び(3)で表される構造を有するユニットからなる群より選ばれる少なくとも一種のユニットを含む重合体であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

20

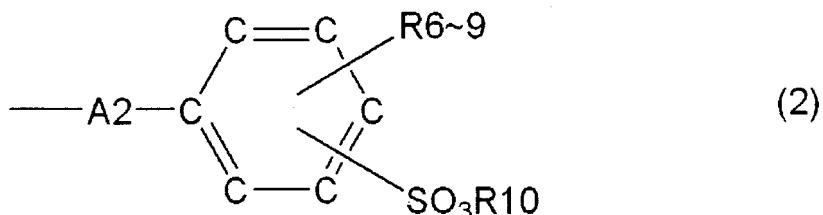
【化4】



[式(1)中、R1～R4は独立に水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表し、R5は炭素数1～12のアルキル基、又はアリール基を表し、A1はアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、又はエーテル結合を表す。]

30

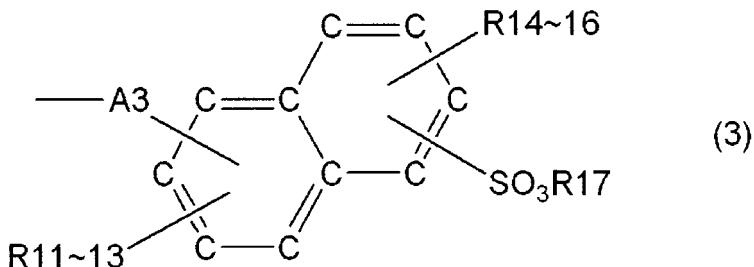
【化5】



40

[式(2)中、R6～R9は独立に水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表し、また、隣接する同士が5員環又は6員環の芳香族環を形成していてもよい。R10は炭素数1～12のアルキル基、又はアリール基を表し、A2はアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、又はエーテル結合を表す。]

【化6】



10

[式(3)中、R11～R16は独立に水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表し、また、隣接する同士が5員環又は6員環の芳香族環を形成していてもよい。R17は炭素数1～12のアルキル基、又はアリール基を表し、A3はアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、又はエーテル結合を表す。]

【請求項3】

前記極性樹脂の含有量が、結着樹脂100質量部に対し、10乃至30質量部であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】

前記極性樹脂は、更にカルボン酸エステル基を有するビニル系重合体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】

前記硫黄原子含有重合体は、更にカルボキシリル基を有するユニットを含む重合体であ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。

【請求項6】

前記一般式(1)、(2)及び(3)で表される構造を有するユニットからなる群より選ばれる少なくとも一種のユニットをユニットAとし、カルボキシリル基を有するユニットをユニットBとしたとき、前記硫黄原子含有重合体における、ユニットAのユニット数基準での含有割合が、ユニットA：その他のユニット=1:99～15:85、の関係を満たし、前記硫黄原子含有重合体における、ユニットBのユニット数基準での含有割合が、ユニットB：その他のユニット=0.05:99.95～8.00:92.00、の関係を満たすことを特徴とする請求項5に記載のトナー。

【請求項7】

前記トナーの示差走査熱量計により測定されたガラス転移温度(TgA)が40乃至60に存在し、前記トナーの示差走査熱量計により測定された最大吸熱ピークの温度(P1)が70乃至90に存在し、前記最大吸熱ピークの温度(P1)と前記ガラス転移温度(TgA)との温度差(P1-TgA)が、15 P1-TgA 50、の関係を満たすことを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに一項に記載のトナー。

【請求項8】

前記トナーのテトラヒドロフラン(THF)可溶分中におけるシクロヘキサン(CHX)不溶分のゲルパーキュレーションクロマトグラフィー(GPC)で測定された分子量分布において、メインピーク分子量が10000乃至25000に存在し、

前記シクロヘキサン(CHX)不溶分のガラス転移温度(TgB)が、80乃至120に存在し、

前記シクロヘキサン(CHX)不溶分の酸価が、5.0乃至40.0mgKOH/gであ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。

【請求項9】

前記トナーのテトラヒドロフラン(THF)可溶分中におけるシクロヘキサン(CHX)不溶分の示差走査熱量計により測定されたガラス転移温度(TgB)と、前記トナーの示差走査熱量計により測定されたガラス転移温度(TgA)との温度差(TgB-TgA)

20

30

40

50

)が、 $25 - TgB - TgA \leq 70$ の関係を満たしていることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 10】

前記トナー粒子を、分散安定剤を含まない水系媒体中に分散した後、前記トナーの示差走査熱量計により測定されたガラス転移温度(TgA)より5高い温度にて60分攪拌した加熱攪拌前後のトナー粒子の重量平均粒子径($D4$)の変化率[加熱攪拌後のトナー粒子の重量平均粒子径($D4$) / 加熱攪拌前のトナー粒子の重量平均粒子径($D4$) × 100]が100乃至150%であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 11】

前記 $a (mN/m)$ が、 $a \geq 11.5$ を満足することを特徴とする請求項1乃至10のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 12】

前記トナー粒子が、水系媒体中で得られるトナー粒子であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 13】

前記トナー粒子が、重合性単量体、離型剤、極性樹脂及び硫黄原子含有重合体を少なくとも含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中で重合することによって製造されたトナー粒子であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 14】

前記結着樹脂がビニル系重合体であることを特徴とする請求項1乃至13のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 15】

前記結着樹脂がポリエステル系重合体であることを特徴とする請求項1乃至13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、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、及びトナージェット法などを利用した記録方法に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真、及び静電印刷等による画像形成方法においては、帯電したトナー粒子が、感光体ドラム上の電位差に応じた静電気力によってドラム上の静電潜像を現像するように構成されている。この際、トナーの帯電は、具体的には、トナーとトナーの間或いはトナーとキャリアとの間、さらには規制ブレード等との摩擦によって生じる。このため、トナーの帯電性の制御が必要不可欠である。

トナーの帯電性を制御するためには、結着樹脂自体の摩擦帶電特性を利用することもできるが、一般的にトナーに用いられる結着樹脂の摩擦帶電特性は低いものが多く、その組成による帯電性の制御は容易ではない。そこで、一般的には帯電性を付与する荷電制御剤なるものを添加することが行われている。

従来、負帯電性荷電制御剤としては、モノアゾ染料の金属錯塩、ニトロフミン酸及びその塩、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフト工酸、ダイカルボン酸等の金属化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリーケスアレーン、スルホン化した銅フタロシアニン顔料、塩素化パラフィン等がある。

これらの染顔料を含む荷電制御剤の中でも特にサリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフト工酸、ダイカルボン酸等の金属化合物はトナーに十分な帯電性を与えることができる。更に帯電の立ち上がりも良好であるため荷電制御剤として高い性能を発揮することができる。

【0003】

10

20

30

40

50

しかし、これらの荷電制御剤は、トナーの製造時に荷電制御剤自身が熱分解や他の材料の影響による分解等を引き起こし、帯電性が変化するものが殆どである。また、高湿環境においては吸湿しやすい傾向があるためトナーの帯電性が劣ったり、40以上 の高温環境においては荷電制御剤自身が昇華を引き起こし十分機能を発揮することができないものがある。

更に、これらのトナーに添加される荷電制御剤は、摩擦帯電能を十分に付与させるために、トナー粒子表層近傍に存在していなければならぬ。しかし、仮にトナー表層近傍に存在させたとしても、トナー同士の摩擦、キャリアとの衝突、搬送スリーブ又はローラー、規制ブレード、感光体ドラムとの摩擦などの耐ストレス性に対して、トナー表面からこれらの荷電制御剤が脱落しやすい。その結果、長期にわたって多数枚のプリントアウトを行うと、キャリア等の汚染や、現像部材、感光体ドラムなどの汚染が生じることがある。10

【0004】

以上に述べたように、長期間安定してトナーに十分な帯電性を付与し得る荷電制御剤は非常に限られていることが分かる。また、フルカラートナーに適用するためには、トナーに添加されるものは無色であることが好ましく、さらに、重合トナーに使用するためには重合阻害性がないことが好ましい。従って、これらを考慮すれば実用化可能な荷電制御剤はごく僅かである。

このような技術的状況において、最近の市場ではプリンター装置はLED、レーザビームプリンターが主流になっており、技術の方向としてより高解像度即ち、従来300、400dpiであったものが600、1200dpiとなってきている。従って現像方式もこれにともなって、より高精細が要求されてきている。更に、長期間にわたって多数枚のプリントアウトを実施しても高精細が要求されてきている。そのため多数枚のプリントアウトによってトナーにかかるストレスにも十分に耐え、安定した帯電量を保持できるトナーが求められている。20

【0005】

以上のような背景からトナーの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をトナー原材料として用いるという提案も行なわれている（特許文献1、2参照）。

また、さらに改良されたスルホン酸基含有アクリルアミドとビニル系モノマーとの共重合体を含有するトナーが提案されている（特許文献3、4、5参照）。30

荷電制御機能を有する樹脂の帯電性改良に関しても、従来いくつかの提案がなされている（特許文献6、7参照）。これらの文献に従えば、帯電性の立ち上がりが比較的良好で、各種添加剤の結着樹脂中の分散が良好なトナーが得られる。

これら荷電制御機能を有する樹脂を用いることにより、上記で述べた従来からの荷電制御剤における課題を克服することが可能になった。

【0006】

しかし本発明者らは鋭意検討した結果、これらの荷電制御機能を有する樹脂はトナー粒子の表面近傍に荷電制御剤を偏在させることが困難であることが分かった。そのため荷電制御剤としての機能を十分に発揮できないことが分かった。

トナー表層近傍に荷電制御機能を有する樹脂を偏在させるために、荷電制御機能を有する樹脂の酸価を調整したトナーが提案されている（特許文献8参照）。具体的にはスルホン酸エステル基含有アクリルアミドモノマーとカルボキシル基を有するモノマーを共重合させ重合体の酸価を調整する方法である。この方法により、確かにキャリアとトナーとを混合して摩擦帯電を得る二成分現像方式においては長期間にわたって多数枚のプリントアウトを実施しても安定した高品質の画像を出力できる。40

しかし、規制ブレード等との摩擦によってトナーを帯電させる一成分現像方式においては、トナーにかかるストレスが二成分現像方式と比較して大きい。このようなより大きなストレスが加わる画像形成装置においては、トナー粒子に添加する無機微粉体等の添加剤（以下、外添剤と呼ぶ。）が外れやすいことが分かった。トナー粒子から外添剤が外れや50

すくなると、規制ブレード等の部材への外添剤の汚染が発生し、トナーに十分な帯電量を与えることができず、かぶりが発生する傾向が見られた。更に規制ブレードへ外添剤が不均一に付着していくと、トナー担持体にトナーが保持されない個所がスジ状に発生することが分かった。この場合、特にベタ画像を出力すると、画像上にスジ（以下、現像スジと呼ぶ。）が発生し、著しく画像の品質が劣ったものとなることが判明した。また規制ブレードへの外添剤の付着が著しい場合、トナーに十分な帯電性を与えることができず、トナーの塊が直接転写材へ移行して斑状の画像（以下、ボタ落ちと呼ぶ）が発生し、現像スジ同様に著しく画像が劣ったものとなる。

【0007】

この理由について未だ明確ではないが、上記方法では荷電制御機能を有する樹脂がトナー粒子表層近傍に十分偏在していないため、トナー粒子と外添剤の静電的な付着が不十分なためであると、本発明者らは考えている。特に懸濁重合のような水系媒体中でトナーを製造する場合、トナーの耐ストレス性を向上させる目的で極性樹脂を添加すると、トナー粒子表面近傍に極性樹脂が選択的に偏在する傾向があるため、荷電制御機能を有する樹脂が偏在しにくくなるものと考えている。

以上の理由から、長期間にわたって多数枚のプリントアウトを行っても、現像スジ、ボタ落ち、かぶり等の画像劣化が発生しないトナーが切望されているのが実状である。

【特許文献1】特公平8-12467号公報

【特許文献2】特許2663016号公報

【特許文献3】特開平11-184165号公報

【特許文献4】特開平11-288129号公報

【特許文献5】特開平2000-56518号公報

【特許文献6】特許2807795号公報

【特許文献7】特開平8-30017号公報

【特許文献8】特開2007-133216号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、長期間にわたって多数枚のプリントアウトを実施しても、現像スジ、ボタ落ち、かぶり等が発生せず、画像濃度が安定した高品質な画像を出力できるトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するために、本願発明は、結着樹脂、離型剤、極性樹脂及び硫黄原子含有重合体を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有するトナーであって、前記極性樹脂はカルボキシル基及び水酸基の少なくとも一方を有するビニル系重合体であり、スチレンに溶解させた前記硫黄原子含有重合体とスチレンに溶解させた前記極性樹脂の懸滴法による水との界面張力をそれぞれ a (mN/m)、 b (mN/m)としたとき、前記 a 及び b は、 $a + 5.0 \geq b$ 、及び、 $17.0 \geq b \geq 24.0$ の関係を満たし、前記硫黄原子含有重合体のX線光電子分光分析(ESCA)により測定される、硫黄原子量の炭素原子量に対する比(硫黄原子量/炭素原子量)を a とし、前記トナー粒子表面のX線光電子分光分析(ESCA)により測定される、硫黄原子量の炭素原子量に対する比(硫黄原子量/炭素原子量)を b としたとき、 $0.80 \leq a / b \leq 1.00$ の関係を満たし、前記硫黄原子含有重合体は、下記一般式(1)、(2)及び(3)で表される構造を有するユニットからなる群より選ばれる少なくとも一種のユニットを含む重合体であることを特徴とするトナーに関する。

【0010】

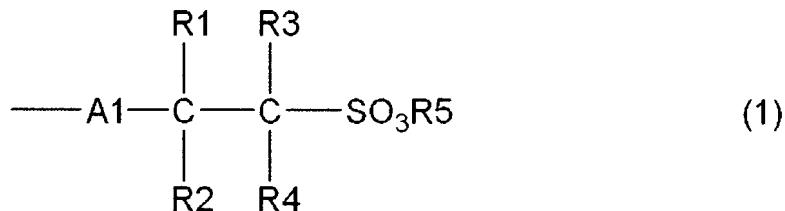
10

20

30

40

【化1】

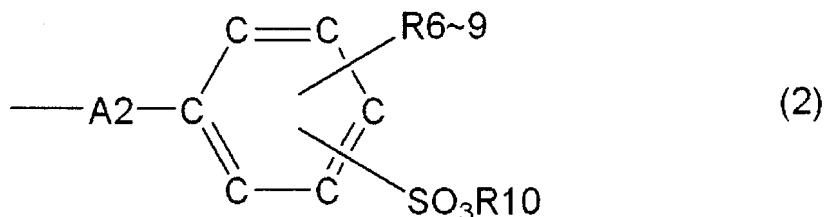


[式(1)中、R1～R4は独立に水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表し、R5は水素原子、炭素数1～12のアルキル基、又はアリール基を表し、A1はアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、又はエーテル結合を表す。]

10

【0011】

【化2】



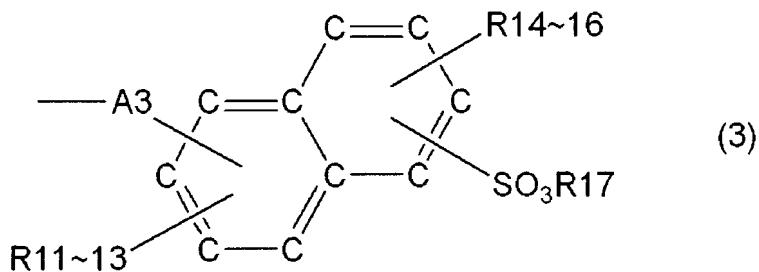
20

[式(2)中、R6～R9は独立に水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表し、また、隣接する同土が5員環又は6員環の芳香族環を形成してもよい。R10は水素原子、炭素数1～12のアルキル基、又はアリール基を表し、A2はアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、又はエーテル結合を表す。]

30

【0012】

【化3】



30

[式(3)中、R11～R16は独立に水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表し、また、隣接する同土が5員環又は6員環の芳香族環を形成してもよい。R17は水素原子、炭素数1～12のアルキル基、又はアリール基を表し、A3はアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、又はエーテル結合を表す。]

40

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、長期間にわたって多数枚のプリントアウトを実施しても、現像スジ、ボタ落ち、かぶり等が発生せず、画像濃度が安定した高品質な画像を出力できるトナーを提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0014】

本発明のトナーは、結着樹脂、離型剤、極性樹脂及び硫黄原子含有重合体を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有するトナーであって、

前記極性樹脂はカルボキシル基及び水酸基の少なくとも一方を有するビニル系重合体であり、

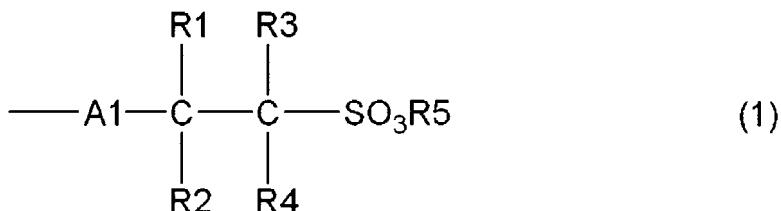
スチレンに溶解させた前記硫黄原子含有重合体とスチレンに溶解させた前記極性樹脂の懸滴法による水との界面張力をそれぞれ a (mN/m)、 b (mN/m) としたとき、前記 a 及び b は、 $a + 5.0 = b$ 、及び、 $17.0 \geq b \geq 24.0$ の関係を満たし、

