

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-200733

(P2015-200733A)

(43) 公開日 平成27年11月12日(2015.11.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 331	2H500
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08 311	4J029
C08G 63/78 (2006.01)	G03G 9/08 381	
	C08G 63/78	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2014-78600 (P2014-78600)	(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1 0号
(22) 出願日	平成26年4月7日(2014.4.7)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100089185 弁理士 片岡 誠
		(74) 代理人	100146156 弁理士 水谷 泰嗣
		(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】低温定着性と耐熱保存性を両立し、ドット再現性及び長期保管性に優れる印刷物が得られる静電荷像現像用トナーを提供。

【解決手段】結晶性ポリエステル(a)と非晶質ポリエステル(b)をコア部分に有し、非晶質ポリエステル(c)をシェル部分に有する静電荷像現像用トナーであり、(a)がC2~4の脂肪族ジオールを80モル%以上含むアルコール成分とC4~6の脂肪族飽和ジカルボン酸を80モル%以上含む酸成分とを重縮合して得られる結晶性ポリエステルであり、(b)がビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物を80モル%以上含むアルコール成分と多価カルボン酸成分とを重縮合して得られる非晶質ポリエステルであり、(c)がビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物を60モル%以上含むアルコール成分と多価カルボン酸成分とを重縮合して得られる非晶質ポリエステルである。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コアシェル構造を有する静電荷像現像用トナーであって、

結晶性ポリエステル (a) 及び非晶質ポリエステル (b) をコア部分に有し、非晶質ポリエステル (c) をシェル部分に有し、

結晶性ポリエステル (a) が、炭素数 2 以上 4 以下の脂肪族ジオールを 80 モル % 以上含むアルコール成分と、炭素数 4 以上 6 以下の脂肪族飽和ジカルボン酸を 80 モル % 以上含む酸成分とを重縮合して得られる結晶性ポリエステルであり、

非晶質ポリエステル (b) が、ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物を 80 モル % 以上含むアルコール成分と多価カルボン酸成分とを重縮合して得られる非晶質ポリエステルであり、

非晶質ポリエステル (c) が、ビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物を 60 モル % 以上含むアルコール成分と多価カルボン酸成分とを重縮合して得られる非晶質ポリエステルである、

静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

非晶質ポリエステル (c) の多価カルボン酸成分が芳香族ジカルボン酸を含有する、請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】

非晶質ポリエステル (c) の多価カルボン酸成分が 3 価以上の多価カルボン酸を含有する、請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】

非晶質ポリエステル (b) の多価カルボン酸成分がテレフタル酸とアジピン酸とを含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

結晶性ポリエステル (a) の炭素数 4 以上 6 以下の脂肪族飽和ジカルボン酸がコハク酸又はアジピン酸である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】

結晶性ポリエステル (a) と非晶質ポリエステル (b) との質量比 $\{ (a) / (b) \}$ が、 $7 / 93 \sim 30 / 70$ である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】

下記の工程 (1) ~ (3) を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

工程 (1) : 結晶性ポリエステル (a) 及び非晶質ポリエステル (b) を含有する樹脂粒子 (A) を凝集させて、凝集粒子 (1) を得る工程

工程 (2) : 凝集粒子 (1) に、非晶質ポリエステル (c) を含有する樹脂粒子 (B) を添加して、凝集粒子 (2) を得る工程

工程 (3) : 凝集粒子 (2) 中の凝集粒子 (1) 及び樹脂粒子 (B) を融着させて、コアシェル粒子を得る工程

【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及びその製造方法に関する。

【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電子写真用トナーの開発が求められている。高画質化に対応して、粒径分布が狭く、小粒径のトナーを得る方法として、微細な樹脂粒子等を水性媒体中で凝集、融着させてトナーを得る、凝集融着法 (乳化凝集法、凝集融着法) によるトナーの製造が行われてい

10

20

30

40

50

る。なかでも低温定着性や耐熱保存性といった熱特性を改善するために、コアシェル構造を有するトナーが提案されている。

例えば、結晶性ポリエステル（a）及び非晶質ポリエステル（b）をコア部分に有し、非晶質ポリエステル（c）をシェル部分に有する静電荷像現像用トナーであって、結晶性ポリエステル（a）が、炭素数10～12の、 α -アルカンジオールを含み平均炭素数が10～12のアルコール成分とコハク酸を含む酸成分とを縮重合して得られる結晶性ポリエステルであり、非晶質ポリエステル（b）の少なくとも一部が、炭素数9～18の分岐アルキル基を有するアルキルコハク酸及び/又は炭素数9～18の分岐アルケニル基を有するアルケニルコハク酸を含有する酸成分とアルコール成分とを縮重合して得られる非晶質ポリエステルであり、トナー中の結晶性ポリエステル（a）と非晶質ポリエステル（b）との重量比（（a）/（b））が特定の範囲にある静電荷像現像用トナーが、良好な低温定着性と耐熱保存性とを両立し、印刷物の画像濃度にも優れることが開示されている（特許文献1）。

10

【0003】

また、結晶性ポリエステルを含む低温定着可能なトナーを安定的に製造できるトナーの製造方法として、着色剤粒子を含有する着色剤粒子水分散液と、ワックス粒子を含有するワックス粒子水分散液と、親水基であるカルボキシル基を少なくとも1つ含む結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子を含有する結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液とを少なくとも混合して混合液を調製する混合液調製工程と、前記混合液に凝集剤として多価金属塩を添加して、前記着色剤粒子と前記ワックス粒子と前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子とを凝集させて凝集物を形成し、該凝集物を含む混合液に非結晶性ポリエステル樹脂粒子水分散液を混合してさらに凝集させる凝集物形成工程と、前記凝集物形成工程終了後の混合液を加熱して、該混合液中の凝集物の粒子径および形状を均一化する粒子形成工程とを含み、前記結晶性自己分散型ポリエステル樹脂粒子は、アルコール成分として重合度2～50のポリブチレングリコールを含むことを特徴とするトナーの製造方法が開示されている（特許文献2）。

20

【0004】

さらに、少なくとも樹脂、着色剤及び離型剤を含有するトナー粒子からなるトナーにおいて、前記トナー粒子の円形度の平均値及び前記離型剤の最大吸熱ピーク温度が特定の範囲にあり、前記樹脂は、少なくとも非晶性ポリエステルと結晶性ポリエステルを含有し、かつ前記非晶性ポリエステルおよび/または結晶性ポリエステルのいずれかを構成する3価以上の多価カルボン酸の比率a及び直鎖脂肪族ジオールの比率cが、特定の関係式を満たす関係にあるトナーが、低温定着性を向上させるとともに、過剰な光沢を抑え、画像の鮮鋭性及び中間調濃度の再現性に優れたトナーであることが開示されている（特許文献3）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2013-242509号公報

【特許文献2】特開2010-55032号公報

【特許文献3】特開2010-262089号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献1、2及び3のようなコアシェル構造を有するトナーを得られたとしても、低温定着性と耐熱保存性を両立する点でいまだ十分ではなかった。また、定着時にコア部の樹脂とシェル部の樹脂とが相溶するために、定着後の印刷物においては、耐ドキュメントオフセット性が不十分となり長期保管性に改善の余地がある。

本発明の課題は、低温定着性と耐熱保存性を両立し、ドット再現性及び長期保管性に優れた印刷物を得ることができる静電荷像現像用トナー、並びにその製造方法を提供するこ

50

とである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、コアシェル構造を有する静電荷像現像用トナーにおいて、コア部の結晶性ポリエステル（a）と非晶質ポリエステル（b）、及びシェル部の非晶質ポリエステル（c）が、それぞれ特定のモノマー成分を特定量含有する組成を満たす時に、低温定着性と耐熱保存性を両立し、ドット再現性及び長期保管性に優れた印刷物を得ることができる静電荷像現像用トナーとなることを見出した。

【0008】

すなわち、本発明は、以下の〔1〕及び〔2〕を提供する。

10

〔1〕コアシェル構造を有する静電荷像現像用トナーであって、結晶性ポリエステル（a）及び非晶質ポリエステル（b）をコア部分に有し、非晶質ポリエステル（c）をシェル部分に有し、結晶性ポリエステル（a）が、炭素数2以上4以下の脂肪族ジオールを80モル%以上含むアルコール成分と、炭素数4以上6以下の脂肪族飽和ジカルボン酸を80モル%以上含む酸成分とを重縮合して得られる結晶性ポリエステルであり、非晶質ポリエステル（b）が、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物を80モル%以上含むアルコール成分と多価カルボン酸成分とを重縮合して得られる非晶質ポリエステルであり、非晶質ポリエステル（c）が、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物を60モル%以上含むアルコール成分と多価カルボン酸成分とを重縮合して得られる非晶質ポリエステルである、静電荷像現像用トナー。

20

〔2〕下記の工程（1）～（3）を含む、前記〔1〕記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

工程（1）：結晶性ポリエステル（a）及び非晶質ポリエステル（b）を含有する樹脂粒子（A）を凝集させて、凝集粒子（1）を得る工程

工程（2）：凝集粒子（1）に、非晶質ポリエステル（c）を含有する樹脂粒子（B）を添加して、凝集粒子（2）を得る工程

工程（3）：凝集粒子（2）中の凝集粒子（1）及び樹脂粒子（B）を融着させて、コアシェル粒子を得る工程

【発明の効果】

【0009】

30

本発明によれば、低温定着性と耐熱保存性を両立し、ドット再現性及び長期保管性に優れた印刷物を得ることができる静電荷像現像用トナー、並びにその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

静電荷像現像用トナー

本発明の静電荷像現像用トナーは、コアシェル構造を有する静電荷像現像用トナーであって、結晶性ポリエステル（a）及び非晶質ポリエステル（b）をコア部分に有し、非晶質ポリエステル（c）をシェル部分に有し、

40

結晶性ポリエステル（a）が、炭素数2以上4以下の脂肪族ジオールを80モル%以上含むアルコール成分と、炭素数4以上6以下の脂肪族飽和ジカルボン酸を80モル%以上含む酸成分とを重縮合して得られる結晶性ポリエステルであり、

非晶質ポリエステル（b）が、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物を80モル%以上含むアルコール成分と多価カルボン酸成分とを重縮合して得られる非晶質ポリエステルであり、

非晶質ポリエステル（c）が、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物を60モル%以上含むアルコール成分と多価カルボン酸成分とを重縮合して得られる非晶質ポリエステルである、

静電荷像現像用トナーである。

以下、静電荷像現像用トナーを、単に「トナー」と称することがある。

50

結晶性ポリエステル（a）における炭素数2以上4以下の脂肪族ジオールを80モル%以上含むアルコール成分を「アルコール成分（a-a1）」と称することがあり、結晶性ポリエステル（a）における炭素数4以上6以下の脂肪族飽和ジカルボン酸を80モル%以上含む酸成分を「酸成分（a-ac）」と称することがある。

非晶質ポリエステル（b）におけるビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物を80モル%以上含むアルコール成分を「アルコール成分（b-a1）」と称することがあり、非晶質ポリエステル（b）における多価カルボン酸成分を「多価カルボン酸成分（b-ac）」と称することがある。

非晶質ポリエステル（c）におけるビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物を60モル%以上含むアルコール成分を「アルコール成分（c-a1）」と称することがあり、非晶質ポリエステル（c）における多価カルボン酸成分を「多価カルボン酸成分（c-ac）」と称することがある。

【0011】

本発明の静電荷像現像用トナーが、良好な低温定着性と耐熱保存性とを両立し、該トナーを用いて得られる印刷物のドット再現性及び長期保管性にも優れる理由は定かではないが、次のように考えられる。

本発明のトナーのコア部分には、炭素数2以上4以下の脂肪族ジオール単位及び炭素数4以上6以下の脂肪族飽和ジカルボン酸単位を有する結晶性ポリエステル（a）と、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物を主成分単位とする非晶質ポリエステル（b）を有する。これら2種のポリエステルは親和性が互いに良好であるため混合性が良く、結晶性ポリエステル（a）がコア中で偏在せず内包されると考えられる。従って、定着時、低温領域においてもコア全体にわたって結晶性ポリエステル（a）が溶融するため、トナーの状態を大きく変化させることができ、低温定着性が向上すると考えられる。

また、結晶性ポリエステル（a）はエステル基濃度が高く親水性が増すため、水性媒体中で結晶性ポリエステル（a）を含む樹脂粒子を製造する工程において、粒径分布の狭い樹脂粒子が得られやすい。そのため、凝集工程において特段の条件変更等の工夫をせずとも結晶性ポリエステル（a）を含む樹脂粒子より得られるコア部分の粒径のばらつきが抑制されるものと考えられる。さらに、得られた粒径分布の狭いコア粒子に対してシェル形成を行うため、シェル形成時の凝集及び融着工程に特段の条件変更等の工夫をせずとも、最終的に得られるトナー粒子間の粒径のばらつきが抑えられ、その結果、ドット再現性が向上するものと考えられる。

さらに、本発明のトナーのシェル部分には、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物を主成分単位とする非晶質ポリエステル（c）を有するが、コア中の結晶性ポリエステル（a）及び非晶質ポリエステル（b）と非晶質ポリエステル（c）との親和性は高くない。そのため、トナー作製時に、結晶性ポリエステル（a）と非晶質ポリエステル（b）とを含む凝集粒子（1）、及び、凝集粒子（1）を被覆する非晶質ポリエステル（c）を含む樹脂粒子（B）を融着する工程においても、凝集粒子（1）と樹脂粒子（B）との相溶化が抑制されると考えられる。従って、得られるトナーはコアシェル構造が保たれ、耐熱保存性が優れるものと考えられる。

そして、非晶質ポリエステル（b）と非晶質ポリエステル（c）はいずれもビスフェノール骨格を有する。トナーの定着時には、これらのポリエステルが相溶化するほどの温度に加熱されるため、コアシェル構造が崩壊し、記録媒体上への定着性が優れる。そして、記録媒体上で非晶質ポリエステル（b）と（c）が相溶化するために、結晶性ポリエステル（a）と非晶質ポリエステル（b）との親和性が低下して結晶性ポリエステル（a）の再結晶化が進むため、定着画像のドキュメントオフセット性が抑制され、印刷物の長期保管性が向上するものと考えられる。

以下、本発明に用いられる各成分及び工程等について説明する。

【0012】

<コア部分>

本発明の静電荷像現像用トナーにおけるコア部分は、トナーの低温定着性及び耐熱保存

10

20

30

40

50

性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、結晶性ポリエステル（a）及び非晶質ポリエステル（b）を含有する。

【0013】

〔結晶性ポリエステル（a）〕

結晶性ポリエステル（a）は、炭素数2以上4以下の脂肪族ジオールを80モル%以上含むアルコール成分（a-a1）と、炭素数4以上6以下の脂肪族飽和ジカルボン酸を80モル%以上含む酸成分（a-ac）とを重縮合して得られる結晶性ポリエステルである。

