

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2024-171490

(P2024-171490A)

(43)公開日 令和6年12月12日(2024.12.12)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 G 9/08 (2006.01)	G 0 3 G 9/08 3 8 1	2 H 5 0 0
G 0 3 G 9/087(2006.01)	G 0 3 G 9/087 3 3 1	
	G 0 3 G 9/087 3 2 5	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全32頁)

(21)出願番号	特願2023-88524(P2023-88524)	(71)出願人	000000918
(22)出願日	令和5年5月30日(2023.5.30)		花王株式会社
			東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
		(74)代理人	110002620
			弁理士法人大谷特許事務所
		(72)発明者	山本 泰輝
			東京都中央区日本橋茅場町1-14-1
			0 花王株式会社内
		(72)発明者	平井 丈士
			東京都中央区日本橋茅場町1-14-1
			0 花王株式会社内
		(72)発明者	林 寛人
			東京都中央区日本橋茅場町1-14-1
			0 花王株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法

(57)【要約】

【課題】帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できる静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

【解決手段】非晶性樹脂及び結晶性樹脂を同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる工程及び融着させる工程を有する、静電荷像現像用トナーの製造方法であって、非晶性樹脂が、ポリエステル樹脂セグメント、及び炭素数9以上24以下の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位を含有する付加重合樹脂セグメントを含む非晶性ポリエステル系樹脂Aを含有し、結晶性樹脂が、炭素数9以上24以下の炭化水素基を有するモノアルコール由来の構成単位及び／又は炭素数9以上24以下の炭化水素基を有するモノカルボン酸由来の構成単位を含む結晶性ポリエステル樹脂Cを含有する、静電荷像現像用トナーの製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非晶性樹脂及び結晶性樹脂を同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる工程及び融着させる工程を有する、静電荷像現像用トナーの製造方法であって、

非晶性樹脂が、ポリエステル樹脂セグメント、及び炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位を含有する付加重合樹脂セグメントを含む非晶性ポリエステル系樹脂 A を含有し、

結晶性樹脂が、炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノアルコール由来の構成単位及び／又は炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノカルボン酸由来の構成単位を含む結晶性ポリエステル樹脂 C を含有する、

静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 2】

非晶性ポリエステル系樹脂 A が、ポリエステル樹脂セグメント、及び炭素数 15 以上 24 以下の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位を含有する付加重合樹脂セグメントを含む、請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 3】

結晶性ポリエステル樹脂 C が、エチレングリコール由来の構成単位を含む、請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 4】

非晶性ポリエステル系樹脂 A 中、炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位の含有量が 1 質量% 以上 10 質量% 以下である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 5】

結晶性ポリエステル樹脂 C 中、炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するアルコール由来の構成単位及び炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノカルボン酸由来の構成単位の含有量が合計で、0.2 モル% 以上 20 モル% 以下である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられる静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真の分野においては、電子写真システムの発展に伴い、高速化及び高画質化に対応した電子写真用トナーの開発が求められている。高速化に伴い、トナーが紙へと転写される時間も短くなることから、帯電性に優れるトナーが必要とされている。また、高画質化に対応するために、カブリの発生を抑制できるトナーが必要とされている。

【0003】

特許文献 1 には、凝集融着法等のケミカル法により製造するコアシェル構造を有するトナーにおいて、帯電性に優れ、画質が良好なトナーを得ることが可能なトナーの製造方法を提供することを目的として、下記工程 1 ～ 4 をこの順で含み、非晶性ポリエステル系樹脂 B がアルコール成分としてビスフェノール A のエチレンオキシド付加物を 50 モル% 以上含有する、静電荷像現像用トナーの製造方法が記載されている。工程 1：水系媒体中で結晶性ポリエステル樹脂 C 及び非晶性ポリエステル系樹脂 A を含有するポリエステル系樹脂粒子 X と着色剤粒子とを混合し凝集させて、凝集粒子 1 を得る工程、工程 2：工程 1 で得られた凝集粒子 1 に対して、非晶性ポリエステル系樹脂 B を含有する樹脂粒子 Y を凝集させて、凝集粒子 2 を得る工程、工程 3：結晶性ポリエステル樹脂 C の融点以下の温度で、凝集粒子 2 にナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物を添加する工程、工程 4：非晶性

10

20

30

40

50

ポリエステル系樹脂 B のガラス転移温度以上、かつ、結晶性ポリエステル樹脂 C の融点 - 10 °C 以上の温度で、凝集粒子 2 を融着させてトナー粒子を得る工程

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2021-182046 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らの検討により、特許文献 1 に記載された静電荷像現像用トナーの製造方法により得られたトナーには、帯電性及びカブリの発生抑制について、改善の余地があることがわかってきた。

本発明は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できる静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は、特定の炭素数の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位を含有する付加重合樹脂セグメントを含む非晶性ポリエステル系樹脂 A を含有する非晶性樹脂と、特定の炭素数の炭化水素基を有するモノアルコール由来の構成単位及び／又は特定の炭素数の炭化水素基を有するモノカルボン酸由来の構成単位を含む結晶性ポリエステル樹脂 C を含有する結晶性樹脂とを、同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる工程及び融着させる工程を含む方法により製造された静電荷像現像用トナーが、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できることを見出した。

