

(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2011-128263

(P2011-128263A)

(43) 公開日 平成23年6月30日(2011.6.30)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
G03G	15/08	(2006.01)	G03G	15/08	5 O 1 D
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	2 H 0 0 5
G03G	9/097	(2006.01)	G03G	9/08	3 4 6
					2 H 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 45 頁)

(21) 出願番号	特願2009-284926 (P2009-284926)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成21年12月16日 (2009.12.16)		キヤノン株式会社
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(74) 代理人	100096828
			弁理士 渡辺 敬介
		(74) 代理人	100110870
			弁理士 山口 芳広
		(72) 発明者	吉羽 大輔
			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	小堀 尚邦
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】高速現像システム且つ、複数のトナー担持体を有する現像方式に適用する場合においても、トナーの飛び散りが無く、ハーフトーンのガサツキもない、高精細な画像を得ることが出来るトナーを提供することである。

【解決手段】静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、トナー担持体上に担持されるトナーにより現像してトナー像を形成する現像工程を有する画像形成方法に用いられるトナーにおいて、

該トナー担持体は、基体及び樹脂層を有し、該樹脂層はトナー担持体用結着樹脂、特定のユニットを含有する樹脂及び導電性粒子を含有しており、

該トナーは、トナー用結着樹脂、着色剤、スルホン酸系官能基を有する重合体を有するトナー粒子を有しており、

且つ、該トナー粒子は、円相当径0.25 μm以上1.98 μm以下のトナー粒子が15.0個数%以下であることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

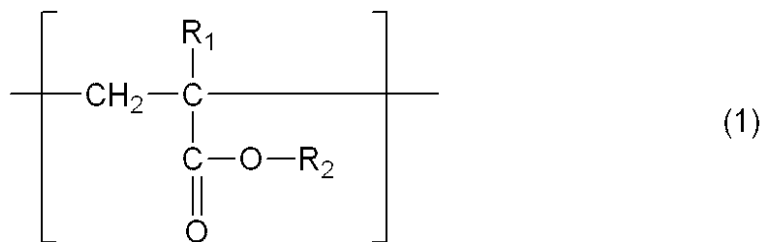
静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、トナー担持体上に担持されるトナーにより現像してトナー像を形成する現像工程を少なくとも有する画像形成方法に用いられるトナーにおいて、

該トナー担持体は、少なくとも基体及び該基体表面に形成された樹脂層を有しており、該樹脂層は、トナー担持体用結着樹脂、下式（１）及び（２）に示されるユニットを少なくとも含有する樹脂及び導電性粒子を含有しており、

該トナーは、少なくともトナー用結着樹脂、着色剤、スルホン酸系官能基を有する重合体を有するトナー粒子を有しており、該スルホン酸系官能基を有する重合体は、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体であり、

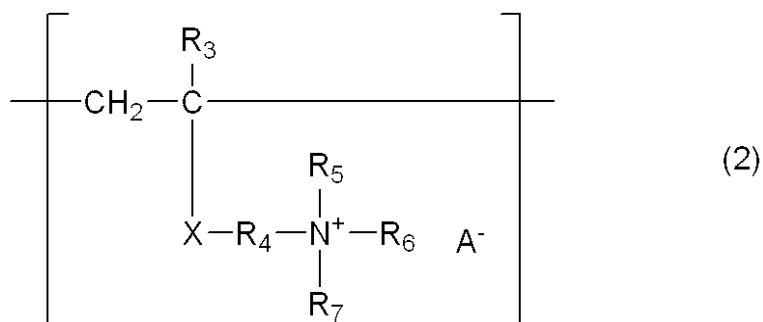
且つ、該トナー粒子は、画像処理解像度 512×512 画素（１画素あたり $0.19 \mu\text{m} \times 0.19 \mu\text{m}$ ）のフロー式粒子像測定装置によって計測された円相当径 $0.25 \mu\text{m}$ 以上 $1.98 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が、 15.0 個数％以下であることを特徴とするトナー。

【化 1】



〔式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、 R_2 は炭素数 8 乃至 18 のアルキル基を示す。〕

【化 2】



〔式中、 R_3 は水素原子またはメチル基を示し、 R_4 は炭素数 1 乃至 4 のアルキレン基を示し、 R_5 、 R_6 、 R_7 のうち一つは炭素数 4 乃至 18 のアルキル基、その他の基は炭素数 1 乃至 18 のアルキル基を示し、 X は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ のいずれかであり、 A^- はハロゲン類、または塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸の無機酸類におけるアニオン、またはカルボン酸、スルホン酸の如き有機酸類におけるアニオンのいずれかである。〕

【請求項 2】

該スルホン酸系官能基を有する重合体が、スルホン酸基を含有するアクリルアミド誘導体のモノマーユニットを構成成分として含有する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。

【請求項 3】

静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、トナー担持体上に担持されるトナーにより現像してトナー像を形成する現像工程を少なくとも有する画像形成方法において、

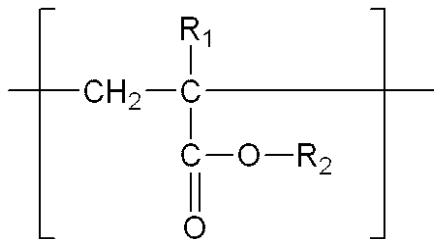
該トナー担持体は、少なくとも基体及び該基体表面に形成された樹脂層を有しており、該樹脂層はトナー担持体用結着樹脂、下式（１）及び（２）に示されるユニットを少なく

とも含有する樹脂及び導電性粒子を含有しており、

該トナーは、少なくともトナー用結着樹脂、着色剤、スルホン酸系官能基を有する重合体を有するトナー粒子を有しており、該スルホン酸系官能基を有する重合体は、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体であり、

且つ、該トナー粒子は、画像処理解像度 512×512 画素（1画素あたり $0.19 \mu\text{m} \times 0.19 \mu\text{m}$ ）のフロー式粒子像測定装置によって計測された円相当径 $0.25 \mu\text{m}$ 以上 $1.98 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が、15.0 個数% 以下であることを特徴とする画像形成方法。

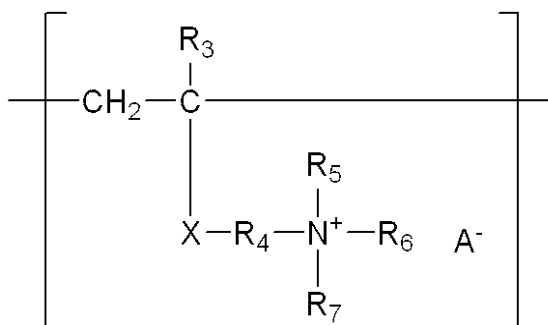
【化 3】



10

〔式中の、 R_1 は、水素原子またはメチル基を示し、 R_2 は、炭素数 8 乃至 18 のアルキル基を示す。〕

【化 4】



20

〔式中、 R_3 は水素原子またはメチル基を示し、 R_4 は炭素数 1 乃至 4 のアルキレン基を示し、 R_5 、 R_6 、 R_7 のうち一つは炭素数 4 乃至 18 のアルキル基、その他の基は炭素数 1 乃至 18 のアルキル基を示し、 X は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ のいずれかであり、 A^- はハロゲン類、または塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸の無機酸類におけるアニオン、またはカルボン酸、スルホン酸の如き有機酸類におけるアニオンのいずれかである。〕

30

【請求項 4】

該トナー担持体が、該添加樹脂中に含有している該ユニット（1）及び（2）のユニット組成比をそれぞれ a 、 b 、とした時、 $b / (a + b)$ が 0.50 以上 0.90 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の画像形成方法。

【請求項 5】

該トナー担持体が、該トナー担持体用結着樹脂 100 質量部に対して該添加樹脂が 1 質量部以上 40 質量部以下で添加されていることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の画像形成方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真における静電荷像を顕像化するための画像形成方法に使用されるトナー及び画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には、光導電性物質を利

50

用した静電荷像担持体を帯電させる帯電工程と、帯電された静電荷像担持体に静電潜像を形成させる工程と、トナー担持体上に担持させたトナーを該静電潜像に転移させて可視化する現像工程と、現像された画像を転写手段により転写材に移行させて転写させる転写工程と、転写材上に転写された転写画像を加熱・定着する定着工程を経て、目的とする定着物を得る。

【0003】

近年では複写機及びプリンターの如き画像形成装置が広く普及するに従い、パーソナルユースからプロフェッショナルユースへとその裾野が拡張されつつある。特に、POD（多品種少量印刷が可能なプリント・オン・デマンド；POD）用途として本格的に使用され始めている。POD用途においては、従来のオフィス等での用途と異なり、高生産性と高画質化が特に求められる。

10

【0004】

高生産性に関しては、プリントスピードの高速化が必須となるが、プリントスピードの高速化に伴い、画質の劣化が顕著になる傾向がある。

【0005】

これらの要求性能に対して、トナー及び画像形成システムから、各種検討が進められている。

【0006】

画像形成システムからのアプローチとしては、トナー担持体を複数具備した現像装置が提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、これらの提案を含め、従来技術のほとんどは現像剤としてキャリアを用いる二成分現像方式を用いた手法である。その為、画像形成システムの高速化や高画質化には対応できるものの、装置の大型化や、メンテナンスの煩雑さ等の問題を招き、このため更なる改良が求められている状況にある。

20

【0007】

これら従来技術が包括する問題に対し有効と考えらえる手段として、磁性一成分トナーを用いた現像方式の応用が挙げられる。磁性一成分現像方式を用いた場合に得られるメンテナンスフリー化や、システムの小規模化等については既に周知の通りであり、従って、この技術を応用することで、先に述べた従来技術での諸問題については解決できると推測される。

【0008】

しかし、トナー担持体の周速度が例えば800mm/sec以上の高速システムにおいて、磁性一成分トナーを複数のトナー担持体を有する現像方式に適用する場合、複数のトナー担持体間でトナーが過剰に摩擦帯電され易い。特に複数のトナー担持体が同一方向で回転している場合は、トナー担持体間は相対的に対向方向で回転していることになり、摩擦帯電の頻度は極端に増加する。その結果、過剰帯電されたトナーが、画像部周辺の非画像部に飛び散った状態、所謂「飛び散り」が発生し易い。

30

【0009】

また、トナー担持体からのアプローチとしては、トナー担持体の表面に荷電制御剤を含有させた樹脂層を設けることで、摩擦帯電量を制御する方法が報告されている（例えば、特許文献2、3参照）。また、トナーからのアプローチとしては、トナーの摩擦帯電能力を向上させ高画質化を狙う方法として、トナーにスルホン酸系官能基を有する重合体を含有する方法が報告されている（例えば、特許文献4）。しかし、何れの方法においても、前述の如きトナー担持体を複数有し、かつ高速の現像システムにおいては、過度の摩擦帯電性が生じ易く、改良の余地がある。

40

【0010】

一方で、トナーの過度な帯電を抑制する方法として、過度の帯電を引き起こし易い微粉を低減する方法が報告されている（例えば、特許文献5）。しかしこの方法においては、過度の帯電は抑制できるが、逆に高速の現像システムや高湿環境においては、十分な帯電量が得られず、静電潜像を忠実に再現し難くなる。その結果、ハーフトーン画像の均一性が乱れ、トナーの粒状感が現れる、所謂ガサツキが生じ、高画質化の観点では十分ではな

50

い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特許第2878322号公報

【特許文献2】特開平08-030088号公報

【特許文献3】特開平11-249414号公報

【特許文献4】特開2003-84501号公報

【特許文献5】特開2003-177568号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、上記問題点を解消したトナー及び画像形成方法を提供することにある。即ち本発明の目的は、トナー担持体の周速度が例えば800mm/sec以上の高速現像システム且つ、複数のトナー担持体を有する現像方式に適用する場合においても、トナーの飛び散りが無く、またハーフトーンの粒状性（ガサツキ）もない、高精細な画像を得ることが出来るトナー及び画像形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

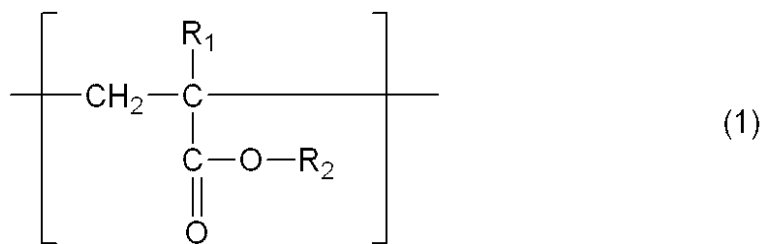
上記課題を解決するための本発明は、静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、トナー担持体上に担持されるトナーにより現像してトナー像を形成する現像工程を少なくとも有する画像形成方法に用いられるトナーにおいて、

20

該トナー担持体は、少なくとも基体及び該基体表面に形成された樹脂層を有しており、該樹脂層はトナー担持体用結着樹脂、下式（1）及び（2）に示されるユニットを少なくとも含有する樹脂及び導電性粒子を含有しており、

【0014】

【化1】

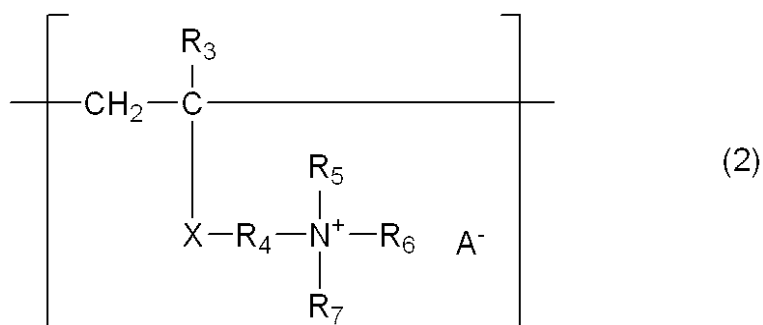


30

〔式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、 R_2 は炭素数8乃至18のアルキル基を示す。〕

【0015】

【化2】



40

〔式中、 R_3 は水素原子またはメチル基を示し、 R_4 は炭素数1乃至4のアルキレン基を示し、 R_5 、 R_6 、 R_7 のうち一つは炭素数4乃至18のアルキル基、その他の基は炭素数1乃至18のアルキル基を示し、 X は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ のいずれかで

50

あり、 A^- はハロゲン類、または塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸の無機酸類におけるアニオン、またはカルボン酸、スルホン酸の如き有機酸類におけるアニオンのいずれかである。]

【0016】

該トナーは、少なくともトナー用結着樹脂、着色剤、スルホン酸系官能基を有する重合体を有するトナー粒子を有しており、該スルホン酸系官能基を有する重合体は、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体であり、

且つ、該トナー粒子は、画像処理解像度 512×512 画素（1画素あたり $0.19 \mu m \times 0.19 \mu m$ ）のフロー式粒子像測定装置によって計測された円相当径 $0.25 \mu m$ 以上、 $1.98 \mu m$ 以下のトナー粒子が、15.0 個数% 以下であることを特徴とするトナー及び画像形成方法に関する。

10

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、トナー担持体の周速度が例えば $800 mm/sec$ 以上の高速現像システム且つ、複数のトナー担持体を有する現像方式に適用する場合においても、トナーの飛び散りが無く、またハーフトーンの粒状性（ガサツキ）もない、高精細な画像を得ることが出来るトナー及び画像形成方法を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の分級工程において使用される一例の機械式分級装置の概略的断面図である

20

【図2】図1に示す分散ローターの上上面図の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明者等は、画像形成工程においてトナーへの帯電付与に関与する要素について鋭意検討した。その結果、特定の化学構造を有するトナー担持体と、特定の官能基及び特定の粒度分布を有するトナーとを組み合わせることで、相乗効果が得られ、前述の課題を解決することを見出した。

