

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-11500
(P2023-11500A)

(43)公開日 令和5年1月24日(2023.1.24)

(51)国際特許分類

G 0 3 G 9/087(2006.01)
G 0 3 G 9/093(2006.01)

F I

G 0 3 G 9/087 3 3 1
G 0 3 G 9/093

テーマコード(参考)

2 H 5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全37頁)

(21)出願番号 特願2022-90419(P2022-90419)
(22)出願日 令和4年6月2日(2022.6.2)
(31)優先権主張番号 特願2021-114975(P2021-114975)
(32)優先日 令和3年7月12日(2021.7.12)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(71)出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番
10号
(74)代理人 110002620
弁理士法人大谷特許事務所
(72)発明者 村田 将一
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王
株式会社研究所内
(72)発明者 林 寛人
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王
株式会社研究所内
Fターム(参考) 2H500 AA01 BA17 CA06 CA16
EA41B EA60A

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【課題】低温定着性、耐ホットオフセット性、及び耐久性に優れた静電荷像現像用トナーに関する。

【解決手段】トナー粒子を含む静電荷像現像用トナーであり、前記トナー粒子はコア部及びシェル部からなるコアシェル構造を有し、シェル部が、シリコン変性ポリエステル系樹脂を含有する、静電荷像現像用トナー。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トナー粒子を含む静電荷像現像用トナーであり、
前記トナー粒子はコア部及びシェル部からなるコアシェル構造を有し、
前記シェル部が、シリコン変性ポリエステル系樹脂を含有する、
静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

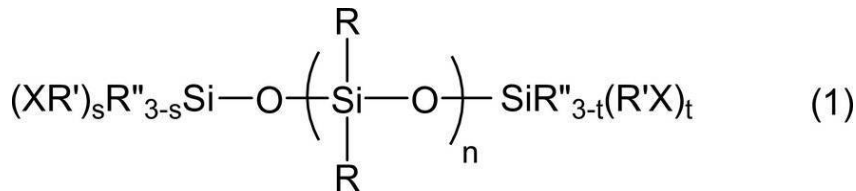
前記シリコン変性ポリエステル系樹脂は、2価以上のアルコールを含むアルコール成分と、2価以上のカルボン酸化合物を含むカルボン酸成分と、ヒドロキシ基、カルボキシ基、又はエポキシ基を、片末端又は両末端に有する変性シリコンとの反応物を含有する、請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

10

【請求項 3】

前記変性シリコンが、式 (1) :

【化 1】



20

〔式中、R はそれぞれ独立に炭素数 1 以上 6 以下の炭化水素基であり、R' はそれぞれ独立に炭素数 1 以上 10 以下のアルキレン基であり、R'' はそれぞれ独立に炭素数 1 以上 10 以下の炭化水素基であり、X はそれぞれ独立にヒドロキシ基、ヒドロキシアルキルオキシ基、カルボキシ基、カルボキシアルキルオキシ基、エポキシ基、グリシジル基、グリシジルオキシ基、又は脂環式エポキシ基であり、s は 1 以上 3 以下の整数であり、t は 0 以上 3 以下の整数であり、n は 5 以上 300 以下の整数である。〕で表される変性シリコンを含む、請求項 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】

前記変性シリコンが、ヒドロキシ基を片末端又は両末端に有する、請求項 2 又は 3 に記載の静電荷像現像用トナー。

30

【請求項 5】

前記変性シリコンの含有量は、前記アルコール成分、前記カルボン酸成分、及び前記変性シリコンの合計量に対して 0.1 質量% 以上 9 質量% 以下である、請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】

前記コア部がポリエステル系樹脂を含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電荷像現像用トナーに関する。

40

【背景技術】

【0002】

電子写真の分野においては、電子写真システムの発展に伴い、高画質化及び高速化に対応した静電荷像現像用トナーの開発が求められている。

【0003】

特許文献 1 には、耐オフセット性及び耐ブロッキング性を改良することを目的とし、結着樹脂と着色剤とシリコンオイルとシリコン変性樹脂を含有することを特徴とする電子写真用トナー組成物が開示されている。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平8-87127号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1は、カプセルトナーに関するものであり、カプセル内部にシリコーン変性樹脂を含有しているため、耐オフセット性に改良の余地があった。

本発明は、低温定着性、耐ホットオフセット性、及び耐久性に優れる静電荷像現像用トナーに関する。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一実施形態は、以下の〔1〕に関する。

〔1〕 トナー粒子を含む静電荷像現像用トナーであり、前記トナー粒子はコア部及びシェル部からなるコアシェル構造を有し、前記シェル部が、シリコーン変性ポリエステル系樹脂を含有する、静電荷像現像用トナー。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、低温定着性、耐ホットオフセット性、及び耐久性に優れる静電荷像現像用トナーを提供することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0008】

〔静電荷像現像用トナー〕

本発明の静電荷像現像用トナー（以下、単に「トナー」ともいう）はトナー粒子を含む静電荷像現像用トナーであり、前記トナー粒子はコア部及びシェル部からなるコアシェル構造を有し、シェル部が、シリコーン変性ポリエステル系樹脂（以下、樹脂Aともいう）を含有する。

本発明によれば、低温定着性、耐ホットオフセット性、及び耐久性に優れる静電荷像現像用トナーを提供することができる。

30

なお、耐久性とは、トナーが機械的な強度に優れ、現像機内で長期に攪拌されても、コアシェル構造が維持されることを意味する。

【0009】

上記の効果が得られる詳細な機構は不明であるが、一部は以下のように考えられる。

コアシェル構造を有するトナー粒子のシェル部が、シリコーン変性ポリエステル系樹脂（樹脂A）を含有することで、トナー表面近傍にシリコーン鎖を存在させることができ、定着時の剥離性が良好となり、その結果、低温定着性及び耐ホットオフセット性に優れるものと考えられる。なお、後述するように、水系媒体中での凝集工程、融着工程を有する製造方法により製造する場合、トナー表面近傍にシリコーン鎖が存在するものの、最表面にはほとんど存在しないものと考えられる。

40

また、低表面張力であるシリコーンで変性したポリエステル系樹脂（シリコーン変性ポリエステル系樹脂）をシェル部が含有することにより、シェル部がコア部に濡れ広がりやすくなり、シェル部が均一にコア部を覆うことで、コアシェル構造の形成が良好となり、その結果、耐久性が向上したものと考えられる。

【0010】

本明細書における各種用語の定義等を以下に示す。

樹脂が結晶性であるか非晶性であるかについては、結晶性指数により判定される。結晶性指数は、後述する実施例に記載の測定方法における、樹脂の軟化点と吸熱の最大ピーク温度との比（軟化点（ ） / 吸熱の最大ピーク温度（ ））で定義される。結晶性樹脂とは、結晶性指数が0.6以上1.4以下のものである。非晶性樹脂とは、吸熱ピークが観

50

測されないか、観測される場合は、結晶性指数が 0.6 未満又は 1.4 超のものである。結晶性指数は、原料モノマーの種類及びその比率、並びに反応温度、反応時間、冷却速度等の製造条件により適宜調整することができる。

明細書中、ポリエステル樹脂のカルボン酸成分には、その化合物のみならず、反応中に分解して酸を生成する無水物、及び各カルボン酸のアルキルエステル（アルキル基の炭素数 1 以上 3 以下）も含まれる。

「体積中位粒径（ D_{50} ）」とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して 50% になる粒径である。

粒径分布の変動係数（以下、単に「CV 値」ともいう）は、下記式で表される値である。下記式における体積平均粒径とは、測定された全ての粒子について、それぞれの粒径とその粒子の体積を掛けた値の合計値を、測定された粒子の総体積で除して得られる粒径である。

$$CV \text{ 値} (\%) = [\text{粒径分布の標準偏差} (\mu\text{m}) / \text{体積平均粒径} (\mu\text{m})] \times 100$$

「カルボン酸化合物」とは、そのカルボン酸のみならず、反応中に分解して酸を生成する無水物、及び各カルボン酸のアルキルエステル（アルキル基の炭素数 1 以上 3 以下）も含まれる。

「ビスフェノール A」とは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。

「結着樹脂」とは、樹脂 A、並びに後述する樹脂 B 及び樹脂 C を含むトナー中に含まれる樹脂成分を意味する。

【0011】

本発明のトナーはトナー粒子を含み、前記トナーはコアシェル構造を有する。なお、トナーは、例えば、トナー粒子のみから構成されていてもよいが、トナー粒子及び外添剤を含むことが好ましい。

【0012】

〔トナー粒子〕

トナー粒子はコア部及びシェル部からなるコアシェル構造を有し、シェル部がシリコーン変性ポリエステル系樹脂（樹脂 A）を含有する。コア部の結着樹脂は特に限定されないが、ポリエステル系樹脂を含有することが好ましく、少なくとも非晶性ポリエステル系樹脂（以下、樹脂 B ともいう）を含有することがより好ましく、結晶性ポリエステル樹脂（以下、樹脂 C ともいう）及び非晶性ポリエステル系樹脂（以下、樹脂 B ともいう）を含有することが更に好ましい。

トナー粒子は、その他、離型剤、着色剤、荷電制御剤、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、クリーニング性向上剤等の添加剤を含有していてもよい。

【0013】

<シリコーン変性ポリエステル系樹脂（樹脂 A）>

樹脂 A は、低温定着性、耐ホットオフセット性、及び耐久性に優れるトナーを得る観点から、シリコーン変性したポリエステル系樹脂を含む。樹脂 A は、2 価以上のアルコールを含むアルコール成分と、2 価以上のカルボン酸化合物を含むカルボン酸成分と、ヒドロキシ基、カルボキシ基、又はエポキシ基を、片末端又は両末端に有する変性シリコーンとの反応物を含有することが好ましい。ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントとを含む複合樹脂が挙げられる。

樹脂 A は非晶性樹脂であることが好ましい。

【0014】

（アルコール成分）

アルコール成分は、2 価以上のアルコールを含む。

2 価以上のアルコールの含有量は、アルコール成分中、好ましくは 80 質量% 以上、より好ましくは 90 質量% 以上、更に好ましくは 95 質量% 以上であり、そして、100 質

10

20

30

40

50

量%以下である。

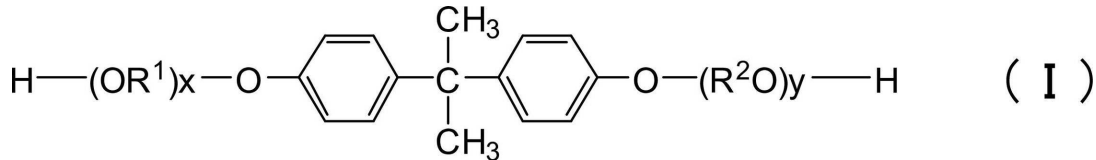
2価以上のアルコールとしては、例えば、芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物、直鎖又は分岐の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、3価以上の多価アルコールが挙げられる。これらの中でも、芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物、又は、直鎖若しくは分岐の脂肪族ジオールが好ましく、芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物がより好ましい。

【0015】

芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物は、好ましくはビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物であり、より好ましくは式(I)：

【0016】

【化1】



(式中、OR¹及びR²Oはオキシアルキレン基であり、R¹及びR²はそれぞれ独立にエチレン基又はプロピレン基であり、x及びyはアルキレンオキシドの平均付加モル数を示し、それぞれ正の数であり、xとyの和の値は、1以上、好ましくは1.5以上であり、そして、16以下、好ましくは8以下、より好ましくは4以下である)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物である。

ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物としては、例えば、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物が挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いてもよい。これらの中でも、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、及びビスフェノールAのエチレンオキシド付加物の組合せが好ましい。

ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物に対するビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物のモル比(ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物/ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物)は、好ましくは10/90以上、より好ましくは15/85以上、更に好ましくは20/80以上であり、そして、好ましくは90/10以下、より好ましくは70/30以下、更に好ましくは50/50以下、更に好ましくは35/65以下である。

ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物を含む場合、その量は、アルコール成分中、好ましくは70mol%以上、より好ましくは90mol%以上、更に好ましくは95mol%以上であり、そして、100mol%以下であり、更に好ましくは100mol%である。

【0017】

直鎖又は分岐の脂肪族ジオールとしては、第2級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオールが好ましい。

第2級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオールの炭素数は、好ましくは3以上4以下である。

第2級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオールとしては、例えば、1,2-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオールが挙げられる。

アルコール成分として、第2級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオールを使用する場合、その量は、アルコール成分中、好ましくは70mol%以上、より好ましくは90mol%以上、更に好ましくは95mol%以上であり、そして、100mol%以下であり、更に好ましくは100mol%である。

【0018】

その他の直鎖又は分岐の脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,

10

20

30

40

50

3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオールが挙げられる。

【0019】

脂環式ジオールとしては、例えば、水素添加ビスフェノールA [2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン]、水素添加ビスフェノールAの炭素数2以上4以下のアルキレンオキsid(平均付加モル数2以上12以下)付加物が挙げられる。

3価以上の多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトールが挙げられる。

これらアルコール成分は、1種又は2種以上を用いてもよい。

10

【0020】

(カルボン酸成分)

カルボン酸成分は、2価以上のカルボン酸化合物を含む。

2価以上のカルボン酸化合物の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上であり、そして、100質量%以下である。

2価以上のカルボン酸化合物としては、例えば、芳香族ジカルボン酸化合物、直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸化合物、脂環式ジカルボン酸化合物、3価以上の多価カルボン酸化合物が挙げられる。これらの中でも、芳香族ジカルボン酸化合物が好ましい。

【0021】

芳香族ジカルボン酸化合物としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が挙げられる。これらの中でも、イソフタル酸、又はテレフタル酸が好ましく、テレフタル酸がより好ましい。

芳香族ジカルボン酸化合物の量は、カルボン酸成分中、好ましくは30mol%以上、より好ましくは60mol%以上、更に好ましくは80mol%以上、更に好ましくは85mol%以上であり、そして、100mol%以下である。

