

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6485155号
(P6485155)

(45) 発行日 平成31年3月20日 (2019. 3. 20)

(24) 登録日 平成31年3月1日 (2019. 3. 1)

(51) Int. Cl.		F I			
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/087	331
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	381

請求項の数 5 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2015-62808 (P2015-62808)	(73) 特許権者	000001270
(22) 出願日	平成27年3月25日 (2015. 3. 25)		コニカミノルタ株式会社
(65) 公開番号	特開2016-183996 (P2016-183996A)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(43) 公開日	平成28年10月20日 (2016. 10. 20)	(74) 代理人	110000671
審査請求日	平成30年2月19日 (2018. 2. 19)		八田国際特許業務法人
		(72) 発明者	松島 香織
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
			ニカミノルタ株式会社内
		(72) 発明者	峯 知子
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
			ニカミノルタ株式会社内
		(72) 発明者	大柴 知美
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
			ニカミノルタ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂を含む静電荷像現像用トナーであって、

前記結着樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂ユニットと、非晶性ポリエステル樹脂ユニットとが化学的に結合したハイブリッドポリエステル樹脂および非晶性ポリエステル樹脂を含み、かつ、前記ハイブリッドポリエステル樹脂が分散相を形成し、前記非晶性ポリエステル樹脂が連続相を形成する相分離構造を有し、

前記ハイブリッドポリエステル樹脂は、主鎖として前記非晶性ポリエステル樹脂ユニットを有し、側鎖として前記結晶性ポリエステル樹脂ユニットを有するグラフト共重合体であり、

前記ハイブリッドポリエステル樹脂は、前記結晶性ポリエステル樹脂ユニットと、前記非晶性ポリエステル樹脂ユニットとを、50 : 50 ~ 95 : 5の質量比で含む、静電荷像現像用トナー。

【請求項2】

前記ハイブリッドポリエステル樹脂の含有量が、前記結着樹脂の全量に対して20質量%以上50質量%未満である、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】

前記非晶性ポリエステル樹脂ユニットを構成する単量体は、前記非晶性ポリエステル樹脂を構成する単量体の少なくとも一つを含む、請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】

前記結晶性ポリエステル樹脂ユニットは、炭素数 1 ~ 13 のアルキレン基を有する多価カルボン酸および炭素数 1 ~ 13 のアルキレン基を有する多価アルコールから形成される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法であって、水系媒体に前記ハイブリッドポリエステル樹脂と、前記非晶性ポリエステル樹脂とを分散させ、分散液を調製する工程と、

前記分散液中で前記ハイブリッドポリエステル樹脂と、前記非晶性ポリエステル樹脂とを凝集および融着させる工程と、

を含む、製造方法。

【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およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プリントスピードの高速化、環境負荷低減等の目的から、トナー画像定着時の熱エネルギーの低減が求められており、そのためには、トナーの低温定着性を向上させることが有効である。トナーの低温定着性向上の手段の一つとして、シャープメルト性に優れた結晶性ポリエステル等の結晶性樹脂を結着樹脂に用いる方法がある。結晶性ポリエステル樹脂と非晶性樹脂とを混合して用いると、定着時の温度履歴で結晶性ポリエステルの融点を超えるとときに結晶部分が融解し、結晶性ポリエステル樹脂と非晶性樹脂とが相溶化する。その結果、非晶性樹脂の熱溶解を促進し、低温定着化を図ることができる。

【0003】

このような技術を応用した例として、例えば、特許文献 1 では、ポリエステルよりなる結晶性重合体ブロック（結晶性ポリエステルブロック）と、芳香族ポリエステルよりなる無定形重合体ブロック（非晶性ブロック）とを含む共重合体をバインダー樹脂として用いたトナーが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開昭 62 - 299859 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記特許文献 1 に開示された技術によれば、低温定着性のよいトナーが得られる。しかしながら、トナーを用いた画像形成技術では、低温定着性のみならず、耐熱保管性、帯電均一性といった種々の特性をバランスよく向上させることが求められており、特許文献 1 に開示された技術は、上記の特性のすべてをバランスよく向上させるという点で、さらなる改良が求められていた。

【0006】

そこで本発明は、優れた低温定着効果を有し、耐熱保管性、帯電均一性を共に向上させる手段を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意研究を積み重ねた。その結果、結晶性ポリエステル樹脂ユニットを側鎖とし、非晶性ポリエステル樹脂ユニットを主鎖としたグラフト共重合体の形態であるハイブリッドポリエステル樹脂、および非晶性ポリエステル樹脂を含み、上記ハイブリッドポリエステル樹脂と非晶性ポリエステル樹脂とが特定の相分離構造を有する結着樹脂を

10

20

30

40

50

用いることで、上記課題が解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。

【0009】

すなわち、上記課題は、結着樹脂を含む静電荷像現像用トナーであって、前記結着樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂ユニットと、非晶性ポリエステル樹脂ユニットとが化学的に結合したハイブリッドポリエステル樹脂および非晶性ポリエステル樹脂を含み、かつ、前記ハイブリッドポリエステル樹脂が分散相を形成し、前記非晶性ポリエステル樹脂が連続相を形成する相分離構造を有し、前記ハイブリッドポリエステル樹脂は、主鎖として前記非晶性ポリエステル樹脂ユニットを有し、側鎖として前記結晶性ポリエステル樹脂ユニットを有するグラフト共重合体である、静電荷像現像用トナーによって解決される。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、優れた低温定着効果を有し、耐熱保管性、帯電均一性を共に向上させる手段を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態を説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみには限定されない。また、本明細書において、範囲を示す「X～Y」は「X以上Y以下」を意味する。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20～25）/相対湿度40～50%の条件で測定する。

20

【0012】

本発明の一実施形態は、「結着樹脂を含む静電荷像現像用トナーであって、前記結着樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂ユニットと、非晶性ポリエステル樹脂ユニットとが化学的に結合したハイブリッドポリエステル樹脂および非晶性ポリエステル樹脂を含み、かつ、前記ハイブリッドポリエステル樹脂が分散相を形成し、前記非晶性ポリエステル樹脂が連続相を形成する相分離構造を有し、前記ハイブリッドポリエステル樹脂は、主鎖として前記非晶性ポリエステル樹脂ユニットを有し、側鎖として前記結晶性ポリエステル樹脂ユニットを有するグラフト共重合体である、静電荷像現像用トナー」である。

【0013】

なお、本明細書中、「静電荷像現像用トナー」を単に「トナー」とも称する場合がある。また、本明細書中、「ハイブリッドポリエステル樹脂」を単に「ハイブリッド樹脂」とも称する場合がある。

30

【0014】

本発明者らは結晶性ポリエステル樹脂を用いてトナーを作製することを検討する過程で、結晶性ポリエステル樹脂と非晶性樹脂、特に非晶性ポリエステル樹脂とを混合した場合、帯電均一性が低下することを見出した。帯電均一性が低いトナーは、画像形成時、濃度が一定にならずに画像不良が発生するという不都合がある。

【0015】

したがって、結晶性ポリエステル樹脂および非晶性ポリエステル樹脂を用いたトナーにおいては、低温定着性と帯電均一性とは、トレードオフの関係にあることが分かった。また、特許文献1のように、結晶性ポリエステル樹脂ユニットと非晶性樹脂（非晶性ポリエステル樹脂）ユニットとを有する共重合体を用いたトナーであっても、十分な帯電均一性や耐熱保管性が得られなかった。したがって、従来技術によるトナーでは、低温定着性、耐熱保管性および帯電均一性のすべての物性をバランスよく向上させることが難しかった。

40

【0016】

本発明者らは、トナー表面に露出した結晶性ポリエステル樹脂（ユニット）によってトナーの帯電性が悪化し、画像不良が発生するのではないかと考えた。そして、本発明者らは、結晶性ポリエステル樹脂（ユニット）が、非晶性ポリエステル樹脂に対して特になじ

50

みにくいことに着目し、トナー母体粒子の製造時、結晶性ポリエステル樹脂（ユニット）が十分に取り込まれずにトナー表面に露出してしまいうために帯電均一性が低下しているのではないかと推測した。

【 0 0 1 7 】

このような問題を解決するために、本発明者らは、結晶性ポリエステル樹脂ユニットと非晶性ポリエステル樹脂ユニットとを有するハイブリッド樹脂が分散相（ドメイン）、非晶性ポリエステル樹脂が連続相（マトリックス）を形成する相分離構造（海島構造）をとるトナーを開発した。このような構成を有するトナーにおいては、ハイブリッド樹脂中の結晶性ポリエステル樹脂ユニットが非晶性ポリエステル樹脂中に取り込まれやすくなってトナー表面に露出しにくくなり、帯電均一性がより向上すると考えられる。

10

【 0 0 1 8 】

さらに、本発明のトナーは、上記のような相分離構造をとっており、ハイブリッド樹脂からなる「島」が非晶性ポリエステル樹脂からなる「海」の中に安定して存在している。すなわち、トナーが保存状態にあるとき、結晶性ポリエステル樹脂ユニットを含むハイブリッド樹脂と非晶性ポリエステル樹脂との相溶化が適度に抑制されている。したがって、結着樹脂の可塑化が適度に抑制されるため、耐熱保管性もまた向上させることができる。

【 0 0 1 9 】

上記構成に加え、本発明に係るトナーに含まれるハイブリッド樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂ユニットを側鎖、非晶性ポリエステル樹脂ユニットを主鎖として有するグラフト共重合体である。すなわち、本発明において用いられるハイブリッド樹脂は、非晶性ポリエステル樹脂ユニットを幹とし、また、結晶性ポリエステル樹脂ユニットを枝とした櫛形構造をとるグラフト共重合体である。

20

【 0 0 2 0 】

同種の樹脂同士は親和性が高いため、結晶性ポリエステル樹脂ユニットは、結晶性ポリエステル樹脂ユニット同士で分子間凝集しやすい傾向がある。したがって、上記のような櫛形構造のハイブリッド樹脂を用いることにより、本発明のトナーでは、結晶性ポリエステル樹脂ユニットの配向が揃いやすく、また、結晶性ポリエステル樹脂ユニットを密に配向させることができる。その結果、結晶性ポリエステル樹脂ユニットがドメインの内側、非晶性ポリエステル樹脂ユニットがドメインの表面側に配向しやすくなるため、マトリックスとしての非晶性ポリエステル樹脂中にハイブリッド樹脂が取り込まれやすくなると考えられる。その結果、ハイブリッド樹脂のドメインは、たとえ微細なものであっても、安定して形成されるようになるため、結晶性ポリエステル樹脂ユニットの表面露出を抑制し、帯電均一性をより一層向上させることができる。

30

【 0 0 2 1 】

なお、上記のメカニズムは推測によるものであり、本発明は上記メカニズムに何ら制限されるものではない。

【 0 0 2 2 】

以下、本発明について詳説する。

【 0 0 2 3 】

本発明に係る静電荷像現像用トナー（トナー）は、以下で詳説するハイブリッドポリエステル樹脂と、非晶性ポリエステル樹脂とを含有する結着樹脂を必須に含む。以下、本発明に係るトナーを構成する各要素について説明する。

40

【 0 0 2 4 】

< 結着樹脂 >

本発明に係るトナーを構成する結着樹脂は、以下で詳説するハイブリッドポリエステル樹脂（ハイブリッド樹脂）と、非晶性ポリエステル樹脂とを含む。そして、結着樹脂中、ハイブリッド樹脂は分散相（ドメイン）を形成し、非晶性ポリエステル樹脂は連続相（マトリックス）を形成する相分離構造を有している。なお、結着樹脂が上記のような特定の相分離構造を有していることは、例えば、トナーを必要に応じて四酸化オスミウム等で着色して、走査型電子顕微鏡（SEM）観察や、透過型電子顕微鏡（TEM）観察などを行

50

うことによって確認できる。

【0025】

このような特定の相分離構造の形成は、ハイブリッド樹脂および非晶性ポリエステル樹脂の分子構造や、上記樹脂の含有量に依存する。したがって、上記特定の相分離構造を形成するために、結着樹脂を構成するハイブリッド樹脂の含有量は、結着樹脂の全量に対して、5質量%以上50質量%以下であると好ましい。また、上記範囲とすることによりハイブリッド樹脂の添加による各種物性の向上効果が得やすくなる。特に、低温定着性および帯電均一性をより向上させるという観点からは、結着樹脂の全量に対するハイブリッド樹脂の含有量は、20質量%以上50質量%未満であるとより好ましく、30質量%以上45質量%未満であるとさらに好ましい。なお、トナーからのハイブリッド樹脂の単離・抽出方法としては、例えば特許第3869968号等に記載の方法（ソックスレー抽出器を用いた方法）を採用することができ、これにより含有割合を特定することができる。

10

【0026】

一方、結着樹脂に含まれる非晶性ポリエステル樹脂の含有量は、結着樹脂の全量に対して、50質量%以上95質量%以下であると好ましい。さらに非晶性ポリエステル樹脂の含有量は、結着樹脂の全量に対して、50質量%を超えて80質量%以下とするとより好ましく、55質量%を超えて70質量%以下であるとさらに好ましい。なお、結着樹脂中に含まれる樹脂は、上記ハイブリッド樹脂および非晶性ポリエステル樹脂以外の樹脂を含んでいてもよいが、好ましくは、結着樹脂は、ハイブリッド樹脂および非晶性ポリエステル樹脂からなる。以下、ハイブリッド樹脂および非晶性ポリエステル樹脂について、それぞれ説明する。