本発明において、結晶性ポリエステルとは、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（ T_g ））/（吸熱の最大ピーク温度（ T_m ））で定義される結晶性指数が0.6以上1.4以下のものであり、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは0.8以上、より好ましくは0.9以上であり、また、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.2以下である。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。なお、吸熱の最大ピーク温度とは、DSC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を指す。最大ピーク温度は、軟化点との差が20以内であれば融点とし、軟化点との差が20を超える場合はガラス転移に起因するピークの温度とする。

【0014】

本発明の静電荷像現像用トナーにおけるコア部分は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、結晶性ポリエステル（a）を含有する。

コア部分には結晶性ポリエステル（a）以外の結晶性ポリエステルを含有してもよいが、コア部分に含有されるすべての結晶性ポリエステルの合計量に対する結晶性ポリエステル（a）の割合は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは実質的に100質量%、より更に好ましくは100質量%である。

【0015】

本発明の静電荷像現像用トナーのコア部分における結晶性ポリエステル（a）の含有量は、トナーの低温定着性を向上させる観点から、コア部分を構成する樹脂中、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、また、トナーの耐熱保存性を向上させる観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下、より更に好ましくは30質量%以下である。

トナー中の結晶性ポリエステル（a）と非晶質ポリエステル（b）との質量比（（a）/（b））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、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、好ましくは1/99～50/50、より好ましくは3/97～40/60、更に好ましくは5/95～35/65、より更に好ましくは5/95～30/70、より更に好ましくは7/93～30/70である。

結晶性ポリエステル（a）は、当該結晶性ポリエステル（a）を含有する樹脂粒子の分散液の分散安定性を向上させる観点から、分子鎖末端に酸基を有することが好ましい。

酸基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルフィン酸基等が挙げられる。酸基は、これらの中でも、樹脂粒子（A）の分散液の分散安定性を向上させる観点から、カルボキシ基が好ましい。

【0016】

結晶性ポリエステル（a）の融点は、トナーの耐熱保存性を向上させる観点から、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、また、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは140以下、より好ましくは120以下、更に好ましくは115以下、より更に好ましくは110以下である。

結晶性ポリエステル(a)の軟化点は、同様の観点から、好ましくは35以上、より好ましくは40以上、更に好ましくは45以上であり、また、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、より更に好ましくは110以下である。

結晶性ポリエステル(a)の酸価は、結晶性ポリエステル(a)を含む樹脂粒子(A)の分散液の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは30mg KOH/g以下、より好ましくは28mg KOH/g以下、更に好ましくは27mg KOH/g以下であり、また、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以上である。軟化点と酸価はアルコールとカルボン酸の仕込み比率、重縮合の温度、反応時間等を調節することにより所望のものを得ることができる。

10

結晶性ポリエステル(a)は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ、使用することができる。

【0017】

本発明において、結晶性ポリエステル(a)の融点は、実施例に記載の方法によって求められる。結晶性ポリエステル(a)を2種以上併用する場合、融点は、得られるトナーに含有される結晶性ポリエステル(a)中、最も質量比の大きい結晶性ポリエステル(a)の融点を、本発明における結晶性ポリエステル(a)の融点とする。なお、全てが同一の質量比の場合は、最も低い融点の値を本発明における結晶性ポリエステル(a)の融点とする。また、結晶性ポリエステル(a)の軟化点は、結晶性ポリエステル(a)の混合物として、実施例に記載の方法によって求められる。

20

【0018】

結晶性ポリエステル(a)は、炭素数2以上4以下の脂肪族ジオールを80モル%以上含むアルコール成分(a-a1)と、炭素数4以上6以下の脂肪族飽和ジカルボン酸を80モル%以上含む酸成分(a-ac)とを重縮合反応させることによって製造することができる。

【0019】

アルコール成分(a-a1)としては、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、炭素数2以上4以下の脂肪族ジオールを、アルコール成分(a-a1)中、80モル%以上含み、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、更に好ましくは実質的に100モル%、より更に好ましくは100モル%である。

30

炭素数2以上4以下の脂肪族ジオールの中でも、ポリエステルの結晶性を促進させトナーの低温定着性を向上させる観点から、直鎖アルカンジオールが好ましく、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、及び1,4-ブタンジオールが好ましい。

【0020】

その他の炭素数2以上4以下の脂肪族ジオールの具体例としては、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、1,4-ブテンジオール等が挙げられる。

炭素数2以上4以下の脂肪族ジオールは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ、使用することができる。

40

アルコール成分(a-a1)は、炭素数2以上4以下の脂肪族ジオール以外の他のアルコールを含有してもよい。例えば、炭素数2以上4以下の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、又はそれらの炭素数2以上4以下のアルキレンオキサイド(平均付加モル数1以上16以下)付加物等が挙げられる。なお、本発明において、「ジオールの炭素数2以上4以下のアルキレンオキサイド付加物」とは、「ジオールに炭素数2以上4以下のアルキレンオキサイドが付加してなる化合物」のことを意味する。

【0021】

他のアルコールの具体例としては、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオ

50

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 - ドデカンジオール等の脂肪族ジオール、ポリオキシプロピレン - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノール A の炭素数 2 以上 3 以下のアルキレンオキサイド(平均付加モル数 1 以上 16 以下)付加物、水素添加ビスフェノール A 等の脂環式ジオール又はそれらの炭素数 2 以上 4 以下のアルキレンオキサイド(平均付加モル数 2 以上 12 以下)付加物、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、ソルビトール等の 3 価以上の多価アルコール又はそれらの炭素数 2 以上 4 以下のアルキレンオキサイド(平均付加モル数 1 以上 16 以下)付加物等が挙げられる。

他のアルコールは、1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ、使用することができる。

10

【0022】

酸成分(a - ac)としては、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、炭素数 4 以上 6 以下の脂肪族飽和ジカルボン酸を、酸成分(a - ac)中、80 モル%以上含み、好ましくは 90 モル%以上、より好ましくは 95 モル%以上、更に好ましくは実質的に 100 モル%、更に好ましくは 100 モル%である。

炭素数 4 以上 6 以下の脂肪族飽和ジカルボン酸の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等が挙げられ、ポリエステルの結晶性を促進させトナーの低温定着性を向上させる観点から、コハク酸又はアジピン酸が好ましく、コハク酸がより好ましい。

20

【0023】

炭素数 4 以上 6 以下の脂肪族飽和ジカルボン酸は、1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ、使用することができる。

酸成分(a - ac)は、炭素数 4 以上 6 以下の脂肪族飽和ジカルボン酸以外の他の酸を含有していてもよい。他の酸としては、炭素数 4 以上 6 以下の脂肪族飽和ジカルボン酸以外のジカルボン酸、3 価以上の多価カルボン酸、並びにそれらの無水物及びそれらの炭素数 1 以上 3 以下のアルキルエステル等が挙げられる。

なお、本発明において、「酸の炭素数 1 以上 3 以下のアルキルエステル」とは、「酸基に炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基が結合してなるエステル」のことを意味する。

ジカルボン酸の具体例としては、脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、及び芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

30

脂肪族ジカルボン酸としては、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、アゼライン酸、炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基又は炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基で置換されたコハク酸等が挙げられる。炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基又は炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基で置換されたコハク酸の具体例としては、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等が挙げられる。

【0024】

芳香族ジカルボン酸の具体例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。

脂環式ジカルボン酸の具体例としては、シクロヘキサジカルボン酸等が挙げられる。

40

3 価以上の多価カルボン酸の具体例としては、トリメリット酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

他の酸は、1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ、使用することができる。

結晶性ポリエステル(a)としては、好ましくは炭素数 2 以上 4 以下の直鎖アルカンジオールと炭素数 4 以上 6 以下の脂肪族ジカルボン酸とを重縮合したポリエステル、より好ましくはエチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオールからなる群から選ばれる 1 種以上のジオールと、コハク酸及びアジピン酸から選ばれる 1 種以上のジカルボン酸を重縮合したポリエステル、更に好ましくは、1, 3 - プロパンジオールとコハク酸を重縮合したポリエステルである。

【0025】

50

結晶性ポリエステル (a) におけるアルコール成分 (a - a 1) に対する酸成分 (a - a c) の当量比 (C O O H 基 / O H 基) は、結晶性ポリエステル (a) を含む樹脂粒子 (A) の分散液の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは 0 . 8 以上、より好ましくは 0 . 9 以上であり、また、好ましくは 1 . 2 以下、より好ましくは 1 . 1 以下である。
【 0 0 2 6 】

結晶性ポリエステル (a) は、例えば、前記アルコール成分 (a - a 1) と前記カルボン酸成分 (a - a c) とを不活性ガス雰囲気中にて、必要に応じエステル化触媒を用いて重縮合することにより製造することができる。

エステル化触媒としては、酸化ジブチル錫、ジ (2 - エチルヘキサン酸) 錫等の錫化合物や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チタン化合物等のエステル化触媒を使用することができる。

エステル化触媒の使用量に制限はないが、酸成分 (a - a c) とアルコール成分 (a - a 1) との総量 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 0 1 質量部以上、より好ましくは 0 . 1 質量部以上であり、また、好ましくは 1 質量部以下、より好ましくは 0 . 8 質量部以下である。

また、必要に応じて重合禁止剤を使用することができる。重合禁止剤としては、t e r t - ブチルカテコール等が挙げられる。重合禁止剤の使用量は、酸成分 (a - a c) とアルコール成分 (a - a 1) との総量 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 0 0 1 質量部以上、より好ましくは 0 . 0 0 5 質量部以上であり、また、好ましくは 0 . 5 質量部以下、より好ましくは 0 . 1 質量部以下である。

【 0 0 2 7 】

重縮合は、まず 1 3 0 以上 2 0 0 以下で 3 時間以上 1 5 時間以下維持することが好ましく、次いで、エステル化触媒を加え 1 5 0 以上 2 2 0 以下で 1 時間以上 5 時間以下維持し、更に、5 . 0 k P a 以上 2 0 k P a 以下に減圧して 1 時間以上 1 0 時間以下維持する条件で行うことが好ましい。

【 0 0 2 8 】

〔非晶質ポリエステル (b) 〕

非晶質ポリエステル (b) は、結晶性ポリエステル (a) と共にトナーのコア部分を構成し、ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物を 8 0 モル % 以上含むアルコール成分 (b - a 1) と多価カルボン酸成分 (b - a c) とを重縮合して得られる非晶質ポリエステルである。

本発明において、非晶質ポリエステルとは、前述の結晶性指数が 1 . 4 を超えるか、0 . 6 未満のものであり、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、0 . 6 未満又は 1 . 4 を超え 4 以下であることが好ましく、より好ましくは 1 . 5 以上 4 以下、更に好ましくは 1 . 5 以上 3 以下、より更に好ましくは 1 . 5 以上 2 以下である。

【 0 0 2 9 】

本発明の静電荷像現像用トナーにおけるコア部分は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、非晶質ポリエステル (b) を含有する。

本発明の静電荷像現像用トナーのコア部分における非晶質ポリエステル (b) の含有量は、トナーの耐熱保存性を向上させる観点から、コア部分を構成する樹脂中、好ましくは 5 0 質量 % 以上、より好ましくは 6 0 質量 % 以上、更に好ましくは 6 5 質量 % 以上、より更に好ましくは 7 0 質量 % 以上であり、また、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは 9 9 質量 % 以下、より好ましくは 9 7 質量 % 以下、更に好ましくは 9 5 質量 % 以下である。

コア部分には非晶質ポリエステル (b) 以外の非晶質ポリエステルを含有してもよいが、コア部分に含有されるすべての非晶質ポリエステルの合計量に対する非晶質ポリエステル (b) の割合は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、好ましくは 8 0 質量 % 以上であり、より好ましくは 9 0 質量 % 以上、更に好ましくは 9 5 質量 % 以上、より更に好ましく

10

20

30

40

50

は実質的に100質量%、より更に好ましくは100質量%である。

【0030】

本発明の静電荷像現像用トナーのコア部分における結晶性ポリエステル(a)及び非晶質ポリエステル(b)の総量は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、コア部分を構成する樹脂中、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、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは実質的に100質量%以上、より更に好ましくは100質量%である。

非晶質ポリエステル(b)は、非晶質ポリエステル(b)を含む樹脂粒子(A)の分散液の分散安定性を向上させる観点から、分子鎖末端に酸基を有することが好ましい。酸基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルフィン酸基等が挙げられる。これらの中でも、樹脂粒子(A)の分散液の分散安定性を向上させる観点から、カルボキシ基が好ましい。

【0031】

非晶質ポリエステル(b)は、前記の結晶性ポリエステル(a)と同様の方法で、酸成分(b-a c)とアルコール成分(b-a l)とを、重縮合反応させることによって製造することができる。例えば、前記アルコール成分(b-a l)と前記多価カルボン酸成分(b-a c)とを不活性ガス雰囲気中にて、必要に応じエステル化触媒及び重合禁止剤を用いて、180~250程度の温度で重縮合することにより製造することができる。

【0032】

非晶質ポリエステル(b)のアルコール成分(b-a l)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、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物(ポリオキシエチレン-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)を、アルコール成分(b-a l)中、80モル%以上含む。ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のアルコール成分(b-a l)中の含有量は、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、更に好ましくは実質的に100モル%、より更に好ましくは100モル%である。非晶質ポリエステル(b)のアルコール成分(b-a l)中に、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物を80モル%以上含むと、コア中で前記結晶性ポリエステル(a)との親和性が向上するため、結晶性ポリエステル(a)をコア中に偏在せず内包させることができ、低温での定着時においてもコア全体にわたって熔融しやすくなり、低温定着性に優れる。

【0033】

ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のエチレンオキサイドの平均付加モル数は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、好ましくは1以上16以下、より好ましくは1.2以上12以下、更に好ましくは1.5以上8以下、より更に好ましくは1.5以上4以下である。

【0034】

アルコール成分(b-a l)は、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物以外の他のアルコールを含有していてもよい。アルコール成分(b-a l)が含み得る他のアルコールとしては、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、又はそれらの炭素数2以上4以下のアルキレンオキサイド(平均付加モル数1以上16以下)付加物等が挙げられる。

【0035】

アルコール成分(b-a l)が含み得る他のアルコールの具体例としては、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-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デ

10

20

30

40

50

カンジオール、1,12-ドデカンジオール等の脂肪族ジオール、ビスフェノールA等の芳香族ジオール又はそれらの炭素数3以上4以下のアルキレンオキサイド(平均付加モル数1以上16以下)付加物、水素添加ビスフェノールA等の脂環式ジオール又はそれらの炭素数2以上4以下のアルキレンオキサイド(平均付加モル数2以上12以下)付加物、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、ソルビトール等の3価以上の多価アルコール又はそれらの炭素数2以上4以下のアルキレンオキサイド(平均付加モル数1以上16以下)付加物等が挙げられる。