20

【0022】

直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸化合物の炭素数は、好ましくは2以上、より好ましくは4以上、更に好ましくは8以上、更に好ましくは10以上であり、そして、好ましくは22以下、より好ましくは16以下である。

直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸化合物としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基で置換されたコハク酸、又は、これらの無水物若しくは炭素数1以上3以下のアルキルエステルが挙げられる。

炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基で置換されたコハク酸としては、例えば、ドデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸が挙げられる。これらの中でも、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基で置換されたコハク酸、又はこれらの無水物が好ましい。

直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸化合物を含む場合、その量は、カルボン酸成分中、好ましくは2mol%以上、より好ましくは3mol%以上、更に好ましくは5mol%以上であり、そして、好ましくは30mol%以下、より好ましくは20mol%以下、更に好ましくは10mol%以下である。

30

40

【0023】

3価以上の多価カルボン酸化合物としては、好ましくは3価のカルボン酸であり、例えばトリメリット酸又はその無水物が挙げられる。これらの中でもトリメリット酸又はその無水物が好ましい。

3価以上の多価カルボン酸化合物を含む場合、3価以上の多価カルボン酸化合物の量は、カルボン酸成分中、好ましくは1mol%以上、より好ましくは5mol%以上、更に好ましくは8mol%以上であり、更に好ましくは10mol%以上であり、そして、好

50

ましくは35mol%以下、より好ましくは30mol%以下である。

これらのカルボン酸化合物は、1種又は2種以上を用いてもよい。

【0024】

アルコール成分の水酸基に対するカルボン酸成分のカルボキシ基の当量比〔COOH基/OH基〕は、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.8以上であり、そして、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.2以下である。

【0025】

樹脂Aが付加重合樹脂セグメントを有する複合樹脂である場合、付加重合樹脂セグメントは、例えば、スチレン系化合物を含む原料モノマーの付加重合物である。

スチレン系化合物としては、例えば、無置換又は置換スチレンが挙げられる。スチレンに置換される置換基としては、例えば、炭素数1以上5以下のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数1以上5以下のアルコキシ基、スルホン酸基又はその塩が挙げられる。

スチレン系化合物としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、*n*-メチルスチレン、*tert*-ブチルスチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、スチレンスルホン酸又はその塩が挙げられる。これらの中でも、スチレンが好ましい。

付加重合樹脂セグメントの原料モノマー中、スチレン系化合物の含有量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは65質量%以上、更に好ましくは75質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは85質量%以下である。

【0026】

スチレン系化合物以外の原料モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸エステル；エチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ビニリデンクロリド等のハロゲン化ビニリデン；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物が挙げられる。これらの中でも、(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、(メタ)アクリル酸アルキルがより好ましい。

(メタ)アクリル酸アルキルにおけるアルキル基の炭素数は、好ましくは1以上、より好ましくは4以上、更に好ましくは6以上であり、そして、好ましくは24以下、より好ましくは22以下、更に好ましくは20以下である。

(メタ)アクリル酸アルキルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸(イソ)プロピル、(メタ)アクリル酸(イソ又はターシャリー)ブチル、(メタ)アクリル酸(イソ)アミル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸(イソ)オクチル、(メタ)アクリル酸(イソ)デシル、(メタ)アクリル酸(イソ)ドデシル、(メタ)アクリル酸(イソ)パルミチル、(メタ)アクリル酸(イソ)ステアシル、(メタ)アクリル酸(イソ)ベヘニル等が挙げられ、好ましくは(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル又は(メタ)アクリル酸ステアシル、より好ましくはアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ステアシル、更に好ましくはアクリル酸2-エチルヘキシルである。

なお、「(イソ又はターシャリー)」及び「(イソ)」は、これらの接頭辞が存在する場合としない場合の双方を意味し、これらの接頭辞が存在しない場合には、ノルマルを示す。また、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸又はメタアクリル酸を示す。

【0027】

付加重合樹脂セグメントの原料モノマー中、(メタ)アクリル酸エステルの含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは35質量%以下、更に好ましくは25質量%以下である。

付加重合樹脂セグメントの原料モノマー中における、スチレン系化合物と(メタ)アクリル酸エステルとの総量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上

、更に好ましくは95質量%以上、更に好ましくは100質量%である。

【0028】

樹脂Aは、好ましくは、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントと共有結合を介して結合した両反応性モノマー由来の構成単位を有する。

「両反応性モノマー由来の構成単位」とは、両反応性モノマーの官能基、付加重合性基が反応した単位を意味する。

付加重合性基としては、例えば、炭素-炭素不飽和結合(エチレン性不飽和結合)が挙げられる。

両反応性モノマーとしては、例えば、分子内に、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、第1級アミノ基及び第2級アミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する付加重合性モノマーが挙げられる。これらの中でも、反応性の観点から、水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する付加重合性モノマーが好ましく、カルボキシ基を有する付加重合性モノマーがより好ましい。

カルボキシ基を有する付加重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸が挙げられる。これらの中でも、重縮合反応と付加重合反応の双方の反応性の観点から、アクリル酸、メタクリル酸が好ましく、アクリル酸がより好ましい。

両反応性モノマーがカルボキシ基を有する付加重合性モノマーである場合、両反応性モノマー由来の構成単位の量は、樹脂Aのポリエステル樹脂セグメントのアルコール成分100mol部に対して、好ましくは0.1mol部以上、より好ましくは0.5mol部以上、更に好ましくは1mol部以上であり、そして、好ましくは20mol部以下、より好ましくは15mol部以下、更に好ましくは10mol部以下である。

【0029】

前記樹脂Aが複合樹脂である場合、樹脂Aは、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントに加え、更に、カルボキシ基及び水酸基の少なくともいずれかを有する炭化水素ワックスに由来する構成単位(炭化水素ワックス由来の構成単位)を含んでいてもよい。炭化水素ワックスとしては、後述の樹脂Bで炭化水素ワックスと同様のものが例示される。

【0030】

(変性シリコーン)

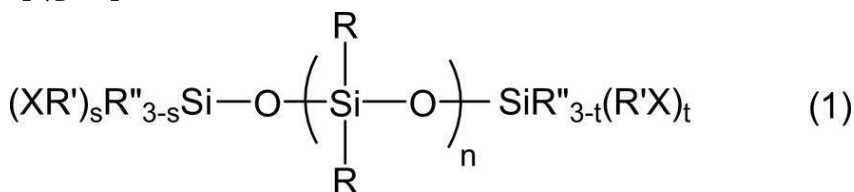
樹脂Aに用いられる変性シリコーンは、アルコール成分及びカルボン酸成分の少なくともいずれかと反応し、低温定着性、耐ホットオフセット性及び耐久性に優れる電子写真用トナーを得る観点から、好ましくは、ヒドロキシ基、カルボキシ基、又はエポキシ基を、側鎖、片末端又は両末端に有する変性シリコーンであり、好ましくは片末端又は両末端に有する変性シリコーンである。

【0031】

変性シリコーンは、より具体的には、好ましくは、式(1)：

【0032】

【化2】



〔式中、Rはそれぞれ独立に炭素数1以上6以下の炭化水素基であり、R'はそれぞれ独立に炭素数1以上10以下のアルキレン基であり、R''はそれぞれ独立に炭素数1以上10以下の炭化水素基であり、Xはそれぞれ独立にヒドロキシ基、ヒドロキシアルキルオキシ基、カルボキシ基、カルボキシアルキルオキシ基、エポキシ基、グリシジル基、グリシジルオキシ基、又は脂環式エポキシ基であり、sは1以上3以下の整数であり、tは0以

10

20

30

40

50

上 3 以下の整数であり、 n は 5 以上 300 以下の整数である。] で表される変性シリコーンである。

【0033】

R の炭化水素基の炭素数は、6 以下、好ましくは 5 以下、より好ましくは 4 以下、更に好ましくは 3 以下、更に好ましくは 2 以下、更に好ましくは 1 である。

R の炭化水素基としては、例えば、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、*tert*-ブチル基、ペンチル基、フェニル基が挙げられる。これらの中でも、メチル基が好ましい。

R' のアルキレン基の炭素数は、10 以下、好ましくは 8 以下、より好ましくは 5 以下、更に好ましくは 4 以下、更に好ましくは 3 以下であり、そして、好ましくは 1 以上、より好ましくは 2 以上である。 10

R' のアルキレン基としては、例えば、メタンジイル基、エタン-1, 2-ジイル基、エタン-1, 1-ジイル基、 n -プロパン-1, 3-ジイル基、 n -プロパン-1, 2-ジイル基、2-メチルエタン-1, 2-ジイル基、1, 4- n -ブチル基、1, 2-*tert*-ブチル基、1, 5-ペンチル基が挙げられる。これらの中でも、エタン-1, 2-ジイル基、 n -プロパン-1, 3-ジイル基、 n -プロパン-1, 2-ジイル基が好ましく、 n -プロパン-1, 2-ジイル基がより好ましい。

R'' の炭化水素基の炭素数は、10 以下、好ましくは 8 以下、より好ましくは 6 以下、更に好ましくは 4 以下、更に好ましくは 3 以下、更に好ましくは 2 以下、更に好ましくは 1 である。 20

R'' の炭化水素基としては、例えば、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、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ベンジル基が挙げられる。

X は、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキルオキシ基、カルボキシ基、カルボキシアルキルオキシ基、エポキシ基、グリシジル基、グリシジルオキシ基、又は脂環式エポキシ基である。ヒドロキシアルキルオキシ基及びヒドロキシアルキルオキシ基は複数のヒドロキシ基を有していてもよい。カルボキシアルキルオキシ基は複数のカルボキシ基を有していてもよい。

s は、3 以下、好ましくは 2 以下、より好ましくは 1 である。

t は、3 以下、好ましくは 2 以下、より好ましくは 0 又は 1 である。

n は、300 以下、好ましくは 200 以下、より好ましくは 100 以下、更に好ましくは 50 以下であり、そして、5 以上、好ましくは 8 以上、より好ましくは 10 以上である。 30

【0034】

変性シリコーンの重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは 600 以上、より好ましくは 800 以上、更に好ましくは 1,000 以上であり、そして、好ましくは 20,000 以下、より好ましくは 10,000 以下、更に好ましくは 7,000 以下、更に好ましくは 6,000 以下、更に好ましくは 5,000 以下、更に好ましくは 4,000 以下である。

変性シリコーンの数平均分子量 (M_n) は、好ましくは 500 以上、より好ましくは 700 以上、更に好ましくは 800 以上であり、そして、好ましくは 10,000 以下、より好ましくは 5,000 以下、更に好ましくは 4,000 以下、更に好ましくは 3,000 以下である。 40

【0035】

変性シリコーンの動粘度は、25 において、好ましくは $10 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上、より好ましくは $15 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上、更に好ましくは $20 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上であり、そして、好ましくは $500 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下、より好ましくは $400 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下、更に好ましくは $300 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下である。

変性シリコーンの動粘度は、全自動微量動粘度計 (ビスコテック株式会社製) を用い、25 における動粘度を測定する。

【0036】

変性シリコーンの官能基当量は、好ましくは300 g/mol以上、より好ましくは500 g/mol以上、更に好ましくは700 g/mol以上であり、そして、好ましくは5,000 g/mol以下、より好ましくは4,000 g/mol以下、更に好ましくは3,000 g/mol以下である。

なお、官能基当量とは、官能基1モルあたりの変性シリコーンの質量を意味する。

【0037】

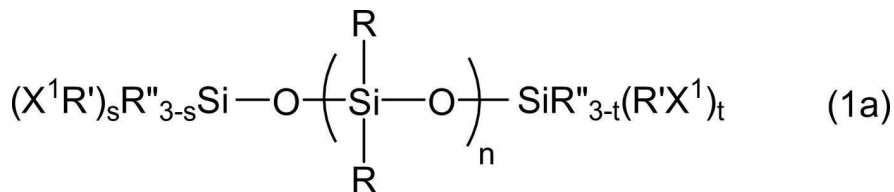
樹脂Aに用いられる変性シリコーンとしては、低温定着性、耐ホットオフセット性及び耐久性に優れたトナーを得る観点から、ヒドロキシ基を、片末端又は両末端に有する変性シリコーン(a)(以下、単に「変性シリコーン(a)」ともいう)が好ましい。

つまり、変性シリコーン(a)は、好ましくは、式(1a)：

10

【0038】

【化3】



〔式中、R、R'、R''、s、t及びnは、前述の式(1)と同定義である。¹はそれぞれ独立にヒドロキシ基、又はヒドロキシアルキルオキシ基である。〕で表される変性シリコーンである。

20

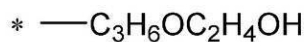
ヒドロキシアルキルオキシ基は複数のヒドロキシ基を有していてもよい。ヒドロキシアルキル基の炭素数は、好ましくは10以下、より好ましくは8以下、更に好ましくは6以下である。

R'X¹で表される基は、例えば、下記の置換基2a-1~2a-3が挙げられる。これらの中でも、置換基2a-1又は置換基2a-2が好ましく、置換基2a-1がより好ましい。*はSiとの結合部位である。

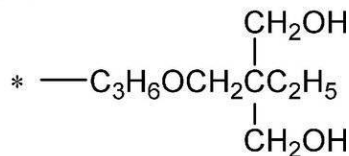
【0039】

【化4】

2a-1

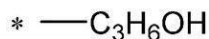


2a-2



30

2a-3



【0040】

変性シリコーン(a)は、低温定着性、耐ホットオフセット性をより向上させる観点から、ヒドロキシ基を、両末端に有することが好ましい。つまり、変性シリコーン(a)は、低温定着性及び耐ホットオフセット性をより向上させる観点から、両末端に、R'X¹で表される基を1つずつ有する。すなわち、上記式(1a)において、s及びtが1である。