前記硫黄原子含有重合体の X 線光電子分光分析 (ESCA) により測定される、硫黄原子量の炭素原子量に対する比 (硫黄原子量 / 炭素原子量) を α とし、前記トナー粒子表面の X 線光電子分光分析 (ESCA) により測定される、硫黄原子量の炭素原子量に対する比 (硫黄原子量 / 炭素原子量) を β としたとき、 $0.80 \leq \alpha / \beta \leq 1.00$ の関係を満たし、

前記硫黄原子含有重合体は、下記一般式 (1)、(2) 及び (3) で表される構造を有するユニットからなる群より選ばれる少なくとも一種のユニットを含む重合体であることを特徴とする。

【0015】

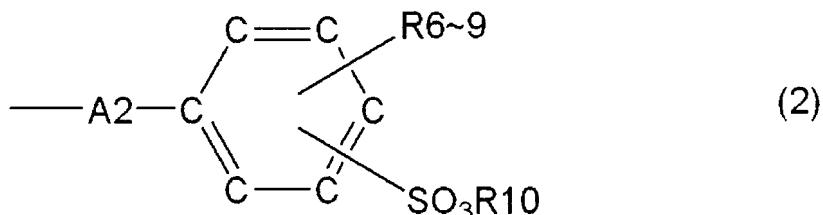
【化4】



[式 (1) 中、R 1 ~ R 4 は独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表し、R 5 は水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又はアリール基を表し (R 5 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又はアリール基を表すことが好ましく)、A 1 はアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、又はエーテル結合を表す。]

【0016】

【化5】



[式 (2) 中、R 6 ~ R 9 は独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表し、また、隣接する同士が 5 員環又は 6 員環の芳香族環を形成してもよい。R 10 は水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又はアリール基を表し (R 10 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又はアリール基を表すことが好ましく)、A 2 はアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、又はエーテル結合を表す。]

【0017】

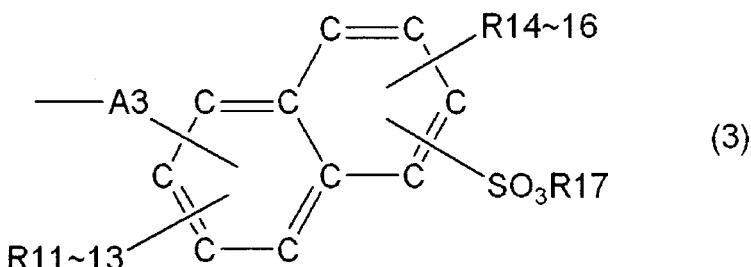
10

20

30

40

【化6】



10

[式(3)中、R11～R16は独立に水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表し、また、隣接する同士が5員環又は6員環の芳香族環を形成していてもよい。R17は水素原子、炭素数1～12のアルキル基、又はアリール基を表し(R17は炭素数1～12のアルキル基、又はアリール基を表すことが好ましく)、A3はアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、又はエーテル結合を表す。]

【0018】

本発明において、前記硫黄原子含有重合体は荷電制御機能を有する樹脂として作用するものである。また、前記極性樹脂は主にトナーの耐ストレス性を向上させるものである。

本発明のトナーの特徴として、硫黄原子含有重合体と極性樹脂の両者をトナー粒子表面近傍に偏在させ、且つ硫黄原子含有重合体を優先的にトナー粒子最表層に偏在させていることである。それによって、トナーは良好な帶電性を保持し、多数枚のプリントアウトによる耐ストレス性に対してもトナー粒子の帶電性は安定しており、トナー粒子と外添剤の静電的な付着を良好なものとし、外添剤の脱離を抑制することができる。

20

【0019】

本発明において、スチレンに溶解させた硫黄原子含有重合体とスチレンに溶解させた極性樹脂の懸滴法による水との界面張力をそれぞれa(mN/m)、b(mN/m)としたとき、当該a及びbが、 $a + 5.0 > b$ 、及び、 $17.0 > b > 24.0$ 、の関係を満足させることによりトナー粒子内部において硫黄原子含有重合体と極性樹脂をトナー粒子表層近傍に良好な状態で存在させることができる。

30

【0020】

後述する界面張力の測定方法において、水との界面張力が小さいと水との親和性が高まる。そのためトナーを懸濁重合で製造した場合、界面張力が小さい材料が優先的にトナー粒子表層に偏在しやすくなる。本発明のトナーにおいては、 $a + 5.0 > b$ とすることで硫黄原子含有重合体がトナー粒子表層近傍に優先的に偏在しやすくなり、多数枚のプリントアウトを行っても現像スジ、ボタ落ち、かぶり等の発生防止し、更には画像濃度を安定にすることができる。

40

$a + 5.0 > b$ の場合、トナー粒子表層近傍には極性樹脂の方が優先的に偏在するので、硫黄原子含有重合体の荷電制御機能を有する樹脂としての機能を十分に発揮することができない。そのため外添剤の脱離が起こりやすくなり、現像スジ、ボタ落ち、かぶり等が発生しやすい。また画像濃度の低下も発生しやすい。

【0021】

一方、極性樹脂の界面張力を適正な値とすることで、低湿環境から高湿環境においてトナー粒子表面は安定した水分量を保持することが可能である。本発明のトナーにおいては、bの値が、 $17.0 > b > 24.0$ 、の関係を満たすことが必要である。bの値が 17.0 (mN/m)未満の場合、トナー表層に存在する水分量が著しく低下するため、トナーの帶電量が高くなりすぎる現象(チャージアップ現象)が発生し、低湿環境下において現像効率が低下し画像濃度の低下が発生する。一方、bの値が 24.0 (mN/m)を超えると、トナー表面に存在する水分量が著しく増加するためトナーの帶電不良に伴うかぶりが悪化する。

50

【0022】

また本発明においては a の値を $a = 11.5$ とすることで、極性樹脂との相溶性を一層向上させることができる。そのため硫黄原子含有共重合体と極性樹脂との密着性が向上するため、トナーにストレスが加わっても硫黄原子含有共重合体が極性樹脂から脱離しにくくなる。

なお、上記 a 及び b の値は、水酸基、カルボキシル基などの極性基の種類や導入量を制御することで、上記範囲に調整することが可能である。

【0023】

本発明における界面張力は、以下に述べる懸滴法により測定した。具体的には温度 25 の環境下にて協和界面科学（株）製の FACE 固液界面解析装置 Drop Master 700 を用い、レンズ部の視野として WIDE 1 にて測定した。まず、鉛直方向下向きに内径が 0.4 mm の細管の先端部分をイオン交換水に入れる。次に細管はシリジン部に接続する。シリジン部には測定するサンプルのスチレン溶液を脱気した状態で入れる。なお、本発明の測定方法においては、スチレンに溶解させるサンプル濃度は 0.99 質量 % で実施した。次にシリジン部を協和界面科学（株）製 AUTO DISPENSE R AD - 31 に接続してスチレン溶液を細管から押し出すことにより、イオン交換水内で細管先端部に液滴を作成することができる。そして、この液滴の形状から水との界面張力を計算する。液滴を作成するまでの制御や計算方法については協和界面科学（株）製の測定解析システムを用いて行った。なお、計算に必要な水とスチレン溶液の密度差は水とスチレンの密度差である 0.1 g / cm³ として行った。最終的な界面張力の測定結果は 10 回の測定値の平均値とした。10 20

【0024】

本発明において、硫黄原子含有共重合体の X 線光電子分光分析（ESCA）により測定される、硫黄原子量の炭素原子量に対する比（硫黄原子量 / 炭素原子量）を α とし、トナー粒子表面の X 線光電子分光分析（ESCA）により測定される、硫黄原子量の炭素原子量に対する比（硫黄原子量 / 炭素原子量）を β としたとき、 $\alpha / \beta = 0.80 / 1.00$ の関係を満たすことが必要である。 α / β の値はトナー粒子表層にどのくらい硫黄原子含有重合体が偏在しているかの指標を示すものであり、 α / β の値が 1.00 に近いほど硫黄原子含有重合体がトナー表層近傍に偏在していることを示す。30

α / β の値が 0.80 未満の場合、トナー粒子表層近傍において硫黄原子含有重合体が十分に偏在していないことを示す。そのため硫黄原子含有重合体の荷電制御機能を有する樹脂としての機能を十分に發揮することができない。その結果、外添剤の脱離が起こりやすくなり、現像スジ、ボタ落ち、かぶり等が発生しやすい。40

【0025】

本発明において、硫黄原子含有重合体及びトナー表面に存在する硫黄原子量及び炭素元素量は、X 線光電子分光分析（ESCA）による表面組成分析を行い算出される。ESCA の装置及び測定条件は、下記の通りである。

使用装置 : PHI 社 (Physical Electronics Industries, INC.) 製 Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe

測定条件 : X 線源 Al (100 μ 100 W 20 KV)、分光領域 1500 × 300 μ m、Angle 45°、Pass Energy 117.40 eV、照射時間 2 分

以上の条件により測定された各元素のピーク強度から、PHI 社提供の相対感度因子を用いて表面原子濃度（原子 %）を算出する。

前記方法を用いて、硫黄原子含有共重合体及びトナー粒子における硫黄原子と炭素原子の表面原子濃度（硫黄原子量及び炭素原子量）を算出して、 α 及び β の値とした。

【0026】

本発明に用いる硫黄原子含有重合体としては、前述の式（1）、（2）及び（3）で表される構造を有するユニットからなる群より選ばれる少なくとも一種のユニット（以下、ユニット A ともいう）を含む重合体である。なお、本発明において、重合体とは共重合体50

を含む概念である。

当該硫黄原子含有重合体を用いることで、トナー粒子中に後述する極性樹脂と良好な状態で存在することができる。また、前記硫黄原子含有重合体はトナーに良好な帶電性を付与させることができ、トナー粒子と外添剤の静電的な付着が強固なものになるため外添剤の脱離を抑制する効果が高い。

【0027】

また、前記硫黄原子含有重合体は、前記ユニットAと共にカルボキル基を有するユニット（以下、ユニットBともいう）を含む重合体（共重合体）であることがより好ましい形態である。

トナー粒子を懸濁重合といった水系媒体中で製造する場合、硫黄原子含有重合体がカルボキシル基を有するユニットを含み、酸価を持つことで一層トナー粒子表面近傍に硫黄原子含有重合体を偏在させることができる。

前記硫黄原子含有重合体は、上記ユニットA及びユニットB以外のユニットをさらに含む重合体（共重合体）であっても構わない。

【0028】

更に、一般式（1）、（2）及び（3）で表される構造を有するユニットからなる群より選ばれる少なくとも一種のユニットをユニットAとし、カルボキシル基を有するユニットBとしたとき、前記硫黄原子含有重合体における、ユニットAのユニット数基準（モル基準）での含有割合が、ユニットA：その他のユニット = 1 : 99 ~ 15 : 85、の関係を満たすことが好ましく、3 : 97 ~ 12 : 88、の関係を満たすことがより好ましい。

ユニットAが少なすぎる場合には、帶電性が不十分となる場合があり、逆に多すぎる場合には現像が低下し画像濃度の低下が発生する場合がある。

また、前記硫黄原子含有重合体における、ユニットBのユニット数基準（モル基準）での含有割合が、ユニットB：その他のユニット = 0.05 : 99.95 ~ 8.00 : 92.00、の関係を満たすことが好ましく、0.50 : 99.50 ~ 6.00 : 94.00、の関係を満たすことがより好ましい。

ユニットBの割合が0.05より少ない場合には、トナー表面近傍における前記硫黄原子含有重合体の存在量が不十分となる場合や、耐久後において帶電性が安定しない場合がある。逆に、ユニットBの割合が8.00より多い場合には、トナーの帶電性が環境（温度・湿度）の変化によって左右される場合がある。以上の理由により、ユニットBが上記の特定の割合で共存していることが好ましい。

【0029】

尚、本発明において、ユニットとは、単重合体又は共重合体の重合に用いられ、単重合体又は共重合体を構成する単量体に由来する構成単位のことである。

前述したユニットの含有割合は、¹H-NMR及び¹³C-NMR及び元素分析の結果により計算することができる。

¹H-NMR及び¹³C-NMRの測定には、日本電子製FT-NMR JNM-EX400（使用溶媒は重クロロホルム）を用いる。また元素分析についてはカルロエルバ社製元素分析装置EA-1108（C量、O量、S量及びN量の算出）を用いる。

【0030】

トナーに適切な帶電量を与えるうえで、硫黄原子含有重合体の添加量は、結着樹脂10質量部に対して、0.1乃至10質量部であることが好ましく、0.1乃至3質量部であることがより好ましい。添加量が0.1質量部未満の場合、硫黄原子含有共重合体の荷電制御剤としての効果が発現し難くなり、10質量部を超える場合、トナーの帶電量が高くなりすぎるためにチャージアップ現象による画像濃度の低下が発生しやすい傾向にある。

【0031】

前記硫黄原子含有重合体の合成方法としては特に限定されないが、好ましい方法としては、以下の方法が好適に例示できる。

ここでは、上記[ユニットA]、[ユニットB]、並びに、[ユニットA及びユニット

10

20

30

40

50

B以外のユニット]を含有する重合体(共重合体)を合成する方法を例示する。

すなわち、少なくとも下記一般式(4)で表されるモノマー(上記ユニットAを形成するためのモノマー)とカルボキシリ基を有するモノマー(上記ユニットBを形成するためのモノマー)と芳香族ビニルモノマー(上記ユニットA及びユニットB以外のユニットを形成するためのモノマー)とを含むモノマー成分を重合する方法である。

【0032】

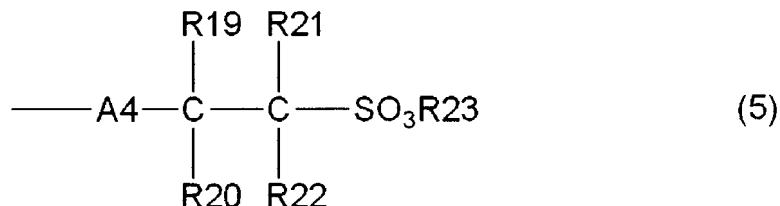
【化7】



(式中、R18は水素原子又はメチル基を表し、Bは下記式(5)、(6)又は(7)で表される。)

【0033】

【化8】

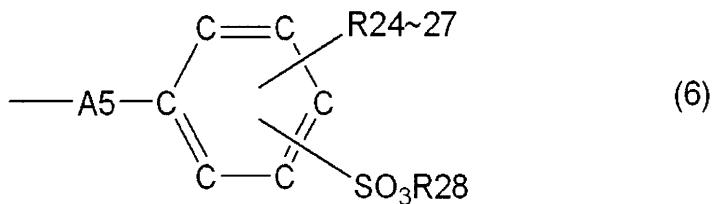


(式中、R19～R22は独立に水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表し、R23は水素原子、炭素数1～12のアルキル基、又はアリール基を表し、A4はアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、又はエーテル結合を表す。)

30

【0034】

【化9】

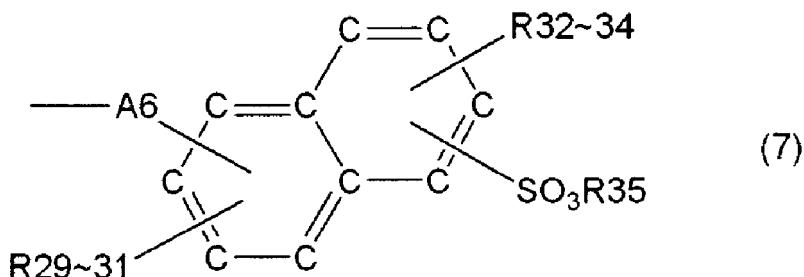


(式中、R24～R27は独立に水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表し、また、隣接する同士が5員環又は6員環の芳香族環を形成してもよい。R28は水素原子、炭素数1～12のアルキル基、又はアリール基を表し、A5はアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、又はエーテル結合を表す。)

40

【0035】

【化10】



10

(式中、R29～R34は独立に水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表し、また、隣接する同士が5員環又は6員環の芳香族環を形成していてもよい。R35は水素原子、炭素数1～12のアルキル基、アリール基を表し、A6はアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、エーテル結合を表す。)

【0036】

上記式(4)で表されるモノマーの合成方法としては、公知の方法が利用できる。例えば、前記式(5)、(6)又は(7)の構造を有するアミンやアルコールを、反応性のアクリレート等(例えば、アクリル酸クロライドや無水メタクリル酸、イソシアネートオキシエチルメタクリレート等)と結合させる方法である。

上記硫黄原子含有重合体を製造する上で、用いられる硫黄原子含有モノマーとしては、例えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-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-アクリルアミド-ナフタレンスルホン酸などやそれらのスルホン酸エステルが挙げられる。特にトナー粒子内部において硫黄原子含有重合体と極性樹脂をトナー粒子表層近傍に良好な状態で存在を考えると、スルホン酸エステルの方がより好ましい。また、これらのモノマー中でベンゼン環やナフタレン環にアルキル基やアリール基を置換したモノマーを用いても良い。