【0020】

すなわち本発明は、静電潜像担持体上に形成された静電潜像を、トナー担持体上に担持されるトナーにより現像してトナー像を形成する現像工程を少なくとも有する画像形成方法に用いられるトナーにおいて、

30

該トナー担持体は、少なくとも基体及び該基体表面に形成された樹脂層を有しており、該樹脂層はトナー担持体用結着樹脂、下式（1）及び（2）に示されるユニットを少なくとも含有する樹脂及び導電性粒子を含有しており、

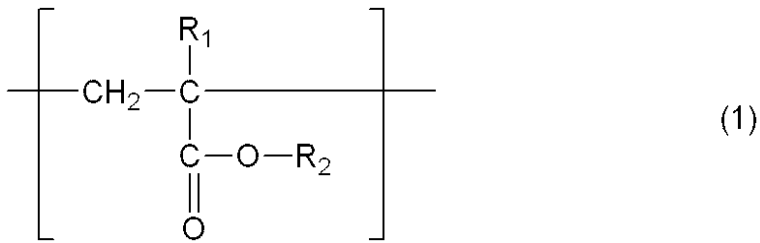
該トナーは、少なくともトナー用結着樹脂、着色剤、スルホン酸系官能基を有する重合体を有するトナー粒子を有しており、該スルホン酸系官能基を有する重合体は、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体であり、

且つ、該トナー粒子は、画像処理解像度 512×512 画素（1画素あたり $0.19 \mu m \times 0.19 \mu m$ ）のフロー式粒子像測定装置によって計測された円相当径 $0.25 \mu m$ 以上、 $1.98 \mu m$ 以下のトナー粒子が、15.0 個数% 以下であることを特徴とするトナー及び画像形成方法に関する。

40

【0021】

【化 3】

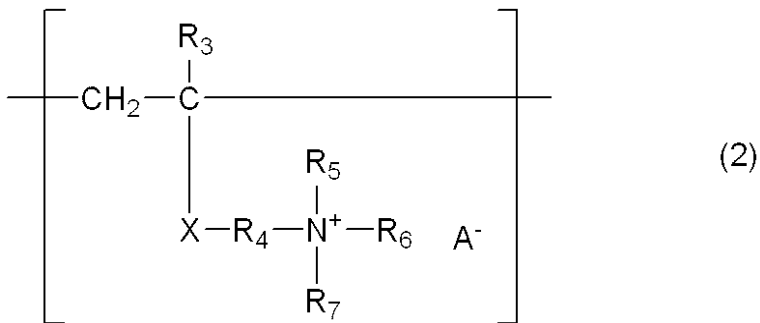


〔式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、 R_2 は炭素数 8 乃至 18 のアルキル基を示す。〕

10

【0022】

【化 4】



20

〔式中、 R_3 は水素原子またはメチル基を示し、 R_4 は炭素数 1 乃至 4 のアルキレン基を示し、 R_5 、 R_6 、 R_7 のうち一つは炭素数 4 乃至 18 のアルキル基、その他の基は炭素数 1 乃至 18 のアルキル基を示し、 X は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ のいずれかであり、 A^- はハロゲン類、または塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸の無機酸類におけるアニオン、またはカルボン酸、スルホン酸の如き有機酸類におけるアニオンのいずれかである。〕

【0023】

前述のように P O D 用途においては、従来のオフィス向けの用途と異なり、高生産性と高画質化が特に求められる。高生産性に関しては、プリントスピードの高速化が必須となるが、プリントスピードの高速化に伴い、画質の劣化が顕著になる傾向がある。高精細な画像を安定的に得る為には、静電荷像担持体上に形成された静電潜像に対して、如何に忠実にトナー像で再現させるかが重要である。その為には、静電潜像との密着性が強く潜像に忠実な現像方法である高帯電トナーによる選択的な現像が求められる。

30

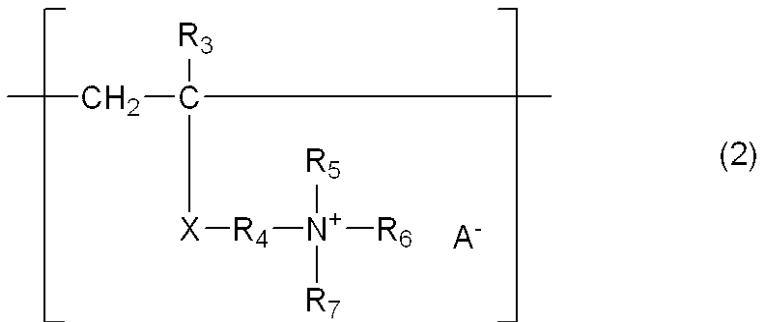
【0024】

そこで、本発明者等は画像形成工程において、トナーの帯電に関与する工程、即ちトナー担持体とトナー両方について鋭意検討を行った。その結果、上記高帯電トナーを得るには、トナー担持体の基体表面に形成される樹脂層に、少なくとも式(2)で示される 4 級アンモニウム塩基含有共重合体を用い、且つトナー粒子には、スルホン酸系官能基を有する共重合体を用いることが効果的であることを見出した。

40

【0025】

【化 5】



〔式中、 R_3 は水素原子またはメチル基を示し、 R_4 は炭素数1乃至4のアルキレン基を示し、 R_5 、 R_6 、 R_7 のうち一つは炭素数4乃至18のアルキル基、その他の基は炭素数1乃至18のアルキル基を示し、 X は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ のいずれかであり、 A^- はハロゲン類、または塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸の無機酸類におけるアニオン、またはカルボン酸、スルホン酸の如き有機酸類におけるアニオンのいずれかである。〕

【0026】

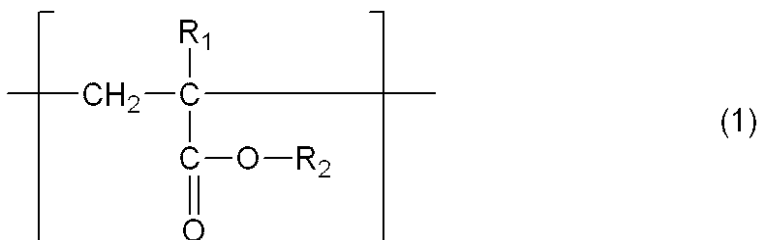
この両者を組み合わせる事で、トナー担持体の4級アンモニウム塩とトナーに含有されるスルホン酸系官能基との電子交換作用が効果的に発現し、高トリボトナーが得られると考えられる。

【0027】

また、本発明の検討の中で、より均一な帯電を得るには、式(1)で示される長鎖アルキルを有するユニットと併用し、且つ式(2)の4級アンモニウム塩基を有するユニットにも長鎖アルキル基を含有することが効果的であることを見出した。

【0028】

【化 6】



〔式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、 R_2 は炭素数8乃至18のアルキル基を示す。〕

【0029】

これは即ち、アルキル基が滑剤として作用し、トナー担持体が複数存在する場合の、トナー担持体間のように高速且つ、高シェアがかかる状態においてもトナーの潤滑性が損なわれず、トナー担持体による帯電付与がより均一になる為と考えられる。

【0030】

高画質化を得るには、高帯電トナーによる潜像に忠実な現像が求められる。しかし上記の組み合わせのみにおいては、特に低湿環境等で、過剰帯電されたトナーが発生し易くなる。

【0031】

そこで、本発明者らは、過剰帯電を抑制する因子について鋭意検討した結果、円相当径 $0.25\mu\text{m}$ 以上 $1.98\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子を、 15.0 個数%以下に低減することで、高帯電で且つ、過剰帯電も抑えることが出来ることを見出した。その結果、低湿環境では過剰帯電を抑えつつ、高湿環境でも高帯電性を維持することが出来、如何なる環境に於いても、安定な画像を得ることを見出した。

【0032】

10

20

30

40

50

本発明の最大の特徴は、上記の全要素を組み合わせること、前記課題を解決出来るトナー及び画像形成方法を見出したことである。

【００３３】

以上が、本発明の骨格である。以降、本発明の詳細を更に説明する。

【００３４】

〔トナー担持体について〕

本発明に係る磁性一成分現像システムにおけるトナー担持体は、基体と、該基体上に形成された表面層としての樹脂層と、該基体内部に配設された磁性部材とを有している。

【００３５】

樹脂層は、トナー担持体用結着樹脂、以下で示す特定のユニットを少なくとも含有するアクリル鎖を有する樹脂及び導電性粒子を含有している樹脂組成物を用いて形成されてなる。

【００３６】

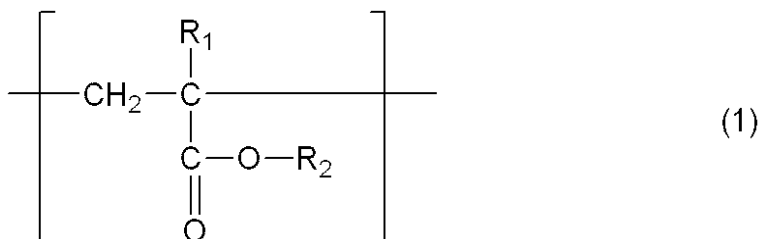
本発明の樹脂層に用いるトナー担持体用結着樹脂としては、公知の樹脂が使用可能である。例えば以下の樹脂が挙げられる。フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリイミド系樹脂、アクリル樹脂、ベンゾグアナミン樹脂。これらの樹脂は基体との密着性に優れているばかりでなく、トナーに対して適度な摩擦帯電を付与することもできる。特に本発明においては、樹脂層の耐久性・環境安定性の点で熱硬化性樹脂であることが好ましい。中でも、樹脂層の耐摩耗性を向上できること、環境安定性に優れること、後述のアクリル鎖を含有する樹脂との相溶性に優れることからフェノール樹脂がより好ましい。また、これら熱硬化性樹脂の中でもアルコール、特にメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールの如き低級アルコールに可溶なタイプが、本発明に用いるアクリル鎖を含有する樹脂との相溶性が良好なために好ましい。

【００３７】

本発明のトナー担持体基体表面に形成された樹脂層は、トナー担持体用結着樹脂と共に、下式（１）で示されるエステルユニット、及び（２）式に示されるカチオンユニットを少なくとも含有することを特徴とする。

【００３８】

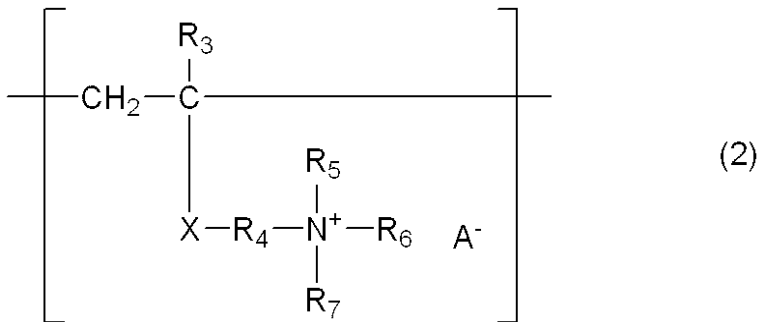
【化 ７】



〔式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、 R_2 は炭素数８乃至１８のアルキル基を示す。〕

【００３９】

【化 8】



10

〔式中、 R_3 は水素原子またはメチル基を示し、 R_4 は炭素数1乃至4のアルキレン基を示し、 R_5 、 R_6 、 R_7 のうち一つは炭素数4乃至18のアルキル基、その他の基は炭素数1乃至18のアルキル基を示し、 X は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ のいずれかであり、 A^- はハロゲン類、または塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸の無機酸類におけるアニオン、またはカルボン酸、スルホン酸の如き有機酸類におけるアニオンのいずれかである。〕

【0040】

式(1)で表されるエステルユニットとしてより好ましい形態は、 R_1 がメチル基であって、 R_2 がデシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基の中から選ばれる長鎖アルキル基である。

20

【0041】

R_1 が水素基かメチル基であれば、重合を容易に行うことができ、作製した重合体の粘度も適正に維持することができる。

【0042】

また、 R_2 の炭素数が8以上18以下のアルキル基とすることで、トナー担持体の滑剤としての効果が最も発揮される。更にトナー担持体用結着樹脂中への、導電性粒子の分散性やアクリル鎖を有する樹脂の分散性が向上するため、より均一に帯電付与が行われる。

【0043】

式(2)で表されるカチオンユニットとしてより好ましい形態は、 R_3 がメチル基であって、 R_4 がメチレン基またはエチレン基であって、 R_5 、 R_6 、 R_7 の少なくとも一つの基がオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基の中から選ばれるアルキル基である。

30

【0044】

R_3 が水素基かメチル基であれば、重合を容易に行うことができ、作製した重合体の粘度も適正に維持することができる。

【0045】

R_4 に炭素数1以上4以下のアルキレン基が導入されていることにより、摩擦帯電サイトであるカチオンユニットがトナー担持体用結着樹脂中に均一に存在し、トナーに対して均一な摩擦帯電を付与し、さらに高温高湿下における環境安定性が良化し易い。

【0046】

40

また、 R_5 がオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基の中から選ばれるアルキル基であり、 R_6 、 R_7 がメチル基、エチル基、プロピル基の中から選ばれるアルキル基とすることで、トナー担持体の滑剤効果がより発揮される。

【0047】

また、 A^- は、ハロゲン類、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸の如き無機酸類、カルボン酸、スルホン酸の如き有機酸類におけるアニオンである。好ましくは、硫黄原子もしくはハロゲン原子を含むアニオンであり、熱硬化性樹脂との相溶性が良いことから Br^- 、 Cl^- の如きハロゲンであることがより好ましい。

【0048】

50

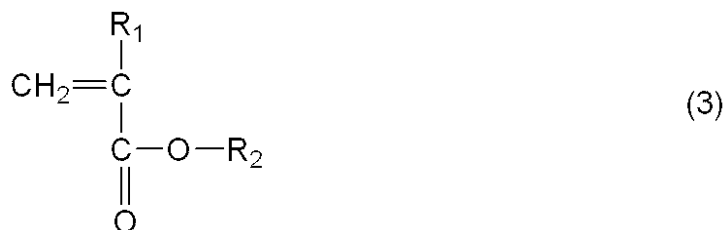
本発明で使用可能なアクリル鎖を有する樹脂は、例えば、アクリル系モノマーと第4級アンモニウム塩基を有するアクリル系モノマー／スチレン系モノマー／アミド系モノマーの共重合により製造することが出来る。

【0049】

アクリル系モノマーとしては、下記式(3)に示すモノマーが挙げられる。

【0050】

【化9】



10

[式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、 R_2 は水素原子、炭素数8以上18以下のアルキル基を示す。]

【0051】

式(3)で表されるアクリル系モノマーとしては、例えば、 R_1 が水素原子であるアクリレート類、 R_1 がメチル基であるメタクリレート類を挙げることができる。中でも、 R_2 がデシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、 R_1 がメチル基であるメタクリレート類であることが好ましい。

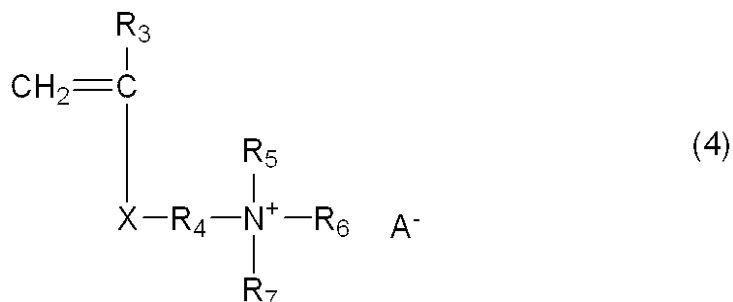
20

【0052】

第4級アンモニウム塩基を有するアクリル系モノマー又は、スチレン系モノマー、又はアミド系モノマーとしては、下記式(4)に示すモノマーが挙げられる。

【0053】

【化10】



30

[式中、 R_3 は水素原子またはメチル基を示し、 R_4 は炭素数1以上4以下のアルキレン基を示し、 R_5 、 R_6 、 R_7 のうち一つは炭素数4以上18以下のアルキル基、その他の基は炭素数1以上18以下のアルキル基を示し、 X は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ のいずれかであり、 A^- はアニオンを示す。]