40

また、変性シリコーン(a)は、低温定着性及び耐久性をより向上させる観点から、ヒドロキシ基を、片末端に有することが好ましい。つまり、変性シリコーン(a)は、低温定着性及び耐久性をより向上させる観点から、片末端に、R'X¹で表される基を1つずつ有する。すなわち、上記式(1a)において、sが0、tが1である。

変性シリコーン(a)としては、例えば、両末端カルピノール変性シリコーン(市販品

50

としては、例えば「X - 22 - 160AS」、「KF - 6000」、「KF - 6001」、「KF - 6002」、「KF - 6003」（以上、信越化学工業株式会社製）、片末端カルビノール変性シリコーン（市販品としては、例えば「X - 22 - 170BX」、「X - 22 - 170DX」、「X - 22 - 176DX」、「X - 22 - 176GX - A」（以上、信越化学工業株式会社製））が挙げられる。

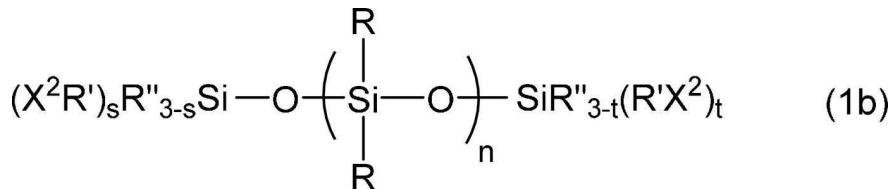
【0041】

樹脂Aに用いられる変性シリコーンとしては、低温定着性、耐ホットオフセット性及び耐久性に優れたトナーを得る観点から、エポキシ基を、片末端又は両末端に有する変性シリコーン（b）も好ましい。

つまり、変性シリコーン（b）は、
好ましくは、式（1b）：

【0042】

【化5】



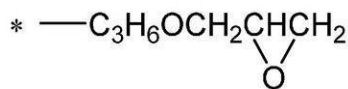
〔式中、R、R'、R''、s、t及びnは、前述の式（1）と同定義である。²はそれぞれ独立にエポキシ基、グリシジル基、グリシジロキシ基、又は脂環式エポキシ基である。〕で表される変性シリコーンである。

R'X²で表される基は、例えば、下記の置換基2b-1～2b-3が挙げられる。これらの中でも、置換基2b-1が好ましい。

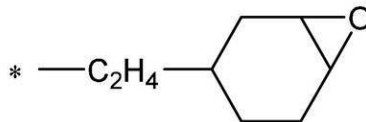
【0043】

【化6】

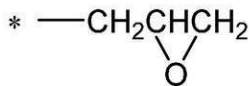
2b-1



2b-2



2b-3



【0044】

変性シリコーン（b）は、低温定着性、耐ホットオフセット性及び耐久性をより向上させる観点から、エポキシ基を、片末端に有することが好ましい。つまり、変性シリコーン（b）は、低温定着性及び耐ホットオフセット性をより向上させる観点から、片末端に、R'X²で表される基を1つ有する。すなわち、上記式（1b）において、sが1であり、tが0である。

変性シリコーン（b）は、低温定着性、耐ホットオフセット性及び耐久性をより向上させる観点から、エポキシ基を、両末端に有することが好ましい。つまり、変性シリコーン（b）は、耐久性をより向上させる観点から、両末端に、R'X²で表される基1つずつを有する。すなわち、上記式（1b）において、s及びtが1である。

変性シリコーン（b）としては、例えば、両末端エポキシ変性シリコーン（市販品としては、「KF - 105」、「X - 22 - 163A」、「X - 22 - 163B」、「X - 2

10

20

30

40

50

「X-22-163C」、
「X-22-169AS」、
「X-22-169B」(以上、信越化学工業株式会社製)、
片末端エポキシ変性シリコーン(市販品としては、「X-22-173BX」、
「X-22-173DX」(以上、信越化学工業株式会社製))が挙げられる。

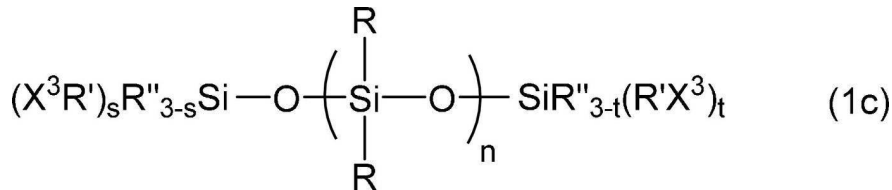
【0045】

樹脂Aに用いられる変性シリコーンとしては、低温定着性、耐ホットオフセット性及び耐久性に優れたトナーを得る観点から、カルボキシ基を、片末端又は両末端に有する変性シリコーン(c)も好ましい。

つまり、変性シリコーン(c)が、好ましくは、式(1c)：

【0046】

【化7】



[式中、R、R'、R''、s、t及びnは、前述の式(1)と同定義である。³はそれぞれ独立にカルボキシ基、又はカルボキシアルキルオキシ基である。]で表される変性シリコーンである。

R'X³で表される基は、例えば、下記の置換基2c-1が挙げられる。

【0047】

【化8】

2c-1

* —C₂H₄COOH

【0048】

変性シリコーン(c)は、低温定着性、耐ホットオフセット性及び耐久性をより向上させる観点から、カルボキシ基を、両末端に有することが好ましい。つまり、変性シリコーン(c)は、低温定着性及び耐ホットオフセット性をより向上させる観点から、両末端に、R'X³で表される基を1つずつ有する。すなわち、上記式(1c)において、s及びtが1である。

変性シリコーン(c)としては、例えば、両末端カルボキシ変性シリコーン(市販品としては、「X-22-162C」、
「BY16-750」(信越化学工業株式会社製))、
片末端カルボキシ変性シリコーン(市販品としては、「X-22-3710」(信越化学工業株式会社製))が挙げられる。

【0049】

樹脂Aの原料中、変性シリコーンの量は、アルコール成分、カルボン酸成分及び変性シリコーンの合計量に対して、低温定着性、及び耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上、更に好ましくは2.5質量%以上、更に好ましくは4質量%以上であり、そして、好ましくは9質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは6質量%以下である。

【0050】

樹脂Aの原料中、アルコール成分、及びカルボン酸成分の合計量は、アルコール成分、カルボン酸成分及び変性シリコーンの合計量に対して、好ましくは91質量%以上、より好ましくは93質量%以上、更に好ましくは94質量%以上であり、そして、好ましくは99.9質量%以下、より好ましくは99質量%以下、更に好ましくは98質量%以下である。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

上記量は、アルコール成分、カルボン酸成分及び変性シリコンを基準に算出し、縮合による脱水量は考慮しない。

なお、変性シリコンが、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を有する場合、アルコール成分又はカルボン酸成分とも理解し得るが、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を有する化合物が、シリコン骨格を含む場合には、変性シリコンとする。例えば、アルコール成分及びカルボン酸成分の合計量を算出する際には、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を有する変性シリコンは、これらの合計量に含めない。

【 0 0 5 2 】

樹脂 A が複合樹脂である場合、複合樹脂中のポリエステル樹脂セグメントの含有量は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントの合計量に対して、好ましくは 40 質量%以上、より好ましくは 60 質量%以上、更に好ましくは 75 質量%以上であり、そして、好ましくは 90 質量%以下、より好ましくは 85 質量%以下である。なお、変性シリコン由来の構成単位及び両反応性モノマー由来の構成単位は、ポリエステル樹脂セグメントに含めて計算する。

10

【 0 0 5 3 】

樹脂 A が複合樹脂である場合、複合樹脂中の付加重合樹脂セグメントの含有量は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントの合計量に対して、好ましくは 10 質量%以上、より好ましくは 15 質量%以上であり、そして、好ましくは 60 質量%以下、より好ましくは 40 質量%以下、更に好ましくは 25 質量%以下である。

20

【 0 0 5 4 】

樹脂 A が複合樹脂である場合、複合樹脂中の両反応性モノマー由来の構成単位の量は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントの合計量に対して、好ましくは 0.1 質量%以上、より好ましくは 0.15 質量%以上であり、そして、好ましくは 5 質量%以下、より好ましくは 2 質量%以下、更に好ましくは 1 質量%以下である。

【 0 0 5 5 】

樹脂 A が複合樹脂である場合、複合樹脂中の変性シリコン由来の構成単位の量は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントの合計量 100 質量部に対して、好ましくは 10 質量部以下、より好ましくは 8 質量部以下、更に好ましくは 6 質量部以下である。

30

【 0 0 5 6 】

上記量は、ポリエステル樹脂セグメント、付加重合樹脂セグメントの原料モノマー、両反応性モノマー、変性シリコン、及びラジカル重合開始剤の量の比率を基準に算出し、ポリエステル樹脂セグメント等における重縮合による脱水量は除いた質量を基準とする。なお、ラジカル重合開始剤を用いた場合、ラジカル重合開始剤の質量は、付加重合樹脂セグメントに含めて計算する。

【 0 0 5 7 】

(樹脂 A の物性)

樹脂 A の数平均分子量は、好ましくは 800 以上、優れた耐ホットオフセット性を得る観点から、より好ましくは 1,500 以上、更に好ましくは 2,500 以上であり、そして、好ましくは 30,000 以下、より好ましくは 20,000 以下、優れた低温定着性を得る観点から、更に好ましくは 10,000 以下、更に好ましくは 5,000 以下、更に好ましくは 4,000 以下である。

40

【 0 0 5 8 】

樹脂 A の酸価は、好ましくは 0.1 mg KOH / g 以上、より好ましくは 0.5 mg KOH / g 以上、更に好ましくは 1 mg KOH / g 以上であり、そして、好ましくは 40 mg KOH / g 以下、より好ましくは 30 mg KOH / g 以下、更に好ましくは 20 mg KOH / g 以下である。

【 0 0 5 9 】

樹脂 A の軟化点は、耐ホットオフセット性及び保存性をより向上させる観点から、好ま

50

しくは70以上、より好ましくは90以上、更に好ましくは100以上、更に好ましくは105以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは140以下、より好ましくは130以下、更に好ましくは120以下、更に好ましくは115以下である。

【0060】

樹脂Aのガラス転移温度は、耐ホットオフセット性及び保存性をより向上させる観点から、好ましくは45以上、より好ましくは50以上、更に好ましくは55以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは80以下、より好ましくは70以下、更に好ましくは65以下である。

【0061】

樹脂Aの数平均分子量、酸価、軟化点、及びガラス転移温度は、原料モノマーの種類及びその使用量、並びに反応温度、反応時間、冷却速度等の製造条件により適宜調整することができ、また、それらの値は、実施例に記載の方法により求められる。

なお、樹脂Aを2種以上組み合わせる場合は、それらの混合物として得られた数平均分子量、酸価、水酸基価、軟化点、ガラス転移温度の値がそれぞれ前述の範囲内であることが好ましい。

【0062】

(樹脂Aの製造方法)

樹脂Aは、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分と変性シリコンとを反応させることで得られる。当該反応においては、必要に応じて、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)、酸化ジブチル錫、チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミネート等のエステル化触媒をアルコール成分及びカルボン酸成分の合計量100質量部に対し0.01質量部以上5質量部以下；没食子酸(3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸と同じ。)等のエステル化助触媒をアルコール成分及びカルボン酸成分の合計量100質量部に対し0.001質量部以上0.5質量部以下用いて反応させてもよい。

反応の温度は、好ましくは120以上、より好ましくは160以上、更に好ましくは180以上であり、そして、好ましくは250以下、より好ましくは240以下である。

なお、反応は、不活性ガス雰囲気中に行ってもよい。

【0063】

樹脂Aが付加重合樹脂セグメントを有する複合樹脂である場合、複合樹脂は、アルコール成分及びカルボン酸成分を重縮合させる工程A及び付加重合工程である工程Bを含む方法により製造することができる。

工程Aとしては、前述のアルコール成分とカルボン酸成分と変性シリコンとの反応と同様の反応を用いてもよい。

工程Aの後に工程Bを行ってもよいし、工程Bの後に工程Aを行ってもよく、工程Aと工程Bを同時に行ってもよい。

工程Aにおいて、カルボン酸成分の一部を重縮合反応に供し、次いで工程Bを実施した後に、カルボン酸成分の残部を重合系に添加し、工程Aの重縮合反応及び両反応性モノマー又は両反応性モノマーに由来する構成部位が有するカルボキシ基との重縮合反応を更に進める方法が好ましい。

【0064】

工程Bの付加重合のラジカル重合開始剤としては、例えば、ジブチルパーオキシド等の過氧化物、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物が挙げられる。

ラジカル重合開始剤の使用量は、付加重合樹脂セグメントの原料モノマー100質量部に対して、好ましくは1質量部以上20質量部以下である。

付加重合の温度は、好ましくは110以上、より好ましくは130以上であり、そして、好ましくは230以下、より好ましくは220以下、更に好ましくは210以下である。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

シエルの結着樹脂中の樹脂 A の含有量は、トナーの低温定着性、及び耐ホットオフセットをより向上させる観点から、好ましくは 3 0 質量%以上、より好ましくは 5 0 質量%以上、更に好ましくは 7 0 質量%以上、更に好ましくは 9 0 質量%以上であり、そして、1 0 0 質量%以下であり、更に好ましくは 1 0 0 質量%である。

【 0 0 6 6 】

< 非晶性ポリエステル系樹脂 (樹脂 B) >

トナー粒子のコア部は、非晶性ポリエステル系樹脂 (樹脂 B) を含有することが好ましい。

非晶性ポリエステル系樹脂 (樹脂 B) は、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分の重縮合物を含む非晶性ポリエステル系樹脂である。 10

非晶性ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、変性されたポリエステル樹脂が挙げられる。変性されたポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂のウレタン変性物、ポリエステル樹脂のエポキシ変性物、ポリエステル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントとを含む複合樹脂が挙げられる。これらの中でも、アルコール成分及びカルボン酸成分の重縮合物であるポリエステル樹脂、又はアルコール成分及びカルボン酸成分の重縮合物であるポリエステル樹脂セグメントと、スチレン系化合物を含む原料モノマーの付加重合物である付加重合樹脂セグメントとを含む、非晶性複合樹脂であることが好ましい。