【0037】

また、上記カルボキシル基を有するモノマーとしては、特に制限はないが、具体的に挙げるとすれば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、酢酸ビニル等であり、特にアクリル酸、メタクリル酸を用いるのが好ましい。また、芳香族ビニルモノマーとしては、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、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロロスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン等のスチレン及びその誘導体が挙げられるが、特にスチレンを用いるのが最も一般的で好ましい。

【0038】

上記モノマー成分を共重合するに際して用いることのできる重合開始剤としては、過酸化物系重合開始剤、アゾ系重合開始剤等様々なものが使用できる。

使用できる過酸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。

上記過酸化物系重合開始剤の具体例として、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、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ラウ

20

30

40

50

レート、t - ヘキシリパーオキシピバレー^ト、t - ヘキシリパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ヘキシリパーオキシイソブチレート、t - ヘキシリパーオキシネオデカノエート、t - ブチルパーオキシベンゾエート、' - ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルパーオキシネオデカノエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス(2 - エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ヘキシリパーオキシイソブチルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシイソブチルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシリモノカーボネート、t - ヘキシリパーオキシベンゾエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t - ブチルパーオキシ - m - トルオイルベンゾエート、ビス(t - ブチルパーオキシ)イソフタレート、t - ブチルパーオキシマレイックアシッド、t - ブチルパーオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス(m - トルオイルパーオキシ)ヘキサンなどのパーオキシエステル；ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、イソブチリ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、ビス(4 - t - ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート；1, 1 - ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘキサン、1, 1 - ジ - t - ヘキシリパーオキシシクロヘキサン、1, 1 - ジ - t - ブチルパーオキシ - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、2, 2 - ジ - t - ブチルパーオキシブタ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、ジクミルパーオキサイド、t - ブチルクミ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等が例示される。

【0039】

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、単量体100質量部に対し0.1~20質量部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、特に限定されるものではない。

【0040】

本発明においては、前記硫黄原子含有重合体の分子量が小さすぎる場合には、スリーブやキャリアといった部材を汚染しやすいということに加え、スルホン酸ユニットやスルホン酸エステルユニットの帯電特性に悪影響を与える場合がある。逆に分子量が大きすぎる場合には、トナーの定着性を損なう恐れがあるだけでなく、前記硫黄原子含有重合体のトナー中の存在状態が安定せず、均一な帯電特性が発現されない場合がある。以上の観点から、前記硫黄原子含有重合体の分子量は、ゲルパークミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定された重量平均分子量が2000~200000であることが好ましい。より好ましい範囲としては、重量平均分子量が5000~100000である。

【0041】

上記重量平均分子量の測定方法は以下の通りである。

まず、測定試料は以下のようにして作成する。

測定試料とテトラヒドロフラン(THF)とを5mg/mlの濃度で混合し、室温にて5時間放置した後、充分に振とうしTHFと試料を良く混ぜ(試料の合一体がなくなるまで)、更に室温にて24時間静置する。その後、サンプル処理フィルター(マイショリディスクH-25-2 東ソー社製)を通過させたものをGPCの試料とする。試料濃度は

10

20

30

40

50

、樹脂成分が 5 m g / m l となるように調製する。

<測定条件>

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：Shodex 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

オープン温度 : 4 0 . 0

試料注入量 : 0 . 1 0 m l

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 2 】

本発明のトナー粒子を懸濁重合法により直接トナー粒子を製造する場合には、分散工程から重合工程に至る重合反応時に極性樹脂を添加すると、トナー粒子となる重合性単量体組成物と水系分散媒体の呈する極性のバランスに応じて、添加した極性樹脂がトナー粒子の表面に薄層のシェルを形成したり、トナー粒子表面から中心に向か傾斜性をもって存在するように、極性樹脂の存在状態を制御することができる。また、当該極性樹脂の添加により、コアシェル構造のシェル部の強度を自由に制御することができる。そのため、トナーの耐久性を向上させることができる。

【 0 0 4 3 】

本発明において、極性樹脂の含有量は、結着樹脂 1 0 0 質量部に対し、1 0 乃至 3 0 質量部であることが好ましい。1 0 質量部未満ではトナーの耐ストレス性が低下し易く、逆に 3 0 質量部を超えるとトナー粒子表層近傍の硫黄原子含有共重合体が表面に偏在しにくくなる傾向にあり、トナー粒子の帯電量に影響を与える場合がある。

本発明に用いられる極性樹脂は、カルボキシル基及び水酸基の少なくとも一方を有するビニル系重合体である。カルボキシル基を有するビニル系重合体としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等のカルボキシル基を有するモノマーを重合体又は共重合体の構成成分として含むビニル系重合体が挙げられる。また、水酸基を有するビニル系重合体としては、アクリル酸ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等の水酸基を有するモノマーを重合体又は共重合体の構成成分として含むビニル系重合体が挙げられる。また、本発明においてはカルボキシル基を有するモノマーと水酸基を有するモノマーの両方を共重合体の構成成分として含むビニル系重合体も本発明に用いられる極性樹脂として好ましい。

【 0 0 4 4 】

前記極性樹脂としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ G P C ）で測定された分子量分布において、3 , 0 0 0 乃至 5 0 , 0 0 0 にピーク分子量を有するスチレン - メタクリル酸共重合体、スチレン - アクリル酸共重合体がトナー製造時の添加量を自由に制御できるので好ましい。また、極性樹脂として、スチレン - メタクリル酸共重合体、又はスチレン - アクリル共重合体を用いた場合、トナー粒子の結着樹脂との相溶性が良好になる。その結果、当該極性樹脂がトナー粒子表面から中心に向か傾斜性をもって存在しやすくなりコア層とシェル層との密着性が高まり、トナーの耐久性を一層向上させることができる。

【 0 0 4 5 】

本発明において、前記極性樹脂は、更にカルボン酸エステル基を有するビニル系重合体であることが好ましい。本発明において、極性樹脂が、カルボン酸エステル基を有するビニル系重合体であることで、当該極性樹脂と硫黄原子含有共重合体との相互作用により硫黄原子含有共重合体がトナー粒子表面近傍に偏在しやすくなる。

10

20

30

40

50

なお、極性樹脂のピーク分子量は上記硫黄原子含有共重合体の重量平均分子量の測定方法と同様にして行う。

【0046】

本発明に用いる極性樹脂は、酸価が5.0～15.0 mg KOH/gであることが好ましい。酸価が5.0 mg KOH/g未満の場合、トナー粒子表面近傍に極性樹脂が偏在しにくくなる傾向にあり、トナー粒子からの外添剤の脱離が多くなり、トナーの耐ストレス性が低下する傾向にある。酸価が15.0 mg KOH/gを超えると、極性樹脂の吸湿特性が高くなりすぎるため、高温環境下においてトナーの帯電性に影響を与えやすくなる。

【0047】

極性樹脂の酸価(mg KOH/g)は以下の方法で測定し、下記算出式から求める。

酸価 = [(サンプル終点の水酸化カリウム水溶液の添加量(ml) - ブランク終点の水酸化カリウム水溶液の水溶液(ml)) × 1.009 × 56 × 1 / 10] / 試料質量(g)
(試料調製)

200 ml ビーカーにサンプル1.0 gを精秤し、スターラーで攪拌しながらトルエン120 mlに溶解し、さらにエタノール30 mlを加える。

(装置)

装置としては、電位差自動的訂装置AT-400WIN(京都電子工業株式会社製)を用いる。

装置の設定は、有機溶剤に溶解する試料を対象とする。使用するガラス電極と比較電極は、有機溶剤対応のものを使用する。

pHガラス電極は、例えば商品コード#100-H112を用いる。尚、先端は絶対に乾燥させない。

コルク型比較電極は、商品コード#100-R115を用いる。尚、先端は絶対に乾燥させない。内部液が内部液補充口まで満たされているかを確認する。内部液は3.3 mol/KCL溶液を使用する。

(手順)

上記調製された試料を上記装置のオートサンプラーにセットし、上記電極を試料溶液中に浸す。次に滴定液(1/10N KOH(エタノール溶液))を試料溶液上にセットし、0.05 mlずつ自動間欠滴定で滴下させ酸価を算出する。

【0048】

本発明で使用する極性樹脂とは、カルボキシル基及び水酸基の少なくとも一方を有するビニル系重合体であるため、シクロヘキサンの不溶分を有する。また結着樹脂と溶解性をも有するものである。

シクロヘキサンは極性溶媒に溶けにくい性質を持つことから、極性を有さないポリマーを溶解する溶解性は高いが、極性を有するポリマーを溶解する溶解性は低い。したがって、極性を有さないポリマーと極性樹脂を分別するための最も優れる溶剤のひとつである。本発明におけるテトラヒドロフラン(THF)可溶分中のシクロヘキサンの不溶分は極性樹脂である。

本発明のトナーにおいて、極性を有し、かつ結着樹脂と溶解性をもつ樹脂を用いることで、水系媒体中でトナー粒子を製造する際に、硫黄原子含有共重合体をトナー表層近傍に偏在させ、かつ、コアとの密着性を十分確保しながらシェル層を形成することが可能である。

また、本発明のトナーは、用いられる極性樹脂が極性を持ちつつ結着樹脂との溶解性をも同時にもつて、トナー中において極性基を有する樹脂の濃度勾配が生じる。例えば、懸濁重合法を用いた場合、添加した極性樹脂がモノマーへ溶解した後、重合反応と共に該極性樹脂がモノマーまたは反応中の低分子量成分に一部溶解する。一方、一部相分離する極性樹脂成分が存在し、この樹脂成分がトナー粒子表層に局在することで極性基を有する樹脂成分の傾斜化が達成される。これらにより、密着性や強靭性が強化される。

【0049】

更に本発明のトナーは、硫黄原子含有共重合体をトナー表層近傍に偏在させつつ、トナ

10

20

30

40

50

ー粒子におけるコアとシェル層との密着性が高いことが特徴である。そのため、トナーにストレスが加わってもトナー表層に存在する極性樹脂や硫黄原子含有共重合体の脱離が無く、トナー粒子は安定した帯電量を保持できる。その結果、トナー粒子と外添剤との間の帯電的な付着力は維持され、現像スジ、かぶり、ボタ落ちといった画像欠陥が発生しない。

【0050】

本発明において、トナーの示差走査熱量計により測定されたガラス転移温度($T_g A$)は、40乃至60に存在することが好ましい。ガラス転移温度($T_g A$)を40乃至60にすることで、トナーの耐ストレス性を向上させることができる。 $T_g A$ が45乃至60の場合には、上記効果はより向上する。 $T_g A$ が40未満の場合、トナー粒子が柔らかくなるためストレスに対して潰れやすくなる傾向にある。 $T_g A$ が60を超えると、トナー粒子の内部構造が硬くなるため、トナー表層近傍の硫黄原子含有共重合体が脱離しやすくなる傾向にある。

また、トナーの示差走査熱量計により測定された最大吸熱ピークの温度(P_1)は70乃至90に存在すること好ましい。 P_1 が70乃至90の場合には、離型剤の適度なブリード性により耐ストレス性に対して、離型剤はブリードせず、良好な現像性を発揮することができる。

なお、上記ガラス転移温度($T_g A$)は結着樹脂のモノマー種や分子量を調整して T_g を制御することで、上記範囲に調整することが可能である。また、最大吸熱ピークの温度(P_1)は、離型剤の融点を制御することで、上記範囲に調整することが可能である。

【0051】

さらに、前記 P_1 と $T_g A$ との温度差($P_1 - T_g A$)は、15 $P_1 - T_g A$ 50、の関係を満たすことが好ましい。 $(P_1 - T_g A)$ は、20 $P_1 - T_g A$ 50、の関係を満たすことがより好ましい。 P_1 と $T_g A$ との温度差が15乃至50の場合には、高温での多数枚のプリントアウトを行っても離型剤のトナー表面へのブリードが発生せず、良好な現像性を発揮できる。 P_1 と $T_g A$ との温度差が20乃至50の場合には、上記効果はより向上する。

【0052】

本発明のトナーのテトラヒドロフラン(THF)可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定された分子量分布において、メインピーク分子量($M_p A$)は、100000乃至400000であることが好ましい。より好ましくは150000乃至350000である。 $M_p A$ が100000乃至400000である場合には、トナーの THF 可溶分が硫黄原子含有重合体と適度な相溶性を保持するため、硫黄原子含有重合体がトナー粒子表面近傍に偏在しやすい。

【0053】

また、トナーのテトラヒドロフラン(THF)可溶分中におけるシクロヘキサン(CH_X)不溶分のガラス転移温度($T_g B$)は、80乃至120に存在することが好ましく、85乃至110に存在することがより好ましい。 $T_g B$ が80未満の場合、トナー粒子へ外添剤が埋め込まれやすくなる傾向にあり、 $T_g B$ が120を超えるとトナー粒子表層の脆性が低下する傾向にあり、トナー表層近傍の極性樹脂や硫黄原子含有重合体の脱離が発生しやすい傾向にある。

【0054】

トナーのテトラヒドロフラン(THF)可溶分中におけるシクロヘキサン(CH_X)不溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定された分子量分布において、メインピーク分子量($M_p B$)は、100000乃至250000に存在することが好ましい。より好ましくは100000乃至1000000に存在することである。 $M_p B$ が10000未満の場合、トナー粒子へ外添剤が埋め込まれやすくなる傾向にあり、 $M_p B$ が250000を超えるとトナー粒子表層の脆性が低下する傾向にあり、トナー表層近傍の極性樹脂や硫黄原子含有共重合体の脱離が発生しやすい傾向にある。

【0055】

10

20

30

40

50

トナーのテトラヒドロフラン(THF)可溶分中におけるシクロヘキサン(CHX)不溶分の酸価は、5.0乃至40.0mg KOH/gであることが好ましい。より好ましくは5.0乃至25.0mg KOH/gである。

前記シクロヘキサン(CHX)不溶分の酸価が5.0mg KOH/g未満の場合、極性樹脂がトナー粒子近傍に偏在しにくくなる傾向にあり、トナー粒子表層の強度が低下する傾向にある。一方、酸価が40.0mg KOH/gを超えると極性樹脂が優先的にトナー粒子表層近傍に偏在しやすくなる傾向にあり、硫黄原子含有重合体がトナー粒子表層近傍に偏在しにくくなる傾向にある。その結果、トナー粒子の帶電性に影響を与える場合がある。

なお、上記TgB、及びMpBは極性樹脂のモノマー種や重合時の反応温度或いは開始剤量を制御することでTgB及びMpBを調整することができる。また、シクロヘキサン(CHX)不溶分の酸価は、極性樹脂のモノマー種を選択することにより酸価を調整することにより上記範囲に調整することができる。10

【0056】

トナーのテトラヒドロフラン(THF)可溶分中におけるシクロヘキサン(CHX)不溶分の示差走査熱量計により測定されたガラス転移温度(TgB)と、トナーの示差走査熱量計により測定されたガラス転移温度(TgA)との温度差(TgB - TgA)は、 $25 \quad TgB - TgA \quad 70$ 、の関係を満たしていることが好ましい。より好ましくは、 $30 \quad TgB - TgA \quad 70$ 、の関係を満たすことである。TgBとTgAとの温度差が、 $25 \quad TgB - TgA \quad 70$ 、の関係を満たしている場合には、トナー粒子におけるシェル層とコアとの強靭性のバランスが最適化される。そのためトナー粒子から極性樹脂や硫黄原子含有重合体の脱離が発生せず、トナーの耐ストレス性が向上する。20

【0057】

本発明に用いられるトナー粒子を、分散安定剤を含まない水系媒体中に分散した後、前記トナーの示差走査熱量計により測定されたガラス転移温度(TgA)より5高い温度にて60分攪拌した加熱攪拌前後のトナー粒子の重量平均粒子径(D4)の変化率が100乃至150%であることが好ましい。より好ましくは100乃至130%である。

尚、D4の変化率は[加熱攪拌後のトナー粒子の重量平均粒子径(D4) / 加熱攪拌前のトナー粒子の重量平均粒子径(D4) × 100]と規定する。

D4の変化率が100乃至150%の場合には、トナーの表層は適度な硬さを有するため耐ストレスによる外添剤の埋め込みが抑制できる。D4の変化率が100乃至130%の場合には、上記効果はより向上する。D4の変化率が150%を超える場合、外添剤がトナー表層に埋め込まれ易くなり、硫黄原子含有重合体の荷電制御機能が低下する傾向にある。30

なお、上記D4の変化率は、トナー表層近傍に存在する極性樹脂のTgやMwを制御することにより上記範囲に調整することができる。またトナーを懸濁重合法などの水系媒体中で製造する場合は、水系媒体中のpHを制御することで極性樹脂のトナー粒子中の存在状態を制御することで上記範囲に調整することができる。

【0058】

本発明において、トナーのテトラヒドロフラン(THF)可溶分中におけるシクロヘキサン(CHX)不溶分の抽出方法、及び、当該シクロヘキサン(CHX)不溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定された分子量分布におけるメインピーク分子量(MpB)の測定方法は以下の通りである。40

測定試料は以下のようにして作製する。

試料(トナー)とTHFとを400mg/mlの濃度で混合し、室温にて5時間放置した後、充分に振とうし、THFと試料を良く混ぜ(試料の合一体がなくなるまで)、更に室温にて24時間静置する。