20

【0027】

（ハイブリッドポリエステル樹脂（ハイブリッド樹脂））

ハイブリッドポリエステル樹脂（ハイブリッド樹脂）は、結晶性ポリエステル樹脂ユニットと、非晶性ポリエステル樹脂ユニットとが化学的に結合した樹脂である。

【0028】

上記において、結晶性ポリエステル樹脂ユニットとは、結晶性ポリエステル樹脂に由来する部分を指す。すなわち、結晶性ポリエステル樹脂を構成するものと同じ化学構造の分子鎖を指す。また、非晶性ポリエステル樹脂ユニットとは、非晶性ポリエステル樹脂に由来する部分を指す。すなわち、非晶性ポリエステル樹脂を構成するものと同じ化学構造の分子鎖を指す。

30

【0029】

ハイブリッド樹脂の数平均分子量（ M_n ）は、十分な低温定着性および優れた耐熱保管性を確実に両立して得るという観点から5,000～10,000であると好ましく、5,500～9,000であるとより好ましく、5,800～7,500であると特に好ましい。ハイブリッド樹脂の数平均分子量（ M_n ）を10,000以下とすることにより、十分な低温定着性を得ることができる。一方、ハイブリッド樹脂の数平均分子量（ M_n ）を5,000以上とすることにより、トナー保管時において当該ハイブリッド樹脂と非晶性ポリエステル樹脂との相溶が過剰に進行することが抑制され、トナー同士の融着による画像不良を効果的に抑制することができる。

40

【0030】

本発明に係るハイブリッド樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂ユニットと非晶性ポリエステル樹脂ユニット以外の樹脂ユニットを含んでいてもよいが、ハイブリッド樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂ユニットおよび非晶性ポリエステル樹脂ユニットからなる形態であると好ましい。かような構成とすることにより、ハイブリッド樹脂のドメインが安定して形成されやすくなる。

【0031】

このとき、ハイブリッド樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂ユニットと、非晶性ポリエステル樹脂ユニットとを、35：75～99：1の質量比で含むと好ましい。上記範囲とすることにより、ハイブリッド樹脂に十分な結晶性を付与することができる。さらに、ハイ

50

ブリッド樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂ユニットに起因するシャープメルト性を十分に発揮させるため、質量比で、非晶性ポリエステル樹脂ユニットに対して等量以上の結晶性ユニットを含んでいると好ましい。すなわち、ハイブリッド樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂ユニットを50質量%以上含んでいると好ましい。

【0032】

さらに、良好なシャープメルト性を得ると共に、マトリックスとなる非晶性ポリエステル樹脂とハイブリッド樹脂とをなじみやすくするという観点から、ハイブリッド樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂ユニットと、非晶性ユニットポリエステル樹脂とを、50:50~95:5の質量比(結晶性ポリエステル樹脂ユニット:非晶性ポリエステル樹脂ユニット)で含むとより好ましく、60:40~93:7の質量比で含むとさらにより好ましく、65:35~90:10の質量比で含むと特に好ましい。

10

【0033】

なお、ハイブリッド樹脂中の各ユニットの構成成分および含有割合は、たとえばNMR測定、メチル化反応P-GC/MS測定により特定することができる。

【0034】

以下、ハイブリッド樹脂を構成する各ユニットについて説明する。

【0035】

結晶性ポリエステル樹脂ユニット(結晶性ユニット)

結晶性ポリエステル樹脂ユニット(以下、単に「結晶性ユニット」とも称する)は、当該ユニットを構成する単量体としての2価以上のカルボン酸(多価カルボン酸)と、2価以上のアルコール(多価アルコール)との重縮合反応によって得られる結晶性ポリエステル樹脂に由来する部分である。加えて、結晶性ユニットは、トナーの示差走査熱量測定(DSC)において、階段状の吸熱変化ではなく、明確な吸熱ピークを有する。明確な吸熱ピークとは、具体的には、実施例に記載の示差走査熱量測定(DSC)において、昇温速度10/minで測定した際に、吸熱ピークの半値幅が15以内であるピークのことを意味する。

20

【0036】

本発明において用いられるハイブリッド樹脂を含むトナーが上記のように明確な吸熱ピークを示すと共に、下記で詳説する非晶性樹脂ユニットの特性を示すものであれば、その樹脂は、本発明でいう結晶性ユニットと非晶性ユニットとを有するハイブリッド樹脂に該当する。

30

【0037】

本発明の効果を得やすくするために、ハイブリッド樹脂の吸熱ピークは、55~85であると好ましく、60~80であるとより好ましい。

【0038】

結晶性ユニットを構成する多価カルボン酸成分および多価アルコール成分の価数としては、好ましくはそれぞれ2~3であり、特に好ましくはそれぞれ2である。よって、特に好ましい形態として価数がそれぞれ2である場合(すなわち、ジカルボン酸成分、ジオール成分)について説明する。

【0039】

ジカルボン酸成分としては、飽和脂肪族ジカルボン酸を用いることが好ましく、結晶性ユニットとしての特性を示すユニットを形成することができれば、不飽和脂肪族(不飽和結合を有する脂肪族)ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸を併用してもよい。

40

【0040】

上記飽和脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,11-ウンデカンジカルボン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸(ドデカン二酸)、1,13-トリデカンジカルボン酸、1,14-テトラデカンジカルボン酸、1,16-ヘキサデカンジカルボン酸、1,18-オクタデカンジカルボン酸などが挙げられ、また、これらの低級アルキルエステル

50

や酸無水物を用いることもできる。

【0041】

上記の飽和脂肪族ジカルボン酸の炭素数は特に制限されないが、特に、結晶化度を向上させやすいことから、炭素数は1～13であると好ましい。さらに、結晶性ユニットを構成するジカルボン酸は、炭素数1～13のアルキレン基を有すると好ましい。かようなジカルボン酸に由来する結晶性ユニットを含むことにより、ハイブリッド樹脂において、結晶性ユニットの配向が揃い易くなり、ハイブリッド樹脂のドメインを安定して形成することができる。その結果、帯電均一性や耐熱保管性をより一層向上させることができる。

【0042】

さらに上記形態において、本発明の効果をより向上させるために、ジカルボン酸のアルキレン基の炭素数は、3～12であるとより好ましく、6～12であるとさらにより好ましい。

10

【0043】

上記アルキレン基は、直鎖型または分岐型のものを用いることができるが、直鎖型であると好ましい。直鎖型のものを用いることによって、結晶性が向上するという利点がある。ジカルボン酸成分は、1種類のものに限定されるものではなく、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0044】

上記飽和脂肪族ジカルボン酸と共に用いることのできる他のジカルボン酸としては、フマル酸、マレイン酸などの不飽和脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸などの芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。

20

【0045】

結晶性ユニットを形成するためのジカルボン酸成分としては、飽和脂肪族ジカルボン酸の含有量（複数種類を含む場合はその合計）が50構成モル%以上とされることが好ましく、より好ましくは70構成モル%以上であり、さらに好ましくは80構成モル%以上であり、特に好ましくは100構成モル%である。ジカルボン酸成分における飽和脂肪族ジカルボン酸の含有量が50構成モル%以上とされることにより、結晶性ユニットの結晶性を十分に確保することができる。

【0046】

ジアルコール成分としては、飽和脂肪族ジオールを用いることが好ましい。

30

【0047】

上記の飽和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、1,18-オクタデカンジオール、1,20-エイコサンジオールなどが挙げられる。

【0048】

上記の飽和脂肪族ジオールの炭素数は特に制限されないが、特に、結晶化度を向上させやすいことから、炭素数は1～13であると好ましい。さらに、結晶性ユニットを構成するジオールは、炭素数1～13のアルキレン基を有すると好ましい。かようなジオールに由来する結晶性ユニットを含むことにより、ハイブリッド樹脂において、結晶性ユニットの配向が揃い易くなり、ハイブリッド樹脂のドメインを安定して形成することができる。その結果、帯電均一性や耐熱保管性をより一層向上させることができる。

40

【0049】

さらに上記形態において、本発明の効果をより向上させるために、ジオールのアルキレン基の炭素数は、3～12であるとより好ましく、6～12であるとさらにより好ましい。

【0050】

上記アルキレン基は、直鎖型または分岐型のものを用いることができるが、直鎖型であ

50

ると好ましい。直鎖型のものを用いることによって、結晶性が向上し、耐熱保管性および帯電均一性を向上させることができるという利点がある。ジオール成分は、1種類のものに限定されるものではなく、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0051】

上記飽和脂肪族ジオールと共に用いることのできる他のジオールとしては、2-ブテン-1,4-ジオールなどの不飽和脂肪族ジオール、ビスフェノールAなどの芳香族ジオール、1,4-ジヒドロキシ-2-スルホン酸ベンゼンナトリウム塩などのスルホン酸基を有するジオールなどが挙げられる。

【0052】

結晶性ユニットを形成するためのジオール成分としては、飽和脂肪族ジオールの含有量（複数種類を含む場合はその合計）が50構成モル%以上とされることが好ましく、より好ましくは70構成モル%以上であり、さらに好ましくは80構成モル%以上であり、特に好ましくは100構成モル%である。ジオール成分における脂肪族ジオールの含有量が50構成モル%以上とされることにより、結晶性ポリエステル樹脂ユニットの結晶性を確保することができ、製造されるトナーに優れた低温定着性を付与することができる。

【0053】

さらに本発明において、結晶性ユニットを構成する多価カルボン酸および多価アルコールの両方が、炭素数1~13のアルキレン基を有するものであると好ましい。すなわち、本発明の結晶性ユニットは、炭素数1~13のアルキレン基を有する多価カルボン酸および炭素数1~13のアルキレン基を有する多価アルコールから形成されてなると好ましい。さらに、結晶性ユニットは、炭素数3~12のアルキレン基を有する多価カルボン酸および炭素数3~12のアルキレン基を有する多価アルコールから形成されてなるとより好ましい。さらにまた、結晶性ユニットは、炭素数6~12のアルキレン基を有する多価カルボン酸および炭素数6~12のアルキレン基を有する多価アルコールから形成されてなると特に好ましい。

【0054】

結晶性ユニットの形成方法は特に制限されず、公知のエステル化触媒を利用して、上記多価カルボン酸および多価アルコールを重縮合する（エステル化する）ことにより当該ユニットを形成することができる。

【0055】

結晶性ユニットの製造の際に使用可能な触媒としては、ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属化合物；マグネシウム、カルシウム等の第2族元素を含む化合物；アルミニウム、亜鉛、マンガン、アンチモン、チタン、スズ、ジルコニウム、ゲルマニウム等の金属化合物；亜リン酸化合物；リン酸化合物；およびアミン化合物等が挙げられる。具体的には、スズ化合物としては、酸化ジブチルスズ、オクチル酸スズ、ジオクチル酸スズ、これらの塩等などを挙げることもできる。チタン化合物としては、テトラノルマルブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラメチルチタネート、テトラステアрилチタネートなどのチタンアルコキシド；ポリヒドロキシチタンステアレートなどのチタンアシレート；チタンテトラアセチルアセトナート、チタンラクテート、チタントリエタノールアミネートなどなどのチタンキレートなどを挙げることもできる。ゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウムなどを挙げることもできる。さらにアルミニウム化合物としては、ポリ水酸化アルミニウムなどの酸化物、アルミニウムアルコキシドなどが挙げられ、トリブチルアルミネートなどを挙げることもできる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0056】

重合温度は特に限定されるものではないが、150~250であることが好ましい。また、重合時間は特に限定されるものではないが、0.5~10時間とすると好ましい。重合中には、必要に応じて反応系内を減圧にしてもよい。

【0057】

本発明において用いられるハイブリッド樹脂は、上記結晶性ユニットの他に、以下で詳

10

20

30

40

50

述する非晶性ポリエステル樹脂ユニットを含む。ハイブリッド樹脂は、上記結晶性ユニットを側鎖、非晶性ポリエステル樹脂ユニットを主鎖とするグラフト共重合体である。グラフト共重合体とすることにより、結晶性ユニットの配向を制御しやすくなり、ハイブリッド樹脂に十分な結晶性を付与することができる。加えて、主鎖と側鎖との関係を上記の通りとすることにより、結晶性ユニットの配向をより高めることができ、ハイブリッド樹脂の結晶性を向上させることができる。結果として、耐熱保管性および帯電均一性をより向上させることができる。なお、ハイブリッド樹脂について、主鎖および側鎖の関係は、例えば、NMR解析等を用いて解析することができる。

【0058】

なお、ハイブリッド樹脂には、さらにスルホン酸基、カルボキシル基、ウレタン基などの置換基が導入されていてもよい。上記置換基の導入は、結晶性ユニット中でもよいし、以下で詳説する非晶性ポリエステル樹脂ユニット中であってもよい。

【0059】

非晶性ポリエステル樹脂ユニット（非晶性ユニット）

非晶性ポリエステル樹脂ユニット（以下、単に「非晶性ユニット」とも称する）は、結着樹脂を構成する非晶性ポリエステル樹脂とハイブリッド樹脂との親和性を制御するために必須のユニットである。非晶性ユニットが存在することで、ハイブリッド樹脂と非晶性ポリエステル樹脂との親和性が向上し、ハイブリッド樹脂が非晶性ポリエステル樹脂中に取り込まれやすくなり、帯電均一性等を向上させることができる。