【0054】

式(4)で表されるモノマーとしては、好ましくは、 R_5 、 R_6 、 R_7 の少なくとも一つの基がオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基のいずれかであり、 R_4 がメチレン基またはエチレン基である。特に、 R_5 がオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基のいずれかであり、 R_6 、 R_7 がメチル基、エチル基、プロピル基の中から選ばれるアルキル基であることが、より好ましい。 X は塗料作製時の粘度抑制のために $-\text{COO}-$ がより好ましい。 A^- はハロゲン類、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸の無機酸類、カルボン酸、スルホン酸の如き有機酸類におけるアニオンである。好ましくは、硫黄原子もしくはハロゲン原子を含むアニオンであり、 Br^- 、 Cl^- の如きハロゲンであることがより好ましい。

40

【0055】

50

本発明で使用可能なアクリル鎖を有する樹脂の製造工程においては、公知の重合方法を用いることができる。その方法としては、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、が挙げられるが、反応を容易に制御できる点から溶液重合法が好ましい。溶液重合法で使用する溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、イソプロピルアルコールの如き低級アルコールである。その他、必要に応じてキシレン、トルエン、酢酸エチル、酢酸イソブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミドの如き他溶媒を混合して使用しても構わない。但し、本発明で用いるトナー担持体用結着樹脂との相溶性を向上する点において、主に低級アルコールを溶媒として使用することが好ましい。その溶媒と共重合モノマー成分の比は、溶媒 100 質量部に対して共重合モノマー成分 30 質量部以上 400 質量部以下で行うのが好ましい。

10

【0056】

該アクリル鎖を有する樹脂としては、静的光散乱法で測定される、重量平均分子量 (*M_w*) が、1000 以上 100000 以下であることが好ましい。5000 以上 50000 以下であることがさらに好ましい。1000 以上であれば、アクリル鎖を有する樹脂の特性がより発揮され易く、100000 以下であれば、粘度が高すぎずその他の材料と容易に混合することが可能である。

【0057】

モノマー混合物の重合は、例えば、モノマー混合物を重合開始剤の存在下で不活性ガス雰囲気下、50 以上 100℃ 以下に加熱することにより、行うことができる。重合するために使用する重合開始剤の例としては、以下のものが挙げられる。トープチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クミルパーピバレート、トープチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジ-トープチルパーオキサイド、トープチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2，2'-アゾビスイソブチロニトリル、2，2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2，2'-アゾビス(2，4-ジメチルバレロニトリル)、2，2'-アゾビス(4-メトキシ-2，4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル 2，2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)。重合開始剤は単独で、または 2 種以上のモノマーを組み合わせて用いることができる。通常は重合開始剤をモノマー溶液に添加して重合を開始するが、未反応モノマーを低減するために重合開始剤の一部を重合の途中に添加しても良い。また、紫外線や電子線の照射によって重合を促進させる方法も使用することが可能であり、これらの手法を組み合わせても構わない。

20

30

【0058】

重合開始剤の使用量は、共重合モノマー成分 100 質量部に対し 0.05 質量部以上 30 質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは 0.1 質量部以上 15 質量部以下である。重合反応の温度としては、使用する溶媒、重合開始剤、共重合モノマー成分の組成に応じて設定することができるが、40℃ 以上 150℃ 以下で行うのが好ましい。

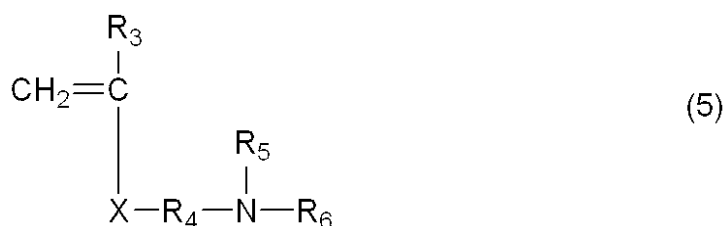
【0059】

また、式(4)のモノマーは、下式(5)で表されるモノマーに 4 級化剤を用いて 4 級化させ生成したものをを用いることができる。

40

【0060】

【化 11】



[式中、*R*₃は水素原子、またはメチル基を示し、*R*₅、*R*₆はアルキル基を示し、*R*₄は炭素数 1 以上 4 以下のアルキレン基を示し、*X*は-COO-、-CONH-、-C₆H₄-の

50

いずれかである。]

【0061】

4級化剤としては、ブチルブロマイド、2エチルヘキシルブロマイド、オクチルブロマイド、ラウリルブロマイド、ステアリルブロマイド、ブチルクロライド、2エチルヘキシルクロライド、オクチルクロライド、ラウリルクロライド、ステアリルクロライドの如きアルキルハライド、p-トルエンスルホン酸メチル、ジメチル硫酸、ヒドロキシナフタレンスルホン酸メチルの如き有機酸化合物が挙げられる。4級化剤の使用量は、式(5)で表される単量体1モルに対して、0.8モル以上1.0モル以下が好ましい。かかるモノマーの4級化は、例えば、モノマーと4級化剤とを、溶媒中60℃以上90℃以下に加熱することにより行うことができる。

10

【0062】

また、上記(3)式のモノマーと(5)式のモノマーを共重合させた後に、さらに前記の4級化剤で4級化させることによって、所望の4級アンモニウム塩基含有アクリル共重合体を得ることも可能である。その他に、例えば、(5)式で表される単量体をメチルクロライドの如きアルキルハライドで4級化を行った後、(3)式のモノマーと共重合させる。得られた第4級アンモニウム塩基含有アクリル共重合体を、p-トルエンスルホン酸、ヒドロキシナフタレンスルホン酸の如き酸で処理して対イオン交換を行い、目的のアニオン種とした第4級アンモニウム塩基含有アクリル共重合体とすることも可能である。

【0063】

該アクリル鎖を含有する樹脂中の各ユニットの組成比率は、樹脂中のユニット(1)のユニット組成比をa、ユニット(2)のユニット組成比をbとした時、 $b/(a+b)$ が0.50以上0.90以下であることが好ましい。

20

【0064】

$b/(a+b)$ を上記範囲内に制御することで、トナー担持体用結着樹脂に対しアクリル鎖を有する樹脂が均一に存在することが可能となる。更に、樹脂層中に存在する導電性粒子の分散性を良好にすることもできる。その結果トナー担持体上で帯電付与能のムラが生じ難くなり、ハーフトーン画像等の一様性が向上する。

【0065】

なお、本発明では、上記(1)、(2)各ユニットの構成を満たすユニットがアクリル鎖を含有する樹脂中に複数種含有される場合は、式(1)の構成を満たす複数種のユニット組成比の合計をa、式(2)の構成を満たす複数種のユニット組成比の合計をbとする。

30

【0066】

本発明に用いられるアクリル鎖を含有する樹脂は、ユニット(1)、(2)以外に、他のユニットを含有しても良い。アクリル鎖を含有する樹脂中に含有する他のユニットの含有率としては、アクリル鎖を含有する樹脂を構成するユニット総数[mol]の30mol%以下であることが好ましい。他のユニットの含有率を30mol%以下とすることで、ユニット(1)、(2)の導入による効果を得やすい。

【0067】

本発明で使用する上記式(1)及び(2)に示されるユニットを少なくとも含有するアクリル鎖を含有する樹脂の添加量は、トナー担持体用結着樹脂100質量部に対して1質量部以上40質量部以下とすることが好ましい。この範囲とすることによって、トナー担持体用結着樹脂中へ均一に存在することができるため被膜強度を保持することができ、P.O.Dの如き高生産性が求められる用途においても、長期にわたり被膜強度を維持することが出来る。

40

【0068】

本発明では樹脂層の抵抗値を調整するために、下記に挙げる導電性粒子を樹脂層中に含有させることを特徴とする。導電性粒子としては、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、銀の如き金属の微粉末、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化モリブデン、チタン酸カリウムの如き導電性金属酸化物、結晶性グラファイ

50

ト、各種カーボンファイバー、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラックの如き導電性カーボンブラック、更には金属繊維を挙げることができる。

【0069】

これらのうち、分散性及び電気伝導性に優れることから、特にカーボンブラック、グラファイトが好ましい。これらのうち、導電性のアモルファスカーボンは、特に電気伝導性に優れ、高分子材料に充填して導電性を付与し、その添加量をコントロールするだけで、ある程度任意の導電度を得ることができるため好適である。また塗料にした場合のチキソ性効果により分散安定性・塗工安定性も良好となる。

【0070】

該導電性粒子は2種以上混合して使用してもよい。また、導電性粒子の配合量は、トナー担持体用結着樹脂100質量部に対して20質量部以上100重量部以下が好ましい。この範囲とすることで樹脂層の強度を損なうことなく、抵抗値を所望のレベルとすることが可能となる。

【0071】

また、本発明においては、樹脂層中に表面粗さを均一にし、且つ適切な表面粗さを維持する目的で、凹凸付与粒子を添加することにより更に好ましい結果が得られる。

【0072】

本発明に使用される凹凸付与粒子としては、球状のものが好ましい。球状粒子であることにより、不定形粒子に比べ、より少ない添加量で所望の表面粗さが得られるとともに、表面形状の均一な凹凸面が得られる。さらに、樹脂層表面が摩耗した場合でも表面粗さの変化を抑制することができるため、トナー担持体上のトナー担持量の変動を未然に防止できる。

【0073】

凹凸付与粒子としては、例えば次のものが挙げられる。
ポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリブタジエン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンの如きビニル系重合体や共重合体；
ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂の如き樹脂粒子；
アルミナ、酸化亜鉛、シリコーン、酸化チタン、酸化錫の如き酸化物粒子；
炭素粒子；導電処理を施した樹脂粒子等の導電性粒子；
その他、例えばイミダゾール化合物のような有機化合物を粒子状にしたもの。

【0074】

イミダゾール化合物は、トナーに摩擦帯電電荷を付与する役割も果たす。

【0075】

その他、凹凸付与粒子として用いる樹脂粒子の表面に、無機微粉末を付着させた、又は固着させたものを用いてもよい。凹凸付与粒子として用いる樹脂粒子の表面に対して無機微粉末で処理することにより、塗料中への分散性、塗工表面の均一性を向上でき、トナーへの帯電付与性、トナー担持体表面の耐汚染性や耐摩耗性及び機械的強度を向上させることができる。

【0076】

凹凸付与粒子として、導電性の球状粒子を用いることもできる。例えば、球状炭素粒子、導電性物質で表面処理された球状樹脂粒子、導電性微粒子が分散された球状樹脂粒子が挙げられる。球状粒子に導電性を持たせることによって、導電性樹脂層の体積抵抗が均一化され、トナーへの摩擦帯電付与の均一化が達成される。導電性の球状粒子としては、電子顕微鏡の観察像から測定した長径／短径比が、平均で1.0以上1.2以下である球状粒子が好ましい。また、導電性の球状粒子の体積抵抗値は $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましく、 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下がより好ましい。体積抵抗値を $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下にすることで、導電性樹脂層における導電性の均一化が達成できるため、トナーの摩擦帯電の均一化を図ることができる。

【0077】

凹凸付与粒子の個数平均粒径は、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $30.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $14.0\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。凹凸付与粒子の個数平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以上では樹脂層に均一な凹凸を形成することが可能であり、必要な表面粗さを形成しようとする際、配合量を過大にする必要がない。凹凸付与粒子の個数平均粒径が $30.0\mu\text{m}$ 以下では、粒子が樹脂層表面から突出し過ぎず、トナー担持体が担持するトナー量が適度に保たれ、トナーに適切な摩擦帯電を付与する。さらに、バイアス電圧を負荷した際に感光ドラムへのリークポイントになりにくい。

【0078】

本発明のトナー担持体は、基体の表面上に樹脂層が形成された構成を有する。該トナー担持体は、基体中にマグネットローラが収納されている。トナー担持体の基体としては、円筒状部材が好ましい。感光ドラムに非接触の現像方法においては、金属の如き剛体の円筒管若しくは中実棒が好ましく用いられる。すなわち、基体としては、アルミニウム、ステンレス鋼若しくは真鍮の如き非磁性の金属、又はこれらの合金を、円筒状あるいは円柱状に成型し、研磨、研削を施したものが好適に用いられる。これらの基体は、画像の均一性を達成するために、高精度に成型あるいは加工されているものが好ましい。長手方向の真直度は、 $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。トナー担持体と感光ドラムとの間隙の振れは、 $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。なお、基体としては、材料コストや加工の容易さからアルミニウムが好ましい。

【0079】

本発明のトナー担持体を得る方法としては、樹脂層を形成するための材料を溶媒中に分散混合して塗料化し、トナー担持体の基体上に塗布することが好ましい。各成分の分散混合には、ボールミル、サンドミル、アトライター、ビーズミル、の如き公知のメディア分散装置や、衝突型微粒化法や薄膜旋回法を利用した公知のメディアレス分散装置が好適に利用可能である。また得られた塗料の塗工方法としては、ディッピング法、スプレー法、ロールコート法、静電塗布法の如き公知の方法が挙げられる。

【0080】

本発明のトナー担持体に係る物性の測定方法は以下に示す通りである。後述の実施例もこの方法に基づいている。

【0081】

< $0.5\mu\text{m}$ 以上の導電性粒子、凹凸付与粒子の体積平均粒径>

黒鉛粒子や凹凸付与粒子、金属酸化物粒子の如き導電性粒子の粒径は、レーザー回折型粒度分布計コールターLS-230型粒度分布計（商品名、ベックマン・コールター社製）を用いて測定した。測定方法としては、少量モジュールを用い、測定溶媒としてはイソプロピルアルコール（IPA）を使用した。まず、IPAにて粒度分布計の測定系内を約5分間洗浄し、洗浄後バックグラウンドファンクションを実行した。次に、IPA50ml中に、測定試料1mg以上25mg以下を加えて懸濁した溶液を超音波分散機で約1分以上3分間以下分散処理し、被験試料液を得た。そして、測定装置の測定系内に被験試料液を徐々に加えて、装置の画面上のPIDSが45%以上55%以下になるように測定系内の試料濃度を調整して測定を行い、体積分布から算出した体積平均粒径を求めた。

【0082】

<トナー担持体表面の表面粗さ（Ra：算術平均粗さ）>

表面粗さ（JIS B0601-2001）に準拠する株式会社小坂研究所製の表面粗さ測定器「サーフコーダSE-3500」（商品名）にて、軸方向3箇所、周方向3箇所の計9箇所について測定し、その平均値を当該試料の表面粗さRaとした。なお、カットオフ 0.8mm 、測定距離 8.0mm 及び送り速度 0.5mm/sec とした。

【0083】

<樹脂層の膜厚>

レーザー光にて円筒の外径を測定する株式会社キーエンス製の寸法測定器「LS500

0 シリーズ」(商品名)を用い、樹脂層形成前のトナー担持体の外径(S_0)、樹脂層形成後の外径(S_1)をそれぞれ測定した。それらの値から、樹脂層の厚み($S_1 - S_0$)を算出した。

