

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02011/105334

発行日 平成25年6月20日(2013.6.20)

(43) 国際公開日 平成23年9月1日(2011.9.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03G 9/097 (2006.01)</b>	G03G 9/08 346	2H500
<b>G03G 9/087 (2006.01)</b>	G03G 9/08 384	
<b>C09B 23/00 (2006.01)</b>	C09B 23/00 M	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 52 頁)

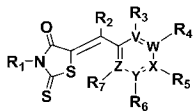
出願番号	特願2012-501771 (P2012-501771)	(71) 出願人	000005315 保土谷化学工業株式会社 東京都中央区八重洲二丁目4番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2011/053726	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(22) 国際出願日	平成23年2月21日(2011.2.21)	(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(31) 優先権主張番号	特願2010-89982 (P2010-89982)	(72) 発明者	安村 正照 山口県周南市福川南町1番1号
(32) 優先日	平成22年4月9日(2010.4.9)	(72) 発明者	伊藤 雅美 茨城県つくば市御幸が丘45番地
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	東條 雅也 茨城県つくば市御幸が丘45番地
(31) 優先権主張番号	特願2010-41392 (P2010-41392)	(72) 発明者	平石 香苗 福島県郡山市谷島町4番5号
(32) 優先日	平成22年2月26日(2010.2.26)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

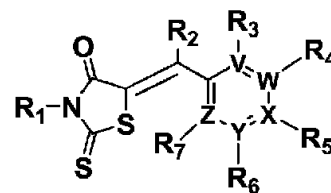
(54) 【発明の名称】 電荷制御剤およびそれを用いたトナー

## (57) 【要約】

本発明は、下記一般式(1)で表されるロダニン化合物の1種または2種以上を有効成分として含有する電荷制御剤を提供する。



(1)



(1)

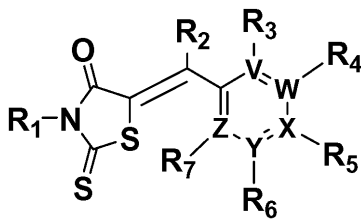
[式中、R1は水素原子等を表し、R2は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは無置換の複素環基等を表し、R3~R7は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基等であって、互いに結合して環を形成していても良い。V、W、X、Y、Zは炭素原子または窒素原子を表し、V、W、X、Y、Zはそのいずれか0~3個が窒素原子であるものとし、この場合の窒素原子はR3~R7の置換基を有さない

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるロダニン化合物の1種または2種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

## 【化 1】



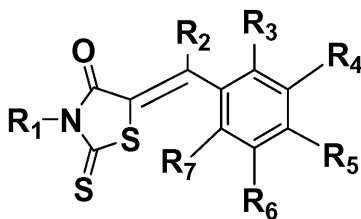
(1)

〔一般式(1)中、R1は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、R2は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表し、R3~R7は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、水酸基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、互いに結合して環を形成していても良い。V、W、X、Y、Zは炭素原子または窒素原子を表し、V、W、X、Y、Zはそのいずれか0~3個が窒素原子であるものとし、この場合の窒素原子はR3~R7の置換基を有さないものとする。〕

## 【請求項 2】

下記一般式(1')で表されるロダニン化合物の1種または2種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

## 【化 2】



(1')

〔一般式(1')中、R1は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、R2は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していて

10

20

30

40

50

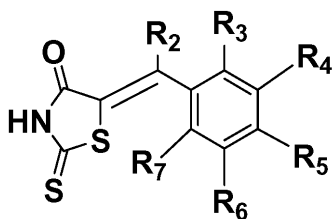
もよい炭素原子数 1 ないし 8 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表し、R<sub>3</sub> ~ R<sub>7</sub> は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、水酸基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、互いに結合して環を形成していても良い。]

10

## 【請求項 3】

下記一般式 (1'') で表されるロダニン化合物の 1 種または 2 種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

## 【化 3】



(1'')

20

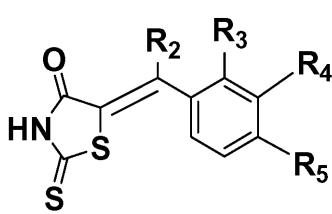
[一般式 (1'') 中、R<sub>2</sub> は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 6 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 6 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表し、R<sub>3</sub> ~ R<sub>7</sub> は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、水酸基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 6 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 8 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 6 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、互いに結合して環を形成していても良い。]

30

## 【請求項 4】

下記一般式 (1''') で表されるロダニン化合物の 1 種または 2 種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

## 【化 4】



(1''')

40

[一般式 (1''') 中、R<sub>2</sub> は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ない

50

し4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし6のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし6のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表し、R<sub>3</sub>～R<sub>5</sub>は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし6のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし6のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、互いに結合して環を形成していても良い。]

10

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の電荷制御剤と、着色剤と、結着樹脂とを含有するトナー。

【請求項6】

請求項1～4のいずれか一項に記載の電荷制御剤と、着色剤と、結着樹脂とを含有する重合トナー。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

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

30

【0003】

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

【0004】

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

40

【0005】

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

【0006】

また今後の市場拡大が予想されるカラートナーの場合においては、色相に影響を与えない淡色、望ましくは無色の電荷制御剤が必要不可欠である。これら淡色、あるいは無色の

50

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

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0007】

【特許文献1】特公昭55-042752号公報

【特許文献2】特開昭61-069073号公報

【特許文献3】特開昭61-221756号公報

【特許文献4】特開昭57-111541号公報

【特許文献5】特開昭61-141453号公報

【特許文献6】特開昭62-094856号公報

【特許文献7】米国特許第4767688号公報

【特許文献8】特開平1-306861号公報

【特許文献9】特開昭61-003149号公報

20

【特許文献10】特許第2568675号公報

【特許文献11】特許第2899038号公報

【特許文献12】特許第3359657号公報

【特許文献13】特許第3313871号公報

【特許文献14】特許第3325730号公報

【特許文献15】特開2003-162100号公報

【特許文献16】特開2003-295522号公報

【特許文献17】W02007-111346号公報

【特許文献18】W02007-119797号公報

【特許文献19】特開昭57-119364号公報

30

【特許文献20】特開昭58-009154号公報

【特許文献21】特開昭58-098742号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】電子写真学会誌、第27巻、第3号、p307（1988）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、これらの電荷制御剤の多くはクロムなどの重金属からなる錯体あるいは塩などであって、廃棄物規制に関して問題であり、必ずしも安全であるとは言えない。また、完全に無色になり得ないものであったり、今日要求されている帯電付与効果が低く、帯電の立ち上がり速度が不十分なために、初期の複写画像が鮮明性に欠けたり、連続複写中における複写画像の品質が変動し易かったり、あるいは温度、湿度などの環境条件に対するトナー帯電特性の変動幅が大きく、季節要因などにより画質が著しく変化してしまう、さらには、重合トナーへの適用ができないなどの欠点があり、帯電付与効果が高く、重合トナーへの適用ができる電荷制御剤が望まれていた。

40

【0010】

本発明は、前記課題を解決するためになされたもので、帯電の立ち上がり速度を高め、高い帯電量を有し、かつ経時安定性や環境安定性に特に優れた帯電特性を有し、しかも、廃棄物規制にも問題のない安全な電荷制御剤を提供することにある。また、当該電荷制御

50

剤を使用する高い帯電性能を有する静電荷像現像用負帯電性トナーを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

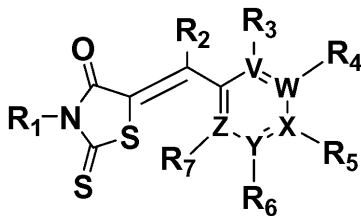
本発明は、前記目的を達成するために鋭意研究した結果得られたものであり、以下を要旨とするものである。

【0012】

1. 一般式(1)で表されるロダニン化合物の1種または2種以上を有効成分として含有することを特徴とする電荷制御剤。

【0013】

【化1】



(1)

【0014】

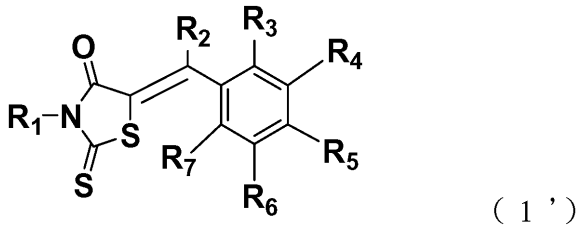
一般式(1)中、R1は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、R2は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表し、R3~R7は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、水酸基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、互いに結合して環を形成していても良い。V、W、X、Y、Zは炭素原子または窒素原子を表し、V、W、X、Y、Zはそのいずれか0~3個が窒素原子であるものとし、この場合の窒素原子はR3~R7の置換基を有さないものとする。

【0015】

2. 一般式(1')で表されるロダニン化合物の1種または2種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

【0016】

【化2】



【0017】

一般式(1')中、R1は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、R2は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表し、R3~R7は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、水酸基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、互いに結合して環を形成していても良い。

10

20

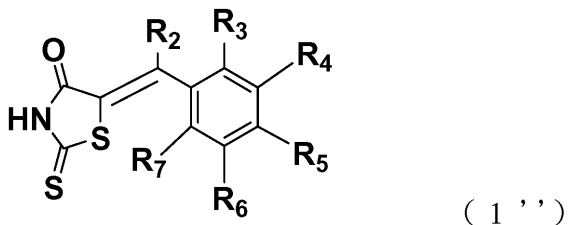
【0018】

3. 一般式(1'')で表されるロダニン化合物の1種または2種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

30

【0019】

【化3】



【0020】

一般式(1'')中、R2は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし6のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし6のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表し、R3~R7は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、水酸基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし6のシクロ

40

50

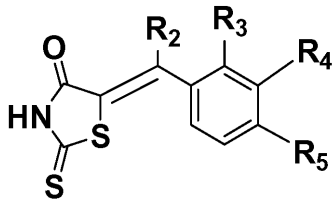
アルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 8 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 6 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、互いに結合して環を形成していても良い。

【0021】

4. 一般式(1''')で表されるロダニン化合物の1種または2種以上を有効成分として含有する電荷制御剤。

【0022】

【化4】



【0023】

一般式(1''')中、R2は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし6のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし6のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表し、R3~R5は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし6のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし6のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基であって、互いに結合して環を形成していても良い。

