

(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2014-13384

(P2014-13384A)

(43) 公開日 平成26年1月23日(2014.1.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08 311	2H500
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 331	
	G03G 9/08 325	
	G03G 9/08 321	
	G03G 9/08 365	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 37 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-118934 (P2013-118934)	(71) 出願人	000000918
(22) 出願日	平成25年6月5日 (2013.6.5)		花王株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2012-130078 (P2012-130078)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(32) 優先日	平成24年6月7日 (2012.6.7)		〇号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100078732
			弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100089185
			弁理士 片岡 誠
		(72) 発明者	福利 憲廣
			和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株
			式会社研究所内
		Fターム(参考)	2H500 AA01 AA08 BA11 CA03 CA06
			CA27 EA14B EA39B EA41B EA42B
			EA44B EA60A

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【課題】低温定着性及び耐ホットオフセット性に優れる電子写真用トナーを提供する。

【解決手段】コアシェル粒子を含む電子写真用トナーであって、コアシェル粒子のコアが、ポリエステル樹脂からなるセグメント(A1)と、構成単位としてスチレンを含む付加重合体からなるセグメント(A2)とを有する非晶質複合樹脂(A)を含み、シェルが、炭素数2～6の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合して得られる非晶質樹脂(B)を含む、電子写真用トナー。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コアシェル粒子を含む電子写真用トナーであって、

コアシェル粒子のコアが、ポリエステル樹脂からなるセグメント (A 1) と、構成単位としてスチレンを含む付加重合体からなるセグメント (A 2) とを有する非晶質複合樹脂 (A) を含み、シェルが、炭素数 2 ~ 6 の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合して得られる非晶質樹脂 (B) を含む、コアシェル粒子を含む電子写真用トナー。

【請求項 2】

前記非晶質複合樹脂 (A) の前記ポリエステル樹脂からなるセグメント (A 1) の前記構成単位としてスチレンを含む付加重合体からなるセグメント (A 2) に対する質量比 $\{(A 1) / (A 2)\}$ が $50 / 50 \sim 95 / 5$ である、請求項 1 に記載の電子写真用トナー。

10

【請求項 3】

前記非晶質複合樹脂 (A) の軟化点が $80 \sim 150$ である、請求項 1 又は 2 に記載の電子写真用トナー。

【請求項 4】

非晶質複合樹脂 (A) 100 質量部に対する非晶質樹脂 (B) の割合が、 $10 \sim 120$ 質量部である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項 5】

コアが離型剤を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電子写真用トナー。

20

【請求項 6】

セグメント (A 2) が両反応性モノマーを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項 7】

セグメント (A 2) が (メタ) アクリル酸エステルを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項 8】

下記工程 1 ~ 3 を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のコアシェル粒子を含む電子写真用トナーの製造方法。

30

工程 1 : ポリエステル樹脂からなるセグメント (A 1) と構成単位としてスチレンを含む付加重合体からなるセグメント (A 2) とを有する非晶質複合樹脂 (A) を含む、樹脂粒子 I の水系分散液を得る工程

工程 2 : 工程 1 で得られた樹脂粒子 I の水系分散液に炭素数 2 ~ 6 の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合して得られる非晶質樹脂 (B) を含む樹脂水系分散液を混合し凝集させて、樹脂粒子 II の水系分散液を得る工程

工程 3 : 工程 2 で得られた樹脂粒子 II を合一させる工程

【請求項 9】

工程 1 において、非晶質複合樹脂 (A) を含む樹脂水系分散液を凝集させて、樹脂粒子 I の水系分散液を得る、請求項 8 に記載の電子写真用トナーの製造方法。

40

【請求項 10】

工程 1 において、非晶質複合樹脂 (A) 及び離型剤を含有する樹脂粒子を凝集させて、樹脂粒子 I の水系分散液を得る、請求項 8 に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真用トナー及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

印刷装置の高速化、省エネルギー化に伴い、低温定着性に優れたトナーが要求されてい

50

る。しかしながら、低温定着性を改良するために、トナーの軟化点やガラス転移点を低く設計すると、耐熱保存性が低下する。このように、トナーの低温定着性及び耐熱保存性は相反するものである。

これら低温定着性及び耐熱保存性を両立させるために、トナーの構造を、コア部と、コア部とは異なる樹脂からなるシェル部とを有したコアシェル構造にすることが提案されている（例えば、特許文献１）。

また、これらトナーの低温定着性及び耐熱保存性の更なる向上のために、上記コア部として、２種類の分子鎖からなる化学構造を有するハイブリッド樹脂を用いる技術の開発も行われている。

【０００３】

例えば、特許文献２には、コアシェル構造のトナーにおける低温定着性及び保存安定性の向上を目的として、コア層が、ポリエステル樹脂に重合性ビニルモノマーがグラフト重合されたグラフトポリエステル樹脂、ワックス及びワックス分散助剤を含有するコア用粒子が凝集したコア凝集体を含有することを特徴とする、コアシェル型静電荷現像用トナーが記載されている。

また、特許文献３には、定着ラチチュード、熱保管性、帯電性の向上を目的として、結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を含有する結着樹脂と、着色剤を含むコア粒子の表面にシェルを設けたコアシェル構造で、コア粒子が、スチレン系樹脂とポリエステル樹脂とが結合している複合樹脂を含む静電荷現像用トナーが開示されている。

特許文献４には、帯電特性、耐熱保存安定性、熱特性の向上を目的として、樹脂（ａ）からなるシェル層と樹脂（ｂ）からなるコア層とで構成されるコア・シェル型の樹脂粒子であって、シェル層とコア層の重量比率が０．１：９９．９～７０：３０であり、（ｂ）がポリエステル樹脂（ｂ１）および／または（ｂ１）を構成単位として含有する樹脂からなる樹脂であり、（ｂ１）がチタン含有触媒の存在下に形成されてなる重縮合ポリエステル樹脂である樹脂粒子が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特開２０１１－１９７１９２号公報

【特許文献２】特開２０１１－２４７９３２号公報

【特許文献３】特開２００７－９３８０９号公報

【特許文献４】特開２００７－７０６２２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

特許文献２～４のコアシェル型静電荷現像用トナーは、低温定着性及び耐ホットオフセット性の向上が不十分であり、更なる向上が望まれている。

本発明の課題は、低温定着性及び耐ホットオフセット性に優れた電子写真用トナー及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者は、コアの非晶質樹脂として、ポリエステル成分とポリスチレン成分又はスチレン－アクリル共重合体成分とを有する非晶質複合樹脂を用い、シェルの非晶質樹脂として、炭素数２～６の脂肪族ジオールを含有したアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合させたものを用いることにより、トナーの低温定着性及び耐ホットオフセット性が向上することを見出した。

【０００７】

即ち、本発明は、下記〔１〕及び〔２〕に関する。

〔１〕コアシェル粒子を含む電子写真用トナーであって、コアシェル粒子のコアが、ポリエステル樹脂からなるセグメント（Ａ１）と、構成単位としてスチレンを含む付加重合体

10

20

30

40

50

からなるセグメント（Ａ２）とを有する非晶質複合樹脂（Ａ）を含み、シェルが、炭素数２～６の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合して得られる非晶質樹脂（Ｂ）を含む、電子写真用トナー。

〔２〕下記工程１～３を含む、コアシェル粒子を含む電子写真用トナーの製造方法。

工程１：ポリエステル樹脂からなるセグメント（Ａ１）と構成単位としてスチレンを含む付加重合体からなるセグメント（Ａ２）とを有する非晶質複合樹脂（Ａ）を含む、樹脂粒子Ⅰの水系分散液を得る工程

工程２：工程１で得られた樹脂粒子Ⅰの水系分散液に炭素数２～６の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合して得られる非晶質樹脂（Ｂ）を含む樹脂水系分散液を混合し凝集させて、樹脂粒子Ⅱの水系分散液を得る工程

工程３：工程２で得られた樹脂粒子Ⅱを合一させる工程

【発明の効果】

【０００８】

本発明の電子写真用トナーは、低温定着性及び耐ホットオフセット性に優れる。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

〔電子写真用トナー〕

本発明の電子写真用トナーは、コアシェル粒子を含む電子写真用トナーであって、コアが、ポリエステル樹脂からなるセグメント（Ａ１）と、構成単位としてスチレンを含む付加重合体からなるセグメント（Ａ２）とを有する非晶質複合樹脂（Ａ）を含み、シェルが、炭素数２～６の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合して得られる非晶質樹脂（Ｂ）を含む、コアシェル粒子を含む電子写真用トナーである。

【００１０】

本発明の電子写真用トナーは、低温定着性及び耐ホットオフセット性に優れる。本発明の効果発現機構の詳細は必ずしも全てが解明されているわけではないが、次のように考えられる。

特許文献２について検討すると、特許文献２のコアシェル型静電荷現像用トナーは、シェル部の非結晶性ポリエステル樹脂を構成するアルコール成分として、疎水性の高いビスフェノール型アルコールを用いている。同様に、コア部のグラフトポリエステル樹脂を構成するアルコール成分としても、疎水性の高いビスフェノール型アルコールを用いている。更に、グラフトポリエステル樹脂を構成する重合性ビニルモノマーとして、疎水性の高いスチレンを用いている。一般的に、コアシェル構造とするのは、コア部とシェル部に機能を分離させるのが目的であるが、このような、コア部とシェル部が共に疎水性の高いものである場合には、コア部とシェル部とが相溶してコアシェル構造が不十分なものとなり、コア部及びシェル部の各機能を良好に発現することができず、トナーの耐ホットオフセット性と低温定着性との両立が困難となるものと考えられる。

【００１１】

これに対し、本発明のトナーは、コアとシェルが過剰に相溶することなく強固に結合した良好なコアシェル構造を有するため、コア及びシェルの上記性能がそれぞれ良好に発現するものと考えられる。

すなわち、コアは、非晶質複合樹脂（Ａ）が構成単位としてスチレンを含む付加重合体からなるセグメント（Ａ２）を有しているため、疎水性が高い。一方、シェルは、アルコール成分として低分子量である炭素数２～６の脂肪族ジオールを用いているため、シェルのエステル基濃度が高くなり、これによりシェルは親水性が高い。このようにコアは疎水性が高く、シェルは親水性が高いため、両者の相溶性が低くなり、コアシェル構造が十分に維持されるものと考えられる。

また、コア及びシェルの両方がポリエステル成分を含んでおり、類似した分子構造部分を介して、コアとシェルの界面においては適度な接着力が発現するものと考えられる。このように、コアとシェルとは、相溶性が低く、かつ適度な接着力を有するため、過剰に相溶することなく強固に結合して良好なコアシェル構造となるものと考えられる。これによ

10

20

30

40

50

り、上記のコアの性能及びシェルの性能の両方が十分に発現し、その結果、トナーが低温定着性及び耐ホットオフセット性に優れたものになるものと考えられる。

【0012】

<非晶質複合樹脂(A)>

本発明の電子写真用トナーは、コアが、ポリエステル樹脂からなるセグメント(A1)と、構成単位としてスチレンを含む付加重合体からなるセグメント(A2)とを有する非晶質複合樹脂(A)を含んでいる。

本発明において、非晶質とは、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、(軟化点())/(吸熱の最大ピーク温度())で定義される結晶性指数が、1.4を超える、あるいは0.6未満であることをいう。

10

非晶質複合樹脂(A)は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、この結晶性指数が、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、更に好ましくは0.6未満又は1.5以上2.5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、及び製造条件により適宜決定することができる。

【0013】

(ポリエステル樹脂からなるセグメント(A1))

本発明に用いられる非晶質複合樹脂(A)を構成するセグメント(A1)は、ポリエステル樹脂からなる。

セグメント(A1)は、ポリエステル樹脂からなるため、アルコール成分及びカルボン酸成分由来の構成単位からなり、アルコール成分及びカルボン酸成分を縮重合してポリエステル樹脂として得ることが好ましい。

20

【0014】

[アルコール成分]

セグメント(A1)の構成単位となり、原料となるアルコール成分としては、芳香族ジオール、脂肪族ジオール、及び3価以上の多価アルコールの少なくとも1種が挙げられる。これらの中で、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、芳香族ジオールが好ましい。

セグメント(A1)のアルコール成分に芳香族ジオールを用いることで、得られたコア部の樹脂は、シェル部のポリエステル樹脂と適度な親和性を有し、コアとシェルの界面で過剰な相溶をすることなく、接着力を維持することができると考えられる。更に付加重合系樹脂との共重合性も高めることから、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性を向上させることができると考えられる。

30

セグメント(A1)のアルコール成分中、芳香族ジオールの含有量は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、50~100モル%が好ましく、70~100モル%がより好ましく、80~100モル%が更に好ましく、100モル%が更に好ましい。

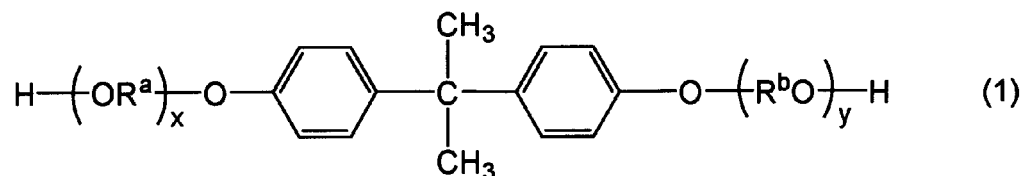
【0015】

芳香族ジオールは、上記観点から、好ましくはビスフェノールAのアルキレンオキシサイド付加物であり、より好ましくは下記一般式(1)で表される化合物である。

40

【0016】

【化1】



【0017】

一般式(1)において、R^aO及びR^bOはいずれもアルキレンオキシ基であり、好まし

50

くはそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 4 のアルキレンオキシ基であり、より好ましくはエチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基である。

x 及び y は、アルキレンオキサイドの付加モル数に相当し、それぞれ正の数である。さらに、カルボン酸成分との反応性の観点から、x と y との和の平均値は、好ましくは 1 ~ 16、より好ましくは 1 ~ 8、更に好ましくは 1.5 ~ 4 である。x と y との和は、好ましくは 1 ~ 16、より好ましくは 1 ~ 8、更に好ましくは 2 ~ 4 である。