【 0 0 6 7 】

アルコール成分としては、例えば、芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物、直鎖又は分岐の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、3 価以上の多価アルコールが挙げられる。これらの中でも、低温定着性に優れるトナーを得る観点から、芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物が好ましい。芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物としては、樹脂 A で例示したものと同様のものが例示される。 20

【 0 0 6 8 】

ビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物としては、例えば、ビスフェノール A (2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン) のプロピレンオキシド付加物、ビスフェノール A のエチレンオキシド付加物が挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上を用いてもよい。これらの中でも、ビスフェノール A のプロピレンオキシド付加物が好ましい。 30

ビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物の含有量は、アルコール成分中、好ましくは 7 0 m o l % 以上、より好ましくは 9 0 m o l % 以上、更に好ましくは 9 5 m o l % 以上であり、そして、1 0 0 m o l % 以下であり、更に好ましくは 1 0 0 m o l % である。

【 0 0 6 9 】

直鎖又は分岐の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、3 価以上の多価アルコールとしては、上述した樹脂 A で例示したものが同様に例示され、好ましい範囲も同様である。

これらのアルコール成分は、1 種又は 2 種以上を用いてもよい。

【 0 0 7 0 】

カルボン酸成分としては、例えば、ジカルボン酸、3 価以上の多価カルボン酸が挙げられる。 40

ジカルボン酸としては、例えば、芳香族ジカルボン酸、直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸が挙げられる。これらの中でも、芳香族ジカルボン酸、及び、直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

芳香族ジカルボン酸としては、上記樹脂 A で例示したものが同様に例示される。これらの中でも、イソフタル酸、テレフタル酸が好ましく、テレフタル酸がより好ましい。

芳香族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは 2 0 m o l % 以上、より好ましくは 3 0 m o l % 以上、更に好ましくは 4 0 m o l % 以上、更に好ましくは 4 5 m o l % 以上であり、そして、好ましくは 9 0 m o l % 以下、より好ましくは 8 5 m o l % 以下、更に好ましくは 8 0 m o l % 以下である。 50

【0071】

直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸としては、上記樹脂 A で例示したものが同様に例示される。これらの中でも、フマル酸、セバシン酸、炭素数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基で置換されたコハク酸が好ましく、フマル酸、セバシン酸がより好ましい。

直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは 1 mol % 以上、より好ましくは 3 mol % 以上、更に好ましくは 10 mol % 以上であり、そして、好ましくは 80 mol % 以下、より好ましくは 60 mol % 以下、更に好ましくは 50 mol % 以下、更に好ましくは 45 mol % 以下である。

【0072】

3 価以上の多価カルボン酸としては、上記樹脂 A で例示したものが同様に例示される。好ましくはトリメリット酸又はその無水物である。 10

3 価以上の多価カルボン酸を含む場合、3 価以上の多価カルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは 3 mol % 以上、より好ましくは 5 mol % 以上、更に好ましくは 8 mol % 以上であり、そして、好ましくは 30 mol % 以下、より好ましくは 20 mol % 以下、更に好ましくは 15 mol % 以下である。

これらのカルボン酸成分は、1 種又は 2 種以上を用いてもよい。

【0073】

アルコール成分の水酸基に対するカルボン酸成分のカルボキシ基の当量比〔COOH 基 / OH 基〕は、好ましくは 0.7 以上、より好ましくは 0.8 以上であり、そして、好ましくは 1.3 以下、より好ましくは 1.2 以下である。 20

【0074】

樹脂 B が付加重合樹脂セグメントを有する場合、付加重合セグメントは、例えば、スチレン系化合物を含む原料モノマーの付加重合物である。

スチレン系化合物としては、例えば、上記樹脂 A で例示したものが同様に例示され、スチレンが好ましい。

付加重合樹脂セグメントの原料モノマー中、スチレン系化合物の含有量は、好ましくは 50 質量% 以上、より好ましくは 65 質量% 以上、更に好ましくは 75 質量% 以上であり、そして、100 質量% 以下であり、好ましくは 95 質量% 以下、より好ましくは 90 質量% 以下、更に好ましくは 85 質量% 以下である。

【0075】

スチレン系化合物以外の原料モノマーとしては、例えば、上記樹脂 A で例示したものが同様に例示され、好ましくは(メタ)アクリル酸 2 - エチルヘキシル又は(メタ)アクリル酸ステアリル、より好ましくはアクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、更に好ましくはメタクリル酸ステアリルである。 30

【0076】

付加重合樹脂セグメントの原料モノマー中、(メタ)アクリル酸エステル含有量は、好ましくは 5 質量% 以上、より好ましくは 10 質量% 以上、更に好ましくは 15 質量% 以上であり、そして、好ましくは 50 質量% 以下、より好ましくは 35 質量% 以下、更に好ましくは 25 質量% 以下である。

付加重合樹脂セグメントの原料モノマー中における、スチレン系化合物と(メタ)アクリル酸エステルとの総量は、好ましくは 80 質量% 以上、より好ましくは 90 質量% 以上、更に好ましくは 95 質量% 以上、更に好ましくは 100 質量% である。 40

【0077】

樹脂 B は、好ましくは、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントと共有結合を介して結合した両反応性モノマー由来の構成単位を有する。

両反応性モノマーとしては、上記樹脂 A で例示したものが同様に例示され、重縮合反応と付加重合反応の双方の反応性の観点から、アクリル酸、メタクリル酸が好ましく、アクリル酸がより好ましい。

両反応性モノマーがカルボキシ基を有する付加重合性モノマーである場合、両反応性モノマー由来の構成単位の量は、樹脂 B のポリエステル樹脂セグメントのアルコール成分 1 50

00 mol 部に対して、好ましくは1 mol 部以上、より好ましくは5 mol 部以上、更に好ましくは8 mol 部以上であり、そして、好ましくは30 mol 部以下、より好ましくは25 mol 部以下、更に好ましくは20 mol 部以下である。

【0078】

前記樹脂 B は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントに加え、更に、カルボキシ基及び水酸基の少なくともいずれかを有する炭化水素ワックス（以下、炭化水素ワックス W1 ともいう）に由来する構成単位（炭化水素ワックス由来の構成単位）を含んでいてもよい。

炭化水素ワックス W1 は、カルボキシ基及び水酸基の少なくともいずれかを有する。炭化水素ワックス W1 は、水酸基、カルボキシ基のいずれか一方、又は両方を有していてもよいが、低温定着性、耐オフセット性及び耐久性を向上させる観点から、好ましくは、水酸基及びカルボキシ基を有する。

炭化水素ワックス W1 は、例えば、未変性の炭化水素ワックスを公知の方法で変性させて得られる。炭化水素ワックス W1 の原料としては、例えば、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスが挙げられる。これらの中でも、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックスが好ましい。

【0079】

水酸基を有する炭化水素ワックスの市販品としては、例えば、「ユニリン700」、「ユニリン425」、「ユニリン550」（以上、ベーカー・ペトロライト社製）が挙げられる。

【0080】

カルボキシ基を有する炭化水素ワックスとしては、例えば、酸変性炭化水素ワックスが挙げられる。

カルボキシ基を有する炭化水素ワックスの市販品としては、例えば、無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体「ハイワックス1105A」（三井化学株式会社製）が挙げられる。

【0081】

水酸基及びカルボキシ基を有する炭化水素ワックスの市販品としては、例えば、「パラコール6420」、「パラコール6470」、「パラコール6490」（以上、日本精蠟株式会社製）が挙げられる。

【0082】

炭化水素ワックス W1 の水酸基価は、印刷物の画像濃度を向上させる観点から、好ましくは35 mg KOH / g 以上、より好ましくは50 mg KOH / g 以上、更に好ましくは70 mg KOH / g 以上であり、そして、好ましくは180 mg KOH / g 以下、より好ましくは150 mg KOH / g 以下、更に好ましくは120 mg KOH / g 以下である。

炭化水素ワックス W1 の酸価は、印刷物の画像濃度を向上させる観点から、好ましくは1 mg KOH / g 以上、より好ましくは5 mg KOH / g 以上、更に好ましくは10 mg KOH / g 以上であり、そして、好ましくは30 mg KOH / g 以下、より好ましくは25 mg KOH / g 以下、更に好ましくは20 mg KOH / g 以下である。

【0083】

炭化水素ワックス W1 の水酸基価と酸価との合計は、印刷物の画像濃度を向上させる観点から、好ましくは35 mg KOH / g 以上、より好ましくは40 mg KOH / g 以上、更に好ましくは60 mg KOH / g 以上、より更に好ましくは80 mg KOH / g 以上、より更に好ましくは90 mg KOH / g 以上であり、そして、好ましくは210 mg KOH / g 以下、より好ましくは175 mg KOH / g 以下、更に好ましくは140 mg KOH / g 以下、より更に好ましくは120 mg KOH / g 以下である。

【0084】

炭化水素ワックス W1 の数平均分子量は、印刷物の画像濃度を向上させる観点から、好ましくは500 以上、より好ましくは600 以上、更に好ましくは700 以上であり、そ

10

20

30

40

50

して、好ましくは2000以下、より好ましくは1700以下、更に好ましくは1500以下である。

炭化水素ワックスW1の水酸基価、酸価の測定方法は、実施例に記載の方法による。また、炭化水素ワックスW1の数平均分子量は、溶媒としてクロロホルムを用いたゲル浸透クロマトグラフィー法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される。

【0085】

樹脂Bが複合樹脂である場合、複合樹脂中のポリエステル樹脂セグメントの含有量は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントの合計量に対して、好ましくは35質量%以上、より好ましくは45質量%以上、更に好ましくは50質量%以上であり、そして、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは75質量%以下である。なお、両反応性モノマー由来の構成単位は、ポリエステル樹脂セグメントに含めて計算する。

10

【0086】

樹脂Bが複合樹脂である場合、複合樹脂中の付加重合樹脂セグメントの含有量は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントの合計量に対して、好ましくは5質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは25質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である。なお、両反応性モノマー由来の構成単位は、ポリエステル樹脂セグメントに含めて計算する。

【0087】

樹脂Bが複合樹脂である場合、複合樹脂中の両反応性モノマー由来の構成単位の量は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントの合計量に対して、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは0.8質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは4質量%以下である。

20

【0088】

樹脂Bが複合樹脂である場合、複合樹脂中の炭化水素ワックス由来の構成単位の量は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントの合計量100質量部に対して、好ましくは10質量部以下、より好ましくは8質量部以下、更に好ましくは6質量部以下である。

30

【0089】

上記量は、ポリエステル樹脂セグメント、付加重合樹脂セグメントの原料モノマー、両反応性モノマー、ラジカル重合開始剤の量の比率を基準に算出し、ポリエステル樹脂セグメント等における重縮合による脱水量は除いた質量を基準とする。なお、ラジカル重合開始剤を用いた場合、ラジカル重合開始剤の質量は、付加重合樹脂セグメントに含めて計算する。

【0090】

樹脂Bは、例えば、アルコール成分及びカルボン酸成分を重縮合させる工程Aで製造してもよく、また、樹脂Bが複合樹脂である場合には、前記工程Aと、付加重合樹脂セグメントの原料モノマー及び両反応性モノマーを付加重合させる工程Bとを含む方法により製造してもよい。工程A及び工程Bとしては、上記樹脂Aの製造方法の工程A及び工程Bと同様の工程であってもよい。

40

樹脂Bが複合樹脂であり、更に炭化水素ワックス由来の構成単位を有する場合、上述の工程Aでは、例えば、水酸基及びカルボキシ基の少なくともいずれかを有する炭化水素ワックスの存在下、アルコール成分及びカルボン酸成分の重縮合反応を行う。

【0091】

工程Aでは、必要に応じて、上記樹脂Aで例示したエステル化触媒を同様の量で使用してもよく、上記樹脂Aで例示したエステル化助触媒を同様の量で使用してもよい。

また、重縮合にフマル酸等の不飽和結合を有するモノマーを使用する際には、必要に応じてアルコール成分とカルボン酸成分との総量100質量部に対して、好ましくは0.0

50

0.1質量部以上0.5質量部以下のラジカル重合禁止剤を用いてもよい。ラジカル重合禁止剤としては、例えば、4-tert-ブチルカテコールが挙げられる。

重縮合反応の温度は、上記樹脂Aで示したアルコール成分とカルボン酸成分と変性シリコンとの反応における反応温度と同様の温度であり、重縮合は、不活性ガス雰囲気中に行ってもよい。

【0092】

工程Bの付加重合のラジカル重合開始剤としては、上記樹脂Aで例示したラジカル重合開始剤を、同様の量で使用してもよい。

付加重合の温度は、上記樹脂Aの製造方法で挙げた温度と同様の温度としてもよい。

【0093】

(樹脂Bの物性)

樹脂Bの軟化点は、好ましくは70以上、より好ましくは90以上、更に好ましくは100以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは150以下、より好ましくは140以下、更に好ましくは125以下である。

樹脂Bのガラス転移温度は、好ましくは30以上、より好ましくは35以上、更に好ましくは40以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは80以下、より好ましくは70以下、更に好ましくは60以下である。

【0094】

樹脂Bの酸価は、好ましくは5mg KOH/g以上、より好ましくは10mg KOH/g以上、更に好ましくは15mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは40mg KOH/g以下、より好ましくは35mg KOH/g以下、更に好ましくは30mg KOH/g以下である。

樹脂Bの軟化点、ガラス転移温度、及び酸価は、原料モノマーの種類及びその使用量、並びに反応温度、反応時間、冷却速度等の製造条件により適宜調整することができ、また、それらの値は、実施例に記載の方法により求められる。