【0084】

測定には、前記装置のコントローラLS-5500(商品名)及びセンサーヘッドLS-5040T(商品名)を用いた。トナー担持体固定治具及びトナー担持体送り機構を取り付けた装置にセンサー部を別途固定し、トナー担持体長手方向に対し30分割して30箇所、更にトナー担持体を周方向に90°回転させた後更に30箇所、合計60箇所についてトナー担持体の外径寸法を測定した。外径寸法はその平均値とし、測定環境は20℃以上25℃以下、50%RH以上60%RH以下として行った。

10

【0085】

[トナーについて]

本発明のトナーは、少なくともトナー用結着樹脂、着色剤、スルホン酸系官能基を有する重合体を有するトナー粒子を有しており、該スルホン酸系官能基を有する重合体が、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する重合体又は共重合体である。且つ、該トナー粒子は、画像処理解像度 512×512 画素(1画素あたり $0.19 \mu\text{m} \times 0.19 \mu\text{m}$)のフロー式粒子像測定装置によって計測された円相当径 $0.25 \mu\text{m}$ 以上 $1.98 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が、15.0個数%以下である。

【0086】

まず、スルホン酸系官能基を有する重合体の詳細について説明する。

20

【0087】

本発明において用いられる、スルホン酸系官能基を有する重合体は、主に荷電制御剤として添加されるものであり、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホン酸エステル基を有する単量体ユニットを構成成分として含有する重合体又は共重合体である。

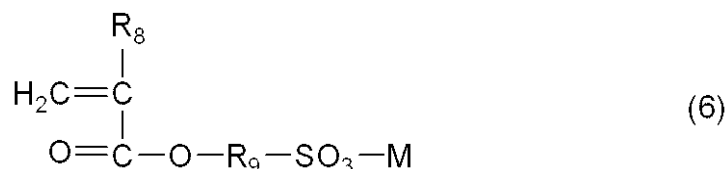
【0088】

このような単量体としては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、マレイン酸アミド誘導体、マレイミド誘導体、スチレン誘導体、式(6)で表されるスルホアルキルアクリル酸系単量体、式(7)で表されるスルホン酸エステル誘導体等が挙げられる。

30

【0089】

【化12】

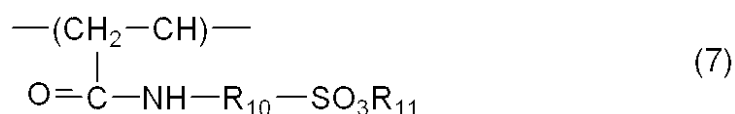


[式中、 R_8 はH又は CH_3 を表し、 R_9 は置換基を有していても良い2価の炭化水素基を表し、MはNa、K、 NH_4 から選ばれた1種を示す。]

【0090】

40

【化13】



[式中、 R_{10} は芳香族若しくは脂肪族炭化水素基、 R_{11} は脂肪族炭化水素基]

【0091】

この中でも、該スルホン酸系官能基を有する重合体が、スルホン酸基を含有するアクリルアミド誘導体のモノマーユニットを構成成分として含有する重合体であることが好ましい。スルホン酸基を含有するアクリルアミド誘導体のモノマーユニットを構成成分として含有することで、上記作用効果を環境に依存せず発揮することが出来る。

50

【0092】

上記スルホン酸系官能基を有する共重合体を形成するための単量体としては、ビニル系重合性単量体があり、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することができる。

【0093】

単官能性重合性単量体としては、スチレン； α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクチルスチレン、 p - n -ノニルスチレン、 p - n -デシルスチレン、 p - n -ドデシルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、 i so- n -プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 i so- n -ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、 n -アミルアクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 n -オクチルアクリレート、 n -ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -プロピルメタクリレート、 i so- n -プロピルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、 i so- n -ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、 n -アミルメタクリレート、 n -ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 n -オクチルメタクリレート、 n -ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

【0094】

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

【0095】

本発明においては、上述したスルホン酸基を有する重合体の中でも、特にスチレン系単量体及びアクリル系単量体とスルホン酸含有アクリルアミド単量体との共重合体（スルホン酸基含有共重合体）が好ましく用いられる。

【0096】

スルホン酸基含有共重合体に用いられるスチレン系単量体及びアクリル系単量体としては、上述のビニル系共重合体を生成するためのビニル系モノマーの中から適宜選択される。好ましくはスチレンとアクリル酸エステル、又は、スチレンとメタクリル酸エステルと

10

20

30

40

50

の組み合わせが挙げられる。

【0097】

スルホン酸基含有共重合体に用いられるスルホン酸含有アクリルアミド系単量体としては、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド- n -ブタンスルホン酸、2-アクリルアミド- n -ヘキサンスルホン酸、2-アクリルアミド- n -オクタンスルホン酸、2-アクリルアミド- n -ドデカンスルホン酸、2-アクリルアミド- n -テトラデカンスルホン酸、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-2-メチルフェニルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(4-クロロフェニル)プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-カルボキシメチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(2-ピリジン)プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-1-メチルプロパンスルホン酸、3-アクリルアミド-3-メチルブタンスルホン酸、2-メタクリルアミド- n -デカンスルホン酸、2-メタクリルアミド- n -テトラデカンスルホン酸等を挙げることができる。この中でも好ましくは、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が挙げられる。2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を単量体として用いることで、高湿環境においても高帯電性を安定的に維持することが可能となる。

10

【0098】

スルホン酸系官能基を有する重合体を合成する際に使用される重合開始剤としては、上述のビニル系共重合体を生成する際に使用される開始剤の中から適宜選択される。好ましくは過酸化物開始剤が使用される。

20

【0099】

また、スルホン酸系官能基を有する重合体の合成方法としては、特に制限はなく、溶液重合、懸濁重合、塊状重合、いずれの方法も使用可能であるが、低級アルコールを含む有機溶剤中で共重合させる溶液重合が好ましい。

【0100】

また、スルホン酸系官能基を有する重合体の酸価 (mg KOH/g) は10以上、40以下が好ましい。酸価を上記範囲に制御することで、帯電性能がより安定的になり長期にわたり現像性が安定になる。

【0101】

また、スルホン酸系官能基を有する重合体は、重量平均分子量 (M_w) が10,000以上、200,000以下が好ましい。重量平均分子量 (M_w) を上記範囲に制御することで、トナーのその他の構成材料との分散性が向上し、カブリが良化する傾向にある。

30

【0102】

また、スルホン酸系官能基を有する重合体は、トナー用結着樹脂100質量部当たり0.1質量部以上、10.0質量部以下含有されていることが好ましい。含有量を上記範囲に制御することで、上記作用効果をより効果的に発現させることが出来る。

【0103】

次に、トナー粒子の微粉量低減について説明する。

【0104】

本発明のトナー粒子は、画像処理解像度 512×512 画素 (1画素あたり $0.19 \mu\text{m} \times 0.19 \mu\text{m}$) のフロー式粒子像測定装置によって計測された円相当径 $0.25 \mu\text{m}$ 以上 $1.98 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が、15.0個数%以下、好ましくは12.0個数%以下であることを特徴とする。

40

【0105】

特に、本発明の特徴とする円相当径 $0.25 \mu\text{m}$ 以上 $1.98 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が、15.0個数%以下であるトナー粒子を得るためには、分級ローターや機械的衝撃をトナー粒子に付与する構成を具備した、機械式分級装置を用いることが好ましい。

【0106】

分級ローター等から機械的な衝撃をトナー粒子に与えることにより、粗粉と微粉を効率的に分離することが可能となり、円相当径 $0.25 \mu\text{m}$ 以上 $1.98 \mu\text{m}$ 以下の所謂微粒

50

子トナーを効果的に除去することが可能となる。

【0107】

機械式分級装置としては、例えば以下のものが挙げられる。図1に示す機械式分級装置、TSPセパレータ、TTSPセパレーター（ホソカワミクロン社製）。

【0108】

以下に、機械式分級装置及び機械式分級装置を利用したトナー粒子の製造方法について、図面を参照しながら具体的に説明する。

【0109】

図1は本発明に使用する機械式分級装置の一例を示し、図2は図1において高速回転する回転子の上面図の一例を示す。

10

【0110】

図1に示す機械式分級装置では、ケーシング、冷却水或いは不凍液を通水できるジャケット（図示しない）、ケーシング内にあって中心回転軸に取り付けられた、上面に角型のディスク或いは円筒型のピン40を複数個有し、高速で回転する円盤上の回転体である分散ローター36、分散ローター36の外周に一定間隔を保持して配置されている表面に多数の溝が設けられているライナー34（尚、ライナー表面上の溝はなくても構わない）、更に、原料を所定粒径に分級するための手段である分級ローター31、更に、冷風を導入するための冷風導入口35、被処理原料を導入するための原料供給口33、更に、処理時間を自在に調整可能となるように、開閉可能のように設置された排出弁38、処理後の粉体を排出するための粉体排出口37、更に、分級ローター31と分散ローター36—ライ

20

【0111】

尚、分級ローター31の設置方向は縦型でも構わないし、横型でも構わない。また、分級ローター31の個数は単体でも構わないし、複数でも構わない。

【0112】

以上のように構成してなる機械式分級装置では、排出弁38を閉とした状態で原料供給口33から原料であるトナー粒子を投入すると、投入された原料トナー粒子は、遠心力によりガイドリング39の内周（第二の空間42）に沿いながら分散ローター36により発生する循環流にのり分散ローターへと導かれる。トナー粒子は分散ローター36とライナー34間で機械式衝撃力を受け、微粒子トナーが分離される。微粒子トナーが分離されたトナー粒子は、機内を通過する冷風によって、ガイドリング39の外周（第一の空間41）に沿いながら分級ゾーンに導かれ、分級ローター31により、微粒子トナーは機外へ排出され、粗粉は、循環流にのり、再度処理ゾーンに戻され、繰り返し処理を受ける。一定時間経過後、排出弁38を開とし、排出口37より微粒子トナーが除去されたトナー粒子を回収する。

30

【0113】

本発明者が検討した結果、機械式分級装置における処理時間（＝サイクルタイム、原料供給が終了してから排出弁が開くまでの時間）としては、5秒以上180秒以下、更に好ましくは15秒以上120秒以下であることが好ましい。処理時間が5秒未満の場合、改質時間が短時間過ぎるため、微粒子トナーが十分に除去されない場合がある。また、改質時間が180秒を超えると、改質時間が長時間過ぎるため、処理時に発生する熱による機内融着の発生、及び処理能力の低下を招く場合がある。

40

【0114】

更に、本発明のトナー粒子の製造方法においては、該機械式分級装置内に導入する冷風温度T1を5℃以下とすることが好ましい。該機械式分級装置内に導入する冷風温度T1を5℃以下、より好ましくは0℃以下、更に好ましくは-5℃以下、特に好ましくは-10℃以下、最も好ましくは-15℃以下とすることにより、処理時に発生する熱による機内融着を防止することができる。該機械式分級装置内に導入する冷風温度T1が5℃を超

50

えると、処理時に発生する熱による機内融着を起こす場合がある。

【0115】

尚、該機械式分級装置内に導入する冷風は、装置内の結露防止という面から、除湿したものであることが好ましい。除湿装置としては公知のものが使用できる。給気露点温度としては、 -15°C 以下が好ましく、更には -20°C 以下が好ましい。

【0116】

更に、本発明のトナー粒子の製造方法においては、該機械式分級装置内は、機内冷却用のジャケットを具備しており、該ジャケットに冷媒（好ましくは冷却水、更に好ましくはエチレングリコール等の不凍液）を通しながら処理することが好ましい。該ジャケットによる機内冷却により、熱による機内融着を防止することができる。

10

【0117】

尚、機械式分級装置の該ジャケット内に通す冷媒の温度は 5°C 以下とすることが好ましい。機械式分級装置内の該ジャケット内に通す冷媒の温度を 5°C 以下、より好ましくは 0°C 以下、更に好ましくは -5°C 以下とすることにより、処理時に発生する熱による機内融着を防止することができる。該ジャケット内に導入する冷媒の温度が 5°C を超えると、表面処理時に発生する熱による機内融着を起こす場合がある。

【0118】

更に、本発明のトナー粒子の製造方法においては、該機械式分級装置内の分級ローター後方の温度 T_2 を 60°C 以下とすることが好ましい。該機械式分級装置内の分級ローター後方の温度 T_2 を 60°C 以下、好ましくは 50°C 以下とすることにより、処理時に発生する熱による機内融着を防止することができる。該機械式分級装置内の分級ローター後方の温度 T_2 が 60°C を超えると、処理時に発生する熱による機内融着を起こす場合がある。

20

【0119】

更に、本発明のトナー粒子の製造方法においては、機械式分級装置内の該分散ローターとライナーとの間の最小間隔が 0.5 mm 以上、 15.0 mm 以下とすることが好ましく、更には、 1.0 mm 以上、 10.0 mm 以下とすることが好ましい。また、該分散ローターの回転周速は 75 m/sec 以上、 170 m/sec 以下とすることが好ましい。分散ローターの回転周速が 170 m/sec より速い場合、分散ローター36とライナー34間で機械式衝撃力を受ける際に表面性が変化する可能性があり好ましくない。一方、分散ローターの回転周速が 75 m/sec より遅い場合は、トナー粒子に十分な機械的衝撃を付与することが出来ず、微粒子トナーが除去され難く好ましくない。

30

【0120】

更に、機械式分級装置内の該分散ローター上面に設置されている角型のディスク或いは円筒形のピンの上部と、該円筒型のガイドリングの下部との間の最小間隔が 2.0 mm 以上、 50.0 mm 以下とすることが好ましく、更には、 5.0 mm 以上、 45.0 mm 以下とすることが好ましい。

【0121】

本発明において、該機械式分級装置内の分散ローター及びライナーの粉碎面は耐摩耗処理されていることがトナー粒子の生産性上好ましい。尚、耐摩耗処理方法は何ら限定されるものではない。また、該機械式分級装置内の分散ローター及びライナーの刃形状に関しても、何ら限定されるものではない。

40

【0122】

次に、トナーに関してその他の構成材料について説明をする。

【0123】

本発明のトナーに使用されるトナー用結着樹脂としては、以下のものが挙げられる。ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン系共重合樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニール、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂。中でも好ましく用いら

50

れる樹脂として、スチレン系共重合樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂とビニル系樹脂が混合、または両者が一部反応した、ハイブリッド樹脂。

【0124】

また、ビニル系樹脂とポリエステル樹脂の反応生成物を得る方法としては、先に挙げたビニル系樹脂及びポリエステル樹脂のそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方もしくは両方の樹脂の重合反応をさせることにより得る方法が好ましい。

【0125】

また、本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合、着色剤として磁性粒子を用いる。磁性トナーに含まれる磁性粒子としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如き磁性酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む磁性酸化鉄；Fe, Co, Niのような金属、あるいは、これらの金属とAl, Co, Cu, Pb, Mg, Ni, Sn, Zn, Sb, Be, Bi, Cd, Ca, Mn, Se, Ti, W, Vのような金属との合金、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0126】

また本発明においては、トナーに離型性を与えるために必要に応じて離型剤（ワックス）を用いることができる。該ワックスとしては、トナー粒子中での分散のしやすさ、離型性の高さから、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炭化水素系ワックスが好ましく用いられる。必要に応じて一種または二種以上のワックスを、少量併用してもかまわない。例としては次のものが挙げられる。

【0127】

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、または、それらのブロック共重合物；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類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したもの。さらに、以下のものが挙げられる。パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸の如き飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如き飽和アルコール類；長鎖アルキルアルコール類；ソルビトールの如き多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；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；植物性油脂の水素添加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。

