

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7286467号

(P7286467)

(45)発行日 令和5年6月5日(2023.6.5)

(24)登録日 令和5年5月26日(2023.5.26)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 G 9/087(2006.01)

G 0 3 G 9/087 3 3 1

G 0 3 G 9/097(2006.01)

G 0 3 G 9/097 3 6 5

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

G 0 3 G 9/087 3 2 5

C 0 8 G 63/91 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 8 4

G 0 3 G 9/09 (2006.01)

C 0 8 G 63/91

請求項の数 8 (全30頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-143864(P2019-143864)

(22)出願日 令和1年8月5日(2019.8.5)

(65)公開番号 特開2020-173419(P2020-173419
A)

(43)公開日 令和2年10月22日(2020.10.22)

審査請求日 令和4年7月7日(2022.7.7)

(31)優先権主張番号 特願2019-76416(P2019-76416)

(32)優先日 平成31年4月12日(2019.4.12)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者 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 野本 昌吾

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王

株式会社研究所内

審査官 中澤 俊彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸基を有する非晶性ポリエステル系樹脂(A)とアミン化合物との反応物を含む樹脂組成物(A-P)であって、

前記非晶性ポリエステル系樹脂(A)が、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物を含むアルコール成分、カルボン酸成分、及び水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する炭化水素ワックスとの重縮合物である、樹脂組成物。

【請求項2】

着色剤と、スチレン系化合物を含む重合性単量体の付加重合体と、樹脂組成物(A-P)と、を含有する、静電荷像現像用トナーであって、

前記樹脂組成物(A-P)が、酸基を有する非晶性ポリエステル系樹脂(A)とアミン化合物との反応物を含む樹脂組成物であり、

前記非晶性ポリエステル系樹脂(A)が、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物を含むアルコール成分、カルボン酸成分、及び水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する炭化水素ワックスとの重縮合物である、静電荷像現像用トナー。

【請求項3】

前記樹脂組成物(A-P)の含有率が、前記付加重合体100質量部に対して、1質量部以上40質量部以下である、請求項2に記載の静電荷像現像用トナー。

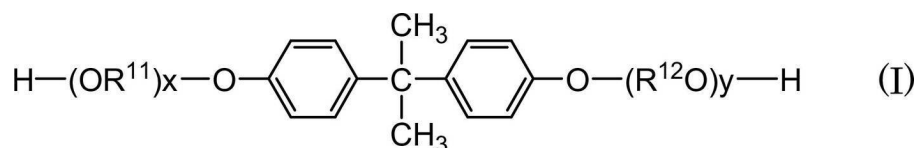
10

20

【請求項 4】

前記ビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物が、下記式 (I) で表される化合物である、請求項 2 又は 3 に記載の静電荷像現像用トナー。

【化 1】



〔式中、 OR^{11} 及び R^{12}O は、アルキレンオキシ基であり、 R^{11} 及び R^{12} 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 16 以下である。〕

10

【請求項 5】

前記アミン化合物が、炭素数 2 以上 5 以下のアルキレン基を有するポリアルキレンイミンである、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】

着色剤誘導体を更に含有する、請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】

前記着色剤誘導体が、銅フタロシアニン誘導体である、請求項 6 に記載の静電荷像現像用トナー。

20

【請求項 8】

工程 1：着色剤と、樹脂組成物 (A - P) と、スチレン系化合物を含む重合性単量体とを含む重合性単量体組成物を水系媒体中に分散する工程、及び

工程 2：前記重合性単量体組成物を水系媒体中で懸濁重合する工程、を含み、

前記樹脂組成物 (A - P) が、酸基を有する非晶性ポリエステル系樹脂 (A) とアミン化合物とを縮合させて得られる樹脂組成物であり、

前記非晶性ポリエステル系樹脂 (A) が、ビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物を含むアルコール成分、カルボン酸成分、及び水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する炭化水素ワックスとの重縮合物である、静電荷像現像用トナーの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられる樹脂組成物、当該樹脂組成物を含有する静電荷像現像用トナー、及び当該トナーの製造方法等に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真の分野において、環境負荷低減のため、トナーを熱で溶解して紙に定着する付着量を低減する、つまりトナーの低付着量化が求められている。低付着量化の課題としては、高い画像濃度が得られにくいことである。また、顔料分散が不十分であると高い着色力が得られない上に、顔料量を増量しても、更に凝集が起きやすくなり、その着色力には限界がある。そこで、トナーの着色力向上のため、顔料分散剤を用いることが知られている。

40

例えば、特許文献 1 には、中心金属が五配位構造又は六配位構造をとることのできる、金属フタロシアニン又は金属フタロシアニン誘導体と、前記金属フタロシアニン又は金属フタロシアニン誘導体の中心金属に配位可能な n - 電子供与性化合物と、を少なくとも含有することを特徴とする顔料分散剤が記載されている。当該顔料分散剤によれば、顔料を分散媒中で容易に微分散させることができると記載されている。

その他、特許文献 2 には、広範囲の樹脂との相溶性に優れ、かつ優れた顔料分散能を有

50

する微粒子粉末分散性化合物を提供するとして、特定構造のポリアリルアミン誘導体が記載されている。また、特許文献3には、顔料分散剤として、ポリアリルアミン誘導体が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2003-277643号公報

特開平9-169821号公報

特開2017-203143号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1に記載の分散剤は、トナー粒子中においてフタロシアニン系顔料を微分散できるとされているが、当該分散剤はフタロシアニン系以外の顔料（例えばキナクリドン系やナフトール系顔料）に対しては、顔料分散性が不十分であった。また、特許文献2、3においてもカーボンブラックやフタロシアニン系顔料をバインダー樹脂中で微分散できるとされている。しかし、分散剤の添加で得られたトナーが可塑化されるため、高温高湿下での保存性が悪化するという課題が生じる。

本発明は、優れた保存性、及び優れた顔料分散性を示す樹脂組成物、当該樹脂組成物を含有する静電荷像現像用トナー、及び当該トナーの製造方法等に関する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、トナーが、酸基を有する所定の非晶性ポリエステル系樹脂（A）とアミン化合物とを縮合させて得られる樹脂組成物（A-P）を含有することで、前述の保存性、及び顔料分散性の課題を解決し得ることを見出した。

【0006】

すなわち、本発明は、次の〔1〕～〔3〕の実施形態に関する。

〔1〕酸基を有する非晶性ポリエステル系樹脂（A）とアミン化合物とを縮合させて得られる樹脂組成物（A-P）であって、

前記非晶性ポリエステル系樹脂（A）が、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物を含むアルコール成分、カルボン酸成分、及び水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する炭化水素ワックスとの重縮合物である、樹脂組成物。

〔2〕着色剤と、スチレン系化合物を含む重合性単量体の付加重合体と、樹脂組成物（A-P）と、を含有する、静電荷像現像用トナーであって、

前記樹脂組成物（A-P）が、酸基を有する非晶性ポリエステル系樹脂（A）とアミン化合物とを縮合させて得られる樹脂組成物であり、

前記非晶性ポリエステル系樹脂（A）が、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物を含むアルコール成分、カルボン酸成分、及び水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する炭化水素ワックスとの重縮合物である、静電荷像現像用トナー。

〔3〕工程1：着色剤と、樹脂組成物（A-P）と、スチレン系化合物を含む重合性単量体とを含む重合性単量体組成物を水系媒体中に分散する工程、及び

工程2：前記重合性単量体組成物を水系媒体中で懸濁重合する工程、を含み、

前記樹脂組成物（A-P）が、酸基を有する非晶性ポリエステル系樹脂（A）とアミン化合物とを縮合させて得られる樹脂組成物であり、

前記非晶性ポリエステル系樹脂（A）が、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物を含むアルコール成分、カルボン酸成分、及び水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する炭化水素ワックスとの重縮合物である、静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明によれば、優れた保存性、及び優れた顔料分散性を示す樹脂組成物、当該樹脂組成物を含有する静電荷像現像用トナー、及び当該トナーの製造方法等を提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 8 】

〔 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「本発明のトナー」ともいう。）は、着色剤と、スチレン系化合物を含む重合性単量体の付加重合体（以下、単に「付加重合体（B）」ともいう）と、樹脂組成物（A - P）（以下、単に「樹脂組成物（A - P）」ともいう。）と、を含有する。

10

樹脂組成物（A - P）は、酸基を有する非晶性ポリエステル系樹脂（A）（以下、単に「樹脂（A）」ともいう。）とアミン化合物とを縮合させて得られる樹脂組成物である。

そして、非晶性ポリエステル系樹脂（A）が、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物を含むアルコール成分、カルボン酸成分、及び水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する炭化水素ワックスとの重縮合物である。

本発明のトナーによれば、優れた保存性、及び、トナー中での優れた顔料分散性が示される。

【 0 0 0 9 】

本発明の効果が得られる理由は定かではないが、次のように考えられる。

20

樹脂組成物（A - P）は、その構造中にアミン化合物に由来する部分を含んでおり、着色剤の分散剤として働くことで、着色剤が結着樹脂組成物中で微分散化されたと考えられる。更に水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する炭化水素ワックスを由来とする構成成分を有するため、着色剤との濡れ性が向上し、着色剤の再凝集が抑制されたと考えられる。また、樹脂組成物（A - P）によって、着色剤が分散されるため、分散剤の添加による可塑化が生じず、高い保存性が得られ、前述の高い分散性と両立できると考えられる。