また、x 個の R^aO 又は y 個の R^bO は、各々同一であっても異なってもよいが、均質な乳化粒子を得る観点から同一であることが好ましく、エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基であることがより好ましい。

【0018】

10

均質にコアシェル構造を形成し、ひいてはトナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、前記エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基の含有量は、前記アルキレンオキシ基中、好ましくは 50 ~ 100 モル%、より好ましくは 80 ~ 100 モル%、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。

2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物は単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用してもよく、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンのプロピレンオキサイド付加物と 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物とを混合して用いることが好ましい。2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンのプロピレンオキサイド付加物と 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物との混合モル比は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、50 / 50 ~ 99 / 1 が好ましく、60 / 40 ~ 80 / 20 がより好ましく、65 / 35 ~ 75 / 25 がさらに好ましい。

20

【0019】

2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、アルコール成分中に好ましくは 50 モル%以上、より好ましくは 70 モル%以上、更に好ましくは 80 モル%以上、更に好ましくは実質 100 モル%、更に好ましくは 100 モル%含有される。すなわち、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物は、アルコール成分中、50 ~ 100 モル%が好ましく、70 ~ 100 モル%がより好ましく、80 ~ 100 モル%が更に好ましく、実質 100 モル%が更に好ましく、100 モル%が更に好ましい。なお、本発明において、アルキレンオキサイド付加物とは、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンにアルキレンオキシ基を付加した構造全体を意味するものである。

30

【0020】

脂肪族ジオールとしては、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは炭素数 2 ~ 6 の脂肪族ジオールである。

脂肪族ジオールの炭素数は、トナーの低温定着性及び耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは 3 ~ 5、より好ましくは 3 ~ 4 である。

炭素数 2 ~ 6 の脂肪族ジオールの炭素数は、トナーの耐熱保存性の観点から、好ましくは直鎖又は分岐の脂肪族ジオール、より好ましくは分岐の脂肪族ジオールである。

40

炭素数 2 ~ 6 の脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 2 - プロパングリコール、1, 3 - プロパングリコール、1, 2 - ブタングリコール、1, 3 - ブタングリコール、1, 4 - ブタングリコール、2, 3 - ブタングリコール、1, 2 - ペンタングリコール、1, 3 - ペンタングリコール、1, 4 - ペンタングリコール、1, 5 - ペンタングリコール、ネオペンチルグリコール、2, 3 - ペンタングリコール、2, 4 - ペンタングリコール、1, 2 - ヘキサングリコール、1, 3 - ヘキサングリコール、1, 4 - ヘキサングリコール、1, 5 - ヘキサングリコール、及び 1, 6 - ヘキサングリコールの少なくとも 1 種が挙げられる。これらの中では、トナーの低温定着性、耐熱保存性、及び耐ホットオフセット性の観点から、2, 3 - ブタングリコール、1, 2 - プロパングリコール、ネオペンチルグリコール、及びエチレン

50

グリコールの少なくとも１種が好ましい。

【００２１】

〔カルボン酸成分〕

セグメント（Ａ１）の構成単位となり、原料となるカルボン酸成分としては、ジカルボン酸化合物及び３価以上の多価カルボン酸化合物が挙げられる。なお、本明細書において、カルボン酸化合物とは、カルボン酸、これらの酸の無水物、及び酸のアルキルエステル等の誘導体のことをいう。

【００２２】

ジカルボン酸化合物としては、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、アルケニルコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；及びこれらの酸の無水物、アルキル（炭素数１～３）エステル等が挙げられる。

10

これらの中では、トナーの低温定着性及び帯電安定性の観点から、脂肪族ジカルボン酸化合物及び芳香族ジカルボン酸化合物が好ましく、芳香族ジカルボン酸化合物がより好ましい。芳香族ジカルボン酸化合物としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の少なくとも１種が好ましく、テレフタル酸がより好ましい。

具体的なジカルボン酸化合物としては、フマル酸、アルケニルコハク酸、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の少なくとも１種が好ましく、フマル酸、アルケニルコハク酸及びテレフタル酸の少なくとも１種がより好ましく、テレフタル酸がさらに好ましい。

20

【００２３】

芳香族ジカルボン酸化合物の含有量は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、カルボン酸成分中、好ましくは３０～９５モル％、より好ましくは５０～９０モル％、更に好ましくは５３～８５モル％、より更に好ましくは５５～８３モル％である。

【００２４】

３価以上の多価カルボン酸化合物としては、１，２，４－ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、２，５，７－ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸、及びこれらの酸無水物、アルキル（炭素数１～３）エステル等の誘導体が挙げられる。

30

【００２５】

本発明において、カルボン酸成分は、樹脂の分子量を上げ、樹脂の非晶質化を促進し、トナーの耐熱保存性及び耐ホットオフセット性を向上させる観点から、３価以上の多価カルボン酸化合物、好ましくはトリメリット酸化合物、より好ましくは無水トリメリット酸を含有していることが好ましい。３価以上の多価カルボン酸化合物の含有量は、同様の観点から、カルボン酸成分中、０．１～３０モル％が好ましく、１～３０モル％がより好ましく、１０～３０モル％が更に好ましく、１５～２５モル％がより更に好ましい。

【００２６】

〔非晶質複合樹脂（Ａ）を構成するセグメント（Ａ１）のアルコール成分とカルボン酸成分とのモル比等〕

40

本発明に用いられる非晶質複合樹脂（Ａ）を構成するセグメント（Ａ１）のアルコール成分に対するカルボン酸成分のモル比（カルボン酸成分／アルコール成分）は、トナーの低温定着性及び帯電安定性を向上させる観点から、好ましくは０．６０～１．２であり、より好ましくは０．６５～１．０であり、更に好ましくは０．７０～０．９０である。

セグメント（Ａ１）のアルコール成分とカルボン酸成分としては、一般式（１）で表される化合物及びテレフタル酸を含むことが好ましい。また、一般式（１）で表される化合物、テレフタル酸及び無水トリメリット酸の組合せが好ましい。一般式（１）で表される化合物、テレフタル酸、無水トリメリット酸及びアルケニルコハク酸の組合せも好ましい。一般式（１）で表される化合物、テレフタル酸及びフマル酸の組合せも好ましい。

【００２７】

50

(セグメント(A2))

本発明に用いられる非晶質複合樹脂(A)を構成するセグメント(A2)は、構成単位としてスチレンを含む付加重合体を有する。

セグメント(A2)の構成単位となる原料モノマーとしては、モノマーの入手容易性、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、スチレン単独又はスチレンと(メタ)アクリル酸エステルの併用が好ましく、スチレンと(メタ)アクリル酸エステルの併用が更に好ましい。

セグメント(A2)中における構成単位としてスチレンを含む付加重合体の含有量は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは60~100質量%であり、より好ましくは80~100質量%であり、更に好ましくは90~100質量%であり、より更に好ましくは実質的に100質量%であり、より更に好ましくは100質量%である。

10

【0028】

〔スチレン〕

スチレンを用いる場合、スチレンを由来とする構成単位の含有量は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、セグメント(A2)中、好ましくは60~100質量%であり、より好ましくは70~90質量%であり、更に好ましくは75~85質量%、より更に好ましくは80~85質量%である。

【0029】

〔(メタ)アクリル酸エステル〕

20

(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸アルキル(アルキル基の炭素数1~18)、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルが挙げられ、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、アルキル基の炭素数1~18の(メタ)アクリル酸アルキルが好ましく、アルキル基の炭素数4~12の(メタ)アクリル酸アルキルがより好ましく、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキル基の炭素数8~12の(メタ)アクリル酸アルキルが更に好ましく、2-エチルヘキシルアクリレートがより更に好ましい。

(メタ)アクリル酸エステルを用いる場合、(メタ)アクリル酸エステルを由来とする構成単位の含有量は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、セグメント(A2)中、好ましくは5~40質量%であり、より好ましくは10~30質量%であり、更に好ましくは15~25質量%であり、より更に好ましくは15~20質量%である。

30

【0030】

〔両反応性モノマー〕

セグメント(A2)は、セグメント(A1)のポリエステル樹脂との結合点となる両反応性モノマーを含むことが好ましい。両反応性モノマーとは、付加重合反応及び縮重合反応の両方の反応が可能なモノマーである。

この両反応性モノマーは、カルボキシ基を有するビニルモノマーが好ましい。このカルボキシ基を有するビニルモノマーとしては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、チグリン酸、2-ペンテン酸、4-ペンテン酸、2-メチル-2-ペンテン酸、4-メチル-2-ペンテン酸、2-ヘキセン酸、5-ヘキセン酸等が挙げられ、なかでも、重合性の観点から、アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種が好ましく、アクリル酸がより好ましい。

40

両反応性モノマーの使用量は、構成単位としてスチレンを含む付加重合体のポリエステル樹脂への分散性並びに付加重合反応及び縮重合反応の反応制御の観点から、セグメント(A1)のポリエステル樹脂の原料モノマーであるカルボン酸成分全量100モル部に対し、好ましくは1~40モル部であり、より好ましくは5~30モル部であり、更に好ましくは5~20モル部であり、より更に好ましくは10~16モル部である。

【0031】

(非晶質複合樹脂(A)の物性等)

50

非晶質複合樹脂(A)の重量平均分子量は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、1,500~50,000が好ましく、5,000~45,000がより好ましく、10,000~43,000が更に好ましく、15,000~40,000がより更に好ましい。

非晶質複合樹脂(A)の数平均分子量は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、800~7,000が好ましく、1,000~5,000がより好ましく、2,000~4,000が更に好ましく、2,500~3,500がより更に好ましく、2,500~3,300がより更に好ましい。

【0032】

非晶質複合樹脂(A)の酸価は、非晶質複合樹脂(A)の樹脂粒子分散液の分散安定性、均一なトナー粒子を得ること及びトナーの帯電性の観点から、5~40mg KOH/gが好ましく、10~30mg KOH/gがより好ましく、20~25mg KOH/gが更に好ましい。

非晶質複合樹脂(A)の軟化点は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、80~150が好ましく、85~130がより好ましく、90~120が更に好ましい。

非晶質複合樹脂(A)のガラス転移温度は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、40~80が好ましく、45~70がより好ましく、50~60が更に好ましい。

非晶質複合樹脂(A)の吸熱の最大ピーク温度は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、45~75が好ましく、50~65がより好ましい。

なお、非晶質複合樹脂(A)の重量平均分子量、数平均分子量、酸価、軟化点、ガラス転移点、吸熱の最大ピーク温度は実施例に記載の測定方法で測定する。

また、非晶質複合樹脂(A)は、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。2種以上併用する場合、軟化点はその混合物を実施例に記載の方法によって求めた値である。

セグメント(A1)及びセグメント(A2)の総量に対するセグメント(A2)の割合は、トナーの低温安定性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは5~50質量%であり、より好ましくは10~45質量%であり、更に好ましくは20~40質量%であり、より更に好ましくは25~35質量%である。

セグメント(A2)に対するセグメント(A1)の質量比[(A1)/(A2)]は、トナーの低温安定性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは50/50~95/5であり、より好ましくは65/35~90/10であり、更に好ましくは60/40~80/20であり、より更に好ましくは65/35~75/25である。

非晶質複合樹脂(A)中におけるセグメント(A1)及びセグメント(A2)の総量は、トナーの低温安定性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは60~100質量%であり、より好ましくは80~100質量%であり、更に好ましくは90~100質量%であり、より更に好ましくは実質的に100質量%であり、より更に好ましくは100質量%である。

【0033】

コアシェル粒子に含まれる樹脂の総量中における非晶質複合樹脂(A)の割合は、トナーの低温安定性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、46~90質量%が好ましく、50~83質量%がより好ましく、59~83質量%が更に好ましく、67~83質量%がより更に好ましく、71~80質量%がより更に好ましく、74~80質量%がより更に好ましい。

コアにおける非晶質複合樹脂(A)の含有量は、コアに含まれる樹脂の総量に対して、トナーの低温安定性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは60~100質量%、より好ましくは80~100質量%、更に好ましくは90~100質量%、更により好ましくは実質的に100%である。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

< 非晶質樹脂 (B) >

本発明の電子写真用トナーは、シェルが、炭素数 2 ~ 6 の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合して得られる非晶質樹脂 (B) を含んでいる。

非晶質樹脂 (B) は、前述した結晶性指数が、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、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、更に好ましくは 0.6 未満又は 1.5 以上 2.5 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、及び製造条件により適宜決定することができる。

【 0 0 3 5 】

(アルコール成分)

非晶質樹脂 (B) の原料モノマーであるアルコール成分は、エステル価を高める観点、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、炭素数 2 ~ 6 の脂肪族ジオールを含有する。

炭素数 2 ~ 6 の脂肪族ジオールの具体例としては非晶質複合樹脂 (A) にて記載した態様と同様であり、エステル価を高める観点、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、2, 3 - ブタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール及びエチレングリコールの少なくとも 1 種が好ましく、1, 2 - プロパンジオールがより好ましい。

【 0 0 3 6 】

炭素数 2 ~ 6 の脂肪族ジオールの含有量は、トナーの低温定着性及び帯電安定性の観点から、非晶質樹脂 (B) のアルコール成分中、好ましくは 80 ~ 100 モル %、より好ましくは 90 ~ 100 モル %、さらに好ましくは 95 ~ 100 モル %、よりさら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。

【 0 0 3 7 】

炭素数 2 ~ 6 の脂肪族ジオール以外のアルコール成分としては、炭素数 7 以上の脂肪族ジオールや、グリセリン等の 3 価以上のアルコールの他、上記 (1) で表されるビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物が挙げられる。ただし、非晶質複合樹脂 (A) との相溶性を低下させてコアシェル構造を十分に維持し、コアとシェルの適度な接着性を付与する観点から、炭素数 2 ~ 6 の脂肪族ジオール以外のアルコール成分は含有しないことが好ましい。