本発明は、以下の〔1〕に関する。

〔1〕非晶性樹脂及び結晶性樹脂を同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる工程及び融着させる工程を有する、静電荷像現像用トナーの製造方法であって、

非晶性樹脂が、ポリエステル樹脂セグメント、及び炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位を含有する付加重合樹脂セグメントを含む非晶性ポリエステル系樹脂 A を含有し、

結晶性樹脂が、炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノアルコール由来の構成単位及び／又は炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノカルボン酸由来の構成単位を含む結晶性ポリエステル樹脂 C を含有する、

静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できる静電荷像現像用トナーの製造方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0008】

〔静電荷像現像用トナーの製造方法〕

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、以下の非晶性樹脂及び結晶性樹脂を同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる工程及び融着させる工程を有する。

非晶性樹脂が、ポリエステル樹脂セグメント、及び炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位を含有する付加重合樹脂セグメントを含む非晶性ポリエステル系樹脂 A を含有する。そして、結晶性樹脂が、炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノアルコール由来の構成単位及び／又は炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノカルボン酸由来の構成単位を含む結晶性ポリエステル樹脂 C を含有する。

。

10

20

30

40

50

以上の製造方法により、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーが得られる。

なお、以下、「静電荷像現像用トナー」を単に「トナー」、「静電荷像現像用トナーの製造方法」を単に「製造方法」、「ポリエステル樹脂セグメント、及び炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位を含有する付加重合樹脂セグメントを含む非晶性ポリエステル系樹脂 A」を単に「樹脂 A」、「炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノアルコール由来の構成単位及び／又は炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノカルボン酸由来の構成単位を含む結晶性ポリエステル樹脂 C」を単に「樹脂 C」、と称することもある。

【0009】

本発明の製造方法により、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーが得られる詳細なメカニズムは定かではないが、次のように考えられる。

トナー中に結晶性ポリエステル樹脂を含有させることにより、トナーの低温定着性を高めることができる。しかし、疎水性の比較的高い結晶性ポリエステル樹脂は、トナー表面に露出しやすく、また、非晶性樹脂を含むトナー中で分散しにくい。そのため、結晶性ポリエステル樹脂を用いることは、トナーの帯電性低下及びカブリ発生の要因にもなり得る。

本発明の製造方法は、非晶性樹脂及び結晶性樹脂を同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる工程及び融着させる工程を有し、非晶性樹脂が含有する非晶性ポリエステル系樹脂 A と、結晶性樹脂が含有する結晶性ポリエステル樹脂 C とが、互いに特定の炭素数の長鎖炭化水素基を有することで、水系媒体中ではこれらの炭化水素基が疎水性部位として樹脂粒子及びトナー粒子の粒子内部を向き、当該炭化水素基を介して非晶性樹脂及び結晶性樹脂間で疎水性相互作用が強く働く。そのため、非晶性ポリエステル系樹脂 A と結晶性ポリエステル樹脂 C との親和性が高まり、トナー粒子中に疎水性の高い結晶性樹脂を均一に分散させることができるとともに、結晶性ポリエステル樹脂 C のトナー表面への露出が抑制される。その結果、トナーの帯電性が向上し、カブリの発生を抑制できるトナーが得られると考えられる。

なお、本発明の効果に関する上記のメカニズムは推定であり、これに限定されるものではない。

【0010】

本明細書における各種用語の定義等を以下に示す。

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

樹脂が結晶性であるか非晶性であるかについては、結晶性指数により判定される。結晶性指数は、後述する実施例に記載の測定方法における、樹脂の軟化点と吸熱の最大ピーク温度との比（軟化点（℃）／吸熱の最大ピーク温度（℃））で定義される。結晶性樹脂とは、結晶性指数が 0.6 以上 1.4 以下のものである。非晶性樹脂とは、吸熱ピークが観測されないか、観測される場合は、結晶性指数が 0.6 未満又は 1.4 超のものである。結晶性指数は、原料モノマーの種類及びその比率、並びに反応温度、反応時間、冷却速度等の製造条件により適宜調整することができる。

炭化水素基に関して、「（イソ）」を括弧とする記載は、これらの接頭辞が存在する場合としない場合の双方を意味し、これらの接頭辞が存在しない場合には、ノルマルを示す。

「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる少なくとも 1 種を意味する。

「スチレン系化合物」とは、無置換又は置換スチレンを意味する。

【0011】

本発明の一実施態様に係るトナーの製造方法は、樹脂 A を含有する非晶性樹脂及び樹脂 C を含有する結晶性樹脂を同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子を、水系媒体中で凝集

10

20

30

40

50

させる工程及び融着させる工程を含む。樹脂粒子は、例えば、後述するように非晶性樹脂及び／又は結晶性樹脂を用いた転相乳化法により得ることができる。

以下、当該実施態様を例にとり、本発明について説明する。

【0012】

<樹脂粒子を凝集させる工程>

樹脂粒子を凝集させる工程では、水系媒体中で、樹脂Aを含有する非晶性樹脂及び樹脂Cを含有する結晶性樹脂を同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子を凝集させて、凝集粒子1を得る。ここで、樹脂粒子に加えて、着色剤及び離型剤の少なくとも一方を更に凝集させることが好ましく、樹脂粒子を含む樹脂粒子分散液と、着色剤を含む着色剤粒子分散液及び／又は離型剤を含む離型剤粒子分散液とを混合して、これらの粒子を凝集させることがより好ましい。