アルコール成分(b-a1)が含み得る他のアルコールは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ、使用することができる。

【0036】

非晶質ポリエステル(b)の多価カルボン酸成分(b-ac)としては、ジカルボン酸、3価以上の多価カルボン酸、並びにそれらの無水物及びそれらの炭素数1以上3以下のアルキルエステル等が挙げられる。中でもジカルボン酸が好ましく、ジカルボン酸と3価以上の多価カルボン酸とを併用することがより好ましい。

ジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、及び脂環式ジカルボン酸が挙げられ、芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸が好ましく、芳香族ジカルボン酸がより好ましい。

多価カルボン酸成分(b-ac)には、遊離酸だけでなく、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炭素数1以上3以下のアルキルエステルも含まれる。

芳香族ジカルボン酸の例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられ、トナーの耐熱保存性を向上させる観点から、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は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、炭素数2以上30以下が好ましく、炭素数3以上20以下がより好ましい。

炭素数2以上30以下の脂肪族カルボン酸としては、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、1,12-ドデカン二酸、アゼライン酸、炭素数1以上20以下のアルキル基又は炭素数2以上20以下のアルケニル基で置換されたコハク酸等が挙げられる。炭素数1以上20以下のアルキル基又は炭素数2以上20以下のアルケニル基で置換されたコハク酸の具体例としては、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等が挙げられる。これらの中でもアジピン酸が好ましい。

3価以上の多価カルボン酸としては、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、トリメリット酸及びその酸無水物が好ましく、トリメリット酸無水物がより好ましい。

以上の中でも、テレフタル酸が好ましく、テレフタル酸とアジピン酸とを併用することがより好ましく、テレフタル酸とアジピン酸とトリメリット酸無水物とを併用することが更に好ましい。

【0037】

アルコール成分(b-a1)及び多価カルボン酸成分(b-ac)は、それぞれ1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ、使用することができる。

【0038】

非晶質ポリエステル(b)におけるアルコール成分(b-a1)に対する多価カルボン酸成分(b-ac)の当量比(COOH基/OH基)は、非晶質ポリエステル(b)を含む樹脂粒子(A)の分散液の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは0.70以上、より好ましくは0.80以上であり、また、好ましくは1.10以下、より好ましくは1.05以下である。

【0039】

非晶質ポリエステル(b)の軟化点は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を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88以上であり、また、好ましくは165以下、より好ましくは140以下、更に好まし

10

20

30

40

50

くは 120 以下である。

【0040】

非晶質ポリエステル (b) のガラス転移温度は、同様の観点から、好ましくは 40 以上、より好ましくは 42 以上、更に好ましくは 45 以上であり、また、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。

なお、非晶質ポリエステル (b) を 2 種以上混合して使用する場合は、そのガラス転移温度及び軟化点は、各々 2 種以上の非晶質ポリエステル (b) の混合物として、実施例に記載の方法によって得られた値である。

非晶質ポリエステル (b) の酸価は、非晶質ポリエステル (b) を含む樹脂粒子 (A) の分散液の分散安定性を向上させる観点、トナーの低温定着性を向上させる観点及び帯電性を向上させる観点から、好ましくは 35 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 25 mg KOH / g 以下であり、また、好ましくは 5 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 15 mg KOH / g 以上である。

【0041】

非晶質ポリエステル (b) は、1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ、使用することができる。

【0042】

(離型剤)

トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、離型剤をコア部分に有することが好ましい。

離型剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン；シリコンワックス；オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド；植物系ワックス；ミツロウ等の動物系ワックス；鉱物又は石油系ワックス；エステルワックス等の合成ワックス等が挙げられる。

植物系ワックスとしては、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス等が挙げられ、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、カルナウバワックスが好ましい。

鉱物又は石油系ワックスとしては、モンタンワックス、パラフィンワックス、フィッシュャートロプシュワックス等が挙げられ、トナーの離型性及び低温定着性を向上させる観点から、パラフィンワックスが好ましい。

これらの離型剤は、1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ、使用することができ、2 種以上を併用することが好ましい。トナーの離型性及び低温定着性を向上させる観点から、植物系ワックスと鉱物系又は石油系ワックスとを併用することが好ましく、カルナウバワックスとパラフィンワックスとを併用することがより好ましい。

【0043】

離型剤の融点は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、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、また、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 以下である。2 種以上を併用する場合、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、いずれの融点も 60 以上 100 以下であることが好ましい。すなわち、離型剤が、融点が 60 以上 100 以下である離型剤の少なくとも 2 種を含有することが好ましく、いずれの融点も 60 以上 90 以下であることがより好ましい。

本発明において、離型剤の融点は、実施例に記載の方法によって求められる。2 種以上併用する場合、融点は、得られるトナーに含有される離型剤中、最も質量比の大きい離型剤の融点を、本発明における離型剤の融点とする。なお、全てが同一の比率の場合は、最も低い値を融点とする。

【0044】

10

20

30

40

50

離型剤の使用量は、トナーの離型性を向上させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、トナー中の樹脂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5質量部以上であり、また、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下である。

【0045】

(着色剤)

本発明のトナーは、着色剤をコア部分とシェル部分のいずれに有していてもよく、トナーの耐熱保存性を向上させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、コア部分に有することが好ましい。

着色剤の含有量は、印刷物の画像濃度を向上させる観点から、コア部分を構成する樹脂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質量部以上であり、またトナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。

【0046】

本発明に用いられる着色剤としては、顔料及び染料が挙げられ、印刷物の画像濃度を向上させる観点から、顔料が好ましい。

顔料としては、シアン顔料、イエロー顔料、マゼンタ顔料、黒色顔料が挙げられる。

シアン顔料は、フタロシアニン顔料が好ましく、銅フタロシアニンがより好ましい。イエロー顔料は、モノアゾ顔料、イソインドリン顔料、ベンズイミダゾロン顔料が好ましく、マゼンタ顔料は、キナクリドン顔料、BONAレーキ顔料等の溶性アゾ顔料、ナフトールAS顔料等の不溶性アゾ顔料が好ましい。黒色顔料は、カーボンブラックが好ましい。

染料の例としては、アクリジン染料、アゾ染料、ベンゾキノン染料、アジン染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、フタロシアニン染料、アニリンブラック染料等が挙げられる。

着色剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ、使用することができる。

【0047】

<シェル部分>

本発明の静電荷像現像用トナーにおけるシェル部分は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、非晶質ポリエステル(c)を有する。

【0048】

[非晶質ポリエステル(c)]

非晶質ポリエステル(c)は、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物を60モル%以上含むアルコール成分(c-a1)と多価カルボン酸成分(c-ac)とを重縮合して得られる非晶質ポリエステルである。

非晶質ポリエステル(c)は、前述の結晶性指数が、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、0.6未満又は1.4を超え4以下であることが好ましく、より好ましくは0.6未満又は1.5以上4以下、更に好ましくは0.6未満又は1.5以上3以下、より更に好ましくは0.6未満又は1.5以上2以下である。結晶性指数は、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)等により調整することができる。

【0049】

本発明の静電荷像現像用トナーにおけるシェル部分は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、非晶質ポリエステル(c)を含有する。

シェル部分には非晶質ポリエステル(c)以外の非晶質ポリエステルを含有してもよいが、シェル部分に含有されるすべての非晶質ポリエステルの合計量に対する非晶質ポリエステル(c)の割合は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、好ましくは80質量%以上

10

20

30

40

50

であり、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは実質的に100質量%、より更に好ましくは100質量%である。

【0050】

ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物を主成分単位とする非晶質ポリエステル(c)は、前述したコア部分中の結晶性ポリエステル(a)及び非晶質ポリエステル(b)と親和性は高くない。そのため、トナー作製時に、結晶性ポリエステル(a)と非晶質ポリエステル(b)を含む凝集粒子(1)、及び、凝集粒子(1)を被覆する非晶質ポリエステル(c)を含む樹脂粒子(B)を融着する工程においても、凝集粒子(1)と樹脂粒子(B)との相溶化が抑制され、得られるトナーはコアシェル構造が保たれることで耐熱保存性が向上するものと考えられる。そして、非晶質ポリエステル(b)と非晶質ポリエステル(c)はいずれもビスフェノール骨格を有し、トナーの定着時にはこれらのポリエステルが相溶化するほどの温度に加熱されるため、コアシェル構造が崩壊し、記録媒体上への定着性が向上する。それとともに、記録媒体上で非晶質ポリエステル(b)と(c)が相溶化したために、結晶性ポリエステル(a)と非晶質ポリエステル(b)との親和性が低下して結晶性ポリエステル(a)の再結晶化が進み、その結果、定着画像のドキュメントオフセット性が抑制され、印刷物の長期保管性に優れると考えられる。

10

非晶質ポリエステル(c)は、非晶質ポリエステル(c)を含む樹脂粒子の分散液の分散安定性を向上させる観点から、分子鎖末端に酸基を有することが好ましい。

酸基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルフィン酸基等が挙げられる。これらの中でも、樹脂粒子(B)の分散液の分散安定性を向上させる観点から、カルボキシ基が好ましい。

20

【0051】

非晶質ポリエステル(c)は、前記の結晶性ポリエステル(a)と同様の方法で、多価カルボン酸成分(c-a c)とアルコール成分(c-a l)とを、重縮合反応させることによって製造することができる。例えば、前記アルコール成分(c-a l)と前記多価カルボン酸成分(c-a c)とを不活性ガス雰囲気中にて、必要に応じエステル化触媒及び重合禁止剤を用いて、180~250程度の温度で重縮合することにより製造することができる。

【0052】

非晶質ポリエステル(c)のアルコール成分(c-a l)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、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(ポリオキシプロピレン-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)を、アルコール成分(c-a l)中、60モル%以上含む。ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物のアルコール成分(c-a l)中の含有量は、トナーの低温定着性を向上させる観点、及び印刷物のドット再現性を向上させる観点から、好ましくは65モル%以上、より好ましくは75モル%以上、更に好ましくは85モル%以上、より更に好ましくは95モル%以上である。また、トナーの耐熱保存性を向上させる観点、及び印刷物の長期保管性を向上させる観点から、好ましくは100モル%以下、より好ましくは95モル%以下、更に好ましくは85モル%以下、より更に好ましくは75モル%以下である。これらを総合すると、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物のアルコール成分(c-a l)中の含有量は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、好ましくは65モル%以上、より好ましくは75モル%以上、であり、また、好ましくは100モル%以下、より好ましくは95モル%以下、更に好ましくは85モル%以下である。

30

40

【0053】

ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物のプロピレンオキサイドの平均付加モル数は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、好ましくは1以上16以下、より好ましく

50

は 1.2 以上 12 以下、更に好ましくは 1.5 以上 8 以下、より更に好ましくは 1.5 以上 4 以下である。

【0054】

アルコール成分 (c - a 1) はビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物以外の他のアルコールを含有していてもよい。アルコール成分 (c - a 1) が含み得る他のアルコールとしては、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、又はそれらの炭素数 2 以上 4 以下のアルキレンオキサイド (平均付加モル数 1 以上 16 以下) 付加物等が挙げられる。

【0055】

アルコール成分 (c - a 1) が含み得る他のアルコールの具体例としては、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 - ブテンジオール、1, 5 - ペタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、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, 12 - ドデカンジオール等の脂肪族ジオール、ビスフェノール A 等の芳香族ジオール又はそれらのエチレンオキサイド付加物 (平均付加モル数 1 以上 16 以下)、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノール A 等の脂環式ジオール又はそれらの炭素数 2 以上 4 以下のアルキレンオキサイド (平均付加モル数 2 以上 12 以下) 付加物、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、ソルビトール等の 3 価以上の多価アルコール又はそれらの炭素数 2 以上 4 以下のアルキレンオキサイド (平均付加モル数 1 以上 16 以下) 付加物等が挙げられる。

これらの中でも、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノール A 等の脂環式ジオールが好ましく、水素添加ビスフェノール A がより好ましい。

アルコール成分 (c - a 1) が含み得る他のアルコールは、1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせて、使用することができる。

【0056】

非晶質ポリエステル (c) の多価カルボン酸成分 (c - a c) としては、ジカルボン酸、3 価以上の多価カルボン酸、並びにそれらの無水物及びそれらの炭素数 1 以上 3 以下のアルキルエステル等が挙げられ、中でもジカルボン酸が好ましく、ジカルボン酸と 3 価以上の多価カルボン酸とを併用することがより好ましい。

ジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、及び脂環式ジカルボン酸が挙げられ、芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸が好ましく、芳香族ジカルボン酸がより好ましい。

多価カルボン酸成分 (c - a c) には、遊離酸だけでなく、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炭素数 1 以上 3 以下のアルキルエステルも含まれる。

芳香族ジカルボン酸の例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられ、トナーの耐熱保存性を向上させる観点から、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は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、炭素数 2 以上 30 以下が好ましく、炭素数 3 以上 20 以下がより好ましい。

炭素数 2 以上 30 以下の脂肪族カルボン酸としては、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、1, 12 - ドデカン二酸、アゼライン酸、炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基又は炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基で置換されたコハク酸等が挙げられる。炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基又は炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基で置換されたコハク酸の具体例としては、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等が挙げられる。

これらの中でも、テレフタル酸が好ましく、テレフタル酸と、フマル酸、ドデセニルコハク酸及びその無水物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上を併用することがより

10

20

30

40

50

好ましい。

3価以上の多価カルボン酸としては、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、トリメリット酸及びその酸無水物が好ましく、トリメリット酸無水物がより好ましい。

【0057】

アルコール成分(c-a1)及び多価カルボン酸成分(c-ac)は、それぞれ1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ、使用することができる。

【0058】

非晶質ポリエステル(c)におけるアルコール成分(c-a1)に対する多価カルボン酸成分(c-ac)の当量比(COOH基/OH基)は、非晶質ポリエステル(c)を含む樹脂粒子(B)の分散液の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは0.70以上、より好ましくは0.80以上であり、また、好ましくは1.10以下、より好ましくは1.05以下である。

10

【0059】

非晶質ポリエステル(c)の軟化点は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、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、また、好ましくは165以下、より好ましくは140以下、更に好ましくは120以下である。

【0060】

非晶質ポリエステル(c)のガラス転移温度は、同様の観点から、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、また、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。

20

なお、非晶質ポリエステル(c)を2種以上混合して使用する場合は、そのガラス転移温度及び軟化点は、各々2種以上の非晶質ポリエステル(c)の混合物として、実施例に記載の方法によって得られた値である。

非晶質ポリエステル(c)の酸価は、非晶質ポリエステル(c)を含む樹脂粒子(B)の分散液の分散安定性を向上させる観点、トナーの耐熱保存性を向上させる観点から、好ましくは35mg KOH/g以下、より好ましくは30mg KOH/g以下、更に好ましくは27mg KOH/g以下であり、また、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以上である。