【 0 0 1 0 】

本明細書における各種用語の定義等を以下に示す。

樹脂の結晶性は、軟化点と示差走査熱量計（DSC）による吸熱の最大ピーク温度との比、すなわち、「軟化点 / 吸熱の最大ピーク温度」で定義される結晶性指数によって表される。一般に、この結晶性指数が1.4を超えると樹脂は非晶性であり、0.6未満では結晶性が低く非晶性部分が多い。本発明において、「結晶性樹脂」とは、結晶性指数が0.6以上、好ましくは0.7以上、更に好ましくは0.9以上であり、そして、1.4以下、好ましくは1.2以下である樹脂をいい、「非晶性樹脂」とは、結晶性指数が1.4を超えるか、0.6未満の樹脂をいう。

30

上記の「吸熱の最大ピーク温度」とは、実施例に記載する測定方法の条件下で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のことを指す。

樹脂の結晶性は、原料モノマーの種類とその比率、及び製造条件（例えば、反応温度、反応時間、冷却速度）等により調整することができる。

40

「ポリエステル系樹脂」とは、実質的にその特性を損なわない程度に変性されたポリエステル樹脂を含んでいてもよい。変性されたポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂がウレタン結合で変性されたウレタン変性ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂がエポキシ結合で変性されたエポキシ変性ポリエステル樹脂、及びポリエステル成分と付加重合系樹脂成分を有する複合樹脂が挙げられる。

「ビスフェノールA」は、2,2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）プロパンを意味する。

「カルボン酸化合物」としては、例えば、カルボン酸、それらの無水物及び炭素数1以上3以下のアルキルエステルが挙げられる。

「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸又はメタクリル酸を示す。また、アルキル部

50

位について「(イソ)」とは、ノルマルアルキル又はイソアルキルを意味する。

「トナーの樹脂成分」とは、付加重合体(B)、樹脂組成物(A-P)、樹脂(C)を包含する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、着色剤と、付加重合体(B)と、樹脂組成物(A-P)とを含む。

本発明のトナーは、例えば、トナー粒子と外添剤とを含有する。

トナー粒子は、好ましくは、着色剤と、付加重合体(B)と、樹脂組成物(A-P)とを含む。

そして、トナー粒子は、例えば、着色剤誘導体、離型剤、荷電制御剤、その他添加剤を含んでいてもよい。

【0012】

<付加重合体(B)>

本発明のトナーは、スチレン系化合物を含む重合性単量体の付加重合体(B)を含む。

付加重合体(B)の重合性単量体は、好ましくはスチレン系化合物、及び(メタ)アクリル酸エステルを含む。

【0013】

スチレン系化合物としては、例えば、置換又は無置換のスチレンが挙げられる。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等が挙げられる。

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、*tert*-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等のスチレン類が挙げられる。これらの中でも、スチレンが好ましい。

スチレン系化合物の量は、重合性単量体中、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70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%以下である。

【0014】

(メタ)アクリル酸エステルは、好ましくは脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルである。

脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルの脂肪族炭化水素基の炭素数は、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上、更に好ましくは4以上であり、そして、好ましくは22以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは12以下、更に好ましくは8以下、更に好ましくは6以下である。

【0015】

脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルキニル基、アルケニル基が挙げられる。これらの中でも、アルキル基、アルケニル基が好ましく、アルキル基がより好ましい。なお、脂肪族炭化水素基は、分岐又は直鎖のいずれであってもよい。

(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸(イソ)プロピル、(メタ)アクリル酸(イソ)ブチル、(メタ)アクリル酸(イソ)ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(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)ステアリル、(メタ)アクリル酸(イソ)ベヘニルが挙げられる。これらの中でも、(メタ)アクリル酸ブチルが好ましい。

【0016】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルの量は、重合性単量体中、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10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45質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。

【0017】

他の重合性単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等の共役ジエン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル

10

20

30

40

50

、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル等の（メタ）アクリル酸アミノアルキルエステル類；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ビニリデンハロゲン化物；N - ビニルピロリドン等のN - ビニル化合物類が挙げられる。

【0018】

重合性単量体中、スチレン化合物及び（メタ）アクリル酸エステルとの合計量は、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%以上であり、そして、100質量%以下であり、更に好ましくは100質量%である。

付加重合体（B）は、後述の方法の付加重合によって得ることができる。

【0019】

＜樹脂組成物（A - P）＞

本発明の樹脂組成物（A - P）は、酸基を有する非晶性ポリエステル系樹脂（A）とアミン化合物とを縮合させて得られる樹脂組成物である。前述のとおり、樹脂組成物（A - P）中には、例えば、樹脂（A）とアミン化合物との反応物及びアミン化合物由来の副生成物、並びに未反応の樹脂（A）及び未反応の残存アミン化合物等が含まれる。そして、前記樹脂（A）とアミン化合物及びアミン化合物由来の副生成物との反応物が、樹脂組成物（A - P）中で着色剤の分散剤として働くものと考えられる。

【0020】

〔非晶性ポリエステル系樹脂（A）〕

非晶性ポリエステル系樹脂（A）は、酸基を有する。

酸基としては、例えば、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。これらの中でも、カルボキシ基が好ましい。

非晶性ポリエステル系樹脂（A）としては、例えば、非晶性ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂セグメント及びビニル系樹脂セグメントを有する非晶性複合樹脂が挙げられる。これらの中でも、好ましくは非晶性ポリエステル樹脂である。

非晶性ポリエステル樹脂は、アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物であるが、本発明の非晶性ポリエステル樹脂は、カルボン酸成分にモノカルボン酸を含む。本発明における以下非晶性ポリエステル樹脂に含まれるアルコール成分とカルボン酸成分について説明する。

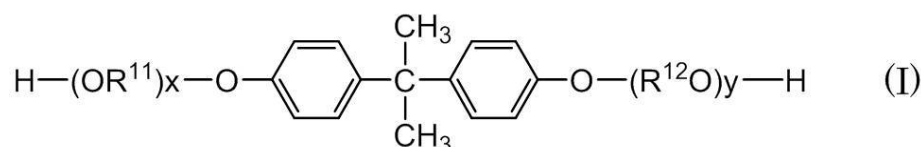
【0021】

（アルコール成分）

アルコール成分は、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（以下、「BPA - AO」ともいう。）及び炭素数2以上6以下の脂肪族ジオールからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有し、より好ましくはBPA - AOを含有する。BPA - AOとしては、好ましくは、式（I）：

【0022】

【化1】



〔式中、OR¹¹及びR¹²Oは、アルキレンオキシ基であり、R¹¹及びR¹²はそれぞれ独立に、炭素数1以上4以下のアルキレン基（好ましくは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であって、それぞれ独立に正の数であり、x及びyの和の平均値は、好ましくは1以上、より好ましくは1.5以上であり、そして、好ましくは16以下、より好ましくは8以下、更に好ましくは4以下である。〕で表されるBPA - AOが挙げられる。

BPA - AOは、好ましくはビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物（以下、「BPA - PO」ともいう。）、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物（以下、「B

10

20

30

40

50

「P A - E O」ともいう。）、より好ましくはB P A - P Oである。これらのB P A - A Oは、1種又は2種以上を用いてもよい。

B P A - A Oの量は、アルコール成分中、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上、更に好ましくは98モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、更に好ましくは100モル%である。

【0023】

アルコール成分は、B P A - A O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、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。

【0024】

直鎖又は分岐の脂肪族ジオールの炭素数は、好ましくは2以上であり、そして、好ましくは18以下、より好ましくは14以下、更に好ましくは10以下、更に好ましくは6以下である。

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、1,2-プロパンジオール、1,3-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、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ペンタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール、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。

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、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シド（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、ソルビタンが挙げられる。

なお、得られるポリエステルの分子量や軟化点を調整する観点から、アルコール成分は、1価のアルコールを含んでいてもよい。

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。

【0025】

（カルボン酸成分）

カルボン酸成分としては、例えば、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。

【0026】

ジ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、脂肪族ジカルボン酸化合物、及び脂環式ジカルボン酸化合物が挙げられる。

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3以上であり、そして、好ましくは30以下、より好ましくは20以下である。

芳香族ジカルボン酸としては、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、テレフタル酸が好ましく、テレフタル酸がより好ましい。

脂肪族ジカルボン酸としては、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、ペンタン二酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、アゼライン酸、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挙げられる。脂肪族炭化水素基の炭素数は、好ましくは8以上、より好ましくは9以上であり、そして、好ましくは16以下、より好ましくは14以下である。脂肪族炭化水素基は、直鎖及び分岐鎖のいずれであってもよく、飽和脂肪族炭化水素基及び不飽和脂肪族炭化水素基のいずれであってもよい。炭素数1以上20以下の脂肪族炭化

10

20

30

40

50

水素基で置換されたコハク酸としては、例えば、オクテニルコハク酸、ノネニルコハク酸、デセニルコハク酸、ウンデセニルコハク酸、ドデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、トリデセニルコハク酸、テトラデセニルコハク酸、テトラプロベニルコハク酸が挙げられる。

【0027】

これらのジカルボン酸化合物の中でも、芳香族ジカルボン酸が好ましく、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50モル%以上、より好ましくは60モル%以上、更に好ましくは65モル%以上、更に好ましくは70モル%以上、更に好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上であり、そして、100モル%以下である。

10

【0028】

3価以上の多価カルボン酸化合物としては、例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸が挙げられる。これらの中でも、トリメリット酸又はその無水物を含むことが好ましい。

3価以上の多価カルボン酸の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは10モル%以下、より好ましくは5モル%以下、更に好ましくは1モル%以下であり、そして、0モル%以上である。

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。

【0029】

20

アルコール成分のヒドロキシ基(OH基)に対するカルボン酸成分のカルボキシ基(COOH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、更に好ましくは1.0以下である。