10

【0013】

本発明において、水系媒体とは、水を主成分とする媒体であり、水系媒体中の水の含有量は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上であり、そして、100質量%以下である。水としては、脱イオン水、イオン交換水、又は蒸留水が好ましい。

水と共に水系媒体を構成し得る水以外の成分としては、炭素数1以上5以下のアルキルアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等の炭素数3以上5以下のジアルキルケトン；テトラヒドロフラン等の環状エーテル等の水に溶解する有機溶媒が用いられる。

20

【0014】

<非晶性樹脂>

非晶性樹脂は、ポリエステル樹脂セグメント、及び炭素数9以上24以下の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位を含有する付加重合樹脂セグメントを含む非晶性ポリエステル系樹脂Aを含有する。

【0015】

〔非晶性ポリエステル系樹脂A〕

非晶性ポリエステル系樹脂Aは、ポリエステル樹脂セグメント、及び炭素数9以上24以下の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位を含有する付加重合樹脂セグメントが結合した複合樹脂であることが好ましく、ポリエステル樹脂セグメントの原料モノマー及び付加重合樹脂セグメントの原料モノマーのいずれとも反応し得る両反応性モノマーを介して化学的に結合した樹脂であることがより好ましい。

30

【0016】

ポリエステル樹脂セグメントは、アルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合して得られる。

【0017】

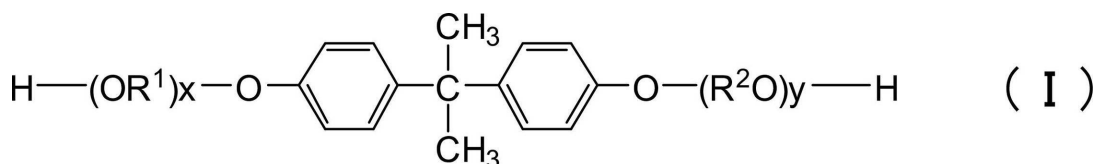
アルコール成分としては、例えば、芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物、脂肪族ジオール、脂環式ジオール、3価以上の多価アルコールが挙げられる。これらの中でも、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物が好ましい。

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

40

【0018】

〔化1〕



(式中、OR¹及びR²Oはオキシアルキレン基であり、R¹及びR²はそれぞれ独立にエチレン基又はプロピレン基であり、x及びyはアルキレンオキシドの平均付加モル数を

50

示し、それぞれ正の数であり、 x と y の和の値は、1以上、好ましくは1.5以上であり、16以下、好ましくは8以下、より好ましくは4以下である）で表される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シド付加物である。

【0019】

式(I)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物としては、例えば、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物等が挙げられる。これらの中でも、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物を含有することが好ましい。

アルコール成分中、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物の含有量は、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、更に好ましくは100モル%である。

10

【0020】

脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオールが挙げられる。

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

20

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

これらのアルコール成分は、1種又は2種以上を用いてもよい。

【0021】

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

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

30

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

芳香族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは45モル%以上、より好ましくは50モル%以上、更に好ましくは55モル%以上であり、そして、好ましくは90モル%以下、より好ましくは80モル%以下、更に好ましくは65モル%以下である。

【0022】

脂肪族ジカルボン酸の炭素数は、好ましくは2以上、より好ましくは3以上であり、そして、好ましくは30以下、より好ましくは20以下である。

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、アゼライン酸、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基で置換されたコハク酸が挙げられる。炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基で置換されたコハク酸としては、例えば、ドデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸が挙げられる。これらの中でも、フマル酸、セバシン酸が好ましい。

40

脂肪族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは25モル%以上であり、そして、好ましくは45モル%以下、より好ましくは40モル%以下、更に好ましくは35モル%以下である。

脂環式ジカルボン酸としては、例えば、シクロヘキサンジカルボン酸が挙げられる。

【0023】

50

3価以上の多価カルボン酸としては、好ましくは3価のカルボン酸であり、例えばトリメリット酸又はその無水物が挙げられる。

3価以上の多価カルボン酸を含む場合、3価以上の多価カルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは3モル%以上、より好ましくは6モル%以上、更に好ましくは9モル%以上であり、そして、好ましくは25モル%以下、より好ましくは20モル%以下、更に好ましくは15モル%以下である。

これらのカルボン酸成分は、1種又は2種以上を用いてもよい。

【0024】

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

10

【0025】

付加重合樹脂セグメントは、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、炭素数9以上24以下の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位を含有する付加重合樹脂セグメントである。付加重合樹脂セグメントは、好ましくは、スチレン系化合物由来の構成単位を更に含有する。

【0026】

帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、炭化水素基を有するビニルモノマーの炭化水素基の炭素数は、好ましくは10以上、より好ましくは13以上、更に好ましくは15以上であり、そして、好ましくは23以下、より好ましくは21以下である。

20

【0027】

炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基が挙げられ、好ましくはアルキル基及びアルケニル基、より好ましくはアルキル基である。炭化水素基は、分岐であっても直鎖であってもよい。