その後、上記溶解液を冷却高速遠心機、例えばH-9R(コクサン社製)を用いて-3環境にて15000r/minで60分間かけることで、上澄み液と沈降物とに分離し上澄み液を採取する。さらに上澄み液を窒素ガスにてバーリングしながら上澄み液を2倍50

に濃縮して濃縮液を作製する。その後、シクロヘキサン（特級）20ml中に、上記濃縮液を添加し不溶分を生成させる。

その後、不溶分が生成した液を冷却高速遠心機、例えばH-9R（コクサン社製）を用いて-3環境にて15000r/minで60分間かけることで、遠心分離を行い上澄み液と沈降物（シクロヘキサン不溶分）とに分離して、上澄み液を除去する。除去後の沈殿物を室温にて24時間静置させた後、真空乾燥機において24時間脱溶媒をし、シクロヘキサン不溶分を採取する。

このシクロヘキサン不溶分を上記硫黄原子含有重合体の重量平均分子量と同じ方法で測定を実施する。

また、トナーのTHF可溶分中のGPCで測定された分子量分布におけるメインピーク分子量（M_pA）はトナーを測定試料として、上記硫黄原子含有重合体の重量平均分子量と同じ方法で測定を実施する。

【0059】

本発明において、トナーのガラス転移温度（TgA）、最大吸熱ピークの温度（P1）及び上記シクロヘキサン（CHX）不溶分のガラス転移温度（TgB）の測定は、示差走査熱量計（DSC測定装置）Q1000（TAインスツルメンツジャパン社製）を用い、ASTM D3418-82に準じて以下のように測定する。

具体的には、上記示差走査熱量計のモジュレーティッドモードを用い、以下の条件にて測定し、昇温1回目のDSC曲線のピーク位置から求める。測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空のアルミパンをセットし測定する。

測定サンプルは約3mgを精密に秤量する。それをアルミニウム製のパン中に入れ、対照用に空のアルミパンを用い、測定範囲20~140の間で測定を行う。

<測定条件>

- ・20で5分間平衡を保つ
- ・1.0 / minのモジュレーションをかけ、140まで1 / minで昇温
- ・140で5分間平衡を保つ
- ・20まで降温

ここで、ガラス転移温度は、日本工業規格（JIS）K7121 9.3項（制定年月日1987年10月01日、確認年月日2006年03月25日）に定める中間点ガラス転移温度である。また、最大吸熱ピークの温度（P1）は、日本工業規格（JIS）K7121 9.1項（制定年月日1987年10月01日、確認年月日2006年03月25日）に定める融解ピーク温度のうち、高温側のベースラインからのピーク高さが最大となるピーク温度である。

【0060】

本発明において、トナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分中におけるシクロヘキサン（CHX）不溶分の酸価（mg KOH/g）は、前記極性樹脂の酸価の測定方法と同様にして行う。

【0061】

前記加熱攪拌前後のトナー粒子の重量平均粒子径（D₄）の変化率の測定方法は以下の通りである。

水300gが入ったフラスコにトナー5gを添加し、先ず室温にて300rpmにて24時間攪拌してトナーを水に分散させる。その後、300rpmで攪拌しながらトナーのガラス転移温度（TgA）より5高い温度で60分間加熱する。当該加熱前後のトナーの重量平均粒子径（D₄）を以下に述べるコールターカウンターを用いて測定し、加熱攪拌前後のトナーの重量平均粒子径（D₄）の変化率を求める。

【0062】

本発明において、トナーの重量平均粒子径（D₄）は3.0~9.0μmであることが好ましい。トナーの重量平均粒子径（D₄）を前記範囲とすることで、トナーの帯電量が適正な値となり易く、画像形成装置とのマッチングも良好なものとなる。

【0063】

10

20

30

40

50

本発明におけるトナーの重量平均粒子径（D₄）及び加熱攪拌前後の重量平均粒子径（D₄）は、コールターカウンターで測定される。

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なう。

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

尚、測定、解析を行なう前に、以下のように専用ソフトの設定を行なう。

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

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、BIN間隔を対数粒径に、粒径BINを256粒径BINに、粒径範囲を2 μmから60 μmまでに設定する。

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3 専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転／秒にて行なう。そして、専用ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」（非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製）をイオン交換水で約3質量倍に希釀した希釀液を約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、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetra 150」（日科機バイオス社製）を準備する。超音波分散器の水槽内に所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約2ml添加する。

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

(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、トナーの重量平均粒子径（D₄）を測定する場合にはトナー約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。また、加熱攪拌前後のトナーの重量平均粒子径（D₄）はトナーの分散液10mlを前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

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

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

前述した結着樹脂の例としては、一般的に用いられているスチレン - アクリル共重合体、スチレン - メタクリル共重合体、エポキシ樹脂、スチレン - ブタジエン共重合体等が含まれる。これらの中で、結着樹脂はビニル系重合体であることが好ましい。

上記結着樹脂を形成するための重合性单量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性单量体を用いることが可能である。該ビニル系重合性单量体としては、単官能性重合性单量体或いは多官能性重合性单量体を使用することができる。

結着樹脂を形成するために用いられる重合性单量体の具体例としては、スチレン；o-(m-, p-)メチルスチレン、m-(p-)エチルスチレンの如きスチレン系单量体；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ベヘニル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きアクリル酸エステル系单量体或いはメタクリル酸エステル系单量体；ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミドの如きエン系单量体が好ましく含まれる。

これらは、単独、または、一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版I I I - p 1 3 9乃至192(John Wiley & Sons製)に記載の理論ガラス転移温度(Tg)を参考にして单量体を適宜混合して用いられる。

【0065】

本発明のトナーを製造する場合においては、本発明のトナーを好ましい分子量分布にするために、低分子量ポリマーを添加することが好ましい。低分子量ポリマーは、粉碎法でトナーを製造する場合には、結着樹脂等と溶融混練する際に添加することができ、また懸濁重合法によってトナーを製造する場合には、重合性单量体組成物中に添加することができる。該低分子量ポリマーとしては、ゲルパーキューションクロマトグラフィー(GPC)により測定される重量平均分子量(Mw)が2,000乃至5,000の範囲で、且つ、Mw/Mnが4.5未満(より好ましくは3.0未満)であることが好ましい。

低分子量ポリマーの例としては、低分子量ポリスチレン、低分子量スチレン - アクリル酸エステル共重合体、低分子量スチレン - アクリル共重合体などが挙げられる。

【0066】

本発明において、結着樹脂として、上述の樹脂と共にポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂を併用することができる。

【0067】

本発明においては、トナー粒子の機械的強度を高めると共に、トナーの結着樹脂の分子量を制御するために、結着樹脂を合成する時に架橋剤を用いてもよい。

本発明に用いられる架橋剤としては、2官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサ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、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#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA日本化薬)、及び上記のジアクリレートをジメタクリレートに代えたものが挙げられる。

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2,2

10

20

30

40

50

- ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート及びトリアリルトリメリテートが挙げられる。これらの架橋剤の添加量は、前記重合性単量体100質量部に対して、好ましくは0.05乃至10質量部、より好ましくは0.1乃至5質量部である。

【0068】

本発明のトナーの結着樹脂の形成に用いられる重合開始剤の例としては、具体的には、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の如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチル-ペーオキシピバレートの如き過酸化物系重合開始剤が含まれる。

これらの重合開始剤の使用量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には、重合性ビニル系単量体100質量部に対して3乃至20質量部である。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に、単独又は混合して使用される。

【0069】

本発明に用いられる離型剤としては以下のものが挙げられる。パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム如きの石油系ワックス及びその誘導体；モンタンワックス及びその誘導体；フィッシャートロブッシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスの如き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の如き天然ワックス及びその誘導体。誘導体としては酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物などが挙げられる。さらには、以下のものが挙げられる。高級脂肪族アルコール；ステアリン酸、パルミチン酸の如き脂肪酸；酸アミドワックス；エステルワックス；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。この中で特に、離型性に優れるという観点からエステルワックス及び炭化水素ワックスが好ましい。更に本発明のトナーにおいてコアシェル構造を制御しやすく本発明の効果を発現しやすくなるためには炭化水素系ワックスを用いることがより好ましい。

【0070】

離型剤は、結着樹脂100質量部に対し、4乃至25質量部を含有させることが好ましい。離型剤の含有量が、4乃至25質量部の場合には、トナーの加熱加圧時に適度な離型剤のブリード性を持つことにより、定着性が向上する。さらに、トナーが受けるストレスに対してもトナー表面への離型剤の露出が少なく、トナー個々の均一な帯電性を得ることができる。

【0071】

本発明のトナーは、着色力を付与するために着色剤を含有させることが可能である。本発明に好ましく使用される着色剤として、以下の有機顔料または染料、無機顔料が挙げられる。

シアン系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。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。

マゼンタ系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、ジケトイ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

10

20

30

40

50

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。

イエロー系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。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-155、C.I.ピグメントイエロー-168、C.I.ピグメントイエロー-174、C.I.ピグメントイエロー-175、C.I.ピグメントイエロー-176、C.I.ピグメントイエロー-180、C.I.ピグメントイエロー-181、C.I.ピグメントイエロー-191、C.I.ピグメントイエロー-194等が挙げられる。

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

これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明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、トナー中の分散性の点から選択される。

【0072】

本発明においては懸濁重合法を用いてトナーを得る場合には、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を着色剤に施しておいたほうが良い。特に、染料系やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料系を表面処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性单量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を单量体系に添加する。

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

該着色剤は、結着樹脂100質量部に対して、1乃至20質量部添加して用いられることが好ましい。

【0073】

本発明のトナーにおいては、必要に応じて硫黄原子含有重合体と併用して他の荷電制御剤を用いることも可能である。荷電制御剤を配合することにより、荷電特性が安定化され、現像システムに応じた最適の摩擦帶電量のコントロールが可能となる。

荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帶電スピードが速く、且つ一定の帶電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナーを直接重合法により製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的ない荷電制御

10

20

50

30

40

50

剤が特に好ましい。

荷電制御剤の例として、トナーを負荷電性に制御するものとしては、有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物が含まれる。他には、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類なども含まれる。さらに、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフト工酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、樹脂系荷電制御剤等も含まれる。

また、荷電制御剤の例として、トナーを正荷電性に制御するものとしては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等によるニグロシン変性物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物；トリブチルベンジルアンモニウム・1-ヒドロキシ・4-ナフトスルフォン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類；樹脂系荷電制御剤等が挙げられる。

本発明のトナーは、これら荷電制御剤を単独で或いは2種類以上組み合わせて含有することができる。

荷電制御剤の配合量は、結着樹脂100質量部に対して、0.01乃至20質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5乃至10質量部である。しかしながら、本発明のトナーには、荷電制御剤の添加は必須ではない。

【0074】

本発明のトナーは、トナー粒子と、外添剤としての無機微粉体とを含有する。

上記トナー粒子に、外添剤として添加される無機微粉体は、シリカを必須成分として含む、平均一次粒径が4乃至80nmの無機微粉体であることが好ましい。本発明において平均一次粒径が上記範囲にあることで、前述した硫黄原子含有重合体との静電的な付着が向上し外添剤の脱離が抑制される。なお、無機微粉体の平均一次粒径は、走査型電子顕微鏡で観察し視野中の100個の無機微粉体の粒子径[（長径+短径）/2]を測定して、その算術平均より、平均一次粒子径を求める。

【0075】

また、上記無機微粉体は、シリカと、酸化チタン、アルミナまたはそれらの複酸化物などの無機微粉体とを併用することができる。シリカと併用する該無機微粉体の中でも酸化チタンが好ましい。

上記無機微粉体におけるシリカの例としては、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成された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両者が含まれる。無機微粉体としては、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 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。また乾式シリカは、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共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。

無機微粉体は、トナーの流動性改良及びトナー粒子の帯電均一化のために添加される。無機微粉体を疎水化処理するなどの処理によって、トナーの帯電量の調整、環境安定性の向上、高湿環境下での特性の向上等の機能を付与することができるので、疎水化処理された無機微粉体を用いることが好ましい。トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナーとしての帯電量が低下し、現像性の低下が生じ易くなるからである。

10

20

30

40

50

無機微粉体の疎水化処理用の処理剤の例としては、未変性のシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、未変性のシリコーンオイル、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、有機チタン化合物が含まれる。これらの如き処理剤は単独で或いは併用して用いられても良い。

疎水化処理された無機微粉体の中でも、シリコーンオイルにより処理された無機微粉体が好ましい。より好ましくは、無機微粉体をカップリング剤で疎水化処理すると同時或いは処理した後に、シリコーンオイルにより処理したシリコーンオイル処理された疎水化処理無機微粉体が高温環境下でもトナー粒子の帶電量を高く維持し、選択現像性を低減する上でよい。

【0076】

本発明のトナーにおいて、トナー粒子は水系媒体中で得られるトナー粒子であることが好ましい。特に、トナー粒子が、重合性单量体、離型剤、極性樹脂及び硫黄原子含有重合体を少なくとも含有する重合性单量体組成物を、水系媒体中で重合することによって製造されたトナー粒子であることが好ましい。

本発明のトナーを懸濁重合法で製造する場合、水系分散媒体調製時に使用する分散剤としては、公知の無機系及び有機系の分散剤を用いることができる。

具体的には、無機系の分散剤の例としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、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、アルミナが挙げられる。また、有機系の分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプンが含まれる。

また、市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤の利用も可能である。この様な界面活性剤の例としては、ドデシル硫酸ナトリウム、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、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムが含まれる。

本発明のトナーに用いられる水系分散媒体調製時に使用する分散剤としては、無機系の難水溶性の分散剤が好ましく、しかも酸に可溶性である難水溶性無機分散剤を用いることが好ましい。

また、本発明においては、難水溶性無機分散剤を用い、水系分散媒体を調製する場合には、これらの分散剤の使用量は重合性ビニル系单量体100質量部に対して、0.2乃至2.0質量部であることが好ましい。また、本発明においては、重合性单量体組成物100質量部に対して300乃至3,000質量部の水を用いて水系分散媒体を調製することが好ましい。

【0077】

本発明において、上記のような難水溶性無機分散剤が分散された水系分散媒体を調製する場合には、市販の分散剤をそのまま用いて分散させてもよい。また、細かい均一な粒度を有する分散剤粒子を得るために、水等の液媒体中で、高速攪拌下、上記したような難水溶性無機分散剤を生成させて水系分散媒体を調製してもよい。例えば、リン酸三カルシウムを分散剤として使用する場合、高速攪拌下でリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸三カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散剤を得ることができる。

【0078】

また、本発明においては溶解懸濁法にてトナーを製造することも可能である。溶解懸濁法を用いる場合、結合樹脂はポリエステル系重合体であることが好ましい。これにより、球形化トナーを製造することが可能となる。

溶解懸濁法にてトナーを製造する場合、トナー原料の組成物を予め溶解させた有機溶剤を水系媒体中に分散させる。分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、及び超音波などの公知の設備が適用で

10

20

30

40

50

きる。水系媒体中に分散された分散体の粒径を2~20μmにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000~30000rpm、好ましくは5000~20000rpmである。

【0079】

トナー組成物が分散された油性相を水性相に乳化、分散するための分散剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。10

またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2~10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガ-フルオロアルキル(C6~C11)オキシ]-1-アルキル(C3~C4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガ-フルオロアルカノイル(C6~C8)]-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11~C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7~C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4~C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6~C10)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6~C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。20

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113(旭硝子社製)、フロードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129(住友3M社製)、ユニダイインDS-101、DS-102、(タイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150(ネオス社製)などが挙げられる。30

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロードFC-135(住友3M社製)、ユニダイインDS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。40

【0080】

また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いる事が出来る。

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、-シアノアクリル酸、-シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、スマール酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系单量体、例えばアクリル酸-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-ヒドロキシエチル、アクリル酸-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-ヒドロキシ

10

20

30

40

50

プロピル、アクリル酸 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 - ヒドロキシプロピル、アクリル酸 3 - クロロ 2 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N - メチロールアクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエスチル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエスチルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および / または架橋反応後、洗浄除去する方がトナーの帶電面から好ましい。

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー粒子を形成し、併せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライナー、ベルトドライナー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で目的とする品質が得られる。

【0081】

次に本発明に好適に用いられる画像形成方法について説明する。

上記画像形成方法についてその一例を、図面を参照しながら以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0082】

<プロセスカートリッジ>

図1は、本発明の画像形成方法を適用した画像形成装置に好適に用いることのできる、プロセスカートリッジ7(以下、「カートリッジ」ともいう。)の断面模式図である。

カートリッジ7は、感光体ドラム1と、帯電手段2及びクリーニング手段6を備えたクリーナユニット50と、感光体ドラム1に形成された静電潜像を現像する現像手段4を有する現像ユニット4Aとを有する。クリーナユニット50を構成するクリーニング枠体31には、感光体ドラム1が軸受部材(不図示)を介して回転自在に取り付けられている。

感光体ドラム1には、感光体ドラム1の外周面上に設けられた感光層を一様に帯電させるための帯電ローラー2、転写後に感光体ドラム1上に残った現像剤(残留トナー)を除去するためのクリーニングブレード60が接触している。クリーニングブレード60によって感光体ドラム1表面から除去されたトナー(除去トナー)は、クリーニング枠体31に