【0024】

5. 前記一般式(1)~(1''')のいずれかで表されるロダニン化合物の1種または2種以上と着色剤および結着樹脂を含有することを特徴とするトナー。

【0025】

6. 前記一般式(1)~(1''')のいずれかで表されるロダニン化合物の1種または2種以上と着色剤および結着樹脂を含有することを特徴とする重合トナー。

【発明の効果】

【0026】

本発明において、一般式(1)で表されるロダニン化合物の1種または2種以上を有効成分として含有する電荷制御剤は、従来の電荷制御剤より帯電の立ち上がり速度が高く、高い帯電量を有し、かつ環境安定性に特に優れた帯電特性を有している。また、環境問題で懸念されるクロムなどの重金属を含まず、さらに分散性や化合物の安定性に優れている。本発明の電荷制御剤は、トナーに十分な摩擦帯電性を発現させる電子写真用の電荷制御剤、特にカラートナー用として、さらには重合トナー用として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0027】

10

20

30

40

50



【図1】合成実施例1の化合物(例示化合物No.5)の<sup>1</sup>H-NMRチャート図である。

【図2】合成実施例2の化合物(例示化合物No.3)の<sup>1</sup>H-NMRチャート図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

一般式(1)中のR1で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」における「炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」または「炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」としては、具体的に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基および2-アダマンチル基などをあげることができる。

10

【0029】

一般式(1)中のR1で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」または「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基；アリル基などのアルケニル基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェノキシ基、トリルオキシ基などのアリーロキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリーロアルコキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、チオフェニル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、チオラニル基、チアニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルボリニル基などの複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリーロビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基、ジピペリジニルアミノ基などの複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、複素環基またはアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに他の置換基によって置換されていても良く、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

20

30

40

【0030】

一般式(1)中のR1で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換

50

もしくは無置換の複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チオフェニル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、チオラニル基、チアニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、およびカルボリニル基などをあげることができ、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

10

【0031】

一般式(1)中のR1で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、1-ヘキセニル基などの炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基などの炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェノキシ基、トリルオキシ基、ピフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などのアリーロキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリーラルコキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、チオフェニル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、チオラニル基、チアニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルボリニル基などの複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリーロビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基、ジピペリジニルアミノ基などの複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、複素環基またはアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに他の置換基によって置換されていても良く、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

20

30

40

50

## 【 0 0 3 2 】

一般式(1)中のR1で表される、「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」としては「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」が好ましく、「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」としては「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし6のシクロアルキル基」が好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

一般式(1)中のR1としては、水素原子が帯電量の観点から好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

一般式(1)中のR2で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、具体的に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基および2-ブテニル基などをあげることができ、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

10

20

## 【 0 0 3 5 】

ここで、R2で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」としては、「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」が好ましく、「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」がより好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

また、R2で表される、「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」としては「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし6のシクロアルキル基」が好ましく、「置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては「置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」が好ましい。

30

## 【 0 0 3 7 】

一般式(1)中のR2で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有する炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基；アリル基などのアルケニル基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェノキシ基、トリルオキシ基などのアリアルオキシ基；ベンジロキシ基、フェネチロキシ基などのアリアルアルコキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、チオフェニル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾ

40

50

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

#### 【0038】

一般式(1)中のR<sup>2</sup>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」における「炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」としては、具体的に、メチルオキシ基、エチルオキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、イソヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基および2-アダマンチルオキシ基などをあげることができ、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

#### 【0039】

ここで、R<sup>2</sup>で表される、「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」としては「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」が好ましく、「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」としては「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし6のシクロアルキルオキシ基」が好ましい。

#### 【0040】

一般式(1)中のR<sup>2</sup>で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基；アリル基などのアルケニル基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェノキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルコキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、チオフェニル基、ピロリジニル基、イミダゾリ

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

10

20

30

40

50

## 【0041】

一般式(1)中のR<sup>2</sup>で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チオフェニル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、チオラニル基、チアニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、およびカルボリニル基などをあげることができ、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

## 【0042】

一般式(1)中のR<sup>2</sup>で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、1-ヘキセニル基などの炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基などの炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェノキシ基、トリルオキシ基、ピフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルコキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭

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

#### 【0043】

ここで、R<sup>2</sup>で表される「置換もしくは無置換の複素環基」としては、「置換もしくは無置換の飽和複素環基」が好ましく、「置換もしくは無置換の含窒素飽和複素環基」がより好ましい。

#### 【0044】

一般式(1)中のR<sup>2</sup>で表される「置換もしくは無置換のアリーロキシ基」における「アリーロキシ基」としては、具体的に、フェノキシ基、トリルオキシ基、ピフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などをあげることができ、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

#### 【0045】

一般式(1)中のR<sup>2</sup>で表される「置換アリーロキシ基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、1-ヘキセニル基などの炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基などの炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェノキシ基、トリルオキシ基、ピフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などのアリーロキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルコキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、チオフェニル基、ピロリ

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

【0046】

一般式(1)中のR<sub>3</sub>～R<sub>7</sub>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数1ないし10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、具体的に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、n-ノニル基、イソノニル基、n-デシル基、イソデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基および2-ブテニル基などをあげることができ、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

【0047】

ここで、R<sub>3</sub>～R<sub>7</sub>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」としては、「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」が好ましく、「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」がより好ましく、「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」がさらに好ましい。

【0048】

また、R<sub>3</sub>～R<sub>7</sub>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」としては「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし6のシクロアルキル基」が好ましく、「置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては「置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし4の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」が好ましい。

【0049】

一般式(1)中のR<sub>3</sub>～R<sub>7</sub>で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有する炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペン

10

20

30

40

50

チル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基；アリル基などのアルケニル基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェノキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルコキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、チオフェニル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、チオラニル基、チアニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルボリニル基などの複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリールビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基、ジピペリジニルアミノ基などの複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、複素環基またはアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに他の置換基によって置換されていても良く、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

#### 【0050】

一般式(1)中のR<sub>3</sub>~R<sub>7</sub>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」における「炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」としては、具体的に、メチルオキシ基、エチルオキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、イソヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、イソノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、イソデシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、イソウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、イソドデシルオキシ基、*n*-トリデシルオキシ基、イソトリデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、イソテトラデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオキシ基、イソペンタデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-ヘプタデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、*n*-ノナデシルオキシ基、*n*-エイコシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基および2-アダマンチルオキシ基などをあげることができ、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

#### 【0051】

ここで、R<sub>3</sub>~R<sub>7</sub>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」としては、「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし15の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」が好ましく、「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし10の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」がより好ましく、「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくはは

10

20

30

40

50



分岐状のアルキルオキシ基」がさらに好ましく、「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」がとりわけ好ましい。

【0052】

また R<sub>3</sub> ~ R<sub>7</sub> で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基」としては「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 6 のシクロアルキルオキシ基」が好ましい。

【0053】

一般式(1)中の R<sub>3</sub> ~ R<sub>7</sub> で表される「置換基を有する炭素原子数 1 ないし 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有する炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基などの炭素原子数 1 ないし 8 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数 1 ないし 8 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基；アリル基などのアルケニル基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェノキシ基、トリルオキシ基などのアリーロキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリーロアルコキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、チオフェニル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピペリジニル基、ペペラジニル基、チオラニル基、チアニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルボリニル基などの複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリーロビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基、ジピペリジニルアミノ基などの複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、複素環基またはアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに他の置換基によって置換されていても良く、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

【0054】

一般式(1)中の R<sub>3</sub> ~ R<sub>7</sub> で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チオフェニル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピペリジニル基、ペペラジニル基、チオラニル基、チアニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサ

10

20

30

40

50

ゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフエニル基、およびカルボリニル基などをあげることができ、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

【0055】

一般式(1)中のR<sub>3</sub>～R<sub>7</sub>で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、1-ヘキセニル基などの炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基などの炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェノキシ基、トリルオキシ基、ピフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルコキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、チオフエニル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、チオラニル基、チアニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフエニル基、カルボリニル基などの複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリールビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基、ジピペリジニルアミノ基などの複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、複素環基またはアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに他の置換基によって置換されていても良く、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

【0056】

一般式(1)中のR<sub>3</sub>～R<sub>7</sub>で表される「置換もしくは無置換のアリールオキシ基」における「アリールオキシ基」としては、具体的に、フェノキシ基、トリルオキシ基、ピフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などをあげることができ、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

【0057】

10

20

30

40

50

一般式(1)中のR<sub>3</sub>～R<sub>7</sub>で表される「置換アリアルオキシ基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、1-ヘキセニル基などの炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基などの炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェノキシ基、トリルオキシ基、ピフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などのアリアルオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリアルアルコキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、チオフェニル基、ピロリジニル基、イミダゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、チオラニル基、チアニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルボリニル基などの複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリアルビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基で置換されたジ置換アミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基、ジピペリジニルアミノ基などの複素環基で置換されたジ置換アミノ基；ジアリルアミノ基などのジアルケニルアミノ基；アルキル基、芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族基、アラルキル基、複素環基またはアルケニル基から選択される置換基で置換されたジ置換アミノ基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに他の置換基によって置換されていても良く、単結合、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

#### 【0058】

また、一般式(1)中のR<sub>3</sub>～R<sub>7</sub>としては、水素原子、重水素原子、「置換基を有していない炭素原子数1ないし10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」または「置換基を有していない炭素原子数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」が帯電量の観点から好ましい。

#### 【0059】

本発明に使用する電荷制御剤は、電荷制御特性、耐環境性、および耐久性に優れており、粉碎トナーまたは重合トナーに用いた場合に、カブリがなく、画像濃度、ドット再現性、細線再現性が良好な画像を得ることができる。

#### 【0060】

本発明に使用する一般式(1)で表されるロダニン化合物は、既知の方法によって製造することができる。例えば、相当するN-置換ロダニンと相当するアルデヒドまたはケトンなどを、塩基存在下に縮合することによって、本発明に使用するロダニン化合物を合成することができる。

10

20

30

40

50

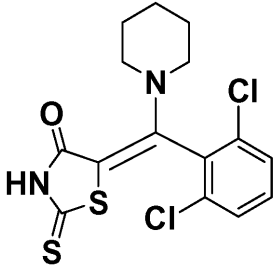
【 0 0 6 1 】

本発明に使用する一般式(1)で表されるロダニン化合物の中で、好ましい化合物の具体例を以下に示すが、本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

尚、下記構造式では、水素原子は省略して記載している。

【 0 0 6 2 】

【化5】

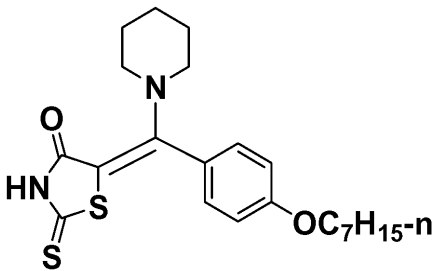


(例示化合物2)