【 0 0 3 8 】

(カルボン酸成分)

非晶質樹脂 (B) の構成単位となり、原料となるカルボン酸成分としては、ジカルボン酸化合物及び 3 価以上の多価カルボン酸化合物が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

ジカルボン酸化合物としては、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、アルケニルコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；及びこれらの酸の無水物、アルキル (炭素数 1 ~ 3) エステル等が挙げられる。

これらの中では、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、脂肪族ジカルボン酸化合物及び芳香族ジカルボン酸化合物が好ましく、芳香族ジカルボン酸化合物がより好ましい。具体的には、フマル酸、アルケニル無水コハク酸、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の少なくとも 1 種が好ましく、フマル酸、アルケニル無水コハク酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の少なくとも 1 種がより好ましく、イソフタル酸及びテレフタル酸の少なくとも 1 種が更に好ましく、テレフタル酸がより更に好ましい。

【 0 0 4 0 】

カルボン酸成分は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点

10

20

30

40

50

から、芳香族ジカルボン酸化合物を含有することが好ましい。カルボン酸成分中、芳香族ジカルボン酸化合物の含有量は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは30～95モル%、より好ましくは50～90モル%、更に好ましくは60～85モル%、より更に好ましくは70～85モル%、より更に好ましくは75～85モル%である。

【0041】

3価以上の多価カルボン酸化合物としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸、及びこれらの酸無水物、アルキル(炭素数1～3)エステル等の誘導体の少なくとも1種が挙げられる。

10

その他のカルボン酸化合物として、未精製ロジン、精製ロジン、及び、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸等で変性されたロジン等も挙げられる。

【0042】

本発明において、カルボン酸成分は、樹脂の分子量を上げ、樹脂の非晶質化を促進し、トナーの耐熱保存性及び耐ホットオフセット性を向上させる観点から、3価以上の多価カルボン酸化合物、好ましくはトリメリット酸化合物、より好ましくは無水トリメリット酸を含有していることが好ましい。3価以上の多価カルボン酸化合物の含有量は、同様の観点から、カルボン酸成分中、0.1～30モル%が好ましく、1～25モル%がより好ましく、10～20モル%が更に好ましく、15～20モル%がより更に好ましい。

20

【0043】

(非晶質樹脂(B)のアルコール成分とカルボン酸成分とのモル比等)

非晶質樹脂(B)のアルコール成分に対するカルボン酸成分のモル比(カルボン酸成分/アルコール成分)は、トナーの低温定着性及び帯電安定性を向上させる観点から、好ましくは0.7～1.2であり、より好ましくは0.7～1.1であり、更に好ましくは0.75～1.0である。

【0044】

(非晶質樹脂(B)の物性等)

非晶質樹脂(B)の重量平均分子量は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、1,000～50,000が好ましく、2,000～30,000がより好ましく、3,000～25,000が更に好ましく、5,000～20,000がより更に好ましい。

30

非晶質樹脂(B)の数平均分子量は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、800～7,000が好ましく、1,000～5,000がより好ましく、2,000～4,000が更に好ましく、2,300～3,500がより更に好ましい。

【0045】

非晶質樹脂(B)の酸価は、樹脂の水性媒体中における乳化性の観点から、6～35mg KOH/gが好ましく、15～35mg KOH/gがより好ましく、20～30mg KOH/gが更に好ましい。

非晶質樹脂(B)の軟化点は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、70～165が好ましく、90～140がより好ましく、100～135が更に好ましく、110～125がより更に好ましい。

40

非晶質樹脂(B)のガラス転移点は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、50～80が好ましく、55～75がより好ましく、60～70が更に好ましい。

非晶質樹脂(B)の吸熱の最大ピーク温度は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、50～75が好ましく、50～70がより好ましい。

なお、非晶質樹脂(B)の重量平均分子量、数平均分子量、酸価、軟化点、ガラス転移点、吸熱の最大ピーク温度は実施例に記載の測定方法で測定する。

50

また、非晶質樹脂（Ｂ）を２種以上混合して使用する場合は、混合物を実施例記載の測定方法によって得られた値である。

シェル中における非晶質樹脂（Ｂ）の割合（含有量）は、シェルに含まれる樹脂の総量に対して、トナーの低温安定性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは６０～１００質量％であり、より好ましくは８０～１００質量％であり、更に好ましくは９０～１００質量％であり、より更に好ましくは実質的に１００質量％であり、より更に好ましくは１００質量％である。

【００４６】

コアシェル粒子に含まれる樹脂の総量中における非晶質樹脂（Ｂ）の割合は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、１０～５４質量％が好ましく、１７～５０質量％がより好ましく、１７～４１質量％が更に好ましく、１７～３３質量％がより更に好ましく、２０～２９質量％がより更に好ましく、２０～２６質量％がより更に好ましい。

10

【００４７】

また、非晶質複合樹脂（Ａ）１００質量部に対する非晶質樹脂（Ｂ）の質量比は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、１０～１２０質量部が好ましく、２０～１００質量部がより好ましく、２０～７０質量部が更に好ましく、２０～５０質量部がより更に好ましく、２５～４０質量部がより更に好ましく、２５～３５質量部がより更に好ましい。

20

【００４８】

< 結晶性ポリエステル >

本発明に用いられるコアシェル粒子において、コア部は、トナーの低温定着性の観点から、結晶性ポリエステルを更に含んでいてもよい。

結晶性ポリエステルのアルコール成分の種類は、前記非晶質複合樹脂（Ａ）のアルコール成分と同様であり、樹脂の結晶性の向上、及びトナーの低温定着性を向上させる観点から、脂肪族ジオールが好ましく、炭素数２～６の脂肪族ジオールがより好ましく、１，６－ヘキサンジオールがより好ましい。結晶性ポリエステルのカルボン酸成分の種類は、前記非晶質複合樹脂（Ａ）のカルボン酸成分と同様であり、トナーの低温定着性を向上させる観点から、ジカルボン酸化合物が好ましく、脂肪族ジカルボン酸がより好ましく、フマル酸がより好ましい。

30

本発明において、結晶性ポリエステルとは、後述する実施例に記載の測定方法における、軟化点と吸熱の最大ピーク温度の比（軟化点（ ）／吸熱の最大ピーク温度（ ））が０．６～１．４、好ましくは０．９～１．２、より好ましくは１．０～１．２である樹脂をいう。

【００４９】

〔結晶性ポリエステルの物性等〕

本発明に用いられる結晶性ポリエステルの数平均分子量は、特に制限されるものではないが、トナーの低温定着性を向上させる観点及びトナーの耐熱保存性、耐高温オフセット性を向上させる観点から、１，０００～６，０００が好ましく、１，０００～５，０００がより好ましく、１，５００～４，５００が更に好ましい。

40

また、本発明に用いられる結晶性ポリエステルの重量平均分子量は、トナーの低温定着性を向上させる観点及びトナーの耐熱保存性、耐高温オフセット性を向上させる観点から、３，０００～１００，０００が好ましく、５，０００～５０，０００がより好ましく、５，０００～３０，０００が更に好ましく、７，０００～２０，０００がより更に好ましい。

なお、本発明において、結晶性ポリエステルの数平均分子量及び重量平均分子量は、いずれもクロロホルム可溶分を実施例に記載した方法で測定した値をいう。

結晶性ポリエステルの酸価は、水系分散液中における結晶性ポリエステルの分散を良好なものとする観点、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、１～４０ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、２～３５ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましく、３～

50

30 mg KOH / g が更に好ましく、15 ~ 25 mg KOH / g が更に好ましい。

【0050】

また、本発明に用いられる結晶性ポリエステルは、トナーの低温定着性及び耐熱保存性、耐高温オフセット性の観点から、60 ~ 160 が好ましく、80 ~ 140 がより好ましく、100 ~ 120 が更に好ましく、110 ~ 120 がより更に好ましい。

本発明に用いられる結晶性ポリエステルの融点は、トナー低温定着性、帯電性、環境安定性及び耐熱保存性の観点から、好ましくは60 ~ 150、より好ましくは80 ~ 130、更に好ましくは100 ~ 120、より更に好ましくは105 ~ 115である。

なお、結晶性ポリエステルの酸価、軟化点、融点は実施例に記載の測定方法で測定する。

10

また、重量平均分子量、数平均分子量、軟化点、融点及び酸価は、原料モノマー組成、重合開始剤、分子量、触媒量等の調整又は反応条件の選択により容易に調整することができる。

【0051】

コア部に結晶性ポリエステルを用いる場合の質量比は下記のとおりである。

コア部における非晶質複合樹脂(A)に対する結晶性ポリエステルの質量比[結晶性ポリエステル/非晶質複合樹脂(A)]は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、5/95 ~ 40/60が好ましく、8/92 ~ 30/70がより好ましく、10/90 ~ 25/75が更に好ましい。

20

【0052】

コアシェル粒子における非晶質複合樹脂(A)及び非晶質樹脂(B)の総量[(A)+(B)]に対する結晶性ポリエステルの質量比{結晶性ポリエステル/[(A)+(B)]}は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、5/95 ~ 40/60が好ましく、10/90 ~ 25/75がより好ましく、15/85 ~ 20/80が更に好ましい。

【0053】

< 離型剤 >

離型剤は、コア部に含有することが好ましい。

この離型剤がトナーの表面に露出すると、トナーの耐ホットオフセット性が低下する。しかしながら、本発明においては、コア部における非晶質複合樹脂が、離型剤との相溶性に優れた構成単位としてスチレンを含む付加重合体からなるセグメント(A2)を含んでいるため、トナーの耐ホットオフセット性に優れたものとなる。この観点から、セグメント(A2)に対するセグメント(A1)の質量比[(A1)/(A2)]は、好ましくは50/50 ~ 95/5であり、より好ましくは65/35 ~ 90/10であり、更に好ましくは60/40 ~ 80/20であり、より更に好ましくは65/35 ~ 75/25である。

30

【0054】

離型剤を用いる場合、コア部における樹脂の総量に対する離型剤の質量比[離型剤/コア部における樹脂の総量]は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性、耐ホットオフセット性の観点から、0.001 ~ 0.1が好ましく、0.005 ~ 0.05がより好ましく、0.01 ~ 0.03が更に好ましい。

40

コアシェル粒子における非晶質複合樹脂(A)及び非晶質樹脂(B)の総量[(A)+(B)]に対する離型剤の質量比{離型剤/[(A)+(B)]}は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、0.001 ~ 0.1が好ましく、0.005 ~ 0.05がより好ましく、0.01 ~ 0.02が更に好ましい。

【0055】

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類；加熱により軟化点を有するシリコン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、及びステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；カルナウバワックス

50

、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、及びホホバ油等の植物系ワックス；ミツロウ等の動物系ワックス；モンタンワックス、パラフィンワックス、オゾケライト、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロブシュワックス等の鉱物・石油系ワックス等が挙げられる。これらの中でも、トナーの低温定着性及び耐ホットオフセット性の観点、入手容易性の観点から、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種以上を併用することができる。

離型剤は、樹脂中への分散性及び樹脂粒子との凝集性の観点から、水系媒体中に分散させた離型剤粒子分散液として使用することが好ましい。

【００５６】

< ポリエステル系樹脂の製造方法 >

ポリエステル系樹脂の製造方法には特に制限はなく、公知の方法によって製造することができるが、ポリエステル系樹脂は、アルコール成分とカルボン酸成分との縮重合反応により得られる。該縮重合反応はエステル化触媒の存在下で行うことが好ましく、反応性、分子量調整及び樹脂の物性調整の観点から、エステル化触媒とピロガロール化合物の共存下で行うことがより好ましい。

ここで、ポリエステル系樹脂とは、前述の非晶質複合樹脂（Ａ）、結晶性ポリエステル、非晶質樹脂（Ｂ）等が挙げられる。

【００５７】

（エステル化触媒）

上記縮重合に好適に用いられるエステル化触媒としては、チタン化合物及び $S_n - C$ 結合を有していない錫（Ⅱ）化合物が挙げられ、これらは１種又は２種以上を併せて使用することができる。

【００５８】

チタン化合物としては、 $Ti - O$ 結合を有するチタン化合物が好ましく、総炭素数１～２８のアルコキシ基、アルケニルオキシ基又はアシルオキシ基を有する化合物がより好ましい。

【００５９】

$S_n - C$ 結合を有していない錫（Ⅱ）化合物としては、 $S_n - O$ 結合を有する錫（Ⅱ）化合物、 $S_n - X$ （ X はハロゲン原子を示す）結合を有する錫（Ⅱ）化合物等が好ましく挙げられ、 $S_n - O$ 結合を有する錫（Ⅱ）化合物がより好ましく、中でも、反応性、分子量調整及び樹脂の物性調整の観点から、２－エチルヘキサン酸錫（Ⅱ）塩が更に好ましい。

【００６０】

上記エステル化触媒の存在量は、反応性、分子量調整及び樹脂の物性調整の観点から、アルコール成分とカルボン酸成分との総量１００質量部に対して、０．０１～２質量部が好ましく、０．０２～１質量部がより好ましく、０．１～０．６が更に好ましい。

【００６１】

（ピロガロール化合物）

ピロガロール化合物は、互いに隣接する３個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環を有するものであり、ピロガロール、没食子酸、没食子酸エステル、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン、２，２'，３，４－テトラヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、エピガロカテキン、エピガロカテキンガラート等のカテキン誘導体等が挙げられ、反応性の観点から、没食子酸が好ましい。

縮重合反応におけるピロガロール化合物の存在量は、反応性の観点から、縮重合反応に供されるアルコール成分とカルボン酸成分との総量１００質量部に対して、０．００１～１質量部が好ましく、０．００５～０．４質量部がより好ましく、０．０１～０．２質量部が更に好ましい。ここで、ピロガロール化合物の存在量とは、縮重合反応に供したピロガロール化合物の全配合量を意味する。