【0128】

本発明において特に好ましく用いられるワックスとしては、脂肪族炭化水素系ワックスが挙げられる。このような脂肪族炭化水素系ワックスとしては、以下のものが挙げられる。アルキレンを高圧下でラジカル重合し、又は低気圧下でチーグラ触媒を用いて重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；一酸化炭素及び水素を含む合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から得られる合成炭化水素ワックス及びそれを水素添加して得られる合成炭化水素ワックス；これらの脂肪族炭化水素系ワックスをプレス発汗法、溶剤法、真空

蒸留の利用や分別結晶方式により分別したワックス。

【0129】

該脂肪族炭化水素系ワックスの母体としての炭化水素としては、以下のものが挙げられる。金属氧化物系触媒（多くは二種以上の多元系）を使用した一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの（例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）によって合成された炭化水素化合物）；ワックス状炭化水素が多く得られるアーゲ法（同定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素；エチレンの如きアルキレンをチーグラ触媒により重合した炭化水素。このような炭化水素の中でも、本発明では、分岐が少なく、飽和の長い直鎖状炭化水素であることが好ましく、特にアルキレンの重合によらない方法により合成された炭化水素がその分子量分布からも好ましい。

10

【0130】

使用できる具体的な例としては、以下のものが挙げられる。ビスコール（登録商標）330-P、550-P、660-P、TS-200（三洋化成工業株式会社）；ハイワックス400P、200P、100P、410P、420P、320P、220P、210P、110P（三井化学株式会社）；サゾール H1、H2、C80、C105、C77（サゾール社）；HN P-1、HN P-3、HN P-9、HN P-10、HN P-11、HN P-12（日本精蝸株式会社）、ユニリン（登録商標）350、425、550、700、ユニシッド（登録商標）350、425、550、700（東洋ペトロライト社）；木ろう、蜜ろう、ライスワックス、キャンドリラワックス、カルナバワックス（株式会社セラリカNODA）。

20

【0131】

該離型剤（ワックス）を添加するタイミングは、トナー粒子の製造中の溶融混練時において添加しても良いがトナー用結着樹脂の製造時であっても良く、既存の方法から適宜選ばれる。また、これらの離型剤は単独で使用しても併用しても良い。

【0132】

該離型剤はトナー用結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上20質量部以下添加することが好ましい。1質量部未満の場合は望まれる離型効果が十分に得られにくく、20質量部を超える場合はトナー粒子中での分散も悪く、静電荷像担持体へのトナー付着や、現像部材やクリーニング部材の表面汚染が起こりやすく、トナー画像が劣化し易い。

30

【0133】

また、本発明のトナーは、その帯電性をさらに安定化させるために、必要に応じてスルホン酸系官能基を有する重合体以外の他の荷電制御剤と組み合わせて用いることができる。荷電制御剤は、トナー用結着樹脂100質量部当たり0.1質量部以上、10質量部以下、好ましくは0.1質量部以上、5質量部以下使用するのが好ましい。

【0134】

トナーを負帯電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。有機金属錯体（モノアゾ金属錯体；アセチルアセトン金属錯体）；芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の金属錯体又は金属塩。その他にも、トナーを負帯電性に制御するものとしては、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩や無水物；エステル類やビスフェノール等のフェノール誘導体が挙げられる。

40

【0135】

また、本発明のトナーにおいては帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉末をトナー粒子に外添することが好ましい。

【0136】

本発明に用いられるシリカ微粉末は、窒素吸着によるBET法による比表面積が30 m²/g以上（特に50 m²/g以上400 m²/g以下）の範囲内のものが良好な結果を与える。トナー100質量部に対してシリカ微粉末0.01質量部以上8.00質量部以下、好ましくは0.10質量部以上5.00質量部以下使用するのが良い。該シリカ微粉末のBET比表面積は、例えば比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）

50

、G E M I N I 2 3 6 0 / 2 3 7 5（マイクロメティリック社製）、トライスター 3 0 0 0（マイクロメティリック社製）を用いてシリカ微粉末の表面に窒素ガスを吸着させ、B E T 多点法を用いて算出することができる。

【0137】

また、本発明に用いられるシリカ微粉末は、必要に応じ、疎水化、摩擦帯電性コントロールの目的で未変性のシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、未変性のシリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシラン化合物又は、その他の有機ケイ素化合物の如き処理剤で、或いは種々の処理剤を併用して処理されていることも好ましい。

【0138】

更に本発明のトナーには、必要に応じて他の外部添加剤を添加しても良い。このような外部添加剤としては、例えば、帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ローラ定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粉体が挙げられる。

【0139】

例えば滑剤としては、ポリフッ化エチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末が挙げられる。

【0140】

また研磨剤としては、酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末が挙げられ、中でもチタン酸ストロンチウム粉末が好ましい。

【0141】

本発明のトナーを作製するには、トナー用結着樹脂、着色剤、その他の添加剤を、ヘンシェルミキサー又は、ボールミルの如き混合機により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融混練し、冷却固化後粉碎及び分級を行いトナー粒子を得、更にトナー粒子にシリカ微粉末等を外部添加し、ヘンシェルミキサーの如き混合機により十分混合し、本発明のトナーを得ることが出来る。

【0142】

混合機としては、以下のものが挙げられる。ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）。混練機としては、以下のものが挙げられる。K R C ニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（B u s s 社製）；T E M 型押し出し機（東芝機械社製）；T E X 二軸混練機（日本製鋼所社製）；P C M 混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；M S 式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；バンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）。粉碎機としては、以下のものが挙げられる。カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；I D S 型ミル、P J M ジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；S K ジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）；スーパーローター（日清エンジニアリング社製）。

【0143】

分級機としては、前述したように分級ローターや機械的衝撃をトナー粒子に付与する構成を具備した、機械式分級装置を用いることが好ましい。

【0144】

粗粒子をふるい分けるために用いられる篩い装置としては、以下のものが挙げられる。ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシープ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；バイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；ミクロシフター（楨野産業社製）；円形振動篩い。

【0145】

10

20

30

40

50

本発明のトナーに係る物性の測定方法は以下に示す通りである。後述の実施例もこの方法に基づいている。

【0146】

＜円相当径 $0.25\mu\text{m}$ 以上 $1.98\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子個数％＞

本発明の画像処理像度 512×512 画素（1画素あたり $0.19\mu\text{m} \times 0.19\mu\text{m}$ ）のフロー式粒子像測定装置によって計測された円相当径 $0.25\mu\text{m}$ 以上 $1.98\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子の個数％は、フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000」（シスメックス社製）によって、校正作業時の測定及び解析条件で測定した。

【0147】

具体的な測定方法は、以下の通りである。まず、ガラス製の容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水約 20ml を入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」（非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなる pH7 の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量％水溶液、和光純薬工業社製）をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約 0.2ml 加える。更に測定試料を約 0.06g 加え、超音波分散器を用いて2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、分散液の温度が 10°C 以上 40°C 以下となる様に適宜冷却する。超音波分散器としては、発振周波数 50kHz 、電氣的出力 150W の卓上型の超音波洗浄器分散器（例えば「VS-150」（ヴェルヴォクリア社製））を用い、水槽内には所定量のイオン交換水を入れ、この水槽中に前記コンタミノンNを約 2ml 添加する。

【0148】

測定には、高倍率撮像ユニット（対物レンズ（20倍））を搭載した前記フロー式粒子像分析装置を用い、シース液にはパーティクルシース「PSE-900A」（シスメックス社製）を使用した。前記手順に従い調製した分散液を前記フロー式粒子像分析装置に導入し、HPF測定モードで、トータルカウントモードにて3000個のトナー粒子を計測する。そして、粒子解析時の2値化閾値を85％とし、解析粒子径を円相当径 $0.25\mu\text{m}$ 以上 $39.54\mu\text{m}$ 未満の全粒子個数をカウントする。その後、 $0.25\mu\text{m}$ 以上 $1.977\mu\text{m}$ 以下の粒子個数をカウントし、下式により $0.25\mu\text{m}$ 以上 1.977 （四捨五入して $1.98\mu\text{m}$ ）以下の粒子個数％を算出した。

【0149】

測定にあたっては、測定開始前に標準ラテックス粒子（例えば、Duke Scientific社製の「RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions 5100A」をイオン交換水で希釈）を用いて自動焦点調整を行う。その後、測定開始から2時間毎に焦点調整を実施することが好ましい。

【0150】

なお、本願実施例では、シスメックス社による校正作業が行われた、シスメックス社が発行する校正証明書の発行を受けたフロー式粒子像分析装置を使用した。解析粒子径を円相当径 $0.25\mu\text{m}$ 以上 $39.54\mu\text{m}$ 未満に限定した以外は、校正証明を受けた時の測定及び解析条件で測定を行った。

【0151】

【数1】

$$\text{円相当径 } 0.25\mu\text{m} \text{ 以上 } 1.98\mu\text{m} \text{ 以下の粒子個数 } \% = \frac{\text{円相当径 } 0.25\mu\text{m} \text{ 以上 } 1.977\mu\text{m} \text{ 以下の粒子個数}}{\text{円相当径 } 0.25\mu\text{m} \text{ 以上 } 39.54\mu\text{m} \text{ 未満の粒子個数}} \times 100$$

【0152】

＜スルホン酸系官能基を有する重合体の重量平均分子量（Mw）の測定＞

スルホン酸系官能基を有する重合体の重量平均分子量（Mw）の測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、以下のようにして測定する。

【0153】

まず、室温で24時間かけて、測定試料をテトラヒドロフラン（THF）に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が $0.2\mu\text{m}$ の耐溶剤性メンブランフィルター「マエシ

ヨリディスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、T H Fに可溶な成分の濃度が約0.8質量%となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

装置：H L C 8 1 2 0 G P C (検出器：R I) (東ソー社製)

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

溶離液：テトラヒドロフラン(T H F)

流速：1.0 m l / m i n

オープン温度：40.0℃

試料注入量：0.10 m l

10

【0154】

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(例えば、商品名「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」、東ソー社製)を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【0155】

＜スルホン酸系官能基を有する重合体の酸価の測定＞

酸価は試料1 g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m g数である。スルホン酸系官能基を有する重合体の酸価はJ I S K 0 0 7 0 - 1 9 9 2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。

20

【0156】

(1) 試薬の準備

フェノールフタレイン1.0 gをエチルアルコール(95 v o l %) 90 m lに溶かし、イオン交換水を加えて100 m lとし、フェノールフタレイン溶液を得る。

【0157】

特級水酸化カリウム7 gを5 m lの水に溶かし、エチルアルコール(95 v o l %)を加えて1 lとする。炭酸ガス等に触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて3日間放置後、ろ過して、水酸化カリウム溶液を得る。得られた水酸化カリウム溶液は、耐アルカリ性の容器に保管する。前記水酸化カリウム溶液のファクターは、0.1モル/l塩酸25 m lを三角フラスコに取り、前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、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溶液の量から求める。前記0.1モル/l塩酸は、J I S K 8 0 0 1 - 1 9 9 8に準じて作成されたものを用いる。

30

【0158】

(2) 操作

(A) 本試験

粉碎したトナー用結着樹脂の試料2.0 gを200 m lの三角フラスコに精秤し、トルエン/エタノール(2:1)の混合溶液100 m lを加え、5時間かけて溶解する。次いで、指示薬として前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液を用いて滴定する。尚、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が約30秒間続いたときとする。

40

(B) 空試験

試料を用いない(すなわちトルエン/エタノール(2:1)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。

【0159】

(3) 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

$$A = [(C - B) \times f \times 5.61] / S$$

ここで、A：酸価(m g K O H / g)、B：空試験の水酸化カリウム溶液の添加量(m l)、C：本試験の水酸化カリウム溶液の添加量(m l)、f：水酸化カリウム溶液のファクター、S：試料(g)である。

【0160】

50

＜トナー中のスルホン酸系官能基を有する重合体の含有量＞

トナー中のスルホン酸系官能基を有する重合体の含有量は、キャピラリー電気泳動法等を用いて測定することができる。

【0161】

＜トナー用結着樹脂のガラス転移温度の測定＞

示差走査型熱量計（DSC）、MDS C-2920（TA Instruments社製）を用いて、ASTM D3418-82に準じて、常温常湿下で測定する。

【0162】

測定試料としては、2mg以上10mg以下、好ましくは約3mgを精密に秤量したものを用いる。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用いる。測定温度範囲を30℃以上200℃以下とし、一旦、昇温速度10℃/minで30℃から200℃まで昇温した後、降温速度10℃/minで200℃から30℃まで降温し、再度、昇温速度10℃/minで200℃まで昇温させる。2回目の昇温過程で得られるDSC曲線において、比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、トナー用結着樹脂のガラス転移温度T_gとする。

【0163】

＜トナー用結着樹脂の軟化点の測定＞

トナー用結着樹脂の軟化点の測定は、定荷重押し出し方式の細管式レオメータ「流動特性評価装置 フローテスターCFT-500D」（島津製作所社製）を用い、装置付属のマニュアルに従って行う。本装置では、測定試料の上部からピストンによって一定荷重を加えつつ、シリンダに充填した測定試料を昇温させて溶融し、シリンダ底部のダイから溶融された測定試料を押し出し、この際のピストン降下量と温度との関係を示す流動曲線を得ることができる。

【0164】

本発明においては、「流動特性評価装置 フローテスターCFT-500D」に付属のマニュアルに記載の「1/2法における溶融温度」を軟化点とする。尚、1/2法における溶融温度とは、次のようにして算出されたものである。まず、流出が終了した時点におけるピストンの降下量S_{max}と、流出が開始した時点におけるピストンの降下量S_{min}との差の1/2を求める（これをXとする。X = (S_{max} - S_{min}) / 2）。そして、流動曲線においてピストンの降下量がXとS_{min}の和となるときの流動曲線の温度が、1/2法における溶融温度である。

【0165】

測定試料は、約1.0gのサンプルを、25℃の環境下で、錠剤成型圧縮機（例えば、NT-100H、エヌピーエーシステム社製）を用いて約10MPaで、約60秒間圧縮成型し、直径約8mmの円柱状としたものを用いる。

【0166】

CFT-500Dの測定条件は、以下の通りである。

試験モード：昇温法

開始温度：50℃

到達温度：200℃

測定間隔：1.0℃

昇温速度：4.0℃/min

ピストン断面積：1.000cm²

試験荷重（ピストン荷重）：10.0kgf（0.9807MPa）

予熱時間：300秒

ダイの穴の直径：1.0mm

ダイの長さ：1.0mm

【0167】

＜ワックスの分子量分布の測定＞

ワックスの分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により

10

20

30

40

50

、以下のようにして測定する。

【0168】

ゲルクロマトグラフ用の α -ジクロロベンゼンに、特級 2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) を濃度が 0. 10 wt / vol % となるように添加し、室温で溶解する。サンプルビンにワックスと上記の BHT を添加した α -ジクロロベンゼンとを入れ、150℃に設定したホットプレート上で加熱し、ワックスを溶解する。ワックスが溶けたら、予め加熱しておいたフィルターユニットに入れ、本体に設置する。フィルターユニットを通過させたものを GPC サンプルとする。尚、サンプル溶液は、濃度が約 0. 15 質量% となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定する。

装置：HLC-8121GPC/HT (東ソー社製)

検出器：高温用 RI

カラム：TSK gel GMHHR-H HT 2 連 (東ソー社製)

温度：135. 0℃

溶媒：ゲルクロマトグラフ用 α -ジクロロベンゼン (BHT 0. 10 wt / vol % 添加)

流速：1. 0 ml / min

注入量：0. 4 ml

【0169】

ワックスの分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂 (例えば、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」、東ソー社製) を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