10

【 0 0 6 3 】

【化6】

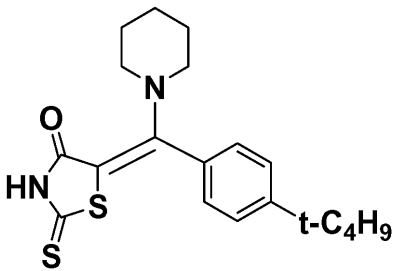


(例示化合物3)

20

【 0 0 6 4 】

【化7】

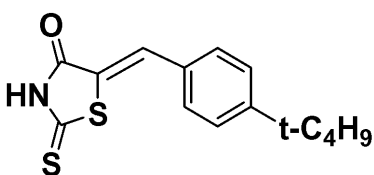


(例示化合物4)

30

【 0 0 6 5 】

【化8】

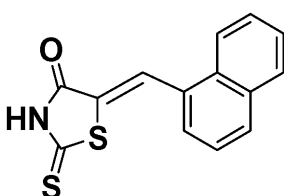


(例示化合物5)

40

【 0 0 6 6 】

【化9】

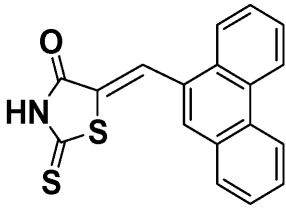


(例示化合物6)

【 0 0 6 7 】

50

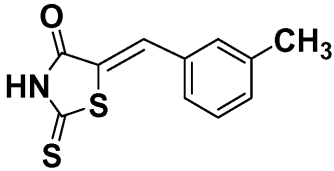
【化 1 0】



(例示化合物 7)

【0 0 6 8】

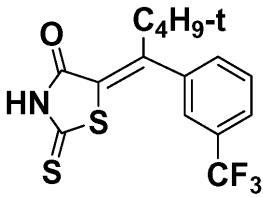
【化 1 1】



(例示化合物 8)

【0 0 6 9】

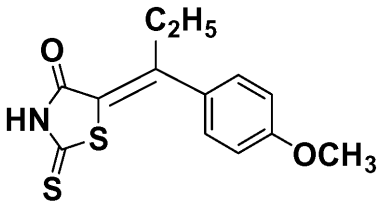
【化 1 2】



(例示化合物 9)

【0 0 7 0】

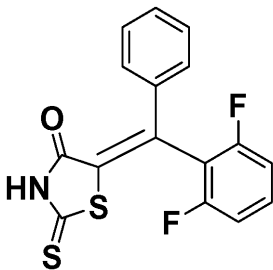
【化 1 3】



(例示化合物 1 0)

【0 0 7 1】

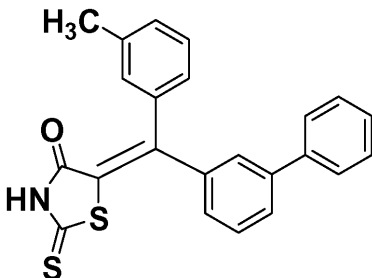
【化 1 4】



(例示化合物 1 1)

【0 0 7 2】

【化 1 5】



(例示化合物 1 2)

10

20

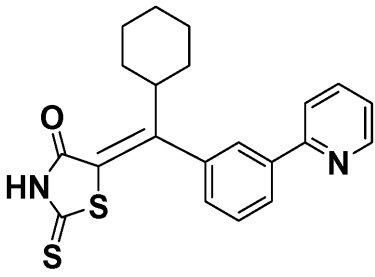
30

40

50

【0073】

【化16】

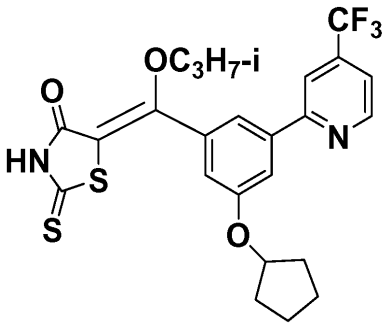


(例示化合物 13)

10

【0074】

【化17】

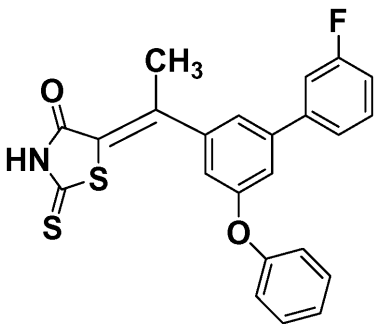


(例示化合物 14)

20

【0075】

【化18】

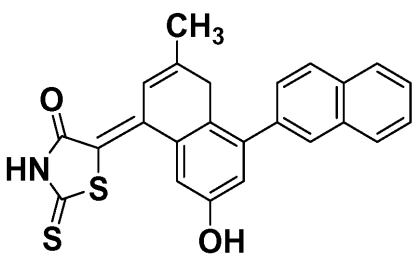


(例示化合物 15)

30

【0076】

【化19】

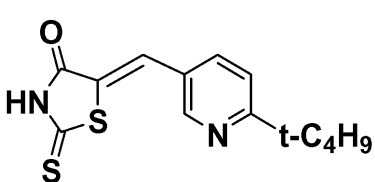


(例示化合物 16)

40

【0077】

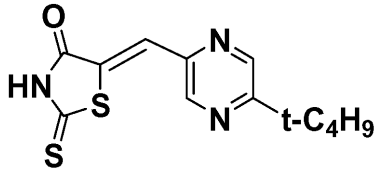
【化20】



(例示化合物 18)

【0078】

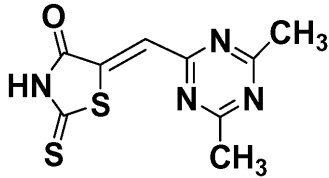
【化 2 1】



(例示化合物 19)

【0079】

【化 2 2】

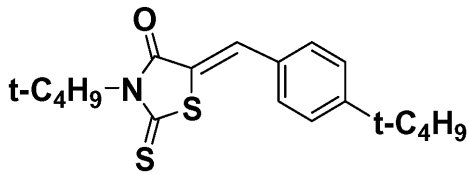


(例示化合物 20)

10

【0080】

【化 2 3】

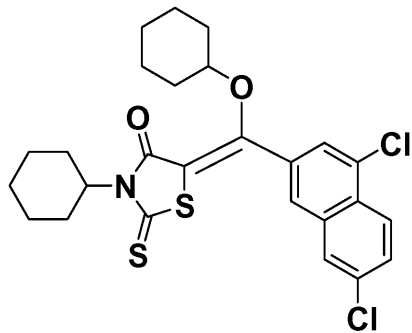


(例示化合物 21)

20

【0081】

【化 2 4】

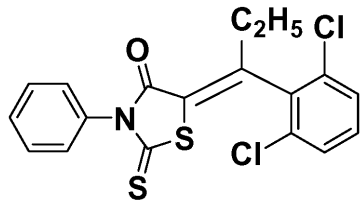


(例示化合物 22)

30

【0082】

【化 2 5】

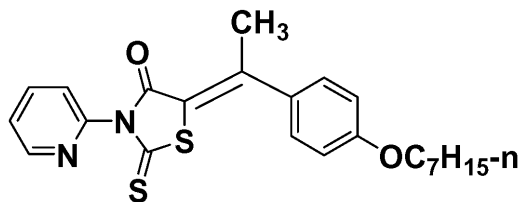


(例示化合物 23)

40

【0083】

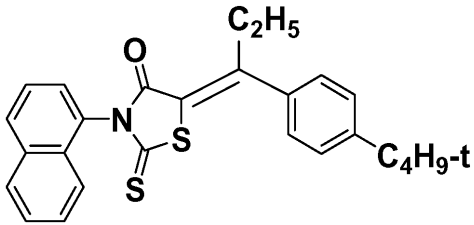
【化 2 6】



(例示化合物 24)

【0084】

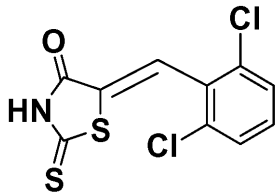
【化 2 7】



(例示化合物 2 5)

【0 0 8 5】

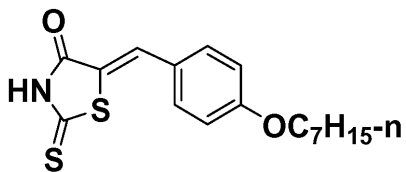
【化 2 8】



(例示化合物 2 6)

【0 0 8 6】

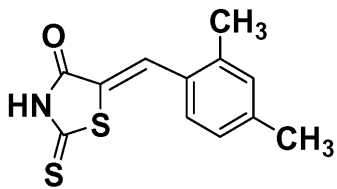
【化 2 9】



(例示化合物 2 7)

【0 0 8 7】

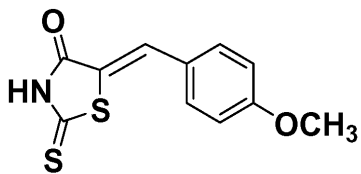
【化 3 0】



(例示化合物 2 8)

【0 0 8 8】

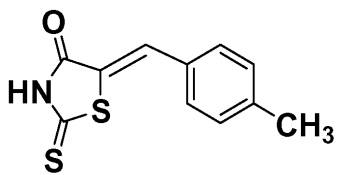
【化 3 1】



(例示化合物 2 9)

【0 0 8 9】

【化 3 2】



(例示化合物 3 0)

【0 0 9 0】

10

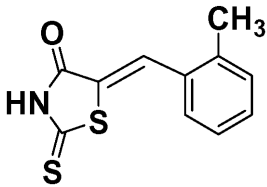
20

30

40



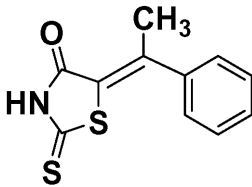
## 【化 3 3】



(例示化合物 3 1)

## 【0 0 9 1】

## 【化 3 4】



(例示化合物 3 2)

10

## 【0 0 9 2】

本発明において、電荷制御剤は体積平均粒径を  $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲内に調整して用いるのが好ましく、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲内に調整して用いるのが特に好ましい。前記体積平均粒径が  $0.1 \mu\text{m}$  より小さいと、トナー表面に出現する該電荷制御剤が極めて少なくなり目的の電荷制御効果が得られにくくなる傾向にあり、また  $20 \mu\text{m}$  より大きいと、トナーから欠落する電荷制御剤が増加し、機内汚染などの悪影響が出やすくなる傾向にある。