ピロガロール化合物とエステル化触媒との質量比（ピロガロール化合物／エステル化触媒）は、反応性の観点から、０．０１～０．５が好ましく、０．０２～０．３がより好ま

10

20

30

40

50

しく、0.03～0.2が更に好ましい。

【0062】

アルコール成分とカルボン酸成分との縮重合反応は、反応性の観点から、例えば、前記エステル化触媒の存在下、不活性ガス雰囲気中にて、120～250の温度で行うことができ、140～240が好ましく、150～240がより好ましく、160～235が更に好ましい。

また、例えば樹脂の強度を上げるために全モノマーを一括仕込みしたり、低分子量成分を少なくするために2価のモノマーを先ず反応させた後、3価以上のモノマーを添加して反応させる等の方法を用いてもよい。また、重合の後半に反応系を減圧することにより、反応を促進させてもよい。

10

【0063】

<非晶質複合樹脂(A)の製造方法>

非晶質複合樹脂(A)は、以下の(1)～(3)のいずれかの方法により製造することが好ましい。なお、両反応性モノマーは、反応性の観点から、セグメント(A2)の原料モノマーと共に反応系に供給されることが好ましい。

(1)セグメント(A1)(縮重合系樹脂成分)の原料モノマーであるアルコール成分及びカルボン酸成分による縮重合反応の工程(a)の後に、セグメント(A2)(付加重合系樹脂成分)の原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合反応の工程(b)を行う方法。

工程(b)の後に、再度反応温度を上昇させ、必要に応じて、セグメント(A1)(縮重合系樹脂成分)のうち反応性の高いモノマーを重合系に添加し、工程(a)の縮重合反応や両反応性モノマーとの反応を更に進めることもできる。

20

ここで、「反応性の高いモノマー」としては、フマル酸や、3価以上の多価カルボン酸化合物、例えば無水トリメリット酸等が挙げられる。

【0064】

(2)セグメント(A2)の原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合反応の工程(b)の後に、セグメント(A1)の原料モノマーによる縮重合反応の工程(a)を行う方法。

アルコール成分及びカルボン酸成分については、付加重合反応時に反応系内に存在させておき、縮重合反応に適した温度でエステル化触媒を添加させることにより縮重合反応を開始することもできるし、縮重合反応に適した温度条件下で反応系内に後から添加することにより縮重合反応を開始することもできる。前者の場合は、縮重合反応に適した温度でエステル化触媒を添加することで分子量及び分子量分布が調節できる。

30

【0065】

(3)セグメント(A1)の原料モノマーによる縮重合反応の工程(a)とセグメント(A2)の原料モノマーの原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合反応の工程(b)とを並行して行う方法。

この方法では、付加重合反応に適した反応温度条件下で工程(a)と工程(b)とを行い、反応温度を上昇させ、縮重合反応に適した温度条件下で、必要に応じて、セグメント(A1)(縮重合系樹脂成分)のうち反応性の高いモノマーを重合系に添加し、更に工程(a)の縮重合反応を行うことが好ましい。その際、縮重合反応に適した温度条件下では、ラジカル重合禁止剤を添加して縮重合反応だけを進めることもできる。両反応性モノマーは付加重合反応と共に縮重合反応にも関与する。

40

以上の中でも、方法(2)が、縮重合反応の反応温度の自由度が高いという点から好ましい。

付加重合反応に適した温度は、120以上180未満が好ましく、150以上170未満がより好ましく、155以上165未満がより好ましい。

縮重合反応に適した温度は、180～250が好ましく、190～240がより好ましく、195～235が更に好ましい。

上記(1)～(3)の方法は、同一容器内で行うことが好ましい。

50

【 0 0 6 6 】

〔 電子写真用トナーの製造方法 〕

本発明の電子写真用トナーは、下記工程 1 ～ 工程 3 を有する製造方法により好適に製造することができる。

工程 1：ポリエステル樹脂からなるセグメント（ A 1 ）と構成単位としてスチレンを含む付加重合体からなるセグメント（ A 2 ）とを有する非晶質複合樹脂（ A ）を含む、樹脂粒子 I の水系分散液を得る工程

工程 2：工程 1 で得られた樹脂粒子 I の水系分散液に炭素数 2 ～ 6 の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合して得られる非晶質樹脂（ B ）を含む樹脂水系分散液を混合し凝集させて、樹脂粒子 II の水系分散液を得る工程

10

工程 3：工程 2 で得られた樹脂粒子 II を合一させる工程

【 0 0 6 7 】

< 工程 1 >

工程 1 は、ポリエステル樹脂からなるセグメント（ A 1 ）と構成単位としてスチレンを含む付加重合体からなるセグメント（ A 2 ）とを有する非晶質複合樹脂（ A ）を含む、樹脂粒子 I の水系分散液を得る工程である。

本明細書中、「水系」とは、有機溶剤等の溶剤を含有していてもよいが、水を好ましくは 5 0 質量 % 以上、より好ましくは 7 0 質量 % 以上、更に好ましくは 9 0 質量 % 以上、より更に好ましくは 9 9 質量 % 以上含有するものをいう。

【 0 0 6 8 】

20

樹脂粒子 I の水系分散液は、非晶質複合樹脂（ A ）を含む樹脂が水系溶媒に分散している。樹脂粒子 I の粒子は、非晶質複合樹脂（ A ）を含む樹脂を単に分散して得てもよいし、非晶質複合樹脂（ A ）を含む樹脂水系分散液を凝集させて得てもよいが、均一な粒径のトナー粒子を得る観点、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性を向上させる観点から、工程 1 において、非晶質複合樹脂（ A ）を含む樹脂水系分散液を凝集させて得るのが好ましい。工程 1 の好ましい態様として、ポリエステル樹脂からなるセグメント（ A 1 ）と構成単位としてスチレンを含む付加重合体からなるセグメント（ A 2 ）とを有する非晶質複合樹脂（ A ）を含む樹脂水系分散液を凝集させて、樹脂粒子 I の水系分散液を得る工程として、以下に具体的に説明する。

【 0 0 6 9 】

30

（非晶質複合樹脂（ A ）を含む樹脂水系分散液の調製）

〔有機溶剤を用いた調製〕

樹脂粒子 I の水系分散液は、非晶質複合樹脂（ A ）、有機溶剤及び水、更に必要に応じて中和剤や界面活性剤を混合し、攪拌した後、蒸留等によって有機溶剤を除去することにより好適に得られる。好ましくは、非晶質複合樹脂（ A ）、及び必要に応じて界面活性剤を有機溶剤に溶解した後、水、更に必要に応じて中和剤を混合する。なお、混合物を攪拌する際には、アンカー翼等の任意の混合攪拌装置を用いることができる。

【 0 0 7 0 】

有機溶剤としては、エタノール、イソプロパノール及びイソブタノール等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びジエチルケトン等のケトン系溶媒；ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサン等のエーテル系溶媒；酢酸エチルが挙げられる。これらの中では、樹脂の分散安定性の観点から、メチルエチルケトン、酢酸エチルが好ましく、メチルエチルケトンがより好ましい。

40

【 0 0 7 1 】

中和剤としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等のアルカリ金属；アンモニア、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン及びトリブチルアミン等の有機塩基が挙げられ、入手容易性、作業性の観点から、水酸化ナトリウムが好ましい。その使用量は、樹脂の分散安定性の観点から、非晶質複合樹脂（ A ）を含む樹脂水系分散液中の樹脂 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 1 ～ 1 0 質量部、より好ましくは 0 . 5 ～ 8 質量部である。

50

【 0 0 7 2 】

界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系及びせっけん系（例えばアルキルエーテルカルボン酸塩等）等のアニオン性界面活性剤；アミン塩型及び第 4 級アンモニウム塩型等のカチオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等の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オレイルエーテル及びポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート及びポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル類、ポリエチレングルコールモノラウレート、ポリエチレングルコールモノステアレート及びポリエチレングルコールモノオレート等の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等の非イオン性界面活性剤等が挙げられる。界面活性剤を使用する場合、その使用量は、樹脂の分散安定性の観点から、非晶質複合樹脂（A）を含む樹脂水系分散液中の樹脂 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 20 質量部、より好ましくは 0.5 ~ 10 質量部である。

10

【 0 0 7 3 】

非晶質複合樹脂（A）と混合する有機溶剂量は、樹脂の溶解性の観点から、非晶質複合樹脂（A）を含む樹脂水系分散液中の樹脂 100 質量部に対して、100 ~ 1000 質量部が好ましく、150 ~ 500 質量部がより好ましい。非晶質複合樹脂（A）と混合する水の使用量は、樹脂の分散安定性の観点から、有機溶剤 100 質量部に対して、100 ~ 1000 質量部が好ましく、150 ~ 500 質量部がより好ましい。

20

非晶質複合樹脂（A）と有機溶剤と混合する際の温度は、樹脂の溶解性の観点から、30 ~ 90 が好ましく、40 ~ 80 がより好ましい。

非晶質複合樹脂（A）の水系分散液の固形分濃度は、樹脂の分散安定性の観点から、適宜水を加えることにより、好ましくは 3 ~ 50 質量%、より好ましくは 5 ~ 30 質量%、更に好ましくは 7 ~ 15 質量%に調整する。

【 0 0 7 4 】

〔体積中位粒径〕

水系分散液中における非晶質複合樹脂（A）を含む樹脂粒子の体積中位粒径は、この後に行われる凝集工程において、均一に凝集させる観点から、0.05 ~ 1 μm が好ましく、0.05 ~ 0.5 μm がより好ましく、0.05 ~ 0.4 μm が更に好ましく、0.1 ~ 0.35 μm がより更に好ましい。体積中位粒径は、後述するレーザー回折型粒径測定機等により測定できる。

30

【 0 0 7 5 】

（結晶性ポリエステルを含む樹脂水系分散液の調製）

結晶性ポリエステルを含む樹脂水系分散液も、非晶質複合樹脂（A）を含む樹脂水系分散液と同様にして製造することができ、好ましい範囲も同じである。

【 0 0 7 6 】

（樹脂粒子 I の水系分散液の調製（凝集工程））

次に、必要に応じて非晶質複合樹脂（A）を含む樹脂水系分散液と離型剤の水系分散液及び/又は結晶性ポリエステルを含む樹脂水系分散液とを混合した後、凝集させて、樹脂粒子 I の水系分散液を得る。

40

なお、上記の非晶質複合樹脂（A）を含む樹脂水系分散液に、更に例えば着色剤、荷電制御剤、導電性調整剤、繊維状物質等の補強充填剤及び酸化防止剤等の添加剤を添加してから凝集させてもよい。該添加剤は、水系分散液としてから使用することもできる。

更に凝集工程においては、凝集を効果的に行うために凝集剤を添加することができる。

【 0 0 7 7 】

〔離型剤〕

離型剤の添加量は、コア形成用樹脂粒子である、非晶質複合樹脂（A）を含む樹脂水系分散液中の樹脂の総量 100 質量部に対して、樹脂中への分散性の観点から、0.1 ~ 10 質量部が好ましく、0.5 ~ 5 質量部がより好ましく、1 ~ 3 質量部が更に好ましい。

50

コア部における離型剤及び非晶質複合樹脂（Ａ）の質量比は前述のとおりである。

【００７８】

〔着色剤〕

着色剤としては、特に制限はなく公知の着色剤が挙げられ、目的に応じて適宜選択することができる。具体的には、カーボンブラック、無機系複合酸化物、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジＧＴＲ、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、プリリアンカーミン３Ｂ、プリリアンカーミン６Ｂ、デュボンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リソールレッド、ローダミンＢレーキ、レーキレッドＣ、ベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー（銅フタロシアニン）、フタロシアニングリーン、及びマラカイトグリーンオキサレート等の種々の顔料；アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノ系、アジン系、アントラキノ系、インジコ系、チオインジコ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、及びチアゾール系等の各種染料が挙げられる。これらは、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

着色剤を添加する場合、その添加量は、画像品質向上の観点から、非晶質複合樹脂（Ａ）を含む樹脂水系分散液中の樹脂の総量１００質量部に対して、０．１～２０質量部が好ましく、１～１０質量部がより好ましく、５～１０質量部が更に好ましい。

20

【００７９】

〔荷電制御剤〕

荷電制御剤としては、クロム系アゾ染料、鉄系アゾ染料、アルミニウムアゾ染料、及びサリチル酸金属錯体等が挙げられ、トナーの帯電安定性の観点及び入手容易性等の観点から、サリチル酸金属錯体が好ましい。各種荷電制御剤は１種を単独で又は２種以上を組み合わせ使用してもよい。

荷電制御剤を添加する場合、その添加量は、画像品質向上の観点から、非晶質複合樹脂（Ａ）を含む樹脂水系分散液中の樹脂の総量１００質量部に対して、０．１～８質量部が好ましく、０．３～７質量部がより好ましく、０．８～３質量部が更に好ましい。

30

【００８０】

〔結晶性ポリエステル〕

結晶性ポリエステルを用いる場合における、結晶性ポリエステルと非晶質複合樹脂（Ａ）との混合質量比は、前述の「結晶性ポリエステルの物性等」に関する記載中に示した質量比の通りである。

【００８１】

〔凝集剤〕

凝集剤としては、有機系では、４級アンモニウム塩のカチオン性界面活性剤、及びポリエチレンジイミン等が用いられ、無機系では、無機金属塩、無機アンモニウム塩及び２価以上の金属錯体等が用いられる。

無機金属塩としては、例えば、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、及び硫酸アルミニウム等の金属塩；ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、及び多硫化カルシウム等の無機金属塩重合体が挙げられる。無機アンモニウム塩としては、例えば硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム等が挙げられる。

40

凝集剤を添加する場合、その添加量は、トナーの耐環境特性の観点から、非晶質複合樹脂（Ａ）を含む樹脂水系分散液中の樹脂１００質量部に対して、６０質量部以下が好ましく、３０質量部以下がより好ましく、１０質量部以下が更に好ましく、０．１質量部以上が好ましく、０．３質量部以上がより好ましく、０．５質量部以上が更に好ましい。