なお、樹脂Bを2種以上組み合わせる場合は、それらの混合物として得られた軟化点、ガラス転移温度及び酸価の値がそれぞれ前述の範囲内であることが好ましい。

【0095】

コア部の結着樹脂の合計量に対する樹脂Bの含有量は、好ましくは40質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上、更に好ましくは75質量%以上であり、そして、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは85質量%以下である。

【0096】

<結晶性ポリエステル樹脂(樹脂C)>

本発明のトナーは、トナー粒子のコア部が結晶性ポリエステル樹脂(樹脂C)を含有することが好ましく、コア部のみに樹脂Cを含有することがより好ましい。

【0097】

樹脂Cは、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分の重縮合物である結晶性ポリエステル樹脂である。

樹脂Cは、アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物である。

アルコール成分としては、 C_n -脂肪族ジオールが好ましい。

C_n -脂肪族ジオールの炭素数は、好ましくは2以上、より好ましくは4以上、更に好ましくは6以上であり、そして、好ましくは16以下、より好ましくは14以下、更に好ましくは12以下である。

C_n -脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオールが挙げられる。これらの中でも、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタン

10

20

30

40

50

ジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオールが好ましく、1,10-デカンジオールがより好ましい。

【0098】

脂肪族ジオールの量は、アルコール成分中、好ましくは80mol%以上、より好ましくは85mol%以上、更に好ましくは90mol%以上、更に好ましくは95mol%以上であり、そして100mol%以下であり、更に好ましくは100mol%である。

【0099】

アルコール成分は、脂肪族ジオールとは異なる他のアルコール成分を含有していてもよい。他のアルコール成分としては、例えば、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール以外の脂肪族ジオール；ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物等の芳香族ジオール；グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等の3価以上のアルコールが挙げられる。これらのアルコール成分は、1種又は2種以上を用いてもよい。

10

【0100】

カルボン酸成分としては、脂肪族ジカルボン酸が好ましく、直鎖脂肪族ジカルボン酸がより好ましい。

脂肪族ジカルボン酸の炭素数は、好ましくは4以上、より好ましくは8以上、更に好ましくは10以上であり、そして、好ましくは14以下、より好ましくは12以下である。

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、フマル酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸が挙げられる。これらの中でも、セバシン酸、テトラデカン二酸が好ましく、セバシン酸がより好ましい。これらのカルボン酸成分は、1種又は2種以上を用いてもよい。

20

【0101】

脂肪族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは80mol%以上、より好ましくは85mol%以上、更に好ましくは90mol%以上、更に好ましくは95mol%以上であり、そして、100mol%以下であり、更に好ましくは100mol%である。

【0102】

カルボン酸成分は、脂肪族ジカルボン酸とは異なる他のカルボン酸成分を含有していてもよい。他のカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；3価以上の多価カルボン酸が挙げられる。これらのカルボン酸成分は、1種又は2種以上を用いてもよい。

30

【0103】

アルコール成分の水酸基に対するカルボン酸成分のカルボキシ基の当量比〔COOH基/OH基〕は、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.8以上であり、そして、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.2以下である。

【0104】

樹脂Cは、例えば、アルコール成分及びカルボン酸成分を重縮合させる方法により製造される。

40

重縮合の際には、必要に応じて、上述したエステル化触媒を上述した量で使用してもよく、上述したエステル化助触媒を上述した量で使用してもよい。

また、重縮合にフマル酸等の不飽和結合を有するモノマーを使用する際には、必要に応じて上述したラジカル重合禁止剤を上述した量で用いてもよい。

重縮合反応の温度は、好ましくは120℃以上、より好ましくは160℃以上、更に好ましくは180℃以上であり、そして、好ましくは250℃以下、より好ましくは240℃以下である。なお、重縮合は、不活性ガス雰囲気中に行ってもよい。

【0105】

(樹脂Cの物性)

樹脂Cの軟化点は、トナーの保存性の観点から、好ましくは60℃以上、より好ましく

50

は70以上、更に好ましくは80以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは150以下、より好ましくは120以下、更に好ましくは100以下、更に好ましくは95以下である。

樹脂Cの融点は、トナーの保存性の観点から、好ましくは50以上、より好ましくは60以上、更に好ましくは70以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは100以下、より好ましくは90以下、更に好ましくは85以下、更に好ましくは80以下である。

【0106】

樹脂Cの酸価は、好ましくは5mg KOH/g以上、より好ましくは10mg KOH/g以上、更に好ましくは15mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは35mg KOH/g以下、より好ましくは25mg KOH/g以下、更に好ましくは20mg KOH/g以下である。

【0107】

樹脂Cの軟化点、融点、及び酸価は、原料モノマーの種類及びその使用量、並びに反応温度、反応時間、冷却速度等の製造条件により適宜調整することができ、後述の実施例に記載の方法により求められる。なお、結晶性ポリエステル樹脂Cを2種以上組み合わせて使用する場合は、それらの混合物として得られた軟化点、融点、及び酸価の値がそれぞれ前記範囲内であることが好ましい。

【0108】

コア部における樹脂Cに対する樹脂Bの質量比〔樹脂B/樹脂C〕は、好ましくは40/60以上、より好ましくは60/40以上、更に好ましくは70/30以上、更に好ましくは75/25以上であり、そして、好ましくは95/5以下、より好ましくは90/10以下、更に好ましくは85/15以下である。

【0109】

<着色剤>

本実施形態において、トナー粒子は、着色剤を含有することが好ましく、コア部が着色剤を含有することがより好ましい。

着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等の全てを使用することができる。

着色剤としては、例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー（例えば、ピグメントブルー15：3）、パーマネントブラウンFG、プリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、ジスアゾイエロー（例えば、ピグメントイエロー155）が挙げられる。トナーは、黒トナー、黒以外のカラートナーのいずれであってもよい。

着色剤の含有量は、トナー粒子中、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは4質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

【0110】

<離型剤>

本実施形態において、トナー粒子は離型剤を含有することが好ましく、コア部が離型剤を含有することがより好ましい。

離型剤としては、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンポリエチレン共重合体ワックス；マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックス等の炭化水素系ワックス又はそれらの酸化物；カルナウバワックス、モンタンワックス又はそれらの脱酸ワックス、脂肪酸エステルワックス等のエステル系ワックス；脂肪酸アミド類、脂肪酸類、高級アルコール類、脂肪酸金属塩が挙げられる。これらは、1種又は2種以上を用いてもよい。

離型剤の融点は、好ましくは60以上、より好ましくは65以上、更に好ましくは70以上であり、そして、好ましくは150以下、より好ましくは130以下、更

に好ましくは100以下である。

なお、離型剤を2種以上組み合わせる場合は、それぞれのワックスの融点が、前述の範囲内であることが好ましい。

【0111】

離型剤の含有量は、トナー粒子中、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

【0112】

[トナーの製造方法]

上述のコアシェル構造を有するトナー粒子を有するトナーは、以下の工程1~3を有する方法により得ることが好ましい。 10

工程1：水系媒体中で、非晶性ポリエステル系樹脂（樹脂B）及び好ましくは結晶性ポリエステル樹脂（樹脂C）を同一又は異なる粒子中に含有する樹脂粒子Xを凝集させて、コア粒子（凝集粒子1）を得る工程、

工程2：工程1で得られたコア粒子（凝集粒子1）に対して、シリコーン変性ポリエステル系樹脂（樹脂A）を含有する樹脂粒子Yを凝集させて、コアシェル粒子（凝集粒子2）を得る工程、

工程3：工程2で得られた凝集粒子2を昇温して融着し、融着粒子を得る工程

工程1では、水系媒体中で、樹脂粒子Xを凝集させて、コア粒子（凝集粒子1）を得る。ここで、樹脂粒子Xが非晶性ポリエステル系樹脂（樹脂B）及び結晶性ポリエステル樹脂（樹脂C）を含有することが好ましい。また、樹脂粒子Xに加えて、着色剤粒子、離型剤粒子を凝集させることが好ましく、樹脂粒子Xを含む樹脂粒子分散液と、着色剤粒子を含有する着色剤粒子分散液と、離型剤粒子を含有する離型剤粒子分散液を混合して、これらの粒子を凝集させることがより好ましい。 20

以下、それぞれの工程について説明する。

【0113】

工程1~3によりトナー粒子を製造する方法としては、例えば、特開2021-012242号公報に記載の工程1、工程1'、及び工程2、特開2021-026129号公報に記載の工程1、工程1'、及び工程2が参照される。

【0114】

なお、上記工程1では、樹脂粒子Xと共に、着色剤を含む着色剤粒子及び離型剤を含む離型剤粒子を凝集させることが好ましい。 30

樹脂粒子Xの分散液は、転相乳化法により得ることが好ましい。

着色剤粒子は、着色剤粒子の分散液として、樹脂粒子と混合して凝集させることで、コア粒子（凝集粒子1）に含有させることが好ましい。着色剤粒子分散液は、着色剤と水系媒体とを、ホモジナイザー、超音波分散機等の分散機を用いて分散して得ることが好ましい。当該分散は、着色剤の分散安定性を向上させる観点から、ポリマー分散剤又は界面活性剤の存在下で行うことが好ましい。着色剤粒子分散液の調製方法としては、例えば、特開2021-085914号公報に記載された方法が参照される。

離型剤粒子は、離型剤粒子の分散液として、樹脂粒子分散液及び着色剤分散液と混合し、凝集させることで、凝集粒子に含有させることが好ましい。 40

離型剤粒子の分散液は、界面活性剤を用いて得ることも可能であるが、離型剤と樹脂粒子Zとを混合して得ることが好ましい。離型剤と樹脂粒子Pを用いて離型剤粒子を調製することで、樹脂粒子Pにより離型剤粒子が安定化され、界面活性剤を使用しなくても離型剤を水系媒体中に分散させることが可能となる。離型剤粒子の分散液中では、離型剤粒子の表面に樹脂粒子Pが多数付着した構造を有していると考えられる。

離型剤を分散する樹脂粒子Pを構成する樹脂は、好ましくはポリエステル系樹脂であり、ポリエステル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントを有する複合樹脂Dを用いることがより好ましい。離型剤粒子分散液及び複合樹脂Dについては、特開2021-026129が参照される。 50

工程 2 で使用する樹脂粒子 Y の分散液は、転相乳化法により得ることが好ましい。

また、上記工程 3 の後に、後処理工程を行ってもよく、単離することによってトナー粒子を得ることが好ましい。工程 3 で得られた粒子は、水系媒体中に存在するため、まず、固液分離を行った後に、必要に応じて洗浄を行い、乾燥を行うことが好ましい。

【 0 1 1 5 】

樹脂粒子 X に対する樹脂粒子 Y の質量比〔樹脂粒子 Y / 樹脂粒子 X 〕は、好ましくは 0 . 1 以上、より好ましくは 0 . 1 5 以上、さらに好ましくは 0 . 2 以上であり、そして、好ましくは 0 . 4 5 以下、より好ましくは 0 . 4 以下、更に好ましくは 0 . 3 5 以下である。

【 0 1 1 6 】

〔トナー粒子〕

乾燥等を行うことによって得られたトナー粒子を静電荷像現像用トナーとしてそのまま用いることもできるが、後述のようにトナー粒子の表面を処理したものを静電荷像現像用トナーとして用いることが好ましい。

トナー粒子の体積中位粒径 (D_{50}) は、トナーの生産性を向上させる観点、並びにトナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点から、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $8 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $7 \mu\text{m}$ 以下である。

トナー粒子の CV 値は、トナーの生産性を向上させる観点から、好ましくは 1 2 % 以上、より好ましくは 1 4 % 以上、更に好ましくは 1 6 % 以上であり、そして、高画質の画像を得る観点から、好ましくは 3 2 % 以下、より好ましくは 3 0 % 以下、更に好ましくは 2 9 % 以下である。

トナー粒子の円形度は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点から、好ましくは 0 . 9 5 5 以上、より好ましくは 0 . 9 6 0 以上、更に好ましくは 0 . 9 6 5 以上であり、そして、好ましくは 0 . 9 9 0 以下、より好ましくは 0 . 9 8 5 以下、更に好ましくは 0 . 9 8 0 以下である。

【 0 1 1 7 】

トナー粒子におけるコア部に対するシェル部の質量比〔シェル部 / コア部〕は、好ましくは 0 . 1 以上、より好ましくは 0 . 1 5 以上、さらに好ましくは 0 . 2 以上であり、そして、好ましくは 0 . 4 5 以下、より好ましくは 0 . 4 以下、更に好ましくは 0 . 3 5 以下である。

【 0 1 1 8 】

< 外添剤 >

前記トナー粒子を静電荷像現像用トナーとしてそのまま用いることもできるが、流動化剤等を外添剤としてトナー粒子表面に添加処理したものを静電荷像現像用トナーとして使用することが好ましい。

外添剤としては、疎水性シリカ、酸化チタン微粒子、アルミナ微粒子、酸化セリウム微粒子、カーボンブラック等の無機微粒子及びポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、シリコーン樹脂等のポリマー微粒子等が挙げられ、これらの中でも、疎水性シリカが好ましい。

外添剤は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。また、粒径が異なる同種の外添剤を併用してもよい。

外添剤を用いてトナー粒子の表面処理を行う場合、外添剤の添加量は、トナー粒子 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上、より好ましくは 2 質量部以上、更に好ましくは 3 質量部以上であり、そして、好ましくは 5 質量部以下、より好ましくは 4 . 5 質量部以下、更に好ましくは 4 質量部以下である。

【 0 1 1 9 】

< 静電荷像現像用トナー >

上述のようにして得られた静電荷像現像用トナーは、一成分系現像剤として、又はキャ

10

20

30

40

50

リアと混合して二成分系現像剤として使用することができる。

【実施例】

【0120】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。樹脂等の物性は、以下の方法により測定した。

なお、「アルキレンオキシド(X)」等の標記において、かっこ内の数値Xは、アルキレンオキシドの平均付加モル数を意味する。

【0121】

[測定方法]