20

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

## 【0 0 9 3】

本発明に使用する電荷制御剤である一般式(1)で表されるロダニン化合物をトナーに含有させる方法としては、結着樹脂に着色剤などとともに添加し、混練し、粉碎する方法(粉碎トナー)、または重合性の単量体モノマーに一般式(1)で表されるロダニン化合物を添加し、重合せしめてトナーを得る方法(重合トナー)のように、予めトナー粒子の内部に添加する方法(内添)と、予めトナー粒子を製造し、トナー粒子の表面に添加(外添)する方法がある。トナー粒子に内添する場合の好ましいロダニン化合物の添加量としては結着樹脂 100 質量部に対して、好ましくは  $0.1 \sim 10$  質量部、より好ましくは、 $0.2 \sim 5$  質量部で用いられる。また、トナー粒子に外添する場合は、結着樹脂 100 質量部に対して、好ましくは  $0.01 \sim 5$  質量部、より好ましくは  $0.01 \sim 2$  質量部である。また、メカノケミカル的にトナー粒子表面に固着させるのが好ましい。

30

## 【0 0 9 4】

また本発明において、一般式(1)で表されるロダニン化合物を有効成分とする電荷制御剤は、既知の他の負帯電性の電荷制御剤と併用することができる。併用する好ましい電荷制御剤としては、アゾ系鉄錯体または錯塩、アゾ系クロム錯体または錯塩、アゾ系マンガニ錯体または錯塩、アゾ系コバルト錯体または錯塩、アゾ系ジルコニウム錯体または錯塩、カルボン酸誘導体のクロム錯体または錯塩、カルボン酸誘導体の亜鉛錯体または錯塩、カルボン酸誘導体のアルミ錯体または錯塩、カルボン酸誘導体のジルコニウム錯体または錯塩があげられる。前記カルボン酸誘導体は、芳香族ヒドロキシカルボン酸が好ましく、更に好ましくは、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸がよい。更にホウ素錯体または錯塩、負帯電性樹脂型電荷制御剤などがあげられる。

40

## 【0 0 9 5】

50

本発明において、電荷制御剤と他の電荷制御剤を併用する場合の添加量は、結着樹脂 100 質量部に対して一般式(1)で表されるロダニン化合物である電荷制御剤以外の電荷制御剤は 0.1 ~ 10 質量部が好ましい。

【0096】

本発明のトナーに使用される結着樹脂の種類として、結着樹脂としては、公知のものであればいずれも使用できる。スチレン系単量体、アクリレート系単量体、メタクリレート系単量体などを重合させたビニル重合体、またはこれらの単量体 2 種類以上からなる共重合体など、ポリエステル系重合体、ポリオール樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、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、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、石油系樹脂などがあげられる。

10

【0097】

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

【0098】

スチレン系単量体としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-アミルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロロスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンなどのスチレンまたはその誘導体などがあげられる。

20

【0099】

アクリレート系単量体としては、アクリル酸、あるいはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n-オクチル、アクリル酸 n-ドデシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸 2-クロルエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸またはそのエステル類などがあげられる。

【0100】

メタクリレート系単量体としては、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n-オクチル、メタクリル酸 n-ドデシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのメタクリル酸またはそのエステル類などがあげられる。

30

【0101】

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

40

50

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

10

20

30

40

50

#### 【0102】

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

#### 【0103】

エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、または前記の化合物のアクリレートに代えたものがあげられる。

#### 【0104】

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

#### 【0105】

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、および以上の化合物のアクリレートに代えたもの、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートがあげられる。

#### 【0106】

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

#### 【0107】

本発明において、ビニル重合体または共重合体の製造に用いられる重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニ

トリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2',4'-ジメチル-4'-メトキシバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキシサイド、アセチルアセトンパーオキシサイド、シクロヘキサノンパーオキシサイドなどのケトンパーオキシサイド類、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルヒドロパーオキシサイド、クメンヒドロパーオキシサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシサイド、ジ-tert-ブチルパーオキシサイド、tert-ブチルクミルパーオキシサイド、ジクミルパーオキシサイド、(tert-ブチルパーオキシ)イソプロピルベンゼン、イソブチルパーオキシサイド、オクタノイルパーオキシサイド、デカノイルパーオキシサイド、ラウロイルパーオキシサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイド、m-トリルパーオキシサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジエトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシサイド、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサレート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルオキシベンゾエ-ト、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート、tert-ブチルパーオキシアリルカーボネート、イソアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエ-ト、ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、tert-ブチルパーオキシアゼレートなどがあげられる。

10

20

30

40

50

#### 【0108】

結着樹脂がスチレン-アクリレート系樹脂の場合、樹脂成分のテトラヒドロフラン(以後、THFと略称する)に可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以後、GPCと略称する)による分子量分布で、分子量3千~5万(数平均分子量換算)の領域に少なくとも1つのピークが存在し、分子量10万以上の領域に少なくとも1つのピークが存在する樹脂が、定着性、オフセット性、保存性の点で好ましい。またTHF可溶分は、分子量分布10万以下の成分が50~90%となるような結着樹脂も好ましい。更に好ましくは、分子量5千~3万の領域に、最も好ましくは5千~2万の領域にメインピークを有するのがよい。

#### 【0109】

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

#### 【0110】

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

#### 【0111】

ポリエステル樹脂を架橋させるために3価以上のアルコールを併用することが好ましい。3価以上の多価アルコールとしては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペン

タエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペントリオール、グリセロール、2 - メチルプロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5 - トリヒドロキシベンゼンなどがあげられる。

#### 【0112】

前記ポリエステル系重合体を形成する酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのベンゼンジカルボン酸類またはその無水物、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類またはその無水物、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸などの不飽和二塩基酸、マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物などの不飽和二塩基酸無水物などがあげられる。また、3価以上の多価カルボン酸成分としては、トリメリト酸、ピロメリト酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、1, 2, 5 - ヘキサントリカルボン酸、1, 3 - ジカルボキシ - 2 - メチル - 2 - メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1, 2, 7, 8 - オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、またはこれらの無水物、部分低級アルキルエステルなどがあげられる。

10

#### 【0113】

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

20

#### 【0114】

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

#### 【0115】

結着樹脂がポリエステル樹脂の場合、その酸価が、0.1mg KOH/g ~ 100mg KOH/gであることが好ましく、0.1mg KOH/g ~ 70mg KOH/gが更によく、更に好ましくは0.1mg KOH/g ~ 50mg KOH/gがよい。

30

また、水酸基価は、30mg KOH/g以下であることが好ましく、10mg KOH/g ~ 25mg KOH/gが更に好ましい。

#### 【0116】

本発明において、非晶性のポリエステル樹脂と結晶性のポリエステル樹脂の2種以上を混合して用いてもよい。この場合、それぞれの相溶性を考慮に入れて材料を選択するのが好ましい。

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

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

40

#### 【0117】

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

また、ポリエステル系重合体、ビニル重合体とその他の結着樹脂を併用する場合、全体

50

の結着樹脂の酸価が 0.1 ~ 50 mg KOH / g を有する樹脂を 60 質量% 以上有するものが好ましい。

【0118】

本発明において、トナー組成物の結着樹脂成分の酸価は、以下の方法により求め、基本操作は J I S K - 0 0 7 0 に準ずる。

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

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

(3) 0.1 mol / L の KOH のエタノール溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する。

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

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

【0119】

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

本発明の重合トナーにおいて、軟化点が 80 から 140 の範囲内である結着樹脂が好適に用いられる。結着樹脂の軟化点が 80 未満であると、定着後および保管時のトナーおよびトナーの画像安定性が悪化する場合がある。一方、軟化点が 140 を超えると、低温定着性が悪化してしまう場合がある。

【0120】

本発明で使用できる磁性体としては、(1) マグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如き磁性酸化鉄、および他の金属酸化物を含む酸化鉄。または(2) 鉄、コバルト、ニッケルのような金属、あるいは、これらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金。(3) およびこれらの混合物などが用いられる。

【0121】

磁性体として具体的に例示すると、 $Fe_3O_4$ 、 $-Fe_2O_3$ 、 $ZnFe_2O_4$ 、 $Y_3Fe_5O_{12}$ 、 $CdFe_2O_4$ 、 $Gd_3Fe_5O_{12}$ 、 $CuFe_2O_4$ 、 $PbFe_{12}O$ 、 $NiFe_2O_4$ 、 $NdFe_2O$ 、 $BaFe_{12}O_{19}$ 、 $MgFe_2O_4$ 、 $MnFe_2O_4$ 、 $LaFeO_3$ 、鉄粉、コバルト粉、ニッケル粉などがあげられる、上述した磁性体を単独で或いは2種以上の組合せで使用する。特に好適な磁性体は、四三酸化鉄または三二酸化鉄の微粉末である。

【0122】

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

10

20

30

40

50

物として含有されているのが好ましい。

【0123】

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

【0124】

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

【0125】

前記磁性体は、着色剤としても使用することができる。本発明で使用できる着色剤としては黒色トナーの場合、黒色または青色の染料または顔料粒子があげられる。黒色または青色の顔料としては、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、フタロシアニンプール、インダンスレンプールなどがある。黒色または青色の染料としてはアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサントン系染料、メチン系染料などもあげられる。

【0126】

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

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

【0127】

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

【0128】

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン、塩基染料レーキ化合物が利用できる。具体的にあげると、顔料系のシアン着色剤としては、C.I.ピグメントブルー2, 3, 15, 16, 17、C.I.バットブルー6、C.I.アシッドブルー45またはフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料である。

【0129】

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

【0130】

10

20

30

40

50

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

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

10

#### 【0131】

本発明のトナーは、キャリアと混合して2成分系現像剤として使用してもよい。本発明に使用するキャリアは、通常のカフェライト、マグネタイトなどのキャリアも樹脂コートキャリアも使用することができる。

#### 【0132】

樹脂コートキャリアは、キャリアコア粒子とキャリアコア粒子表面を被覆(コート)する樹脂である被覆材からなり、該被覆材に使用する樹脂としては、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体などのスチレン-アクリレート系樹脂、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体などのアクリレート系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、モノクロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素含有樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂が好ましく、他にはアイオモノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂などのキャリアの被覆(コート)材として使用できる樹脂であればよく、これらの樹脂単独、あるいは、複数用いることができる。

20

#### 【0133】

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

30

#### 【0134】

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

#### 【0135】

前記の樹脂中、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、含フッ素樹脂とスチレン系共重合体との混合物、またはシリコーン樹脂が好ましく用いられ、特にシリコーン樹脂が好ましい。