凝集剤は、均一な凝集を起こさせるために、水系媒体に溶解させて添加することが好ましく、凝集剤の添加時及び添加終了後は十分攪拌することが好ましい。

【００８２】

50

〔系内の諸条件〕

当該凝集工程において、系内の固形分濃度は、均一な凝集を起こさせるために、5～50質量%が好ましく、5～30質量%がより好ましく、5～20質量%が更に好ましい。

【0083】

凝集工程における系内のpHは、混合液の分散安定性と、樹脂粒子の凝集性とを両立させる観点から、2～10が好ましく、2～9がより好ましく、3～8が更に好ましい。

同様の観点から、凝集工程における系内の温度は、「コア部の樹脂の軟化点-75」（軟化点より75低い温度、以下同様）以上、且つコア部の樹脂の軟化点以下であることが好ましい。本発明では、コア部の樹脂として非晶質複合樹脂(A)を用いるので、非晶質複合樹脂(A)の軟化点であり、非晶質複合樹脂(A)と結晶性ポリエステルや非晶質複合樹脂(A)以外の非晶質樹脂とを用いた場合は、非晶質複合樹脂(A)と結晶性ポリエステルや非晶質複合樹脂(A)以外の非晶質樹脂の軟化点を加重平均した温度を、「コア部の樹脂の軟化点」とする。

【0084】

また、着色剤、荷電制御剤等の添加剤は、樹脂粒子Iを調製する際に非晶質複合樹脂(A)に予め混合してもよく、別途各添加剤を水等の分散媒中に分散させた分散液を調製して、非晶質複合樹脂(A)を含む樹脂水系分散液と混合し、凝集工程に供してもよい。樹脂粒子を調製する際に非晶質複合樹脂(A)に添加剤を予め混合する場合には、予め非晶質複合樹脂(A)と添加剤とを溶融混練することが好ましい。

【0085】

溶融混練には、オープンロール型二軸混練機を使用することが好ましい。オープンロール型二軸混練機は、2本のロールが並行に近接して配設された混練機であり、各ロールに熱媒体を通すことにより、加熱機能又は冷却機能を付与することができる。したがって、オープンロール型二軸混練機は、溶融混練する部分がオープン型であり、また加熱ロールと冷却ロールを備えていることから、従来用いられている二軸押出機と異なり、溶融混練の際に発生する混練熱を容易に放熱することができる。

【0086】

〔分散処理〕

非晶質複合樹脂(A)を含む樹脂水系分散液と、必要に応じて用いられる結晶性ポリエステル等の非晶質複合樹脂(A)以外の樹脂を含む樹脂水系分散液及び各種添加剤の水系分散液との混合物を、均一に分散させる観点から、好ましくはコアの樹脂の軟化点未満の温度、より好ましくは「該コアの樹脂の軟化点-30」以下の温度で分散処理を行う。具体的には、好ましくは70以下、より好ましくは65以下であり、また、媒体の流動性及び樹脂の水系分散液の製造エネルギーの観点から、分散処理は0より高い温度で行なうことが好ましく、10以上で行うことがより好ましい。

これらの観点から、好ましくは0～70、より好ましくは10～65程度の温度で攪拌して分散処理する等の通常の方法により、均一な樹脂分散液を調製することができる。

【0087】

分散処理の方法としては、ウルトラディスパー（浅田鉄工株式会社製、商品名）、エバマイルダー（株式会社荏原製作所製、商品名）、及びTKホモミクサー（プライミクス株式会社製、商品名）等の高速攪拌混合装置；高圧ホモゲナイザー（株式会社イズミフードマシナリ製、商品名）、ミニラボ8.3H型（Rannie社製、商品名）に代表されるホモバルブ式の高圧ホモジナイザー；マイクロフルイダイザー（Microfluidics社製、商品名）、及びナノマイザー（ナノマイザー株式会社製、商品名）等のチャンバー式の高圧ホモジナイザー等が挙げられる。

【0088】

〔樹脂粒子Iの体積中位粒径〕

工程1で得られる樹脂粒子Iの体積中位粒径は、続く工程3で均一に合一させ、トナー粒子を製造する観点から、1～10μmが好ましく、2～8μmがより好ましく、3～7

10

20

30

40

50

μmが更に好ましい。

【0089】

<工程2>

工程2は、工程1で得られた樹脂粒子Iの水系分散液に炭素数2～6の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合して得られる非晶質樹脂(B)を含む樹脂水系分散液を混合し凝集させて、樹脂粒子IIの水系分散液を得る工程である。

炭素数2～6の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合して得られる非晶質樹脂(B)を含む樹脂水系分散液の調製は非晶質複合樹脂(A)を含む樹脂水系分散液の調製と同じである。必要に応じて、着色剤、離型剤、荷電制御剤等の添加剤を樹脂分散液に含有させてもよいが、含有させない方が好ましい。

工程2においては、混合する非晶質樹脂(B)を含む樹脂水系分散液の体積中位粒径は、均一なコアシェル粒子を製造する観点から、0.05～1μmが好ましく、0.05～0.5μmがより好ましく、0.05～0.4μmが更に好ましく、0.1～0.35μmがより更に好ましい。

工程1で得られた樹脂粒子Iの100質量部に対して、混合する非晶質樹脂(B)は、好ましくは5～200質量部が好ましく、より好ましくは10～100質量部、更に好ましくは25～60質量部である。

工程1で得られた樹脂粒子I中の非晶質複合樹脂(A)と非晶質樹脂(B)との質量比は、前述の非晶質複合樹脂(A)及び非晶質樹脂(B)の質量比のとおりである。

工程2で得られる樹脂粒子IIの平均粒径は、続く工程3で均一に合一させ、トナー粒子を製造する観点から、体積中位粒径で1～10μmが好ましく、2～8μmがより好ましく、3～7μmが更に好ましい。凝集条件は、前述の工程1と同じである。

【0090】

工程2で得られる樹脂粒子IIは、コアシェル構造の前駆体を形成する。すなわち、工程1で得られた非晶質複合樹脂(A)及び必要に応じて添加された添加剤等を含有する樹脂粒子Iはコア部を形成し、工程2で添加される非晶質樹脂(B)を含んでシェル部を形成する。非晶質複合樹脂(A)及び添加剤を含むコア100質量部に対する非晶質樹脂(B)を含むシェルの質量部は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは10～120質量部であり、より好ましくは20～100質量部であり、更に好ましくは20～70質量部であり、より更に好ましくは25～50質量部である。

【0091】

<工程3>

工程3は、工程2で得られた樹脂粒子IIを合一させる工程である。

工程3では、前記工程2で得られた凝集粒子を、加熱することにより合一させることができる。

工程3における系内の温度は、目的とするトナーの粒径、粒度分布、形状制御及び粒子の融着性の観点から、「樹脂の軟化点-55」以上、「該軟化点+10」以下が好ましく、「該軟化点-50」以上、「該軟化点+10」以下がより好ましく、「該軟化点-45」以上、「該軟化点+10」以下が更に好ましい。具体的には、同様の観点から、好ましくは40～90、より好ましくは50～80に維持することが好ましい。

また、攪拌速度は、凝集粒子が沈降しない速度が好ましい。ここで樹脂の軟化点とは、非晶質複合樹脂(A)の軟化点と非晶質樹脂(B)の軟化点を加重平均した温度のことであり、結晶性ポリエステルや非晶質複合樹脂(A)及び非晶質樹脂(B)以外の非晶質樹脂を用いた場合は、非晶質複合樹脂(A)の軟化点、非晶質樹脂(B)の軟化点及びこれら以外の樹脂の軟化点を加重平均した温度のことである。

【0092】

なお、凝集停止剤を用いる場合、凝集停止剤として界面活性剤を用いることが好ましく、入手容易性及び操作性の観点から、アニオン性界面活性剤を用いることがより好ましい

。アニオン性界面活性剤のうち、アルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、及び直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも１種を用いることが更に好ましい。

【００９３】

結晶性ポリエステルを用いる場合には、合一・冷却後、トナーの低温定着性及び保存安定性を両立させる観点から、更に、「結晶性ポリエステルの融点 - １０」～「結晶性ポリエステルの融点 - ３０」で且つ、４０～「合一温度 - １０」の温度に昇温してもよい。

【００９４】

前記工程３により得られた合一粒子を、適宜、ろ過等の固液分離工程、洗浄工程、乾燥工程に供することにより、本発明の電子写真用トナー（単にトナーと称することがある）を得ることができる。

洗浄工程では、トナーとして十分な帯電特性及び信頼性を確保する目的から、トナー表面の金属イオンを除去するため、酸を用いてもよい。また、添加した非イオン性界面活性剤も洗浄により完全に除去することが好ましく、非イオン性界面活性剤の曇点以下での水系溶液での洗浄が好ましい。洗浄は複数回行うことが好ましい。

また、乾燥工程では、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、任意の方法を採用することができる。トナーの乾燥後の水分含量は、帯電性の観点から、好ましくは１．５質量％以下、更には１．０質量％以下に調整することが好ましい。

【００９５】

更に流動性を向上する等の目的のために外添剤を添加しても良い。外添剤としては、表面を疎水化处理したシリカ微粒子、酸化チタン微粒子、アルミナ微粒子、酸化セリウム微粒子、及びカーボンブラック等の無機微粒子；ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、及びシリコーン樹脂等のポリマー微粒子等、公知の微粒子が使用でき、入手容易性の観点から、シリカ微粒子が好ましい。

外添剤の個数平均粒子径は、トナーの流動性の観点から、好ましくは４～２００ｎｍ、より好ましくは８～３０ｎｍである。外添剤の個数平均粒子径は、走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡を用いて求められる。

【００９６】

外添剤を添加する場合、その添加量は、トナーの流動性、帯電度の環境安定性及び加重保存安定性の観点から、外添剤による処理前のトナー１００質量部に対して、０．１～５質量部が好ましく、０．１～１質量部がより好ましく、０．２～０．８質量部が更に好ましい。

【００９７】

（電子写真用トナーの物性）

本発明の電子写真用トナーの体積中位粒径は、トナーの高画質化及び生産性の観点から、１～１０μｍが好ましく、２～８μｍがより好ましく、３～７μｍが更に好ましい。

また、トナーの軟化点は、トナーの低温定着性、耐熱保存性、及び帯電安定性の観点から、８０～１６０が好ましく、８０～１５０がより好ましく、９０～１４０が更に好ましい。

本発明の電子写真用トナーは、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。

【００９８】

上述した実施形態に関し、本発明は以下の電子写真用トナー及び電子写真用トナーの製造方法を開示する。

【００９９】

< １ > コアシェル粒子を含む電子写真用トナーであって、コアシェル粒子のコアが、ポリエステル樹脂からなるセグメント（Ａ１）と、構成単位としてスチレンを含む付加重合体からなるセグメント（Ａ２）とを有する非晶質複合樹脂（Ａ）を含み、シェルが、炭素数

10

20

30

40

50

2～6の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合して得られる非晶質樹脂(B)を含む、コアシェル粒子を含む電子写真用トナー。

【0100】

<2>前記非晶質複合樹脂(A)の前記ポリエステル樹脂からなるセグメント(A1)の前記構成単位としてスチレンを含む付加重合体からなるセグメント(A2)に対する割合〔(A1)/(A2)〕が50/50～95/5であり、より好ましくは65/35～90/10であり、更に好ましくは60/40～80/20であり、より更に好ましくは65/35～75/25である、<1>に記載の電子写真用トナー。

<3>前記非晶質複合樹脂(A)の軟化点が80～150であり、好ましくは85～130であり、より好ましくは90～120である、<1>又は<2>に記載の電子写真用トナー。

<4>非晶質複合樹脂(A)100質量部に対する非晶質樹脂(B)の割合が、10～120質量部であり、好ましくは20～100質量部であり、より好ましくは20～70質量部であり、更に好ましくは20～50質量部であり、より更に好ましくは25～40質量部である、<1>～<3>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

<5>コアが離型剤を含む、<1>～<4>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【0101】

<6>セグメント(A1)のアルコール成分は、芳香族ジオール、脂肪族ジオール、及び3価以上の多価アルコールの少なくとも1種であり、好ましくは芳香族ジオールを含み、更に好ましくは芳香族ジオールからなり、より更に好ましくは上記一般式(1)の化合物からなる、<1>～<5>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

<7>セグメント(A1)のアルコール成分は、上記一般式(1)の化合物からなり、xとyとの和の平均値は、好ましくは1～16、より好ましくは1～8、更に好ましくは1.5～4であり、xとyとの和は、好ましくは1～16、より好ましくは1～8、更に好ましくは2～4であり、x個のR^aO又はy個のR^bOは、エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基である、<1>～<6>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

<8>セグメント(A1)のアルコール成分は、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物であり、好ましくは2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのプロピレンオキサイド付加物と2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物とを混合したものである、<1>～<7>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

<9>セグメント(A1)のアルコール成分は、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのプロピレンオキサイド付加物と2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物とを混合したものであり、好ましくは2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのプロピレンオキサイド付加物と2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物との混合モル比は、50/50～99/1であり、より好ましくは60/40～80/20であり、更に好ましくは65/35～75/25である、<1>～<8>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

<10>セグメント(A1)のアルコール成分中における、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物は、好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは80モル%以上、更に好ましくは実質100モル%含有される、<1>～<9>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【0102】

<11>セグメント(A1)のカルボン酸成分は、芳香族ジカルボン酸化合物を含有するものであり、芳香族ジカルボン酸化合物の含有量は、好ましくは30～95モル%、より好ましくは50～90モル%、更に好ましくは53～85モル%、より更に好ましくは55～83モル%である、<1>～<10>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

<12>セグメント(A1)のカルボン酸成分は、芳香族ジカルボン酸化合物を含有するものであり、芳香族ジカルボン酸化合物の含有量は、好ましくは30～95モル%、より好ましくは50～90モル%、更に好ましくは53～85モル%、より更に好ましくは5