【0060】

非晶性ユニットは、当該ユニットを構成する単量体としての2価以上のカルボン酸（多価カルボン酸）と、2価以上のアルコール（多価アルコール）との重縮合反応によって得られる非晶性ポリエステル樹脂に由来する部分である。

【0061】

本発明において用いられるハイブリッド樹脂が上記結晶性ユニット共に非晶性ユニットを有することは、ハイブリッド樹脂の化学構造を特定することによって確認することができる。なお、このとき、化学構造の特定は、例えば、NMR測定やメチル化反応P-GC/MS測定等を用いて化学構造を特定することによって確認することができる。

【0062】

また、非晶性ユニットは、当該ユニットと同じ化学構造および分子量を有する樹脂について示差走査熱量測定(DSC)を行った時に、融点を有さず、比較的高いガラス転移温度(Tg)を有する樹脂ユニットである。このとき、当該ユニットと同じ化学構造および分子量を有する樹脂について、DSC測定の昇温過程におけるガラス転移温度(Tg)が、30~80であることが好ましく、特に40~64であることが好ましい。なお、ガラス転移温度(Tg)は、実施例に記載の方法で測定することができる。

【0063】

非晶性ユニットは、上記定義したとおりであれば特に限定されず、上記DSC測定によって示される特性に加え、上述した結晶性ユニットに由来する特性を示すものであれば、その樹脂は、本発明でいう非晶性ユニットと結晶性ユニットとを有するハイブリッド樹脂に該当する。

【0064】

非晶性ユニットは、上記の通り、当該ユニットを構成する単量体としての多価カルボン酸および多価アルコールを重縮合反応させることによって得られるが、このとき、非晶性ユニットを構成する単量体は、非晶性ポリエステル樹脂（結着樹脂において連続相を形成する非晶性ポリエステル樹脂）を構成する単量体の少なくとも一つを含んでいると好ましい。このような形態とすることにより、非晶性ユニットの主鎖部分と、非晶性ポリエステル樹脂との親和性が向上する。その結果、ハイブリッド樹脂と、当該ハイブリッド樹脂と共に結着樹脂を構成する非晶性ポリエステル樹脂との親和性がより向上する。したがって、ハイブリッド樹脂が非晶性ポリエステル樹脂中にさらに取り込まれやすくなり、帯電均一性等がより一層向上する。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

さらに、ハイブリッド樹脂と非晶性ポリエステル樹脂との親和性を向上させるという点では、非晶性ユニットを構成する多価カルボン酸が非晶性ポリエステル樹脂を構成する多価カルボン酸の少なくとも一つを含み、かつ、非晶性ユニットを構成する多価アルコールが非晶性ポリエステル樹脂を構成する多価アルコールの少なくとも一つを含む形態であると好ましい。さらにまた、ハイブリッド樹脂と非晶性ポリエステル樹脂との親和性をより向上させやすいという観点からは、非晶性ユニットを構成する、すべての多価カルボン酸および多価アルコールが、非晶性ポリエステル樹脂を構成する多価カルボン酸および多価アルコールに含まれる形態であるとさらにより好ましい。

【 0 0 6 6 】

非晶性ユニットを構成する多価カルボン酸成分および多価アルコール成分の価数としては、好ましくはそれぞれ2以上である。上記価数の上限値は特に制限されないが、実質的には6程度である。特に、価数が2である多価カルボン酸成分および多価アルコール成分（すなわちジカルボン酸およびジオール）は、主として非晶性ユニットの主鎖を構成する。一方、価数が3以上である多価カルボン酸成分および多価アルコール成分は、主鎖を構成する傍ら、上記結晶性ユニットを側鎖としてグラフト化するための起点（架橋点）となる役割も果たす。また、このような架橋成分を含むことにより、高温側での弾性率の低下を抑制することができ、高温側でのオフセット性を向上させることができる。

【 0 0 6 7 】

よって、特に好ましい形態として、多価カルボン酸成分および多価アルコール成分について、価数が2である場合（すなわち、ジカルボン酸成分、ジオール成分）、および3以上である場合（3価以上の多価カルボン酸成分、3価以上の多価アルコール成分）についてそれぞれ説明する。

【 0 0 6 8 】

・ジカルボン酸成分

ジカルボン酸成分としては、不飽和脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸およびこれらの誘導体を用いると好ましく、非晶性ユニットを形成することができれば、飽和脂肪族多価カルボン酸を併用してもよい。

【 0 0 6 9 】

上記不飽和脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、メチレンコハク酸、フマル酸、マレイン酸、3-ヘキセンジオイック酸、3-オクテンジオイック酸、ドデセニルコハク酸などが挙げられ、また、これらの低級アルキルエステルや酸無水物を用いることもできる。これらの中でも、入手容易性および乳化容易性の観点から、フマル酸を用いることが好ましい。

【 0 0 7 0 】

上記芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、*t*-ブチルイソフタル酸、テトラクロロフタル酸、クロロフタル酸、ニトロフタル酸、*p*-フェニレン二酢酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸などが挙げられ、また、これらの低級アルキルエステルや酸無水物を用いることもできる。これらの中でも、入手容易性および乳化容易性の観点から、テレフタル酸、イソフタル酸、*t*-ブチルイソフタル酸を用いることが好ましい。

【 0 0 7 1 】

上記ジカルボン酸の炭素数は特に制限されないが、特に、熱特性を適正化させやすいことから、炭素数は1~20であると好ましく、炭素数は2~15であるとより好ましく、炭素数は3~12であると特に好ましい。ジカルボン酸成分は、1種類のものに限定されるものではなく、2種類以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 7 2 】

・3価以上の多価カルボン酸成分

3価以上の多価カルボン酸成分としては、不飽和脂肪族多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸およびこれらの誘導体を用いると好ましく、非晶性ユニットを形成することがで

10

20

30

40

50

できれば、飽和脂肪族多価カルボン酸を併用してもよい。

【0073】

上記不飽和脂肪族カルボン酸としては、3-ブテン-1,2,3トリカルボン酸、4-ペンテン-1,2,4トリカルボン酸、アコニット酸などのトリカルボン酸；4-ペンテン-1,2,3,4テトラカルボン酸などのテトラカルボン酸などが挙げられ、また、これらの低級アルキルエステルや酸無水物を用いることもできる。

【0074】

上記芳香族多価カルボン酸としては、例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）や1,2,5-ベンゼントリカルボン酸（トリメシン酸）、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、ヘミメリット酸などのトリカルボン酸；ピロメリット酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸などのテトラカルボン酸；メリット酸などのヘキサカルボン酸などが挙げられ、また、これらの低級アルキルエステルや酸無水物を用いることもできる。これらの中でも、入手容易性および乳化容易性の観点から、トリメリット酸を用いることが好ましい。

【0075】

上記3価以上の多価カルボン酸の炭素数は特に制限されないが、特に、熱特性を適正化させやすいことから、炭素数は3~20であると好ましく、炭素数は5~15であるとより好ましく、炭素数は6~12であると特に好ましい。多価カルボン酸成分は、1種類のものに限定されるものではなく、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0076】

・その他の成分および多価カルボン酸成分の構成比

上記の不飽和脂肪族多価カルボン酸（2価以上）および芳香族多価カルボン酸（2価以上）と共に用いることのできる他の脂肪族多価カルボン酸としては、例えば、上記結晶性ポリエステル樹脂ユニット（結晶性ユニット）の項で挙げた飽和脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。よって、ここでは詳細な説明を省略する。

【0077】

非晶性ユニットを形成するための多価カルボン酸成分（ジカルボン酸および3価以上の多価カルボン酸）中、不飽和芳香族多価カルボン酸および芳香族多価カルボン酸の含有量（複数種類を含む場合はその合計）が50構成モル%以上であることが好ましく、より好ましくは70構成モル%以上であり、さらに好ましくは80構成モル%以上であり、特に好ましくは100構成モル%である。このように、多価カルボン酸成分における上記含有量が50構成モル%以上とされることにより、非晶性ユニットの特性を十分に確保することができる。

【0078】

・ジオール成分

ジオール成分としては、帯電性やトナー強度の観点から、不飽和脂肪族ジオール、芳香族ジオールおよびこれらの誘導体を用いることが好ましく、非晶性ユニットを形成することができれば、飽和脂肪族多価アルコールを併用してもよい。

【0079】

上記不飽和脂肪族ジオールとしては、例えば、2-ブテン-1,4-ジオール、3-ブテン-1,4-ジオール、2-ブチン-1,4-ジオール、3-ブチン-1,4-ジオール、9-オクタデゼン-7,12-ジオールなどが挙げられ、また、これらの誘導体を用いることもできる。これらの中でも、入手容易性および乳化容易性の観点から、2-ブテン-1,4-ジオールを用いることが好ましい。

【0080】

上記芳香族ジオールとしては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどのビスフェノール類、およびこれらのエチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物などのビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物などが挙げられ、また、これらの誘導体を用いることもできる。これらの中でも、特にトナーの帯電均一性を向上させると共に、熱特性を適正化しやすいという観点から、ビスフェノールAのエチレンオキシ

10

20

30

40

50

ド付加物およびプロピレンオキサイド付加物などのビスフェノール A 系化合物を用いることが好ましい。

【0081】

ジオール成分は、1種類のものに限定されるものではなく、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0082】

・3価以上の多価アルコール成分

3価以上の多価アルコール成分としては、不飽和脂肪族多価アルコール、芳香族多価アルコールおよびこれらの誘導体を用いると好ましく、非晶性ユニットを形成することができれば、飽和脂肪族多価アルコールを併用してもよい。

10

【0083】

上記不飽和脂肪族多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどが挙げられ、また、これらの誘導体を用いることもできる。

【0084】

上記芳香族多価アルコールとしては、例えば、1, 3, 5 - ベンゼントリオール、1, 2, 4 - ベンゼントリオール、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼンなどが挙げられ、また、これらの誘導体を用いることもできる。

【0085】

上記3価以上の多価アルコールの炭素数は特に制限されないが、特に、熱特性を適正化させやすいことから、炭素数は3 ~ 20であると好ましい。多価アルコール成分は、1種類のものに限定されるものではなく、2種類以上を混合して用いてもよい。

20

【0086】

・その他の成分および多価アルコール成分の構成比

上記の不飽和脂肪族多価アルコール(2価以上)および芳香族多価アルコール(2価以上)と共に用いることのできる他の脂肪族多価アルコールとしては、例えば、上記結晶性ポリエステル樹脂ユニット(結晶性ユニット)の項で挙げた飽和脂肪族ジオールと同様のものが挙げられる。よって、ここでは詳細な説明を省略する。

【0087】

非晶性ユニットを形成するための多価アルコール成分(ジオールおよび3価以上の多価アルコール)中、不飽和脂肪族多価アルコールおよび芳香族多価アルコールの含有量(複数種類を含む場合はその合計)が50構成モル%以上であることが好ましく、より好ましくは70構成モル%以上であり、さらに好ましくは80構成モル%以上であり、特に好ましくは100構成モル%である。多価アルコール成分における上記含有量が50構成モル%以上とされることにより、非晶性ユニットの特性を十分に確保することができる。

30

【0088】

非晶性ユニット中、上述したように、3価以上の多価カルボン酸および3価以上の多価アルコールに由来する構成単位は、結晶性ユニットを側鎖としてグラフト化するための起点(架橋点)となる。よって、ハイブリッド樹脂の製造において、グラフト化を十分に進行させるため、3価以上の多価カルボン酸に由来する構成単位の含有率(複数の種類を含む場合は、その合計)は、非晶性ユニットの全量に対し、0.1 ~ 10.0質量%であると好ましく、0.1 ~ 5.0質量%であるとより好ましい。また、3価以上の多価アルコールに由来する構成単位の含有率(複数の種類を含む場合は、その合計)は、非晶性ユニットの全量に対し、0.1 ~ 10.0質量%であると好ましい。上記架橋点を形成するために、3価以上の多価カルボン酸および3価以上の多価アルコールの両方を用いてもよく、また、多価カルボン酸および多価アルコールは、複数の種類を用いてもよい。この場合、これらの合計質量が0.1 ~ 5.0質量%であると好ましい。

40

【0089】

非晶性ユニットの形成方法は特に制限されず、公知のエステル化触媒を利用して、上記多価カルボン酸および多価アルコールを重縮合する(エステル化する)ことにより当該ユ

50

ニットを形成することができる。なお、非晶性ユニットの製造方法の詳細は、上述した結晶性ユニットの製造方法と同様であるため、詳細な説明を省略する。

【0090】

ハイブリッドポリエステル樹脂（ハイブリッド樹脂）の製造方法

本発明に係る結着樹脂に含まれるハイブリッド樹脂の製造方法は、上記結晶性ポリエステル樹脂ユニット（結晶性ユニット）を側鎖とし、非晶性ポリエステル樹脂ユニット（非晶性ユニット）を主鎖として分子結合させた構造の重合体を形成することが可能な方法であれば、特に制限されるものではない。本発明のトナーにおいて用いられるハイブリッド樹脂の具体的な製造方法として好ましい方法を以下に説明する。