30

【0061】

非晶質ポリエステル(c)は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ、使用することができる。

【0062】

なお、本発明において、ポリエステルには、酸基を有するものであれば未変性のポリエステルのみならず、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も含まれる。変性されたポリエステルとしては、例えば、特開平11-133668号公報、特開平10-239903号公報、特開平8-20636号公報等に記載の方法によりフェノール、ウレタン、エポキシ等によりグラフト化又はブロック化したポリエステル及び、ポリエステルユニットを含む2種以上の樹脂ユニットを有する複合樹脂が挙げられる。

40

【0063】

コア部分及びシェル部分には、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリエステル以外の樹脂、例えば、スチレン-アクリル共重合体、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等の樹脂を含有してもよい。

【0064】

本発明の静電荷象現像用トナーには、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、帯電制御剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤等の添加剤等を含有させてもよい。

【0065】

静電荷象現像用トナーの製造方法

50

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、下記の工程(1)～(3)を含む。

工程(1)：結晶性ポリエステル(a)及び非晶質ポリエステル(b)を含有する樹脂粒子(A)を凝集させて、凝集粒子(1)を得る工程

工程(2)：凝集粒子(1)に、非晶質ポリエステル(c)を含有する樹脂粒子(B)を添加して、凝集粒子(2)を得る工程

工程(3)：凝集粒子(2)中の凝集粒子(1)及び樹脂粒子(B)を融着させて、コアシェル粒子を得る工程

以下、本製造方法に用いられる各成分及び工程等について説明する。

【0066】

<工程(1)>

工程(1)：結晶性ポリエステル(a)及び非晶質ポリエステル(b)を含有する樹脂粒子(A)を凝集させて、凝集粒子(1)を得る工程である。

工程(1)では、主として、

i)結晶性ポリエステル(a)及び非晶質ポリエステル(b)を含む成分を混合して樹脂混合物を得る工程と、

ii)樹脂混合物に水性媒体を添加して、樹脂粒子(A)が分散した分散液を得る工程と、

iii)樹脂粒子(A)を含む分散液中の樹脂粒子(A)を凝集して凝集粒子(1)を含む分散液を得る工程と、を有する。

なお、iii)樹脂粒子(A)を含む分散液中の樹脂粒子(A)を凝集して凝集粒子(1)を含む分散液を得る工程を「凝集工程(1)」と称することがある。

【0067】

〔樹脂粒子(A)〕

樹脂粒子(A)は、結晶性ポリエステル(a)及び非晶質ポリエステル(b)を含有する。

樹脂粒子(A)中の結晶性ポリエステル(a)と非晶質ポリエステル(b)との質量比は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、好ましくは1/99～50/50、より好ましくは3/97～40/60、更に好ましくは5/95～35/65、より更に好ましくは5/95～30/70、より更に好ましくは7/93～30/70である。

樹脂粒子(A)を構成する樹脂中の結晶性ポリエステル(a)と非晶質ポリエステル(b)の総含有量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、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、樹脂粒子(A)を構成する樹脂の好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは実質的に100質量%、より更に好ましくは100質量%である。

樹脂粒子(A)は、結晶性ポリエステル(a)及び非晶質ポリエステル(b)を含む樹脂及び着色剤等の前記の任意成分を水性媒体中に分散させ、樹脂粒子(A)を含有する分散液として得る方法によって製造することが好ましい。

【0068】

水性媒体としては水を主成分とするものが好ましく、樹脂粒子(A)の分散液の分散安定性を向上させる観点及び環境性の観点から、水性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、より更に好ましくは実質的に100質量%、より更に好ましくは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く用いられる。

水と共に水性媒体を構成し得る水以外の成分としては、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1以上3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用いられる。これらの中でも、有機溶媒のトナーへの混入を防止する観点から、ポリエステルを溶解しない炭素数1以上5以下のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールがより好ましい。

10

20

30

40

50

【0069】

樹脂粒子(A)の分散液を得る方法としては、樹脂等を水性媒体に添加し、分散機等によって分散処理を行う方法、樹脂等に水性媒体を徐々に添加して転相乳化させる方法等が挙げられ、得られるトナーの低温定着性を向上させる観点から、転相乳化による方法が好ましい。以下、転相乳化による方法について述べる。

【0070】

まず、結晶性ポリエステル(a)及び非晶質ポリエステル(b)を含有する樹脂成分、並びに、必要に応じて界面活性剤、及び着色剤等の前記の任意成分を溶融して混合し、樹脂混合物を得る。

結晶性ポリエステル(a)、非晶質ポリエステル(b)、及び任意のその他の樹脂を予め混合したものをを用いてもよいが、他の成分を添加する際に同時に添加し、溶融して混合することによって樹脂混合物を得てもよい。

10

【0071】

樹脂混合物を得る方法としては、結晶性ポリエステル(a)、非晶質ポリエステル(b)、及び任意のその他の樹脂、界面活性剤、着色剤等の前記の任意成分、及び塩基性水溶液を容器に入れ、攪拌機によって攪拌しながら、樹脂を溶融して混合する方法が好ましい。

【0072】

また、混合の際には、樹脂の分散安定性を向上させる観点から、界面活性剤を添加することが好ましい。

20

【0073】

界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等が挙げられ、樹脂粒子(A)の分散液の分散安定性を向上させる観点から、非イオン性界面活性剤が好ましく、非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤又はカチオン性界面活性剤とを併用することがより好ましく、非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤とを併用することが更に好ましい。

非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤とを併用する場合、非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との質量比(非イオン性界面活性剤/アニオン性界面活性剤)は、樹脂粒子(A)の分散液の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.5以上であり、また、好ましくは10以下、より好ましくは5以下である。

30

【0074】

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、オキシエチレン/オキシプロピレンブロックコポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類の具体例としては、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等が挙げられる、ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル類の具体例としては、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等が挙げられる。ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類の具体例としては、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレート等が挙げられる。非イオン性界面活性剤としては、樹脂粒子(A)の分散液の分散安定性を向上させる観点から、ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル類が好ましく、ポリオキシエチレンラウリルエーテルがより好ましい。

40

【0075】

アニオン性界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩等が挙げられ、樹脂粒子(A)の分散液の分散安定性を向上させる観点から、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩が好ましい。

アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、ドデシルベンゼンスルホン酸のアルカリ金属

50

塩が好ましく、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムがより好ましい。アルキル硫酸塩としては、ドデシル硫酸のアルカリ金属塩が好ましく、ドデシル硫酸ナトリウムがより好ましい。アルキルエーテル硫酸塩としては、ドデシルエーテル硫酸のアルカリ金属塩が好ましく、ドデシルエーテル硫酸ナトリウムがより好ましい。

【0076】

カチオン性界面活性剤としては、四級アンモニウム塩が好ましく、アルキルベンゼントリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

【0077】

界面活性剤の添加量は、トナーの耐熱保存性を向上させる観点から、樹脂粒子(A)を構成する樹脂成分100質量部に対して、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下、更に好ましくは10質量部以下、より更に好ましくは5質量部以下であり、また、樹脂粒子(A)の分散液の分散安定性を向上させる観点から、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質量部以上である。

なお、「樹脂粒子(A)を構成する樹脂成分」は、結晶性ポリエステル(a)及び非晶質ポリエステル(b)、並びに、任意に含み得る他の樹脂を含む。

【0078】

塩基性水溶液に用いられる塩基性化合物としては、無機塩基化合物及び有機塩基化合物が挙げられる。

無機塩基化合物としては、カリウム、ナトリウム、リチウムといったアルカリ金属の水酸化物塩の他、炭酸塩、炭酸水素塩が挙げられ、その具体例として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムが挙げられる。また、アンモニアも挙げられる。有機塩基としては、ジエチルエタノールアミンといったアルカノールアミンが挙げられる。樹脂粒子(A)の分散液の分散安定性を向上させる観点、及びトナーの帯電安定性を向上させる観点から、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、及び炭酸カリウムが好ましく、水酸化カリウムがより好ましい。

【0079】

塩基性水溶液中の塩基性化合物の濃度は、樹脂粒子(A)の分散液の分散安定性及び生産性を向上させる観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上であり、また、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

【0080】

樹脂を溶融し混合する際の温度は、均質な樹脂粒子を得る観点から、結晶性ポリエステル(a)の融点以上が好ましく、非晶質ポリエステル(b)のガラス転移温度以上が好ましい。結晶性ポリエステル(a)の融点が、水の沸点を超える場合には、結晶性ポリエステル(a)、非晶質ポリエステル(b)、及び任意のその他の樹脂をあらかじめ水性媒体を使わずに溶融混合してから、界面活性剤、塩基性水溶液等の水溶液成分を添加し、混合して樹脂混合物を得るのが好ましい。

【0081】

次に、前記の樹脂混合物に水性媒体を添加して、転相し、樹脂粒子(A)を含有する分散液を得る。

【0082】

水性媒体を添加する際の温度は、樹脂粒子(A)の分散液の分散安定性を向上させる観点、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、樹脂粒子(A)を構成する樹脂のガラス転移温度以上が好ましく、工程(1)で用いる水性媒体の沸点以下が好ましい。具体的には、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85以上であり、また、好ましくは100未満、より好ましくは98以下である。

【0083】

水性媒体の添加速度は、樹脂粒子（A）の分散液の分散安定性を向上させる観点、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、転相が終了するまでは、樹脂粒子（A）を構成する樹脂成分100質量部に対して、好ましくは0.1質量部/分以上、より好ましくは0.5質量部/分以上であり、また、好ましくは50質量部/分以下、より好ましくは30質量部/分以下、更に好ましくは10質量部/分以下、より更に好ましくは5質量部/分以下である。転相後、樹脂粒子が得られた後の水性媒体の添加速度には制限はない。

水性媒体の使用量は、トナーの生産性を向上させる観点及び後の凝集工程（1）で均一な凝集粒子（1）を得る観点から、樹脂粒子（A）を構成する樹脂成分100質量部に対して、好ましくは50質量部以上、より好ましくは100質量部以上、更に好ましくは150質量部以上であり、また、好ましくは900質量部以下、より好ましくは500質量部以下、更に好ましくは300質量部以下である。

10

【0084】

得られる樹脂粒子（A）の分散液の固形分濃度は、トナーの生産性を向上させる観点及び樹脂粒子（A）の分散液の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは25質量%以上であり、また、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下である。なお、固形分は樹脂、着色剤、界面活性剤等の不揮発性成分の総量である。

【0085】

樹脂粒子（A）の分散液中の樹脂粒子（A）の体積中位粒径（ D_{50} ）は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは0.05 μm 以上、より好ましくは0.08 μm 以上、更に好ましくは0.10 μm 以上であり、また、好ましくは0.50 μm 以下、より好ましくは0.40 μm 以下、更に好ましくは0.30 μm 以下である。ここで、体積中位粒径とは、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%になる粒径であり、実施例に記載の方法で求められる。

20

また、樹脂粒子（A）の粒径分布の変動係数（CV値）（%）は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは50%以下、より好ましくは45%以下、更に好ましくは40%以下である。また、樹脂粒子（A）の分散液の生産性を向上させる観点から、好ましくは5%以上、より好ましくは10%以上、更に好ましくは15%以上である。なお、CV値は、下記式で表される値であり、ここで、体積平均粒径とは、体積基準で測定された粒径にその粒径値を持つ粒子の割合を掛け、それにより得られた値を粒子数で除して得られる粒径であり、実施例に記載の方法で求められる。

30

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

【0086】

（離型剤粒子）

工程（1）において、樹脂粒子（A）と共に、離型剤粒子を凝集させて、凝集粒子（1）を得てもよい。

【0087】

（離型剤粒子の製造）

離型剤粒子は、離型剤を水性媒体に分散して離型剤粒子の分散液として得ることが好ましい。

40

離型剤粒子の分散液は、離型剤と水性媒体とを、界面活性剤又は樹脂エマルション等の存在下、離型剤の融点以上の温度で、分散機を用いて分散することによって得ることが好ましい。用いる分散機としては、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、ホモジナイザー、超音波分散機等が好ましい。

超音波分散機としては、例えば超音波ホモジナイザーが挙げられる。その市販品としては、「US-150T」、「US-300T」、「US-600T」（株式会社日本精機製作所製）、SONIFIER 4020-400、SONIFIER 4020-800（ブランソン社製；SONIFIERは登録商標）等が挙げられる。

50

また、前記分散機を使用する前に、離型剤、任意で樹脂粒子及び界面活性剤、及び水性媒体を、あらかじめホモミキサー、ボールミル等の混合機で予備分散させておくことが好ましい。

本製造で用いる水性媒体の好ましい態様は、前記樹脂粒子(A)の分散液を得る際に用いられる水性媒体と同様である。

【0088】

本発明においては、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、離型剤粒子の水性媒体への分散は、離型剤とオキサゾリン基含有重合体を混合した後、樹脂エマルジョンを混合し、乳化させて、離型剤粒子の水分散液を得ることが好ましい。

オキサゾリン基含有重合体は、離型剤を水性媒体中に分散させる観点から使用される。オキサゾリン基含有重合体を用いることで、ポリマー主鎖が疎水性のワックスに吸着し、極性を持つオキサゾリン基が水性媒体への分散基となり、離型剤を水性媒体中に分散させることが可能となる。そして、次いで混合する樹脂エマルジョン中の樹脂中の反応活性部位とオキサゾリン基が化学的に結合するため、強固に離型剤粒子表面に樹脂粒子が付着した粒子とすることができる。さらに、離型剤中にカルボキシ基などの官能基を含む場合には、オキサゾリン基と反応し、より強固に離型剤表面に付着しやすく、離型剤粒子の分散安定性が向上するものと考えられる。

オキサゾリン基含有重合体の数平均分子量は、離型剤及び樹脂との反応性を高める観点から、好ましくは1,000以上、より好ましくは5,000以上であり、また、好ましくは1,000,000以下、より好ましくは100,000以下である。

オキサゾリン基含有重合体の市販品としては、エポクロス(登録商標)WS-300、WS-500、WS-700等の「エポクロス(登録商標)WSシリーズ」(株式会社日本触媒製、水溶性タイプ、主鎖アクリル)、「Kシリーズ」(株式会社日本触媒製、エマルジョンタイプ、主鎖スチレン/アクリル)等が挙げられる。

【0089】

オキサゾリン基含有重合体の使用量は、離型剤及び樹脂との反応性を高め、離型剤粒子の分散安定性を向上させる観点から、離型剤100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.3質量部以上、更に好ましくは0.5質量部以上であり、また、離型剤粒子分散液の生産性を向上させる観点から、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2質量部以下、より更に好ましくは1質量部以下である。

【0090】

樹脂エマルジョンは、酸性基としてカルボキシ基を有する樹脂エマルジョンが好ましく、樹脂の酸価が、カルボキシ基によるものが好ましい。樹脂エマルジョンとしては、塩化ビニル系樹脂エマルジョン、アクリル系樹脂エマルジョン、及びポリエステル樹脂エマルジョンから選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。