10

20

30

40

50

5 ~ 83 モル%である、< 1 > ~ < 11 > のいずれかに記載の電子写真用トナー。

< 13 > セグメント (A1) のカルボン酸成分は、3 価以上の多価カルボン酸化合物、好ましくはトリメリット酸化合物、より好ましくは無水トリメリット酸を含有しており、3 価以上の多価カルボン酸化合物の含有量は、セグメント (A1) のカルボン酸成分中、好ましくは 0.1 ~ 30 モル%、より好ましくは 1 ~ 30 モル%、更に好ましくは 10 ~ 30 モル% より更に好ましくは 15 ~ 25 モル% 含有している、< 1 > ~ < 12 > のいずれかに記載の電子写真用トナー。

< 14 > 非晶質複合樹脂 (A) を構成するセグメント (A1) のアルコール成分に対するカルボン酸成分のモル比 (カルボン酸成分 / アルコール成分) は、好ましくは 0.60 ~ 1.2 であり、より好ましくは 0.65 ~ 1.0 であり、更に好ましくは 0.70 ~ 0.90 である、< 1 > ~ < 13 > のいずれかに記載の電子写真用トナー。

< 15 > セグメント (A1) のアルコール成分とカルボン酸成分は、一般式 (1) で表される化合物及びテレフタル酸を含むものであり、好ましくは一般式 (1) で表される化合物、テレフタル酸及び無水トリメリット酸の組合せである、< 1 > ~ < 14 > のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【0103】

< 16 > セグメント (A1) のアルコール成分とカルボン酸成分は、一般式 (1) で表される化合物、テレフタル酸、無水トリメリット酸及びアルケニルコハク酸の組合せである、< 1 > ~ < 15 > のいずれかに記載の電子写真用トナー。

< 17 > セグメント (A1) のアルコール成分とカルボン酸成分は、一般式 (1) で表される化合物、テレフタル酸及びフマル酸の組合せである、< 1 > ~ < 16 > のいずれかに記載の電子写真用トナー。

< 18 > セグメント (A2) の構成単位となる原料モノマーは、スチレン単独又はスチレンと (メタ) アクリル酸エステルからなり、好ましくはスチレンと (メタ) アクリル酸エステルからなる、< 1 > ~ < 17 > のいずれかに記載の電子写真用トナー。

< 19 > セグメント (A2) 中における構成単位としてスチレンを含む付加重合体の含有量は、好ましくは 60 ~ 100 質量% であり、より好ましくは 80 ~ 100 質量% であり、更に好ましくは 90 ~ 100 質量% であり、より更に好ましくは実質的に 100 質量% である、< 1 > ~ < 18 > のいずれかに記載の電子写真用トナー。

< 20 > セグメント (A2) は (メタ) アクリル酸エステルを含んでおり、この (メタ) アクリル酸エステルが、アルキル基の炭素数 1 ~ 18 の (メタ) アクリル酸アルキルであり、好ましくはアルキル基の炭素数 4 ~ 12 の (メタ) アクリル酸アルキルであり、より好ましくはアルキル基の炭素数 8 ~ 12 の (メタ) アクリル酸アルキルであり、更に好ましくは 2 - エチルヘキシルアクリレートである、< 1 > ~ < 19 > のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【0104】

< 21 > セグメント (A2) が (メタ) アクリル酸エステルを含んでおり、(メタ) アクリル酸エステルを由来とする構成単位の含有量は、セグメント (A2) 中、好ましくは 5 ~ 40 質量% であり、より好ましくは 10 ~ 30 質量% であり、更に好ましくは 15 ~ 25 質量% であり、より更に好ましくは 15 ~ 20 質量% である、< 1 > ~ < 20 > のいずれかに記載の電子写真用トナー。

< 22 > セグメント (A2) が両反応性モノマーを含んでおり、この両反応性モノマーは、好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも 1 種であり、より好ましくはアクリル酸である、< 1 > ~ < 21 > のいずれかに記載の電子写真用トナー。

< 23 > セグメント (A2) が両反応性モノマーを含んでおり、両反応性モノマーの使用量は、セグメント (A1) のポリエステル樹脂の原料モノマーであるカルボン酸成分全量 100 モル部に対し、好ましくは 1 ~ 40 モル部であり、より好ましくは 5 ~ 30 モル部であり、更に好ましくは 5 ~ 20 モル部であり、より更に好ましくは 10 ~ 16 モル部である、< 1 > ~ < 22 > のいずれかに記載の電子写真用トナー。

< 24 > 非晶質複合樹脂 (A) の重量平均分子量は、1,500 ~ 50,000 であり、

好ましくは5,000~45,000であり、より好ましくは10,000~43,000であり、更に好ましくは15,000~40,000である、<1>~<23>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

<25>非晶質複合樹脂(A)の数平均分子量は、800~7,000であり、好ましくは1,000~5,000であり、より好ましくは2,000~4,000であり、更に好ましくは2,500~3,500である、<1>~<24>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【0105】

<26>非晶質複合樹脂(A)の酸価は、5~40mg KOH/gであり、好ましくは10~30mg KOH/gであり、より好ましくは20~25mg KOH/gである、<1>~<25>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

<27>非晶質複合樹脂(A)の軟化点は、80~150であり、好ましくは85~130であり、より好ましくは90~120である、<1>~<26>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

<28>非晶質複合樹脂(A)のガラス転移温度は、40~80であり、好ましくは45~70であり、より好ましくは50~60である、<1>~<27>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

<29>セグメント(A1)及びセグメント(A2)の総量に対するセグメント(A2)の割合は、好ましくは5~50質量%であり、より好ましくは10~45質量%であり、更に好ましくは20~40質量%であり、より更に好ましくは25~35質量%である、<1>~<28>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

<30>非晶質複合樹脂(A)中におけるセグメント(A1)及びセグメント(A2)の総量は、好ましくは60~100質量%であり、より好ましくは80~100質量%であり、更に好ましくは90~100質量%であり、より更に好ましくは実質的に100質量%である、<1>~<29>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【0106】

<31>非晶質樹脂(B)の原料モノマーであるアルコール成分は、炭素数2~6の脂肪族ジオールを含有するものであり、好ましくは炭素数2~6の脂肪族ジオールであり、より好ましくは2,3-ブタンジオール、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール及びエチレングリコールの少なくとも1種であり、更に好ましくは1,2-プロパンジオールである、<1>~<30>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

<32>非晶質樹脂(B)の原料モノマーであるアルコール成分中における、炭素数2~6の脂肪族ジオールの含有量は、好ましくは80~100モル%、より好ましくは90~100モル%、さらに好ましくは95~100モル%、よりさらに好ましくは実質的に100モル%である、<1>~<31>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

<33>非晶質樹脂(B)のカルボン酸成分は、フマル酸、アルケニル無水コハク酸、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の少なくとも1種であり、より好ましくはフマル酸、アルケニル無水コハク酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の少なくとも1種であり、更に好ましくはイソフタル酸及びテレフタル酸の少なくとも1種であり、より更に好ましくはテレフタル酸であり、カルボン酸成分の含有量は、好ましくは30~95モル%、より好ましくは50~90モル%、更に好ましくは55~85モル%、より更に好ましくは60~85モル%、より更に好ましくは70~85モル%、より更に好ましくは75~85モル%である、<1>~<32>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

<34>非晶質樹脂(B)のカルボン酸成分は、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)を含有しており、その含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは0.1~30モル%、より好ましくは1~25モル%、更に好ましくは10~20モル%、より更に好ましくは15~20モル%である、<1>~<33>のいずれかに記載の電子写真用トナー。

<35>非晶質樹脂(B)のアルコール成分に対するカルボン酸成分のモル比(カルボン酸成分/アルコール成分)は、好ましくは0.7~1.2であり、より好ましくは0.7

10

20

30

40

50

～ 1 . 1 であり、更に好ましくは 0 . 7 5 ～ 1 . 0 である、＜ 1 ＞ ～ ＜ 3 4 ＞ のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【 0 1 0 7 】

＜ 3 6 ＞ シェル中における非晶質樹脂（ B ）の割合は、好ましくは 6 0 ～ 1 0 0 質量％であり、より好ましくは 8 0 ～ 1 0 0 質量％であり、更に好ましくは 9 0 ～ 1 0 0 質量％であり、より更に好ましくは実質的に 1 0 0 質量％である、＜ 1 ＞ ～ ＜ 3 5 ＞ のいずれかに記載の電子写真用トナー。

＜ 3 7 ＞ コアシェル粒子に含まれる樹脂の総量中における非晶質樹脂（ B ）の割合は、好ましくは 1 0 ～ 5 4 質量部、より好ましくは 1 7 ～ 5 0 質量部、更に好ましくは 1 7 ～ 4 1 質量部であり、より更に好ましくは 1 7 ～ 3 3 質量部である、＜ 1 ＞ ～ ＜ 3 6 ＞ のいずれかに記載の電子写真用トナー。

10

＜ 3 8 ＞ 非晶質複合樹脂（ A ） 1 0 0 質量部に対する非晶質樹脂（ B ）の割合は、 1 0 ～ 1 2 0 質量部、好ましくは 2 0 ～ 1 0 0 質量部、より好ましくは 2 0 ～ 7 0 質量部、更に好ましくは 2 0 ～ 5 0 質量部であり、より更に好ましくは 2 5 ～ 4 0 質量部であり、より更に好ましくは 2 5 ～ 3 5 質量部である、＜ 1 ＞ ～ ＜ 3 7 ＞ のいずれかに記載の電子写真用トナー。

＜ 3 9 ＞ 下記工程 1 ～ 3 を含む、＜ 1 ＞ ～ ＜ 3 8 ＞ のいずれかに記載のコアシェル粒子を含む電子写真用トナーの製造方法。

工程 1：ポリエステル樹脂からなるセグメント（ A 1 ）と構成単位としてスチレンを含む付加重合体からなるセグメント（ A 2 ）とを有する非晶質複合樹脂（ A ）を含む、樹脂粒子 I の水系分散液を得る工程

20

工程 2：工程 1 で得られた樹脂粒子 I の水系分散液に炭素数 2 ～ 6 の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合して得られる非晶質樹脂（ B ）を含む樹脂水系分散液を混合し凝集させて、樹脂粒子 II の水系分散液を得る工程

工程 3：工程 2 で得られた樹脂粒子 II を合一させる工程

＜ 4 0 ＞ 工程 1 において、非晶質複合樹脂（ A ）を含む樹脂水系分散液を凝集させて、樹脂粒子 I の水系分散液を得る、＜ 3 9 ＞ に記載の電子写真用トナーの製造方法。

＜ 4 1 ＞ 工程 1 において、非晶質複合樹脂（ A ）及び離型剤を含有する樹脂粒子を凝集させて、樹脂粒子 I の水系分散液を得る、＜ 3 9 ＞ に記載の電子写真用トナーの製造方法。

30

【 実施例 】

【 0 1 0 8 】

樹脂等の各物性値については次の方法により測定した。

＜ 樹脂の軟化点 ＞

フローテスター（株式会社島津製作所製、商品名：「 C F T - 5 0 0 D 」）を用い、 1 g の試料を昇温速度 6 / 分で加熱しながら、プランジャーにより 1 . 9 6 M P a の荷重を与え、直径 1 m m 、長さ 1 m m 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。

【 0 1 0 9 】

＜ 樹脂の吸熱の最大ピーク温度、融点 ＞

示差走査熱量計（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、商品名：「 Q - 1 0 0 」）を用いて、室温（ 2 0 ）から降温速度 1 0 / 分で 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 1 0 / 分で 1 8 0 まで昇温しながら測定した。観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの温度を吸熱の最大ピーク温度とし、最大ピーク温度が軟化点と 2 0 以内の差であれば結晶性ポリエステルの融点とした。

40

【 0 1 1 0 】

＜ 非晶質樹脂のガラス転移温度 ＞

示差走査熱量計（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、商品名：「 Q - 1 0 0 」）を用いて、試料を 0 . 0 1 ～ 0 . 0 2 g をアルミパンに計量し、 2 0 0 まで昇温し、その温度から降温速度 1 0 / 分で 0 まで冷却した。次に昇温速度 1 0 / 分で

50

150 まで昇温しながら測定した。吸熱の最大ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移温度とした。

【0111】

< 樹脂の酸価 >

樹脂の酸価は、JIS K 0070の方法に基づき測定した。ただし、測定溶媒のみ JIS K 0070の規定のエタノールとエーテルの混合溶媒から、アセトンとトルエンの混合溶媒（アセトン：トルエン = 1：1（容量比））に変更した。

【0112】

< 樹脂の数平均分子量及び重量平均分子量 >

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

（1）試料溶液の調製

濃度が0.5 g / 100 ml になるように、試料をテトラヒドロフランに、25 で溶解させた。次いで、この溶液をポアサイズ0.2 μmのフッ素樹脂フィルター（ADVANTEC社製、DISMIC-25JP）を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とした。結晶ポリエステルC-1は、テトラヒドロフランをクロロホルムに変更して測定した。

（2）分子量測定

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

測定装置：HLC-8220GPC（東ソー株式会社製）

分析カラム：GMHXL + G3000HXL（東ソー株式会社製）

【0113】

< 樹脂粒子、着色剤微粒子、離型剤微粒子及び荷電制御剤微粒子の体積中位粒径（ D_{50} ） >

レーザー回折型粒径測定機（株式会社堀場製作所製、商品名：「LA-920」）を用いて、測定用セルに蒸留水を加え、吸光度が適正範囲になる濃度で体積中位粒径（ D_{50} ）を測定した。

【0114】

製造例 1

（アルキレン化合物Aの製造）

プロピレンテトラマー（新日本石油株式会社製、商品名：「ライトテトラマー」）を用いて、183～208の加熱条件で分留してアルキレン化合物Aを得た。得られたアルキレン化合物Aは、後述するガスクロマトグラフィー質量分析において、40個のピークを有していた。アルキレン化合物の分布は、 C_9H_{18} ：0.5質量%、 $C_{10}H_{20}$ ：4質量%、 $C_{11}H_{22}$ ：20質量%、 $C_{12}H_{24}$ ：66質量%、 $C_{13}H_{26}$ ：9質量%、 $C_{14}H_{28}$ ：0.5質量%であった。