炭化水素基を有する付加重合樹脂セグメントの原料ビニルモノマーとしては、例えば、炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルや、炭化水素基を有するオレフィン類等が挙げられる。この中でも、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルの場合、炭化水素基はエステルのアルコール側残基である。

30

【0028】

炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸(イソ)デシル、(メタ)アクリル酸(イソ)ドデシル(以下、(メタ)アクリル酸(イソ)ラウリルともいう)、(メタ)アクリル酸(イソ)パルミチル、(メタ)アクリル酸(イソ)ステアリル、(メタ)アクリル酸(イソ)ベヘニル等が挙げられ、好ましくは(メタ)アクリル酸(イソ)ラウリル、(メタ)アクリル酸(イソ)ステアリル、(メタ)アクリル酸(イソ)ベヘニル、より好ましくは(メタ)アクリル酸(イソ)ステアリル、(メタ)アクリル酸(イソ)ベヘニルである。

【0029】

樹脂A中の炭素数9以上24以下の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位の含有量は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは3質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは6質量%以下である。

40

付加重合樹脂セグメントの中の炭素数9以上24以下の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位の含有量は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは35質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下である。

【0030】

50

スチレン系化合物としては、置換又は無置換のスチレンが挙げられる。置換基としては、例えば、炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数 1 以上 5 以下のアルコキシ基、スルホン酸基又はその塩等が挙げられる。具体的には、スチレン、メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、tert-ブチルスチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、スチレンスルホン酸又はその塩等のスチレン類が挙げられ、好ましくはスチレンを含み、より好ましくはスチレンである。

付加重合樹脂セグメント中、スチレン系化合物由来の構成単位の含有量は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは 50 質量%以上、より好ましくは 55 質量%以上、更に好ましくは 60 質量%以上であり、そして、好ましくは 95 質量%以下、より好ましくは 90 質量%以下、更に好ましくは 85 質量%以下である。

10

上記以外に付加重合樹脂セグメントに使用しうる原料ビニルモノマーとしては、エチレン、プロピレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等の共役ジエン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；（メタ）アクリル酸メチル等の炭素数 1 以上 8 以下の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル等の（メタ）アクリル酸アミノアルキルエステル類；メチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ビニリデンクロリド等のビニリデンハロゲン化物；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類等が挙げられる。

20

【0031】

付加重合樹脂セグメントの原料ビニルモノマーは、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するビニルモノマーとスチレン系化合物との併用が好ましく、炭素数 10 以上 24 以下のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸のアルキルエステルとスチレンとの併用がより好ましく、中でも、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、又は（メタ）アクリル酸ベヘニルとスチレンとの併用が更に好ましく、（メタ）アクリル酸ステアリル又は（メタ）アクリル酸ベヘニルとスチレンとの併用が更に好ましい。

炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するビニルモノマーと、スチレン系化合物とを併用する場合、付加重合樹脂セグメント中の炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位と、スチレン系化合物由来の構成単位との質量比〔炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位／スチレン系化合物由来の構成単位〕は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは 5／95 以上、より好ましくは 10／90 以上、更に好ましくは 15／85 以上であり、そして、好ましくは 50／50 以下、より好ましくは 45／55 以下、更に好ましくは 40／60 以下である。

30

【0032】

付加重合樹脂セグメント中の炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位及びスチレン系化合物由来の構成単位の総含有量は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは 90 質量%以上、より好ましくは 95 質量%以上、更に好ましくは 99 質量%以上、更に好ましくは 100 質量%である。

40

【0033】

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

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

カルボキシ基を有する付加重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル

50

酸、フマル酸、マレイン酸が挙げられる。これらの中でも、重縮合反応と付加重合反応の双方の反応性の観点から、アクリル酸、メタクリル酸が好ましく、アクリル酸がより好ましい。

両反応性モノマー由来の構成単位の量は、樹脂 A のポリエステル樹脂セグメントのアルコール成分由来の構成単位 100 モル部に対して、好ましくは 1 モル部以上、より好ましくは 5 モル部以上、更に好ましくは 8 モル部以上であり、そして、好ましくは 30 モル部以下、より好ましくは 25 モル部以下、更に好ましくは 20 モル部以下である。

【0034】

樹脂 A 中のポリエステル樹脂セグメントの含有量は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントの合計量に対して、好ましくは 60 質量%以上、より好ましくは 65 質量%以上、更に好ましくは 70 質量%以上であり、そして、好ましくは 95 質量%以下、より好ましくは 90 質量%以下、更に好ましくは 85 質量%以下である。なお、両反応性モノマー由来の構成単位は、ポリエステル樹脂セグメントとする。

10

【0035】

樹脂 A 中の付加重合樹脂セグメントの含有量は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントの合計量に対して、好ましくは 5 質量%以上、より好ましくは 10 質量%以上、更に好ましくは 15 質量%以上であり、そして、好ましくは 40 質量%以下、より好ましくは 35 質量%以下、更に好ましくは 30 質量%以下である。

【0036】

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

20

【0037】

樹脂 A 中の、ポリエステル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントの総量は、好ましくは 80 質量%以上、より好ましくは 90 質量%以上、更に好ましくは 95 質量%以上であり、そして、100 質量%以下、好ましくは 100 質量%である。