[変性シリコンの動粘度]

変性シリコンの動粘度は、各製品のカタログ値を採用した。

10

【0122】

[変性シリコンの官能基当量]

変性シリコンの官能基当量は、各製品のカタログ値を採用した。

【0123】

[樹脂、炭化水素ワックスの酸価、水酸基価]

JIS K 0070:1992に従って測定した。但し、測定溶媒をクロロホルムとした。

【0124】

[樹脂の軟化点、結晶性指数、融点及びガラス転移温度]

20

(1) 軟化点

フローテスター「CFT-500D」(株式会社島津製作所製)を用い、1gの試料を昇温速度6/minで加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押し出した。温度に対し、フローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度を軟化点とした。

(2) 結晶性指数

示差走査熱量計「Q100」(ティーエイインスツルメントジャパン株式会社製)を用いて、試料0.02gをアルミパンに計量し、降温速度10/minで0まで冷却した。次いで試料をそのまま1分間静止させ、その後、昇温速度10/minで180まで昇温し熱量を測定した。観測される吸熱ピークのうち、ピーク面積が最大のピークの温度を吸熱の最大ピーク温度(1)として、(軟化点())/(吸熱の最大ピーク温度(1)())により、結晶性指数を求めた。

30

(3) 融点及びガラス転移温度

示差走査熱量計「Q100」(ティーエイインスツルメントジャパン株式会社製)を用いて、試料0.02gをアルミパンに計量し、200まで昇温し、その温度から降温速度10/minで0まで冷却した。次いで試料を昇温速度10/minで昇温し、熱量を測定した。観測される吸熱ピークのうち、ピーク面積が最大のピークの温度を吸熱の最大ピーク温度(2)とした。結晶性樹脂の時には該ピーク温度を融点とした。

また、非晶性樹脂の場合にピークが観測されるときはそのピークの温度を、ピークが観測されずに段差が観測されるときは該段差部分の曲線の最大傾斜を示す接線と該段差の低温側のベースラインの延長線との交点の温度をガラス転移温度とした。

40

【0125】

[樹脂A、B、C及び変性シリコンの数平均分子量及び重量平均分子量]

以下の方法により、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法により分子量分布を測定し、数平均分子量及び重量平均分子量を求める。

(1) 試料溶液の調製

濃度が0.5g/100mLになるように、試料をテトラヒドロフランに、25で溶解させる。次いで、この溶液をポアサイズ0.2μmのフッ素樹脂フィルター「DISMIC-25JP」(アドバンテック東洋株式会社製)を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とする。

50

(2) 分子量測定

下記の測定装置と分析カラムを用い、溶離液としてテトラヒドロフランを、毎分1 mLの流速で流し、40℃の恒温槽中でカラムを安定させる。そこに試料溶液100 μLを注入して測定を行う。試料の分子量は、あらかじめ作成した検量線に基づき算出する。このときの検量線には、数種類の単分散ポリスチレン「A-500」(5.0×10^2)、「A-1000」(1.01×10^3)、「A-2500」(2.63×10^3)、「A-5000」(5.97×10^3)、「F-1」(1.02×10^4)、「F-2」(1.81×10^4)、「F-4」(3.97×10^4)、「F-10」(9.64×10^4)、「F-20」(1.90×10^5)、「F-40」(4.27×10^5)、「F-80」(7.06×10^5)、「F-128」(1.09×10^6) (以上、東ソー株式会社製)を標準試料として作成したものをを用いる。

10

測定装置：「HLC-8220GPC」(東ソー株式会社製)

分析カラム：「GMHXL」+「G3000HXL」(以上、東ソー株式会社製)

【0126】

〔離型剤の融点〕

示差走査熱量計「Q100」(ティーエイインスツルメント ジャパン株式会社製)を用いて、試料0.02 gをアルミパンに計量し、200℃まで昇温した後、200℃から降温速度10℃/minで0℃まで冷却した。次いで、試料を昇温速度10℃/minで昇温し、熱量を測定し、吸熱の最大ピーク温度を融点とした。

【0127】

〔樹脂粒子、着色剤粒子、及び離型剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値〕

(1) 測定装置：レーザー回折型粒径測定機「LA-920」(株式会社堀場製作所製)

(2) 測定条件：測定用セルに試料分散液をとり、蒸留水を加え、吸光度が適正範囲になる濃度で体積中位粒径 D_{50} 及び体積平均粒径 D_v を測定した。また、CV値は次の式に従って算出した。

20

$$CV \text{ 値} (\%) = (\text{粒径分布の標準偏差} / \text{体積平均粒径} D_v) \times 100$$

【0128】

〔樹脂粒子分散液、着色剤粒子分散液、及び離型剤粒子分散液の固形分濃度〕

赤外線水分計「FD-230」(株式会社ケツト科学研究所製)を用いて、測定試料5 gを乾燥温度150℃、測定モード96(監視時間2.5分、水分量の変動幅0.05%)にて、水分(質量%)を測定した。固形分濃度は次の式に従って算出した。

30

$$\text{固形分濃度} (\text{質量}\%) = 100 - \text{水分} (\text{質量}\%)$$

【0129】

〔凝集粒子の体積中位粒径 D_{50} 〕

凝集粒子の体積中位粒径 D_{50} は、次の通り測定した。

・測定機：「コールターマルチサイザー(登録商標)III」(ベックマンコールター株式会社製)

・アパチャー径：50 μm

・解析ソフト：「マルチサイザー(登録商標)IIIバージョン3.51」(ベックマンコールター株式会社製)

40

・電解液：「アイソトン(登録商標)II」(ベックマンコールター株式会社製)

・測定条件：試料分散液を前記電解液100 mLに加えることにより、3万個の粒子の粒径を20秒で測定できる濃度に調整した後、改めて3万個の粒子を測定し、その粒径分布から体積中位粒径 D_{50} を求めた。

【0130】

〔融着粒子の円形度〕

次の条件で融着粒子の円形度を測定した。

・測定装置：フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000」(シスメックス株式会社製)

・分散液の調製：融着粒子の分散液を固形分濃度が0.001~0.05質量%になる

50

ように脱イオン水で希釈して調製した。

・測定モード：HPF測定モード

【0131】

〔トナー粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値〕

トナー粒子の体積中位粒径 D_{50} は、次の通り測定した。

測定装置、アパチャー径、解析ソフト、電解液は、前述の凝集粒子の体積中位粒径 D_{50} の測定で用いたものと同様のものを用いた。

・分散液：ポリオキシエチレンラウリルエーテル「エマルゲン（登録商標）109P」（花王株式会社製、HLB（Hydrophile-Lipophile Balance）=13.6）を前記電解液に溶解させ、濃度5質量%の分散液を得た。

・分散条件：前記分散液5mLに乾燥後のトナー粒子の測定試料10mgを添加し、超音波分散機にて1分間分散させ、その後、前記電解液25mLを添加し、更に、超音波分散機にて1分間分散させて、試料分散液を調製した。

・測定条件：前記試料分散液を前記電解液100mLに加えることにより、3万個の粒子の粒径を20秒で測定できる濃度に調整した後、3万個の粒子を測定し、その粒径分布から体積中位粒径 D_{50} 及び体積平均粒径 D_V を求めた。

また、CV値（%）は次の式に従って算出した。

$$CV \text{ 値} (\%) = (\text{粒径分布の標準偏差} / \text{体積平均粒径} D_V) \times 100$$

【0132】

〔評価方法〕

〔トナーの低温定着性〕

上質紙「J紙A4サイズ」（富士ゼロックス株式会社製）に市販のプリンタ「Microline（登録商標）5400」（株式会社沖データ製）を用いて、トナーの紙上の付着量が $0.60 \pm 0.01 \text{ mg/cm}^2$ となるベタ画像をA4紙の上端から5mmの余白部分を残し、50mmの長さで定着させずに出力した。

次に、定着器を温度可変に改造した同プリンタを用意し、定着器の温度を110にし、A4縦方向に1枚あたり1.5秒の速度でトナーを定着させ、印刷物を得た。

同様の方法で定着器の温度を5ずつ上げて、トナーを定着させ、印刷物を得た。

印刷物の画像上の上端の余白部分からベタ画像にかけて、メンディングテープ「Scotch（登録商標）メンディングテープ810」（スリーエムジャパン株式会社製、幅18mm）を長さ50mmに切ったものを軽く貼り付けた後、500gのおもり（接触面積 1963 mm^2 ）を載せ、速さ 10 mm/s で1往復押し当てた。その後、貼付したテープを下端側から剥離角度 180° 、速さ 10 mm/s で剥がし、テープ剥離後の印刷物を得た。テープ貼付前及び剥離後の印刷物の下に上質紙「エクセレントホワイト紙A4サイズ」（株式会社沖データ製）を30枚敷き、各印刷物のテープ貼付前及び剥離後の定着画像部分の反射画像濃度を、測色計「SpectroEye」（Gretag Macbeth社製、光射条件；標準光源D50、観察視野 2° 、濃度基準DINNB、絶対白基準）を用いて測定し、各反射画像濃度から次の式に従って定着率を算出した。

$$\text{定着率} (\%) = (\text{テープ剥離後の反射画像濃度} / \text{テープ貼付前の反射画像濃度}) \times 100$$

定着率が90%以上となる最低の温度を最低定着温度 T_1 とした。最低定着温度が低いほど低温定着性に優れることを表す。

【0133】

〔トナーの高温定着性（耐ホットオフセット性）〕

上質紙「J紙A4サイズ」（富士ゼロックス株式会社製）に市販のプリンタ「Microline（登録商標）5400」（株式会社沖データ製）を用いて、トナーの紙上の付着量が $0.30 \pm 0.01 \text{ mg/cm}^2$ となるベタ画像をA4紙の上端から5mmの余白部分を残し、50mmの長さで定着させずに出力した。

次に、定着器を温度可変に改造した同プリンタを用意し、定着器の温度を130にし、A4縦方向に1枚あたり4秒の速度でトナーを定着させ、印刷物を得た。定着器の温度

10

20

30

40

50

が 130 においては、コールドオフセット及びホットオフセットが発生していないことを目視で確認した。

同様の方法で定着器の温度を 130 から 5 ずつ上げて、トナーを定着させ印刷物を得、ホットオフセットの発生を目視で確認した。本試験をホットオフセットが発生する温度まで実施した。

なお、コールドオフセットとは定着温度が低い場合に、未定着画像上のトナーが十分に溶融しない、若しくは離型性が良好でないために、定着ローラーにトナーが付着する現象を指す。一方、ホットオフセットとは定着温度を高温にした場合に、未定着画像上のトナーの粘弾性が低下すること、又は高温下で離型性が良好でなくなるために、定着ローラーにトナーが付着する現象を指す。コールドオフセット又はホットオフセットの発生は定着ローラーが一周した際に、再度、紙上にトナーが付着するか否かで判断することができ、本試験ではベタ画像上端から 87 mm の部分にトナー付着があるか否かで判断した。

ホットオフセット発生温度とは、ホットオフセットが発生し始める温度を指す。ここでは、ホットオフセット発生温度より 5 低い温度が、ホットオフセットが発生しない最高温度 T_2 とした。

なお、ホットオフセット発生温度の評価において、評価温度 5 の差はトナーの定着性に明確に差が認められる。

【0134】

〔トナーの耐久性（スジムラ発生までの時間）〕

現像ローラーを目視で見ることができるよう改造した ID（イメージドラム）カートリッジを備えた市販のプリンタ「Microline（登録商標）5400」（株式会社沖データ製）の ID カートリッジにトナーを実装し、温度 30、相対湿度 80% の条件下で、70 r/min（36 枚/分相当）で空回し運転を行い、現像ローラー表面のスジムラの発生を目視にて 2 時間置きに観察し、スジムラが発生するまでの時間を測定した。「スジムラが発生した時間 - 2 時間」の時間をスジムラ発生時間とし、耐久性の指標とした。数値が大きいほど、耐久性に優れていることを表す。

なお、スジムラとは現像ローラー上に付着しているトナー量にばらつきが発生している状態のことをいい、スジムラの発生により、印刷の際に画像濃度に濃淡が発生する。スジムラは、トナーが現像ブレードに何度も接触する結果、トナーのシェル部が脱落することにより、トナーのコア部が露出することで現像ブレードに固着し、固着したトナーを起点として、フィルミングが発生すると考えられる。従って、現像機内での攪拌に対する耐久性を評価しているものである。

【0135】

〔樹脂の製造〕

〔非晶性ポリエステル樹脂 B1 の製造〕

製造例 B1（樹脂 B - 1 の製造）

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した内容積 10 L の四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ビスフェノール A のプロピレンオキシド（2.2）付加物 3, 253 g、テレフタル酸 1, 003 g、ジ（2 - エチルヘキサン酸）錫（II）25 g、3, 4, 5 - トリヒドロキシ安息香酸 2.5 g、及び炭化水素ワックス W1「パラコール 6490」（日本精蠟株式会社製）394 g を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、235 に昇温し、235 で 8 時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8 kPa にて 1 時間保持した。その後、大気圧に戻した後、160 まで冷却し、160 に保持した状態で、スチレン 2, 139 g、メタクリル酸ステアリル 535 g、アクリル酸 107 g、及びジブチルパーオキシド 321 g の混合物を 3 時間かけて滴下した。その後、30 分間 160 に保持した後、200 まで昇温し、更にフラスコ内の圧力を下げ、8 kPa にて 1 時間保持した。その後、大気圧に戻した後、190 まで冷却し、フマル酸 129 g、セバシン酸 94 g、トリメリット酸無水物 214 g、及び 4 - tert - ブチルカテコール 2.5 g を加え、210 まで 10 / hr で昇温し、その後、4 kPa にて所望の軟化点まで反応を行って、樹脂 B - 1 を得た。物性を表 1 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 6 】