10

20

30

40

50

設けられた除去トナー収納室 35 に納められる。

現像ユニット 4A は、トナーを収容する現像枠体 45 (45a、45b、45e) を有しており、現像ローラー 40 (矢印 Y 方向に回転) が軸受部材を介して回転自在に現像枠体 45 に支持されている。また、現像ローラー 40 と接触してトナー供給ローラー 43 (矢印 Z 方向に回転) とトナー規制部材 44 がそれぞれ設けられている。さらに現像枠体 45 には収容されたトナーを攪拌するとともにトナー供給ローラー 43 に搬送するためのトナー搬送機構 42 が設けられている。

そして、現像ユニット 4A がクリーナユニット 50 に対して揺動自在に支持されている。すなわち、現像枠体 45 の両端に設けた結合穴 47、48 とクリーナユニット 50 のクリーニング枠体 31 両端に設けた支持穴 (不図示) を合わせ、クリーナユニット 50 両端からピン (不図示) を差し込んでいる。

また、支持穴を回転軸中心として現像ローラー 40 が感光体ドラム 1 に接触するように加圧バネ (不図示) によって現像ユニット 4A が常に付勢されている。

現像時には、トナー容器 41 内に収納されたトナーがトナー攪拌機構 42 によってトナー供給ローラー 43 へ搬送される。トナー供給ローラー 43 が、現像ローラー 40 との摺擦によって現像ローラー 40 にトナーを供給し、現像ローラー 40 上にトナーを付着させる。現像ローラー 40 上に付着されたトナーは、現像ローラー 40 の回転とともにトナー規制部材 44 のところに至る。そして、トナー規制部材 44 がトナーを規制して所定のトナー薄層を形成し、所望の帯電電荷量を付与する。現像ローラー 40 上で薄層化されたトナーは、現像ローラー 40 の回転につれて、感光体ドラム 1 と現像ローラー 40 とが接近した現像部に搬送される。そして、現像部において、電源 (不図示) から現像ローラー 40 に印加した現像バイアスにより、感光体ドラム 1 の表面に形成されている静電潜像に付着して、潜像を現像化する。静電潜像の現像化に寄与せずに現像ローラー 40 の表面に残留したトナーは、現像ローラー 40 の回転とともに現像枠体 45 内に戻される。そして、トナー供給ローラー 43 との摺擦部で現像ローラー 40 から剥離、回収される。回収されたトナーは、トナー攪拌機構 42 により残りのトナーと攪拌混合される。

ここで現像ローラー 40 には弾性ローラーを用い、これを感光体ドラム 1 表面と接触させる方法を用いることができる。一般にトナー担持体と感光体が接触する現像方式においては、トナーの破損、変形が生じやすくなるが、本発明記載のトナーを用いた場合にはこうした変化を効果的に抑制することができるため、好ましい。

トナー担持体と感光体が接触する現像方式では、トナーを介して感光体と感光体表面に對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あるいは表面近傍が電位を持ち、感光体表面とトナー担持体表面の狭い間隙で電界を有する必要性がある。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感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保つか、または導電性ローラーの表面層に薄層の絶縁層を設ける方法が利用できる。さらには、該導電性ローラー上に感光体表面に對向する側を絶縁性物質により被覆した導電性樹脂スリーブ或いは、絶縁性スリーブで感光体に對向しない側に導電層を設けた構成も可能である。また、トナー担持体として剛体ローラーを用い、感光体をベルトの如きフレキシブルな物とした構成も可能である。トナー担持体としてのローラーの抵抗値としては $10^2 \sim 10^9 \text{ } \cdot \text{ cm}$ の範囲が好ましい。

トナー担持体の表面形状としては、その表面粗さ Ra (μm) を 0.1 ~ 3.0 となるように設定すると、高画質及び高耐久性を両立できる。該表面粗さ Ra はトナー搬送能力及びトナー帶電能力と相關する。該トナー担持体の表面粗さ 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、トナーの帶電性が改善されないので画質の向上は望めない。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、該トナーの帶電性も改善されるので相乗的に画質が向上する。一方、表面粗さ Ra が 0.1 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。

本発明において、トナー担持体の表面粗さ Ra は、日本工業規格 (JIS) B 0601

10

20

30

40

50

4.2.1 項（改正年月日 2001 年 1 月 20 日、確認年月日 2005 年 7 月 20 日）に定める算術平均粗さである。本発明においては、表面粗さ測定器（小坂研究所社製サーフコード SE3500）を用い、トナー担持体表面の任意の 1 点より、トナー担持体回転軸と平行となる方向に測定を行った。なお、カットオフ値は 0.8 mm、測定長さは 2.5 mm、測定速度は 0.1 mm / 秒とした。

図 1 の画像形成方法においては、トナー担持体は感光体の周速同方向に回転しているが、逆方向に回転していてもよい。そ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。

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。

トナー担持体が弾性ローラーである場合、表面に弾性層を有する構造のものが好ましく用いられる。該弾性ローラーに使用される弾性層の材料の硬度としては、30 ~ 60 度 (ASKER-C / 荷重 1 kg) のものが好適に使用される。

また、トナーコート量はトナー規制部材 44 により制御されるが、このトナー規制部材 44 はトナー層を介して現像ローラー 40 に接触している。この時のトナー規制部材 44 と現像ローラー 40 との接触圧は、線圧として 0.05 N/cm 以上 0.5 N/cm 以下が好ましい範囲である。

尚、線圧とはトナー規制部材の長さ当たりに加えられる荷重のことであり、例えば 1 m の当接長さを有するトナー規制部材に 1.2 N の荷重を加えて現像ローラーに接触させた場合、線圧は 1.2 N/m となる。線圧が 0.05 N/cm よりも小さいとトナーコート量の制御に加え均一な摩擦帶電も難しくなり、カブリの悪化等の原因となる。一方、線圧が 0.5 N/cm よりも大きくなるとトナー粒子が過剰な負荷を受けるため、粒子の変形やトナー規制部材或いは現像ローラーへのトナーの融着等が発生しやすくなり、好ましくない。

トナー規制部材 44 の自由端部は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。

トナー規制部材としては、基材としてステンレス、鋼、リン青銅の如き金属弹性体を用い、スリーブ当接部に当る部位に樹脂を接着あるいはコーティング塗布したものが好適に用いられる。

またさらに、トナー規制部材に直流電場及び / または交流電場を印加することによっても、トナーへのほぐし作用のため、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。

【0083】

< 画像形成装置 >

図 2 は、本発明の画像形成方法を適用した画像形成装置の一例を示す断面模式図である。画像形成装置 100 は 4 個の画像形成ステーション Pa、Pb、Pc、Pd を縦方向に並設している。そして、各画像形成ステーション Pa、Pb、Pc、Pd には、各々、装着手段（不図示）によってプロセスカートリッジ 7 (7a、7b、7c、7d) が着脱可能に装着される。なお、マゼンタ色、シアン色、イエロー色、ブラック色の各カートリッジ 7a、7b、7c、7d は同一構成である。

本模式図では、画像形成ステーション Pa、Pb、Pc、Pd は、縦方向に僅かに傾斜して並設されているが、傾斜することなく縦方向に整列して設けてもよい。また、プロセスカートリッジ 7 は、図 1 に例示したものと同じであっても良いし、異なっていても良い。

各カートリッジ 7 (7a、7b、7c、7d) は、感光体ドラム 1 (1a、1b、1c、1d) を備えている。感光体ドラム 1 は、駆動手段（不図示）によって、同図中、反時計回りに回転駆動される。感光体ドラム 1 の周囲には、その回転方向に従って順に以下の

10

20

30

40

50

手段が設けられている。(A)感光体ドラム1表面を均一に帯電する帯電手段2(2a、2b、2c、2d)。(B)画像情報に基づいてレーザービームを照射し感光体ドラム1に静電潜像を形成するスキヤナユニット3(3a、3b、3c、3d)。(C)静電潜像に現像剤(以下、「トナー」という。)を付着させてトナー像として現像する現像手段4(4a、4b、4c、4d)。(D)感光体ドラム1上のトナー像を記録媒体5に転写させる静電転写装置5。(E)転写後の感光体ドラム1表面に残ったトナーを除去するクリーニング手段6(6a、6b、6c、6d)。

ここで、感光体ドラム1と、プロセス手段である、帯電手段2、現像手段4、クリーニング手段6は、カートリッジ枠体により一体的に構成してカートリッジ化されカートリッジ7を構成している。10

感光体ドラム1(1a、1b、1c、1d)は、シリンドラの外周面に感光層を設けて構成したものである。感光体ドラム1は、その両端部を支持部材によって回転自在に支持されている。そして、一方の端部に駆動モータ(不図示)からの駆動力が伝達されることにより、反時計周りに回転駆動される。

上記感光体としては、a-S_e、CdS、ZnO₂、OPC、a-Siの様な光導電絶縁物質層を持つ感光体ドラムが好適に使用される。また、上記OPC感光体における有機系感光層の結着樹脂は、特に限定するものではない。中でも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。

帯電手段2(2a、2b、2c、2d)としては、接触帯電方式のものを使用している。20 帯電手段2は、ローラー状に形成された導電性ローラーである。このローラーを感光体ドラム1表面に当接させるとともに、このローラーに帯電バイアス電圧を印加する。これにより、感光体ドラム1表面を一様に帯電させる。

帯電ローラーを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラーの当接圧が線圧として0.05~5N/cmである。また印加電圧としては、直流電圧或いは直流電圧に交流電圧を重畠したものが好適に用いられる。直流電圧に交流電圧を重畠したもの用いた時には、交流電圧=0.5~5dVpp、交流周波数=50Hz~5kHz、直流電圧=±0.2~±1.5kVであることが好ましい。また、直流電圧を用いた時には、直流電圧=±0.2~±5kVであることが好ましい。

帯電ローラー以外の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、非接触のコロナ帯電に比べて、高電圧が必要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。接触帯電手段としての帯電ローラー及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けても良い。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。30

スキヤナユニット3(3a、3b、3c、3d)は、レーザーダイオード(不図示)によって画像信号に対応する画像光が、高速回転されるポリゴンミラー(不図示)及び結像レンズ(不図示)を介して帯電済みの感光体ドラム1表面を画像情報に応じ露光する。これによって、感光体ドラムに静電潜像を形成する。

現像手段4(4a、4b、4c、4d)は、マゼンタ色、シアン色、イエロー色、ブラック色の各色のトナーを夫々収納したトナー容器41から構成され、トナー容器41内のトナーをトナー搬送機構42によってトナー供給ローラー43へ送り込む。40

前記トナー供給ローラー43は、図示時計方向に回転し、トナー担持体としての現像ローラー40へのトナーの供給、及び、静電潜像の現像化に寄与せず現像ローラー40上に残留したトナーのはぎとりを行う。

現像ローラー40へ供給されたトナーは、現像ローラー40外周に圧接されたトナー規制部材44によって現像ローラー40(時計回り方向に回転)の外周に塗布され、且つ電荷を付与される。そして、潜像が形成された感光体ドラム1と対向した現像ローラー40に現像バイアスを印加する。そして、潜像に応じて感光体ドラム1上にトナー現像を行う。50

静電転写装置 5 には、すべての感光体ドラム 1 (1 a、1 b、1 c、1 d) に対向し、接するように循環移動する静電転写ベルト 1 1 が設けられている。この転写ベルト 1 1 は、駆動ローラー 1 3、従動ローラー 1 4 a、1 4 b、テンションローラー 1 5 に張架されていて、図中左側の外周面に記録媒体 S を静電吸着する。そして、転写ベルト 1 1 は、感光体ドラム 1 に記録媒体 S を接触させるべく循環移動する。これにより、記録媒体 S は転写ベルト 1 1 により転写位置まで搬送され、感光体ドラム 1 上のトナー像を転写される。

この転写ベルト 1 1 の内側に当接し、4 個の感光体ドラム 1 (1 a、1 b、1 c、1 d) に対向した位置に転写ローラー 1 2 (1 2 a、1 2 b、1 2 c、1 2 d) が並設される。これら転写ローラー 1 2 には、転写時にバイアスが印加されて、電荷が静電転写ベルト 1 1 を介して記録媒体 S に印加される。このとき生じた電界により、感光体ドラム 1 に接觸中の記録媒体 S に、感光体ドラム 1 上のトナー像が転写される。

給送部 1 6 は、画像形成ステーション P a、P b、P c、P d に記録媒体 S を給送搬送するものである。給送部 1 6 には、複数枚の記録媒体 S がカセット 1 7 に収納されている。画像形成時には給送ローラー 1 8 (半月ローラー) 、レジストローラー 1 9 が画像形成動作に応じて駆動回転する。給送ローラー 1 8 は、カセット 1 7 内の記録媒体 S を 1 枚毎に分離給送した後、レジストローラー 1 9 に記録媒体 S 先端を突き当てて一旦停止させる。その後レジストローラー 1 9 は、転写ベルト 1 1 の回転と画像書出し位置の同期をとつて、記録媒体 S を静電転写ベルト 1 1 へと給送する。

定着部 2 0 は、記録媒体 S に転写された複数色のトナー画像を定着させるものである。そして、定着部 2 0 は、加熱ローラー 2 1 a と、これに圧接して記録媒体 S に熱及び圧力を与える加圧ローラー 2 1 b とを有する。即ち、感光体ドラム 1 に形成されたトナー像を転写された記録媒体 S は定着部 2 0 を通過する際に、加圧ローラー 2 1 b で搬送されるとともに、加熱ローラー 2 1 a によって熱及び圧力を与えられる。これによって複数色のトナー像が記録媒体 S 表面に定着される。

画像形成の動作としては、カートリッジ 7 (7 a、7 b、7 c、7 d) が、画像形成タイミングに合わせて順次駆動される。そして、その駆動に応じて感光体ドラム 1 a、1 b、1 c、1 d が、反時計回り方向に回転駆動される。そして、各々のカートリッジ 7 に対応するスキナユニット 3 が順次駆動される。この駆動により、帯電ローラー 2 は感光体ドラム 1 の周面に一様な電荷を付与する。そして、スキナユニット 3 は、その感光体ドラム 1 周面に画像信号に応じて露光を行って感光体ドラム 1 周面に静電潜像を形成する。現像手段 4 内の現像ローラー 4 0 は、静電潜像の低電位部にトナーを転移させて感光体ドラム 1 周面上にトナー像を形成（現像）する。

最上流の感光体ドラム 1 の周面上に形成されたトナー像の先端が、転写ベルト 1 1 との対向点に回転搬送されてくるタイミングで、その対向点に記録媒体 S の印字開始位置が一致するようにレジストローラー 1 9 が回転し記録媒体 S を転写ベルト 1 1 へ給送する。

記録媒体 S は吸着ローラー 2 2 と転写ベルト 1 1 とによって挟み込むようにして転写ベルト 1 1 の外周に圧接される。そして、転写ベルト 1 1 と吸着ローラー 2 2 との間に電圧を印加する。そして、誘電体である記録媒体 S と転写ベルト 1 1 の誘電体層に電荷を誘起して、記録媒体 S を転写ベルト 1 1 の外周に静電吸着させている。これにより、記録媒体 S は静電転写ベルト 1 1 に安定して吸着され、最下流の転写部まで搬送される。

このように搬送されながら記録媒体 S は、各感光体ドラム 1 と転写ローラー 1 2 との間に形成される電界によって、各感光体ドラム 1 のトナー像を順次転写される。

4 色のトナー像を転写された記録媒体 S は、ベルト駆動ローラー 1 3 の曲率により静電転写ベルト 1 1 から曲率分離され、定着部 2 0 に搬入される。記録媒体 S は、定着部 2 0 で上記トナー像を熱定着された後、排紙ローラー 2 3 によって、排紙部 2 4 から画像面を下にした状態で本体外に排出される。

【 0 0 8 4 】

図 2 においては、定着部 2 0 に加熱ローラーを用いる方法を例示したが、本発明の画像形成方法には他の定着方法も好適に用いることができる。図 3 および図 4 には、発熱体を用いて耐熱性高分子フィルムを加熱し、トナー像の定着を行う装置を示す。

10

20

30

40

50

図3はフィルムに常にテンションが加わっている構造の定着装置である。

本発明において、発熱体はその熱容量が小さく、線状あるいは面状の加熱部を有するもので、加熱部の最高温度は100～300であることが好ましい。

又、フィルムは、厚さ1～100μmの耐熱性のシートであることが好ましく、これら耐熱性シートとしては耐熱性の高い、ポリエステル、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PFA(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)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、ポリイミド、ポリアミド等のポリマーシートの他、アルミニウム等の金属シート及び金属シートとポリマーシートから構成されたラミネートシートが用いられる。

より好ましいフィルムの構成としては、これら耐熱性シートが離型層及び/又は低抵抗層を有していることである。

51は装置に固定支持された加熱体であって、ヒータ基板52、通電発熱抵抗体(発熱体)53・検温素子54等よりなる。

ヒータ基板52は耐熱性・絶縁性・低熱容量・高熱伝導性の部材であり、例えば、厚み1mm・巾10mm・長さ240mmのアルミナ基板である。

発熱体53はヒータ基板52の下面(耐熱性フィルム55との対面側)の略中央部に長手に沿って、電気抵抗材料を厚み約10μm・巾1～3mmの線状または細帯状にスクリーン印刷等により塗工したものである。電気抵抗材料としては例えば、Ag/Pd(銀パラジウム)、Ta₂N、RuO₂等が用いられる。