【0170】

＜ワックスの最大吸熱ピークの測定＞

ワックスの最大吸熱ピークのピーク温度は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments 社製) を用いて ASTM D3418-82 に準じて測定する。

【0171】

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

【0172】

具体的には、ワックス約 3 mg を精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲 30 乃至 200℃ の間で、昇温速度 10℃ / min で測定を行う。尚、測定においては、一度 200℃ まで昇温させ、続いて 30℃ まで降温し、その後に再度昇温を行う。この 2 度目の昇温過程での温度 30 乃至 200℃ の範囲における DSC 曲線の最大の吸熱ピークを、本発明のトナーの DSC 測定における吸熱曲線の最大吸熱ピークとする。

【0173】

＜磁性酸化鉄粒子の平均一次粒子径の測定＞

平均一次粒子径は走査型電子顕微鏡 (倍率 40000 倍) で磁性酸化鉄粒子を観察し、200 個の粒子のフェレ径を計測し個数平均粒子径を求める。本実施例においては、走査型電子顕微鏡としては、S-4700 (日立製作所製) を用いた。

【0174】

＜磁性酸化鉄粒子の磁気特性の測定＞

東英工業製振動試料型磁力計 VSM-P7 を使用し、試料温度 25℃、外部磁場 795. 8 kA / m にて測定した。

【0175】

＜トナー粒子の重量平均粒径 (D4) の測定＞

10

20

30

40

50

トナー粒子の重量平均粒径（D4）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なう。

【0176】

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。

10

【0177】

尚、測定、解析を行なう前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行なった。

【0178】

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。

20

【0179】

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、ビ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。

【0180】

具体的な測定法は以下の通りである。

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

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

30

（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 Dispensation 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約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。

40

（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、トナー粒子約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10℃以上40℃以下となる様に適宜調節する。

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

（7）測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行ない、重量平均粒径（D4）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

50

値（算術平均）」画面の「平均径」が重量平均粒径（D₄）（μm）である。

【実施例】

【0181】

＜スルホン酸系官能基を有する重合体（A-1）の製造例＞

還流管，攪拌機，温度計，窒素導入管，滴下装置及び減圧装置を備えた加圧可能な反応容器に、溶媒としてメタノール200質量部、2-ブタノン150質量部及び2-プロパノール50質量部を添加した。更にモノマーとしてスチレン80質量部、アクリル酸n-ブチル12質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸8質量部を添加して攪拌しながら70℃まで加熱した。重合開始剤である2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）1質量部を2-ブタノン20質量部で希釈した溶液を1時間かけて滴下して5時間攪拌を継続した。更に2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）1質量部を2-ブタノン20質量部で希釈した溶液を30分かけて滴下して更に5時間攪拌して重合を終了した。重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を150メッシュのスクリーンを装着したカッターミルを用いて100μm以下に粗粉碎した。

10

【0182】

得られたスルホン酸系官能基を有する重合体は重量平均分子量（M_w）が25000、酸価が20mg KOH/gであった。これをスルホン酸系官能基を有する重合体（A-1）とする。

【0183】

＜スルホン酸系官能基を有する重合体（A-2）の製造例＞

製造例1において、モノマーをスチレン70質量部、アクリル酸n-ブチル13質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸7質量部、ジビニルベンゼン0.05質量部とし、重合開始剤である2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）0.8質量部を90分かけて滴下した以外は同様にして、スルホン酸系官能基を有する重合体（A-2）を得た。

20

【0184】

得られたスルホン酸系官能基を有する重合体（A-2）は、重量平均分子量（M_w）が185000、酸価が24mg KOH/gであった。

【0185】

＜スルホン酸系官能基を有する重合体（A-3）の製造例＞

製造例1において、重合開始剤である2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）2.5質量部とした以外は、同様にして、スルホン酸系官能基を有する重合体（A-3）を得た。

30

【0186】

得られたスルホン酸系官能基を有する重合体（A-3）は、重量平均分子量（M_w）が12000、酸価が15mg KOH/gであった。

【0187】

＜スルホン酸系官能基を有する重合体（A-4）の製造例＞

製造例1において、重合溶媒をメタノール50質量部、キシレン1000質量部とし、モノマーをスチレン950質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸50質量部とし、重合開始剤を2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）60質量部として、60℃で10時間重合反応を行った以外は同様にして、スルホン酸系官能基を有する重合体（A-4）を得た。

40

【0188】

得られたスルホン酸系官能基を有する重合体（A-4）は、重量平均分子量（M_w）が9700、酸価が43mg KOH/gであった。

【0189】

＜スルホン酸系官能基を有する重合体（A-5）の製造例＞

製造例1において、重合溶媒及び重合開始剤を添加せずにモノマーであるスチレン70質量部、アクリル酸n-ブチル26質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンス

50

ルホン酸 4 質量部を仕込み、120℃まで昇温して塊状重合を 8 時間行った。次いで、キシレン 50 質量部を添加して 110℃まで冷却し、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート 1 質量部を溶解したキシレン溶液 50 質量部を 6 時間かけて滴下し、更に 1 時間攪拌した以外は同様にして、スルホン酸系官能基を有する重合体 (A-5) を得た。得られたスルホン酸系官能基を有する重合体 (A-5) は、重量平均分子量 (Mw) が 270000、酸価が 9 mg KOH/g であった。

【0190】

＜スルホン酸系官能基を有する重合体 (A-6) 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 2 L フラスコに、メタノール 30 質量部、トルエン 50 質量部、メチルエチルケトン 150 質量部、スルホプロピルメタクリル酸カリウム 20 質量部、アクリル酸-*n*-ブチル 40 質量部、メタクリル酸ステアリル 40 質量部、スチレン 50 2 質量部、アゾビスイソブチロニトリル 18 質量部を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら 80℃で 10 時間溶液重合した。その後、重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を 150 メッシュのスクリーンを装着したカッターミルを用いて 100 μm 以下に粗粉碎し、スルホン酸系官能基を有する重合体 (A-6) を製造した。

【0191】

得られたスルホン酸系官能基を有する重合体 (A-6) は、重量平均分子量 (Mw) が 150000、酸価が 16 mg KOH/g であった。

【0192】

＜スルホン酸系官能基を有する重合体 (A-7) の製造例＞

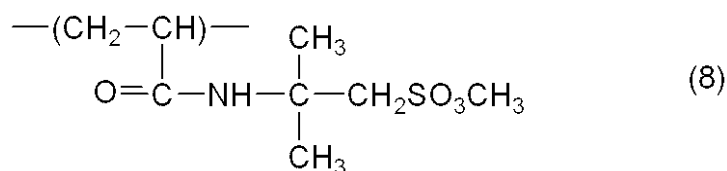
冷却管、窒素導入管および攪拌機のついた反応容器中に、下式 (8) で表されるビニル系ユニットのモノマー 11 質量部、スチレン 60 質量部、ブチルアクリレート 29 質量部投入し、アセトン 30 質量部を溶媒として加え、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.5 質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。60℃で 8 時間重合を行い、150℃まで昇温させた。常温まで冷却した後、アセトンで固形分比 76% になるよう希釈した。その後、重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を 150 メッシュのスクリーンを装着したカッターミルを用いて 100 μm 以下に粗粉碎し、スルホン酸系官能基を有する重合体 (A-7) を製造した。

【0193】

得られたスルホン酸系官能基を有する重合体 (A-7) は、重量平均分子量 (Mw) が 198000、酸価が 46 mg KOH/g であった。

【0194】

【化 14】



【0195】

＜トナー用結着樹脂 (B-1) の製造例＞

プロポキシ化ビスフェノール A (2.2 mol 付加物) : 46.8 mol %

テレフタル酸 : 34.8 mol %

無水トリメリット酸 : 11.8 mol %

イソフタル酸 : 5.6 mol %

フェノールノボラック EO 付加物 : 1.0 mol %

上記のモノマーをエステル化触媒とともに 5 リットルオートクレーブに仕込み、還流冷却器、水分分離装置、N₂ ガス導入管、温度計及び攪拌装置を付し、オートクレーブ内に N₂ ガスを導入しながら 230℃で重縮合反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎してトナー用結着樹脂 (B-1) を得た。

【0196】

このトナー用結着樹脂（B-1）のT_gは59.5℃、軟化点は151.3℃であった。

【0197】

＜トナー用結着樹脂（B-2）の製造例＞

プロポキシ化ビスフェノールA（2.2mol付加物）：47.1mol%

テレフタル酸：49.9mol%

無水トリメリット酸：3.0mol%

上記のモノマーをエステル化触媒とともに5リットルオートクレーブに仕込み、還流冷却器、水分分離装置、N₂ガス導入管、温度計及び攪拌装置を付し、オートクレーブ内にN₂ガスを導入しながら230℃で重縮合反応を行った。反応終了後容器から取り出し、冷却、粉碎してトナー用結着樹脂（B-2）を得た。

【0198】

このトナー用結着樹脂（B-2）のT_gは59.4℃、軟化点は92.5℃であった。

【0199】

＜トナー用結着樹脂（B-3）の製造例＞

4つ口フラスコ内に、脱気水250質量部とポリビニルアルコールの1質量%水溶液50質量部を投入した後、スチレン83質量部、アクリル酸n-ブチル17質量部、ジビニルベンゼン0.001質量部及び2,2-ビス（4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン0.1質量部の混合液を加え、攪拌して懸濁液とした。

【0200】

4つ口フラスコ内を窒素雰囲気下とした後、85℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に20時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド0.1質量部を追加添加し、さらに8時間保持して重合を完了した。次に高分子重合体粒子を濾別し、十分に水洗し、乾燥させトナー用結着樹脂（B-3）を得た。

【0201】

このトナー用結着樹脂（B-3）のT_gは61.2℃、軟化点は143.5℃であった。

【0202】

＜トナー用結着樹脂（B-4）の製造例＞

4つ口フラスコ内に、キシレン300質量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、昇温して還流させた。

【0203】

この還流下で、スチレン83質量部、アクリル酸-n-ブチル17質量部、及びジ-tert-ブチルパーオキサイド2質量部の混合液を4時間かけて滴下した後、2時間保持して重合を完了し、低分子量重合体溶液を得た。この重合体溶液を減圧下で乾燥させ、トナー用結着樹脂（B-4）を得た。

【0204】

このトナー用結着樹脂（B-4）のT_gは60.0℃、軟化点は97.3℃であった。

【0205】

＜トナー用結着樹脂（C-1）の製造例＞

トナー用結着樹脂（B-1）を50質量部とトナー用結着樹脂（B-2）を50質量部とをヘンシェルミキサーで混合し、トナー用結着樹脂（C-1）とした。

【0206】

＜トナー用結着樹脂（C-2）の製造例＞

トナー用結着樹脂（B-3）を60質量部とトナー用結着樹脂（B-4）を40質量部とをヘンシェルミキサーで混合し、トナー用結着樹脂（C-2）とした。

【0207】

＜トナー粒子（D-1）の製造例＞

トナー用結着樹脂（C-1）

100質量部

10

20

30

40

50

磁性酸化鉄粒子	90質量部
(平均粒径0.15 μm 、 $H_c = 11.5\text{ kA/m}$ 、 $\sigma_s = 90\text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $\sigma_r = 16\text{ Am}^2/\text{kg}$ 八面体形状)	
表1に示すフィッシャートロプシュワックスb	2質量部
表1に示すパラフィンワックスa	2質量部
スルホン酸系官能基を有する重合体(A-1)	2質量部
下式に示す電荷制御剤c	0.5質量部

上記材料をヘンシェルミキサーで前混合した後、二軸混練押し出し機によって、熔融混練した。この時、混練された樹脂の温度が150 $^{\circ}\text{C}$ になるように滞留時間をコントロールした。

10

【0208】

得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎した後、ターボミルで粉碎し、得られた微粉碎粉末を図1に示した機械式分級装置を用いて、表2に示す製造条件でトナー粒子(D-1)を得た。トナー粒子(D-1)の物性を表3に示す。

【0209】

<トナー粒子(D-2)の製造例>

表3に記載の処方で、分級装置としてホソカワミクロン社製TTS P200分級機を用いて、上部ローターの回転数を6500 min^{-1} (rpm)、下部ローターの回転数を4000 min^{-1} (rpm)の条件で分級した以外は、トナー粒子(D-1)の製造例と同様にして、トナー粒子(D-2)を得た。トナー粒子(D-2)の物性値を表3に示す。

20

【0210】

<トナー粒子(D-3)乃至(D-8)の製造例>

表3に記載の処方で、図1に示した機械式分級装置の製造条件を表2にした以外は、トナー粒子(D-1)の製造例と同様にして、トナー粒子(D-3)乃至(D-8)を得た。トナー粒子(D-3)乃至(D-8)の物性値を表3に示す。

【0211】

<トナー粒子(D-9)の製造例>

表3に記載の処方で、分級装置として、コアンダ効果を利用した多分割分級機を用いた以外はトナー粒子(D-1)の製造例と同様にして、トナー粒子(D-9)を得た。トナー粒子(D-9)の物性値を表3に示す。

30

【0212】

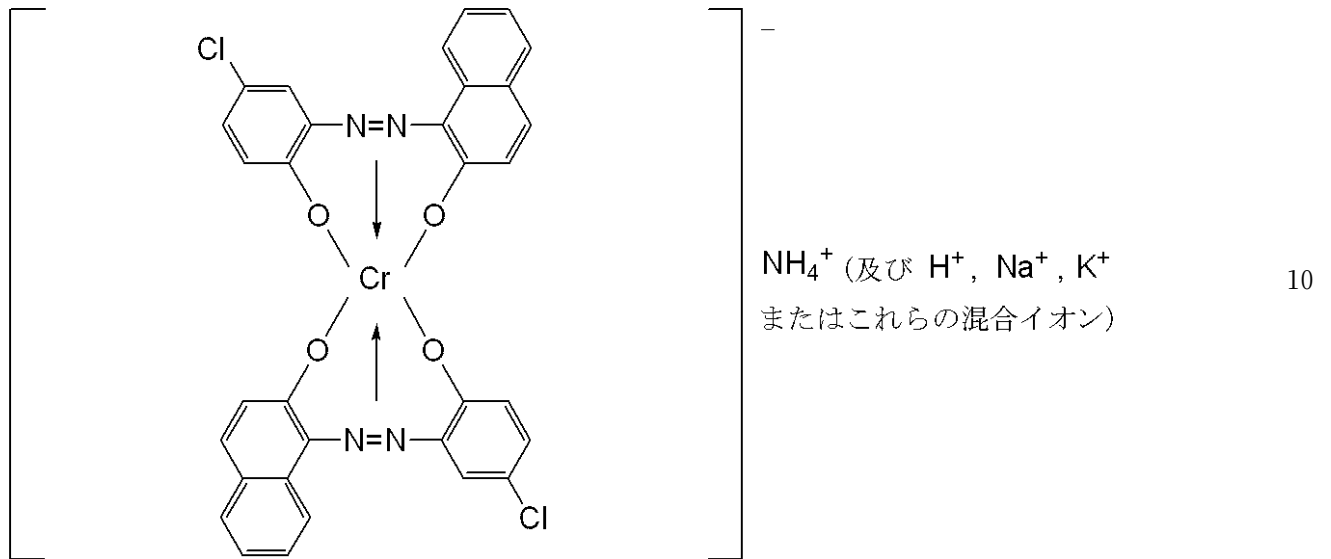
<トナー粒子(D-10)の製造例>

表3に記載の処方で、粉碎装置として、ジェットミル(日本ニューマチック工業(株)製)、分級装置として、コアンダ効果を利用した多分割分級機を用いた以外はトナー粒子(D-1)の製造例と同様にして、トナー粒子(D-10)を得た。トナー粒子(D-10)の物性値を表3に示す。