【0115】

〔アルキレン化合物Aの質量分析ガスクロマトグラフィーによる分析〕

質量分析ガスクロマトグラフ（GC/MS）にCIイオンソースと下記分析カラムを取り付け、立ち上げを行った。なお、CI反応ガス（メタン）を流し、MS部の真空排気作業から24時間経過後にチューニングを行った。

【0116】

（1）GC

ガスクロマトグラフ：

10

20

30

40

50

A g i l e n t 社製、商品名：「H P 6 8 9 0 N」

分析カラム：

H P 社製、U l t r a 1 (商品名、カラム長 5 0 m、内径 0 . 2 m m、膜厚 0 . 3 3 μ m)

G C オープン昇温条件：

初期温度 1 0 0 (0 分)
第 1 段階昇温速度 1 / 分 (1 5 0 まで)
第 2 段階昇温速度 1 0 / 分 (3 0 0 まで)
最終温度 3 0 0 (1 0 分)

サンプル注入量： 1 μ L

10

注入口条件：

注入モード スプリット法
スプリット比 5 0 : 1
注入口温度 3 0 0

キャリアガス：

ガス ヘリウム
流量 1 m l / 分 (定流量モード)

【 0 1 1 7 】

(2) 検出器

質量分析器： A g i l e n t 社製、商品名：「 5 9 7 3 N M S D 」

20

イオン化法： 化学イオン化法

反応ガス： イソブタン

温度設定：

四重極 1 5 0
イオン源 2 5 0

検出条件： スキャン

スキャン範囲： m / z 7 5 ~ 3 0 0

検出器 ON 時間： 5 分

キャリブレーション (質量校正及び感度調整)：

反応ガス メタン
キャリブ rant P F D T D (ペルフルオロ - 5 , 8 - ジメチル - 3 , 6 , 9 - トリオキシドデカン)

30

チューニング法 オートチューニング

【 0 1 1 8 】

(3) 試料調製

プロピレンテトラマーを、5 質量 % の濃度でイソプロピルアルコールに溶解させて調製した。

【 0 1 1 9 】

(データ処理法)

炭素数が 9 ~ 1 4 の範囲にある各炭素数のアルケン成分について、それぞれ分子イオンに該当する質量数によるマスクロマトグラムを抽出し、S / N (シグナル / ノイズ比) > 3 の条件下で、表 2 ~ 5 に示した成分毎の積分条件に従い積分を実行した。表 1 に示す検出結果から、特定アルキル鎖長成分の割合を以下の式により計算した。

40

【 0 1 2 0 】

【 数 1 】

$$\text{特定アルキル鎖長成分の割合(\%)} = \frac{\text{特定アルキル鎖長の積分値の総和}}{\text{炭素数9~14のアルケンの積分値の総和}} \times 100$$

【 0 1 2 1 】

50

【表 1】

表 1

	分子量 Mw	分子イオン M/Z	モニターマスレンジ M/Z～M/Z
C ₉ H ₁₈	126	127	126.70～127.70
C ₁₀ H ₂₀	140	141	140.70～141.70
C ₁₁ H ₂₂	154	155	154.70～155.70
C ₁₂ H ₂₄	168	169	168.70～169.70
C ₁₃ H ₂₆	182	183	182.70～183.70
C ₁₄ H ₂₈	196	197	196.70～197.70

10

【 0 1 2 2 】

(4) 積分条件

成分：C₉H₁₈

【表 2】

表 2

積分条件	値 (V)	時間 (T)
Initial Area Reject	0	初期
Initial Peak Width	0.200	初期
Shoulder Detection	OFF	初期
Initial Threshold	5.0	初期
Peak Width	2.000	5.000

20

【 0 1 2 3 】

成分：C₁₀H₂₀

【表 3】

表 3

積分条件	値 (V)	時間 (T)
Initial Area Reject	0	初期
Initial Peak Width	0.200	初期
Shoulder Detection	OFF	初期
Initial Threshold	7.0	初期
Peak Width	2.000	5.000

40

【 0 1 2 4 】

成分：C₁₁H₂₂、C₁₂H₂₄及びC₁₃H₂₆

【表 4】

表 4

積分条件	値 (V)	時間 (T)
Initial Area Reject	0	初期
Initial Peak Width	0.200	初期
Shoulder Detection	OFF	初期
Initial Threshold	7.0	初期
Peak Width	2.000	5.000

10

【 0 1 2 5 】

成分：C₁₄H₂₈

【表 5】

表 5

積分条件	値 (V)	時間 (T)
Initial Area Reject	0	初期
Initial Peak Width	0.200	初期
Shoulder Detection	OFF	初期
Initial Threshold	5.0	初期
Peak Width	2.000	11.000

20

【 0 1 2 6 】

本発明において、炭素数 9 ～ 14 に相当するアルキレン化合物とは、ガスクロマトグラフィー質量分析において、分子イオンに対応するピークのことをいう。

【 0 1 2 7 】

製造例 2

(アルケニル無水コハク酸 A の製造)

30

1 L の日東高圧株式会社製オートクレーブにアルキレン化合物 A 542.4 g、無水マレイン酸 157.2 g、抗酸化剤チレックス-O (SC 有機化学株式会社製、Triisooctyl phosphite) 0.4 g、重合禁止剤としてブチルヒドロキノン 0.1 g を仕込み、加圧窒素置換 (0.2 MPaG) を 3 回繰り返した。60 で攪拌開始後、230 まで 1 時間かけて昇温して 6 時間反応を行った。反応温度到達時の圧力は、0.3 MPaG であった。反応終了後、80 まで冷却し、常圧 (101.3 kPa) に戻して 1 L の 4 つ口フラスコに移しかえた。180 まで攪拌しながら昇温し、1.3 kPa にて残存アルキレン化合物を 1 時間で留去した。ひきつづき、室温 (25) まで冷却後、常圧 (101.3 kPa) に戻して目的物のアルケニル無水コハク酸 A 406.1 g を得た。酸価より求めたアルケニル無水コハク酸 A の平均分子量は 268 であった。

40

【 0 1 2 8 】

製造例 3 ～ 6、11

< 非晶質複合樹脂 A - 1 ～ A - 4、A - 8 の製造 >

表 6 に示す無水トリメリット酸以外のポリエステル (セグメント (A1)) の原料モノマーを、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、160 まで昇温した。その後、アクリル酸 (両反応性モノマー)、ビニル系樹脂 (セグメント (A2)) の原料モノマー及び重合開始剤の混合物を滴下ポートにより 1 時間かけて滴下した。滴下後、160 に保持したまま、1 時間付加重合反応を熟成させた後、200 まで上昇させ、エステル化触媒 (2 - エチルヘキサン酸錫 (II) 塩) 及び没食子酸を入れた後、230 で 10 時間縮重合反応させ、

50

さらに 230、8.0 kPa にて 1 時間反応を行った。210 まで冷却した後、無水トリメリット酸を投入し、1 時間反応を行い、210、10 kPa にて所望の軟化点に達するまで反応を行って、非晶質複合樹脂 A - 1 ~ A - 4、A - 8 を得た。得られたポリマーの物性を表 6 に示す。

【0129】

製造例 7

< 非晶質複合樹脂 A - 5 の製造 >

表 6 に示すフマル酸以外のポリエステル（セグメント（A1））の原料モノマーを、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、160 まで昇温した。その後、アクリル酸（両反応性モノマー）、ビニル系樹脂（セグメント（A2））の原料モノマー及び重合開始剤の混合物を滴下ポートにより 1 時間かけて滴下した。滴下後、160 に保持したまま、1 時間付加重合反応を熟成させた後、200 まで上昇させ、エステル化触媒及び没食子酸を入れた後、230 で 10 時間縮重合反応させ、さらに 230、8.0 kPa にて 1 時間反応を行った。180 まで冷却した後、フマル酸及び重合禁止剤を投入し、180 から 210 まで 10 / hr で昇温し、210 にて 1 時間反応を行い、210、10 kPa にて軟化点が 94.1 に達するまで反応を行って、非晶質複合樹脂 A - 5 を得た。得られたポリマーの物性を表 6 に示す。

【0130】

製造例 8

< 非晶質樹脂 A - 6 の製造 >

表 6 に示す無水トリメリット酸以外のポリエステルの原料モノマー、エステル化触媒及び没食子酸を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、230 で 10 時間縮重合反応させ、さらに 230、8.0 kPa にて 1 時間反応を行った。無水トリメリット酸を 210 で 1 時間反応させ、さらに 10 kPa にて軟化点が 106.4 に反応を行って、非晶質樹脂 A - 6 を得た。得られたポリマーの物性を表 6 に示す。

【0131】

製造例 9

< 結晶性ポリエステル C - 1 の製造 >

表 6 に示すポリエステルの原料モノマー、エステル化触媒及び重合禁止剤を、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、140 で 5 時間かけて反応させた後、200 まで 10 / 時間で昇温しつつ反応させた。200 にて反応率 80 % まで反応させた後、エステル化触媒を加えて、更に 200 にて 2 時間反応を行った。更に 8 kPa にて 2 時間反応を行い、結晶性ポリエステル C - 1 を得た。得られた結晶性ポリエステルの物性を表 6 に示す。

【0132】

製造例 10、12 ~ 13

< 非晶質樹脂 A - 7、B - 1、B - 2 の製造 >

表 7 に示す無水トリメリット酸以外のポリエステルの原料モノマー及びエステル化触媒及び没食子酸を、窒素導入管、100 の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180 で 1 時間保温した後に 180 から 230 まで 10 / 時間で昇温し、その後 230 で 10 時間縮重合反応させ、さらに 230、8.0 kPa にて 1 時間反応を行った。無水トリメリット酸を 210 で 1 時間反応させ、さらに 10 kPa にて所望の軟化点まで反応を行って、非晶質樹脂 A - 7、B - 1 及び B - 2 を得た。得られた樹脂の物性を表 6、表 7 に示す。

【0133】

製造例 14

< 非晶質樹脂 B - 3 の製造 >

表 7 に示すフマル酸以外のポリエステルの原料モノマー及びエステル化触媒及び没食子酸を、窒素導入管、100 の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180 で1時間保温した後、180 から230 まで10 / 時間で昇温し、その後230 で10時間縮重合反応させ、さらに230 、8.0 kPa にて1時間反応を行った。180 まで冷却した後、フマル酸及び重合禁止剤(ターシャリブチルカテコール)を投入し、180 から210 まで10 / hrで昇温し、210 にて1時間反応を行い、210 、10 kPa にて軟化点が99.6 に達するまで反応を行って、非晶質樹脂B-3を得た。得られた樹脂の物性を表7に示す。

【0134】

10

製造例15~16、18

< 非晶質樹脂B-4、B-5、B-7の製造 >

表7に示す配合としたこと以外は製造例12~13と同様にして、非晶質樹脂B-4、B-5及びB-7を得た。得られた樹脂の物性を表7に示す。

【0135】

製造例17

< 非晶質樹脂B-6の製造 >

表7に示す無水トリメリット酸以外のポリエステルの原料モノマー及びエステル化触媒及び没食子酸を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、230 で10時間縮重合反応させ、さらに230 、8.0 kPa にて1時間反応を行った。無水トリメリット酸を210 で1時間反応させ、さらに10 kPa にて軟化点が116.8 に達するまで反応を行って、非晶質樹脂B-6を得た。得られた樹脂の物性を表7に示す。

20

【0136】

【表 6】

表6	樹脂	コア											
		製造例3		製造例4		製造例5		製造例6		製造例7		製造例8	
		A-1		A-2		A-3		A-4		A-5		A-6	
		仕込量 (g)	モル 比率1)	仕込量 (g)	モル 比率1)	仕込量 (g)	モル 比率1)	仕込量 (g)	モル 比率1)	仕込量 (g)	モル 比率1)	仕込量 (g)	モル 比率1)
		仕込量 (g)	モル 比率1)	仕込量 (g)	モル 比率1)	仕込量 (g)	モル 比率1)	仕込量 (g)	モル 比率1)	仕込量 (g)	モル 比率1)	仕込量 (g)	モル 比率1)
ポリエステル (セグメント(A1)) の原料モノマ-	ビスフェノールA -PO付加物	1715	70	1715	70	1225	70	1470	70	1715	70	1715	70
	ビスフェノールA -EO付加物	682.5	30	682.5	30	487.5	30	585	30	682.5	30	682.5	30
	1,6-ヘキサン ジオール												
	1,2-プロパン ジオール												
	シタル酸									243.6	30		
	アクリル酸							241.2	15				
	無水コハク酸	697.2	60	697.2	60	498	60	498	50	697.2	60	697.2	60
	テラフタル酸	201.6	15	268.8	20	144	15	230.4	20			268.8	20
	無水 トリカバ酸												
	2-エチルヘキサン酸 銀(II)塩	17.0	0.5	17.0	0.5	12.0	0.5	15.0	0.5	17.0	0.5	17.0	0.5
触媒		1.7	0.05	1.7	0.05	1.2	0.05	1.5	0.05	1.7	0.05	1.7	0.05
重合開始剤	ジブチルパーオキサイド	114.5	8	68.0	8	128.4	8	104.8	8	115.94	8		
重合禁止剤	ターシャール ブチルカチオン									1.7	0.05		
画反応性 モノマ-	アクリル酸	43.4	10	34.7	8	52.1	12	31.0	10	43.40	10		
ビニル系樹脂 (セグメント(A2)) の原料モノマ-	スチレン	1202.3	84	713.6	84	1347.7	84	1100.0	84	1217.40	84		
	2-エチルヘキシル アクリレート	229.0	16	135.9	16	256.7	16	209.5	16	231.90	16		
	(A2)/[(A1)+(A2)]×100(質量%)	30.0		20.0		40.0		30.0		30.0		0.0	
物性	酸価(mgKOH/g)	21.4		25.4		19.6		24.2		25.4		21.4	
	軟化点(℃)	112.4		114.7		115.4		109.6		94.1		106.4	
	ガラス転移点(℃)	55.7		59.8		51.4		52.5		52		60.4	
	融点、吸熱の最大 ピーク温度(℃)	57.6		61.5		53.6		54.2		53.8		62.4	
	結晶性指数	2.0		1.9		2.2		2.0		1.7		1.7	
	数平均分子量	2800		2900		3200		3300		2900		2800	
	重量平均分子量	30000		28000		35000		40000		18000		9000	
	1) 2-エチルヘキシル酸銀(II)塩、没食子酸及びターシャールブチルカチオンの数値は、縮重合反応に供されるフルコール成分とカルボン酸成分との総量100質量部に対する質量部。												
	ビニル系樹脂のモル比率はビニル系樹脂原料総量に対するモル比率。												