検温素子54は一例としてヒータ基板52の上面(発熱体53を設けた面とは反対側面)の略中央部にスクリーン印刷等により塗工して具備させたPt膜等の低熱容量の測温抵抗体である。低熱容量のサーミスタなども使用できる。

本例の加熱体51の場合は、線状又は面状をなす発熱体53に対し画像形成スタート信号により所定のタイミングにて通電して発熱体53を略全長にわたって発熱させる。通電はAC100Vであり、検温素子54の検知温度に応じてトライアックを含む不図示の通電制御回路により通電する位相角を制御することにより供給電力を制御している。

加熱体51はその発熱体53への通電により、ヒータ基板52・発熱体53の熱容量が小さいので加熱体表面が所要の定着温度(例えば140～200)まで急速に温度上昇する。

そしてこの加熱体51に耐熱性フィルム55が当接している。

熱容量を小さくしてクイックスタート性を向上させるために、フィルム55には総厚100μm以下、20μm以上の耐熱性・離型性、強度・耐久性等のある単層或は複合層のフィルムを使用できる。

例えば、ポリイミド・ポリエーテルイミド(PET)・ポリエーテルサルホン(PES)・4フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂(PFA)・ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)・ポリパラバン酸(PPA)、或いは複合層フィルム例えば20μm厚のポリイミドフィルムの少なくとも画像当接面側にPTFE(4フッ化エチレン樹脂)・PAF・FEP等のフッ素樹脂・シリコン樹脂等、更にはそれに導電材(カーボンブラック・グラファイト・導電性ウイスカなど)を添加した離型性コート層を10μm厚に施したものなどである。

回転体たる支持ローラー58は例えばシリコンゴム等の離型性のよいゴム弾性体からなり、加熱体51にフィルム55を介して圧接され、ニップ部を形成すると共に、フィルム55を所定速度に移動駆動する。フィルム55との間に被加熱材としての記録材シートが導入されたときには、その記録材シートをフィルム55面に密着させて加熱体51に圧接し、フィルム55と共に移動駆動させる。

【0085】

発熱体を用いて耐熱性高分子フィルムを加熱し、トナー像の定着を行う装置の他の形態について示す。

図4はフィルムにテンションが加わらない状態がある構造を有する、定着装置である(テンションフリータイプ)。

10

20

30

40

50

本発明において、発熱体はその熱容量が小さく、線状あるいは面状の加熱部を有するもので、加熱部の最高温度は100～300であることが好ましい。

又、フィルムは、厚さ1～100μmの耐熱性のシートであることが好ましく、これら耐熱性シートとしては耐熱性の高い、ポリエステル、P E T (ポリエチレンテレフタレート)、P F A (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)、P T F E (ポリテトラフルオロエチレン)、ポリイミド、ポリアミド等のポリマーシートの他、アルミニウム等の金属シート及び金属シートとポリマーシートから構成されたラミネートシートが用いられる。

より好ましいフィルムの構成としては、これら耐熱性シートが離型層及び/又は低抵抗層を有していることである。

64は装置に固定支持された低熱容量線状加熱体であって、ヒータ基板64a、通電発熱抵抗体(発熱体)64b・表面保護層64c・検温素子64d等よりなる。

ヒータ基板64aは耐熱性・絶縁性・低熱容量・高熱伝導性の部材であり、例えば、厚み1mm・巾10mm・長さ240mmのアルミナ基板である。

発熱体64bはヒータ基板64aの下面(耐熱性フィルム65との対面側)の略中央部に長手に沿って、電気抵抗材料を厚み約10μm・巾1～3mmの線状または細帯状に塗工し、その上に表面保護層64cとして耐熱ガラスを約10μmコートしたものである。電気抵抗材料としては例えば、A g / P d (銀パラジウム)、T a₂N、R u O₂等が用いられる。また、電気抵抗材料の塗工方法としては、スクリーン印刷する方法等が用いられる。

検温素子64dは一例としてヒータ基板64aの上面(発熱体64bを設けた面とは反対側面)の略中央部にスクリーン印刷等により塗工して具備させたP t膜等の低熱容量の測温抵抗体である。低熱容量のサーミスタなども使用できる。

本例の加熱体64の場合は、線状又は面状をなす発熱体64bに対し画像形成スタート信号により所定のタイミングにて通電して発熱体64bを略全長にわたって発熱させる。

通電はA C 100Vであり、検温素子64dの検知温度に応じてトライアックを含む不図示の通電制御回路により通電する位相角を制御することにより供給電力を制御している。

加熱体64はその発熱体64bへの通電により、ヒータ基板64a・発熱体64b・表面保護層64cの熱容量が小さいので加熱体表面が所要の定着温度(例えば140～200)まで急速に温度上昇する。

そしてこの加熱体64に耐熱性フィルム65が当接している。

熱容量を小さくしてクイックスタート性を向上させるために、フィルム65には総厚100μm以下、20μm以上の耐熱性・離型性、強度・耐久性等のある単層或は複合層のフィルムを使用できる。

例えば、ポリイミド・ポリエーテルイミド(P E I)・ポリエーテルサルホン(P E S)・4フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂(P F A)・ポリエーテルエーテルケトン(P E E K)・ポリパラバン酸(P P A)、或いは複合層フィルム例えば20μm厚のポリイミドフィルムの少なくとも画像当接面側にP T F E (4フッ化エチレン樹脂)・P A F · F E P等のフッ素樹脂・シリコン樹脂等、更にはそれに導電材(カーボンブラック・グラファイト・導電性ウイスカなど)を添加した離型性コート層を10μm厚に施したものなどである。

回転体たる支持ローラー62は例えばシリコンゴム等の離型性のよいゴム弹性体からなり、加熱体64にフィルム65を介して圧接され、ニップ部を形成すると共に、フィルム65を所定速度に移動駆動する。フィルム65との間に被加熱材としての記録材シートが導入されたときには、その記録材シートをフィルム65面に密着させて加熱体64に圧接し、フィルム65と共に移動駆動させる。

【実施例】

【0086】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に制限

されるものではない。尚、以下の配合における部数は特に説明が無い場合は質量部である。

【0087】

[硫黄原子含有重合体の製造例]

<硫黄原子含有重合体Aの製造例>

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2000gを仕込み、窒素雰囲気下で還流した。

・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸メチルエステル	0 . 65 m o l	
・アクリル酸	0 . 46 m o l	
・スチレン	7 . 55 m o l	10
・2-エチルヘキシリーカリート	1 . 34 m o l	

このモノマー混合液に、さらに重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを10g混合し、前記反応容器を温度70°にて攪拌しながら滴下し、10時間保持した。その後、蒸留を行い、溶剤を除去して、減圧下、温度50°で乾燥した。得られた固形物を粉碎し、共重合体Aを得た。

【0088】

<硫黄原子含有重合体Bの製造例>

硫黄原子含有重合体Aの製造例において、下記の通り一部モノマー種と仕込み量を変更することを除いて、硫黄原子含有重合体Aの製造例と同様にして製造した。得られた共重合体を共重合体Bとする。

・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	0 . 50 m o l	
・アクリル酸	0 . 70 m o l	
・スチレン	8 . 55 m o l	
・2-エチルヘキシリーカリート	0 . 25 m o l	

【0089】

<硫黄原子含有重合体Cの製造例>

硫黄原子含有重合体Aの製造例において、下記の通り一部モノマー種と仕込み量を変更することを除いて、硫黄原子含有重合体Aの製造例と同様にして製造した。得られた共重合体を共重合体Cとする。

・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸エチルエステル	1 . 10 m o l	30
・アクリル酸	0 . 10 m o l	
・スチレン	7 . 50 m o l	
・2-エチルヘキシリーカリート	1 . 30 m o l	

【0090】

<硫黄原子含有重合体Dの製造例>

硫黄原子含有重合体Aの製造例において、下記の通り一部モノマー種と仕込み量を変更することを除いて、硫黄原子含有重合体Aの製造例と同様にして製造した。得られた共重合体を共重合体Dとする。

・2-アクリルアミド-2-ベンゼンスルホン酸メチルエステル	0 . 28 m o l	
・メタクリル酸	0 . 78 m o l	40
・スチレン	8 . 50 m o l	
・n-ブチルアクリート	0 . 44 m o l	

【0091】

<硫黄原子含有重合体Eの製造例>

硫黄原子含有重合体Aの製造例において、下記の通り一部モノマー種と仕込み量を変更することを除いて、硫黄原子含有重合体Aの製造例と同様にして製造した。得られた共重合体を共重合体Eとする。

・2-メチルアクリルアミド-5-メトキシ-ベンゼンスルホン酸メチルエステル	1 . 30 m o l	
・メタクリル酸	0 . 60 m o l	50

・スチレン	7 . 5 0 m o l
・n-ブチルアクリレート	0 . 6 0 m o l

【0092】

<硫黄原子含有重合体Fの製造例>

硫黄原子含有重合体Aの製造例において、下記の通り一部モノマー種と仕込み量を変更することを除いて、硫黄原子含有重合体Aの製造例と同様にして製造した。得られた共重合体を共重合体Fとする。

・2-アクリルアミド-ナフタレンスルホン酸メチルエステル	0 . 5 5 m o l
・メタクリル酸	0 . 7 5 m o l
・スチレン	7 . 7 0 m o l
・n-ブチルアクリレート	1 . 0 0 m o l

【0093】

<硫黄原子含有重合体Gの製造例>

硫黄原子含有重合体Aの製造例において、下記の通り仕込み量を変更することを除いて、硫黄原子含有重合体Aの製造例と同様にして製造した。得られた共重合体を共重合体Gとする。

・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸メチルエステル	0 . 1 0 m o l
・メタクリル酸	0 . 7 0 m o l
・スチレン	8 . 0 0 m o l
・2-エチルヘキシルアクリレート	1 . 2 0 m o l

【0094】

<硫黄原子含有重合体Hの製造例>

硫黄原子含有重合体Aの製造例において、下記の通り仕込み量を変更することを除いて、硫黄原子含有重合体Aの製造例と同様にして製造した。得られた共重合体を共重合体Hとする。

・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸メチルエステル	1 . 9 0 m o l
・メタクリル酸	0 . 6 5 m o l
・スチレン	6 . 0 5 m o l
・2-エチルヘキシルアクリレート	1 . 4 0 m o l

【0095】

<硫黄原子含有重合体Iの製造例>

硫黄原子含有重合体Aの製造例において、下記の通り仕込み量を変更することを除いて、硫黄原子含有重合体Aの製造例と同様にして製造した。得られた共重合体を共重合体Iとする。

・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸メチルエステル	0 . 7 0 m o l
・メタクリル酸	0 . 0 0 4 m o l
・スチレン	7 . 2 9 6 m o l
・2-エチルヘキシルアクリレート	2 . 0 0 m o l

【0096】

<硫黄原子含有重合体Jの製造例>

硫黄原子含有重合体Aの製造例において、下記の通り仕込み量を変更することを除いて、硫黄原子含有重合体Aの製造例と同様にして製造した。得られた共重合体を共重合体Iとする。

・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸メチルエステル	0 . 6 2 m o l
・メタクリル酸	0 . 9 0 m o l
・スチレン	7 . 0 0 m o l
・2-エチルヘキシルアクリレート	1 . 4 8 m o l

【0097】

<硫黄原子含有重合体Kの製造例>

硫黄原子含有重合体Aの製造例において、下記の通り一部モノマー種と仕込み量を変更

10

20

30

40

50

することを除いて、硫黄原子含有重合体 A の製造例と同様にして製造した。得られた共重合体を共重合体 K とする。

・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸メチルエステル	0 . 65 m o l
・スチレン	7 . 35 m o l
・2-エチルヘキシリカルアクリレート	2 . 00 m o l

【 0 0 9 8 】

< 硫黄原子含有重合体 L の製造例 >

硫黄原子含有重合体 A の製造例において、下記の通り一部モノマー種と仕込み量を変更することを除いて、硫黄原子含有重合体 A の製造例と同様にして製造した。得られた共重合体を共重合体 L とする。

・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸メチルエステル	3 . 00 m o l
・スチレン	6 . 75 m o l
・2-エチルヘキシリカルアクリレート	0 . 25 m o l

【 0 0 9 9 】

< 硫黄原子含有重合体 M の製造例 >

硫黄原子含有重合体 A の製造例において、下記の通り一部モノマー種と仕込み量を変更することを除いて、硫黄原子含有重合体 A の製造例と同様にして製造した。得られた共重合体を共重合体 M とする。

・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸メチルエステル	0 . 01 m o l
・スチレン	6 . 89 m o l
・2-エチルヘキシリカルアクリレート	3 . 10 m o l

【 0 1 0 0 】

以上作製した共重合体 A ~ M について、¹H-NMR 及び¹³C-NMR 及び元素分析の結果により組成比を計算した。

共重合体 A ~ M におけるユニット A 及びユニット B の仕込み比と分析結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 1 】

【表1】

	樹脂組成	仕込み比(モル%)		分析結果(モル%)	
		ユニットA	ユニットB	ユニットA	ユニットB
共重合体A	Am-Me/AA/St/2EHA	6.50	4.60	6.12	4.52
共重合体B	Am-H/AA/St/2EHA	5.00	7.00	4.63	6.82
共重合体C	Am-Et/AA/St/2EHA	11.00	1.00	10.16	0.96
共重合体D	Ph-Me/MAA/St/BA	2.80	7.80	2.59	7.63
共重合体E	Mo-Me/MAA/St/BA	13.00	6.00	12.32	5.66
共重合体F	Na-Me/MAA/St/BA	5.50	7.50	5.26	7.36
共重合体G	Am-Me/AA/St/2EHA	1.00	7.00	0.87	6.85
共重合体H	Am-Me/AA/St/2EHA	19.00	6.50	18.63	6.33
共重合体I	Am-Me/AA/St/2EHA	7.00	0.04	6.33	0.03
共重合体J	Am-Me/AA/St/2EHA	6.20	9.00	5.98	8.75
共重合体K	Am-Me/St/2EHA	6.50	-	6.15	-
共重合体L	Am-Me/St/2EHA	30.00	-	29.30	-
共重合体M	Am-Me/St/2EHA	0.10	-	0.09	-

Am-Me:2-アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸メチルエステル
 Am-H:2-アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸
 Am-Et:2-アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸エチルエステル
 Ph-Me:2-アクリラミド-ベンゼンスルホン酸メチルエステル
 Mo-Me:2-メチルアクリラミド-5-メチルアミノ-5-メチルベンゼンスルホン酸メチルエステル
 Na-Me:2-アクリラミド-ナフタレンスルホン酸メチルエステル
 AA:アクリル酸
 MAA:メタクリル酸
 St:スチレン
 2EHA:2-エチルヘキシルアクリレート
 BA:n-ブチルアクリレート

表1

【0102】

<実施例1>

下記の手順によって重合法トナーを製造した。

温度60℃に加温したイオン交換水1300質量部に、リン酸三カルシウム9質量部、10%塩酸11質量部を添加し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、10,000r/minにて攪拌し、pH5.2の水系媒体を調製した。

また、下記の材料をプロペラ式攪拌装置にて100r/minで溶解して溶解液を調製した。

- ・スチレン 70.0 質量部
- ・n-ブチルアクリレート 30.0 質量部
- ・共重合体A 2.0 質量部
- ・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル-メチルスチレン共重合体(極性樹脂) 20.0 質量部

(スチレン/メタクリル酸/メタクリル酸メチル/メチルスチレン = 80.85 / 2.50 /

1 . 6 5 / 1 5 . 0 、 M p = 1 9 , 7 0 0 、 M w = 1 8 , 7 0 0 、 T g = 9 6 、 酸価 = 1
2 . 0 m g K O H / g 、 M w / M n = 2 . 1)

次に上記溶解液に下記の材料を添加した。

・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 7 . 0 質量部
・ 融点が 7 7 の炭化水素ワックス (H N P - 5 1 、日本精蠅社製) 8 . 0 質量部

その後、混合液を温度 6 0 に加温した後に T K 式ホモミキサー (特殊機化工業製) にて、 9 , 0 0 0 r / m i n にて攪拌し、溶解、分散した。

これに重合開始剤 2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレオニトリル) 8 . 0 質量部を溶解し、重合性单量体組成物を調製した。上記水系媒体中に上記重合性单量体組成物を投入し、温度 6 0 にて T K 式ホモミキサーを用いて 1 5 , 0 0 0 r / m i n で 1 0 分間攪拌し、造粒した。 10

その後、プロペラ式攪拌装置に移して 1 0 0 r / m i n で攪拌しつつ、温度 7 0 で 5 時間反応させた後、温度 8 0 まで昇温し、更に 5 時間反応を行い、トナー粒子を製造した。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 1 0 倍の水量で洗浄し、ろ過、乾燥の後、分級によって粒子径を調整してトナー粒子を得た。

上記トナー粒子 1 0 0 質量部に対して、流動性向上剤として、ジメチルシリコーンオイル (2 0 質量 %) で処理され、トナー粒子と同極性 (負極性) に摩擦帶電する疎水性シリカ微粉体 (個数平均 1 次粒子径 : 1 0 n m 、 B E T 比表面積 : 1 7 0 m² / g) 2 . 0 質量部をヘンシェルミキサー (三井三池製) で 3 , 0 0 0 r / m i n で 1 5 分間混合しトナー (1) を得た。 20