製造例 B 2 (樹脂 B - 2 の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのプロピレンオキシド(2.2)付加物 3558 g、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキシド(2.2)付加物 1,416 g、テレフタル酸 1,229 g、ドデセニルコハク酸無水物 1,518 g、及びジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) 40 g を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、230 に昇温し、230 で6時間保持した後、更にフラスコ内の圧力を下げ、8.3 kPa にて1時間保持した。その後、215 まで冷却し、大気圧に戻した後、トリメリット酸無水物 279 g を入れ、215 で1時間保持した後、更にフラスコ内の圧力を下げ、8.3 kPa にて3時間保持して、樹脂 B - 2 を得た。物性を表 1 に示す。

10

【 0 1 3 7 】

製造例 D 1 (樹脂 D - 1 の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した内容積 10 L の四つ口フラスコの内部を窒素置換し、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのプロピレンオキシド(2.2)付加物 4,313 g、テレフタル酸 818 g、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) 30 g、及び 3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸(没食子酸) 3.0 g を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、235 に昇温し、235 で5時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8 kPa にて1時間保持した。その後、大気圧に戻した後、160 まで冷却し、160 に保持した状態で、スチレン 2,756 g、メタクリル酸ステアリル 689 g、アクリル酸 142 g、及びジブチルパーオキシド 413 g の混合物を3時間かけて滴下した。その後、30分間160 に保持した後、200 まで昇温し、更にフラスコ内の圧力を下げ、8 kPa にて1時間保持した。その後、大気圧に戻した後、190 まで冷却し、コハク酸 727 g を加え、210 まで10 / hr で昇温し、その後、4 kPa にて所望の軟化点まで反応を行って、樹脂 D - 1 を得た。物性を表 1 に示す。

20

【 0 1 3 8 】

30

40

50

【表 1】

表1

樹脂B			製造例B1		製造例B2		製造例D1	
			B-1		B-2		D-1	
ポリエステル樹脂 セグメントの 原料モノマー(P)	アルコール成分	BPA-PO *1	仕込量 (g)	モル部 *2	仕込量 (g)	モル部 *2	仕込量 (g)	モル部 *2
		BPA-EO *1	-	-	1,416	30	-	-
	カルボン酸成分	テレフタル酸	1,003	65	1,229	51	818	40
		フマル酸	129	12	-	-	-	-
		ドデセニルコハク酸無水物	-	-	1,518	39	-	-
		コハク酸	-	-	-	-	727	50
		セバシン酸	94	5	-	-	-	-
	トリメリット酸無水物	214	12	279	10	-	-	
両反応性モノマー	アクリル酸	107	16	-	-	142	16	
付加重合樹脂 セグメントの 原料モノマー(V)		仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3	
	スチレン	2,139	80	-	-	2,756	80	
	メタクリル酸ステアリル	535	20	-	-	689	20	
		仕込量 (g)	質量部 *4	仕込量 (g)	質量部 *4	仕込量 (g)	質量部 *4	
炭化水素ワックス(W1)	パラコール6490 *5	394	5	-	-	-	-	
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) (g)	25		40		30		
エステル化助触媒	3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸 (g)	2.5		-		3.0		
ラジカル重合開始剤	ジブチルパーオキシド (g)	321		-		413		
ラジカル重合禁止剤	4-tert-ブチルカテコール (g)	2.5		-		-		
ポリエステル樹脂セグメント量(質量%) *6		60		100		60		
付加重合樹脂セグメント量(質量%) *6		40		0		40		
物性	軟化点(°C)	122		119		91		
	ガラス転移温度(°C)	55		56		42		
	数平均分子量	3,500		3,800		2,500		
	結晶性指数	1.9		1.8		1.8		
	酸価(mgKOH/g)	20		16		24		

*1: BPA-POはビスフェノールAのプロピレンオキシド(2.2)付加物を意味する。

BPA-EOはビスフェノールAのエチレンオキシド(2.2)付加物を意味する。

*2: 原料モノマー(P)のアルコール成分を100モル部としたときの、原料モノマー(P)及び両反応性モノマーを構成する各モノマーのモル部を意味する。

*3: 原料モノマー(V)の総量中における、原料モノマー(V)を構成する各モノマーの含有量(質量%)を意味する。

*4: 原料モノマー(P)及び原料モノマー(V)の総量100質量部に対する、炭化水素ワックス(W1)の含有量(質量部)を意味する。

*5: パラコール6490: 日本精蠟株式会社製、Mn 800、融点76°C、酸価18mgKOH/g、水酸基価97mgKOH/g

*6: ポリエステル樹脂セグメント量は反応水量を除いた理論収量とし、付加重合樹脂セグメントの量にはラジカル重合開始剤量を含むものとして算出した。

【 0 1 3 9 】

製造例 A 1 (樹脂 A - 1)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した内容積10Lの四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ビスフェノールAのプロピレンオキシド(2.2)付加物1,380g、ビスフェノールAのエチレンオキシド(2.2)付加物4,059g、テレフタル酸2,182g、シリコーン「X-22-170BX」(信越化学工業株式会社製)374g、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)40gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、235に昇温し、235で6時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8kPaにて1時間保持した。その後、大気圧に戻した後、210まで冷却しトリメリット酸無水物379gを加え1時間反応させた後、フラスコ内の圧力を下げ、8kPaにて所望の軟

10

20

30

40

50

化点まで反応を行って、樹脂 A - 1 を得た。物性を表 2 に示す。

【 0 1 4 0 】

製造例 A 2 ~ A 4、A 8 1、A 8 2 (樹脂 A - 2 ~ A - 4、樹脂 A - 8 1、A - 8 2)

原料組成を表 2 に示すように変更した以外は製造例 B 1 と同様にして、樹脂 A - 2 ~ A - 4、A - 8 1、A - 8 2 を得た。物性を表 2 に示す。

【 0 1 4 1 】

製造例 A 5 (樹脂 A - 5)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した内容積 10 L の四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ビスフェノール A のプロピレンオキシド (2 . 2) 付加物 1 , 0 4 6 g、ビスフェノール A のエチレンオキシド (2 . 2) 付加物 3 , 0 7 6 g、テレフタル酸 1 , 7 1 6 g、シリコーン「X - 2 2 - 1 7 0 B X」(信越化学工業株式会社製) 3 7 1 g を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、1 6 0 に昇温し、1 6 0 に保持した状態で、スチレン 1 , 1 1 6 g、2 - エチルヘキシルアクリレート 2 4 5 g、アクリル酸 2 7 g、及びジブチルパーオキシド 5 4 g の混合物を 1 時間かけて滴下した。その後、3 0 分間 1 6 0 に保持した後、2 0 0 まで昇温し、更にフラスコ内の圧力を下げ、8 k P a にて 1 時間保持した。その後、大気圧に戻した後、ジ (2 - エチルヘキサン酸) 錫 (II) 3 0 g、3 , 4 , 5 - トリヒドロキシ安息香酸 3 . 0 g を加え、2 3 5 に昇温し、2 3 5 で 8 時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8 k P a にて 1 時間保持した。その後、大気圧に戻した後、1 9 0 まで冷却し、トリメリット酸無水物 2 1 5 g を加え、2 1 0 まで 1 0 / h r で昇温し、その後、4 k P a にて所望の軟化点まで反応を行って、樹脂 A - 5 を得た。物性を表 2 に示す。

10

20

【 0 1 4 2 】

なお、表 2 中、使用した各種シリコーンは、以下の構成を有する。

X - 2 2 - 1 7 0 B X : 変性シリコーンオイル「X - 2 2 - 1 7 0 B X」(片末端にカルビノール基を有するシリコーン [前述のシリコーン (a) (式 (1 a) 中、R = C H ₃ であり、片末端のみが式 (2 a - 1) で表される基であり、s = 1、t = 0 である)]、動粘度 (2 5) 4 0 m m ² / s、数平均分子量 M n 1 , 9 0 0、重量平均分子量 M w 3 , 5 0 0、官能基当量 2 , 8 0 0 g / m o l、信越化学工業株式会社製)

K F - 6 0 0 1 : 変性シリコーンオイル「K F - 6 0 0 1」(両末端にカルビノール基を有するシリコーン [前述のシリコーン (a) (式 (1 a) 中、R = C H ₃ であり、両末端が式 (2 a - 1) で表される基であり、s = 1、t = 1 である)]、動粘度 (2 5) 4 5 m m ² / s、数平均分子量 M n 1 , 8 0 0、重量平均分子量 M w 2 , 7 0 0、官能基当量 9 0 0 g / m o l、信越化学工業株式会社製)

30

K F 9 6 - 1 0 0 c s : シリコーンオイル「K F 9 6 - 1 0 0 c s」(シリコーンオイル、動粘度 (2 5) 1 0 0 m m ² / s、信越化学工業株式会社製)

【 0 1 4 3 】

40

50

【表 2】

製造例	A1		A2		A3		A4		A5		A81		A82		
	A-1		A-2		A-3		A-4		A-5		A-81		A-82		
	仕込量 (g)	モル部 *2	仕込量 (g)	モル部 *2	仕込量 (g)	モル部 *2	仕込量 (g)	モル部 *2	仕込量 (g)	モル部 *2	仕込量 (g)	モル部 *2	仕込量 (g)	モル部 *2	
ポリエステル樹脂の原料モノマー(P)	アルコール成分	1,380	24	1,380	24	1,380	24	1,380	24	1,046	24	1,380	24	1,380	24
	BPA-EO *1	4,059	76	4,059	76	4,059	76	4,059	76	3,076	76	4,059	76	4,059	76
	テレフタル酸	2,182	80	2,182	80	2,182	80	2,182	80	1,716	83	2,182	80	2,182	80
	トリメリット酸無水物	379	12	379	12	379	12	379	12	215	9	379	12	379	12
		仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3
	X-22-170BX	374	4	224	3	75	1	-	-	371	6	-	-	-	-
	KF-6001	-	-	-	-	-	-	374	4	-	-	-	-	-	-
	KF96-100cs	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	タイプ	片末端OH	片末端OH	片末端OH	片末端OH	片末端OH	片末端OH	片末端OH	片末端OH	片末端OH	片末端OH	片末端OH	片末端OH	片末端OH	片末端OH
	変性シリコーン	仕込量 (g)	モル部 *2	仕込量 (g)	モル部 *2	仕込量 (g)	モル部 *2	仕込量 (g)	モル部 *2	仕込量 (g)	モル部 *2	仕込量 (g)	モル部 *2	仕込量 (g)	モル部 *2
面反応性モノマー	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
付加重合樹脂セグメントの原料モノマー(V)	仕込量 (g)	質量% *4	仕込量 (g)	質量% *4	仕込量 (g)	質量% *4	仕込量 (g)	質量% *4	仕込量 (g)	質量% *4	仕込量 (g)	質量% *4	仕込量 (g)	質量% *4	
アクリル酸	-	-	-	-	-	-	-	-	27	3	-	-	-	-	
スチレン	仕込量 (g)	質量% *4	仕込量 (g)	質量% *4	仕込量 (g)	質量% *4	仕込量 (g)	質量% *4	仕込量 (g)	質量% *4	仕込量 (g)	質量% *4	仕込量 (g)	質量% *4	
アクリル酸2-エチルヘキシル	-	-	-	-	-	-	-	-	1,116	82	-	-	-	-	
ラジカル重合開始剤	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	
ジブチルパーオキシド	-	-	-	-	-	-	-	-	54	4	-	-	-	-	
エステル化触媒	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	
ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	30	0.5	40	0.5	40	0.5	
エステル化助触媒	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	仕込量 (g)	質量% *5	
3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸	-	-	-	-	-	-	-	-	3	0.05	-	-	-	-	
物性	軟化点(°C)	112	111	110	110	111	111	111	113	112	112	110	110	110	
	ガラス転移温度(°C)	61	62	63	63	63	63	63	60	64	64	61	61	61	
	数平均分子量	2,800	2,800	2,900	2,900	2,900	2,900	3,000	3,100	2,900	2,900	2,900	2,900	2,900	
	酸価(mgKOH/g)	17	18	18	18	17	18	17	18	18	18	18	18	18	

*1: BPA-POはビスフェノールAのプロピレンオキシド(2.2)付加物を意味する。BPA-EOはビスフェノールAのエチレンオキシド(2.2)付加物を意味する。
 *2: 原料モノマー(P)のアルコール成分を100モル部としたときの、原料モノマー(P)を構成する各モノマー(P)のモル部を意味する。
 *3: 原料モノマー(P)のアルコール成分、カルボン酸成分及びシリコーン成分の合計量に対する添加量(質量%)を意味する。
 *4: 原料モノマー(V)の総量中における、原料モノマー(V)を構成する各モノマー(V)の含有量(質量%)を意味する。
 *5: 原料モノマー(P)のアルコール成分及びカルボン酸成分100質量部に対する量(質量部)を意味する。

【 0 1 4 4 】

〔 結晶性ポリエステル樹脂 C - 1 の製造 〕

製造例 C 1 (樹脂 C - 1 の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した内容積 1 0 L の四つ口フラスコの内部を窒素置換し、1, 1 0 - デカンジオール 3, 4 1 6 g 及びセバシン酸 4, 0 8 4 g を入れ、攪拌しながら、1 3 5 に昇温し、1 3 5 で 3 時間保持した後、1 3 5 から 2 0 0 まで 1 0 時間かけて昇温した。その後、ジ(2 - エチルヘキサン酸) 錫 (II) 2 3 g を加え、更に 2 0 0 にて 1 時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8 k P a の減圧下にて 1 時間保持し、樹脂 C - 1 を得た。物性を表 3 に示す。

【 0 1 4 5 】

【 表 3 】

表3

		製造例C1		
樹脂C		C-1		
ポリエステル樹脂の 原料モノマー			仕込量 (g)	モル部 *1
	アルコール成分	1,10-デカンジオール	3,416	100
	カルボン酸成分	セバシン酸	4,084	103
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) (g)		23	
物性	軟化点(°C)		88	
	融点(°C)		77	
	結晶性指数		1.1	
	酸価(mgKOH/g)		17	