塩化ビニル系樹脂エマルジョンは、塩化ビニルモノマーと、必要により、少なくとも1種の共重合し得るモノマーとの重合(好ましくは、乳化重合)によって得られる樹脂を含むことが好適である。ここで塩化ビニルモノマーと共重合し得るモノマーとしては、アクリル系モノマー、酢酸ビニル等が挙げられる。その他、国際公開第2010-140647号に示されるようにスチレン・アクリルオリゴマー及び/またはアクリル酸エステルオリゴマーの存在下で、塩化ビニルモノマーと、少なくとも1種の共重合し得るモノマーとを重合(好ましくは、乳化重合)させることで得られる塩化ビニル系樹脂を用いてもよい。

上記塩化ビニル系樹脂エマルジョンとして、市販の樹脂エマルジョンを用いてもよい。市販の樹脂エマルジョンとしては、界面活性剤を用いない、所謂ソープフリー型として市販されている、ビニプラン700、ビニプラン701(いずれも塩化ビニル共重合エマルジョン:日信化学工業株式会社製;ビニプランは登録商標)等が挙げられる。

【0091】

アクリル系樹脂エマルジョンとしては、アクリル系モノマー単独、又は、アクリル系モノマーと、少なくとも1種の共重合し得るモノマーとの重合（例えば、乳化重合）によって得られるアクリル系樹脂を含むことが好ましい。

アクリル系樹脂エマルジョンとしては、アクリル樹脂エマルジョン、スチレン-アクリル共重合体樹脂エマルジョン、酢酸ビニル-アクリル共重合体樹脂エマルジョン、シリコーン-アクリル樹脂エマルジョン、ポリエステル-アクリル樹脂エマルジョン、ウレタン-アクリル樹脂エマルジョン、変性アクリル樹脂エマルジョン、自己架橋型アクリル酸エステル樹脂エマルジョン、及びエチレン-酢酸ビニル-アクリル樹脂エマルジョンから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。中でも、離型剤粒子の分散安定性を向上させる観点から、アクリル樹脂エマルジョン、スチレン-アクリル共重合体樹脂エマルジョンが好ましい。

10

離型剤粒子の分散液を製造するために用いるポリエステル樹脂エマルジョンに使用するポリエステル樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂、非晶質ポリエステル樹脂のどちらでもよく、その種類と作製方法は、前述のコア部分を構成するポリエステルの製造と同様の方法で、酸成分とアルコール成分とを、重縮合反応させることによって製造することができる。

【0092】

なお、該樹脂エマルジョンの製造の容易性の観点から、必要に応じて界面活性剤を使用してもよいが、樹脂エマルジョン中の界面活性剤の含有量が多いと、ワックスを乳化する際、樹脂エマルジョンがワックス界面に吸着するのを阻害するおそれがある。よって、樹脂エマルジョン中の界面活性剤の含有量は、樹脂エマルジョンの固形分中、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは実質的に0質量%である。

20

離型剤粒子の分散液における樹脂エマルジョンの添加量は、離型剤100質量部に対して、トナー作製時の離型剤粒子の凝集性を向上させる及び遊離を防止する観点から、樹脂分として、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、トナーの低温定着性を向上させる観点から、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。

【0093】

離型剤粒子の分散液の固形分濃度は、トナーの生産性を向上させる観点及び離型剤粒子分散液の分散安定性を向上させる観点から、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、また、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下である。なお、固形分は、離型剤、樹脂等の不揮発性成分の総量である。

30

離型剤粒子の体積中位粒径(D_{50})は、後の凝集工程(1)で均一な凝集粒子(1)を得る観点、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、好ましくは100nm以上、より好ましくは200nm以上であり、また、好ましくは1 μ m以下、より好ましくは700nm以下、更に好ましくは600nm以下である。

離型剤粒子のCV値は、後の凝集工程(1)で均一な凝集粒子(1)を得る観点、及びトナーの帯電安定性を向上させる観点から、好ましくは50%以下、より好ましくは40%以下、更に好ましくは35%以下であり、また、トナーの生産性を向上させる観点から、好ましくは15%以上、より好ましくは20%以上、更に好ましくは25%以上である。離型剤粒子の体積中位粒径及びCV値は、具体的には実施例に記載の方法で求められる。

40

【0094】

〔凝集粒子(1)の製造〕

凝集粒子(1)は、樹脂粒子(A)を含む分散液中の樹脂粒子(A)を凝集して凝集粒子(1)を含む分散液を得る凝集工程(1)により製造することができる。

凝集工程(1)では、樹脂粒子(A)、及び必要に応じて、凝集剤、離型剤粒子、界面

50

活性剤、着色剤等の任意成分を水性媒体中で凝集して凝集粒子を得ることができる。

本工程においては、まず、樹脂粒子(A)の分散液及び離型剤粒子の分散液を水性媒体中で混合して、混合分散液を得ることが好ましい。

なお、樹脂粒子(A)中に着色剤を混合しなかった場合には、本混合分散液中に着色剤を混合することが好ましい。

また、混合分散液には、樹脂粒子(A)以外の樹脂粒子を混合してもよい。

混合の順に制限はなく、いずれかを順に添加してもよいし、同時に添加してもよい。

【0095】

樹脂粒子(A)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、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、樹脂粒子(A)及び離型剤粒子を含む混合分散液中、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上であり、また、凝集を制御して所望の粒径の凝集粒子(1)を得る観点から、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下である。

10

【0096】

水性媒体は、凝集を制御して所望の粒径の凝集粒子(1)を得る観点から、樹脂粒子(A)及び離型剤粒子を含む混合分散液中、好ましくは60質量%以上、より好ましくは65質量%以上であり、また、トナーの生産性を向上させる観点から、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下である。

【0097】

離型剤粒子は、トナーの離型性を向上させる観点、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、樹脂粒子(A)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1.5質量部以上、更に好ましくは2質量部以上であり、また、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。

20

混合温度は、凝集を制御して所望の粒径の凝集粒子(1)を得る観点から、0以上40以下が好ましい。

【0098】

次に、混合分散液中の粒子を凝集させて、凝集粒子(1)の分散液を得る。凝集を効率的に行う観点から、凝集剤を添加することが好ましい。

30

【0099】

(凝集剤)

凝集剤は、過剰な凝集を防ぎつつ、所望の粒径のトナーを得る観点から、電解質であることが好ましく、塩であることがより好ましい。

凝集剤としては、第四級塩のカチオン性界面活性剤、ポリエチレンイミン等の有機系凝集剤；無機金属塩、無機アンモニウム塩、2価以上の金属錯体等の無機系凝集剤が挙げられる。凝集性を向上させ均一な凝集粒子(1)を得る観点から、無機系凝集剤が好ましく、無機金属塩、無機アンモニウム塩がより好ましく、無機アンモニウム塩が更に好ましい。

無機系凝集剤のカチオンの価数は、過剰な凝集を防ぎつつ、所望の粒径のトナーを得る観点から、好ましくは1価以上5価以下、より好ましくは1価以上2価以下、更に好ましくは1価である。

40

【0100】

無機系凝集剤の1価のカチオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン等が挙げられ、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、アンモニウムイオンが好ましい。

無機金属塩としては、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等の金属塩、及びポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム等の無機金属塩重合体が挙げられる。

50

無機アンモニウム塩としては、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム等が挙げられる。

凝集剤としては、硫酸アンモニウムがより好ましい。

【0101】

凝集剤の使用量は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、樹脂粒子(A)を構成する樹脂100質量部に対して、好ましくは50質量部以下、より好ましくは45質量部以下、更に好ましくは40質量部以下である。また、樹脂粒子の凝集を制御して所望の粒径を得る観点から、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、更に好ましくは20質量部以上である。

10

【0102】

凝集剤は、混合物分散液に滴下して添加することが好ましい。凝集剤は一時に添加してもよいし、断続的あるいは連続的に添加してもよい。添加時及び添加終了後には、十分な攪拌を行うことが好ましい。

凝集剤は、凝集を制御して所望の粒径の凝集粒子(1)を得る観点から、水溶液として、滴下することが好ましい。凝集剤の水溶液の濃度は、凝集を制御して所望の粒径の凝集粒子(1)を得る観点から、好ましくは2質量%以上、より好ましくは4質量%以上であり、また、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下である。

【0103】

20

凝集剤の滴下時間は、凝集を制御して所望の粒径の凝集粒子(1)を得る観点から、好ましくは1分以上、より好ましくは5分以上であり、また、トナーの生産性を向上させる観点から、好ましくは120分以下、より好ましくは60分以下、更に好ましくは30分以下である。

また、凝集剤を滴下する温度は、トナーの生産性を向上させる観点から、好ましくは0以上、より好ましくは10以上であり、また、凝集を制御して所望の粒径の凝集粒子(1)を得る観点から、好ましくは50以下、より好ましくは40以下、更に好ましくは30以下である。

【0104】

更に、凝集を促進させ、所望の粒径及び粒径分布の凝集粒子(1)を得る観点から、凝集剤を添加した後に分散液の温度を上げることが好ましい。維持する温度としては、50以上で結晶性ポリエステル融点以下の温度であることが好ましい。前記温度範囲にて、凝集粒子(1)の体積中位粒径をモニタリングすることによって、凝集の進行を確認することが好ましい。下限温度については、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、好ましくは50以上、より好ましくは51以上、更に好ましくは52以上である。

30

【0105】

得られる凝集粒子(1)の体積中位粒径(D_{50})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、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、好ましくは2 μ m以上、より好ましくは3 μ m以上、更に好ましくは4 μ m以上であり、また、好ましくは10 μ m以下、より好ましくは8 μ m以下、更に好ましくは6 μ m以下である。

40

体積中位粒径の測定は実施例に記載の方法によって行う。

また、凝集粒子(1)のCV値は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは50%以下、より好ましくは40%以下、更に好ましくは30%以下であり、また、好ましくは5%以上、より好ましくは10%以上、更に好ましくは15%以上である。CV値は、下記式で表される値であり、実施例に記載の方法で求められる。

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

【0106】

<工程(2)>

50

工程(2)は、工程(1)で得られた凝集粒子(1)に、非晶質ポリエステル(c)を含有する樹脂粒子(B)を凝集させて、凝集粒子(2)を得る工程である。

工程(2)では、主として、

- iv) 非晶質ポリエステル(c)を含む成分を混合して混合物を得る工程と、
- v) 混合物に水性媒体を添加して、樹脂粒子(B)が分散した分散液を得る工程と、
- vi) 工程(1)で得られた凝集粒子(1)を含む分散液及び樹脂粒子(B)を含む分散液を混合して、凝集粒子(1)に樹脂粒子(B)を付着させた凝集粒子(2)を得る工程と、を有する。

なお、vi) 工程(1)で得られた凝集粒子(1)を含む分散液及び樹脂粒子(B)を含む分散液を混合して、凝集粒子(1)に樹脂粒子(B)を付着させた凝集粒子(2)を得る工程を「凝集工程(2)」と称することがある。

【0107】

〔樹脂粒子(B)〕

樹脂粒子(B)は、非晶質ポリエステル(c)を含有する。

この樹脂粒子(B)は、非晶質ポリエステル(c)の他に、非晶質ポリエステル(c)以外の非晶質ポリエステル、結晶性ポリエステル(a)及び非晶質ポリエステル(b)と非相溶性の結晶性ポリエステル及びポリエステル以外の他の樹脂成分を含有してもよい。

樹脂粒子(B)を構成する樹脂成分中の非晶質ポリエステル(c)の含有量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、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、樹脂粒子(B)を構成する樹脂の好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは実質的に100質量%、より更に好ましくは100質量%である。

【0108】

〔樹脂粒子(B)の製造〕

樹脂粒子(B)は、非晶質ポリエステル(c)を含有する樹脂成分と、必要に応じて界面活性剤等の任意成分と、を水性媒体中に分散させ、樹脂粒子(B)の分散液として得る方法によって製造することが好ましい。

分散液を得る方法は、樹脂粒子(A)と同じく、樹脂等を水性媒体に添加し、分散機を用いて分散する方法、樹脂等に水性媒体を徐々に添加して乳化する転相乳化法等が挙げられ、得られるトナーの低温定着性を向上させる観点から、転相乳化法が好ましい。

【0109】

まず、非晶質ポリエステル(c)を含有する樹脂成分、必要に応じて界面活性剤、及び着色剤等の前記の任意成分を溶融して混合し、混合物を得る。

【0110】

混合物を得る方法としては、非晶質ポリエステル(c)を含有する樹脂成分、界面活性剤、着色剤等の前記の任意成分、及び塩基性水溶液を容器に入れ、攪拌機によって攪拌しながら、樹脂を溶融して混合する方法が好ましい。

【0111】

界面活性剤としては、前述の「樹脂粒子(A)」において例示した界面活性剤が使用できる。非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤とを併用する場合、非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との質量比(非イオン性界面活性剤/アニオン性界面活性剤)は、樹脂粒子(B)の分散液の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.5以上であり、また、好ましくは10以下、より好ましくは5以下である。

【0112】

界面活性剤の添加量は、樹脂粒子(B)を構成する樹脂成分100質量部に対して、トナーの耐熱保存性を向上させる観点から、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質量部以下であり、また、樹脂粒子(B)の分散液の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部

10

20

30

40

50

以上、更に好ましくは2質量部以上である。

なお、「樹脂粒子(B)を構成する樹脂成分」は、非晶質ポリエステル(c)、及び、任意に含み得る他の樹脂を含む。

【0113】

塩基性水溶液に用いられる塩基性化合物としては、前述の「樹脂粒子(A)」において例示した塩基性化合物が使用できる。

【0114】

樹脂を溶融し混合する際の温度は、均質な樹脂粒子を得る観点から、非晶質ポリエステル(c)のガラス転移温度以上が好ましい。

【0115】

次に、前記の混合物に水性媒体を添加して、転相し、樹脂粒子(B)を含有する分散液を得る。

【0116】

水性媒体を添加する際の温度は、樹脂粒子(B)の分散液の分散安定性を向上させる観点、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、樹脂粒子(B)を構成する樹脂のガラス転移温度以上が好ましく、水性媒体の沸点以下が好ましい。具体的には、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85以上であり、また、好ましくは100未満、より好ましくは98以下である。

【0117】

水性媒体の添加速度は、樹脂粒子(B)の分散液の分散安定性を向上させる観点、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、転相が終了するまでは、樹脂粒子(B)を構成する樹脂成分100質量部に対して、好ましくは0.1質量部/分以上、より好ましくは0.5質量部/分以上であり、また、好ましくは50質量部/分以下、より好ましくは30質量部/分以下、更に好ましくは10質量部/分以下、より更に好ましくは5質量部/分以下である。転相後、樹脂粒子が得られた後の水性媒体の添加速度には制限はない。