【 0 1 0 3 】

< 実施例 2 >

実施例 1 において、共重合体 A を共重合体 B に変更し、離型剤としてベヘン酸ベヘニル (融点が 7 3) に変更することを除いて実施例 1 と同様にしてトナー (2) を得た。

【 0 1 0 4 】

< 実施例 3 >

実施例 1 において、共重合体 A を共重合体 C に変更することを除いて実施例 1 と同様にしてトナー (3) を得た。

【 0 1 0 5 】

< 実施例 4 >

実施例 1 において、共重合体 A を共重合体 D に変更することを除いて実施例 1 と同様にしてトナー (4) を得た。 30

【 0 1 0 6 】

< 実施例 5 >

実施例 1 において、共重合体 A を共重合体 E に変更することを除いて実施例 1 と同様にしてトナー (5) を得た。

【 0 1 0 7 】

< 実施例 6 >

実施例 1 において、共重合体 A を共重合体 F に変更することを除いて実施例 1 と同様にしてトナー (6) を得た。 40

【 0 1 0 8 】

< 実施例 7 >

実施例 1 において、共重合体 A を共重合体 G に変更することを除いて実施例 1 と同様にしてトナー (7) を得た。

【 0 1 0 9 】

< 実施例 8 >

実施例 1 において、極性樹脂をスチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル-メチルスチレン共重合体 (スチレン/メタクリル酸/メタクリル酸メチル/メチルスチレン = 8 2 . 7 2 5 / 5 . 0 / 1 . 6 5 / 1 5 . 0 、 M p = 1 9 , 8 0 0 、 M w = 1 9 , 0 0 0 、 T g = 9 4 、 酸価 = 2 4 . 0 m g K O H / g 、 M w / M n = 2 . 1) に変更し、共重合体 A

を共重合体 H に変更することを除いて実施例 1 と同様にしてトナー(8)を得た。

【0110】

<実施例 9>

実施例 1において、共重合体 A を共重合体 I に変更することを除いて実施例 1 と同様にしてトナー(9)を得た。

【0111】

<実施例 10>

実施例 1において、共重合体 A を共重合体 J に変更することを除いて実施例 1 と同様にしてトナー(10)を得た。

【0112】

<実施例 11>

実施例 1において、共重合体 A を共重合体 K に変更することを除いて実施例 1 と同様にしてトナー(11)を得た。

【0113】

<実施例 12>

実施例 1において、極性樹脂の添加量を 8 質量部に変更することを除いて、実施例 1 と同様にして製造しトナー(12)を得た。

【0114】

<実施例 13>

実施例 1において、極性樹脂の添加量を 32 質量部に変更することを除いて、実施例 1 と同様にして製造しトナー(13)を得た。

【0115】

<実施例 14>

実施例 1において、極性樹脂をスチレン-メタクリル酸- メチルスチレン共重合体(スチレン/メタクリル酸/ メチルスチレン = 82.5 / 2.50 / 15.0、M_p = 21000、M_w = 20500、T_g = 92、酸価 = 12.0 mg KOH / g、M_w / M_n = 2.3)に変更することを除いて、実施例 1 と同様にして製造しトナー(14)を得た。

【0116】

<実施例 15>

実施例 1において、スチレンの添加量を 51.0 質量部、n - プチルアクリレートの添加量を 49.0 質量部に変更することを除いて実施例 1 と同様にして製造しトナー(15)を得た。

【0117】

<実施例 16>

実施例 1において、スチレンの添加量を 77.0 質量部、n - プチルアクリレートの添加量を 23.0 質量部に変更し、離型剤を融点が 90 の炭化水素ワックス(HNPO190、日本精蜡社製)に変更することを除いて実施例 1 と同様にして製造しトナー(16)を得た。

【0118】

<実施例 17>

実施例 1において、スチレンの添加量を 77.0 質量部、n - プチルアクリレートの添加量を 23.0 質量部に変更することを除いて実施例 1 と同様にして製造しトナー(17)を得た。

【0119】

<実施例 18>

実施例 1において、スチレンの添加量を 51.0 質量部、n - プチルアクリレートの添加量を 49.0 質量部に変更し、離型剤を融点が 90 の炭化水素ワックス(HNPO190、日本精蜡社製)に変更することを除いて実施例 1 と同様にして製造しトナー(18)を得た。

【0120】

10

20

30

40

50

< 実施例 19 >

実施例 1において、極性樹脂をピーク分子量が 9 6 0 0 のスチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル- メチルスチレン共重合体（スチレン/メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ メチルスチレン = 8 0 . 8 5 / 2 . 5 0 / 1 . 6 5 / 1 5 . 0 、 M_p = 9 6 0 0 、 M_w = 9 5 0 0 、 T_g = 9 3 、 酸価 = 1 2 . 0 mg KOH / g、 M_w / M_n = 2 . 3 ）を用いること除いて実施例 1と同様にして製造しトナー（19）を得た。

【 0 1 2 1 】

< 実施例 20 >

実施例 1において、極性樹脂をピーク分子量が 2 6 4 0 0 0 のスチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体（スチレン/メタクリル酸/メタクリル酸メチル = 9 5 . 8 5 / 2 . 5 0 / 1 . 6 5 、 M_p = 2 6 4 0 0 0 、 M_w = 2 6 0 0 0 0 、 T_g = 9 5 、 酸価 = 1 2 . 0 mg KOH / g、 M_w / M_n = 2 . 5 ）を用いること除いて実施例 1と同様にして製造しトナー（20）を得た。 10

【 0 1 2 2 】

< 実施例 21 >

実施例 1において、極性樹脂の共重合比が異なるスチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル- メチルスチレン共重合体（スチレン/メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ メチルスチレン = 8 2 . 8 5 / 0 . 5 0 / 1 . 6 5 / 1 5 . 0 、 M_p = 2 1 , 7 0 0 、 M_w = 6 , 9 0 0 0 、 T_g = 9 7 、 酸価 = 2 . 4 mg KOH / g、 M_w / M_n = 3 . 2 ）を用いること除いて実施例 1と同様にして製造しトナー（21）を得た。 20

【 0 1 2 3 】

< 実施例 22 >

実施例 1において、極性樹脂の共重合比が異なるスチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル- メチルスチレン共重合体（スチレン/メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ メチルスチレン = 7 3 . 3 5 / 1 0 . 0 0 / 1 . 6 5 / 1 5 . 0 、 M_p = 2 3 , 5 0 0 、 M_w = 6 , 6 8 8 0 、 T_g = 8 6 、 酸価 = 4 8 . 0 mg KOH / g、 M_w / M_n = 3 . 1 ）を用いること除いて実施例 1と同様にして製造しトナー（22）を得た。 20

【 0 1 2 4 】

< 実施例 23 >

実施例 1において、極性樹脂を T_g が 6 7 のスチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル- プチルアクリレート共重合体（スチレン/メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ プチルアクリレート = 7 2 . 3 5 / 2 . 5 0 / 1 . 6 5 / 2 3 . 5 0 、 M_p = 2 1 1 0 0 0 、 M_w = 2 1 0 0 0 0 、 酸価 = 1 2 . 0 mg KOH / g、 M_w / M_n = 3 . 1 ）を 2 0 . 0 質量部添加すること除いて、実施例 1と同様にして製造しトナー（23）を得た。 30

【 0 1 2 5 】

< 実施例 24 >

実施例 1において、極性樹脂を T_g が 1 3 2 のスチレン-メタクリル酸メチル- アクリロイルモルホリン共重合体（スチレン/メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ アクリロイルモルホリン = 0 . 5 0 / 2 . 5 0 / 3 0 . 0 0 / 6 7 . 0 0 、 M_p = 2 4 0 0 0 0 、 M_w = 2 3 5 0 0 0 、 酸価 = 1 2 . 0 mg KOH / g、 M_w / M_n = 3 . 2 ）に変更すること除いて、実施例 1と同様にして製造しトナー（24）を得た。 40

【 0 1 2 6 】

< 実施例 25 >

実施例 1において、スチレンの添加量を 5 4 . 0 質量部、 n - プチルアクリレートの添加量を 4 6 . 0 質量部に変更し、極性樹脂を T_g が 8 2 のスチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体（スチレン/メタクリル酸/メタクリル酸メチル = 8 3 . 8 5 / 2 . 5 0 / 1 . 6 5 、 M_p = 2 3 4 0 0 0 0 、 M_w = 2 2 0 0 0 0 0 、 酸価 = 1 1 . 9 mg KOH / g、 M_w / M_n = 3 . 5 ）に変更すること除いて、実施例 1と同様にして製造しトナー（25）を得た。

【 0 1 2 7 】

10

20

30

40

50

<実施例 26>

実施例 1において、共重合体 A を共重合体 L に変更することを除いて実施例 1 と同様にしてトナー(26)を得た。

【0128】

<実施例 27>

実施例 27では以下に記した溶解懸濁法によってトナーを製造した。

下記組成物を、アトライターを用いて 3 時間分散させて、結着樹脂の溶液を調製した。	
・酢酸エチル	500 質量部
・飽和ポリエステル樹脂	100 質量部
(ビスフェノール A / プロピレンオキシド)付加体 - テレフタル酸 (M _p = 11,000 、T _g = 66、酸価 = 4.9 mg KOH / g、M _w / M _n = 3.1)	10
・共重合体 A	2.0 質量部
・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル-メチルスチレン共重合体(極性樹脂)	20.0 質量部
(スチレン/メタクリル酸/メタクリル酸メチル/メチルスチレン = 80.85 / 2.50 / 1.65 / 15.0、M _p = 19,700、M _w = 7,900、T _g = 96、酸価 = 12 .0 mg KOH / g、M _w / M _n = 2.1)	
・C.I. ピグメントブルー 15:3	7.0 質量部
・融点が 77 の炭化水素ワックス (HNP-51、日本精蜡社製)	8.0 質量部

一方、高速攪拌装置 TK - ホモミキサーを備えた 2 リットル用四つ口フラスコ中に、イオン交換水 1500 質量部と 0.1 モル / リットル - Na₃PO₄ 水溶液 450 質量部を添加し回転数を 12000 rpm に調整し、55 に加温した。ここに 1.0 モル / リットル - CaCl₂ 水溶液 68 質量部を徐々に添加し微小な難水溶性分散剤 Ca₃(PO₄)₂ を含む分散媒系を調製した。ここに上記の結着樹脂の溶液を投入し回転数を維持しつつ 10 分間造粒した。

次いで、この混合液を 98 まで昇温して減圧下で酢酸エチルを除去し室温に冷却した。そしてろ過後、洗浄を繰り返すことにより分散剤を除去し、濾別、乾燥しトナー粒子を得た。

上記トナー粒子 100 質量部に対して、流動性向上剤として、ジメチルシリコーンオイル (20 質量 %) で処理され、トナー粒子と同極性(負極性)に摩擦帶電する疎水性シリカ微粉体(個数平均 1 次粒子径 : 10 nm、BET 比表面積 : 170 m² / g) 2.0 質量部をヘンシェルミキサー(三井三池製)で 3,000 r / min で 15 分間混合しトナー(27)を得た。

【0129】

<実施例 28>

実施例 28では以下に記した粉碎法によってトナーを製造した。

・スチレン-ブチルアクリレート共重合体	100.0 質量部
(スチレン-ブチルアクリレート共重合比 = 70 : 30、M _p = 22,000、M _w = 35,000、M _w / M _n = 2.4、T _g = 50)	
・C.I. ピグメントブルー 15:3	7.0 質量部
・融点が 77 の炭化水素ワックス (HNP-51、日本精蜡社製)	8.0 質量部
を溶解混練して粉碎した。その後、風力式分級機にて分級を行った。更に実施例 1 に用いた極性樹脂と同一組成の樹脂微粒子(平均粒子径 : 300 nm) 20.0 質量部を添加して、「ハイブリダイゼーション・システム」(奈良機械製)で処理することでトナー粒子表面に極性樹脂のシェル構造を形成した。更に、共重合体 A の樹脂粒子(平均粒子径 : 20 nm) 2.0 質量部を極性樹脂と同様の処理方法でトナー粒子表面に付着させた。	40

上記トナー粒子 100 質量部に対して、流動性向上剤として、ジメチルシリコーンオイル (20 質量 %) で処理され、トナー粒子と同極性(負極性)に摩擦帶電する疎水性シリカ微粉体(個数平均 1 次粒子径 : 10 nm、BET 比表面積 : 170 m² / g) 2.0 質量部をヘンシェルミキサー(三井三池製)で 3,000 r / min で 15 分間混合しトナー

- (2 8) を得た。

【 0 1 3 0 】

< 比較例 1 >

実施例 1 において、極性樹脂をプロピレンオキサイド変性ビスフェノール A - テレフタル酸 - 無水トリメリット酸の重縮合物 ($T_g = 65$, $M_p = 11,000$ 、酸価 10 . 0 mg KOH / g) に変更することを除いて、実施例 1 と同様にして製造しトナー (a) を得た。

【 0 1 3 1 】

< 比較例 2 >

実施例 1 において、極性樹脂をスチレン - メタクリル酸共重合体 (スチレン/メタクリル酸 = 99.75/0.25, $M_p = 19,900$, $M_w = 7,900$, $T_g = 99$ 、酸価 = 1 . 20 mg KOH / g, $M_w/M_n = 2.1$) に変更することを除いて、実施例 1 と同様にして製造しトナー (b) を得た。