*1:原料モノマーのアルコール成分を100モル部としたときの、原料モノマーを構成する各モノマーのモル部を意味する。

【 0 1 4 6 】

[樹脂粒子分散液の製造]

製造例 X 1 (樹脂粒子分散液 X - 1 の製造)

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を備えた内容積 3 L の容器に、樹脂 B - 1 を 2 4 0 g、樹脂 C - 1 を 6 0 g、メチルエチルケトン 3 0 0 g、及び脱イオン水 5 9 g を入れ、7 3 にて 2 時間かけて樹脂を溶解させた。得られた溶液に、5 質量%水酸化ナトリウム水溶液を、樹脂の酸価に対して中和度 6 0 m o l % になるように添加して、3 0 分攪拌した。

次いで、7 3 に保持したまま、2 8 0 r / m i n (周速度 8 8 m / m i n) で攪拌しながら、脱イオン水 6 0 0 g を 6 0 分かけて添加し、転相乳化した。継続して 7 3 に保持したまま、メチルエチルケトンを減圧下で留去し水系分散液を得た。その後、2 8 0 r / m i n (周速度 6 3 m / m i n) で攪拌を行いながら水系分散液を 3 0 に冷却した後、固形分濃度が 2 0 質量%になるように脱イオン水を加えることにより、樹脂粒子分散液 X - 1 を得た。得られた樹脂粒子の体積中位粒径 D_{50} 及び C V 値を表 4 - 1 に示す。

【 0 1 4 7 】

製造例 X 2 (樹脂粒子分散液 X - 2 の製造)

使用する樹脂の種類を表 4 - 1 に示すように変更した以外は、製造例 X 1 と同様にして、樹脂粒子分散液 X - 2 を得た。得られた樹脂粒子の体積中位粒径 D_{50} 及び C V 値を表 4 - 1 に示す。

【 0 1 4 8 】

10

20

30

40

50

【表 4 - 1】

表4-1

製造例	製造例X1	製造例X2
樹脂粒子分散液	X-1	X-2
樹脂B *1	B-1 (80)	B-2 (80)
樹脂C *1	C-1 (20)	C-1 (20)
体積中位粒径 D_{50} (μm)	0.19	0.18
CV値(%)	26	26

*1 カッコ内は仕込量(質量部)

【0149】

製造例 Y 1 (樹脂粒子分散液 Y - 1 の製造)

攪拌機、還流冷却器、滴下口、温度計及び窒素導入管を備えた内容積 3 L の容器に、樹脂 A - 1 を 300 g、メチルエチルケトン 300 g、及び脱イオン水 41 g の混合溶媒を入れ、73 にて 2 時間かけて樹脂を溶解させた。得られた溶液に、5 質量% 水酸化ナトリウム水溶液を、樹脂の酸価に対して中和度 55 モル% になるように添加して、30 分攪拌した。

次いで、73 に保持したまま、280 r/min (周速度 88 m/min) で攪拌しながら、脱イオン水 600 g を 60 分かけて添加し、転相乳化した。継続して 73 に保持したまま、メチルエチルケトンを減圧下で留去し水系分散体を得た。その後、280 r/min (周速度 88 m/min) で攪拌を行いながら水系分散体を 30 に冷却した後、固形分濃度が 20 質量% になるように脱イオン水を加えることにより、樹脂粒子分散液 Y - 1 を得た。得られた樹脂粒子の体積中位粒径 D_{50} 及び CV 値を表 4 - 2 に示す。

【0150】

製造例 Y 2 ~ Y 5、Y 8 1、Y 8 2 (樹脂粒子分散液 Y - 2 ~ Y - 5、Y - 8 1、Y - 8 2 の製造)

使用する樹脂の種類を表 4 - 2 に示すように変更した以外は、製造例 Y 1 と同様にして、樹脂粒子分散液 Y - 2 ~ Y - 5、Y - 8 1、Y - 8 2 を得た。得られた樹脂粒子の体積中位粒径 D_{50} 及び CV 値を表 4 - 2 に示す。

【0151】

【表 4 - 2】

表4-2

製造例	製造例 Y1	製造例 Y2	製造例 Y3	製造例 Y4	製造例 Y5	製造例 Y81	製造例 Y82
樹脂粒子分散液	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-81	Y-82
樹脂A *1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-81	A-82
体積中位粒径 D_{50} (μm)	0.17	0.18	0.15	0.19	0.20	0.15	0.18
CV値(%)	25	25	23	28	24	23	28

*1 カッコ内は仕込量(質量部)

10

20

30

40

50

【 0 1 5 2 】

製造例 P 1 (樹脂粒子分散液 P - 1 の製造)

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を備えた内容積 3 L の容器に、樹脂 D - 1 を 2 0 0 g 及びメチルエチルケトン 2 0 0 g を入れ、7 3 にて 2 時間かけて樹脂を溶解させた。得られた溶液に、5 質量% 水酸化ナトリウム水溶液を、樹脂の酸価に対して中和度 6 0 モル% になるように添加して、3 0 分攪拌した。

次いで、7 3 に保持したまま、2 8 0 r / m i n (周速度 8 8 m / m i n) で攪拌しながら、脱イオン水 7 0 0 g を 5 0 分かけて添加し、転相乳化した。継続して 7 3 に保持したまま、メチルエチルケトンを減圧下で留去し水系分散体を得た。その後、2 8 0 r / m i n (周速度 8 8 m / m i n) で攪拌を行いながら水系分散体を 3 0 に冷却した後、固形分濃度が 2 0 質量% になるように脱イオン水を加えることにより、樹脂粒子分散液 P - 1 を得た。得られた樹脂粒子の体積中位粒径 D_{50} は 0 . 0 9 μ m、C V 値は 2 3 % であった。

10

【 0 1 5 3 】

[離型剤粒子分散液の製造]

製造例 W 1 (離型剤粒子分散液 W - 1 の製造)

内容積 1 L のビーカーに、脱イオン水 1 2 0 g、樹脂粒子分散液 P - 1 8 6 g、及びパラフィンワックス「H N P - 9」(日本精蠟株式会社製、融点 7 5) 4 0 g を添加し、9 0 ~ 9 5 に温度を保持して溶融させ、攪拌し、溶融混合物を得た。

得られた溶融混合物を更に 9 0 ~ 9 5 に温度を保持しながら、超音波ホモジナイザー「U S - 6 0 0 T」(株式会社日本精機製作所製) を用いて、2 0 分間分散処理した後に室温 (2 0) まで冷却した。脱イオン水を加え、固形分濃度を 2 0 質量% に調整し、離型剤粒子分散液 W - 1 を得た。分散液中の離型剤粒子の体積中位粒径 D_{50} は 0 . 4 7 μ m、C V 値は 2 7 % であった。

20

【 0 1 5 4 】

[付加重合体 E の製造]

製造例 E 1 (付加重合体 E - 1 の合成)

表 5 に示す種類及び量の原料モノマーを混合し、モノマー総量 1 0 0 g のモノマー混合液を調製した。

窒素導入管、滴下ロート、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、メチルエチルケトン 1 8 g、2 - メルカプトエタノール 0 . 0 3 g、及び前記モノマー混合液の 1 0 質量% を入れ、攪拌しながら 7 5 まで昇温した。7 5 に保持した状態で、モノマー混合液の残りの 9 0 質量% と 2 - メルカプトエタノール 0 . 2 7 g、メチルエチルケトン 4 2 g、及び 2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) 「V - 6 5」(富士フィルム和光純薬株式会社製) 3 g の混合物を滴下ロートより 3 時間かけて滴下した。滴下終了後 2 時間 7 5 に保持した後、V - 6 5 3 g をメチルエチルケトン 5 g に溶解した溶液を加え、更に 7 5 で 2 時間、8 0 で 2 時間保持した。その後、メチルエチルケトンを減圧下で留去し、付加重合体 E - 1 を得た。得られた付加重合体の重量平均分子量を表 5 に示す。

30

【 0 1 5 5 】

40

【表 5】
表5

		製造例E1
付加重合体		E-1
原料モノマー (質量部)	メタクリル酸	16
	スチレン	44
	スチレンマクロモノマー *1	15
	メトキシポリエチレングリコールメタクリレート *2	25
物性	重量平均分子量	50,000

*1:「AS-6S」(東亜合成株式会社製、数平均分子量6,000、固形分濃度50質量%)

但し表中の仕込み量(配合量)は固形分基準の配合量である。

*2:「ブレンマーPME-200」(日油株式会社製)

【 0 1 5 6 】

[着色剤粒子分散液の製造]

製造例 Z 1 (着色剤粒子分散液 Z - 1 の製造)

ディスペー翼を備えた攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を備えた内容積 5 L の容器に、付加重合体 E - 1 75 g 及びメチルエチルケトン 630 g を入れ 20 にて樹脂を溶解させた。得られた溶液に、5 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 101 g (付加重合体 E - 1 の中和度が 91 mol % になる) 添加し、更に脱イオン水を 955 g 添加して、ディスペー翼で 20 にて 10 分攪拌した。次いで、ピグメントイエロー 155 (クラリアントケミカルズ株式会社製、 「 Toner Yellow 3GP - CT 」、分子量 717) 300 g を加え、ディスペー翼で 6400 r / min にて 20 にて 2 時間攪拌を行った。その後、200 メッシュのフィルターを通し、ホモジナイザー「 Microfluidizer M - 110EH 」 (Microfluidics 社製) を用いて 150 MPa の圧力で 15 パス処理した。得られた分散液を攪拌しながら、減圧下 70 でメチルエチルケトンと一部の水を除去した。冷却後、200 メッシュのフィルターを通し、固形分濃度が 20 質量% になるように脱イオン水を加えることにより着色剤粒子分散液 Z - 1 を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} は $0.10 \mu\text{m}$ 、 CV 値は 28 % であった。

【 0 1 5 7 】

[トナーの製造]

実施例 1 (トナー 1 の製造)

トナー 1 の作製

脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した内容積 3 L の 4 つ口フラスコに、樹脂粒子分散液 X - 1 を 500 g、離型剤粒子分散液 W - 1 を 21 g、着色剤粒子分散液 Z - 1 を 63 g、15 質量% ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液「ネオペレックス G - 15」(花王株式会社製、アニオン性界面活性剤) を 3.3 g、温度 25 で混合した。次に、当該混合物を攪拌しながら、硫酸アンモニウム 40 g を脱イオン水 570 g に溶解した水溶液に 4.8 質量% 水酸化カリウム水溶液を添加して pH 8.4 に調整した溶液を、25 で 10 分かけて滴下した後、61 まで 2 時間かけて昇温し、凝集粒子の体積中位粒径 D_{50} が $5.8 \mu\text{m}$ になるまで、61 で保持し、コア粒子 (1) の分散液を得た。

前記コア粒子 (1) の分散液の温度を 61 に保持しながら、樹脂粒子分散液 Y - 1 を 60 g、 $0.6 \text{ mL} / \text{min}$ の速度で滴下してコアシェル粒子 (1) の分散液を得た。

得られたコアシェル粒子 (1) の分散液に、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム「エマル E - 27C」(花王株式会社製、アニオン性界面活性剤、有効濃度 27 質量%) 20 g、脱イオン水 280 g、及び $0.1 \text{ mol} / \text{L}$ の硫酸水溶液 40 g を

10

20

30

40

50

混合した水溶液を添加した。その後、75℃まで1時間かけて昇温し、80℃で30分保持した後、0.1 mol/Lの硫酸水溶液15 gを添加し、更に80℃で15分保持した。その後、再度0.1 mol/Lの硫酸水溶液15 gを添加し、円形度が0.970になるまで80℃で保持することにより、コアシェル粒子が融着した融着粒子の分散液を得た。

得られた融着粒子分散液を30℃に冷却し、分散液を吸引濾過して固形分を分離した後、25℃の脱イオン水で洗浄し、25℃で2時間吸引濾過した。その後、真空定温乾燥機「DRV622DA」(ADVANTEC社製)を用いて、33℃で24時間真空乾燥を行って、トナー粒子を得た。トナー粒子100質量部、疎水性シリカ「RY50」(日本アエロジル株式会社製、個数平均粒径; 0.04 μm) 2.5質量部、及び疎水性シリカ「キャボシル(登録商標)TS720」(キャボットジャパン株式会社製、個数平均粒径; 0.012 μm) 1.0質量部をヘンシェルミキサーに入れて攪拌し、150メッシュの篩を通過させてトナー1を得た。得られたトナーの粒径は5.9 μm、円形度は0.970であった。

10

【0158】

実施例2~6及び比較例1、2(トナー2~6、81、82の製造)

使用する樹脂粒子分散液の種類を表6に示すように変更した以外は、実施例1と同様にしてトナー2~6、81、82を作製した。得られたトナー粒子の物性及びトナーの評価結果を表6に示す。

【0159】

20

30

40

50

【 表 6 】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
トナー		1	2	3	4	5	6	81	82
コア	樹脂粒子分散液(A)	X-1	X-1	X-1	X-1	X-2	X-1	X-1	X-1
	樹脂粒子分散液(B)	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-1	Y-5	Y-81	Y-82
シエル	シリコン量	4	3	1	4	4	6	-	4
	シリコン種	片末端	片末端	片末端	両末端	片末端	片末端	-	未変性
物性	トナー粒子の 体積中位粒径D ₅₀ (μm)	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
	トナー粒子の CV値 (%)	25	25	23	25	24	27	24	25
評価	低温定着性 最低定着温度T1(°C)	90	95	95	90	95	85	105	105
	耐ホットオフセット性 オフセットしない最高温度T ₂ (°C)	170	160	155	175	170	170	140	140
	耐久性 スジムラ発生時間	12	14	12	10	10	10	8	6

10

20

30

40

【 0 1 6 0 】

以上、実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 2 の結果から、本発明によれば、低温定着性、耐ホットオフセット性及び耐久性に優れたトナーが得られることがわかる。

50