【0038】

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

30

【0039】

(非晶性ポリエステル系樹脂 A の製造)

樹脂 A は、例えば、アルコール成分及びカルボン酸成分を重縮合させる工程 A と、付加重合樹脂セグメントの原料モノマー及び両反応性モノマーを付加重合させる工程 B とを含む方法により製造してもよい。

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

40

工程 A において、カルボン酸成分の一部を重縮合反応に供し、次いで工程 B を実施した後に、カルボン酸成分の残部を重合系に添加し、重縮合反応を更に進めてもよい。

【0040】

工程 A では、必要に応じて、エステル化触媒及びエステル化助触媒を用いて重縮合してもよい。

また、重縮合にフマル酸等の不飽和結合を有するモノマーを使用する際には、必要に応じて、重合禁止剤を用いてもよい。

エステル化触媒としては、例えば、酸化ジブチル錫、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)等の錫化合物、チタニウムジイソプロポキシビス(トリエタノールアミネート)等のチタン化合物が挙げられる。エステル化触媒と共に用い得るエステル化助触媒としては、

50

例えば、没食子酸（3，4，5－トリヒドロキシ安息香酸）が挙げられる。

エステル化触媒を用いる場合、エステル化触媒の使用量は、樹脂A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の総量100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上10質量部以下である。

エステル化助触媒を用いる場合、エステル化助触媒の使用量は、アルコール成分、及びカルボン酸成分の総量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上1質量部以下である。

また、重合禁止剤としては、例えば、4-tert-ブチルカテコール等のラジカル重合禁止剤が挙げられる。

重合禁止剤を用いる場合、重合禁止剤の使用量はアルコール成分、及びカルボン酸成分の総量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上1質量部以下である。

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

【0041】

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

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

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

【0042】

（非晶性ポリエステル系樹脂Aの物性）

樹脂Aの軟化点は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは70℃以上、より好ましくは80℃以上、更に好ましくは90℃以上であり、そして、好ましくは130℃以下、より好ましくは120℃以下である。

樹脂Aのガラス転移温度は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは30℃以上、より好ましくは40℃以上、更に好ましくは45℃以上であり、そして、好ましくは80℃以下、より好ましくは70℃以下、更に好ましくは60℃以下である。

【0043】

樹脂Aの酸価は、好ましくは5mg KOH/g以上、より好ましくは10mg KOH/g以上、更に好ましくは15mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは40mg KOH/g以下、より好ましくは30mg KOH/g以下、更に好ましくは25mg KOH/g以下である。

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

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

【0044】

非晶性樹脂は、樹脂Aを好ましくは80質量%以上含む。非晶性樹脂中の樹脂Aの含有量は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、より好ましくは82質量%以上、更に好ましくは84質量%以上、更に好ましくは86質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、95質量%以下であってもよい。

【0045】

（非晶性ポリエステル系樹脂B）

非晶性樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、樹脂A以外の非晶性樹脂を含んでも

よい。このような非晶性樹脂としては、例えば、炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位を含有する付加重合樹脂セグメントを含まない非晶性ポリエステル系樹脂、ポリエステル樹脂、変性されたポリエステル系樹脂が挙げられる。変性されたポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂のウレタン変性物、ポリエステル樹脂のエポキシ変性物が挙げられる。これらの中でも、好ましくはポリエステル樹脂である。

【0046】

<結晶性樹脂>

結晶性樹脂は、トナーの結着樹脂として用いられ、結晶性ポリエステル樹脂 C を含有する。結晶性ポリエステル樹脂 C は、アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物であり、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノアルコール由来の構成単位及び／又は炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノカルボン酸由来の構成単位を、ポリエステルの分子鎖末端に含む。即ち、結晶性ポリエステル樹脂 C の原料モノマーが、炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノアルコール及び／又は炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノカルボン酸を含有する。

10

【0047】

〔結晶性ポリエステル樹脂 C〕

アルコール成分は、好ましくは α , ω - 脂肪族ジオールを含む。

α , ω - 脂肪族ジオールの炭素数は、好ましくは 2 以上であり、そして、好ましくは 16 以下、より好ましくは 10 以下、更に好ましくは 6 以下である。

20

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

【0048】

アルコール成分が炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノアルコールを含まない場合には、 α , ω - 脂肪族ジオールの量は、アルコール成分中、好ましくは 80 モル%以上、より好ましくは 85 モル%以上、更に好ましくは 90 モル%以上、更に好ましくは 95 モル%以上であり、そして、100 モル%以下であり、好ましくは 100 モル%である。

30

【0049】

アルコール成分が炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノアルコールを含む場合には、 α , ω - 脂肪族ジオールの量は、アルコール成分中、好ましくは 75 モル%以上、より好ましくは 80 モル%以上、更に好ましくは 84 モル%以上、更に好ましくは 86 モル%以上であり、そして、好ましくは 99.5 モル%以下、より好ましくは 98 モル%以下、更に好ましくは 96 モル%以下である。

40

【0050】

アルコール成分は、 α , ω - 脂肪族ジオール及び炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノアルコールとは異なる他のアルコール成分を含有していてもよい。他のアルコール成分としては、例えば、1, 2-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の α , ω - 脂肪族ジオール以外の脂肪族ジオール；ビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物等の芳香族ジオール；グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等の 3 価以上のアルコール等が挙げられる。これらのアルコール成分は、1 種又は 2 種以上を用いてもよい。