水性媒体の使用量は、トナーの生産性を向上させる観点及び凝集工程(2)で均一な凝集粒子(2)を得る観点から、樹脂粒子(B)を構成する樹脂成分100質量部に対して、好ましくは50質量部以上、より好ましくは100質量部以上、更に好ましくは150質量部以上であり、また、好ましくは900質量部以下、より好ましくは500質量部以下、更に好ましくは300質量部以下である。

【0118】

得られる樹脂粒子(B)の分散液の固形分濃度は、トナーの生産性を向上させる観点及び樹脂粒子(B)の分散液の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは7質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であり、また、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下である。なお、固形分は樹脂、界面活性剤等の不揮発性成分の総量である。

【0119】

樹脂粒子(B)の分散液中の樹脂粒子(B)の体積中位粒径(D_{50})は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは0.05 μm 以上、より好ましくは0.08 μm 以上、更に好ましくは0.10 μm 以上であり、また、好ましくは0.50 μm 以下、より好ましくは0.40 μm 以下、更に好ましくは0.30 μm 以下である。ここで、体積中位粒径とは、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%になる粒径であり、実施例に記載の方法で求められる。

また、樹脂粒子(B)の粒径分布の変動係数(CV値)(%)は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは50%以下、より好ましくは45%以下、更に好ましくは40%以下である。また、樹脂粒子(B)の分散液の生産性を向上させる観点から、好ましくは5%以上、より好ましくは10%以上、更に好ましくは15%以上である。なお、CV値は、下記式で表される値であり、ここで、体積平均粒径とは、体積基準で測定された粒径にその粒径値を持つ粒子の割合を掛け、それにより得られた値を粒子数で

10

20

30

40

50

除して得られる粒径であり、実施例に記載の方法で求められる。

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

【0120】

〔凝集粒子(2)の製造〕

工程(2)では、前述した凝集粒子(1)の分散液に、樹脂粒子(B)を含む分散液を添加することにより、凝集粒子(1)に更に樹脂粒子(B)を付着させ、凝集粒子(2)の分散液を得ることが好ましい。

【0121】

凝集粒子(1)の分散液に樹脂粒子(B)の分散液を添加する前に、凝集粒子(1)の分散液に水性媒体を添加して希釈してもよい。また、凝集粒子(1)の分散液に樹脂粒子(B)の分散液を添加するときには、凝集粒子(1)に樹脂粒子(B)を効率的に付着させるために、前記凝集剤を本工程で用いてもよい。

10

【0122】

凝集粒子(1)の分散液に樹脂粒子(B)の分散液を添加する場合の好ましい添加方法としては、凝集剤と樹脂粒子(B)の分散液とを同時に添加する方法、凝集剤と樹脂粒子(B)の分散液とを交互に添加する方法、凝集粒子(1)の分散液の温度を徐々に上げながら、樹脂粒子(B)の分散液を添加する方法が挙げられる。このようにすることで、凝集剤の濃度低下による凝集粒子(1)及び樹脂粒子(B)の凝集性の低下を防ぐことができる。トナーの生産性を向上させる観点及び製造を簡便に行う観点から、凝集粒子(1)分散液の温度を徐々に上げながら、樹脂粒子(B)の分散液を添加することが好ましい。

20

滴下時の温度は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、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、また、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。

【0123】

樹脂粒子(B)の添加量は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、樹脂粒子(B)と樹脂粒子(A)との質量比(樹脂粒子(B)/樹脂粒子(A))が、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.15以上、更に好ましくは0.2以上、より更に好ましくは0.25以上であり、また、好ましくは0.9以下、より好ましくは0.7以下、更に好ましくは0.6以下、より更に好ましくは0.5以下である。

30

樹脂粒子(A)に比べ、樹脂粒子(B)を少量添加することで、結晶性ポリエステル(a)と非晶質ポリエステル(b)とが混合された、本発明のトナーのコア部分の効果を十分に発現することができ、低温定着性及び耐熱保存性を両立させることができる。

【0124】

樹脂粒子(B)の分散液は、一定の時間をかけて連続的に添加してもよく、一時に添加してもよく、複数回に分割して添加してもよいが、一定の時間をかけて連続的に添加するか、複数回に分割して添加することが好ましい。前記のように添加することで、樹脂粒子(B)が凝集粒子(1)に選択的に付着しやすくなる。なかでも選択的な付着を促進する観点及びトナーの生産性を向上させる観点から、一定の時間を掛けて連続的に添加することが好ましい。連続的に添加する場合の時間は、均一な凝集粒子(2)を得る観点及びトナーの生産性を向上させる観点から、1時間以上10時間以下が好ましく、2時間以上7時間以下がより好ましい。

40

【0125】

得られる凝集粒子(2)の体積中位粒径(D_{50})は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、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、また、好ましくは10 μm 以下、より好ましくは8 μm 以下、更に好ましくは6 μm 以下である。

体積中位粒径の測定は実施例に記載の方法によって行う。

50

また、凝集粒子(2)のCV値は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは50%以下、より好ましくは40%以下、更に好ましくは30%以下であり、また、好ましくは5%以上、より好ましくは10%以上、更に好ましくは15%以上である。CV値は、下記式で表される値であり、実施例に記載の方法で求められる。

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

【0126】

樹脂粒子(B)の全量を添加し、トナーとして適度な粒径に成長したところで凝集を停止させてもよい。

凝集を停止させる方法としては、分散液を冷却する方法、凝集停止剤を添加する方法、分散液を希釈する方法等が挙げられる。不必要な凝集を確実に防止する観点からは、凝集停止剤を添加して凝集を停止させる方法が好ましい。

10

【0127】

凝集停止剤としては、界面活性剤が好ましく、アニオン性界面活性剤がより好ましい。アニオン性界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられ、好ましくはポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩であり、より好ましくはポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸塩である。

凝集停止剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ、使用することができる。

凝集停止剤の添加量は、不必要な凝集を確実に防止する観点から、トナー中の樹脂の総量100質量部に対して、好ましくは0.1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、また、トナーへの残留を低減する観点から、好ましくは15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6質量部以下である。凝集停止剤は、トナーの生産性を向上させる観点から、水溶液で添加することが好ましい。

20

【0128】

凝集停止剤を添加する温度は、トナーの生産性を向上させる観点から、凝集粒子分散液を保持する温度と同じであることが好ましく、50以上75以下であることが好ましい。

【0129】

<工程(3)>

工程(3)は、工程(2)で得られた凝集粒子(2)中の凝集粒子(1)及び樹脂粒子(B)を融着させて、コアシェル粒子を得る工程である。

凝集粒子(2)中の、主として物理的にお互いに付着している状態であった各粒子が融着されて一体となり、コアシェル構造のトナー粒子が形成される。

30

【0130】

本工程においては、凝集粒子(1)の融着性を向上させる観点、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、非晶質ポリエステル(c)のガラス転移温度以上の温度で保持する。

その際、非晶質ポリエステル(c)のガラス転移温度以上の温度で保持する時間は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、好ましくは1分以上、より好ましくは10分以上、さらに好ましくは30分以上であり、また、好ましくは240分以下、より好ましくは180分以下、更に好ましくは120分以下、より更に好ましくは90分以下である。

40

【0131】

工程(3)で得られるコアシェル粒子の体積中位粒径(D_{50})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、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、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、また、好ましくは10 μm 以下、より好ましくは8 μm 以下、更に好ましくは6 μm 以下である。

なお、工程(3)で得られるコアシェル粒子の体積中位粒径は、凝集粒子(2)の体積

50

中位粒径以下であることが好ましい。すなわち、本工程（３）において、凝集粒子（２）同士の凝集、融着が生じないことが好ましい。

また、本工程で得られたコアシェル粒子の、コア中の樹脂とシェル中の樹脂との質量比（コア／シェル比）は、好ましくは $90/10 \sim 53/47$ 、より好ましくは $87/13 \sim 60/40$ 、更に好ましくは $83/17 \sim 63/37$ 、より更に好ましくは $80/20 \sim 67/33$ である。

【０１３２】

（後処理工程）

本発明においては、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）で得られたコアシェル粒子は、水性媒体中に存在するため、まず、固液分離を行うことが好ましい。固液分離には、吸引濾過法等が好ましく用いられる。

固液分離後に洗浄を行うことが好ましい。このとき、添加した界面活性剤も除去することが好ましいため、界面活性剤の曇点以下で水性媒体により洗浄することが好ましい。洗浄は複数回行うことが好ましい。

【０１３３】

次に乾燥を行うことが好ましい。乾燥時の温度は、コアシェル粒子自体の温度が結晶性ポリエステル融点より 5 以上低くなるようにすることが好ましく、 10 以上低くなるようにすることがより好ましい。乾燥方法としては、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等を用いることが好ましい。乾燥後の水分含量は、トナーの帯電性を向上させる観点から、好ましくは 1.5 質量%以下、より好ましくは 1.0 質量%以下に調整する。

【０１３４】

（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本発明の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及びトナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、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 $4 \mu\text{m}$ 以上であり、また、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 $6 \mu\text{m}$ 以下である。

トナー粒子のCV値は、高画質の画像を得る観点から、好ましくは 30% 以下、より好ましくは 27% 以下、更に好ましくは 25% 以下、より更に好ましくは 23% 以下であり、また、トナーの生産性を向上させる観点から、好ましくは 15% 以上、より好ましくは 18% 以上である。

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、並びに、印刷物のドット再現性及び長期保管性を向上させる観点から、好ましくは 0.960 以上、より好ましくは 0.965 以上である。また、同様の観点から、好ましくは 0.990 以下、より好ましくは 0.985 以下、更に好ましくは 0.980 以下である。

【０１３５】

（外添剤）

本発明の静電荷像現像用トナーは、前記トナー粒子を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 10

10

20

30

40

50

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質量部以上であり、また、好ましくは5質量部以下、より好ましくは4.5質量部以下である。

【0136】

本発明により得られる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。

【0137】

上述した実施形態に関し、本発明は以下の静電荷像現像用トナーを開示する。

<1> コアシェル構造を有する静電荷像現像用トナーであって、

結晶性ポリエステル(a)及び非晶質ポリエステル(b)をコア部分に有し、非晶質ポリエステル(c)をシェル部分に有し、

10

結晶性ポリエステル(a)が、炭素数2以上4以下の脂肪族ジオールを80モル%以上含むアルコール成分と、炭素数4以上6以下の脂肪族飽和ジカルボン酸を80モル%以上含む酸成分とを重縮合して得られる結晶性ポリエステルであり、

非晶質ポリエステル(b)が、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物を80モル%以上含むアルコール成分と多価カルボン酸成分とを重縮合して得られる非晶質ポリエステルであり、

非晶質ポリエステル(c)が、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物を60モル%以上含むアルコール成分と多価カルボン酸成分とを重縮合して得られる非晶質ポリエステルである、

20

静電荷像現像用トナー。

【0138】

<2> コア部分に含有されるすべての結晶性ポリエステルの合計量に対する結晶性ポリエステル(a)の割合が、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは実質的に100質量%、より更に好ましくは100質量%である<1>に記載の静電荷像現像用トナー。

<3> コア部分における結晶性ポリエステル(a)の含有量が、コア部分を構成する樹脂中、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、また、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下、より更に好ましくは30質量%以下である<1>又は<2>に記載の静電荷像現像用トナー。

30

<4> 結晶性ポリエステル(a)と非晶質ポリエステル(b)との質量比{(a)/(b)}が、好ましくは1/99~50/50、より好ましくは3/97~40/60、更に好ましくは5/95~35/65、より更に好ましくは5/95~30/70、より更に好ましくは7/93~30/70<1>~<3>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0139】

<5> 結晶性ポリエステル(a)が、炭素数2以上4以下の脂肪族ジオールを、アルコール成分中、80モル%以上、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、更に好ましくは実質的に100モル%、より更に好ましくは100モル%含む<1>~<4>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

40

【0140】

<6> 結晶性ポリエステル(a)が、炭素数4以上6以下の脂肪族飽和ジカルボン酸を、酸成分中、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、更に好ましくは実質的に100モル%、更に好ましくは100モル%含む<1>~<5>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

<7> 炭素数4以上6以下の脂肪族飽和ジカルボン酸が、コハク酸、グルタル酸、及びアジピン酸からなる群より選択されるいずれか1つ以上であり、好ましくはコハク酸及びアジピン酸の少なくとも一方であり、より好ましくはコハク酸である<1>~<6>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

<8> 結晶性ポリエステル(a)におけるアルコール成分に対する酸成分の当量比(C

50

OOH基/OH基)が、好ましくは0.8以上、より好ましくは0.9以上であり、また、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.1以下である<1>~<7>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0141】

<9> コア部分に含有されるすべての非晶質ポリエステル合計量に対する非晶質ポリエステル(b)の割合が、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは実質的に100質量%、より更に好ましくは100質量%である<1>~<8>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

<10> コア部分における非晶質ポリエステル(b)の含有量が、コア部分を構成する樹脂中、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは65質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上であり、また、好ましくは99質量%以下、より好ましくは97質量%以下、更に好ましくは95質量%以下である<1>~<9>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

<11> コア部分における結晶性ポリエステル(a)及び非晶質ポリエステル(b)の総量がコア部分を構成する樹脂中、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、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは実質的に100質量%以上、より更に好ましくは100質量%である<1>~<10>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0142】

<12> ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のアルコール成分中の含有量は、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、更に好ましくは実質的に100モル%、より更に好ましくは100モル%である<1>~<11>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

<13> 非晶質ポリエステル(b)の多価カルボン酸成分が、ジカルボン酸、3価以上の多価カルボン酸、ジカルボン酸の無水物、3価以上の多価カルボン酸の無水物、ジカルボン酸の炭素数1以上3以下のアルキルエステル、及び3価以上の多価カルボン酸の炭素数1以上3以下のアルキルエステルからなる群より選択されるいずれか1つ以上である<1>~<12>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

<14> 非晶質ポリエステル(b)の多価カルボン酸成分が、好ましくはテレフタル酸を含有し、より好ましくはテレフタル酸とアジピン酸とを含有し、更に好ましくはテレフタル酸とアジピン酸とトリメリット酸無水物とを含有する<1>~<13>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

<15> 非晶質ポリエステル(b)におけるアルコール成分に対する多価カルボン酸成分の当量比(COOH基/OH基)が、好ましくは0.70以上、より好ましくは0.80以上であり、また、好ましくは1.10以下、より好ましくは1.05以下である<1>~<14>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0143】

<16> 離型剤をコア部に有し、離型剤は、2種以上を併用することが好ましく、植物系ワックスと鉱物系又は石油系ワックスとを併用することが好ましく、カルナウバワックスとパラフィンワックスとを併用することがより好ましい<1>~<15>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

<17> 着色剤をコア部分とシェル部分との少なくとも一方に有し、好ましくは着色剤をコア部分に有する<1>~<16>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0144】