40

#### 【0136】

含フッ素樹脂とスチレン系共重合体との混合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデンとスチレン-メタクリル酸メチル共重合体との混合物、ポリテトラフルオロエチレンとスチレン-メタクリル酸メチル共重合体との混合物、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合(共重合体質量比10:90~90:10)とスチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体(共重合体質量比10:90~90:10)とスチレン-アクリル酸-2-エチルヘキシル-メタクリル酸メチル共重合体(共重合体質量比20~60:5~30:10:50)との混合物があげられる。

50



## 【 0 1 3 7 】

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

## 【 0 1 3 8 】

キャリアコアの磁性材料としては、フェライト、鉄過剰型フェライト、マグネタイト、  
- 酸化鉄などの酸化物や、鉄、コバルト、ニッケルのような金属、またはこれらの合金を用いることができる。またこれらの磁性材料に含まれる元素としては、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムがあげられる。好ましいものとして、銅、亜鉛、および鉄成分を主成分とする銅 - 亜鉛 - 鉄系フェライト、マンガン、マグネシウムおよび鉄成分を主成分とするマンガン - マグネシウム - 鉄系フェライトがあげられる。

10

## 【 0 1 3 9 】

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

## 【 0 1 4 0 】

2成分系現像剤ではキャリア100質量部に対して、本発明のトナー1~200質量部で使用することが好ましく、より好ましくは、キャリア100質量部に対して、トナー2~50質量部で使用するのよい。

20

## 【 0 1 4 1 】

本発明のトナーは更に、ワックスを含有していてもよい。本発明に用いられるワックスは次のようなものがある。例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、サゾールワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス。酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物。またはそれらのブロック共重合体。キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろうの如き植物系ワックス。みつろう、ラノリン、鯨ろうの如き動物系ワックス。オゾケライト、セレシン、ペテロラタムの如き鉱物系ワックス、モンタン酸エステルワックス、カスターワックス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を一部または全部を脱酸化したものがあげられる。

30

## 【 0 1 4 2 】

ワックスの例としては、更に、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、あるいは更に直鎖のアルキル基を有する直鎖アルキルカルボン酸類の如き飽和直鎖脂肪酸。プランジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸の如き不飽和脂肪酸。ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウピルアルコール、セリルアルコール、メシリルアルコール、あるいは長鎖アルキルアルコールの如き飽和アルコール。ソルビトールの如き多価アルコール。リノール酸アミド、オレフィン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪酸アミド。メチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスアミド。エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセパシン酸アミド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。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。脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリレート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。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合物。植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物があげられる。

40

50

## 【0143】

好ましく用いられるワックスとしては、オレフィンを高圧下でラジカル重合したポリオレフィン。高分子量ポリオレフィン重合時に得られる低分子量副生成物を精製したポリオレフィン。低圧下でチーグラー触媒、メタロセン触媒の如き触媒を用いて重合したポリオレフィン。放射線、電磁波または光を利用して重合したポリオレフィン。高分子量ポリオレフィンを熱分解して得られる低分子量ポリオレフィン。パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロブシュワックス。ジントール法、ヒドロコール法、アーゲ法などにより合成される合成炭化水素ワックス。炭素数1個の化合物をモノマーとする合成ワックス、水酸基またはカルボキシル基の如き官能基を有する炭化水素系ワックス。炭化水素系ワックスと官能基を有する炭化水素系ワックスとの混合物。これらのワックスを母体としてスチレン、マレイン酸エステル、アクリレート、メタクリレート、無水マレイン酸の如きビニルモノマーでグラフト変性したワックスがあげられる。

10

## 【0144】

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

## 【0145】

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

20

## 【0146】

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

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

30

## 【0147】

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

## 【0148】

また、ワックスは、相対的に、枝分かれ構造のものや官能基の如き極性基を有するものや主成分とは異なる成分で変性されたものが可塑作用を発揮し、より直鎖構造のものや官能基を有さない無極性のもや未変性のストレートなものが離型作用を発揮する。好ましい組み合わせとしては、エチレンを主成分とするポリエチレンホモポリマーまたはコポリマーとエチレン以外のオレフィンを主成分とするポリオレフィンホモポリマーまたはコポリマーの組み合わせ；ポリオレフィンとグラフト変性ポリオレフィンの組み合わせ；アルコールワックス、脂肪酸ワックスまたはエステルワックスと炭化水素系ワックスの組み合わせ；フィッシュアトロブシュワックスまたはポリオレフィンワックスとパラフィンワックスまたはマイクロクリスタルワックスの組み合わせ；フィッシュアトロブシュワックスとポリオレフィンワックスの組み合わせ；パラフィンワックスとマイクロクリスタルワックスの組み合わせ；カルナバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックスまたはモ

40

50

ンタンワックスと炭化水素系ワックスの組み合わせがあげられる。

【0149】

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

【0150】

本発明のトナーにおいては、これらのワックスの総含有量は、結着樹脂100質量部に対し、好ましくは0.2～20質量部が用いられ、更に好ましくは0.5～10質量部で用いられるのが効果的である。

【0151】

本発明では、ワックスの融点は、DSCにおいて測定されるワックスの吸熱ピークの最大ピークのピークトップの温度をもってワックスの融点とする。

【0152】

本発明においてワックスまたはトナーのDSC測定では、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度速度10/minで、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。

【0153】

本発明のトナーには、流動性向上剤を添加してもよい。流動性向上剤は、トナー表面に添加することにより、トナーの流動性を改善（流動しやすくなる）するものである。例えば、カーボンブラック、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末、湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ、それらをシランカップリング剤、チタンカップリング剤もしくはシリコンオイルにより表面処理を施した、処理シリカ、処理酸化チタン、処理アルミナがあげられる。なかでも、微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナが好ましく、また、これらをシランカップリング剤やシリコンオイルにより表面処理を施した処理シリカが更に好ましい。流動性向上剤の粒径は、平均一次粒径として0.001～2μmであることが好ましく、特に好ましくは0.002～0.2μmである。

【0154】

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

【0155】

ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがある。AEROSIL（日本アエロジル株式会社製、以下同じ）-130、-300、-380、-TT600、-MOX170、-MOX80、-COK84：Ca-O-SiL（CABOT株式会社製、以下同じ）-M-5、-MS-7、-MS-75、-HS-5、-EH-5、Wacker HDK（WACKER-CHEMIE GMBH株式会社製、以下同じ）-N20 V15、-N20 E、-T30、-T40：D-C Fine Silica（ダウコーニング株式会社製）：Franso1（Fransil株式会社製）。

【0156】

更には、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体を疎水化処理した処理シリカ微粉体がより好ましい。処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が好ましくは30～80%の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。疎水化は、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的あるいは物理的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する方法がよい。

【0157】

10

20

30

40

50

有機ケイ素化合物としては、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、*n*-ヘキサデシルトリメトキシシラン、*n*-オクタデシルトリメトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルビニルクロロシラン、ジビニルクロロシラン、*γ*-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、プロモメチルジメチルクロロシラン、*γ*-クロルエチルトリクロロシラン、*β*-クロロエチルトリクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンおよび1分子当たり2ないし12個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位にそれぞれSiに結合した水酸基を0~1個含有するジメチルポリシロキサンなどがある。更に、ジメチルシリコーンオイルの如きシリコーンオイルがあげられる。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

10

#### 【0158】

流動性向上剤は、個数平均粒径が5~100nmになるものがよく、更に好ましくは5~50nmがよい。BET法で測定した窒素吸着による比表面積が好ましくは30m<sup>2</sup>/g以上、より好ましくは60~400m<sup>2</sup>/gのものが好ましく、表面処理された微粉体としては、20m<sup>2</sup>/g以上が好ましく、特に40~300m<sup>2</sup>/gが好ましい。これらの微粉体の好ましい適用量は、トナー粒子100質量部に対して、好ましくは0.03~8質量部である。

20

#### 【0159】

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

30

#### 【0160】

これらの添加剤は、帯電量コントロールなどの目的でシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物などの処理剤、または種々の処理剤で処理することも好ましい。

40

#### 【0161】

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

#### 【0162】

本発明のトナーは熱的にも安定であり電子写真プロセス時に熱的变化を受けることがなく、安定した帯電特性を保持することが可能である。また、どのような結着樹脂にも均一に分散することから、フレッシュトナーの帯電分布が非常に均一である。そのため、本発明のトナーは未転写、回収トナー(廃トナー)においても、フレッシュトナーと較べて飽

50

和摩擦帯電量、帯電分布とも変化はほとんど認められない。しかし、本発明の静電荷像現像用トナーから出る廃トナーを再利用する場合は、脂肪族ジオールを含むポリエステル樹脂を結着樹脂に選択したり、金属架橋されたスチレン-アクリレート共重合体を結着樹脂とし、これに多量のポリオレフィンを加えた方法でトナーを製造することによってフレッシュトナーと廃トナーの格差を更に小さくすることができる。

#### 【0163】

本発明のトナーを製造する方法としては、既知の製造法によって製造することができる。製造方法について例示すると、結着樹脂、電荷制御剤、着色剤などの上述したトナー構成材料をボールミルなどの混合機により十分混合する。その混合物を熱ロールニーダの如き加熱混練装置により良く混練し、冷却固化し、粉碎後、分級して得る方法（粉碎法）が好ましい。

10

#### 【0164】

また前記混合物を溶媒に溶解させ噴霧により微粒化、乾燥、分級して得る方法でも製造できる。更に、結着樹脂を構成すべき単量体に所定の材料を混合して乳化または懸濁液とした後に、重合させてトナーを得る重合法によるトナー製造法、コア材およびシェル材から成るいわゆるマイクロカプセルトナーにおいて、コア材あるいはシェル材、あるいはこれらの両方に所定の材料を含有させる方法によっても製造できる。更に必要に応じ所望の添加剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーの如き混合機により十分に混合することにより、本発明のトナーを製造することができる。

#### 【0165】

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

20

30

#### 【0166】

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

40

#### 【0167】

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

#### 【0168】

これらの重合法による製造は、粉碎工程を経ないためトナー粒子に脆性を付与させる必要がなく、更に従来 of 粉碎法では使用することが困難であった低軟化点物質を多量に使用できることから材料の選択幅を広げることができる。トナー粒子表面に疎水性の材料であ

50

る離型剤や着色剤が露出しにくく、このためトナー担持部材、感光体、転写ローラーや定着器への汚染が少なくすることができる。

【0169】

本発明のトナーを重合法によって製造することによって、画像再現性、転写性、色再現性の如き特性を更に向上させることができ、微小ドットに対応するためにトナーの粒径を小径化し、比較的容易に粒度分布がシャープなトナーを得ることができる。