【 0 1 3 2 】

< 比較例 3 >

実施例 1 において、共重合体 A を共重合体 M に変更することを除いて実施例 1 と同様にしてトナー (c) を得た。

【 0 1 3 3 】

< 比較例 4 >

実施例 1 において、共重合体 A を添加しないことを除いて、実施例 1 と同様にして製造しトナー (d) を得た。

【 0 1 3 4 】

< 比較例 5 >

実施例 1 において、極性樹脂を添加しないことを除いて、実施例 1 と同様にして製造しトナー (e) を得た。

【 0 1 3 5 】

トナー (1) ~ (2 8) 及びトナー (a) ~ (e) に関する物性等を表 2 に示す。

【 0 1 3 6 】

10

20

【表2】

	水との界面張力の値			ESCA測定値 親水性子含有 共重合体の種類		親水性樹脂 構成モノマー		DSC ² -C P1 T _{gA} ℃		トナー P1-T _{gA} ℃		CHX不溶 酸性 mgKOH/g		CHX不溶 NpB ℃		T _{gB} -T _{gA} ℃		重量平均径 D ₄ (μm)		トナー 変化率 %		トナー 純着樹脂の種類		トナー 製法			
	a	b	a+5	α/β			質量部	添加量																			
実施例1	14.9	22.2	19.9	0.94	共重合体A	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	50	27	12.0	19700	96	46	6.3	114	ビニル系	點滴重合法									
実施例2	15.2	22.2	20.2	0.96	共重合体B	S/(MAA/NMA)/αMS	20	73	50	23	12.0	19700	96	46	6.1	110	ビニル系	點滴重合法									
実施例3	14.1	22.2	19.1	0.90	共重合体C	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	50	27	12.0	19700	96	46	6.5	115	ビニル系	點滴重合法									
実施例4	15.1	22.2	20.1	0.89	共重合体D	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	50	27	12.0	19700	96	46	6.3	124	ビニル系	點滴重合法									
実施例5	14.5	22.2	19.5	0.91	共重合体E	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	50	27	12.0	19700	96	46	5.9	118	ビニル系	點滴重合法									
実施例6	14.9	22.2	19.9	0.90	共重合体F	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	50	27	12.0	19700	96	46	5.8	116	ビニル系	點滴重合法									
実施例7	17.0	22.2	22.0	0.93	共重合体G	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	50	27	12.0	19700	96	46	6.3	116	ビニル系	點滴重合法									
実施例8	12.6	17.9	17.6	0.96	共重合体H	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	50	27	24.0	19800	96	46	7.2	115	ビニル系	點滴重合法									
実施例9	14.7	22.2	19.7	0.84	共重合体I	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	50	27	12.0	19700	96	46	6.8	118	ビニル系	點滴重合法									
実施例10	14.3	22.2	19.3	0.98	共重合体J	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	50	27	12.0	19700	96	46	6.5	119	ビニル系	點滴重合法									
実施例11	15.0	22.2	20.0	0.81	共重合体K	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	50	27	12.0	19700	96	46	6.5	120	ビニル系	點滴重合法									
実施例12	14.9	22.2	19.9	0.95	共重合体L	S/(MAA/NMA)/αMS	8	77	50	27	12.0	19700	94	44	6.3	119	ビニル系	點滴重合法									
実施例13	14.9	22.2	19.9	0.82	共重合体A	S/(MAA/NMA)/αMS	32	77	50	27	12.0	19700	96	46	6.9	121	ビニル系	點滴重合法									
実施例14	14.9	21.3	19.9	0.82	共重合体A	S/(MAA/αMS)	20	77	50	27	12.0	21000	92	42	7.8	123	ビニル系	點滴重合法									
実施例15	14.9	22.2	19.9	0.93	共重合体A	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	38	39	12.0	19700	96	58	6.1	142	ビニル系	點滴重合法									
実施例16	14.9	22.2	19.9	0.92	共重合体A	S/(MAA/NMA)/αMS	20	90	64	26	12.0	19700	96	32	6.2	109	ビニル系	點滴重合法									
実施例17	14.9	22.2	19.9	0.91	共重合体A	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	64	13	12.0	19700	96	32	6.2	115	ビニル系	點滴重合法									
実施例18	14.9	22.2	19.9	0.93	共重合体A	S/(MAA/NMA)/αMS	20	90	38	52	12.0	19700	96	58	6.9	143	ビニル系	點滴重合法									
実施例19	14.9	22.1	19.9	0.90	共重合体A	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	50	27	12.0	9600	93	43	6.8	142	ビニル系	點滴重合法									
実施例20	14.9	22.4	19.9	0.89	共重合体A	S/(MAA/MMA)	20	77	50	27	12.0	264000	95	45	6.3	110	ビニル系	點滴重合法									
実施例21	14.9	22.9	19.9	0.94	共重合体A	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	50	27	2.4	21700	97	47	6.5	146	ビニル系	點滴重合法									
実施例22	14.9	20.1	19.9	0.92	共重合体A	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	50	27	48.0	23500	86	36	5.3	113	ビニル系	點滴重合法									
実施例23	14.9	22.0	19.9	0.88	共重合体A	S/(MAA/MMA)/BA	20	77	50	27	12.0	211000	67	17	5.9	148	ビニル系	點滴重合法									
実施例24	14.9	23.6	19.9	0.87	共重合体A	S/(MAA/NMA)/AcMO	20	77	50	27	12.0	240000	132	82	6.2	109	ビニル系	點滴重合法									
実施例25	14.9	22.3	19.9	0.80	共重合体A	S/(MAA/MMA)	20	77	41	36	11.9	230000	82	41	5.9	154	ビニル系	點滴重合法									
実施例26	11.3	22.2	16.3	0.88	共重合体L	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	50	27	12.0	19700	96	48	6.3	128	ビニル系	點滴重合法									
実施例27	14.9	22.2	19.9	0.85	共重合体A	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	66	11	12.0	19700	96	30	6.9	108	ポリエーテル	溶液點滴法									
実施例28	14.9	22.2	19.9	0.99	共重合体A	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	50	27	12.0	19700	96	46	7.6	115	ビニル系	點滴重合法									
比較例1	14.9	15.3	19.9	0.69	共重合体A	TPA-BPA(PO)/TMA	20	77	50	27	10.0	11000	65	15	5.3	135	ビニル系	點滴重合法									
比較例2	14.9	24.6	19.9	0.97	共重合体A	S/MA	20	77	50	27	1.2	19900	99	49	6.3	120	ビニル系	點滴重合法									
比較例3	20.3	22.2	25.3	0.93	共重合体M	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	50	27	12.0	19700	96	46	6.9	135	ビニル系	點滴重合法									
比較例4	-	22.2	-	-	添加せず	S/(MAA/NMA)/αMS	20	77	50	27	12.0	19700	96	46	5.2	121	ビニル系	點滴重合法									
比較例5	14.9	-	19.9	0.99	共重合体A	添加せず	-	77	50	27	-	-	-	-	-	7.5	260	ビニル系	點滴重合法								

【0137】

[プリントアウト評価方法]

プリントアウト評価は、画像形成装置として市販のレーザプリンタであるLBP-5400（キヤノン製）の改造機を用い、

H/H：温度30.0、相対湿度80%RH

Z/Z：温度23.5、相対湿度60%RH

S:ステレン
MAA:メタクリル酸
αMS:α-メチルオクタノール
AcMO:アクリロイルモルヒドリ
TPA:テラフタル酸
BPA(PO):プロピレンオキサイド
TMA:無水トリエチ酸

L / L : 温度 15 . 0 、相対湿度 5 % R H

の 3 環境下にて Xerox x 4200 (LETTER サイズ、75 g / m²) を用いて行った。

評価機の改造点は以下のとおりである。

評価機本体のギアおよびソフトウェアを変更することにより、プロセススピードが 230 mm / sec となるようにした。

評価に用いるカートリッジはシアンカートリッジを用いた。すなわち、市販のシアンカートリッジから製品トナーを抜き取り、エアーブローにて内部を清掃した後、本発明によるトナーを 200 g 充填して評価を行った。

なお、マゼンタ、イエロー、ブラックの各ステーションにはそれぞれ製品トナーを抜き取り、トナー残量検知機構を無効としたマゼンタ、イエロー、およびブラックカートリッジを挿入して評価を行った。

上記条件にて、印字比率を 0 . 5 % とし、間歇（1枚プリントアウトを行った後 15 s 間停止の繰り返し）によるプリントアウト試験を実施した。また、各評価は初期、9,000 枚、18,000 枚の時点で実施した。

【0138】

(1) 現像スジ

初期、9,000 枚、18,000 枚の時点でベタ画像を出力し、画像上の現像スジの発生の程度を目視で評価した。

A : 非常に良好（未発生）

B : 良好（ほとんど発生せず）

C : 実用可（弱いスジが数本発生するが、実用上問題にならないレベル）

D : 実用不可（著しいスジが発生し、実用外のレベル）

【0139】

(2) かぶり

「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」（東京電色社製）に Amberr フィルターをセットし、プリントアウト画像の非画像部の反射率（%）を測定する。得られた反射率を、同様にして測定した未使用のプリントアウト用紙（標準紙）の反射率（%）から差し引いた数値（%）を用いて評価した。数値が小さい程、画像かぶりが抑制されていることになる。

A : 0 . 5 未満（非常に良好）

B : 0 . 5 以上 1 . 5 未満（良好）

C : 1 . 5 以上 3 . 0 未満（実用上問題なし）

D : 3 . 0 以上（実用不可）

【0140】

(3) 画像濃度

画像濃度の測定は「マクベス反射濃度計 RD918」（マクベス社製）を用いて、原稿濃度が 0 . 00 の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

A : 1 . 30 以上（非常に良好）

B : 1 . 15 以上 1 . 30 未満（良好）

C : 1 . 00 以上 1 . 15 未満（実用上問題なし）

D : 1 . 00 未満（実用不可）

【0141】

(4) ボタ落ち

初期、9,000 枚、18,000 枚の時点でベタ白画像を出力し目視にてボタ落ちが発生していないか確認した。

A : 未発生（非常に良好）

B : わずかに発生（良好）

C : 発生しているが問題なし（実用上問題なし）

D : 著しく発生（実用不可）

10

20

30

40

50

【 0 1 4 2 】

前記評価方法による評価試験 1 ~ 28、及び比較評価試験 1 ~ 5 の評価結果を表 3 に示す。ただし比較評価試験 4 及び 5 については初期から現像スジ、かぶり及びボタ落ちが著しく悪化したのでプリントアウト評価を実施しなかった。

【 0 1 4 3 】

【 表 3 】

	トナー	現像スジ				かぶり				画像濃度				ボタ落ち
		H/H	N/N	L/L										
評価試験1	トナー-(1)	A/A/A												
評価試験2	トナー-(2)	A/A/B	A/A/A											
評価試験3	トナー-(3)	A/A/A												
評価試験4	トナー-(4)	A/A/A												
評価試験5	トナー-(5)	A/A/A												
評価試験6	トナー-(6)	A/A/B	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A/A/B	A/A/B	B/B/B	A/A/B	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A/A/A
評価試験7	トナー-(7)	A/A/A												
評価試験8	トナー-(8)	A/A/A												
評価試験9	トナー-(9)	A/A/A	A/A/A	A/A/A	B/B/B	B/B/B	A/A/B	A/A/B	B/B/B	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A/A/A
評価試験10	トナー-(10)	A/A/A	A/A/A	A/A/A	B/B/B	B/B/B	A/A/B	A/A/A						
評価試験11	トナー-(11)	A/A/A	A/A/A	A/A/A	B/B/B	B/B/B	A/B/B	A/A/A	A/A/B	A/A/A	A/A/B	A/A/A	A/A/A	A/A/A
評価試験12	トナー-(12)	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A/A/B	A/A/B	A/A/B	A/A/A	A/A/A	A/A/B	A/A/B	A/A/B	A/A/A	A/A/A
評価試験13	トナー-(13)	A/A/B	A/A/B	A/A/A	B/B/B	B/B/B	A/B/B	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A/B/B	A/A/A	A/A/A	A/A/A
評価試験14	トナー-(14)	A/A/A	A/A/A	A/A/A	B/B/C	B/B/B	A/B/B	A/A/A	A/A/A	A/A/A	A/B/B	A/A/B	A/A/A	A/A/A
評価試験15	トナー-(15)	A/A/A	A/A/A	A/A/A	B/B/C	B/B/B	B/B/B	A/A/B	A/A/B	A/A/B	A/B/B	A/A/B	A/A/B	A/A/A
評価試験16	トナー-(16)	A/A/A	A/A/A	A/A/A	B/B/C	B/B/B	B/B/B	A/B/B	A/A/B	A/A/B	A/B/B	A/A/B	A/A/A	A/A/A
評価試験17	トナー-(17)	A/A/A	A/A/A	A/A/A	B/B/C	B/B/B	B/B/B	A/B/B	A/B/B	A/B/B	A/B/B	A/A/B	A/A/B	A/A/A
評価試験18	トナー-(18)	A/A/B	A/A/B	A/A/B	B/B/C	B/B/B	B/B/B	A/B/B	A/B/B	A/B/B	A/B/B	A/A/B	A/A/B	A/A/A
評価試験19	トナー-(19)	A/A/A	A/A/A	A/A/A	B/C/C	B/B/B	A/B/C	A/B/C	A/B/C	A/B/C	A/B/C	A/A/B	A/A/B	A/A/B
評価試験20	トナー-(20)	A/A/A	A/A/A	A/A/A	B/B/C	B/B/B	A/B/C	A/B/C	A/B/C	A/B/C	A/B/C	A/A/B	A/A/B	A/A/B
評価試験21	トナー-(21)	A/B/B	A/B/B	A/A/B	B/B/C	B/B/B	A/B/B	A/B/B	A/B/B	A/B/C	A/B/C	A/B/B	A/B/B	A/B/B
評価試験22	トナー-(22)	B/B/B	A/B/B	A/B/B	B/C/C	B/B/C	B/B/C	A/B/B	A/B/B	A/B/C	A/B/C	A/B/B	A/B/B	A/B/B
評価試験23	トナー-(23)	B/B/B	A/B/B	A/B/B	B/C/C	B/B/C	A/B/C	A/B/C	A/B/B	A/B/B	A/B/C	A/B/C	A/B/B	A/B/B
評価試験24	トナー-(24)	B/B/B	A/B/B	A/B/B	B/B/C	B/B/C	A/B/C	A/B/C	A/B/B	A/B/B	A/B/C	A/B/C	A/B/B	A/B/B
評価試験25	トナー-(25)	B/B/C	A/B/C	A/B/B	B/B/C	B/B/B	A/B/B	A/B/B	A/B/B	A/B/B	B/C/C	B/C/C	B/C/C	B/C/C
評価試験26	トナー-(26)	B/C/C	A/B/C	A/B/B	B/B/C	B/B/B	A/B/C	A/B/C	A/B/C	A/B/C	B/C/C	B/C/C	B/C/C	B/C/C
評価試験27	トナー-(27)	B/C/C	A/B/C	A/B/C	B/B/C	B/B/B	A/B/C	A/C/C	A/B/C	C/C/C	B/C/C	B/C/C	B/C/C	B/C/C
評価試験28	トナー-(28)	B/C/C	A/B/C	A/B/C	B/C/C	B/C/C	B/B/C	A/C/C	A/C/C	A/B/C	C/C/C	B/C/C	B/C/C	B/C/C
比較評価試験1	トナー-(a)	A/B/D	A/B/B	A/B/D	A/B/D	A/B/D	A/B/C	A/A/B	A/A/A	A/A/A	A/B/C	A/B/C	A/B/C	A/B/C
比較評価試験2	トナー-(b)	A/C/D	A/B/D	A/B/C	A/C/D	A/B/C	A/B/C	A/B/C	A/B/B	A/B/B	A/B/D	A/B/D	A/B/D	A/B/D
比較評価試験3	トナー-(c)	B/C/D	A/B/D	A/B/C	C/C/D	C/C/D	B/B/C	A/B/B	A/B/B	C/C/D	C/C/D	C/C/D	C/C/D	C/C/D
比較評価試験4	トナー-(d)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較評価試験5	トナー-(e)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

表中の評価は、初期 / 9,000 枚 / 18,000 枚時の評価結果を示す。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 4 4 】

【 図 1 】本発明に係るプロセスカートリッジの断面説明図である。

【 図 2 】本発明の画像形成方法を実施する装置の一例の概略構成図である。

【 図 3 】本発明に係る他の定着装置の概略構成図である。

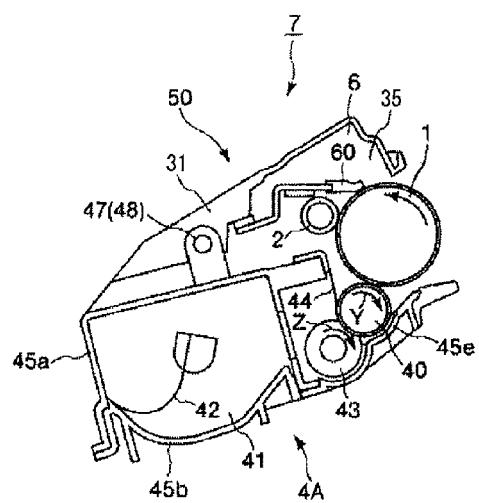
【図4】本発明に係る他の定着装置の概略構成図である。

【符号の説明】

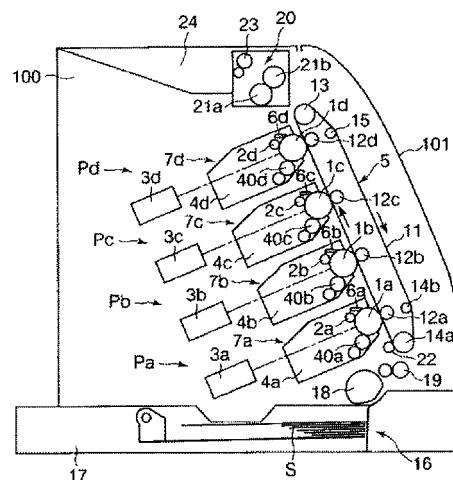
【0 1 4 5】

P a、P b、P c、P d	画像形成ステーション	
1 (1 a ~ 1 d)	感光体ドラム(像担持体)	
2 (2 a ~ 2 d)	帯電手段(帯電ローラー)	
3 (3 a ~ 3 d)	スキヤナユニット	
4 (4 a ~ 4 d)	現像手段	
4 A	現像ユニット	
5	静電転写装置	10
6 (6 a ~ 6 d)	クリーニング手段	
7 (7 a ~ 7 d)	プロセスカートリッジ	
1 1	静電転写ベルト	
1 2 (1 2 a ~ 1 2 d)	転写ローラー	
1 3	ベルト駆動ローラー	
1 4 a、1 4 b	従動ローラー	
1 5	テンションローラー	
1 6	給送部	
1 7	カセット	
1 8	給送ローラー	20
1 9	レジストローラー	
2 0	定着部	
2 1 a	加熱ローラー	
2 1 b	加圧ローラー	
2 2	吸着ローラー	
2 3	排紙ローラー	
2 4	排紙部	
3 1	クリーニング枠体(カートリッジ枠体)	
3 5	除去トナー収納室	
4 0	現像ローラー(トナー担持体)	30
4 1	トナー容器(現像剤収納部)	
4 2	トナー搬送機構	
4 3	トナー供給ローラー	
4 4	トナー規制部材(ブレード)	
4 5 (4 5 a、4 5 b、4 5 e)	現像枠体(カートリッジ枠体)	
4 7、4 8	結合穴	
5 0	クリーナユニット	
5 1、6 4	加熱体	
5 2、6 4 a	ヒーター基板	
5 3、6 4 b	通電発熱抵抗体(発熱体)	40
5 4、6 4 d	検温素子	
5 5、6 5	耐熱性フィルム	
5 6、5 7	ベルト支持ローラー	
5 8	支持ローラー	
6 0	クリーニングブレード	
6 2	支持ローラー(回転体)	
6 3	ベルト支持体	
6 4 c	表面保護層	
1 0 0	画像形成装置本体	
S	記録媒体(記録材シート)	50

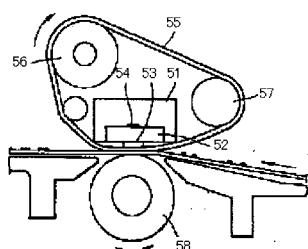
【図1】



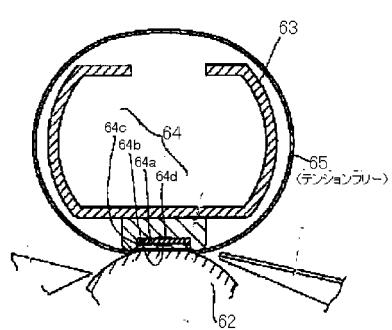
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 G 9/08

(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 中山 憲一

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

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB06 CA02 CA03 CA08 DA02 EA03 EA06 EA07