<18> シェル部分に含有されるすべての非晶質ポリエステル合計量に対する非晶質ポリエステル(c)の割合が、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは実質的に100質量%、より更に好ましくは100質量%である<1>~<17>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

< 19 > ビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物のアルコール成分中の含有量が、好ましくは 65 モル%以上、より好ましくは 75 モル%以上、更に好ましくは 85 モル%以上、より更に好ましくは 95 モル%以上である < 1 > ~ < 18 > のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

< 20 > ビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物のアルコール成分中の含有量が、好ましくは 100 モル%以下、より好ましくは 95 モル%以下、更に好ましくは 85 モル%以下、より更に好ましくは 75 モル%以下である < 1 > ~ < 19 > のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

< 21 > 非晶質ポリエステル (c) の多価カルボン酸成分が、ジカルボン酸、3 価以上の多価カルボン酸、ジカルボン酸の無水物、3 価以上の多価カルボン酸の無水物、ジカルボン酸の炭素数 1 以上 3 以下のアルキルエステル、及び 3 価以上の多価カルボン酸の炭素数 1 以上 3 以下のアルキルエステルからなる群より選択されるいずれか 1 つ以上である < 1 > ~ < 20 > のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

< 22 > 非晶質ポリエステル (c) におけるアルコール成分に対する多価カルボン酸成分の当量比 (COOH 基 / OH 基) が、好ましくは 0.70 以上、より好ましくは 0.80 以上であり、また、好ましくは 1.10 以下、より好ましくは 1.05 以下である < 1 > ~ < 21 > のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0145】

< 23 > 下記の工程 (1) ~ (3) を含む、< 1 > ~ < 22 > のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

工程 (1) : 結晶性ポリエステル (a) 及び非晶質ポリエステル (b) を含有する樹脂粒子 (A) を凝集させて、凝集粒子 (1) を得る工程

工程 (2) : 凝集粒子 (1) に、非晶質ポリエステル (c) を含有する樹脂粒子 (B) を添加して、凝集粒子 (2) を得る工程

工程 (3) : 凝集粒子 (2) 中の凝集粒子 (1) 及び樹脂粒子 (B) を融着させて、コアシェル粒子を得る工程

【0146】

< 24 > 工程 (1) が、

i) 結晶性ポリエステル (a) 及び非晶質ポリエステル (b) を含む成分を混合して樹脂混合物を得る工程と、

ii) 樹脂混合物に水性媒体を添加して、樹脂粒子 (A) が分散した分散液を得る工程と、

iii) 樹脂粒子 (A) を含む分散液中の樹脂粒子 (A) を凝集して凝集粒子 (1) を含む分散液を得る凝集工程 (1) と、を有する < 23 > に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

< 25 > 凝集工程 (1) が、樹脂粒子 (A) を含む分散液に凝集剤を添加する工程であり、凝集剤の使用量が、樹脂粒子 (A) を構成する樹脂 100 質量部に対して、好ましくは 50 質量部以下、より好ましくは 45 質量部以下、更に好ましくは 40 質量部以下であり、また、好ましくは 5 質量部以上、より好ましくは 10 質量部以上、更に好ましくは 20 質量部以上である < 24 > に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0147】

< 26 > 工程 (2) が、

iv) 非晶質ポリエステル (c) を含む成分を混合して混合物を得る工程と、

v) 混合物に水性媒体を添加して、樹脂粒子 (B) が分散した分散液を得る工程と、

vi) 工程 (1) で得られた凝集粒子 (1) を含む分散液及び樹脂粒子 (B) を含む分散液を混合して、凝集粒子 (1) に樹脂粒子 (B) を付着させた凝集粒子 (2) を得る凝集工程 (2) と、を有する < 22 > ~ < 25 > のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【実施例】

【0148】

ポリエステル、樹脂粒子、トナー等の各性状値については次の方法により測定、評価し

10

20

30

40

50

た。

【0149】

[ポリエステルの酸価]

JIS K0070に従って測定した。但し、測定溶媒はクロロホルムとした。

【0150】

[ポリエステルの軟化点、結晶性指数、吸熱の最大ピーク温度、融点及びガラス転移温度]

(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。

10

【0151】

(2) 結晶性指数

示差走査熱量計「Q100」(ティー・エイ・インストルメント・ジャパン株式会社製)を用いて、試料0.01~0.02gをアルミパンに計量し、室温(20)から降温速度10 /minで0 まで冷却した試料をそのまま1分間静止させ、その後、昇温速度10 /minで180 まで昇温した。観測されるピークのうち、ピーク面積が最大のピーク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。

20

【0152】

(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・インストルメント・ジャパン株式会社製)を用いて、試料0.01~0.02g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 まで冷却した試料を昇温速度10 /minで測定した。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。結晶性ポリエステルの時には該ピーク温度を融点とした。また、非晶質ポリエステルの場合に吸熱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高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。

30

【0153】

[離型剤の融点]

示差走査熱量計「DSC210」(セイコー電子工業株式会社製)を用いて、試料0.01~0.02g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。次に試料を20 から昇温速度10 /minで180 まで測定し、最大ピーク温度を融点とした。

【0154】

[樹脂粒子及び離型剤粒子の体積中位粒径(D₅₀)及び粒径分布(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: 測定用セルに蒸留水を加え、吸光度を適正範囲になる濃度で体積中位粒径(D₅₀)及び体積平均粒径を測定した。また、CV値(粒径分布)は下記の式に従って算出した。

40

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

【0155】

[樹脂粒子分散液、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5gを乾燥温度150 、測定モード96(監視時間2.5min/変動幅0.05%)にて、水分(質量%)を測定した。固形分濃度は下記の式に従って算出した。

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

【0156】

50

[凝集粒子、コアシェル粒子の体積中位粒径 (D_{50}) 及び粒径分布 (CV 値)]

凝集粒子の体積中位粒径 (D_{50}) は以下の通り測定した。

・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)

・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：凝集粒子を含有する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、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}) 及び体積平均粒径を求めた。

また、粒径分布として CV 値 (%) は下記の式に従って算出した。

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

【0157】

[トナー粒子の体積中位粒径 (D_{50}) 及び粒径分布 (CV 値)]

トナー粒子の体積中位粒径は以下の通り測定した。

測定機、アパチャー径、解析ソフト、電解液は、凝集粒子の体積中位粒径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：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 5 mL にトナー粒子測定試料 10 mg 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 25 mL を添加し、更に、超音波分散機にて 1 分間分散させて、試料分散液を作製した。

・測定条件：前記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、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}) 及び体積平均粒径を求めた。

また、CV 値 (%) は下記の式に従って算出した。

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

【0158】

[トナー粒子の円形度]

・分散液の調製：トナー粒子の分散液は、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：13.6) の 5 質量% 水溶液 5 mL にトナー粒子 50 mg を添加し、超音波分散機にて 1 分間分散させたのち、蒸留水 20 mL を添加し、さらに超音波分散機にて 1 分間分散させて調製した。

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

・測定モード：HPF 測定モード

【0159】

[トナーの最低定着温度]

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 0.42 ~ 0.48 mg / cm^2 となるベタ画像を A4 紙の上端から 5 mm の余白部分を残し、50 mm 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 90 にし、A4 縦方向に 1 枚あたり 1.5 秒の速度で定着し、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、定着し、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「Scottch (登録商標) メンディングテープ 810」(住友スリーエム株式会社製、幅 18 mm) を長さ 50 mm に切ったものを軽く貼り付けた後、500 g のおもりを載せ、速さ 1

10

20

30

40

50

0 mm / sec 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 度、速さ 10 mm / sec 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、これから下記の式で定着率を算出した。

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

定着率 90% 以上となる温度を最低定着温度とした。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。

【0160】

[トナーの耐熱保存性]

内容積 100 ml の広口ポリビンにトナー 20 g を入れて密封し、温度 55 の環境下で 48 時間静置した。その後、25 の温度下で密封したまま 12 時間以上静置して冷却した。次いで、「パウダーテスト(登録商標)」(ホソカワミクロン株式会社製)の振動台に、目開き 250 μm のフルイをセットし、その上に前記トナー 20 g を乗せ 30 秒間振動を行い、フルイ上に残ったトナー質量を測定した。数値が小さいほど、トナーが耐熱保存性に優れることを表す。

【0161】

[印刷物のドット再現性]

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、解像度 600 × 600 dpi)を用いて、2 by 2 (2 ドット 2 スペース)のハーフトーン画像を未定着で出力し、光学顕微鏡「VHX-100」(株式会社キーエンス製)を用いて、未定着画像の 5 個 × 5 個のドットを拡大観察した。ドット中に下地の紙が露出している部分があるものをドット抜けしているとみなし、その個数によりドット抜けの度合いを評価した。印刷物のドット再現性は、ドット抜けが少ない方が良好であることを示す。

【0162】

[印刷物の長期保管性]

各トナーについて、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、解像度 600 × 600 dpi)を用いて、最低定着温度 + 10 の温度で、未定着画像 1 枚の定着を行った。定着画像の上に紙を 100 枚乗せ、さらにその上に 2 kg の重りを載せ、50 のホットプレートの上にのせ、1 時間、5 時間、24 時間、48 時間の 4 つの条件で放置した。定着画像の紙への融着の程度から、以下の評価基準に従って、印刷物の長期保管性を評価した。

[評価基準]

A : 48 時間の放置でも融着しなかった。

B : 24 時間の放置では融着しなかったが、48 時間の放置では一部融着した。

C : 5 時間の放置では融着しなかったが、24 時間の放置では、一部融着した。

D : 1 時間の放置では融着しなかったが、5 時間の放置では、一部融着した。

E : 1 時間の放置で一部融着又は完全融着し、紙と紙が剥がれなかった。

【0163】

[ポリエステル製造]

製造例 1

(結晶性ポリエステル X1 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、アルコール成分として 1, 3 - プロパンジオール 3078 g、酸成分としてコハク酸 4922 g を入れた。攪拌しながら、135 に昇温し、135 で 3 時間維持した後、

10

20

30

40

50

135 から200 まで10時間かけて昇温した。その後、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫16gを加え、更に200 にて1時間維持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8.3kPaにて1時間維持し、結晶性ポリエステルX1を得た。物性を表1に示す。

【0164】

製造例2~8

(結晶性ポリエステルX2~X8の製造)

アルコール成分、酸成分、及びエステル化触媒を表1に示すように変更した以外は、製造例1と同様にして、結晶性ポリエステルX2~X8を得た。物性を表1に示す。

【0165】

【表1】

10

表1

		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8
		結晶性 ポリエステル X1	結晶性 ポリエステル X2	結晶性 ポリエステル X3	結晶性 ポリエステル X4	結晶性 ポリエステル X5	結晶性 ポリエステル X6	結晶性 ポリエステル X7	結晶性 ポリエステル X8
原料 モノマー	アルコール成分								
	エチレン グリコール		2627g (100)	2702g (100)					1837g (100)
	1,3-プロパン ジオール	3078g (100)				583g (20)			
	1,4-ブタン ジオール				2978g (100)	2759g (80)			
	1,6-ヘキサン ジオール						3941g (100)		
	1,10-デカン ジオール							4710g (100)	
	酸成分								
	コハク酸	4922g (103)		5298g (103)	4022g (103)	4658g (103)	4059g (103)	3290g (103)	
	アジピン酸		6373g (103)						
	セバシン酸								6163g (103)
エステル化 触媒	ジ(2-エチル ヘキサン酸)錫	16g	18g	16g	14g	16g	16g	16g	18g
軟化点(°C)		49	56	104	116	96	58	81	80
ガラス転移温度(°C)		—	—	—	—	—	—	—	—
融点(°C)		41	49	102	114	97	52	71	77
酸価(mgKOH/g)		25	26	21	25	20	21	19	26
結晶性指数		1.2	1.1	1.1	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1

・括弧内の数字は、アルコール成分の総量を100モルとしたときのモル数を示す。

20

30

【0166】

製造例9

(非晶質ポリエステルY1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、表2に示すアルコール成分と、酸成分のうちテレフタル酸と、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫とを入れた。窒素雰囲気下、混合物を攪拌しながら、230 に昇温し、230 で5時間保持した後に、180 まで冷却し、表2に示す酸成分のうちテレフタル酸以外の酸成分を加え、220 まで10 /hrで昇温した。その後、10kPaにて所望の軟化点まで反応を行って、非晶質ポリエステルY1を得た。物性を表2に示す。

【0167】

製造例10~12、15

(非晶質ポリエステルY2~Y4、及びY7の製造)

非晶質ポリエステルの原料モノマー、質量部数を表2に示すように変更した以外は、製

40

50

造例 9 と同様にして非晶質ポリエステル Y 2 ~ Y 4、及び Y 7 を得た。物性を表 2 に示す。

【 0 1 6 8 】

製造例 1 3

(非晶質ポリエステル Y 5 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、ポリオキシプロピレン(2 . 2) - 2 , 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) プロパンを 5 9 0 0 g、テレフタル酸を 1 3 0 1 g 及びジ(2 - エチルヘキサン酸) 錫を 4 1 g それぞれ入れた。窒素雰囲気下、混合物を攪拌しながら、2 3 0 に昇温し、5 時間維持した後、更にフラスコ内の圧力を下げ、8 . 0 k P a にて 1 時間維持した。その後、大気圧に戻し、1 9 0 に冷却し、フマル酸 7 1 1 g、トリメリット酸無水物 2 7 5 g、及び tert - ブチルカテコール 1 . 5 g を加え、1 9 0 の温度下で 1 時間維持した後に、2 時間かけて 2 1 0 まで昇温した。更にフラスコ内の圧力を下げ、8 . 0 k P a にて 4 時間維持させて、非晶質ポリエステル Y 5 を得た。物性を表 2 に示す。

10

【 0 1 6 9 】

製造例 1 4

(非晶質ポリエステル Y 6 の製造)

非晶質ポリエステルの原料モノマー、質量部数を表 2 に示すように変更した以外は、製造例 1 3 と同様にして非晶質ポリエステル Y 6 を得た、物性を表 2 に示す。