【0091】

ハイブリッド樹脂は、結晶性ユニットとなる樹脂と非晶性ユニットとなる樹脂とをそれぞれ調製しておき、これらを結合させて製造する方法によって製造すると好ましい。

【0092】

この方法では、まず、多価カルボン酸と多価アルコールとを縮合反応させて結晶性ユニットとなる樹脂（結晶性ポリエステル樹脂）を調製する。また、上記結晶性ポリエステル樹脂を調製する反応系とは別に、非晶性ユニットとなる樹脂（非晶性ポリエステル樹脂）を構成する多価カルボン酸と多価アルコールとを縮合反応させて非晶性ポリエステル樹脂を調製する。なお、上記結晶性ポリエステル樹脂および非晶性ポリエステル樹脂を調製するために用いる単量体については、上述の通りであるため、ここでは詳細な説明を省略する。

【0093】

上記非晶性ポリエステル樹脂の調製時、結晶性ユニット（側鎖）を非晶性ユニット（主鎖）に重合するため、結晶性ユニットと非晶性ユニットとが互いに反応可能な部位（架橋点）を組み込んでおくことが好ましい。上記架橋点は、非晶性ポリエステル樹脂の製造時、結晶性ポリエステル樹脂に残存するカルボキシ基〔-COOH〕またはヒドロキシル基〔-OH〕と反応可能な部位を有する化合物を使用することにより、組み込むことができる。かような部位を組み込むために、非晶性ポリエステル樹脂の調製時、3価以上の多価カルボン酸および/または3価以上の多価アルコールを用いることが好ましい。なお、これらの多価カルボン酸および多価アルコールとして用いることができる化合物の説明は上述の通りであるため、その詳細な説明は省略する。

【0094】

次に、上記で調製した結晶性ポリエステル樹脂と、非晶性ポリエステル樹脂とを縮合反応させることにより、非晶性ユニットを主鎖、結晶性ユニットを側鎖としてこれらが互いに分子結合した構造のハイブリッド樹脂を形成することができる。

【0095】

（非晶性ポリエステル樹脂）

非晶性ポリエステル樹脂は、上記ハイブリッド樹脂と共に結着樹脂を構成する。

【0096】

非晶性ポリエステル樹脂は、上記非晶性ユニットを構成するポリエステル樹脂と同様の性質を示す樹脂である。つまり、通常は融点を有さず、比較的高いガラス転移温度（ T_g ）を有するものである。より具体的には、ガラス転移温度（ T_g ）は、30～80であることが好ましく、特に40～64であることが好ましい。なお、ガラス転移温度（ T_g ）は、実施例に記載の方法で測定する。

【0097】

結着樹脂中、連続相を形成する非晶性ポリエステル樹脂を構成する単量体は、上記非晶性ポリエステル樹脂ユニット（非晶性ユニット）の項に記載の単量体を用いることができる。ここで、非晶性ポリエステル樹脂を構成する単量体の少なくとも一つは、上記非晶性ユニットを構成する単量体と同じものであることが好ましい。このような構成とすることにより、非晶性ポリエステル樹脂とハイブリッド樹脂との親和性が向上し、ハイブリッド樹脂が非晶性ポリエステル樹脂中に取り込まれやすくなる結果、帯電均一性等が向上する

10

20

30

40

50

【 0 0 9 8 】

なお、上記非晶性ユニットを構成する単量体および非晶性ポリエステル樹脂を構成する単量体について、さらに好ましい形態は、上記 非晶性ポリエステル樹脂ユニット（非晶性ユニット）の項において説明したとおりである。非晶性ポリエステル樹脂とハイブリッド樹脂との親和性を向上させ、より帯電均一性を向上させるという観点から、ハイブリッド樹脂を構成する単量体のすべてが、非晶性ポリエステル樹脂を構成する単量体に包含されてなると好ましい。

【 0 0 9 9 】

非晶性ポリエステル樹脂を構成する単量体としての多価アルコール成分および多価カルボン酸成分は、上記 非晶性ポリエステル樹脂ユニット（非晶性ユニット）の項において挙げたものを同様に用いることができる。

10

【 0 1 0 0 】

上記の単量体の中でも、帯電性やトナー強度の観点から、多価アルコール成分として、芳香族ジオールまたはその誘導体であることが好ましく、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどのビスフェノール類、およびこれらのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物などのビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物を用いると好ましい。

【 0 1 0 1 】

これらの中でも、特にトナーの帯電均一性を向上させると共に、熱特性を適正化しやすいという観点から、多価アルコール成分としてはビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物とプロピレンオキサイド付加物を用いることが好ましい。これらの多価アルコール成分は1種単独で用いてもよく2種以上併用してもよい。

20

【 0 1 0 2 】

また、上記多価アルコール成分と縮合させる多価カルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸類；フマル酸、マレイン酸、ドデセニルコハク酸等のアルケニルコハク酸などの不飽和脂肪族ジカルボン酸類；およびこれらの酸の低級アルキルエステル、酸無水物などが挙げられる。

【 0 1 0 3 】

これらの中でも、トナーの帯電均一性を向上させるという観点から、多価カルボン酸成分としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フマル酸、ドデセニルコハク酸を用いることが好ましい。これらの多価カルボン酸は1種単独で用いてもよく2種以上併用してもよい。

30

【 0 1 0 4 】

非晶性ポリエステル樹脂の調製方法は特に制限されず、上記 結晶性ポリエステル樹脂ユニット（結晶性ユニット）の項において説明した、結晶性ユニットの製造方法と同様の方法によって製造することができる。

【 0 1 0 5 】

非晶性ポリエステル樹脂は、その可塑性を制御しやすいという観点から、重量平均分子量（ M_w ）が、5,000～150,000であると好ましく、10,000～70,000であるとより好ましい。

40

【 0 1 0 6 】

（ハイブリッド樹脂のSP値および非晶性ポリエステル樹脂のSP値の関係）

本発明のトナーにおいて用いられるハイブリッド樹脂は、上述のように、非晶性ポリエステルと共に、結着樹脂を構成する。ここで、本発明の効果をより向上させる目的から、ハイブリッド樹脂と非晶性ポリエステル樹脂との相溶性は、低い方が好ましい。より具体的には、ハイブリッド樹脂の溶解度パラメータ（ SP_H 値）と、非晶性ポリエステルの溶解度パラメータ（ SP_A 値）との差（ $|SP_H - SP_A|$ ）が、5以上であると好ましく、10以上であるとさらにより好ましく、15以上であると特に好ましい。それぞれの樹脂において、上記溶解度パラメータの差（ $|SP_H - SP_A|$ ）が5以上となるような分子構造とすることにより、結着樹脂においてハイブリッド樹脂と非晶性ポリエステル

50

樹脂との相溶が進み過ぎることによるトナーの可塑化を効果的に抑制することができる。結果として、耐熱保管性をより向上させることができる。

【0107】

一方、上記溶解度パラメータの差 ($|SP_H - SP_A|$) の上限は、特に制限されないが、20以下であると好ましい。20以下とすることにより、ハイブリッド樹脂と非晶性ポリエステル樹脂との相溶性が適度に制御される結果、ハイブリッド樹脂と非晶性ポリエステル樹脂とを混合した際に、これら樹脂のなじみをよくすることができる。したがって、結晶性ユニットに起因する低温定着性の向上効果や、結晶性ユニットのトナー表面への露出を抑制することによる帯電均一性の向上効果をより顕著に発揮することができる。なお、溶解度パラメータの値 (SP_H および SP_A) は、実施例に記載の方法により算出された値を採用するものとする。

10

【0108】

(結着樹脂の形態)

本発明のトナーに含まれる結着樹脂は、ハイブリッド樹脂と、非晶性ポリエステル樹脂とを含み、かつ、ハイブリッド樹脂が分散相(ドメイン)、非晶性ポリエステル樹脂が連続相(マトリックス)を形成する相分離構造を有していれば、その形態(樹脂粒子の形態)は如何なるものであってもよい。

【0109】

かような相分離構造を形成するために、ハイブリッド樹脂と非晶性ポリエステル樹脂との質量比を適宜調節すると好ましい。なお、ハイブリッド樹脂と非晶性ポリエステル樹脂との好ましい質量比は上述の通りであるため、ここでは詳細な説明は省略する。

20

【0110】

また、結着樹脂の形態としては、以下のものが挙げられる。たとえば、結着樹脂により構成される樹脂粒子(結着樹脂粒子)は、いわゆる単層構造を有するものであってもよいし、コア-シェル構造(コア粒子の表面にシェル部を形成する樹脂を凝集、融着させた形態)を有するものであってもよい。コア-シェル構造の樹脂粒子の構造の例としては、着色剤やワックス等を含有したガラス転移温度が比較的低めの樹脂粒子(コア粒子)表面に、比較的高めのガラス転移温度を有する樹脂領域(シェル部)を有する形態が挙げられる。

【0111】

なお、コア-シェル構造は、シェル部がコア粒子を完全に被覆した構造のものに限定されるものではなく、例えば、シェル部がコア粒子を完全に被覆せず、所々コア粒子が露出しているものも含む。

30

【0112】

コア-シェル構造の断面構造は、例えば、透過型電子顕微鏡(TEM)や走査型プローブ顕微鏡(SPM)等の公知の手段を用いて確認することが可能である。

【0113】

<その他の成分>

本発明のトナー中には、上記必須成分の他、必要に応じて、離型剤、着色剤、荷電制御剤などの内添剤；無機微粒子、有機微粒子、滑材などの外添剤が含有されていてもよい。

40

【0114】

(離型剤(ワックス))

トナーを構成する離型剤としては、特に限定されるものではなく、公知のものを使用することができる。具体的には、例えば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどのポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどの分枝鎖状炭化水素ワックス、パラフィンワックス、サゾールワックスなどの長鎖炭化水素系ワックス、ジステアリルケトンなどのジアルキルケトン系ワックス、カルナウバワックス、モンタンワックス、ベヘニルベヘネート、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1、18-オクタデカンジオールジステアレート、トリメリット酸トリス

50

テアリル、ジステアリルマレエートなどのエステル系ワックス、エチレンジアミンベヘニルアミド、トリメリット酸トリストアリルアミドなどのアミド系ワックスなどが挙げられる。また、市販品としては、例えば、日油株式会社社製ニッサンエレクトール（登録商標）WEPシリーズ等を用いることができる。

【0115】

離型剤の融点は、好ましくは40～160であり、より好ましくは50～120である。融点を上記範囲内にすることにより、トナーの耐熱保管性が確保されるとともに、低温で定着を行う場合でもコールドオフセット等を起こさずに安定したトナー画像形成が行える。また、トナー中の離型剤の含有量は、1～30質量%が好ましく、より好ましくは3～20質量%である。

10

【0116】

<着色剤>

トナーを構成しうる着色剤としては、カーボンブラック、磁性体、染料、顔料などを任意に使用することができ、カーボンブラックとしてはチャンネルブラック、ファーンブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラックなどが使用される。磁性体としては鉄、ニッケル、コバルトなどの強磁性金属、これらの金属を含む合金、フェライト、マグネタイトなどの強磁性金属の化合物、強磁性金属を含まないが熱処理することにより強磁性を示す合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫などのホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、二酸化クロムなどを用いることができる。

【0117】

黒色の着色剤としては、例えば、ファーンブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

20

【0118】

マゼンタもしくはレッド用の着色剤としては、C.I.ピグメントレッド2、同3、同5、同6、同7、同15、同16、同48：1、同53：1、同57：1、同60、同63、同64、同68、同81、同83、同87、同88、同89、同90、同112、同114、同122、同123、同139、同144、同149、同150、同163、同166、同170、同177、同178、同184、同202、同206、同207、同209、同222、同238、同269等が挙げられる。

30

【0119】

また、オレンジまたはイエロー用の着色剤としては、C.I.ピグメントオレンジ31、同43、C.I.ピグメントイエロー12、同14、同15、同17、同74、同83、同93、同94、同138、同155、同162、同180、同185等が挙げられる。

【0120】

さらに、グリーンまたはシアン用の着色剤としては、C.I.ピグメントブルー2、同3、同15、同15：2、同15：3、同15：4、同16、同17、同60、同62、同66、C.I.ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0121】

これらの着色剤は必要に応じて単独もしくは二つ以上を選択し併用することも可能である。

40

【0122】

着色剤の添加量はトナー全体に対して好ましくは1～30質量%、より好ましくは2～20質量%の範囲で、これらの混合物も用いることができる。かような範囲であると画像の色再現性を確保できる。

【0123】

また、着色剤の大きさとしては、体積平均粒径で、10～1000nm、50～500nmが好ましく、さらには80～300nmが特に好ましい。

【0124】

50

< 荷電制御剤 >

荷電制御剤としては、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩など、公知の種々の化合物を用いることができる。

【0125】

荷電制御剤の添加量は、最終的に得られるトナー粒子中における結着樹脂100質量%に対して通常0.1~10質量%、好ましくは0.5~5質量%となる量とされる。

【0126】

荷電制御剤粒子の大きさとしては、数平均一次粒子径で10~1000nm、50~500nmが好ましく、さらには80~300nmが特に好ましい。

10

【0127】

< 外添剤 >

トナーとしての帯電性能や流動性、あるいはクリーニング性を向上させる観点から、トナー粒子の表面に公知の無機微粒子や有機微粒子などの粒子、滑材を外添剤として添加することができる。