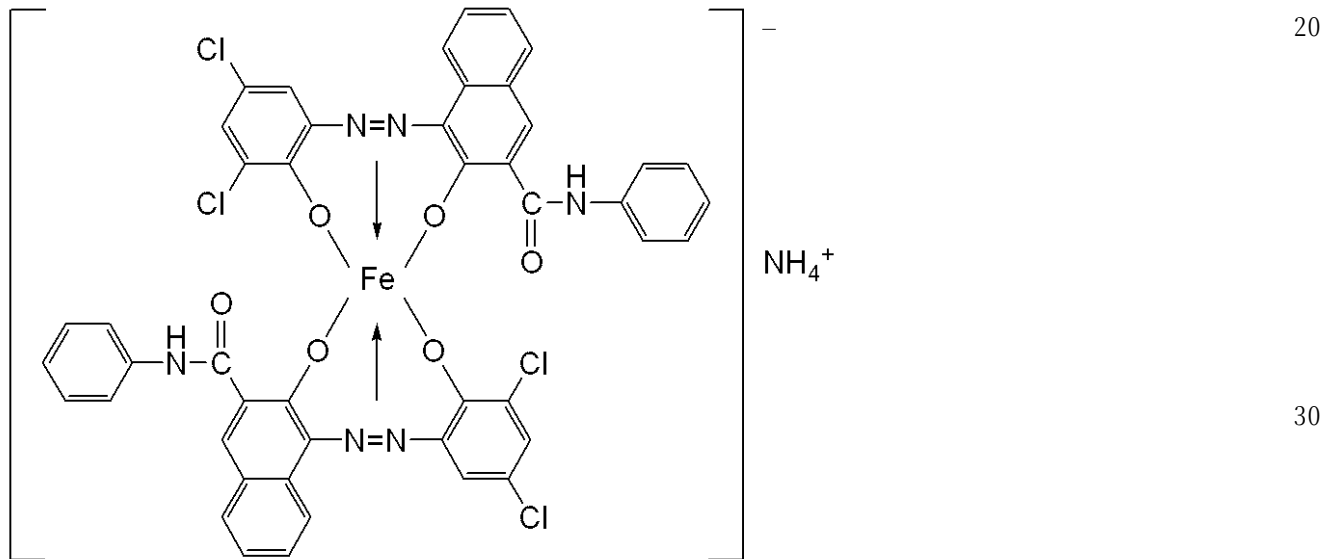
【0213】

【化 1 5】

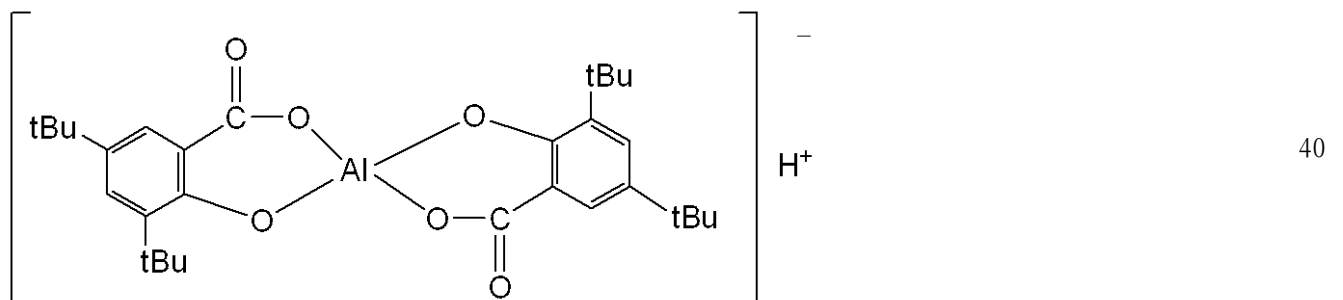
電荷制御剤 a



電荷制御剤 b



電荷制御剤 c



【0 2 1 4】

< トナー (E-1) 乃至 (E-10) の製造例 >

トナー粒子 (D-1) 乃至 (D-10) 100 質量部に対し、疎水性シリカ微粉末 (BET 140 m²/g、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 30 質量部及びジメチルシリコンオイル 10 質量部でシリカ微粉体 100 質量部を疎水化処理) を 0.8 質量部とチタン酸ストロンチウム 3.0 質量部を外添混合し、目開き 150 μm のメッシュで篩い

50

、トナー（E-1）乃至（E-10）を得た。

【0215】

＜トナー担持体用アクリル基含有樹脂溶液（F-1）＞

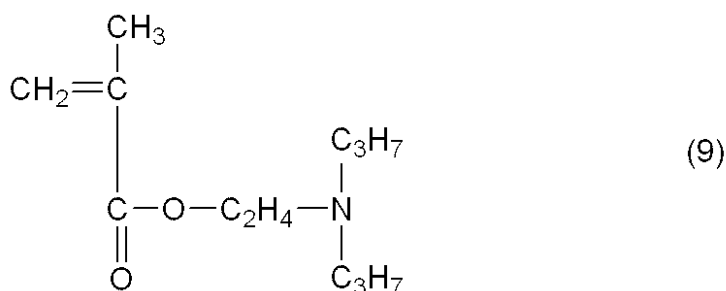
攪拌機、冷却器、温度計、窒素導入管及び滴下ロートを付した4つ口セパラブルフラスコに、ジプロピルアミノエチルメタクリレート（式（9））式46.1質量部、ラウリルブロマイド（式（10））（4級化剤）53.9質量部、エタノール50質量部を混合し系が均一になるまで攪拌した。攪拌を続けながら、70℃まで昇温した後5時間攪拌してモノマーの4級化を行い、4級アンモニウム塩基含有モノマーである、（2-メタクリロイロキシエチル）ラウリルジプロピルアンモニウムブロマイド（式（11））を得た。得られた反応溶液を冷却した後、共重合成分として、トリデシルメタクリレート17.4質量部、溶媒としてエタノール50質量部、及び重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）1.0質量部を仕込み、系が均一になるまで攪拌した。攪拌を続けながら、反応系内の温度が70℃になるまで昇温し、滴下ロートに仕込んだ分を1時間かけて添加した。滴下終了後、窒素導入下還流状態で更に5時間反応させ、さらにAIBNを0.2質量部添加した後1時間反応させた。更に、この溶液をエタノールで希釈して固形分40%のアクリル基含有樹脂溶液1を得た。アクリル基含有樹脂溶液（F-1）の配合比を表4に、構造を表5に示す。

10

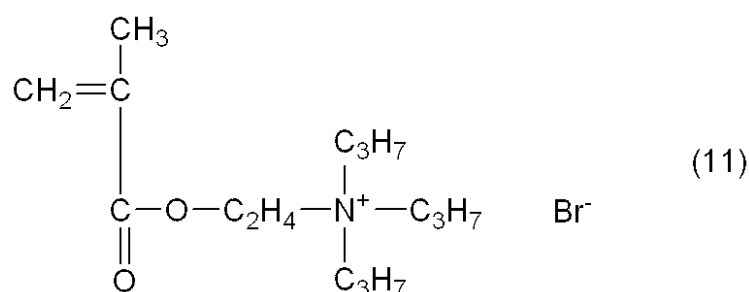
【0216】

【化16】

20



30



40

【0217】

＜アクリル基含有樹脂溶液（F-2）乃至（F-20）の製造例＞

以下使用する共重合成分を表4に示した成分としたこと以外は、アクリル基含有樹脂溶液（F-1）の製造例と同様にして、アクリル基含有樹脂溶液（F-2）乃至（F-20）を得た。アクリル基含有樹脂溶液の構造は表5に示す。

【0218】

＜トナー担持体用 導電性粒子（G-1）の製造例＞

石炭系重質油を熱処理することで得られたメソカーボンマイクロビーズを、洗浄・乾燥した後、アトマイザーミルで機械的に分散を行い、窒素雰囲気下において800℃で一次

50

加熱処理を行い炭化させた。次いで、アトマイザーミルで二次分散を行った後、窒素雰囲気下において 2900℃で熱処理し、さらに分級して体積平均粒径 6.6 μm の黒鉛粒子 (G-1) を得た。

【0219】

＜トナー担持体 (H-1) の製造例＞

以下の材料にメタノールを加え固形分 40% に調整し、これをサンドミル (直径 1 mm のガラスビーズをメディア粒子として使用) で 2 時間分散した。

- ・トナー担持体用結着樹脂 1 167 質量部 (固形分 100 質量部)
(アンモニア触媒使用レゾール型フェノール樹脂溶液 (商品名: J-325、DIC 株式会社製))
- ・導電性粒子 (G-1) 30 質量部
- ・導電性粒子 (G-2) 50 質量部
(カーボンブラック #5500 (商品名、東海カーボン製))
- ・アクリル基含有樹脂 (F-1) 25 質量部 (固形分 10 質量部)
- ・凹凸付与粒子 60 質量部
(ニカビーズ ICB-0520 (日本カーボン株式会社; 商品名)、平均粒径 5.9 μm)

篩を用いてガラスビーズを分離した後、固形分濃度が 33% になるようにメタノールを添加して、塗料を得た。

【0220】

基体として、上下端部にマスキングを施した外径 32.0 mm φ 及び 24.5 mm φ、算術平均粗さ Ra 0.2 μm の研削加工したアルミニウム製円筒管を準備した。この基体を垂直に立てて、一定速度で回転させ、前記塗料を、スプレーガンで一定速度で下降させながら塗布した。続いて、熱風乾燥炉中で 150℃、30 分間加熱して塗布層を乾燥し硬化して基体上に樹脂層を形成しトナー担持体 (H-1) を作製した。トナー担持体 (H-1) の樹脂層の層厚は、15 μm であった。表 4 乃至 6 にトナー担持体 (H-1) の樹脂層の構成と物性を示す。

【0221】

＜トナー担持体 (H-2) 乃至 (H-24) の製造例＞

塗料の構成をそれぞれ表 4 乃至 6 に示したものとした以外はトナー担持体 (H-1) の製造例と同様にしてトナー担持体 (H-2) 乃至 (H-24) を作製した。

【0222】

〔実施例 1〕

本実施例において評価に用いるマシンは、市販のデジタル複写機 image Press 1135 (ツインスリーブ現像 (トナー担持体 2 本による現像システム)、磁性一成分ジャンピング現像方式採用、キヤノン (株) 社製) を用いた。この評価機において、以下の改造/変更を施した。

- ・トナー担持体を本実施形態で製造したトナー担持体 (H-1) に変更
- ・マシン本体のプロセススピード (= 感光体ドラムの周速度) 及び、トナー担持体の周速度を其々、既定値の 120% にアップ。
- ・トナーを本実施形態で製造したトナー (E-1) に変更

この評価機を用い、高温高湿環境 (30℃, 80% RH)、常温常湿環境 (23℃, 50% RH) 及び常温低湿環境 (23℃, 5% RH) の各環境下で印字比率 5% のテストチャートを用いて連続 10 万枚の連続プリントを行い、以下の評価を行った。各々の結果を表 7 に示した。実施例 1 に関しては、何れの評価も良好な結果が得られた。

【0223】

＜飛び散りの評価＞

飛び散りの評価は、グラフィカルな画像の画質に関わる微細な細線での飛び散り評価であり、より飛び散りやすい 1 ドットライン画像をプリントアウトした際のラインの再現性とライン周辺部のトナーの飛び散りを目視で評価した。この評価を、各試験環境において

、10万枚耐久後に行い、以下の基準で評価した。

- A（非常に良い）：飛び散りがほとんど発生せず、良好なライン再現性を示す。
- B（良い）：軽微な飛び散りが見られる。
- C（普通）：飛び散りが見られるがライン再現性に対する影響少ない。
- D（悪い）：顕著な飛び散りが見られ、ライン再現性に劣る。

【0224】

＜ハーフトーン（HT）粒状性（ガサツキ）の評価＞

前記トナー及び前記改造機を用いて30H画像を形成し、この画像を目視にて観察し、前記画像のハーフトーンの粒状性（ガサツキ）について以下の基準に基づき評価した。なお、30H画像とは、256階調を16進数で表示した値であり、00Hをベタ白（非画像）とし、FFHをベタ黒（全面画像）とするときのハーフトーン画像である。この評価を、各試験環境において、10万枚耐久後に行い、以下の基準で評価した。

- A（非常に良い）：全くガサツキを感じなく、なめらかである。
- B（良い）：ガサツキを余り感じない。
- C（普通）：ややガサツキ感はあるが、実用上問題ないレベルである。
- D（悪い）：ガサツキ感があり、問題である。

【0225】

＜カブリの評価＞

カブリは、反射濃度計（リフレクトメーター モデル TC-6DS 東京電色社製）を用いて測定を行い、画像形成後の白地部反射濃度最悪値をDs、画像形成前の転写材の反射平均濃度をDrとし、Ds-Drをカブリ量としてカブリの評価を行った。したがって、数値が小さいほどカブリ抑制が良いことを示す。この評価を、各試験環境において、10万枚耐久後に行い、以下の基準で評価した。

- A（非常に良い）：カブリが1未満
- B（良い）：カブリが1以上3未満
- C（普通）：カブリが3以上5未満
- D（悪い）：カブリが5以上

【0226】

＜現像性の評価＞

現像性の評価は、各試験環境において、初期100枚目と10万枚目のテストチャートの画像濃度を測定することで求めた。画像濃度は、反射濃度計であるマクベス濃度計（マクベス社製）でSPIフィルターを使用して、5mm丸のベタ黒画像の反射濃度を測定することにより測定した。画像濃度の評価基準を以下に示す。

【0227】

100枚目に対する10万枚耐久後の反射濃度の低下率を算出した結果、

- A（非常に良い）：低下率が3%未満
- B（良い）：低下率が3%以上6%未満
- C（普通）：低下率が6%以上10%未満
- D（悪い）：低下率が10%以上

【0228】

＜ハーフトーン（HT）一様性の評価＞

ハーフトーン（HT）一様性の評価は、10万枚耐久後、A3ハーフトーン画像（30H）を出力したのち、目視評価することによって行った。画像濃度ムラの評価基準を以下に示す。

- A（非常に良い）：ハーフトーンの濃度ムラが目視で判別できない。
- B（良い）：ハーフトーンの濃度ムラが目視でほとんど判別できない。
- C（普通）：ハーフトーンの濃度ムラがやや判別できるが、実用上問題ない。
- D（悪い）：ハーフトーンの濃度ムラが明確である。

【0229】

＜トナー担持体の耐磨耗性の評価＞

10

20

30

40

50

トナー担持体の樹脂層の耐磨耗性評価は、表面粗さ R_a の変化率によって評価した。具体的には、初期と 10 万枚耐久後にトナー担持体表面の算術平均粗さ R_a を測定し、下式を用いて変化率を求め、以下の基準で評価した。

【0230】

【数2】

$$R_a \text{ 変化率 (\%)} = \frac{| \text{初期} R_a - 10 \text{ 万枚耐久後} R_a |}{\text{初期} R_a} \times 100$$

【0231】

A（非常に良い）： R_a の変化率が 3.0 % 未満

B（良い）： R_a の変化率が 3.0 % 以上 5.0 % 未満

C（普通）： R_a の変化率が 5.0 % 以上 7.0 % 未満

D（悪い）： R_a の変化率が 7.0 % 以上

【0232】

〔実施例 2 乃至 21〕

表 7 に記載のトナー担持体とトナーの組み合わせにおいて、実施例 1 と同様にして、評価を行った。評価結果を表 7 に示す。

【0233】

〔比較例 1 乃至 13〕

表 8 に記載のトナー担持体とトナーの組み合わせにおいて、実施例 1 と同様にして、評価を行った。評価結果を表 8 に示す。

【0234】

【表 1】

	種類	最大吸熱ピーク温度 (°C)	数平均分子量	重量平均分子量
ワックス a	パラフィンワックス	75	800	1100
ワックス b	フィッシュアトロプシェワックス	105	1500	2500