【0030】

(水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する炭化水素ワックス)

本発明における非晶性ポリエステル系樹脂(A)はアルコール成分、カルボン酸成分の他に、水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する炭化水素ワックスを縮合して得られるものである。

30

本発明における水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する炭化水素ワックスは、好ましくはカルボキシ基に基づく酸価と比較して、水酸基に基づく水酸基価が同等又は高いワックスであり、より好ましくはカルボキシ基に基づく酸価と比較して、水酸基に基づく水酸基価が高いワックスであり、更に好ましくは水酸基のみを有するワックスである。

【0031】

水酸基を有する炭化水素ワックスとしては、例えば、パラフィンワックス、フィッシュートロプシュワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス等の炭化水素ワックスを酸化処理により変性させて得られるものが挙げられる。酸化処理の方法としては、例えば、特開昭62-79267号公報、特開2010-197979号公報記載の方法等が挙げられる。

40

一例としては、炭化水素ワックスをホウ酸の存在下で、酸素を含有するガスにより液相酸化する方法が挙げられる。水酸基を有する炭化水素ワックスの市販品としては、「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)、「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)等が挙げられる。

【0032】

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。

酸変性炭化水素ワックスは、例えば、パラフィンワックス、フィッシュートロプシュワ

50

ックス等の炭化水素ワックスに、酸変性により、カルボキシ基を導入することで得られる。酸変性の方法としては、例えば、特開 2 0 0 6 - 3 2 8 3 8 8 号公報、特開 2 0 0 7 - 8 4 7 8 7 号公報に記載の方法が挙げられる。

一例としては、原料の炭化水素ワックスの溶融物に、反応開始剤として、ジクミルパーオキシド等の有機過酸化物と、不飽和結合を有するカルボン酸化合物を添加して反応させることで、カルボキシ基を導入することができる。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 1 1 0 5 A」（三井化学株式会社製）が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

前記水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する炭化水素ワックスの数平均分子量は、好ましくは 4 0 0 以上、より好ましくは 5 0 0 以上であり、そして、好ましくは 2 , 0 0 0 以下、より好ましくは 1 , 5 0 0 以下である。

10

前記水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する炭化水素ワックスの融点としては、好ましくは 6 0 以上、より好ましくは 7 0 以上であり、そして、好ましくは 1 0 0 以下、より好ましくは 9 0 以下である。

前記水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する炭化水素ワックスが、水酸基を有する炭化水素ワックスである場合、その水酸基価は、好ましくは 3 0 m g K O H / g 以上、より好ましくは 5 0 m g K O H / g 以上であり、そして、好ましくは 3 0 0 m g K O H / g 以下、より好ましくは 2 0 0 m g K O H / g 以下である。

前記水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する炭化水素ワックスが、カルボキシ基を有する炭化水素ワックスである場合、その酸価は、好ましくは 3 0 m g K O H / g 以上、より好ましくは 5 0 m g K O H / g 以上であり、そして、好ましくは 3 0 0 m g K O H / g 以下、より好ましくは 2 0 0 m g K O H / g 以下である。

20

前記水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する炭化水素ワックスの量は、アルコール成分及びカルボン酸成分から得られるポリエステル理論出来高を 1 0 0 質量部とした場合、好ましくは 1 質量部以上、より好ましくは 2 質量部以上であり、そして、好ましくは 1 0 質量部以下、より好ましくは 5 質量部以下である。

なお、前記アルコール成分及びカルボン酸成分から得られるポリエステルの理論出来高とは、縮重合反応の反応率を 1 0 0 % とした場合に、得られるポリエステルの質量のことであり、アルコール成分及びカルボン酸成分の合計量から縮重合反応によって排出される理論反応水量を減じた質量である。

30

【 0 0 3 4 】

（樹脂（A）の物性）

樹脂（A）の軟化点は、トナーの保存性をより向上させる観点から、好ましくは 8 0 以上、より好ましくは 9 0 以上、更に好ましくは 9 5 以上であり、そして、トナーの低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは 1 3 0 以下、より好ましくは 1 2 0 以下、更に好ましくは 1 1 0 以下である。

【 0 0 3 5 】

樹脂（A）のガラス転移温度は、トナーの保存性をより向上させる観点から、好ましくは 4 0 以上、より好ましくは 5 0 以上、更に好ましくは 5 3 以上であり、そして、トナーの低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは 9 0 以下、より好ましくは 8 0 以下、更に好ましくは 7 0 以下、更に好ましくは 6 0 以下である。

40

【 0 0 3 6 】

樹脂（A）の酸価は、保存性、及び顔料分散性に優れる樹脂組成物（A - P）を得やすくする観点、並びに着色剤との相互作用の観点から、好ましくは 0 . 5 m g K O H / g 以上、より好ましくは 1 m g K O H / g 以上、更に好ましくは 5 m g K O H / g 以上であり、そして、好ましくは 3 0 m g K O H / g 以下、より好ましくは 2 0 m g K O H / g 以下、更に好ましくは 1 3 m g K O H / g 以下である。

【 0 0 3 7 】

樹脂（A）の水酸基価は、好ましくは 2 m g K O H / g 以上、より好ましくは 1 0 m g

50

KOH / g 以上、更に好ましくは 30 mg KOH / g 以上であり、そして、好ましくは 70 mg KOH / g 以下、より好ましくは 60 mg KOH / g 以下、更に好ましくは 50 mg KOH / g 以下である。

【0038】

樹脂(A)の数平均分子量は、好ましくは1,000以上、より好ましくは1,500以上、更に好ましくは1,800以上であり、そして、好ましくは30,000以下、より好ましくは8,000以下、更に好ましくは4,000以下である。

【0039】

樹脂(A)の重量平均分子量は、好ましくは2,000以上、より好ましくは3,000以上、更に好ましくは4,000以上であり、そして、好ましくは100,000以下、より好ましくは50,000以下、更に好ましくは10,000以下である。

10

【0040】

樹脂(A)の軟化点、ガラス転移温度、酸価、水酸基価、数平均分子量、及び重量平均分子量は、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。それらの値は、後述の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物性の値がそれぞれ前記範囲内であることが好ましい。

【0041】

樹脂(A)の水蒸気吸着量は、顔料分散性の観点から、好ましくは $1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、より好ましくは $2.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、更に好ましくは $3.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上であり、そして、好ましくは $7.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下、より好ましくは $6.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下、更に好ましくは $5.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下である。

20

なお、上記水蒸気吸着量は、実施例に記載の方法により測定される。

樹脂(A)の水蒸気吸着量は、樹脂(A)の水に対する親和性の程度を示し、樹脂(A)の水蒸気吸着量が上記範囲内であると、顔料分散性がより向上するので好ましい。

【0042】

(樹脂(A)の製造方法)

樹脂(A)は、例えば、アルコール成分及びカルボン酸成分による重縮合反応を行う工程aを含む方法により製造してもよい。

工程aにおいて、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、チタニウムジイソプロポキシビス(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とカルボン酸成分との総量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とカルボン酸成分との総量100質量部に対し0.01質量部以上0.7質量部以下用いて重縮合してもよい。

30

また、重縮合反応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0.001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、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260 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。

40

【0043】

〔アミン化合物〕

アミン化合物は、好ましくはアミノ基(-NH₂、-NHR、-NRR')を有する化合物である。ここで、R、R'は炭素数1以上5以下の炭化水素基を表す。アミン化合物は、樹脂(A)の酸基と縮合反応して、樹脂(A)の分子骨格中に取り込まれる化合物である。

アミン化合物は、アミノ基以外の官能基を含んでもよい。該官能基としては、例えば、ヒドロキシ基、ホルミル基、アセタール基、オキシム基、チオール基が挙げられる。

50

アミン化合物の量は、保存性、及び顔料分散性をより向上させる観点から、樹脂（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは０．０５質量部以上、より好ましくは０．１質量部以上、更に好ましくは０．５質量部以上であり、そして、好ましくは２０質量部以下、より好ましくは１０質量部以下、更に好ましくは５質量部以下、更に好ましくは３質量部以下である。

【００４４】

アミン化合物としては、例えば、ポリアルキレンイミン、ポリアリルアミン、（ポリ）エチレンポリアミン、アルカノールアミン、アルキルアミンが挙げられる。

これらの中でも、顔料分散性の観点から、ポリアルキレンイミンが好ましい。

【００４５】

（ポリアルキレンイミン）

ポリアルキレンイミンは、好ましくは炭素数が２以上５以下のアルキレン基を有するポリアルキレンイミンである。

ポリアルキレンイミンは、好ましくはアルキレン基の炭素数が２以上４以下のポリアルキレンイミン、より好ましくはポリエチレンイミン又はポリプロピレンイミン、更に好ましくはポリエチレンイミンである。これらは、１種又は２種以上を用いてもよい。

【００４６】

ポリアルキレンイミンの数平均分子量は、好ましくは１５０以上、より好ましくは５００以上、更に好ましくは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以下である。

該分子量の値は、実施例に記載の方法により求められる。

【００４７】

（ポリアリルアミン）

ポリアリルアミンとしては、アリルアミン、ジメチルアリルアミン等のアリル化合物の単独重合体又は共重合体などのアミノ基を側鎖に有するポリマーが挙げられる。

ポリアリルアミンの重量平均分子量は、好ましくは８００以上、より好ましくは１，０００以上、更に好ましくは１，５００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以下である。

【００４８】

（ポリエチレンポリアミン）

（ポリ）エチレンポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等が挙げられる。これらの中でも、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンが好ましい。