【0051】

カルボン酸成分は、好ましくは α , ω - 脂肪族ジカルボン酸を含む。

50

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

α , ω - 脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、フマル酸、セバシン酸、1, 12-ドデカン二酸、テトラデカン二酸が挙げられる。これらの中でも、1, 12-ドデカン二酸が好ましい。これらのカルボン酸成分は、1 種又は 2 種以上を用いてもよい。

【0052】

カルボン酸成分が炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノカルボン酸を含まない場合には、 α , ω - 脂肪族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは 80 モル%以上、より好ましくは 85 モル%以上、更に好ましくは 90 モル%以上、更に好ましくは 95 モル%以上であり、そして、100 モル%以下であり、好ましくは 100 モル%である。

10

【0053】

カルボン酸成分が炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノカルボン酸を含む場合には、 α , ω - 脂肪族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは 75 モル%以上、より好ましくは 80 モル%以上、更に好ましくは 84 モル%以上、更に好ましくは 86 モル%以上であり、そして、好ましくは 99.5 モル%以下、より好ましくは 98 モル%以下、更に好ましくは 96 モル%以下である。

【0054】

カルボン酸成分は、 α , ω - 脂肪族ジカルボン酸及び炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノカルボン酸とは異なる他のカルボン酸成分を含有していてもよい。他のカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；3 価以上の多価カルボン酸が挙げられる。これらのカルボン酸成分は、1 種又は 2 種以上を用いてもよい。

20

【0055】

モノアルコールが有する炭化水素基の炭素数は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、9 以上であり、好ましくは 10 以上、より好ましくは 13 以上、更に好ましくは 15 以上であり、そして、24 以下であり、好ましくは 23 以下、より好ましくは 21 以下である。

炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基が挙げられ、好ましくはアルキル基及びアルケニル基、より好ましくはアルキル基である。炭化水素基は、分岐であっても直鎖であってもよい。

30

炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノアルコールとしては、デカノール、ラウリルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、リグノセリルアルコール等の脂肪族アルコールが挙げられる。これらの中でも、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールが好ましく、ステアリルアルコールがより好ましい。これらのモノアルコールは、1 種又は 2 種以上を用いてもよい。

【0056】

モノカルボン酸が有する炭化水素基の炭素数は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、9 以上であり、好ましくは 10 以上、より好ましくは 13 以上、更に好ましくは 15 以上であり、そして、24 以下であり、好ましくは 23 以下、より好ましくは 21 以下である。

40

炭化水素基としては、アルキル基、アルキニル基、アルケニル基等の脂肪族炭化水素基が挙げられ、好ましくはアルキル基及びアルケニル基、より好ましくはアルキル基である。炭化水素基は、分岐であっても直鎖であってもよい。

炭素数 9 以上 24 以下の炭化水素基を有するモノカルボン酸としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸等が挙げられる。これらの中でも、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくはラウリン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、より好ましくはステアリン酸、ベヘン酸である。これらのモノカルボン酸は、1 種又は 2 種以上

50

を用いてもよい。

【0057】

アルコール成分が炭素数9以上24以下の炭化水素基を有するモノアルコールを含有する場合、当該モノアルコールの含有量は、アルコール成分中、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは0.5モル%以上、より好ましくは2モル%以上、更に好ましくは4モル%以上であり、そして、好ましくは20モル%以下、より好ましくは16モル%以下、更に好ましくは14モル%以下である。

カルボン酸成分が炭素数9以上24以下の炭化水素基を有するモノカルボン酸を含有する場合には、当該モノカルボン酸の含有量は、カルボン酸成分中、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは0.5モル%以上、より好ましくは2モル%以上、更に好ましくは4モル%以上であり、そして、好ましくは20モル%以下、より好ましくは16モル%以下、更に好ましくは14モル%以下である。

炭素数9以上24以下の炭化水素基を有するモノアルコールと炭素数9以上24以下の炭化水素基を有するモノカルボン酸の合計含有量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量中、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは0.2モル%以上、より好ましくは0.5モル%以上、更に好ましくは1モル%以上、更に好ましくは3モル%以上であり、そして、好ましくは20モル%以下、より好ましくは10モル%以下、更に好ましくは7モル%以下である。

【0058】

結晶性ポリエステル樹脂Cの原料モノマーは、炭素数9以上24以下の炭化水素基を有するモノアルコールを含有するか、又は、炭素数9以上24以下の炭化水素基を有するモノカルボン酸を含有することが好ましい。

【0059】

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

【0060】

(結晶性ポリエステル樹脂Cの物性)

樹脂Cの軟化点は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは65℃以上、より好ましくは70℃以上、更に好ましくは75℃以上であり、そして、好ましくは100℃以下、より好ましくは95℃以下、更に好ましくは90℃以下である。

樹脂Cの融点は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは65℃以上、より好ましくは70℃以上、更に好ましくは75℃以上であり、そして、好ましくは100℃以下、より好ましくは95℃以下、更に好ましくは90℃以下である。