【0128】

無機微粒子としては、シリカ、チタニア、アルミナ、チタン酸ストロンチウムなどによる無機微粒子を好ましいものとして挙げられる。

【0129】

必要に応じてこれらの無機微粒子は疎水化処理されていてもよい。

20

【0130】

有機微粒子としては、数平均一次粒子径が10~2000nm程度の球形の有機微粒子を使用することができる。具体的には、スチレンやメチルメタクリレートなどの単重合体やこれらの共重合体による有機微粒子を使用することができる。

【0131】

滑材は、クリーニング性や転写性をさらに向上させる目的で使用されるものであって、滑材としては、例えば、ステアリン酸の亜鉛、アルミニウム、銅、マグネシウム、カルシウムなどの塩、オレイン酸の亜鉛、マンガン、鉄、銅、マグネシウムなどの塩、パルミチン酸の亜鉛、銅、マグネシウム、カルシウムなどの塩、リノール酸の亜鉛、カルシウムなどの塩、リシノール酸の亜鉛、カルシウムなどの塩などの高級脂肪酸の金属塩が挙げられる。これらの外添剤としては種々のものを組み合わせて使用してもよい。

30

【0132】

外添剤の添加量は、トナー粒子100質量%に対して0.1~10.0質量%であることが好ましい。

【0133】

外添剤の添加方法としては、タービュラーミキサー、ヘンシェルミキサー、ノウターミキサー、V型混合機などの公知の種々の混合装置を使用して添加する方法が挙げられる。

【0134】

[静電荷像現像用トナー (トナー)]

本発明のトナーの平均粒径は、体積平均粒径で3.0~8.0 μ m、好ましくは4.0~7.5 μ mである。上記の範囲であることにより、定着時において飛翔して加熱部材に付着し定着オフセットを発生させる付着力の大きいトナー粒子が少なくなり、また、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドットなどの画質が向上する。また、トナー流動性も確保できる。

40

【0135】

トナーの平均粒径は、トナーの製造時の凝集・融着工程における凝集剤の濃度や溶剤の添加量、または融着時間、さらには結着樹脂の組成によって制御することができる。

【0136】

本発明の静電荷像現像用トナーは、転写効率の向上の観点から、下記数式1で示される平均円形度が0.920~1.000であることが好ましく、0.940~0.995で

50

あることがより好ましい。

【0137】

【数1】

数式1

平均円形度 = 円相当径から求めた円の周囲長 / 粒子投影像の周囲長

【0138】

なお、平均円形度は、例えば、平均円形度の測定装置「FPIA-2100」(Symex社製)を用いて測定することができる。

【0139】

<本発明のトナーの製造方法>

本発明のトナーを製造する方法としては、特に限定されず、混練粉碎法、懸濁重合法、乳化凝集法、溶解懸濁法、ポリエステル伸長法、分散重合法など公知の方法が挙げられる。

10

【0140】

これらの中でも、粒径の均一性、形状の制御性の観点からは、乳化凝集法を採用することが好ましい。以下、乳化凝集法について説明する。

【0141】

(乳化凝集法)

乳化凝集法は、界面活性剤や分散安定剤によって分散された樹脂の微粒子(以下、「樹脂微粒子」ともいう)の分散液を、着色剤の微粒子などのトナー粒子構成成分の分散液と混合し、凝集剤を添加することによって所望のトナーの粒径となるまで凝集させ、その後または凝集と同時に、樹脂微粒子間の融着を行い、形状制御を行うことにより、トナー粒子を形成する方法である。乳化凝集法は、例えば粉碎法などと比較して、結着樹脂が上記特定の相分離構造を容易に形成しやすくなる点で好ましい。

20

【0142】

ここで、樹脂微粒子は、組成の異なる樹脂よりなる2層以上の構成とする複数層で形成された複合粒子とすることもできる。

【0143】

樹脂微粒子は、例えば、乳化重合法、ミニエマルジョン重合法、転相乳化法などにより製造、またはいくつかの製法を組み合わせることで製造することができる。

30

【0144】

トナー粒子中に内添剤を含有させる場合は、樹脂微粒子が内添剤を含有したのものとしてもよく、また、別途内添剤のみよりなる内添剤微粒子の分散液を調製し、当該内添剤微粒子を、樹脂微粒子を凝集させる際に、共に凝集させてもよい。

【0145】

また、乳化凝集法によってはコア-シェル構造を有するトナー粒子を得ることもでき、具体的にコア-シェル構造を有するトナー粒子は、先ず、コア粒子用の結着樹脂微粒子と着色剤とを凝集および融着させてコア粒子を作製し、次いで、コア粒子の分散液中にシェル部用の結着樹脂微粒子を添加して、コア粒子表面にシェル部用の結着樹脂微粒子を凝集、融着させてコア粒子表面を被覆するシェル部を形成することにより得ることができる。

40

【0146】

乳化凝集法の場合、好ましい実施形態による本発明のトナーの製造方法は、水系媒体に前記ハイブリッドポリエステル樹脂と、前記非晶性ポリエステル樹脂とを分散させ、分散液を調製する工程と、前記分散液中で前記ハイブリッドポリエステル樹脂と、前記非晶性ポリエステル樹脂とを凝集および融着させる工程と、を含む、製造方法である。

【0147】

より好ましい実施形態によるトナーの製造方法は、水系媒体にハイブリッドポリエステル樹脂の微粒子と非晶性ポリエステル樹脂の微粒子とを水系媒体に分散させて分散液を調製する工程(以下、「分散液調製工程」とも称する)(a)と、得られたハイブリッドポリエステル樹脂微粒子分散液(以下、「ハイブリッド樹脂微粒子分散液」とも称する)お

50

よび非晶性ポリエステル樹脂微粒子分散液（以下、「非晶性樹脂微粒子分散液」とも称する）を混合し、上記樹脂微粒子を凝集・融着させる工程（以下、「凝集・融着工程」とも称する）（b）と、を含む。

【0148】

以下、各工程（a）および（b）、ならびにこれらの工程以外に任意で行われる各工程（c）～（e）について詳述する。

【0149】

（a）分散液調製工程

工程（a）は、ハイブリッド樹脂の微粒子と、非晶性ポリエステル樹脂の微粒子とを水系媒体に分散させる工程を含み、また、必要に応じて、着色剤分散液調製工程や離型剤微粒子分散液調製工程などを含む。

10

【0150】

ハイブリッド樹脂の微粒子と、非晶性ポリエステル樹脂の微粒子とを水系媒体に分散させる工程は、ハイブリッド樹脂微粒子分散液を調製する工程と、非晶性樹脂微粒子分散液を調製する工程とを先に行い、これらの分散液を混合することによって行われると好ましい。

【0151】

また、この工程では、ハイブリッド樹脂が分散相、非晶性ポリエステル樹脂が連続相となる、特定の相分離構造を構成するように、分散液を混合する。ここで、上記相分離構造を形成するために、結着樹脂中のハイブリッド樹脂および非晶性ポリエステル樹脂の含有割合を調節し、上記の好ましい範囲となるように各分散液量を調節すると好適である。また、必要に応じて、着色剤粒子分散液および/または離型剤微粒子分散液を混合してもよい。以下、各分散液を調製する工程を説明する。

20

【0152】

（a-1）ハイブリッド樹脂微粒子分散液を調製する工程

ハイブリッド樹脂微粒子分散液を調製する工程は、トナー粒子を構成するハイブリッド樹脂を合成し、このハイブリッド樹脂を水系媒体中に微粒子状に分散させてハイブリッド樹脂微粒子の分散液を調製する工程である。

【0153】

ハイブリッド樹脂の製造方法は上記記載したとおりであるため、詳細を割愛する。

30

【0154】

ハイブリッド樹脂微粒子分散液は、例えば溶剤を用いることなく、水系媒体中において分散処理を行う方法、あるいはハイブリッド樹脂を酢酸エチルなどの溶剤に溶解させて溶液とし、分散機を用いて当該溶液を水系媒体中に乳化分散させた後、脱溶剤処理を行う方法などが挙げられる。

【0155】

本発明において、「水系媒体」とは、少なくとも水が50質量%以上含有されたものを用い、水以外の成分としては、水に溶解する有機溶剤を挙げることができ、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、メチルセルソルブ、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらのうち、樹脂を溶解しない有機溶剤であるメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系有機溶剤を使用することが好ましい。好ましくは、水系媒体として水のみを使用する。

40

【0156】

ハイブリッド樹脂は結晶性ポリエステル樹脂ユニット中にカルボキシル基を含む場合がある。このような場合、当該ユニットに含まれるカルボキシル基をイオン乖離させて、水相に安定に乳化させて乳化を円滑に進めるためにアンモニア、水酸化ナトリウムなどを添加してもよい。

【0157】

さらに、水系媒体中には、分散安定剤が溶解されていてもよく、また油滴の分散安定性

50

を向上させる目的で、界面活性剤や樹脂微粒子などが添加されていてもよい。

【0158】

分散安定剤としては、公知のものを使用することができ、例えば、リン酸三カルシウムなどのように酸やアルカリに可溶性のものを使用することが好ましく、または環境面の視点からは、酵素により分解可能なものを使用することが好ましい。

【0159】

界面活性剤としては、公知のアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤を用いることができる。

【0160】

また、分散安定性の向上のための樹脂微粒子としては、ポリメタクリル酸メチル樹脂微粒子、ポリスチレン樹脂微粒子、ポリスチレン-アクリロニトリル樹脂微粒子などが挙げられる。

10

【0161】

このような上記分散処理は、機械的エネルギーを利用して行うことができ、分散機としては、特に限定されるものではなく、ホモジナイザー、低速せん断式分散機、高速せん断式分散機、摩擦式分散機、高圧ジェット式分散機、超音波分散機、高圧衝撃式分散機アルティマイザーなどが挙げられる。

【0162】

このように準備されたハイブリッド樹脂微粒子分散液におけるハイブリッド樹脂微粒子（油滴）の粒径は、体積基準のメジアン径で、60～1000nmとされることが好ましく、さらに好ましくは80～500nmである。なお、この体積平均粒径は、実施例に記載の方法で測定する。なお、この油滴の体積平均粒径は、乳化分散時の機械的エネルギーの大きさなどによりコントロールすることができる。

20

【0163】

また、ハイブリッド樹脂微粒子分散液におけるハイブリッド樹脂微粒子の含有量は、分散液100質量%に対して10～50質量%の範囲とすることが好ましく、15～40質量%の範囲がより好ましい。このような範囲であると、粒度分布の広がりを抑制し、トナー特性を向上させることができる。

【0164】

(a-2) 非晶性樹脂微粒子分散液を調製する工程

30

非晶性樹脂微粒子分散液を調製する工程は、トナー粒子を構成する非晶性ポリエステル樹脂を合成し、この非晶性樹脂を水系媒体中に微粒子状に分散させて非晶性ポリエステル樹脂微粒子の分散液を調製する工程である。

【0165】

非晶性ポリエステル樹脂の製造方法は上記記載したとおりであるため、詳細を割愛する。

【0166】

非晶性ポリエステル樹脂を水系媒体中に分散させる方法としては、非晶性ポリエステル樹脂を有機溶媒（溶剤）中に溶解または分散させて油相液を調製し、油相液を、転相乳化などによって水系媒体中に分散させて、所望の粒径に制御された状態の油滴を形成させた後、有機溶媒（溶剤）を除去する方法を用いると好ましい。

40

【0167】

上記方法において、油相液の調製に使用される有機溶媒（溶剤）としては、上記と同様に、油滴の形成後の除去処理が容易である観点から、沸点が低く、かつ、水への溶解性が低いものが好ましく、具体的には、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。これらは1種単独であるいは2種以上組み合わせる用いることができる。

【0168】

有機溶媒（溶剤）の使用量（二種類以上使用する場合はその合計使用量）は、非晶性ポリエステル樹脂100質量部に対して、通常10～500質量部、好ましくは50～45

50

0 質量部、さらに好ましくは 80 ~ 400 質量部である。

【0169】

水系媒体の使用量は、油相液（乳化液）100 質量部に対して、50 ~ 2,000 質量部であることが好ましく、100 ~ 1,000 質量部であることがより好ましい。水系媒体の使用量を上記の範囲とすることで、水系媒体中において油相液を所望の粒径に乳化分散させることができる。

【0170】

また、上記と同様に、水系媒体中には、分散安定剤が溶解されていてもよく、また油滴の分散安定性を向上させる目的で、界面活性剤や樹脂微粒子などが添加されていてもよい。

10

【0171】

このような油相液の乳化分散は、上記と同様に、機械的エネルギーを利用して行うことができ、乳化分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、上記（a-1）において説明したものをを用いることができる。

【0172】

油滴の形成後における有機溶媒の除去は、非晶性樹脂微粒子が水系媒体中に分散された状態の分散液全体を、徐々に攪拌状態で昇温し、一定の温度域において強い攪拌を与えた後、脱溶媒を行うなどの操作により行うことができる。あるいは、エバポレータ等の装置を用いて減圧しながら除去することができる。

20

【0173】

上記方法によって準備された非晶性樹脂微粒子分散液における非晶性ポリエステル樹脂微粒子（油滴）の体積平均粒径は、体積基準のメジアン径で、60 ~ 1000 nm とされることが好ましく、さらに好ましくは 80 ~ 500 nm である。なお、この体積平均粒径（体積基準のメジアン径）は、実施例に記載の方法で測定することができ、乳化分散時の機械的エネルギーの大きさなどによりコントロールすることができる。