【００４９】

（アルカノールアミン）

アルカノールアミンとしては、好ましくは炭素数２以上９以下のアルカノールアミンである。アルカノールアミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モノブタノールアミン等の１級アルカノールアミン；Ｎ－メチルエタノールアミン、Ｎ－メチルプロパノールアミン等のモノアルカノール２級アミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のジアルカノール２級アミンなどの２級アルカノールアミン；Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルプロパノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン等のモノアルカノール３級アミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン等のジアルカノール３級アミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のトリアルカノール３級アミンなどの３級アルカノールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素数２以上９以下の３級アルカノールアミンが好ましく、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミンがより好ましい。

【００５０】

（アルキルアミン）

アルキルアミンとしては、好ましくは炭素数 1 以上 6 以下のアルキルアミンである。アルキルアミンとしては、例えば、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン等の 1 級アミン；ジエチルアミン、ジブロピルアミン等の 2 級アミンが挙げられる。

【0051】

本発明の樹脂組成物（A - P）は、前述のとおり、酸基を有する非晶性ポリエステル系樹脂（A）とアミン化合物とを縮合させて得られる。

樹脂組成物（A - P）の製造方法は、例えば、

工程 A：酸基を有する非晶性ポリエステル系樹脂（A）とアミン化合物とを縮合させて樹脂組成物（A - P）を得る工程、
を含む。

10

【0052】

工程 A における縮合時の温度は、好ましくは 50 以上、より好ましくは 100 以上、更に好ましくは 130 以上であり、そして、好ましくは 235 以下、より好ましくは 200 以下、更に好ましくは 170 以下である。

工程 A における樹脂（A）とアミン化合物との縮合は、加圧下又は減圧下で行ってもよいが、反応容易性の観点から、常圧で行うことが好ましい。

また、縮合時間は、反応温度等により適宜変更すればよいが、好ましくは 10 分以上、より好ましくは 30 分以上、更に好ましくは 1 時間以上であり、そして、好ましくは 24 時間以下、より好ましくは 12 時間以下、更に好ましくは 6 時間以下である。

【0053】

20

工程 A でのアミン化合物の配合量は、保存性、及び顔料分散性を向上させる観点から、上述のように、樹脂（A）100 質量部に対して、好ましくは 0.05 質量部以上、より好ましくは 0.1 質量部以上、更に好ましくは 0.5 質量部以上であり、そして、好ましくは 10 質量部以下、より好ましくは 5 質量部以下、更に好ましくは 3 質量部以下である。

【0054】

（樹脂組成物（A - P）の物性）

樹脂組成物（A - P）の軟化点は、トナーの保存性をより向上させる観点から、好ましくは 85 以上、より好ましくは 95 以上、更に好ましくは 100 以上であり、そして、トナーの低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは 135 以下、より好ましくは 125 以下、更に好ましくは 115 以下である。

30

【0055】

樹脂組成物（A - P）のガラス転移温度は、トナーの保存性をより向上させる観点から、好ましくは 40 以上、より好ましくは 50 以上、更に好ましくは 53 以上であり、そして、トナーの低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは 90 以下、より好ましくは 80 以下、更に好ましくは 70 以下、更に好ましくは 65 以下である。

【0056】

樹脂組成物（A - P）の酸価は、保存性、及び顔料分散性に優れる樹脂組成物（A - P）を得やすくする観点、並びに着色剤との相互作用の観点から、好ましくは 0.5 mg KOH / g 以上、より好ましくは 1 mg KOH / g 以上、更に好ましくは 5 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 20 mg KOH / g 以下、更に好ましくは 15 mg KOH / g 以下、更に好ましくは 10 mg KOH / g 以下である。

40

【0057】

樹脂組成物（A - P）の水酸基価は、好ましくは 2 mg KOH / g 以上、より好ましくは 10 mg KOH / g 以上、更に好ましくは 30 mg KOH / g 以上であり、そして、好ましくは 70 mg KOH / g 以下、より好ましくは 60 mg KOH / g 以下、更に好ましくは 50 mg KOH / g 以下である。

【0058】

樹脂組成物（A - P）の水蒸気吸着量は、顔料分散性の観点から、好ましくは 1.0 cm³ / g 以上、より好ましくは 2.0 cm³ / g 以上、更に好ましくは 3.0 cm³ / g 以上

50

上であり、そして、好ましくは $7.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下、より好ましくは $6.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下、更に好ましくは $5.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下である。

なお、上記水蒸気吸着量は、実施例に記載の方法により測定される。

樹脂組成物 (A - P) の水蒸気吸着量は、樹脂組成物 (A - P) の水に対する親和性の程度を示し、樹脂組成物 (A - P) の水蒸気吸着量が上記範囲内であると、顔料分散性がより向上するので好ましい。

【0059】

本発明のトナー中、樹脂組成物 (A - P) の含有量は、優れた保存性、及び優れた顔料分散性を示すトナーを得る観点から、付加重合体 (B) 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上であり、より好ましくは 3 質量部以上、更に好ましくは 5 質量部以上であり、そして、好ましくは 40 質量部以下、より好ましくは 30 質量部以下、更に好ましくは 20 質量部以下、更に好ましくは 10 質量部以下である。

10

【0060】

< 結晶性ポリエステル系樹脂 (C) >

本発明のトナーにおいて、低温定着性をより向上させる観点から、結晶性ポリエステル系樹脂 (C) (以下、単に「樹脂 (C)」ともいう) を含有してもよい。

結晶性ポリエステル系樹脂 (C) は、好ましくは酸基を有する結晶性ポリエステル系樹脂である。

結晶性ポリエステル系樹脂 (C) としては、後述する結晶性ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂セグメント及びビニル系樹脂セグメントを有する結晶性複合樹脂が好ましい。これらの中でも、結晶性ポリエステルが好ましい。

20

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

以下、結晶性ポリエステル樹脂のアルコール成分とカルボン酸成分について説明する。

【0061】

アルコール成分は、好ましくは、 C_2 - 脂肪族ジオールを含む。

C_2 - 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_2 - 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、エチレングリコール、1,4 - ブタンジオール、1,6 - ヘキサジオール、1,10 - デカンジオール、1,12 - ドデカンジオールが好ましく、1,6 - ヘキサジオールがより好ましい。

30

【0062】

C_2 - 脂肪族ジオールの量は、アルコール成分中、好ましくは 80 モル%以上、より好ましくは 85 モル%以上、更に好ましくは 90 モル%以上、更に好ましくは 95 モル%以上であり、そして、100 モル%以下であり、更に好ましくは 100 モル%である。

40

【0063】

アルコール成分は、 C_2 - 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もよい。他のアルコール成分としては、例えば、 C_3 - 脂肪族ジオール以外の脂肪族ジオール、芳香族ジオール、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。

【0064】

カルボン酸成分は、好ましくは脂肪族ジカルボン酸である。脂肪族ジカルボン酸としては、直鎖脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

脂肪族ジカルボン酸の炭素数は、好ましくは 2 以上、より好ましくは 4 以上であり、そして、好ましくは 14 以下、より好ましくは 10 以下、更に好ましくは 8 以下である。

50

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、フマル酸、マレイン酸、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、アゼライン酸、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、フマル酸が好ましい。

【0065】

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

【0066】

カルボン酸成分は、脂肪族ジカルボン酸の他、芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、3価以上の多価カルボン酸を含有していてもよい。

10

芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、3価以上の多価カルボン酸の例は、先に例示したものと同様である。

なお、結晶性ポリエステル樹脂の分子量や軟化点を調整する観点から、カルボン酸成分には、1価のカルボン酸が、適宜含有されていてもよい。これらは、1種又は2種以上を用いてもよい。

【0067】

アルコール成分のヒドロキシ基(OH基)に対するカルボン酸成分のカルボキシ基(COOH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

【0068】

(樹脂(C)の物性)

樹脂(C)の軟化点は、トナーの保存性をより向上させる観点から、好ましくは60以上、より好ましくは70以上、更に好ましくは80以上であり、そして、トナーの低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは130以下、より好ましくは120以下、更に好ましくは115以下である。

【0069】

樹脂(C)の融点は、トナーの保存性をより向上させる観点から、好ましくは70以上、より好ましくは80以上、更に好ましくは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130以下、更に好ましくは120以下である。

30

【0070】

樹脂(C)の酸価は、好ましくは2mg KOH/g以上、より好ましくは5mg KOH/g以上、更に好ましくは10mg 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30mg KOH/g以下、更に好ましくは20mg KOH/g以下である。

【0071】

樹脂(C)の水酸基価は、好ましくは2mg KOH/g以上、より好ましくは10mg KOH/g以上、更に好ましくは30mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは60mg KOH/g以下、より好ましくは50mg KOH/g以下、更に好ましくは45mg KOH/g以下である。

40

【0072】

樹脂(C)の数平均分子量は、好ましくは1,000以上、より好ましくは1,500以上、更に好ましくは1,800以上であり、そして、好ましくは50,000以下、より好ましくは10,000以下、更に好ましくは8,000以下である。

【0073】

樹脂(C)の重量平均分子量は、好ましくは2,000以上、より好ましくは3,000以上、更に好ましくは4,000以上であり、そして、好ましくは100,000以下、より好ましくは80,000以下、更に好ましくは50,000以下である。

【0074】

50

樹脂（Ｃ）の軟化点、融点、酸価、水酸基価、数平均分子量、及び重量平均分子量は、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。それらの値は、後述の実施例に記載の方法により求められる。なお、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。

【００７５】

樹脂（Ｃ）は、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合させることで得られる。重縮合の条件は、上述の樹脂（Ａ）で例示した条件と同様である。