【0170】

本発明のトナーを重合法で製造する際に使用する重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体が用いられる。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体あるいは多官能性重合性単量体を使用することができる。

10

【0171】

単官能性重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、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*-フェニルスチレンの如きスチレン系重合性単量体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*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、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートメチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリレート系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、ジエチルフォスフェートメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリレート系重合性単量体；不飽和脂肪族モノカルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルの如きビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトン類があげられる。

20

30

【0172】

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

【0173】

重合開始剤は重合性単量体100質量部に対して0.5~20質量部の添加量が好ましく、単独または併用してもよい。

40

【0174】

重合トナーを製造する際に使用する分散剤としては、例えば無機系酸化物としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナなどがあげられる。有機系化合物としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプンなどが使用されている。これらの分散剤は、重合性単量体100質量部に対して0.2~2.0質量部を使用することが好ましい。

【0175】

50

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

【0176】

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

【0177】

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

10

【0178】

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

20

【0179】

【数1】

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

【0180】

30

【数2】

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

【0181】

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

40

【0182】

前記平均円形度の値は、0.955ないし0.995が好ましく、更に好ましくは、0.960ないし0.985にトナー粒子を調整すると、転写残トナーの増加を招くという現象が小さく、再転写を起こしにくい傾向にある。

【0183】

本発明のトナーの場合、画像性とトナーの生産性の面から、例えばミクロンサイザー（

50

例えば、セイシン企業株式会社製)などのレーザー式粒度分布測定機を使用した測定において、粉碎トナーの場合、トナーの粒子径が体積基準の平均粒径で2~15 $\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、3~12 $\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。15 $\mu\text{m}$ を超える平均粒径になると解像度や鮮鋭性が鈍くなる傾向にあり、また、2 $\mu\text{m}$ 未満の平均粒径では解像性は良好となるものの、トナー製造時の歩留まりの悪化によるコスト高の問題や機内でのトナー飛散、皮膚浸透などの健康への障害が生じる傾向がある。

【0184】

一方、重合トナーの場合では3~9 $\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、4~8.5 $\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましく、5~8 $\mu\text{m}$ の範囲内であることが特に好ましい。体積平均粒径が4 $\mu\text{m}$ より小さいと、トナー流動性が低下し、各粒子の帯電性が低下しやすく、また帯電分布が広がるため、背景へのかぶりや現像器からのトナーこぼれ等が生じやすくなる。また4 $\mu\text{m}$ より小さいと、格段にクリーニング性が困難となる場合がある。体積平均粒径が9 $\mu\text{m}$ より大きいと、解像度が低下するため、十分な画質が得られなくなり、近年の高画質要求を満たすことが困難となる場合がある。

10

【0185】

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

20

【0186】

トナーの粒度分布に関して、本発明のトナーの場合、例えばコールターカウンター(コールター株式会社製TA-II)による粒度測定により、2 $\mu\text{m}$ 以下の粒子含有量が個数基準で10~90%のものが望ましく、12.7 $\mu\text{m}$ 以上の粒子の含有量が体積基準で0~30%のものが望ましい。

また、粒径均一性の高い(体積平均粒径/個数平均粒径が1.00~1.30)ものが望ましい。

【0187】

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

30

【0188】

本発明のトナーの場合、見かけ比重(かさ密度)は、例えばパウダーテスター(例えば、ホソカワミクロン株式会社製)を用いて測定した。非磁性トナーの場合は0.2~0.6 $\text{g}/\text{cm}^3$ が好ましく、磁性トナーの場合は磁性粉の種類や含有量にもよるが0.2~2.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ が好ましい。

40

【0189】

本発明のトナーの場合、非磁性トナーの場合の真比重は0.9~1.2 $\text{g}/\text{cm}^3$ が好ましく、磁性トナーの場合は磁性粉の種類や含有量にもよるが0.9~4.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ が望ましい。トナーの真比重は、次のようにして算出される。トナー1.000 $\text{g}$ を精秤し、これを10 $\text{mm}$ の錠剤成型器に入れ、真空下で200 $\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力をかけながら圧縮成型する。この円柱状の成型物の高さをマイクロメーターで測定し、これより真比重を算出する。

【0190】

トナーの流動性は、例えば、安息角測定装置(例えば、筒井理化株式会社製)による流動安息角と静止安息角により定義する。流動安息角は本発明の電荷制御剤を使用した静電

50



荷現像用トナーの場合、5度～45度のものが望ましい。また静止安息角は10～50度のものが望ましい。

本発明のトナーは、粉碎型トナーの場合の形状係数(SF-1)の平均値が100～400が好ましく、形状係数2(SF-2)の平均値が100～350が好ましい。

【0191】

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

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

(式中、MLは粒子の最大長、Aは一粒子の投影面積を示す。)

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

(式中、PMは粒子の周囲長、Aは一粒子の投影面積を示す。)

【0192】

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

【0193】

本発明のトナーは、トナーの体積抵抗率が、非磁性トナーの場合は $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{16} \cdot \text{cm}$ が望ましく、また磁性トナーの場合は磁性粉の種類や含有量にもよるが、 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{16} \cdot \text{cm}$ のものが望ましい。この場合のトナー体積抵抗率は、トナー粒子を圧縮成型し直径50mm、厚み2mmの円盤状の試験片を作製し、これを固体用電極(例えば、安藤電気株式会社製SE-70)にセットし、高絶縁抵抗計(例えば、ヒューレットパッカッド株式会社製4339A)を用いて、直流電圧100Vを連続印加した時の1時間経過後の値と定義する。

【0194】

本発明のトナーは、トナーの誘電正接が、非磁性トナーの場合は $1.0 \times 10^{-3} \sim 15.0 \times 10^{-3}$ が望ましく、また磁性トナーの場合は磁性粉の種類や含有量にもよるが、 $2 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$ のものが望ましい。この場合のトナーの誘電正接は、トナー粒子を圧縮成型し、直径50mm、厚み2mmの円盤状の試験片を作製し、これを固体用電極にセットし、LCRメーター(例えば、ヒューレットパッカッド株式会社製4284A)を用いて、測定周波数1KHz、ピークトゥピーク電圧0.1KVで測定した時に得られる誘電正接値(Tan)と定義する。

【0195】

本発明のトナーは、トナーのアイゾット衝撃値が $0.1 \sim 30 \text{ kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ が望ましい。この場合のトナーのアイゾット衝撃値とは、トナー粒子を熱溶融し板状の試験片を作製し、これをJIS規格K-7110(硬質プラスチックの衝撃試験法)に準じて測定する。

【0196】

本発明のトナーは、トナーのメルトインデックス(MI値)が $10 \sim 150 \text{ g} / 10 \text{ min}$ が望ましい。この場合のトナーのメルトインデックス(MI値)とは、JIS規格K-7210(A法)に準じて測定するものである。この場合、測定温度が125、加重を10kgとする。

【0197】

本発明のトナーは、トナーの溶融開始温度が $80 \sim 180$ が望ましく、4mm降下温度が $90 \sim 220$ であることが望ましい。この場合のトナー溶融開始温度は、トナー粒子を圧縮成型し直径10mm、厚み20mmの円柱状の試験片を作製し、これを熱溶融特性測定装置、例えばフローテスター(例えば、株式会社島津製作所製CFT-500C)

にセットし、荷重  $20 \text{ kgf/cm}^2$  で測定した時の溶融が始まりピストンが降下し始める値と定義する。また同様の測定で、ピストンが  $4 \text{ mm}$  降下したときの温度を  $4 \text{ mm}$  降下温度と定義する。

**【0198】**

本発明のトナーは、トナーのガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $35 \sim 80$  が望ましく、より望ましくは  $40 \sim 75$  である。この場合のトナーのガラス転移温度は、示差熱分析 (以後、DSCと略称する) 装置を用いて測定し、一定温度で昇温後、急冷し、再昇温したときに現れる相変化のピーク値より求めるものと定義する。トナーの  $T_g$  が  $35$  を下回ると、耐オフセット性や保存安定性が低下する傾向にあり、 $80$  を超えると画像の定着強度が低下する傾向がある。

本発明のトナーのDSC測定において観測される吸熱ピークにおいて  $70 \sim 120$  の領域に最大ピークのピークトップ温度があることが好ましい。

**【0199】**

本発明のトナーは、トナーの溶融粘度が  $1000 \sim 50000$  ポイズが望ましく、より好ましくは  $1500 \sim 38000$  ポイズである。この場合のトナー溶融粘度は、トナー粒子を圧縮成型し直径  $10 \text{ mm}$ 、厚み  $20 \text{ mm}$  の円柱状の試験片を作製し、これを熱溶融特性測定装置、例えばフローテスター (株式会社島津製作所製 CFT-500C) にセットし、荷重  $20 \text{ kgf/cm}^2$  で測定した時の値と定義する。

**【0200】**

本発明のトナーの溶媒溶解残分は、THF不溶分として  $0 \sim 30$  質量%、酢酸エチル不溶分として  $0 \sim 40$  質量%およびクロロホルム不溶分として  $0 \sim 30$  質量%のものが好ましい。ここでの溶媒溶解残分は、トナー  $1 \text{ g}$  をTHF、酢酸エチルおよびクロロホルムの各溶剤  $100 \text{ ml}$  に均一に溶解/または分散させ、この溶液/または分散液を圧る過し、る液を乾燥させ定量し、この値からトナー中の有機溶剤への不溶解物の割合を算出した値とする。

**【0201】**

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

**【0202】**

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

**【0203】**

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

**【実施例】**

10

20

30

40

50

## 【0204】

以下、実施例をもって本発明を説明するが、これらは本発明をなんら制限するものではない。実施例において、「部」は全て「質量部」を表す。

## 【0205】

本発明に用いられる一般式(1)で表されるロダニン化合物の精製はカラムクロマトグラフによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土などによる吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法などによって行った。化合物の同定は、NMR分析によって行なった。

## 【0206】

[合成実施例1] (例示化合物No. 5の合成)

窒素置換した反応容器に、ロダニン5.33g、4-tert-ブチルベンズアルデヒド6.49g、エタノール40mlを加え、攪拌した。tert-ブトキシカリウム1.12g、エタノール20mlを加え、攪拌しながら15時間過熱還流した。室温まで冷却し、析出した結晶をろ過によって採取した後、エタノールで浸漬洗浄を行って、5-(4-tert-ブチル)ベンジリデン-ロダニン(例示化合物No. 5)の黄色結晶9.10g(収率82%)を得た。

10

## 【0207】

得られた黄色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)測定結果を図1に示した。

## 【0208】

[合成実施例2] (例示化合物No. 3の合成)