【0235】

【表 2】

トナー粒子	分散ローター 周速 (m/sec)	分級ローター 周速 (m/sec)	サイクルタイム	分級ローター後方 温度 T2 (°C)
D-1	145	85	45	40
D-2	TTSP 型ローター			
D-3	80	50	35	42
D-4	132	80	42	38
D-5	116	75	40	35
D-6	91	52	38	40
D-7	75	40	36	41
D-8	128	55	44	43
D-9	コアンダ® 効果を利用した多分割分級機			
D-10	コアンダ® 効果を利用した多分割分級機			

【0236】

【表 3】

ﾄｰﾅ粒子		D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	D-9	D-10
ｽﾙﾌｵﾝ酸系官能基を 有する重合体	種類	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	—	A-1	—
	質量部	2.0	2.0	3.0	0.05	0.1	10.0	11.0	—	2.0	—
ﾄｰﾅ用結着樹脂	種類	C-1	C-1	C-2	C-1	C-1	C-2	C-2	C-2	C-1	C-2
	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
荷電制御剤	種類	c	b	c	c	b	a	b	a	b	a
	質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0
円相当径 $0.25\mu\text{m}$ 以上 $1.98\mu\text{m}$ 以下のﾄｰﾅ粒子(個数%)		0.5	3.5	14.7	5.3	9.2	12.5	14.5	2.5	15.8	25.3
ﾄｰﾅ粒径 D4(μm)		6.8	7.2	7.5	6.5	6.6	7.5	7.9	8.2	7.3	5.9

【 0 2 3 7 】

【表 4】

アクリル 樹脂No	式(2)						式(1)		
	モノマー			4級化剤			ユニット1		
	種類	分子量	部数 (質量部)	種類	分子量	部数 (質量部)	種類	分子量	部数 (質量部)
F-1	シ ⁺ フ ⁺ ロビ ⁺ ルアミノエチルメ タクリレート	213	46.1	ラウリルブ ⁺ ロマイト ⁺	249	53.9	トリデ ⁺ シルメタクリレート	288	24.9
F-2	シ ⁺ メチルアミノメチルメタクリ レート	143	51.1	ブ ⁺ チルブ ⁺ ロマイト ⁺	137	48.9	オクチルメタクリレート	198	30.3
F-3	シ ⁺ オクタデ ⁺ シルアミノブ ⁺ チル メタクリレート	661	82.8	ブ ⁺ チルブ ⁺ ロマイト ⁺	137	17.2	オクチルメタクリレート	198	10.6
F-4	シ ⁺ メチルアミノブ ⁺ チルメタクリ レート	185	35.7	ステアリルブ ⁺ ロマイト ⁺	333	64.3	オクチルメタクリレート	198	16.4
F-5	シ ⁺ オクタデ ⁺ シルアミノメチルメ タクリレート	619	81.9	ブ ⁺ チルブ ⁺ ロマイト ⁺	137	18.1	オクタデ ⁺ シルメタクリレート	338	19.2
F-6	シ ⁺ フ ⁺ ロビ ⁺ ルアミノエチルメ タクリレート	213	51.0	ラウリルクロマイト ⁺	205	49.0	トリデ ⁺ シルメタクリレート	288	27.5
F-7	N-シ ⁺ メチルアミノメチル-2- ブ ⁺ ロヘ ⁺ ンアミト ⁺	146	51.6	ブ ⁺ チルブ ⁺ ロマイト ⁺	137	48.4	オクチルメタクリレート	198	30.0
F-8	4-(シ ⁺ オクタデ ⁺ シルアミノ) ブ ⁺ チル・スチレン	679	92.3	ブ ⁺ チルアイオタ ⁺ イト ⁺	57	7.7	オクチルメタクリレート	198	11.5
F-9	シ ⁺ フ ⁺ ロビ ⁺ ルアミノエチルメ タクリレート	213	46.1	ラウリルブ ⁺ ロマイト ⁺	249	53.9	トリデ ⁺ シルメタクリレート	288	70.9
F-10	シ ⁺ フ ⁺ ロビ ⁺ ルアミノエチルメ タクリレート	213	46.1	ラウリルブ ⁺ ロマイト ⁺	249	53.9	トリデ ⁺ シルメタクリレート	288	3.1
F-11	シ ⁺ メチルアミノメチルメタクリ レート	143	51.1	ブ ⁺ チルブ ⁺ ロマイト ⁺	137	48.9	ブ ⁺ チルメタクリレート	142	21.7
F-12	シ ⁺ メチルアミノメチルメタクリ レート	143	51.1	ブ ⁺ チルブ ⁺ ロマイト ⁺	137	48.9	ト ⁺ コシルメタクリレート	394	60.3
F-13	シ ⁺ メチルアミノメチルメタクリ レート	143	56.7	エチルブ ⁺ ロマイト ⁺	109	43.3	オクタデ ⁺ シルメタクリレート	338	57.5
F-14	シ ⁺ メチルアミノメチルメタクリ レート	143	26.9	ト ⁺ コシルブ ⁺ ロマイト ⁺	389	73.1	オクチルメタクリレート	198	16.0
F-15	シ ⁺ メチルアミノヘ ⁺ ンチルメ タクリレート	189	59.2	ブ ⁺ チルブ ⁺ ロマイト ⁺	137	40.8	オクタデ ⁺ シルメタクリレート	338	43.1
F-16	シ ⁺ ト ⁺ コシルアミノブ ⁺ チルメ タクリレート	773	84.9	ブ ⁺ チルブ ⁺ ロマイト ⁺	137	15.1	オクチルメタクリレート	198	9.3
F-17	シ ⁺ メチルアミノブ ⁺ チルメタクリ レート	185	35.7	ステアリルブ ⁺ ロマイト ⁺	333	64.3	ト ⁺ コシルメタクリレート	394	32.6
F-18	N-シ ⁺ オクタデ ⁺ シルアミノブ ⁺ チル-2-ブ ⁺ ロヘ ⁺ ンアミト ⁺	622	65.1	ステアリルブ ⁺ ロマイト ⁺	333	34.9	ト ⁺ コシルメタクリレート	394	17.7
F-19	シ ⁺ メチルアミノブ ⁺ チルメタクリ レート	185	32.2	ト ⁺ コシルブ ⁺ ロマイト ⁺	389	67.8	オクタデ ⁺ シルメタクリレート	338	25.2
F-20	4-(シ ⁺ オクタデ ⁺ シルアミノ) ブ ⁺ チル・スチレン	679	67.1	ステアリルブ ⁺ ロマイト ⁺	333	32.9	ト ⁺ コシルメタクリレート	394	16.7

10

20

30

40

【 0 2 3 8 】

【表 5】

アクリル 樹脂No	式(1) [a]		式(2) [b]							ユニット比		
	炭素数		X	炭素数					アニオン 種			
	R1	R2		R3	R4	R5	R6	R7				
		エステル ユニット(1)										
1	1	13	COO	1	2	12	3	3	Br-	0.30	0.70	0.70
2	1	8	COO	1	1	4	1	1	Br-	0.30	0.70	0.70
3	1	8	COO	1	4	4	18	18	Br-	0.30	0.70	0.70
4	1	8	COO	1	4	18	1	1	Br-	0.30	0.70	0.70
5	1	18	COO	1	1	4	18	18	Br-	0.30	0.70	0.70
6	1	13	COO	1	2	12	3	3	Cl-	0.30	0.70	0.70
7	0	8	CONH	0	1	4	1	1	Br-	0.30	0.70	0.70
8	0	8	C ₆ H ₄	0	4	4	18	18	I-	0.30	0.70	0.70
9	1	13	COO	1	2	12	3	3	Br-	0.55	0.45	0.45
10	1	13	COO	1	2	12	3	3	Br-	0.05	0.95	0.95
1	1	13	COO	1	2	12	3	3	Br-	0.30	0.70	0.70
1	1	13	COO	1	2	12	3	3	Br-	0.30	0.70	0.70
1	1	13	COO	1	2	12	3	3	Br-	0.30	0.70	0.70
1	1	13	COO	1	2	12	3	3	Br-	0.30	0.70	0.70
11	1	4	COO	1	1	4	1	1	Br-	0.30	0.70	0.70
12	1	22	COO	1	1	4	1	1	Br-	0.30	0.70	0.70
13	1	18	COO	1	1	2	1	1	Br-	0.30	0.70	0.70
14	1	8	COO	1	1	22	1	1	Br-	0.30	0.70	0.70
15	1	18	COO	1	5	4	1	1	Br-	0.30	0.70	0.70
16	1	8	COO	1	4	4	22	22	Br-	0.30	0.70	0.70
17	0	8	CONH	0	1	2	1	1	Br-	0.30	0.70	0.70
18	0	22	C ₆ H ₄	0	1	18	1	1	Br-	0.30	0.70	0.70
19	1	13	—	—	—	—	—	—	—	1.00	0.00	0.00
20	—	—	C ₆ H ₄	0	1	18	1	1	Br-	0.00	1.00	1.00

10

20

30

【 0 2 3 9 】

【表 6】

トナー担持体No	添加材料							樹脂層物性	
	トナー担持体用 結着樹脂		導電性粒子		アクリル基含有樹脂		凹凸付与 粒子	膜厚	Ra
			導電性 粒子1	導電性 粒子2					
	種類	(部)	(部)	(部)	種類	(部)	(部)	(μm)	(μm)
H-1	1	100	30	50	1	10.0	60	15	0.85
H-2	1	100	30	50	2	10.0	60	15	0.83
H-3	1	100	30	50	8	10.0	60	15	0.84
H-4	1	100	30	50	9	10.0	60	15	0.82
H-5	1	100	30	50	10	10.0	60	15	0.84
H-6	1	100	30	50	18	10.0	60	15	0.83
H-7	1	100	30	50	25	10.0	60	15	0.90
H-8	1	100	30	50	38	10.0	60	15	0.90
H-9	1	100	30	50	21	10.0	60	15	0.86
H-10	1	100	30	50	24	10.0	60	15	0.89
H-11	1	100	30	50	1	0.5	60	15	0.82
H-12	1	100	30	50	1	1.0	60	15	0.88
H-13	1	100	30	50	1	40.0	60	15	0.82
H-14	1	100	30	50	1	43.0	60	15	0.80
H-15	1	100	30	50	40	10.0	60	15	0.87
H-16	1	100	30	50	44	10.0	60	15	0.84
H-17	1	100	30	50	45	10.0	60	15	0.80
H-18	1	100	30	50	46	10.0	60	15	0.84
H-19	1	100	30	50	49	10.0	60	15	0.82
H-20	1	100	30	50	51	10.0	60	15	0.87
H-21	1	100	30	50	57	10.0	60	15	0.92
H-22	1	100	30	50	65	10.0	60	15	0.82
H-23	1	100	30	50	56	10.0	60	15	0.87
H-24	1	100	30	50	—	—	60	15	0.85

10

20

30

【 0 2 4 0 】

【表 7】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
トナー	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-7
トナー担持体	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11	H-12	H-13	H-14	H-8
常温常湿環境 (23℃, 50%RH)	飛び散り	A	A	B	A	A	C	B	B	B	B	A	B	B	A	A	A	A	A	A	C
	HT粒状性(カ*サツキ)	A	A	B	B	A	A	B	B	B	B	A	B	B	A	A	A	A	A	A	C
	カフリ	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C
	現像性	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C
	HT一様性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A
	トナー担持体耐摩耗性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	B	A
常温低湿環境 (23℃, 5%RH)	飛び散り	A	A	B	A	A	C	B	B	B	B	A	B	B	A	A	A	A	A	A	C
	HT粒状性(カ*サツキ)	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	A	B	B	A	A	A	A	A	A	C
	カフリ	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C
	現像性	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C
	HT一様性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A
	トナー担持体耐摩耗性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	B	A
高温高温環境 (30℃, 80%RH)	飛び散り	A	A	B	A	A	B	C	B	B	B	A	C	C	A	A	A	A	A	A	C
	HT粒状性(カ*サツキ)	A	A	B	A	A	B	C	B	B	B	A	C	C	A	A	A	A	A	A	C
	カフリ	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C
	現像性	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C
	HT一様性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A
	トナー担持体耐摩耗性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	B	A

【 0 2 4 1 】

10

20

30

40

【表 8】

比較例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
トナ		E-7	E-7	E-7	E-7	E-7	E-7	E-7	E-7	E-7	E-7	E-8	E-9	E-10
トナ担持体		H-15	H-16	H-17	H-18	H-19	H-20	H-21	H-22	H-23	H-24	H-20	H-20	H-22
常温常湿環境 (23℃,50%RH)	飛び散り	C	D	C	D	D	D	C	D	D	D	D	D	D
	HT粒状性 (カサツキ)	C	D	C	D	D	D	C	D	D	D	D	D	D
	カブリ	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	B	B	C
	現像性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	B	B	C
	HT一様性	B	C	B	C	C	C	B	C	C	C	C	C	C
	トナ担持体 耐摩耗性	B	C	B	C	C	C	B	C	C	C	C	C	C
常温低湿環境 (23℃,5%RH)	飛び散り	C	D	C	D	D	D	C	D	D	D	D	D	D
	HT粒状性 (カサツキ)	C	D	C	D	D	D	C	D	D	D	D	D	D
	カブリ	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	B	C	C
	現像性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	B	C	C
	HT一様性	B	C	B	C	C	C	B	C	C	C	C	C	C
	トナ担持体 耐摩耗性	B	C	B	C	C	C	B	C	C	C	C	C	C
高温高湿環境 (30℃,80%RH)	飛び散り	D	C	D	C	C	C	D	C	D	D	D	D	D
	HT粒状性 (カサツキ)	D	C	D	C	C	C	D	C	D	D	D	D	D
	カブリ	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	B	C
	現像性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	B	C
	HT一様性	C	B	C	B	B	B	C	B	C	C	B	B	C
	トナ担持体 耐摩耗性	C	B	C	B	B	B	C	B	C	C	B	B	C

10

20

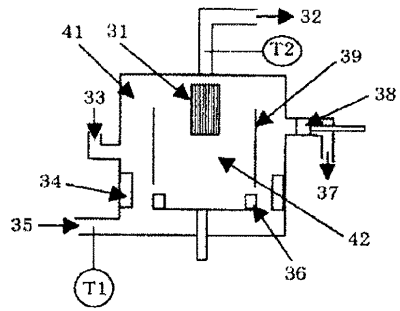
30

【符号の説明】

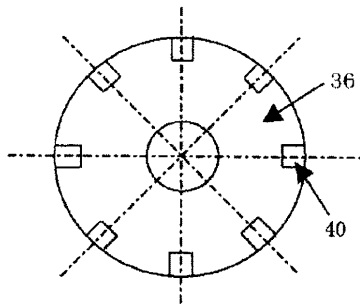
【 0 2 4 2 】

3 1 分級ローター、3 2 微粉回収、3 3 原料供給口、3 4 ライナー、3 5 冷風導入口、3 6 分散ローター、3 7 製品排出口、3 8 排出弁、3 9 ガイドリング、4 0 角型ディスク、4 1 第一の空間、4 2 第二の空間

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 竹中 浩二

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 藤本 雅己

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 大竹 智

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 AA15 CA04 DA02 EA05

2H077 AD06 EA11 FA13 FA25 GA13