【００７６】

本発明のトナー中、樹脂（Ｃ）の含有量は、優れた保存性、及び優れた低温定着性を示すトナーを得る観点から、付加重合体（Ｂ）１００質量部に対して、好ましくは０．３質量部以上、より好ましくは０．５質量部以上、更に好ましくは１質量部以上であり、そして、好ましくは２０質量部以下、より好ましくは１０質量部以下、更に好ましくは５質量部以下、更に好ましくは３質量部以下である。

10

【００７７】

樹脂組成物（Ａ－Ｐ）と樹脂（Ｃ）との比〔（Ａ－Ｐ）／（Ｃ）〕は、好ましくは３０／７０以上、より好ましくは５０／５０以上、更に好ましくは６０／４０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。

【００７８】

20

付加重合体（Ｂ）、樹脂組成物（Ａ－Ｐ）、樹脂（Ｃ）との合計含有量は、トナーの樹脂成分中、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、そして、１００質量％以下である。

【００７９】

< 着色剤 >

着色剤は、顔料又は染料のいずれであってもよい。

顔料としては、例えば、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、縮合多環顔料、レーキ顔料が挙げられる。

アゾ顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３等の不溶性アゾ顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：１等の溶性アゾ顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４４等の縮合アゾ顔料が挙げられる。

30

フタロシアニン顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３等の銅フタロシアニン顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン５８等のポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料が挙げられる。

縮合多環顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７７等のアントラキノン系顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２３等のペリレン系顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ４３等のペリノン系顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２等のキナクリドン系顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２６９等のナフトール系顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット２３等のジオキサジン系顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３９、１８５等のイソインドリノン系顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ６６等のイソインドリン系顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３８等のキノフタロン系顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５０等のニッケルアゾ錯体系顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド８８等のインジゴ系顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン８等の金属錯体顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２５４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２５５、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ７１等のジケトピロロピロール系顔料が挙げられる。

40

レーキ顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５７：１が挙げられる。

これらの中では、フタロシアニン顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ナフトール系顔料、レーキ顔料が好ましく、フタロシアニン顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料がより好ましい。

なお、本発明のトナーにおいては、フタロシアニン系顔料のみならず、従来、顔料分散

50

性が不十分であった顔料である、キナクリドン系顔料やナフトール系顔料に対しても良好な顔料分散性が得られている。

【 0 0 8 0 】

染料としては、例えば、アジン系染料、アントラキノン系染料、ペリノン系染料、ローダミン染料が挙げられる。染料として、より具体的に、例えば、C・I・ソルベントブラック5、C・I・ソルベントブラック7、スピリットブラックSB、トルイジンブルー、C・I・ソルベントブルー11、C・I・ソルベントブルー12、C・I・ソルベントブルー35、C・I・ソルベントブルー59、C・I・ソルベントブルー74、1-アミノアントラキノン、2-アミノアントラキノン、ヒドロキシエチルアミノアントラキノン、C・I・ソルベントバイオレット47、ソルベントオレンジ60、ソルベントオレンジ78、ソルベントオレンジ90、ソルベントバイオレット29、ソルベントレッド135、ソルベントレッド162、ソルベントレッド179、ローダミン-Bベースが挙げられる

着色剤の色相は特に限定されず、イエロー、マゼンタ、シアン、ブルー、レッド、オレンジ、グリーン等の有彩色顔料をいずれも用いることができる。これらは、1種又は2種以上を用いてもよい。

【 0 0 8 1 】

着色剤の含有量は、トナーの画像濃度を向上させる観点から、トナーの樹脂成分全量100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40質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。

【 0 0 8 2 】

< 着色剤誘導体 >

着色剤誘導体は、例えば、酸性基又は塩基性基が導入された着色剤又はその塩が挙げられる。

着色剤誘導体は、スルホ基が導入された着色剤又はその塩が好ましい。

着色剤として、C・I・ピグメントブルー15：3を用いた場合の着色剤誘導体としては、スルホ基が導入された銅フタロシアニン化合物又はその塩が好ましい。

塩としては、例えば、ハロゲン化物塩、アミン塩、4級アンモニウム塩が挙げられる。

着色剤誘導体としては、銅フタロシアニン誘導体が好ましく、銅フタロシアニンのスルホン化物又はその塩がより好ましい。

着色剤誘導体の市販品としては、例えば、「SOLSPERSE」シリーズの「5000S」、「22000」（以上、日本ルブリゾール株式会社製）などが挙げられる。

【 0 0 8 3 】

着色剤誘導体の含有量は、トナーの画像濃度を向上させる観点から、着色剤100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上、更に好ましくは2質量部以上であり、そして、好ましくは15質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。

【 0 0 8 4 】

< 離型剤 >

本発明のトナーは、離型剤を含有してもよい。

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、サゾール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130 以下、より好ましくは110 以下、更に好ましくは90 以下である。

【 0 0 8 5 】

離型剤の含有量は、トナーの樹脂成分全量 100 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 5 質量部以上、更に好ましくは 8 質量部以上であり、そして、好ましくは 30 質量部以下、より好ましくは 20 質量部以下、更に好ましくは 15 質量部以下である。

【0086】

< 荷電制御剤 >

本発明のトナーは、荷電制御剤を含有してもよい。荷電制御剤は、正帯電性荷電制御剤及び負帯電性荷電制御剤のいずれを含有していてもよい。

正帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、例えば「ニグロシンベース EX」、「オイルブラック BS」、「オイルブラック SO」、「ボントロン（登録商標）N-01」、「ボントロン（登録商標）N-04」、「ボントロン（登録商標）N-07」、「ボントロン（登録商標）N-09」、「ボントロン（登録商標）N-11」（以上、オリエント化学工業株式会社製）等；3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩化合物、例えば「ボントロン（登録商標）P-51」（オリエント化学工業株式会社製）、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、「COPYCHARGE PX VP435」（クラリアント社製）等；ポリアミン樹脂、例えば「AFP-B」（オリエント化学工業株式会社製）等；イミダゾール誘導体、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」（以上、四国化成工業株式会社製）等；スチレン-アクリル系樹脂、例えば「FCA-701PT」（藤倉化成株式会社製）等が挙げられる。

【0087】

負帯電性荷電制御剤としては、含金属アゾ染料、例えば「バリファスト（登録商標）ブラック3804」、「ボントロン（登録商標）S-31」、「ボントロン（登録商標）S-32」、「ボントロン（登録商標）S-34」、「ボントロン（登録商標）S-36」（以上、オリエント化学工業株式会社製）、「アイゼンスピロンブラックTRH」、「T-77」（保土谷化学工業株式会社製）等；ベンジル酸化合物の金属化合物、例えば、「LR-147」、「LR-297」（以上、日本カーリット株式会社製）等；サリチル酸化合物の金属化合物、例えば、「ボントロン（登録商標）E-81」、「ボントロン（登録商標）E-84」、「ボントロン（登録商標）E-88」、「ボントロンE-304」（以上、オリエント化学工業株式会社製）、「TN-105」（保土谷化学工業株式会社製）等；銅フタロシアニン染料；4級アンモニウム塩、例えば「COPYCHARGE PX VP434」（クラリアント社製）、ニトロイミダゾール誘導体等；有機金属化合物等が挙げられる。これらの荷電制御剤は、1種又は2種以上を用いてもよい。

【0088】

荷電制御剤の含有量は、トナーの樹脂成分全量 100 質量部に対して、好ましくは 0.01 質量部以上、より好ましくは 0.2 質量部以上、更に好ましくは 0.5 質量部以上であり、そして、好ましくは 10 質量部以下、より好ましくは 5 質量部以下、更に好ましくは 3 質量部以下、更に好ましくは 2 質量部以下である。

【0089】

< その他添加剤 >

トナー粒子は、その他添加剤として、更に、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適宜含有してもよい。

【0090】

トナー粒子の含有量は、トナー中、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、好ましくは 99.5 質量%以下である。

【0091】

トナー粒子の体積中位粒径 (D_{50}) は、好ましくは 2 μm 以上、より好ましくは 3 μm 以上、更に好ましくは 4 μm 以上であり、そして、好ましくは 20 μm 以下、より好ましくは 15 μm 以下、更に好ましくは 10 μm 以下である。なお、本明細書において、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%になる粒径を意味する。

【0092】

<外添剤>

本発明のトナーには、流動性を向上させるために、更に外添剤を含有させてもよい。外添剤はトナー粒子の表面を処理することによって、含有させることができる。外添剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化スズ、酸化亜鉛等の無機材料の微粒子や、メラミン系樹脂微粒子、ポリテトラフルオロエチレン樹脂微粒子等の樹脂粒子等の有機微粒子が挙げられる。これらは、1種又は2種以上を用いてもよい。これらの外添剤の中では、シリカが好ましく、疎水化処理剤で処理された疎水性シリカがより好ましい。

10

【0093】

疎水化処理剤としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）、ジメチルジクロロシラン（DMDS）、シリコンオイル、オクチルトリエトキシシラン（OTES）、メチルトリエトキシシランが挙げられる。これらの中でもヘキサメチルジシラザンが好ましい。

【0094】

外添剤を用いて、トナー粒子の表面処理を行う場合、該外添剤の含有量は、トナーの帯電性や流動性の観点から、トナー粒子100質量部に対して、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.08質量部以上、更に好ましくは0.1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3質量部以下、更に好ましくは2質量部以下である。

20

【0095】

〔トナーの製造方法〕

本発明のトナーは、熔融混練法、乳化転相法、懸濁重合法、乳化凝集法等の公知のいずれの方法により得られたトナーであってもよいが、生産性や着色剤の分散性の観点から、懸濁重合法により得られた懸濁重合トナーが好ましい。