【0061】

樹脂Cの酸価は、好ましくは1mg KOH/g以上、より好ましくは3mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは20mg KOH/g以下、より好ましくは15mg KOH/g以下、更に好ましくは10mg KOH/g以下である。

【0062】

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

【0063】

樹脂Cは、例えば、アルコール成分及びカルボン酸成分の重縮合により得られる。重縮合の条件は、例えば、前述の樹脂Aにおける重縮合で示した条件を適用することができる。

10

20

30

40

50

【0064】

結晶性樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂Cを好ましくは90質量%以上含む。結晶性樹脂中の樹脂Cの含有量は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、より好ましくは95質量%以上、更に好ましくは97質量%以上であり、そして、好ましくは100質量%以下、より好ましくは100質量%である。

【0065】

樹脂粒子中の非晶性樹脂及び結晶性樹脂の合計含有量は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上であり、そして、好ましくは100質量%以下、より好ましくは100質量%である。

【0066】

トナー粒子中の樹脂Aに対する樹脂Cの質量比〔樹脂C／樹脂A〕は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは3／97以上、より好ましくは5／95以上、更に好ましくは7／93以上であり、そして、好ましくは45／55以下、より好ましくは40／60以下、更に好ましくは35／65以下である。

【0067】

トナー粒子中の非晶性樹脂の含有量は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは45質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは55質量%以上であり、そして、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは85質量%以下である。

トナー粒子中の結晶性樹脂の含有量は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下である。

トナー粒子中の非晶性樹脂と結晶性樹脂の含有量の合計は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは60質量%以上、より好ましくは65質量%以上、更に好ましくは70質量%以上であり、そして、好ましくは99質量%以下、より好ましくは95質量%以下である。

【0068】

〔樹脂粒子の製造方法〕

非晶性樹脂の樹脂粒子及び結晶性樹脂の樹脂粒子は、非晶性樹脂及び結晶性樹脂を同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子の水系分散液として製造してもよい。水系分散液には、水系媒体を用いることができる。

【0069】

分散は、公知の方法を用いて行うことができるが、転相乳化法により分散することが好ましい。転相乳化法としては、例えば、樹脂の有機溶媒溶液又は溶融した樹脂に水系媒体を添加して転相乳化する方法が挙げられる。樹脂の有機溶媒溶液に水系媒体を添加して転相乳化する方法が好ましい。

転相乳化に用いる有機溶媒としては、樹脂を溶解し、水溶性であれば特に限定されないが、例えば、メチルエチルケトンが挙げられる。

有機溶媒溶液には、中和剤を添加してもよい。中和剤としては、例えば、塩基性物質が挙げられる。塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；アンモニア、トリメチルアミン、ジエタノールアミン等の含窒素塩基性物質が挙げられる。これらの中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物が好ましい。

樹脂粒子に含まれる樹脂の中和度は、好ましくは40モル%以上、より好ましくは45モル%以上、更に好ましくは50モル%以上であり、そして、好ましくは100モル%以下、より好ましくは80モル%以下、更に好ましくは70モル%以下である。

なお、樹脂粒子に含まれる樹脂の中和度は、下記式によって求めることができる。

中和度（モル%）＝〔{中和剤の添加質量（g）／中和剤の当量}／〔{樹脂粒子を構

10

20

30

40

50

成する樹脂の加重平均酸価 (mg KOH / g) × 樹脂粒子を構成する樹脂の質量 (g) }
/ (56 × 1000)] } × 100
【0070】

有機溶媒溶液又は溶融した樹脂を攪拌しながら、水系媒体を徐々に添加して転相させる。

水系媒体を添加する際の有機溶媒溶液の温度は、樹脂粒子の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは樹脂 A のガラス転移温度以上、より好ましくは 60℃ 以上、更に好ましくは 70℃ 以上であり、そして、好ましくは 100℃ 以下、より好ましくは 90℃ 以下、更に好ましくは 80℃ 以下である。

【0071】

転相乳化の後に、必要に応じて、得られた分散液から蒸留等により有機溶媒を除去してもよい。また、濾過等によって樹脂粒子を単離してもよい。この場合、有機溶媒の残存量は、分散液中、好ましくは 1 質量% 以下、より好ましくは 0.5 質量% 以下、更に好ましくは実質的に 0 質量% である。

【0072】

分散液中の樹脂粒子の体積中位粒径 D_{50} は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは 0.05 μm 以上、より好ましくは 0.08 μm 以上であり、そして、好ましくは 1 μm 以下、より好ましくは 0.6 μm 以下、更に好ましくは 0.3 μm 以下である。

分散液中の樹脂粒子の CV 値は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点から、好ましくは 10% 以上、より好ましくは 15% 以上であり、そして、好ましくは 40% 以下、より好ましくは 35% 以下である。

分散液中の樹脂粒子の体積中位粒径 D_{50} 及び CV 値は、実施例に記載の方法により測定される。

【0073】

樹脂粒子の水系分散液の固形分濃度は、トナーの生産性を向上させる観点、及び樹脂粒子の水系分散液の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは 5 質量% 以上、より好ましくは 10 質量% 以上、更に好ましくは 15 質量% 以上であり、そして、好ましくは 40 質量% 以下、より好ましくは 35 質量% 以下である。