10

20

30

40

【表 7】

表7

シエール	製造例12	製造例13	製造例14	製造例15	製造例16	製造例17	製造例18												
樹脂											B-6	B-7							
原料 モノマー	B-1		B-2		B-3		B-4		B-5		B-6								
	仕込量 (g)	モル 比率1)	仕込量 (g)	モル 比率1)	仕込量 (g)	モル 比率1)	仕込量 (g)	モル 比率1)	仕込量 (g)	モル 比率1)	仕込量 (g)	モル 比率1)							
	2,3-ブタンジオール																		
	1,2-プロパンジオール																		
	ネオペンチルグリコール																		
	エチレングリコール																		
	ビスフェノールA-PO付加物																		
	ビスフェノールA-EO付加物																		
	フマル酸																		
酸成分	アクリル酸																		
	無水コハク酸																		
	トリメチル酸																		
	無水																		
	2-エチルヘキサン酸																		
触媒	錫(II)塩																		
	没食子酸																		
重合禁止剤	ターシャールブチルカテコール																		
	ブチルカテコール																		
物性	酸価(mgKOH/g)																		
	軟化点(℃)																		
	ガラス転移点(℃)																		
	融点、吸熱の最大ピーク温度(℃)																		
	結晶性指数																		
物性	数平均分子量																		
	重量平均分子量																		

1)2-エチルヘキサン酸錫(II)塩、没食子酸及びターシャールブチルカテコールの数値は、縮重合反応に供されるアルコール成分とカルボン酸成分との総量100質量部に對する質量部。

【0138】

製造例19～34

(樹脂粒子分散液の調製)

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を備えた5L容の容器にメチルエチルケトン600gを投入し、上記製造例3～18で製造した樹脂A-1～A-8、B-1～B-7、C-1それぞれについて200gを60℃にて添加し、溶解させた。得られた各溶液に、水酸化ナトリウム4gを添加して中和し、続いてイオン交換水2000gを添加した後、250r/minの攪拌速度で、減圧下、50℃以下の温度でメチルエチルケトンを留去し、自己分散型の水系樹脂粒子分散液(樹脂含有量:9.6質量%(固形分換算))を得た。得られた樹脂粒子分散体中に分散する樹脂粒子の体積中位粒径はいずれも約0.3μmであった。

【 0 1 3 9 】

製造例 3 5

(着色剤分散液の調製)

銅フタロシアニン (大日精化工業株式会社製、型番 : 「 E C B - 3 0 1 」) 5 0 g、ノニオン性界面活性剤 (花王株式会社製、商品名 : 「 エマルゲン 1 5 0 」) 5 g 及びイオン交換水 2 0 0 g を混合し、25 にてホモジナイザーを用いて 1 0 分間分散させて、着色剤分散液を得た。体積中位粒径は 1 2 0 n m であった。

【 0 1 4 0 】

製造例 3 6

(離型剤分散液の調製)

パラフィンワックス (日本精蝋株式会社製、商品名 : 「 H N P 0 1 9 0 」、融点 : 8 5) 5 0 g、カチオン性界面活性剤 (花王株式会社製、商品名 : 「 サニゾール B 5 0 」) 5 g 及びイオン交換水 2 0 0 g を 9 5 に加熱して、ホモジナイザーを用いて、パラフィンワックスを分散させた後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、離型剤分散液を得た。離型剤の体積中位粒径は 5 5 0 n m であった。

10

【 0 1 4 1 】

製造例 3 7

(荷電制御剤分散液の調製)

荷電制御剤 (オリエント化学工業株式会社製、サリチル酸系化合物、商品名 : 「 ボントロン E - 8 4 」) 5 0 g、ノニオン性界面活性剤 (花王株式会社製、商品名 : 「 エマルゲン 1 5 0 」) 5 g 及びイオン交換水 2 0 0 g を混合し、25 にてガラスビーズを使用し、サンドグライNDERを用いて 1 0 分間分散させて、荷電制御剤分散液を得た。荷電制御剤の体積中位粒径は 5 0 0 n m であった。

20

【 0 1 4 2 】

実施例 1 ~ 1 1、1 3、1 4 及び比較例 1 ~ 3

(コアシェル樹脂粒子の分散液及びトナーの製造)

表 8 に示す組合せのコア樹脂分散液 5 0 0 g、着色剤分散液 2 0 g、離型剤分散液 5 g、荷電制御剤分散液 4 g、及びカチオン性界面活性剤 (花王株式会社製、商品名 : 「 サニゾール B 5 0 」) 1 . 5 g を、丸型のステンレス製フラスコ中でホモジナイザーを用いて混合し、分散させた後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら 4 8 まで加熱した。更に 4 8 で 1 時間保持して、凝集粒子を形成した。このときの凝集粒子の体積中位平均粒径は 5 . 1 μ m であった。その後、表 8 に示すシェル樹脂分散液を 1 5 0 g (実施例 1 ~ 9、1 1、1 3 及び比較例 1 ~ 3)、3 0 0 g (実施例 1 0) 又は 9 5 g (実施例 1 4) 加え、攪拌して分散させることにより、カプセル化したコアシェル粒子である凝集粒子を得た。

30

コアシェル凝集粒子が形成された凝集粒子分散液に、アニオン性界面活性剤 (花王株式会社製、商品名 : 「 ペレックス S S - L 」) 3 g を添加した後、前記ステンレス製フラスコに還流管を装着し、攪拌を継続しながら、0 . 1 / 分の速度で 7 5 まで加熱し、2 時間保持して、凝集粒子を合一し、融合させた。その後、冷却し、融合粒子をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥させることにより着色樹脂微粒子粉末を得た。得られた着色樹脂微粒子粉末の体積中位粒径 (D_{50}) はいずれも 5 . 0 μ m であった。

40

着色樹脂微粒子 1 0 0 質量部に対し、外添剤 (疎水性シリカ、日本アエロジル株式会社製、商品名 : 「 アエロジル R - 9 7 2 」、個数平均粒子径 : 1 6 n m) 0 . 5 質量部を添加し、ヘンシェルミキサー (三井鉱山株式会社製) で 3 6 0 0 r / 分 (周速 3 1 . 7 m / s)、5 分間混合することにより、外添剤処理を行い、トナー粒子 (体積中位粒径 D_{50} = 5 . 0 μ m) からなるトナーを得た。

【 0 1 4 3 】

実施例 1 2

離型剤分散液を用いないこと以外は実施例 1 と同様の操作を行い、トナー粒子 (体積中位粒径 D_{50} = 5 . 0 μ m) からなるトナーを得た。また、その過程において得られた着色

50

樹脂微粒子粉末の体積中位粒径 (D_{50}) は $5.0 \mu\text{m}$ であった。

【0144】

[評価]

(低温定着性)

複写機「AR-505」(商品名、シャープ社製)の定着機を装置外での定着が可能なように改良した装置にトナーを実装し、シャープ(株)製の紙「Copy Bond SF-70NA (75 g/m^2)」上に、印刷面積： $2 \text{ cm} \times 12 \text{ cm}$ 、付着量： 0.5 mg/cm^2 のベタ印刷の未定着画像を得た。更に同じ紙に対し2度の未定着画像の印刷を行い、層厚 1.5 mg/cm^2 とした。総定着圧が 40 kgf になるように調整した定着機(定着速度 300 mm/sec)を用い、定着ローラーの温度を 90 から 240 へと 5 ずつ順次上昇させながら、最低定着温度に達するまで、各温度で未定着画像を定着させた。 500 g の荷重をかけた底面が $15 \text{ mm} \times 7.5 \text{ mm}$ の砂消しゴムで、定着機をとおして定着された画像を5往復擦り、擦る前後の光学反射密度を反射濃度計「RD-915」(商品名、マクベス社製)を用いて測定し、両者の比率(擦り後/擦り前)が最初に 80% を越える定着ローラーの温度を最低定着温度とした。最低定着温度が低いほど好ましい。結果を表8に示す。

10

【0145】

表8に示すとおり、総ての実施例(実施例1~14)は、低温定着性の評価結果が 140 未満であり、低温定着性に優れていた。

一方、比較例1は、低温定着性の評価結果が 145 であり、低温定着性に劣っていた。その理由は、シェル部のアルコール成分として炭素数2~6の脂肪族ジオールが用いられておらず、それに代えて、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのプロピレンオキサイド付加物及び2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物が用いられている。このため、シェル部の疎水性が高くなり、コア部との相溶性が高くなる結果、コアシェル構造が十分に維持されないためであると考えられる。

20

【0146】

(耐ホットオフセット性)

前記の低温定着性の評価の際に、ホットオフセットの発生を目視にて観察し、ホットオフセットが発生する温度を耐ホットオフセット性として確認した。このホットオフセットが発生する温度が高いほど好ましい。結果を表8に示す。

30

表8に示すとおり、総ての実施例(実施例1~14)は、耐ホットオフセット性の評価結果が 190 以上であり、耐ホットオフセット性に優れていた。

一方、比較例2は、耐ホットオフセット性の評価結果が 170 であり、耐ホットオフセット性に劣っていた。その理由は、比較例2のコア部は、構成単位としてスチレンを含む付加重合体からなるセグメント(A2)を有しないため、離型剤をコア部内で十分に分散させることができず、離型剤がトナーの表面に露出することによると考えられる。

【0147】

(耐熱保存性)

トナー 10 g を 50 ml 容のポリカップに入れて、 $55 \sim 60\% \text{ RH}$ の環境下で 24 時間保持した。その後、パウダーテスター(ホソカワミクロン社製)に、上から順に、篩いA(目開き $250 \mu\text{m}$)、篩いB(目開き $150 \mu\text{m}$)、篩いC(目開き $75 \mu\text{m}$)の3つの篩を重ね合わせて設置し、篩いA上にトナー 10 g を乗せて 60 秒間振動を与えた。下式から算出される値(α)が大きいほど流動性に優れ、耐熱保存性に優れる。

40

$$\alpha = 100 - (WA + WB \times 0.6 + WC \times 0.2) / 10 \times 100$$

ただし、上記式中、WA, WB及びWCは次のとおりである。

WA: 篩いA上に残存したトナー質量(g)

WB: 篩いB上に残存したトナー質量(g)

WC: 篩いC上に残存したトナー質量(g)

【0148】

50

表 8 に示すとおり、総ての実施例（実施例 1 ～ 14）は、 α 値が 50 以上であり、耐熱保存性に優れていた。

【 0 1 4 9 】

【 表 8 】

表8

	コア／シェル	樹脂の 混合比 (質量比)	離型剤	低温 定着性	耐ホットオフセット性 (オフセット発生温度)	耐熱 保存性
			離型剤／非 晶質樹脂 (A) 質量比	温度 (℃)	温度 (℃)	α
実施例1	A-1/B-1	100/30	0.02	120	200以上	98.5
実施例2	A-2/B-1	100/30	0.02	130	200	99.1
実施例3	A-3/B-1	100/30	0.02	135	200以上	86.4
実施例4	A-4/B-1	100/30	0.02	120	200以上	76.5
実施例5	A-5/B-1	100/30	0.02	115	190	73.2
実施例6	A-5/B-2	100/30	0.02	135	195	81.6
実施例7	A-1/B-3	100/30	0.02	120	190	76.2
実施例8	A-1/B-4	100/30	0.02	120	195	56.4
実施例9	A-1/B-5	100/30	0.02	120	200	61.9
実施例10	A-1/B-1	100/60	0.02	135	200以上	99.2
実施例11	A-1・C-1/B-1※1	100/30	0.02	115	200以上	52.3
実施例12	A-1/B-7	100/30	0	120	190	78.6
実施例13	A-8/B-1	100/30	0.02	135	200以上	97.9
実施例14	A-1/B-1	100/19	0.02	120	190	60.5
比較例1	A-2/B-6	100/30	0.02	145	190	56.3
比較例2	A-6/B-1	100/30	0.02	125	170	58.6
比較例3	A-7/B-1	100/30	0.02	140	170	55

※1) A-1とC-1の混合比A-1／C-1は、80／20(質量比)。

【 0 1 5 0 】

比較例 1 は、シェルの樹脂 B - 7 が原料アルコール成分として炭素数 2 ～ 6 の脂肪族ジオールを含んでいないため、低温定着性及び耐熱保存性に劣っている。

比較例 2 は、コアの樹脂 A - 6 がポリエステル樹脂であり、付加重合体からなるセグメントを含んでいないため、耐オフセット性及び耐熱保存性に劣っている。

比較例 3 は、低温定着性、耐オフセット性及び耐熱保存性に劣っている。その理由は、コアとシェルの両方の原料成分として炭素数 2 ～ 6 の脂肪族ジオールを含んでいるため、コアの樹脂とシェルの樹脂との相溶性が高くなり、コアシェル構造が十分に維持されないためであると考えられる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 5 1 】

本発明のトナーは、低温定着性及び耐熱保存性に優れるという特性を有するため、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等に用いられる電子写真用トナーとして好適に使用できる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

G 0 3 G 9/08 3 8 1