【0096】

懸濁重合トナーである場合、トナーの製造方法は、例えば

工程1：着色剤と、樹脂組成物（A-P）と、スチレン系化合物を含む重合性単量体とを含む重合性単量体組成物を水系媒体中に分散する工程、及び

30

工程2：前記重合性単量体組成物を水系媒体中で懸濁重合する工程、を含む。

そして、樹脂組成物（A-P）が、酸基を有する非晶性ポリエステル系樹脂（A）とアミン化合物とを縮合させて得られる樹脂組成物である。

更に、樹脂（A）が、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物を含むアルコール成分と、モノカルボン酸化合物を含むカルボン酸成分との重縮合物である。

【0097】

<工程1>

工程1では、例えば、以下の重合性単量体組成物を水系媒体中に分散する。

40

【0098】

〔重合性単量体組成物〕

重合性単量体組成物は、着色剤と、樹脂組成物（A-P）と、スチレン系化合物を含む重合性単量体とを含む。

重合性単量体組成物は、例えば、重合開始剤、荷電制御剤、離型剤、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を含んでいてもよい。また、樹脂（C）を含んでいてもよい。

【0099】

重合性単量体の含有量は、重合性単量体組成物中、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは75質量%以上、更に好ましくは80質量%以

50

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%以下である。

【0100】

重合性単量体組成物中、着色剤の含有量は、重合性単量体 100 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 40 質量部以下、より好ましくは 20 質量部以下、更に好ましくは 10 質量部以下である。

【0101】

重合性単量体組成物中、樹脂組成物 (A - P) は、重合性単量体 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上であり、より好ましくは 3 質量部以上、更に好ましくは 5 質量部以上であり、そして、好ましくは 40 質量部以下、より好ましくは 30 質量部以下、更に好ましくは 20 質量部以下、更に好ましくは 10 質量部以下である。

10

【0102】

樹脂 (C) を含む場合、重合性単量体組成物中、樹脂 (C) は、重合性単量体 100 質量部に対して、好ましくは 0.3 質量部以上であり、より好ましくは 0.5 質量部以上、更に好ましくは 1 質量部以上であり、そして、好ましくは 20 質量部以下、より好ましくは 10 質量部以下、更に好ましくは 5 質量部以下、更に好ましくは 3 質量部以下である。

【0103】

〔水系媒体〕

水系媒体としては、水を主成分とするものが好ましい。

水系媒体中の水の含有量は、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 98 質量%以上であり、そして、100 質量%以下であり、更に好ましくは 100 質量%である。水としては、脱イオン水又は蒸留水が好ましい。

20

水系媒体に含まれる水以外の成分としては、例えば、炭素数 1 以上 5 以下のアルキルアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等の炭素数 3 以上 5 以下のジアルキルケトン；テトラヒドロフラン等の環状エーテル等の水に溶解する有機溶媒が挙げられる。

【0104】

〔重合開始剤〕

重合開始剤としては、例えば、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 等のアゾ系化合物、ジブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等の過酸化物が挙げられる。

30

重合開始剤の含有量は、重合性単量体 100 質量部に対して、好ましくは 2 質量部以上、より好ましくは 3 質量部以上であり、そして、好ましくは 10 質量部以下、より好ましくは 6 質量部以下である。

【0105】

工程 1 において、重合性組成物の分散方法は特に限定されないが、好ましくは、下記工程 1 - 1 及び工程 1 - 2 を含む工程である。

工程 1 - 1：着色剤と、樹脂組成物 (A - P) と、スチレン系化合物を含む重合性単量体とを含むを混合し、重合性単量体組成物を得る工程

工程 1 - 2：前記重合性単量体組成物を、水系媒体中に投入して、懸濁液を得る工程

40

【0106】

〔工程 1 - 1〕

工程 1 - 1 において、重合性単量体組成物は、各成分を加熱して混合する。

ここで、荷電制御剤、離型剤を混合することが好ましい。

混合温度は、好ましくは 40 以上、より好ましくは 45 以上、更に好ましくは 50 以上であり、そして、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。

各成分が相溶した重合性単量体組成物を得た後に、重合開始剤を添加して混合することが好ましい。

【0107】

50

〔工程 1 - 2〕

工程 1 - 2 において、水系媒体は、分散安定剤、界面活性剤と混合された混合水系媒体であってもよい。

(分散安定剤)

分散安定剤としては、例えば、炭酸塩、リン酸金属塩、硫酸塩、金属水酸化物が挙げられる。炭酸塩としては、例えば、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムが挙げられる。リン酸金属塩としては、例えば、リン酸アルミニウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸バリウム、リン酸亜鉛が挙げられる。硫酸塩としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウムが挙げられる。金属水酸化物としては、例えば、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄が挙げられる。これらの中でも、リン酸カルシウムが好ましい。

10

分散安定剤の量は、混合水系媒体中、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 5 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 30 質量 % 以下、より好ましくは 20 質量 % 以下、更に好ましくは 10 質量 % 以下である。

【0108】

(界面活性剤)

界面活性剤は、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤の各種界面活性剤を使用することができる。これらの中でも、陰イオン性界面活性剤が好ましい。

陰イオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩が挙げられる。塩としては、アルカリ金属塩が好ましく、ナトリウム塩がより好ましい。

20

アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが挙げられる。アルキル硫酸塩としては、例えば、ドデシル硫酸ナトリウムが挙げられる。ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩は、好ましくはポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩である。ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウムが挙げられる。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、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩が好ましく、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸塩がより好ましく、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが更に好ましい。

30

界面活性剤の量は、混合水系媒体中、好ましくは 1 質量 ppm 以上、より好ましくは 3 質量 ppm 以上、更に好ましくは 5 質量 ppm 以上であり、そして、好ましくは 30 質量 ppm 以下、より好ましくは 20 質量 ppm 以下、更に好ましくは 10 質量 ppm 以下である。

【0109】

工程 1 - 2 において、重合性単量体組成物を、水系媒体中に投入する温度は、好ましくは 40 以上、より好ましくは 45 以上、更に好ましくは 50 以上であり、そして、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。

【0110】

40

投入する際に、攪拌混合することが好ましい。

当該工程で使用する装置としては、例えば、高剪断力を有する攪拌機を設置した縦型攪拌槽で行なうことができる。高剪断力を有する攪拌機の市販品としては、例えば、「ハイシェアミキサー」(IKA 社製)、「T.K. ホモミキサー」、「T.K. フィルミックス」(以上、ブライミクス工業株式会社製)、クレアミックス(エム・テクニク株式会社製)が挙げられる。

攪拌速度は、好ましくは 1,000 r/min 以上、より好ましくは 5,000 r/min 以上、更に好ましくは 8,000 r/min 以上であり、そして、好ましくは 30,000 r/min 以下、より好ましくは 20,000 r/min 以下、更に好ましくは 15,000 r/min 以下である。

50

【 0 1 1 1 】

投入する重合性単量体組成物と水系媒体との質量比（重合性単量体組成物 / 水系媒体）は、好ましくは $3 / 97$ 以上、より好ましくは $5 / 95$ 以上、更に好ましくは $10 / 90$ 以上であり、そして、好ましくは $40 / 60$ 以下、より好ましくは $30 / 70$ 以下、更に好ましくは $20 / 80$ 以下である。

【 0 1 1 2 】

< 工程 2 >

工程 2 では、懸濁液中で重合性単量体を重合する。

重合する温度は、好ましくは 50 以上、より好ましくは 55 以上、更に好ましくは 60 以上であり、そして、好ましくは 90 以下、より好ましくは 80 以下、更に好ましくは 75 以下である。

10

重合は、攪拌しながら行うことが好ましい。使用する装置は、特に限定されない。

攪拌速度は、好ましくは 50 r/min 以上、より好ましくは 100 r/min 以上、更に好ましくは 150 r/min 以上であり、そして、好ましくは $1,000 \text{ r/min}$ 以下、より好ましくは 500 r/min 以下、更に好ましくは 300 r/min 以下である。

【 0 1 1 3 】

重合後、分散安定剤を溶解させ、トナー粒子の分離の容易にする観点から、鉱酸を添加することが好ましい。

鉱酸としては、例えば、塩酸、硫酸が挙げられる。

20

重合後、固液分離してトナー粒子を得ることが好ましい。固液分離後、洗浄、乾燥してもよい。乾燥方法としては、例えば、真空低温乾燥法、振動型流動乾燥法、スプレードライ法、冷凍乾燥法、フラッシュジェット法が挙げられる。

【 0 1 1 4 】

トナーの製造方法は、得られたトナー粒子と外添剤を混合する工程を更に有していてもよい。

本発明のトナーは、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられる。また、当該トナーは、一成分系現像剤として、又はキャ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 】

30

【 0 1 1 5 】

原料等の各性状等については、次の方法により、測定、評価した。

【 0 1 1 6 】

[測定]

〔 樹脂及び樹脂組成物の酸価及び水酸基価 〕

樹脂及び樹脂組成物の酸価及び水酸基価は、JIS K 0070 : 1992 の方法に基づき測定した。ただし、測定溶媒のみ JIS K 0070 : 1992 規定のエタノールとエーテルの混合溶媒から、非晶性ポリエステル系樹脂及び樹脂組成物の場合はアセトンとトルエンの混合溶媒〔アセトン : トルエン = 1 : 1（容量比）〕に、結晶性ポリエステル樹脂の場合はクロロホルムに変更した。