【0174】

また、非晶性樹脂微粒子分散液における非晶性ポリエステル樹脂微粒子の含有量は、5 ~ 50 質量% の範囲とすることが好ましく、より好ましくは 10 ~ 40 質量% の範囲である。このような範囲であると、粒度分布の広がりを抑制し、トナー特性を向上させることができる。

30

【0175】

（a-3）着色剤分散液調製工程 / 離型剤微粒子分散液調製工程

着色剤分散液調製工程は、着色剤を水系媒体中に微粒子状に分散させて着色剤微粒子の分散液を調製する工程である。また、離型剤微粒子分散液調製工程は、トナー粒子として離型剤を含有するものを所望する場合に必要な応じて行う工程であって、離型剤を水系媒体中に微粒子状に分散させて離型剤微粒子の分散液を調製する工程である。

【0176】

当該水系媒体は上記（a-1）で説明した通りであり、この水系媒体中には、分散安定性を向上させる目的で、界面活性剤や樹脂微粒子などが添加されていてもよい。

【0177】

着色剤 / 離型剤の分散は、機械的エネルギーを利用して行うことができ、このような分散機としては、特に限定されるものではなく、上記（a-1）において説明したものをを用いることができる。

40

【0178】

着色剤分散液における着色剤の含有量は、10 ~ 50 質量% の範囲とすることが好ましく、15 ~ 40 質量% の範囲とすることがより好ましい。このような範囲であると、色再現性確保の効果がある。また、離型剤微粒子分散液における離型剤微粒子の含有量は、10 ~ 50 質量% の範囲とすることが好ましく、15 ~ 40 質量% の範囲とすることがより好ましい。このような範囲であると、ホットオフセット防止および分離性確保の効果が見られる。

50

【 0 1 7 9 】

(b) 凝集・融着工程

この凝集・融着工程は、水系媒体中で前述のハイブリッド樹脂微粒子および非晶性ポリエステル樹脂微粒子と、必要に応じて着色剤粒子および/または離型剤微粒子とを凝集させ、凝集させると同時にこれら粒子を融着させて結着樹脂を得る工程である。

【 0 1 8 0 】

この工程では、上記工程 (a) にて得られた、ハイブリッド樹脂微粒子および非晶性ポリエステル樹脂微粒子 (必要に応じて着色剤粒子および/または離型剤微粒子) を含む分散液に、アルカリ金属塩や第 2 族元素を含む塩等を凝集剤として添加した後、ハイブリッド樹脂微粒子および非晶性ポリエステル樹脂微粒子のガラス転移温度以上の温度で加熱して凝集を進行させ、同時に樹脂粒子同士を融着させる。

10

【 0 1 8 1 】

具体的には、前述の手順で作製した、ハイブリッド樹脂微粒子および非晶性ポリエステル樹脂微粒子を含む分散液 (必要に応じて着色剤粒子および/または離型剤微粒子を含む) に対し、塩化マグネシウム等の凝集剤を添加する。このような操作により、ハイブリッド樹脂微粒子と、非晶性ポリエステル樹脂微粒子と、必要に応じて添加された着色剤粒子および/または離型剤微粒子とを凝集させると同時に粒子同士が融着して結着樹脂が形成される。そして、凝集した粒子の大きさが目標の大きさになった時に、食塩水等の塩を添加して凝集を停止させる。

【 0 1 8 2 】

本工程で用いられる凝集剤は、特に制限されるものではないが、金属塩から選択されるものが好適に使用される。例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩等の 1 価の金属の塩、例えば、カルシウム、マグネシウム、マンガン、銅等の 2 価の金属の塩、鉄、アルミニウム等の 3 価の金属の塩等がある。具体的な塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等が挙げられ、これらの中で特に好ましくは 2 価の金属の塩である。2 価の金属の塩を使用すると、より少量で凝集を進めることができる。これら凝集剤は、単独でもまたは 2 種以上を組み合わせても使用することができる。

20

【 0 1 8 3 】

凝集工程においては、凝集剤を添加した後に放置する放置時間 (加熱を開始するまでの時間) をできるだけ短くすることが好ましい。すなわち、凝集剤を添加した後、凝集用分散液の加熱をできるだけ速やかに開始し、ハイブリッド樹脂および非晶性樹脂のガラス転移温度以上とすることが好ましい。この理由は明確ではないが、放置時間の経過によって粒子の凝集状態が変動して、得られるトナー粒子の粒径分布が不安定になったり、表面性が変動したりする問題が発生する虞があるからである。放置時間は、通常 30 分以内とされ、好ましくは 10 分以内である。凝集剤を添加する温度は特に限定されないが、結着樹脂を構成するハイブリッド樹脂および非晶性ポリエステル樹脂のガラス転移温度以下であることが好ましい。

30

【 0 1 8 4 】

また、凝集工程においては、凝集剤を添加した後、加熱により速やかに昇温させることが好ましく、昇温速度は 0 . 8 / 分以上とすることが好ましい。昇温速度の上限は、特に限定されないが、急速な融着の進行による粗大粒子の発生を抑制する観点から 15 / 分以下とすることが好ましい。さらに、凝集用分散液がガラス転移温度以上の温度に到達した後、当該凝集用分散液の温度を一定時間、好ましくは体積基準のメジアン径が 4 . 5 ~ 7 . 0 μm になるまで保持することにより、融着を継続させることが肝要である (第 1 の熟成工程) 。また、熟成中の粒子の平均円形度を測定し、好ましくは 0 . 9 2 0 ~ 1 . 0 0 0 になるまで第 1 の熟成工程を行うことが好ましい。

40

【 0 1 8 5 】

これにより、粒子の成長 (ハイブリッド樹脂微粒子、非晶性ポリエステル樹脂微粒子、および必要に応じて添加される着色剤粒子 / 離型剤微粒子の凝集) と、融着 (粒子間の界

50

面の消失)とを効果的に進行させることができ、最終的に得られるトナー粒子の耐久性を向上することができる。

【0186】

なお、コア-シェル構造の結着樹脂を得る場合には、上記の第1の熟成工程において、シェル部を形成する樹脂(好ましくは上記の非晶性樹脂)の水系分散液をさらに添加し、上記で得られた単層構造の結着樹脂の粒子(コア粒子)の表面にシェル部を形成する樹脂を凝集、融着させる。これにより、コア-シェル構造を有する結着樹脂が得られる(シェル化工程)。この際、シェル化工程に引き続き、コア粒子表面へのシェルの凝集、融着をより強固にし、かつ粒子の形状が所望の形状になるまで、さらに反応系の加熱処理を行うとよい(第2の熟成工程)。この第2の熟成工程は、コア-シェル構造を有するトナー粒子の平均円形度が、上記平均円形度の範囲になるまで行えばよい。

10

【0187】

(c) 冷却工程

この冷却工程は、上記のトナー粒子の分散液を冷却処理する工程である。冷却処理における冷却速度は、特に制限されないが、0.2~20 /分が好ましい。冷却処理方法としては特に限定されるものではなく、反応容器の外部より冷媒を導入して冷却する方法や、冷水を直接反応系に投入して冷却する方法を例示することができる。

【0188】

(d) 濾過、洗浄、乾燥工程

濾過工程では、トナー粒子の分散液からトナー粒子を濾別する。濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェなどを使用して行う減圧濾過法、フィルタープレスなどを使用して行う濾過法などがあり、特に限定されるものではない。

20

【0189】

次いで、洗浄工程で洗浄することにより濾別されたトナー粒子(ケーキ状の集合物)から界面活性剤や凝集剤などの付着物を除去する。洗浄処理は、濾液の電気伝導度が、例えば5~10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ レベルになるまで水洗処理を行うものである。

【0190】

乾燥工程では、洗浄処理されたトナー粒子に乾燥処理が施される。この乾燥工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機等公知の乾燥機が挙げられ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機等を使用することも可能である。乾燥処理されたトナー粒子に含有される水分量は、5質量%以下であることが好ましく、より好ましくは2質量%以下である。

30

【0191】

また、乾燥処理されたトナー粒子同士が弱い粒子間引力で凝集している場合には、解砕処理を行ってもよい。解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーマル、フードプロセッサ等の機械式の解砕装置を使用することができる。

【0192】

(e) 外添剤処理工程

この工程は、乾燥処理したトナー粒子表面へ必要に応じて外添剤を添加、混合してトナーを作製する工程である。外添剤の添加により、トナーの流動性や帯電性が改良され、また、クリーニング性の向上等が実現される。

40

【0193】

(現像剤)

以上のようなトナーは、例えば磁性体を含有させて一成分磁性トナーとして使用する場合、いわゆるキャリアと混合して二成分現像剤として使用する場合、非磁性トナーを単独で使用する場合などが考えられ、いずれも好適に使用することができる。

【0194】

二成分現像剤を構成するキャリアとしては、鉄、フェライト、マグネタイトなどの金属、それらの金属とアルミニウム、鉛などの金属との合金などの従来公知の材料からなる磁性粒子を用いることができ、特にフェライト粒子を用いることが好ましい。

50

【0195】

キャリアとしては、その体積平均粒径としては15～100 μm のものが好ましく、25～60 μm のものがより好ましい。

【0196】

キャリアとしては、さらに樹脂により被覆されているもの、または樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアを用いることが好ましい。被覆用の樹脂組成としては、特に限定はないが、例えば、オレフィン樹脂、シクロヘキシルメタクリレート-メチルメタクリレート共重合体、スチレン樹脂、スチレンアクリル樹脂、シリコーン樹脂、エステル樹脂あるいはフッ素樹脂などが用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、フェノール樹脂など使用することができる。

10

【0197】

< 定着方法 >

本発明のトナーを使用する好適な定着方法としては、いわゆる接触加熱方式のものを挙げることができる。接触加熱方式としては、特に熱圧定着方式、さらには熱ロール定着方式および固定配置された加熱体を内包した回転する加圧部材により定着する圧接加熱定着方式を挙げることができる。

【0198】

以上、本発明の実施の形態について説明したが、本発明は上記の態様に限定されるものではなく、種々の変更を加えることができる。

20

【実施例】

【0199】

以下、本発明の代表的な実施形態を示し、本発明につきさらに説明するが、無論、本発明がこれらの実施形態に限定されるものではない。なお、実施例中において特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を表す。

【0200】

< 測定方法 >

(各樹脂の吸熱ピーク温度(T_c)およびガラス転移温度(T_g))

ハイブリッド樹脂の吸熱ピーク温度および非晶性ポリエステル樹脂のガラス転移温度(T_g)は、示差走査熱量測定を行うことにより求めた。示差走査熱量測定は、示差走査熱量計「ダイヤモンドDSC」(パーキンエルマー社製)を用いた。測定は、昇降速度10/minで室温(25)から150まで昇温し、5分間150で等温保持する1回目の昇温過程、冷却速度10/minで150から0まで冷却し、5分間0で等温保持する冷却過程、および、昇降速度10/minで0から150まで昇温する2回目の昇温過程をこの順に経る測定条件(昇温・冷却条件)によって行った。上記測定は、サンプルをアルミニウム製パンに封入し、示差走査熱量計「ダイヤモンドDSC」のサンプルホルダーにセットして行った。リファレンスとして空のアルミニウム製パンを使用した。

30

【0201】

ハイブリッド樹脂については、上記測定において、1回目の昇温過程における樹脂の融解ピーク(その半値幅が15以内である吸熱ピーク)のトップ温度を吸熱ピーク温度(融解温度 T_c)とした。また、非晶性ポリエステル樹脂については、上記測定において、1回目の昇温過程により得られた吸熱曲線より求められるオンセット温度をガラス転移温度 T_g とした。

40

【0202】

(数平均分子量(M_n)および重量平均分子量(M_w)の測定)

各樹脂の数平均分子量(M_n)(ポリスチレン換算)および重量平均分子量(M_w)(ポリスチレン換算)は、GPC装置として、「HLC-8220」(東ソー社製)およびカラムとして「TSK guard column+TSK gel Super HZM-M3連

50

」(東ソー社製)を用いて測定した。このとき、カラム温度を40 に保持しながら、キャリア溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を流速0.2 ml/minで流した。測定試料を室温(25)において超音波分散機を用いて5分間処理を行う溶解条件で濃度1 mg/mlになるようにテトラヒドロフランに溶解させ、次いで、ポアサイズ0.2 μmのメンブランフィルターで処理して試料溶液を得た。この試料溶液10 μLを上記のキャリア溶媒と共に装置内に注入し、屈折率検出器(RI検出器)を用いて検出し、測定試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて測定した検量線を用いて算出した。検量線測定用の標準ポリスチレン試料としては、Pressure Chemical社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を測定し、検量線を作成した。また、検出器には屈折率検出器を用いた。

10

【0203】

(樹脂粒子、着色剤粒子等の平均粒径)

樹脂粒子、着色剤粒子等の体積平均粒径(体積基準のメジアン径)は、「UPA-150」(マイクロトラック社製)で測定した。

【0204】

(TEMによる観察)

トナー粒子を構成する結着樹脂の微細構造は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて以下のように行った。

20

【0205】

まず、トナー粒子を常温硬化性のエポキシ樹脂中に十分分散させた後、包埋し、粒径100 nm程度のスチレン微粉末に分散させた後、加圧成形を行ってトナーを含有させるブロックを作製した。続いて、作製したブロックに、必要に応じて四酸化オスミウムを用いて染色処理を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロームで厚さ80~200 nmの薄片状に切り出して測定用試料を作製した。