【 0 1 7 0 】

20

【表 2】

表 2

		製造例9	製造例10	製造例11	製造例12	製造例13	製造例14	製造例15
		非晶質 ポリエステル Y1	非晶質 ポリエステル Y2	非晶質 ポリエステル Y3	非晶質 ポリエステル Y4	非晶質 ポリエステル Y5	非晶質 ポリエステル Y6	非晶質 ポリエステル Y7
原料 モノマー	アルコール成分							
	BPA-PO *1		6562g (100)	4948g (80)	3799g (60)	5900g (100)		
	BPA-EO *2	6500g (100)					5635g (100)	4782g (80)
	HBPA *3			848g (20)	1737g (40)			883g (20)
	酸成分							
	アジピン酸	876g (30)	821g (30)					
	テレフタル酸	1660g (50)	1556g (50)	2053g (70)	1802g (60)	1301g (46.5)	1338g (46.5)	2137g (70)
	フマル酸					711g (37)	744g (37)	
	ドデセニル コハク酸無水物			947g (20)	1454g (30)			986g (20)
	トリメリット酸 無水物	384g (10)	360g (10)	204g (6)	208g (6)	275g (8.5)	283g (8.5)	212g (6)
重合 禁止剤	tert-ブチル カテコール					1.5g	1.5g	
エステル化 触媒	ジ(2-エチル ヘキサン酸)錫	47g	47g	45g	45g	41g	41g	45g
軟化点(°C)		90	93	112	112	107	107	112
ガラス転移温度(°C)		45	49	64	63	64	63	61
融点(°C)		—	—	—	—	—	—	—
酸価(mgKOH/g)		18	22	22	25	19	19	17
結晶性指数		1.6	1.6	1.7	1.7	1.5	1.5	1.7

*括弧内の数字は、アルコール成分の総量を100モルとしたときのモル数を示す。

*1:ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

*2:ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

*3:2,2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン

【0171】

[樹脂粒子の製造]

製造例16

(樹脂粒子分散液A-1の製造)

攪拌機を装備したフラスコに、結晶性ポリエステルX1を60g(10質量部)、非晶質ポリエステルY1を540g(90質量部)、銅フタロシアニン顔料「ECB301」(大日精化工業株式会社製)を45g、非イオン性界面活性剤「エマルゲン(登録商標)150」(花王株式会社製、ポリオキシエチレン(50mol)ラウリルエーテル)を12g、アニオン性界面活性剤「ネオベレックス(登録商標)G-15」(花王株式会社製、15質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液)を80g、6質量%水酸化カリウム水溶液を225gそれぞれ入れ、攪拌しながら、98に昇温して溶融し、98で2時間混合して、樹脂混合物を得た。

次に、樹脂混合物を攪拌しながら、脱イオン水1000gを6g/minの速度で滴下し、乳化物を得た。次に、乳化物を25に冷却し、脱イオン水を加えて固形分を30質量%に調整して、樹脂粒子分散液A-1を得た。物性を表3に示す。

【0172】

製造例17~19、及び22~26

(樹脂粒子分散液A-2~A-4、及びA-7~A-11の製造)

結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルの種類、質量部数を表3に示すように変更した以外は、製造例16と同様にして樹脂粒子分散液A-2～A-4、及びA-7～A-11を得た。物性を表3に示す。なお、100質量部が600gとなるようにして製造した。

【0173】

製造例20

(樹脂粒子分散液A-5の製造)

攪拌機を装備したフラスコに、結晶性ポリエステルX1を60g(10質量部)、非晶質ポリエステルY1を540g(90質量部)、銅フタロシアン顔料「ECB301」(大日精化工業株式会社製)を45gそれぞれ入れ、攪拌しながら、120に昇温して溶解し、120で30分間混合して溶解混合物を得た。得られた溶解混合物を98に冷却した後、非イオン性界面活性剤「エマルゲン(登録商標)150」(花王株式会社製、ポリオキシエチレン(50mol)ラウリルエーテル)12g、アニオン性界面活性剤「ネオベレックス(登録商標)G-15」(花王株式会社製、15質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液)80g、6質量%水酸化カリウム水溶液225gを入れ、98で2時間混合して、樹脂混合物を得た。

次に、樹脂混合物を攪拌しながら、脱イオン水1000gを6g/minの速度で滴下し、乳化物を得た。次に、乳化物を25に冷却し、脱イオン水を加えて固形分を30質量%に調整して、樹脂粒子分散液A-5を得た。物性を表3に示す。

【0174】

製造例21

(樹脂粒子分散液A-6の製造)

結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルの種類、質量部数を表3に示すように変更した以外は、製造例20と同様にして樹脂粒子分散液A-6を得た。物性を表3に示す。

【0175】

【表3】

表3

	製造例16	製造例17	製造例18	製造例19	製造例20	製造例21
樹脂粒子分散液番号	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
結晶性ポリエステル	X1(10)	X1(5)	X1(30)	X2(10)	X3(10)	X4(10)
非晶質ポリエステル	Y1(90)	Y1(95)	Y1(70)	Y1(90)	Y1(90)	Y1(90)
樹脂粒子の体積中位粒径D ₅₀ (μm)	0.13	0.15	0.13	0.14	0.13	0.14
CV値(%)	21	23	21	22	23	22
固形分濃度(質量%)	30	30	30	30	30	30
	製造例22	製造例23	製造例24	製造例25	製造例26	
樹脂粒子分散液番号	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	
結晶性ポリエステル	X5(10)	X6(10)	X7(10)	X8(10)	X1(10)	
非晶質ポリエステル	Y1(90)	Y1(90)	Y1(90)	Y1(90)	Y2(90)	
樹脂粒子の体積中位粒径D ₅₀ (μm)	0.13	0.15	0.15	0.16	0.15	
CV値(%)	21	25	26	26	26	
固形分濃度(質量%)	30	30	30	30	30	

()内は樹脂粒子中の樹脂の質量部

10

20

30

40

50

【 0 1 7 6 】

製造例 2 7

(樹脂粒子分散液 B - 1 の製造)

攪拌機を装備したフラスコに、非晶質ポリエステル Y 3 を 6 0 0 g、非イオン性界面活性剤「エマルゲン(登録商標) 1 5 0」(花王株式会社製、ポリオキシエチレン(5 0 m o l)ラウリルエーテル)を 6 g、アニオン性界面活性剤「ネオペレックス(登録商標) G - 1 5」(花王株式会社製、1 5 質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液)を 4 0 g、6 質量%水酸化カリウム水溶液を 2 2 5 g それぞれ入れ、攪拌しながら、9 8 に昇温して溶融し、9 8 で 2 時間混合して、樹脂混合物を得た。

次に、樹脂混合物を攪拌しながら、脱イオン水 1 1 5 0 g を 6 g / m i n の速度で滴下し、乳化物を得た。次に、乳化物を 2 5 に冷却し、得られた乳化物を 2 0 0 メッシュ(目開き 1 0 5 μ m)の金網に通した。その後、濾液に脱イオン水を加えて固形分を 2 4 質量%に調整して、樹脂粒子分散液 B - 1 を得た。物性を表 4 に示す。

【 0 1 7 7 】

製造例 2 8 ~ 3 1

(樹脂粒子分散液 B - 2 ~ B - 5 の製造)

非晶質ポリエステルの種類を表 4 に示すように変更した以外は、製造例 2 7 と同様にし、樹脂粒子分散液 B - 2 ~ B - 5 を得た。物性を表 4 に示す。

【 0 1 7 8 】

【表 4】

表 4

	製造例27	製造例28	製造例29	製造例30	製造例31
樹脂粒子分散液番号	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
非晶質ポリエステル	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7
樹脂粒子の 体積中位粒径D ₅₀ (μm)	0.16	0.17	0.14	0.14	0.16
CV値(%)	25	25	23	22	24
固形分濃度(質量%)	24	24	24	24	24

【 0 1 7 9 】

[離型剤粒子の製造]

製造例 3 2

(離型剤粒子分散液の製造)

1 リットル容のビーカーに、脱イオン水 2 2 5 g、カルナウパワックス「カルナウパワックス 1 号」(株式会社加藤洋行製、融点 8 3) 5 g、及びパラフィンワックス「HN P - 9」(日本精蝋株式会社製、融点 7 5) 4 5 g を添加し、9 0 ~ 9 5 に温度を保持して溶融させて攪拌し、カルナウパワックスとパラフィンワックスとが一体となって溶融した溶融混合物を得た。ついで、オキサゾリン基含有ポリマー水溶液「エポクロス(登録商標) WS - 7 0 0」(株式会社日本触媒製、不揮発分 2 5 質量%、数平均分子量 2 0 , 0 0 0) 1 . 7 g を添加し、9 0 ~ 9 5 に温度を保持しながら、超音波ホモジナイザー「US - 6 0 0 T」(株式会社日本精機製作所製)を用いて 1 5 分間分散処理を行った。ここに塩化ビニル系共重合エマルジョン「ビニプラン(登録商標) 7 0 1」(日信化学工業株式会社製、固形分 3 0 質量%、酸価 4 6 m g K O H / g、ガラス転移点 7 0 、平均粒径 3 0 n m) 9 . 0 g を添加し、超音波ホモジナイザーにて 1 5 分間分散処理を行った後に室温まで冷却した。得られた分散物に脱イオン水を加え、固形分濃度を 2 0 質量%に調整し、離型剤粒子分散液を得た。得られた離型剤粒子分散液の粒径は 4 4 0 n m、粒度分布 CV 値は 3 0 % であった。

【0180】

[トナーの製造]

実施例1

(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リットルの4つ口フラスコに、樹脂粒子分散液A-1を250g、脱イオン水を42g、及び離型剤粒子分散液を35gそれぞれ投入し、温度25℃で混合した。次に、該混合物を攪拌しながら、硫酸アンモニウム21gを脱イオン水216gに溶解した水溶液を25℃で5分かけて滴下した後、52℃まで2時間かけて昇温し、凝集粒子の体積中位粒径が4.3μmになるまで、52℃で保持し、凝集粒子(1)の分散液を得た。

10

前記凝集粒子(1)の分散液の温度を52℃から、0.8℃/hrの速度で昇温しながら、樹脂粒子分散液B-1(93g)を0.4ml/minの速度で滴下し、凝集粒子(2)の分散液を得た。また、滴下終了後の分散液の温度は57℃であった。

【0181】

凝集粒子(2)の分散液に、アニオン性界面活性剤「エマール(登録商標)E27C」(花王株式会社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、有効濃度27質量%)15g、脱イオン水1183gを混合した水溶液を添加した。その後、70℃まで昇温し、70℃で1時間保持して、凝集粒子を融着してコアシェル粒子の分散液を得た。

得られたコアシェル粒子の分散液を30℃に冷却して、分散液を吸引濾過で固形分を分離した後、脱イオン水で洗浄し、33℃で乾燥を行って、トナー粒子を得た。該トナー粒子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;0.04μm)2.5質量部、及び疎水性シリカ「キャボシールTS720」(キャボット社製、個数平均粒径;0.012μm)1.0質量部をヘンシェルミキサーに入れ、攪拌し、150メッシュのふるいを通させてトナー1を得た。トナー粒子の物性及び評価を表5に示す。

20

【0182】

実施例2~9及び比較例1~6

(トナー2~15の作製)

実施例1において、樹脂粒子分散液A-1及びB-1を表5及び6に示す樹脂粒子分散液に変更したこと以外は実施例1と同様にして、トナー2~15を得た。トナー粒子の物性及び評価を表5及び6に示す。

30

【0183】

【表5】

表 5

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	
トナー番号		1	2	3	4	5	6	7	8	
コア用樹脂粒子 分散液	樹脂粒子 分散液番号	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-1	
シェル用樹脂粒子 分散液	樹脂粒子 分散液番号	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-3	
凝集粒子 (1) 分散液	凝集粒子(1)の 体積中位粒径 D_{50} (μm)	4.3	4.3	4.3	4.4	4.3	4.3	4.3	4.3	
	凝集粒子(1)のCV値(%)	19.7	20.7	20.2	19.9	19.8	20.8	20.0	19.7	
凝集粒子 (2) 分散液	凝集粒子(2)の 体積中位粒径 D_{50} (μm)	4.9	5.0	4.9	4.8	5.0	4.9	4.8	5.0	
	凝集粒子(2)のCV値(%)	19.7	20.2	20.0	19.7	19.8	20.5	19.8	19.2	
トナー粒子 の物性	体積中位粒径 D_{50} (μm)	5.1	5.0	5.0	5.2	5.1	5.0	5.0	5.1	
	CV値(%)	19.7	20.3	20.3	19.9	20.1	20.6	19.9	19.2	
	円形度	0.970	0.969	0.969	0.972	0.971	0.971	0.972	0.975	
評価	トナーの 低温定着性	最低定着温度($^{\circ}\text{C}$)	105	110	105	110	110	115	110	105
	トナーの 耐熱保存性	55 $^{\circ}\text{C}$ 48時間静置後 のフレイ上の 残存トナー質量(g)	0.2	0.2	0.4	0.1	2.2	0.1	0.2	5.8
	印刷物のドット再現性(個)		1	1	1	1	1	1	1	0
	印刷物の長期保管性		A	B	A	A	A	A	B	B

10

20

30

【0184】

【表 6】

表 6

		実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	
トナー番号		9	10	11	12	13	14	15	
コア用樹脂粒子 分散液	樹脂粒子 分散液番号	A-1	A-8	A-9	A-10	A-11	A-1	A-1	
シェル用樹脂粒子 分散液	樹脂粒子 分散液番号	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-4	B-5	
凝集粒子 (1) 分散液	凝集粒子(1)の 体積中位粒径 D_{50} (μm)	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	
	凝集粒子(1)のCV値(%)	19.7	22.6	23.4	22.7	20.9	19.7	19.7	
凝集粒子 (2) 分散液	凝集粒子(2)の 体積中位粒径 D_{50} (μm)	4.9	4.9	5.0	4.9	5.1	5.0	4.9	
	凝集粒子(2)のCV値(%)	20.4	21.9	23.2	22.6	20.8	19.7	19.9	
トナー粒子 の物性	体積中位粒径 D_{50} (μm)	5.2	5.0	5.1	4.9	4.9	5.0	4.9	
	CV値(%)	20.8	21.8	23.3	22.6	20.9	19.9	19.8	
	円形度	0.964	0.972	0.974	0.972	0.972	0.974	0.972	
評価	トナーの 低温定着性	最低定着温度($^{\circ}\text{C}$)	110	120	125	120	115	105	105
	トナーの 耐熱保存性	55 $^{\circ}\text{C}$ 48時間静置後 のフルイ上の 残存トナー質量(g)	0.1	1.1	1.3	1.4	10.8	15.9	8.7
	印刷物のドット再現性(個)		2	3	5	4	4	1	3
	印刷物の長期保管性		A	D	C	D	D	E	D

10

20

30

【0185】

表 5 及び 6 から、実施例 1 ~ 9 のトナーは、比較例 1 ~ 6 のトナーに比べて、低温定着性と耐熱保存性を両立し、該トナーを用いた印刷物はドット再現性及び長期保管性に優れることがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 水畑 浩司

和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

(72)発明者 鈴木 学

和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 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1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

Fターム(参考) 2H500 AA01 BA11 BA17 CA06 EA39B EA41B EA42B EA44B EA60A

4J029 AA03 AB04 AB07 AC05 AD02 AD05 AD07 AD08 AE18 BA02

BA03 BA04 BA05 BD02 BF20 CA02 CA04 CA06 CA09 CB06A

GA14 HA01 HB01 JF371 KE03 KE05 KH03 KH08