40

【 0 1 1 7 】

〔 樹脂及び樹脂組成物の数平均分子量及び重量平均分子量 〕

以下の方法により得られる、ゲルパーミエーション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た。

（ 1 ） 試料溶液の調製

濃度が $0.5 \text{ g} / 100 \text{ mL}$ になるように、試料を、テトラヒドロフラン（非晶性ポリエステル系樹脂の場合）又はクロロホルム（結晶性ポリエステル樹脂の場合）に、 25 で溶解させた。次いで、この溶液をポアサイズ $0.2 \mu\text{m}$ のフッ素樹脂フィルター「DISMIC - 25JP」（ADVANTEC 製）を用いて濾過して不溶解分を除き、試料溶液とした。

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（非晶性ポリエステル系樹脂）又はクロロホルム（結晶性ポリエステル樹脂）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た。そこに試料溶液100 µLを注入して測定を行った。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した。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」（ 1.02×10^3 ）、「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用いた。

10

測定装置：「HLC-8220CPC」（東ソー株式会社製）

分析カラム：「GMHXL」+「G3000HXL」（東ソー株式会社製）

【0118】

〔樹脂及び樹脂組成物の軟化点〕

フローテスター「CFT-500D」（株式会社島津製作所製）を用い、1 gの試料を昇温速度6℃/分で加熱しながら、プランジャーにより1.96 MPaの荷重を与え、直径1 mm、長さ1 mm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。

20

【0119】

〔吸熱の最大ピーク温度〕

示差走査熱量計「Q-20」（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、室温（20℃）から降温速度10℃/分で0℃まで冷却した試料をそのままの温度で1分間維持し、その後、昇温速度10℃/分で180℃まで昇温しながら測定した。観測される吸熱ピークのうち、最も大きいピークの温度を吸熱の最大ピーク温度とした。

【0120】

〔非晶性ポリエステル系樹脂及び樹脂組成物のガラス転移温度〕

示差走査熱量計「Q-20」（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0.01～0.02 g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。次に試料を昇温速度10℃/minで昇温し、吸熱の最高ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移温度とした。

30

【0121】

〔非晶性ポリエステル系樹脂及び樹脂組成物の水蒸気吸着量〕

平衡相対圧0.85～0.90での水蒸気吸着量（ cm^3/g ）を、ガス吸着測定装置を用いて測定した。具体的な測定条件を次に示す。

測定器：多検体高性能比表面積/細孔分布測定装置 3Flex-3MP（Micromeritics製）

分散吸着質：イオン交換水

前処理：40℃ 4時間以上

平衡相対圧：0.04～0.90 [0.04～0.10 (0.01毎)、0.10～0.90 (0.25毎)]

平衡インターバル：20秒

測定温度：30℃

40

【0122】

〔結晶性ポリエステルの融点〕

示差走査熱量計「Q-100」（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0.01～0.02 gをアルミパンに計量し、室温から降温速度10℃/minで-10℃まで冷却し、1分間温度を保持した。次に試料を昇温速度10℃/

50

minで200℃まで昇温し、その温度から降温速度10℃/minで-30℃まで冷却した。次に試料を昇温速度10℃/minで昇温し、観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピーク温度を融点とした。

【0123】

〔ポリアルキレンイミンの数平均分子量(Mn)〕

以下に示す、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、数平均分子量を求めた。

(1) 試料溶液の調製

濃度が0.2g/100mLになるように、ポリアルキレンイミンを、0.15mol/LでNa₂SO₄を1質量%酢酸水溶液に溶解させた溶液に溶解させた。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「FP-200」(住友電気工業株式会社製)を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とした。

10

(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0.15mol/LでNa₂SO₄を1質量%酢酸水溶液に溶解させた溶液を、毎分1mLの流速で流し、40℃の恒温槽中でカラムを安定させた。そこに、試料溶液100μLを注入して測定を行った。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した。このときの検量線には、数種類の標準プルラン「P-5」(5.9×10³)、「P-50」(4.73×10⁴)、「P-200」(2.12×10⁵)、「P-800」(7.08×10⁵)(以上昭和電工株式会社製)を標準試料として作成したものを用いた。

20

測定装置:「HLC-8320GPC」(東ソー株式会社製)

分析カラム: + - M + - M (東ソー株式会社製)

【0124】

〔離型剤の融点〕

示差走査熱量計「Q-100」(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℃まで昇温した後、200℃から降温速度10℃/分で0℃まで冷却した。次いで、試料を昇温速度10℃/分で昇温し、熱量を測定した。得られた吸熱の最大ピーク温度を融点とした。

【0125】

〔トナー粒子の体積中位粒径(D₅₀)〕

30

トナー粒子の体積中位粒径(D₅₀)は、次のとおり測定した。

・測定装置:「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:50μm

・解析ソフト:「コールターマルチサイザー(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)

・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)

・分散液:「エマルゲン(登録商標)109P」〔ポリオキシエチレンラウリルエーテル、花王株式会社製、HLB(Hydrophile-Lipophile Balance、グリフィン法)=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。

40

・分散条件:前記分散液5mLに測定試料10mgを添加し、超音波分散機にて1分間分散させ、その後、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:ピーカー内で、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秒間で測定できる濃度に調整した後、3万個の粒子を測定し、得られた粒度分布から体積中位粒径(D₅₀)を求めた。

【0126】

〔非晶性ポリエステル樹脂の製造〕

製造例1-1(樹脂AX-1の製造)

表1に示すアルコール成分、カルボン酸成分、エステル化触媒、及びエステル化助触媒

50

を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した 10 リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、235 まで昇温し、常圧で7時間反応を行った。その後、235、8 kPa にて所望の酸価と軟化点まで減圧反応を行い、非晶性ポリエステルである樹脂 AX-1 を得た。各種物性を測定し表 1 に示した。

【0127】

製造例 1 - 2 (樹脂 A - 1 の製造)

表 1 に示すアルコール成分、カルボン酸成分、炭化水素ワックス、エステル化触媒、及びエステル化助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した 10 リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、235 まで昇温し、常圧で8時間反応を行った。その後、235、8 kPa にて所望の酸価と軟化点まで減圧反応を行い、非晶性ポリエステルである樹脂 A - 1 を得た。各種物性を測定し表 1 に示した。

【0128】

【表 1】

表1

製造例			1-1		1-2	
樹脂			AX-1		A-1	
原料 モノマー			比率 *3	仕込量 (g)	比率 *3	仕込量 (g)
	アルコール成分	BPA-PO *1	100	4900	100	4900
	カルボン酸成分	テレフタル酸	81	1882	90	2092
			質量部 *4	仕込量 (g)	質量部 *4	仕込量 (g)
炭化水素ワックス		パラコール6490 *2			3	196
			質量部 *5	仕込量 (g)	質量部 *5	仕込量 (g)
エステル化触媒		ジ(2-エチルヘキシル酸)錫(Ⅱ)塩	0.5	33.9	0.5	35.0
エステル化助触媒		没食子酸 1水和物	0.05	3.39	0.05	3.50
物性		酸価 [mgKOH/g]	6.1		10.5	
		水酸基価 [mgKOH/g]	54.5		37.7	
		数平均分子量	2100		2200	
		重量平均分子量	4800		5900	
		軟化点 [°C]	98.6		101.4	
		ガラス転移温度 [°C]	57.5		55.6	
		水蒸気吸着量 [cm ³ /g]	3.5		4.8	

*1 BPA-PO: ビスフェノールAのプロピレンオキシド(2.1)付加物

*2 炭化水素ワックス「パラコール6490」

(Mn800、融点76°C、酸価18mgKOH/g、水酸基価97mg/g、日本精蠟株式会社製)

*3 原料モノマーのアルコール成分の総量を100モルとしたときのモル比を示す。

*4 原料モノマーのアルコール成分及びカルボン酸成分から得られるポリエステルの理論出来高 100質量部 に対しての量(質量部)

*5 原料モノマーのアルコール成分及びカルボン酸成分の合計量100質量部に対しての量(質量部)

【0129】

[結晶性ポリエステル樹脂の製造]

製造例 2 [樹脂 C - 1 の製造]

表 2 に示すアルコール成分、カルボン酸成分、エステル化触媒、及び重合禁止剤を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した 10 リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、140℃まで昇温し、5 時間反応を行った後、200℃まで 10℃/h の速度で段階的に昇温を行った。その後 8 kPa にて所望の軟化点まで反応を行い、結晶性ポリエステルである樹脂 C - 1 を得た。各種物性を測定し表 2 に示した。

【 0 1 3 0 】

【表 2】

表2

製造例			2	
樹脂			C-1	
原料 モノマー			比率 *1	仕込量 (g)
	アルコール成分	1,6-ヘキサンジオール	100	1180
	カルボン酸成分	フマル酸	100	1160
触媒			質量部 *2	仕込量 (g)
		ジオクチル酸錫(II)塩	0.5	11.7
重合禁止剤		t-ブチルカテコール	0.05	1.2
物性		軟化点 [°C]	111.0	
		融点 [°C]	113.2	

*1 原料モノマーのアルコール成分の総量を100モルとしたときのモル比を示す。

*2 原料モノマーのアルコール成分及びカルボン酸成分の合計量100質量部に対しての量(質量部)

【 0 1 3 1 】

[樹脂組成物 (A P) の製造]

製造例 3 [樹脂組成物 A P - 1 の製造]

表 3 に示す非晶性ポリエステル樹脂とポリエチレンイミンとを、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した 10 リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、150℃まで昇温し、常圧で 3 時間反応を行い、樹脂組成物 A P - 1 を得た。