窒素置換した反応容器に、ロダニン5.33g、4-n-ヘプチルオキシベンズアルデヒド8.81g、エタノール30mlを加え、攪拌した。ピペリジン3.41g、エタノール20mlを加え、攪拌しながら20時間過熱還流した。室温まで冷却し、析出した結晶をろ過によって採取した後、エタノールで浸漬洗浄を行って、例示化合物No. 3の淡黄白色の結晶13.9g(収率83%)を得た。

20

## 【0209】

得られた黄色結晶についてNMRを使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>)測定結果を図2に示した。

## 【0210】

[合成実施例3] (例示化合物No. 28の合成)

窒素置換した反応容器に、ロダニン5.33g、2,4-ジメチルベンズアルデヒド5.37g、エタノール40mlを加え、攪拌した。tert-ブトキシカリウム1.12g、エタノール20mlを加え、攪拌しながら19時間過熱還流した。室温まで冷却し、析出した結晶をろ過によって採取した後、エタノールで浸漬洗浄を行って、例示化合物No. 28の淡黄白色の結晶8.5g(収率85%)を得た。

30

## 【0211】

[合成実施例4] (例示化合物No. 29の合成)

窒素置換した反応容器に、ロダニン5.33g、4-メトキシベンズアルデヒド5.45g、エタノール30mlを加え、攪拌した。tert-ブトキシカリウム1.12g、エタノール20mlを加え、攪拌しながら14時間過熱還流した。室温まで冷却し、析出した結晶をろ過によって採取した後、エタノールで浸漬洗浄を行って、例示化合物No. 29の淡黄白色の結晶8.7g(収率87%)を得た。

40

## 【0212】

[合成実施例5] (例示化合物No. 30の合成)

窒素置換した反応容器に、ロダニン8.66g、4-メチルベンズアルデヒド7.81g、無水酢酸ソーダ16.0g、酢酸80mlを加え、攪拌しながら7時間過熱還流した。室温まで冷却し、析出した結晶をろ過によって採取した後、水による浸漬洗浄、続いてメタノールで浸漬洗浄を行って、例示化合物No. 30の淡黄白色の結晶14.2g(収率93%)を得た。

## 【0213】

50

[ 合成実施例 6 ] ( 例示化合物 No. 31 の合成 )

窒素置換した反応容器に、ロダニン 8.66 g、2-メチルベンズアルデヒド 7.81 g、無水酢酸ソーダ 16.0 g、酢酸 80 ml を加え、攪拌しながら 7 時間過熱還流した。室温まで冷却し、析出した結晶をろ過によって採取した後、水による浸漬洗浄、続いてメタノールで浸漬洗浄を行って、例示化合物 No. 31 の淡黄白色の結晶 13.9 g ( 収率 91% ) を得た。

【 0214 】

[ 合成実施例 7 ] ( 例示化合物 No. 8 の合成 )

窒素置換した反応容器に、ロダニン 8.66 g、3-メチルベンズアルデヒド 7.81 g、無水酢酸ソーダ 16.0 g、酢酸 80 ml を加え、攪拌しながら 7 時間過熱還流した。室温まで冷却し、析出した結晶をろ過によって採取した後、水による浸漬洗浄、続いてメタノールで浸漬洗浄を行って、例示化合物 No. 8 の淡黄白色の結晶 14.5 g ( 収率 95% ) を得た。

【 0215 】

[ 合成実施例 8 ] ( 例示化合物 No. 32 の合成 )

窒素置換した反応容器に、ロダニン 8.66 g、アセトフェノン 7.81 g、無水酢酸ソーダ 16.0 g、酢酸 80 ml を加え、攪拌しながら 7 時間過熱還流した。室温まで冷却し、析出した結晶をろ過によって採取した後、水による浸漬洗浄、続いてメタノールで浸漬洗浄を行って、例示化合物 No. 32 の淡黄白色の結晶 13.6 g ( 収率 89% ) を得た。

【 0216 】

[ 実施例 1 ]

( 非磁性トナー 1 の製造 )

スチレン-アクリレート系共重合体樹脂 ( 三井化学株式会社製、商品名 CPR-100、酸価 0.1 mg KOH / g ) 91 部、実施例 1 で合成したロダニン化合物 ( 例示化合物 No. 5 ) 1 部、カーボンブラック ( 三菱化学株式会社製、商品名 MA-100 ) 5 部および低分子量ポリプロピレン ( 三洋化成株式会社製、商品名ビスコール 550P ) 3 部を 130 の加熱混合装置 ( 2 軸押出混練機 ) によって熔融混合した。冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎した後、ジェットミルで微粉碎し、分級して体積平均粒径  $9 \pm 0.5 \mu\text{m}$  の非磁性トナーを得た。

【 0217 】

( 非磁性トナー 1 の評価 )

このトナーをノンコート系のフェライトキャリア ( パウダーテック株式会社製 F-150 ) と 4 対 100 質量部 ( トナー : キャリア ) の割合で混合振とうしてトナーを負に帯電させた後、ブローオフ粉体帯電量測定装置で帯電量を測定した。結果は表 1 にまとめて示した。

【 0218 】

また、帯電立ち上がり性の指標である時定数 ( ) についても算出した。時定数 ( ) は、飽和帯電に達するまでの帯電量を一定時間ごとにブローオフ粉体帯電量測定装置で測定 ( 例えば、非特許文献 1 参照 ) し、次式によって  $\ln ( q^{m a x} - q )$  を算出した後、時間  $t$  と  $\ln ( q^{m a x} - q )$  の関係をグラフにプロットして、時定数 を求めた。結果は表 1 にまとめて示した。

$$( q^{m a x} - q ) / ( q^{m a x} - q^0 ) = \exp ( - t / )$$

ここで、 $q^{m a x}$  は飽和帯電量、 $q^0$  は初期帯電量 ( この場合、帯電時間 10 秒のとき )、 $t$  が各測定時間であり、そのときの帯電量が  $q$  である。

帯電立ち上がりのよいものは、時定数がより小さな値となる。時定数の単位は秒である。

【 0219 】

同様に、シリコンコート系のフェライトキャリア ( パウダーテック社製 F96-150 ) と混合した場合についても、帯電量、時定数を評価した。結果は表 1 にまとめて示

した。

【0220】

[実施例2]

(非磁性トナー2の製造と評価)

実施例1において、合成実施例1で合成したロダニン化合物(例示化合物No.5)を合成実施例2で合成したロダニン化合物(例示化合物No.3)に代え、実施例1と同様の方法で非磁性トナー2を調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量、時定数を評価した。結果は表1にまとめて示した。

【0221】

[比較例1]

(比較非磁性トナーの製造と評価)

比較のために、実施例1において、合成実施例1で合成したロダニン化合物(例示化合物No.5)を3,5-tert-ブチルサリチル酸と亜鉛の塩に代え、実施例1と同様の方法で比較非磁性トナーを調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量、時定数を評価した。結果は表1にまとめて示した。

【0222】

【表1】

トナー	キャリア F-150		キャリア F96-150	
	帯電量( $\mu\text{C/g}$ )	時定数 $\tau$ (s)	帯電量( $\mu\text{C/g}$ )	時定数 $\tau$ (s)
実施例1	-41.5	98	-29.3	101
実施例2	-34.1	116	-26.6	100
比較例1	-23.0	200	-15.0	108

【0223】

[実施例3]

(非磁性トナー3の製造と評価)

実施例1において、合成実施例1で合成したロダニン化合物(例示化合物No.5)を合成実施例3で合成したロダニン化合物(例示化合物No.28)に代え、実施例1と同様の方法で非磁性トナー3を調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量を評価した。その結果、ノンコート系のフェライトキャリア(パウダーテック株式会社製 F-150)と混合した場合の帯電量は $-38.7\mu\text{C/g}$ であった。同様に、シリコンコート系のフェライトキャリア(パウダーテック社製 F96-150)と混合した場合の帯電量は $-26.0\mu\text{C/g}$ であった。

【0224】

[実施例4]

(非磁性トナー4の製造と評価)

実施例1において、合成実施例1で合成したロダニン化合物(例示化合物No.5)を合成実施例4で合成したロダニン化合物(例示化合物No.29)に代え、実施例1と同様の方法で非磁性トナー4を調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量を評価した。その結果、ノンコート系のフェライトキャリア(パウダーテック株式会社製 F-150)と混合した場合の帯電量は $-35.5\mu\text{C/g}$ であった。同様に、シリコンコート系のフェライトキャリア(パウダーテック社製 F96-150)と混合した場合の帯電量は $-26.7\mu\text{C/g}$ であった。

【0225】

[実施例5]

(非磁性トナー5の製造と評価)

実施例1において、合成実施例1で合成したロダニン化合物(例示化合物No.5)を合成実施例5で合成したロダニン化合物(例示化合物No.30)に代え、実施例1と同

10

20

30

40

50

様の方法で非磁性トナー 5 を調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量を評価した。その結果、ノンコート系のフェライトキャリア（パウダーテック株式会社製 F - 150）と混合した場合の帯電量は  $-33.3 \mu\text{c/g}$  であった。同様に、シリコンコート系のフェライトキャリア（パウダーテック社製 F96 - 150）と混合した場合の帯電量は  $-25.3 \mu\text{c/g}$  であった。

【0226】

[実施例 6]

（非磁性トナー 6 の製造と評価）

実施例 1 において、合成実施例 1 で合成したロダニン化合物（例示化合物 No. 5）を合成実施例 6 で合成したロダニン化合物（例示化合物 No. 31）に代え、実施例 1 と同様の方法で非磁性トナー 6 を調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量を評価した。その結果、ノンコート系のフェライトキャリア（パウダーテック株式会社製 F - 150）と混合した場合の帯電量は  $-32.5 \mu\text{c/g}$  であった。同様に、シリコンコート系のフェライトキャリア（パウダーテック社製 F96 - 150）と混合した場合の帯電量は  $-24.7 \mu\text{c/g}$  であった。

10

【0227】

[実施例 7]

（非磁性トナー 7 の製造と評価）

実施例 1 において、合成実施例 1 で合成したロダニン化合物（例示化合物 No. 5）を合成実施例 7 で合成したロダニン化合物（例示化合物 No. 8）に代え、実施例 1 と同様の方法で非磁性トナー 7 を調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量を評価した。その結果、ノンコート系のフェライトキャリア（パウダーテック株式会社製 F - 150）と混合した場合の帯電量は  $-30.9 \mu\text{c/g}$  であった。同様に、シリコンコート系のフェライトキャリア（パウダーテック社製 F96 - 150）と混合した場合の帯電量は  $-23.7 \mu\text{c/g}$  であった。