【0206】

次に、薄片状の測定用試料を、透過型電子顕微鏡(TEM)にセットして、トナーの断面構造を写真撮影した。電子顕微鏡の倍率は5,000倍とした。

【0207】

(溶解度パラメータ(SP値))

各樹脂の溶解度パラメータ(SP値)は、その構成する樹脂の組成より求めた。各樹脂のSP値は、樹脂を構成する各単量体(モノマー)の溶解度パラメータとモル比の積から算出した。例えば、共重合体樹脂をX、Yの2種類の単量体より構成されるものと仮定した時、各単量体の質量組成比をx、y(質量%)、分子量を M_x 、 M_y 、各単量体モル比は x/M_x 、 y/M_y となる。ここで、各単量体モル比の合計をCとすると、 $C = x/M_x + y/M_y$ と表され、単量体の溶解度パラメータを SP_x 、 SP_y とすると、その共重合体樹脂のSP値は下記数式(A)のようになる。数式(A)に従い、(共)重合体のSP値(SP_H および SP_A)を求めた。なお、溶解度パラメーター(SP値)の単位として $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ を採用するが、慣行に従い単位を省略し、無次元で表記する。

30

【0208】

【数2】

数式(A)

$$SP = \{(x \times SP_x / M_x) + (y \times SP_y / M_y)\} \times 1 / C$$

【0209】

なお、単量体の溶解度パラメータ(: SP_x 、 SP_y)は、以下のようにして求めた。

【0210】

ある単量体Aの溶解度パラメータを計算する場合、その単量体の分子構造中の原子また

50

は原子団に対して、F e d o r s によって提案された「P o l y m . E n g . S c i . V o l 1 1 4 . p 1 1 4 (1 9 7 4)」から蒸発エネルギー (e i) およびモル体積 (v i) を求め、下記数式 (B) より算出した。

【 0 2 1 1 】

【数 3】

数式 (B)

$$\sigma (SP_x \text{ または } SP_y) = (\sum \Delta e_i / \sum \Delta v_i)^{1/2}$$

【 0 2 1 2 】

なお、上記数式 (B) の算出式にて単量体の溶解度パラメータの算出が不可能な場合には、具体的な値としてはポリマーハンドブック (ワイリー社刊) 第 4 版等の文献または、独立行政法人「物質・材料研究機構」提供のデータベース P o l y I n f o (<http://polymer.nims.go.jp>) に記載の溶解度パラメータの項目を参照した。

10

【 0 2 1 3 】

< トナー粒子の製造 >

(合成例 1 : ハイブリッド樹脂 (c 1) の合成)

・非晶性ポリエステル樹脂 (A P E s) の調製

攪拌装置、窒素導入管、温度センサーおよび精留塔を備えた反応容器に、下記の非晶性ポリエステル樹脂 (A P E s) ユニットの原料モノマーを入れ、1 時間かけて 1 9 0 まで昇温し、反応系内が均一に攪拌されていることを確認した。その後、エステル化触媒としての T i (O B u) ₄ (多価カルボン酸単量体全量に対し、0 . 0 0 3 質量 %) を加え、1 9 0 を保持したまま、生成する水を留去しながら 5 時間反応を行った。

20

【 0 2 1 4 】

多価カルボン酸単量体

テレフタル酸 (T P A) 1 . 1 質量部

フマル酸 (F A) 0 . 1 質量部

トリメリット酸 (T M A) 0 . 2 質量部

多価アルコール単量体

2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンエチレンオキシド 2 モル付加物 (B P A - E O) 0 . 7 質量部

30

2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンプロピレンオキシド 2 モル付加物 (B P A - P O) 2 . 3 質量部。

【 0 2 1 5 】

・結晶性ポリエステル樹脂 (C P E s) の調製

下記の結晶性ポリエステル樹脂 (C P E s) ユニットの原料モノマーを、窒素導入管、脱水管、攪拌装置および熱電対を装備した四つ口フラスコに入れ、1 7 0 に加熱し溶解させた。その後、エステル化触媒としての T i (O B u) ₄ (多価カルボン酸単量体全量に対し、0 . 0 0 3 質量 %) を加え、1 7 0 を保持したまま、生成する水を留去しながら 5 時間反応を行った。

【 0 2 1 6 】

40

1 , 1 2 - ドデカン二酸 9 9 . 9 質量部

1 , 9 - ノナンジオール 3 9 . 1 質量部。

【 0 2 1 7 】

次いで、6 0 分間反応を行った後、減圧下 (8 k P a) にて未反応のモノマーを除去した。なお、このとき除去されたモノマー量は、上記の樹脂の原料モノマー比に対してごく微量であった。

【 0 2 1 8 】

・ハイブリッド樹脂の調製

上記 C P E s を調製した反応容器に、エステル化触媒として T i (O B u) ₄ を 0 . 8 質量部と、上記手順で調製した非晶性ポリエステル樹脂とを投入し、2 3 5 まで昇温、

50

常圧下 (1 0 1 . 3 k P a) にて 5 時間、さらに減圧下 (8 k P a) にて 1 時間反応を行った。

【 0 2 1 9 】

次に 2 0 0 まで冷却したのち、減圧下 (2 0 k P a) にて 1 時間反応させることによりハイブリッド樹脂 (c 1) を得た。ハイブリッド樹脂 (c 1) は、C P E s ユニットおよび A P E s ユニートを 9 7 / 3 の質量比で含み、また、A P E s に C P E s がグラフト化した形態の樹脂であった。また、ハイブリッド樹脂 (c 1) の数平均分子量 (M n) は 6 , 0 0 0、融解温度 (T c) は 7 6 であった。また、上記ハイブリッド樹脂 (c 1) の各ユニット (A P E s ユニットおよび C P E s ユニット) の S P 値について、上記方法に基づき算出した。その値を表 1 - 1 に示す。

10

【 0 2 2 0 】

(合成例 2 ~ 5 : ハイブリッド樹脂 (c 2) ~ (c 5) の合成)

ハイブリッド樹脂中の結晶性ユニット (C P E s ユニット) および非晶性ユニット (A P E s ユニット) の含有割合が表 1 - 1 の値 (A / C) となるように、非晶性ユニット (A P E s ユニット) の原料モノマーの添加量を変更したこと以外は、上記合成例 1 と同様にしてハイブリッド樹脂 (c 2) ~ (c 5) を得た。なお、このとき、結晶性ユニットを構成する原料モノマーの組成比および原料モノマーの添加量、ならびに非晶性ユニットを構成する原料モノマーの組成比は、上記合成例 1 と同様とした。

【 0 2 2 1 】

ハイブリッド樹脂 (c 2) ~ (c 5) の数平均分子量 (M n)、融解温度 (T c) および各ユニットの S P 値を、それぞれ表 1 - 1 に示す。

20

【 0 2 2 2 】

(合成例 6 : ブロックポリエステル樹脂 (c 6) の合成)

上記合成例 1 において、非晶性ポリエステル樹脂 (A P E s) ユニットの調製時、用いた多価カルボン酸単量体 (T M A) を用いず、下記の単量体組成に変更し、かつ、結晶性ポリエステル樹脂 (C P E s) ユニットの調製時に用いた単量体を下記の通り変更したこと以外は、上記合成例 1 と同様の手順で重合を行い、ブロックポリエステル樹脂 (c 6) を得た。

【 0 2 2 3 】

・非晶性ポリエステル樹脂 (A P E s) の組成

多価カルボン酸単量体

テレフタル酸 (T P A) 1 0 . 2 質量部

フマル酸 (F A) 0 . 6 質量部

多価アルコール単量体

2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンエチレンオキサイド 2 モル付加物 (B P A - E O) 6 . 0 質量部

2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンプロピレンオキサイド 2 モル付加物 (B P A - P O) 1 9 . 0 質量部。

・結晶性ポリエステル樹脂 (C P E s) の組成

1 , 1 2 - ドデカン二酸 7 7 . 2 質量部

1 , 9 - ノナンジオール 3 0 . 2 質量部。

30

40

【 0 2 2 4 】

ブロックポリエステル樹脂 (c 6) は、A P E s ユニットおよび C P E s ユニートを 2 5 / 7 5 の質量比で含み、また、A P E s と C P E s がブロック共重合体の形態で重合した樹脂であった。また、ブロックポリエステル樹脂 (c 6) の数平均分子量 (M n) は 6 , 0 0 0、融解温度 (T c) は 7 6 であった。また、各ブロックの S P 値を表 1 - 1 に示す。

【 0 2 2 5 】

(合成例 7 : 非晶性ポリエステル樹脂 (x 1) の合成)

攪拌装置、窒素導入管、温度センサーおよび精留塔を備えた反応容器に、下記多価カル

50

ボン酸単量体および多価アルコール成分を仕込み、1時間を要して190℃まで上げ、反応系内が均一に攪拌されていることを確認した。その後、触媒 $Ti(OBu)_4$ （多価カルボン酸単量体全量に対し、0.003質量%）を投入した。

【0226】

さらに、生成する水を留去しながら190℃から6時間をかけて240℃まで昇温し、240℃でさらに6時間脱水縮合反応を継続して重合を行い、非晶性ポリエステル樹脂（ $\times 1$ ）を得た。

【0227】

多価カルボン酸単量体

テレフタル酸（TPA） 30質量部

フマル酸（FA） 2.1質量部

ドデセニルコハク酸（DDSA） 9.6質量部

トリメリット酸（TMA） 5.2質量部

多価アルコール単量体

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンエチレンオキシド2モル付加物（BPA-EO） 24質量部

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンプロピレンオキシド2モル付加物（BPA-PO） 76質量部。

【0228】

（製造例1：離型剤粒子分散液（W1）の調製）

下記成分を混合し、圧力吐出型ホモジナイザー（ゴーリン社製、ゴーリンホモジナイザー）で、内液温度120℃にて離型剤としてのエステルワックスを溶解した。その後、分散圧力5MPaで120分間、続いて40MPaで360分間分散処理し、冷却して、離型剤分散液（W1）を得た。この離型剤分散液（W1）中の粒子の体積平均粒径 D_{50v} は225nmであった。その後、イオン交換水を加えて固形分濃度が20.0質量%になるように調整した。

【0229】

エステルワックス（日油社製、商品名：ニッサンエレクトール（登録商標）WEP-3、融解温度 $T_w = 73^\circ C$ ）：270質量部

アニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンRK、有効成分量：60質量%）：13.5質量部（有効成分として、離型剤に対して3.0質量%）

イオン交換水：21.6質量部。

【0230】

（製造例2：ハイブリッド樹脂微粒子の水系分散液（C1）の調製）

上記合成例1で得られたハイブリッド樹脂（c1）200質量部を酢酸エチル200質量部に溶解し、この溶液を攪拌しながら、イオン交換水800質量部にポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウムを濃度が1質量%になるよう溶解させた水溶液をゆっくりと滴下した。この溶液を減圧下、酢酸エチルを除去した後、アンモニアでpHを8.5に調整した。その後、固形分濃度を30質量%に調整した。これにより、水系媒体中にハイブリッド樹脂（c1）による微粒子が分散されたハイブリッド樹脂微粒子の水系分散液（C1）を調製した。このとき、上記分散液（C1）に含まれる粒子は、体積基準のメジアン径が240nmであった。

【0231】

（製造例3～7：ハイブリッド樹脂微粒子の水系分散液（C2）～（C5）およびブロックポリエステル樹脂微粒子の水系分散液（C6）の調製）

ハイブリッド樹脂（c1）のかわりにハイブリッド樹脂（c2）～（c5）およびブロックポリエステル樹脂（c6）を用いたこと以外は、上記製造例2と同様にして、ハイブリッド樹脂微粒子の水系分散液（C2）～（C5）およびブロックポリエステル樹脂微粒子の水系分散液（C6）をそれぞれ調製した。このとき、上記分散液（C2）～（C6）に含まれる粒子は、体積基準のメジアン径が180～240nmの範囲内であった。

10

20

30

40

50

【0232】

(製造例8：非晶性ポリエステル樹脂微粒子の水系分散液(X1)の調製)

コンデンサー、温度計、水滴下装置、アンカー翼を備えたジャケット付き3リットル反応槽(東京理化学機株式会社製：BJ-30N)を水循環式恒温槽にて40℃に維持しながら、該反応槽に酢酸エチル160質量部とイソプロピルアルコール100質量部との混合溶剤を投入し、これに上記合成例7で得られた非晶性ポリエステル樹脂(x1)を300質量部投入して、スリーワンモーターを用い150rpmで攪拌を施し、溶解させて油相を得た。この攪拌されている油相に10質量%アンモニア水溶液を、滴下時間5分間で14質量部滴下し、10分間混合した後、更にイオン交換水900質量部を毎分7質量部の速度で滴下して転相させて、乳化液を得た。