【 0 1 3 2 】

10

20

30

40

50

【表 3】

表3

製造例		3	
樹脂組成物		AP-1	
非晶性 ポリエステル樹脂		比率 *2	仕込量 (g)
	樹脂A-1	100	6734
ポリアルキレンイミン	ポリエチレンイミン*1	1	67.3
物性	酸価 [mgKOH/g]	9.4	
	水酸基価 [mgKOH/g]	44.1	
	軟化点 [°C]	106.3	
	ガラス転移温度 [°C]	57.3	
	水蒸気吸着量 [cm ³ /g]	4.0	

*1 ポリエチレンイミンの数平均分子量は3,000

*2 樹脂の合計量100質量部に対しての量(質量部)

【0133】

[トナーの製造]

実施例1～2、比較例1～4(トナー1～2、51～54)

<分散液の調製>

250mL容の容器に、表4に示す配合比の重合性単量体、樹脂、樹脂組成物、着色剤「シアニンプルー4927」(大日精化工業株式会社製、C・I・ピグメントブルー15:3)を合計で110g及び0.3mmのガラスビーズを220g投入し、ペイントシェーカーにて0.5時間分散を行い、分散液を得た。

【0134】

<樹脂溶液の調製>

300mL容のガラスビーカーに、上記の分散液を100g投入し、荷電制御剤「ボントロンE-88」(オリエント化学工業株式会社製、サリチル酸アルミニウム)1g及び離型剤「HNPP-9」(日本精蠟株式会社製、パラフィンワックス、融点:75.5)10gを添加した後、攪拌混合しながら60に昇温して均一に溶解した。その後、重合開始剤「V-65」(富士フイルム和光純薬株式会社製、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル))4gを添加し、樹脂溶液を調製した。

【0135】

<水系媒体の調製>

1L容のガラスビーカーに、イオン交換水150g及び第三リン酸カルシウム(化学式:3[Ca₃(PO₄)₂]・Ca(OH)₂)10質量%スラリー「TCP-10・U」(太平化学産業株式会社製)500gを投入し、アニオン性界面活性剤「ネオペレックスG-15」(花王株式会社製、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)0.004gを添加した後、攪拌混合して水系媒体を調製した。

【0136】

<懸濁液の調製>

1L容のガラスビーカー中で上記の水系媒体を60に加温し、60を保ちながら、上記の樹脂溶液を一気に加え、ホモミキサー「MARKII 2.5型」(プライミクス株式会社製)で、12,000r/minにて4分間攪拌し、懸濁液を得た。

【0137】

< 懸濁重合 >

上記の懸濁液をセパラブルフラスコに移し、70、200 r/min で攪拌しながら8時間重合した。その後、80 に昇温し、減圧下で残存モノマーを留去した。攪拌を続けながら20まで冷却し、系内のpHが1以下になるまで塩酸を入れた。次にイオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥を経て体積中位粒径(D₅₀)が6 μmのトナー粒子を得た。

得られたトナー粒子100質量部に、外添剤として疎水性シリカ「アエロジル R-972」(日本アエロジル株式会社製、平均粒径:16 nm)1.0質量部を添加し、ヘンシェルミキサーで3600 r/min、5分間混合することにより、外添剤処理を行い、トナー1~2, 51~54を得た。

10

【0138】

実施例3、比較例5, 6(トナー3, 55, 56)

< 分散液の調製 >

250 mL容の容器に、表4に示す配合比の重合性単量体、樹脂、着色剤「シアニンブルー4927」(大日精化工業株式会社製、C.I.ピグメントブルー15:3)、及び着色剤誘導体「SOLSPERSE 5000S」(日本ルブリゾール株式会社製、フタロシアニン誘導体)を合計で110 g及び0.3 mmのガラスビーズを220 g投入し、ペイントシェーカーにて0.5時間分散を行い、分散液を得た。

【0139】

< 樹脂溶液の調製 >

20

300 mL容のガラスピーカーに、上記の分散液を100 g投入した以外は、実施例1の樹脂溶液の調製と同様にして樹脂溶液を調製した。

< 水系媒体の調製 >

実施例1の水系媒体の調製と同様にして水系媒体を調製した。

【0140】

< 懸濁液の調製 >

実施例1の懸濁液の作製と同様にして、上記の樹脂溶液と水系媒体から懸濁液を得た。

< 懸濁重合 >

実施例1の< 懸濁重合 >と同様にして、上記の懸濁液から体積中位粒径(D₅₀)が6 μmのトナー粒子を得た。また、外添剤処理を行い、トナー3, 55, 56を得た。

30

【0141】

実施例4、比較例7(トナー4, 57)

< 分散液の調製 >

250 mL容の容器に、表4に示す配合比の重合性単量体、樹脂、着色剤「バリオトールイエローD1155」(BASF社製、C.I.ピグメントイエロー185)を合計で110 g及び0.3 mmのガラスビーズを220 g投入し、ペイントシェーカーにて0.5時間分散を行い、分散液を得た。

【0142】

< 樹脂溶液の調製 >

40

300 mL容のガラスピーカーに、上記の分散液を100 g投入した以外は、実施例1の樹脂溶液の調製と同様にして樹脂溶液を調製した。

< 水系媒体の調製 >

実施例1の水系媒体の調製と同様にして水系媒体を調製した。

【0143】

< 懸濁液の調製 >

実施例1の懸濁液の作製と同様にして、上記の樹脂溶液と水系媒体から懸濁液を得た。

< 懸濁重合 >

実施例1の< 懸濁重合 >と同様にして、上記の懸濁液から体積中位粒径(D₅₀)が6 μmのトナー粒子を得た。また、外添剤処理を行い、トナー4, 57を得た。

【0144】

50

[トナー評価]

[保存性]

20 mL 容の容器（直径約 3 cm）にトナー 4 g を入れ、温度 55 、相対湿度 60 % の環境下で 48 時間放置した。その後、6 時間毎に 72 時間までトナー凝集の発生程度を目視にて観察した。凝集の発生が認められた時点の時間の値が大きいほど高温高湿下での保存性が良好である。結果を表 4 に示す。なお、表 4 中「> 72」は 72 時間後も凝集は認められないことを示す。

【 0 1 4 5 】

[顔料分散性]

トナー濃度が 1 質量% になるように、20 mL 容の容器（直径約 3 cm）にトナー 0 . 1 g を計量し、クロロホルムで合計 10 g になるまで希釈した。次に容器をキャップで密閉したあと、試験管ミキサー（アズワン株式会社製）で攪拌混合し、クロロホルム中にトナーを溶解分散させた。得られた試料は、石英キュベットセル（四面透過）にセルの底面から 10 mm 以上まで入れ、ナノ粒子解析装置「SZ - 100」（株式会社堀場製作所製）にセットした。試料の屈折率及び分散媒（クロロホルム）の屈折率及び粘度を入力したあと、測定モード（標準モード）、演算条件（スタンダード）及び分布形態（他分散、スタンダード）を選択し、25 でトナー中の顔料粒径（nm）を測定した。顔料粒径が小さいほどトナー中での顔料分散性が良好である。

【 0 1 4 6 】

10

20

30

40

50

【表 4】

表4

	トナー	重合性 単量体 *1	樹脂				着色剤		着色剤 誘導体		評価	
			樹脂組成物 又は 非晶性ポリエステル 樹脂		結晶性 ポリエステル 樹脂		種類 *2	量 (質量部)	種類 *3	量 (質量部)	保存性 (h)	顔料 分散性 (nm)
			種類	量 (質量部)	種類	量 (質量部)						
実施例1	1	100	AP-1	10	-	-	PB 15:3	5	-	-	>72	600
実施例2	2	100	AP-1	8	C-1	2	PB 15:3	5	-	-	>72	605
実施例3	3	100	AP-1	10	-	-	PB 15:3	5	5000S	0.25	>72	180
実施例4	4	100	AP-1	10	-	-	PY185	5	-	-	>72	270
比較例1	51	100	AX-1	10	-	-	PB 15:3	5	-	-	>72	1,030
比較例2	52	100	A-1	10	-	-	PB 15:3	5	-	-	>72	996
比較例3	53	100	AX-1	8	C-1	2	PB 15:3	5	-	-	>72	1,060
比較例4	54	100	A-1	8	C-1	2	PB 15:3	5	-	-	>72	1,040
比較例5	55	100	AX-1	10	-	-	PB 15:3	5	5000S	0.25	>72	1,200
比較例6	56	100	A-1	10	-	-	PB 15:3	5	5000S	0.25	>72	1,150
比較例7	57	100	A-1	10	-	-	PY185	5	-	-	>72	測定 不可

*1 スチレン/ブチルアクリレート=85/15 (質量比)

*2 PB 15:3: C.I. ピグメントブルー-15:3「シアニンブルー-4927」(大日精化工業株式会社製)

PY185: C.I. ピグメントイエロー-185「パリオートールイエロー-D1155」(BASF社製)

*3 5000S: SOLSPERSE™ 5000S、着色剤誘導体(日本ブリゾール株式会社製)

【 0 1 4 7 】

表4に示すとおり、実施例のトナーは、良好な保存性を維持しつつ、比較例のトナーと比較して、顔料分散性に優れていることがわかる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
G 0 3 G 9/09

(56)参考文献

特開 2 0 0 7 - 2 3 2 9 2 9 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 2 2 8 7 0 7 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 1 9 4 7 5 5 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 3 3 7 9 4 3 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 1 8 0 3 2 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 2 3 2 1 6 8 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 4 9 8 2 6 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 4 9 8 8 6 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 0 4 0 7 2 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

G 0 3 G 9 / 0 8 7
G 0 3 G 9 / 0 9 7
G 0 3 G 9 / 0 8
C 0 8 G 6 3 / 9 1
G 0 3 G 9 / 0 9