20

【0228】

[実施例 8]

（非磁性トナー 8 の製造と評価）

実施例 1 において、合成実施例 1 で合成したロダニン化合物（例示化合物 No. 5）を合成実施例 8 で合成したロダニン化合物（例示化合物 No. 32）に代え、実施例 1 と同様の方法で非磁性トナー 8 を調製し、ブローオフ粉体帯電量測定装置によって帯電量を評価した。その結果、ノンコート系のフェライトキャリア（パウダーテック株式会社製 F - 150）と混合した場合の帯電量は  $-37.1 \mu\text{c/g}$  であった。同様に、シリコンコート系のフェライトキャリア（パウダーテック社製 F96 - 150）と混合した場合の帯電量は  $-20.6 \mu\text{c/g}$  であった。

30

【0229】

以上の結果から明らかなように、本発明の一般式（1）で表されるロダニン化合物を有効成分として含有する電荷制御剤を用いたトナーでは、帯電の立ち上がり性が向上し、帯電量が高くなることが分かった。

40

【0230】

[実施例 9]

（樹脂分散液の調製）

ポリエステル樹脂（三菱レイヨン株式会社製、DIACRON ER - 561）80部、酢酸エチル 320部、イソプロピルアルコール 32部を混合し、ホモジナイザー（株式会社美粒製、泡レスミキサー NGM - 0.5TB）を用いて、5000 ~ 10000 rpm で攪拌しながら 0.1 質量% のアンモニア水を適量滴下して転相乳化させ、さらにエバポレーターで減圧しながら脱溶剤を行って、樹脂分散液を得た。この分散液における樹脂粒子の体積平均粒径は  $0.2 \mu\text{m}$  であった（樹脂粒子濃度はイオン交換水で調整して 20 質量% とした）。

【0231】

50

## (電荷制御剤分散液の調製)

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 部、ソルボン T - 20 (東邦化学工業株式会社製) 0.2 部、イオン交換水 17.6 部を混合溶解し、さらに合成実施例 1 で合成したロダニン化合物 (例示化合物 No. 5) 2.0 部、ジルコニアビーズ (ビーズの粒子径 0.65 mm、15 ml 相当量) を加えて、ペイントコンディショナー (UNION N. J. (USA) 社製、Red Devil No. 5400 - 5L) で 3 時間分散させた。篩いを用いてジルコニアビーズを除き、イオン交換水で調整して 10 質量% の電荷制御剤分散液とした。この電荷制御剤分散液における、合成実施例 1 で合成したロダニン化合物 (例示化合物 No. 5) の体積平均粒子径は 0.59 μm であった。

## 【0232】

10

## (重合トナーの調製)

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

20

得られたトナーを 166 メッシュ (目開き 90 μm) の篩いで篩分して評価用トナーとした。

## 【0233】

## (評価)

得られた評価用トナー 2 部、シリコンコート系のフェライトキャリアー (パウダーテック社製 F96 - 150) 100 部の割合で混合して振とうし、トナーを負に帯電させた後、ブローオフ粉体帯電量測定装置で温度 25、湿度 50% の雰囲気下で飽和帯電量の測定を行った。結果は表 2 にまとめて示した。

30

## 【0234】

また、帯電の環境安定性についての評価も行った。環境安定性の評価方法は、通常の 25 - 50% RH (相対湿度) の環境下での測定に加え、高温高湿度環境 (35 - 85% RH) での帯電量測定を行うことにより判定した。帯電量測定は各環境下に 24 時間暴露した現像剤を、その環境においたままで十分に帯電させ、飽和帯電量をブローオフ粉体帯電量測定装置によって測定した。2 つの暴露環境における帯電量の変動率により判定した。環境変動率は次式により算出した。

40

## 【数 3】

$$\text{環境変動率} = \frac{(\text{通常環境下での帯電量}) - (\text{高温高湿度下での帯電量})}{(\text{通常環境下での帯電量})} \times 100$$

環境安定性の良いものほど環境変動率は小さな値となる。環境変動率が 10% 未満であるものを極めて良好 (○)、10 ~ 30% であるものを良好 (△)、30 ~ 40% であるものをやや不良 (◇)、40% を超えるものを不良 (×) とした。結果は表 2 にまとめて示した。

## 【0235】

## [比較例 2]

50

比較のために、実施例 9 において電荷制御剤分散液を加える操作を省略した以外は、実施例 9 と同様の条件でトナーを作製し、飽和帯電量、環境安定性の評価を行った。結果は表 2 にまとめて示した。

【 0 2 3 6 】

【表 2】

トナー	帯電量 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )	環境安定性		
		高温高湿度環境帯電量( $\mu\text{C}/\text{g}$ )	環境変動率(%)	安定性
実施例9	-42.9	-37.8	11.9	○
比較例2	-20.5	-11.5	43.9	×

10

【 0 2 3 7 】

[ 実施例 10 ]

実施例 9 において、合成実施例 1 で合成したロダニン化合物（例示化合物 No. 5）を合成実施例 3 で合成したロダニン化合物（例示化合物 No. 28）に代えて調製した電荷制御剤分散液を加えた以外は、実施例 9 と同様の条件でトナーを作製し、飽和帯電量の評価を行った。その結果、シリコンコート系のフェライトキャリアー（パウダーテック社製 F96-150）と混合した場合の飽和帯電量は -40.3  $\mu\text{c}/\text{g}$  であった。

【 0 2 3 8 】

[ 実施例 11 ]

実施例 9 において、合成実施例 1 で合成したロダニン化合物（例示化合物 No. 5）を合成実施例 4 で合成したロダニン化合物（例示化合物 No. 29）に代えて調製した電荷制御剤分散液を加えた以外は、実施例 9 と同様の条件でトナーを作製し、飽和帯電量の評価を行った。その結果、シリコンコート系のフェライトキャリアー（パウダーテック社製 F96-150）と混合した場合の飽和帯電量は -38.8  $\mu\text{c}/\text{g}$  であった。

20

【 0 2 3 9 】

[ 実施例 12 ]

実施例 9 において、合成実施例 1 で合成したロダニン化合物（例示化合物 No. 5）を合成実施例 8 で合成したロダニン化合物（例示化合物 No. 32）に代えて調製した電荷制御剤分散液を加えた以外は、実施例 9 と同様の条件でトナーを作製し、飽和帯電量の評価を行った。その結果、シリコンコート系のフェライトキャリアー（パウダーテック社製 F96-150）と混合した場合の飽和帯電量は -39.4  $\mu\text{c}/\text{g}$  であった。

30

【 0 2 4 0 】

以上の結果から明らかなように、本発明の一般式（1）で表されるロダニン化合物を、有効成分として含有する重合トナーは、優れた帯電性能を示し、そして高温高湿度における環境安定性が向上することが分かった。

すなわち本発明の一般式（1）で表されるロダニン化合物を有効成分として含有する電荷制御剤を用いることによって重合トナーに高い帯電性能を付与することができ、そして高温高湿度における環境安定性を向上させることができる。

【産業上の利用可能性】

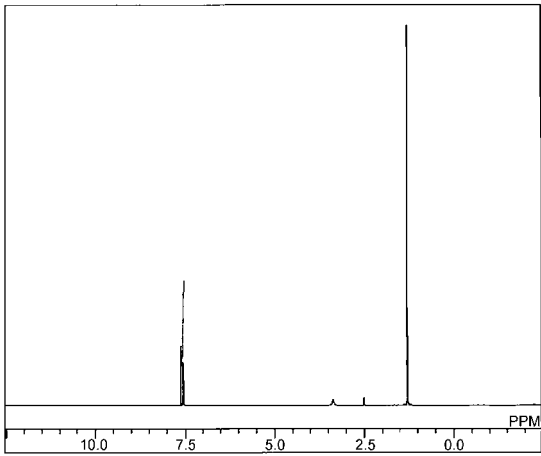
40

【 0 2 4 1 】

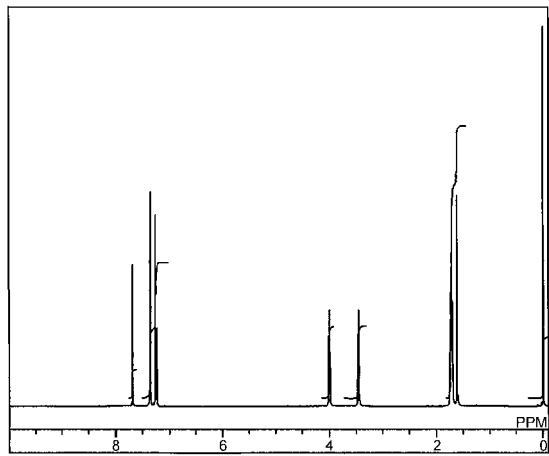
本発明の一般式（1）で表されるロダニン化合物は優れた帯電性能を有しており、該化合物を有効成分として含有する電荷制御剤は、従来の電荷制御剤より明らかに高い帯電性能と優れた環境安定性を有している。また、カラートナー用として、特に重合トナー用として最適である。さらに、環境問題で懸念されるクロム化合物などの重金属も含まれず、極めて有用なトナーを提供できる。



【 図 1 】



【 図 2 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053726

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> G03G9/097(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03G9/097, C09B23/00, G03G9/087  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 1-147475 A (Mita Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 June 1989 (09.06.1989), all pages (Family: none)	1, 2, 5 6 3, 4
X Y A	JP 1-147468 A (Mita Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 June 1989 (09.06.1989), all pages (Family: none)	1, 2 6 3-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 April, 2011 (05.04.11)		Date of mailing of the international search report 12 April, 2011 (12.04.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2011/053726									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G03G9/097(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G03G9/097, C09B23/00, G03G9/087											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2011年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2011年	日本国実用新案登録公報	1996-2011年	日本国登録実用新案公報	1994-2011年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2011年										
日本国実用新案登録公報	1996-2011年										
日本国登録実用新案公報	1994-2011年										
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus (STN)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X Y A	JP 1-147475 A (三田工業株式会社) 1989.06.09, 全頁 (ファミリーなし)	1, 2, 5 6 3, 4									
X Y A	JP 1-147468 A (三田工業株式会社) 1989.06.09, 全頁 (ファミリーなし)	1, 2 6 3-5									
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。		☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 05.04.2011		国際調査報告の発送日 12.04.2011									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 福田 由紀	2H 9112								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3231									

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 大久保 正樹  
茨城県つくば市御幸が丘4番5地

(72)発明者 大塚 英之  
福島県郡山市谷島町4番5号

Fターム(参考) 2H500 AA07 BA07 CA40 EA04C

## 【要約の続き】

ものとする。]

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。