10

【0233】

すぐに、得られた乳化液800質量部とイオン交換水700質量部とを2リットルのナスフラスコに入れ、トラップ球を介して真空制御ユニットを備えたエバポレーター(東京理化学機株式会社)にセットした。ナスフラスコを回転させながら、60℃の湯バスで加温し、突沸に注意しつつ7kPaまで減圧し溶剤を除去した。溶剤回収量が1100質量部になった時点で常圧に戻し、ナスフラスコを水冷して分散液を得た。得られた分散液に溶剤臭は無かった。この分散液における樹脂粒子の体積平均粒径D50vは130nmであった。その後、イオン交換水を加えて固形分濃度が20質量%になるように調整し、これを非晶性ポリエステル樹脂微粒子の水系分散液(X1)とした。

【0234】

得られた非晶性ポリエステル樹脂微粒子の水系分散液(X1)について、非晶性ポリエステル樹脂微粒子の体積基準のメジアン径が220nm、ガラス転移温度(Tg)が55℃、重量平均分子量(Mw)が32,000であった。また、上記において得られた非晶性ポリエステル樹脂のSP値を表1-1に示す。

20

【0235】

(製造例9：着色剤粒子の水系分散液(Cy1)の調製)

ドデシル硫酸ナトリウム90質量部をイオン交換水1600質量部に添加した。この溶液を攪拌しながら、銅フタロシアニン(C.I.Pigment Blue 15:3)420質量部を徐々に添加し、次いで、攪拌装置「クレアミックス」(エム・テック社製)を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の水系分散液(Cy1)を調製した。

30

【0236】

得られた着色剤粒子の水系分散液(Cy1)について、着色剤粒子の体積基準のメジアン径は110nmであった。

【0237】

(参考例1：シアントナー(1)の製造)

攪拌装置、温度センサー、冷却管を取り付けた反応容器に、非晶性ポリエステル樹脂微粒子の水系分散液(X1)227.5質量部(固形分換算)、ハイブリッド樹脂微粒子の水系分散液(C1)122.5質量部(固形分換算)、イオン交換水2000質量部を投入した後、5モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを10に調整した。

40

【0238】

その後、着色剤粒子の水系分散液(Cy1)30質量部(固形分換算)および離型剤分散液(W1)20質量部(固形分換算)を投入し、次いで、塩化マグネシウム60質量部をイオン交換水60質量部に溶解した水溶液を、攪拌下、30℃において10分間かけて添加した。その後、3分間放置した後に昇温を開始し、この系を60分間かけて80℃まで昇温し、80℃を保持したまま粒子成長反応を継続した。この状態で「コールターマルチサイザー3」(ベックマン・コールター社製)にて会合粒子の粒径を測定し、体積基準のメジアン径が6.0μmになった時点で、塩化ナトリウム190質量部をイオン交換水760質量部に溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させた。さらに、昇温を行い、

50

90 の状態で加熱攪拌することにより、粒子の融着を進行させ、トナーの平均円形度の測定装置「FP1A-2100」（Sysmex社製）を用いて（HPF検出数を4000個）平均円形度が0.945になった時点で2.5 /minの冷却速度で30 に冷却した。

【0239】

次いで、固液分離し、脱水したトナーケーキをイオン交換水に再分散し固液分離する操作を3回繰り返して洗浄したのち、40 で24時間乾燥させることにより、トナー粒子(1)を得た。

【0240】

得られたトナー粒子(1)100質量部に、疎水性シリカ（数平均一次粒子径=12nm、疎水化度=68）0.6質量部および疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径=20nm、疎水化度=63）1.0質量部を添加し、「ヘンシェルミキサー」（三井三池化工機社製）により回転翼周速35mm/sec、32 で20分間混合した後、45μmの目開きの篩を用いて粗大粒子を除去する外添剤処理を施すことにより、体積平均粒径が6.1μmである、シアントナー(1)を得た。また、上記方法（TEMによる観察）によってトナー粒子を構成する結着樹脂の微細構造を観察したところ、ハイブリッド樹脂が分散相（ドメイン）、非晶性ポリエステル樹脂が連続相（マトリックス）を構成する海島構造が確認された。

【0241】

（実施例2～4、参考例5：シアントナー(2)～(5)の製造）

ハイブリッド樹脂微粒子の水系分散液(C1)のかわりにハイブリッド結晶性ポリエステル樹脂(C2)～(C5)をそれぞれ使用したこと以外は、参考例1と同様にして、シアントナー(2)～(5)を製造した。得られたシアントナー(2)～(5)について、上記のようなTEMによる観察を行ったところ、参考例1と同様の海島構造が確認された。さらに、上記シアントナー(2)～(5)の体積平均粒径は、5.7～6.0μmの範囲内であった。

【0242】

（実施例6～8：シアントナー(6)～(8)の製造）

結着樹脂中、結着樹脂中のハイブリッド樹脂の含有比率（質量比）が表1-1の値となるようにハイブリッド樹脂微粒子の水系分散液の添加量を変更したこと以外は、実施例3と同様にして、シアントナー(6)～(8)を製造した。得られたシアントナー(6)～(8)について、上記のようなTEMによる観察を行ったところ、参考例1と同様の海島構造が確認された。さらに、上記シアントナー(6)～(8)の体積平均粒径は、5.6～5.9μmの範囲内であった。

【0243】

（比較例1：シアントナー(9)の製造）

参考例1において、非晶性ポリエステル樹脂微粒子の水系分散液(X1)を添加しなかったこと以外は、参考例1と同様にして、シアントナー(9)を製造した。得られたシアントナー(9)について、上記のようなTEMによる観察を行ったところ、ハイブリッド樹脂のみからなる連続した構造（連続相のみ）が確認された。さらに、上記シアントナー(9)の体積平均粒径は、6.0μmであった。

【0244】

（比較例2：シアントナー(10)の製造）

ハイブリッド樹脂微粒子の水系分散液(C1)のかわりにブロックポリエステル樹脂微粒子の水系分散液(C6)を使用したこと以外は、参考例1と同様にして、シアントナー(10)を製造した。得られたシアントナー(10)について、上記のようなTEMによる観察を行ったところ、海島構造は確認されなかった。さらに、上記シアントナー(10)の体積平均粒径は、6.1μmであった。

【0245】

<現像剤の調製>

10

20

30

40

50

シアントナー(1)～(10)に対して、シリコン樹脂を被覆した体積平均粒径60 μmのフェライトキャリアを、トナー粒子濃度が6質量%となるように添加して混合することにより、現像剤(1)～(10)をそれぞれ製造した。

【0246】

<評価方法>

(低温定着性)

画像形成装置として、市販のフルカラー複合機「bizhub C754」(コニカミノルタ社製)を、定着上ベルトおよび定着下ローラの表面温度を変更可能に改造したものをを用いた。上記画像形成装置に、上記の手順によって得られた現像剤(1)～(10)をそれぞれ装填した。記録材「NPi上質紙128g/m²」(日本製紙製)上に、トナー付着量11.3g/m²のベタ画像を、ニップ幅11.2mm、定着時間34ms、定着圧力133kPa、定着温度100～200にて出力する試験を、定着温度を5刻みで変更しながら、コールドオフセットが発生するまで繰り返し行った。コールドオフセットが発生しなかった最低の定着上ベルトの表面温度を調べ、これを定着下限温度として低温定着性を評価した。結果を表1-2に示す。なお、定着下限温度が低いほど低温定着性に優れることを示す。

10

【0247】

評価基準

- ・・・150 未満
- ・・・150 以上160 未満
- ・・・160 以上170 未満
- ×・・・170 以上。

20

【0248】

(耐熱保管性)

シアントナー(1)～(10)について、それぞれ0.5gを内径21mmの10mlガラス瓶に取り蓋を閉めて、タップセンサーKYT-2000(セイシン企業製)で室温にて600回振とうした。その後、蓋を取った状態で55、35%RHの環境下に2時間放置した。次いで、トナーを48メッシュ(目開き350μm)の篩上に、トナーの凝集物を解砕しないように注意しながらのせて、パウダートスター(ホソカワミクロン社製)にセットし、押さえバー、ノブナットで固定し、送り幅1mmの振動強度に調整し、10秒間振動を加えた後、篩上の残存したトナー量の比率(質量%)を測定した。トナー凝集率は下記式により算出される値である。

30

【0249】

【数4】

$$(\text{トナー凝集率}(\%)) = \{(\text{篩上の残存トナー質量}(\text{g})) / 0.5(\text{g})\} \times 100$$

【0250】

以下の評価基準に基づき、シアントナー(1)～(10)の耐熱保管性の評価を行った。
。～が合格と判断される。

【0251】

- ：トナー凝集率が0質量%以上10質量%未満(トナーの耐熱保管性が極めて良好)
- ：トナー凝集率が10質量%以上15質量%未満(トナーの耐熱保管性が良好)
- ：トナー凝集率が15質量%以上20質量%未満(トナーの耐熱保管性が使用可能なレベル)
- ×：トナー凝集率が20質量%以上(トナーの耐熱保管性が悪く、使用不可)。

40

【0252】

(帯電均一性)

ハーフトーンの再現性により帯電均一性を評価した。評価機として市販のフルカラー複合機「bizhub C754」(コニカミノルタ社製)を用い、ハーフトーンチャートをコピーし、この画像の画像濃度を感光体の軸方向に5点測定し、評価した。但し、画像濃度の測定は、画像濃度計(Macbeth RD914)を用いて測定した。評価基準

50

は次の通りである。 ~ が合格と判断される。

【 0 2 5 3 】

評価基準

- ：濃度のばらつきが 1 0 % 未満
- ：濃度のばらつきが 1 0 % 以上 1 5 % 未満
- ：濃度のばらつきが 1 5 % 以上 2 0 % 未満
- ×：濃度のばらつきが 2 0 % 以上。

【 0 2 5 4 】

【表 1 - 1】

[表1-1]

	トナー No.	ハイブリッド樹脂							非晶性ポリエステル樹脂			結着樹脂		
		APEs ユニット			ユニット含有比 (CPEs/APEs)	重合形態	SP _n 値	分子量 (Mn)	融解温度 (T _c) (°C)	APEs			海島構造	ハイブリッド樹脂の割合 (質量%)
		樹脂種	酸	アルコール						酸	アルコール	SP _n 値		
参考例 1	1	(c1)	TPA/FA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	97/3	グラフト	7.8	6000	76	TPA/FA/DDSA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	25.9	あり	35
実施例 2	2	(c2)	TPA/FA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	95/5	グラフト	8.1	6000	76	TPA/FA/DDSA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	25.9	あり	35
実施例 3	3	(c3)	TPA/FA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	75/25	グラフト	11.9	6000	76	TPA/FA/DDSA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	25.9	あり	35
実施例 4	4	(c4)	TPA/FA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	50/50	グラフト	16.7	6000	76	TPA/FA/DDSA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	25.9	あり	35
参考例 5	5	(c5)	TPA/FA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	40/60	グラフト	18.6	6000	76	TPA/FA/DDSA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	25.9	あり	35
実施例 6	6	(c3)	TPA/FA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	75/25	グラフト	11.9	6000	76	TPA/FA/DDSA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	25.9	あり	10
実施例 7	7	(c3)	TPA/FA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	75/25	グラフト	11.9	6000	76	TPA/FA/DDSA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	25.9	あり	20
実施例 8	8	(c3)	TPA/FA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	75/25	グラフト	11.9	6000	76	TPA/FA/DDSA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	25.9	あり	45
比較例 1	9	(c3)	TPA/FA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	75/25	グラフト	11.9	6000	76	-	-	-	なし	100
比較例 2	10	(c6)	TPA/FA	BPA-EO/BPA-PO	75/25	ブロック	11.9	6000	76	TPA/FA/DDSA/TMA	BPA-EO/BPA-PO	25.9	なし	(35)※1

※1: 結着樹脂中のブロック共重合体の割合

【 0 2 5 5 】

【表 1 - 2】

[表1-2]

	トナーNo.	評価		
		低温定着性	耐熱保管性	帯電均一性
参考例1	1	160(Δ)	◎	◎
実施例2	2	155(O)	◎	◎
実施例3	3	145(◎)	◎	◎
実施例4	4	145(◎)	○	○
参考例5	5	145(◎)	Δ	Δ
実施例6	6	160(Δ)	◎	◎
実施例7	7	155(O)	◎	◎
実施例8	8	145(◎)	○	○
比較例1	9	145(◎)	×	×
比較例2	10	170(×)	×	×

【 0 2 5 6 】

以上の結果より、実施例および参考例のトナーを用いた場合、低温定着性、耐熱保管性および帯電均一性について、バランスよく優れた結果が得られた。なかでも、ハイブリッド樹脂中の A P E s ユニットの含有量が多いほど、低温定着性を向上させやすく、さらにこのとき、結着樹脂中のハイブリッド樹脂の含有量を 1 0 ~ 4 0 質量%程度とすることで、耐熱保管性および帯電均一性をより向上できる。

10

20

30

40

50

【 0 2 5 7 】

一方、本発明に係る海島構造を有していないトナー（比較例 1）や、本発明に係るグラフト共重合体の形態を有さない共重合体を含むトナー（比較例 2）は、上記特性をバランスよく向上させることはできず、特に、耐熱保管性や帯電均一性において、いずれも向上させることができないという結果であった。

フロントページの続き

審査官 小川 亮

- (56)参考文献 特開2015-191131(JP,A)
特開2007-147927(JP,A)
特開昭62-299859(JP,A)
特開2015-055848(JP,A)
米国特許出願公開第2016/0223926(US,A1)
米国特許出願公開第2014/0342283(US,A1)
特開2004-191927(JP,A)
特開2014-224843(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/087
G03G 9/08