なお、固形分は不揮発性成分の総量である。

【0074】

〔着色剤〕

着色剤は、着色剤粒子として、樹脂粒子と混合し、凝集させることで、凝集粒子 1 に含有させることが好ましい。

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

着色剤としては、例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウン FG、プリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーン B、ローダミン B ベース、ソルベントレッド 49、ソルベントレッド 146、ソルベントブルー 35、キナクリドン、カーミン 6 B、ジスアゾイエロー、ピグメントレッド 269 等が挙げられる。トナーは、黒トナー、黒以外のカラートナーのいずれであってもよい。

【0075】

〔着色剤粒子分散液〕

着色剤粒子は、着色剤粒子の分散液として、着色剤と水系媒体とを、ホモジナイザー、超音波分散機等の分散機を用いて分散して得ることが好ましい。当該分散は、着色剤の分散安定性を向上させる観点から、界面活性剤又は付加重合体（以下、着色剤の分散に使用する付加重合体を、「付加重合体 E」ともいう）の存在下で行うことが好ましい。

当該界面活性剤としては、例えば、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤が挙げられる。

付加重合体 E は芳香族基を有する付加重合性モノマー a に由来する構成単位を有するこ

10

20

30

40

50

とが好ましく、更に、イオン性基を有する付加重合性モノマーb、ポリアルキレンオキシド基を有する付加重合性モノマーc、及びマクロモノマーdからなる群から選ばれる少なくとも1種を更に含有することが好ましい。付加重合体Eを用いた着色剤粒子分散液については、特開2021-026129号公報が参照される。

【0076】

着色剤粒子分散液中の着色剤の含有量は、印刷物の画像濃度の観点から、好ましくは2質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

着色剤粒子分散液の固形分濃度は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。

【0077】

着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} は、トナー粒子中での着色剤の分散性向上の観点から、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.08\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $0.4\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.25\mu\text{m}$ 以下である。

着色剤粒子のCV値は、トナー粒子中での着色剤の分散性向上の観点から、好ましくは10%以上、より好ましくは15%以上であり、そして、好ましくは40%以下、より好ましくは35%以下、更に好ましくは30%以下である。

着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値は、実施例の方法によって測定される。

【0078】

トナー粒子中の着色剤の含有量は、印刷物の画像濃度の観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは3質量%であり、そして、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは8質量%以下である。

【0079】

〔離型剤〕

離型剤は、離型剤粒子として、樹脂粒子と混合し、凝集させることで、凝集粒子1に含有させることが好ましい。

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

【0080】

離型剤の融点は、好ましくは 60°C 以上、より好ましくは 70°C 以上であり、そして、好ましくは 160°C 以下、より好ましくは 140°C 以下、更に好ましくは 120°C 以下である。

離型剤の含有量は、トナー粒子中、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは5質量%以上であり、そして、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。

【0081】

（離型剤粒子分散液）

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

離型剤を分散する樹脂粒子を構成する樹脂は、好ましくはポリエステル系樹脂であり、ポリエステル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントを有する複合樹脂Dを用いることがより好ましい。離型剤粒子分散液及び複合樹脂Dについては、特開2021-182045号公報が参照される。また、前述の非晶性ポリエステル系樹脂Aを用いてもよい。

【0082】

離型剤粒子の体積中位粒径 D_{50} は、凝集により均一な凝集粒子1を得る観点から、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.8\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.6\mu\text{m}$ 以下である。

離型剤粒子のCV値は、好ましくは10%以上、より好ましくは15%以上であり、そして、好ましくは40%以下、より好ましくは35%以下、更に好ましくは30%以下である。

離型剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値は、実施例に記載の方法により測定される。

【0083】

凝集粒子1は、その他、荷電制御剤、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、クリーニング性向上剤等の添加剤を含んでもよい。

【0084】

〔界面活性剤〕

樹脂粒子を凝集させる工程では、各粒子の分散液を混合し、混合分散液を調製する際、樹脂粒子、離型剤粒子、着色剤粒子等の分散安定性を向上させる観点から、界面活性剤の存在下で行ってもよい。界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンアルケニルエーテル類等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤を使用する場合、その総使用量は、非晶性樹脂及び結晶性樹脂の合計100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.3質量部以上であり、そして、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、更に好ましくは3質量部以下である。

【0085】

〔凝集剤〕

樹脂粒子を凝集させる工程では、凝集を効率的に行う観点から、凝集剤を添加することが好ましい。

凝集剤としては、例えば、第四級塩等のカチオン性界面活性剤、ポリエチレンイミン等の有機系凝集剤、無機系凝集剤が挙げられる。無機系凝集剤としては、例えば、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等の無機金属塩；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の無機アンモニウム塩；2価以上の金属錯体が挙げられる。

凝集性を向上させ均一な凝集粒子1を得る観点から、1価以上5価以下の無機系凝集剤が好ましく、1価以上2価以下の無機金属塩、無機アンモニウム塩がより好ましく、無機アンモニウム塩が更に好ましく、硫酸アンモニウムが更に好ましい。

【0086】

凝集剤を用いて、例えば、 0°C 以上 40°C 以下の樹脂粒子、離型剤粒子、及び着色剤粒子を含む混合分散液に、非晶性樹脂及び結晶性樹脂の合計100質量部に対して、5質量部以上50質量部以下の凝集剤を添加し、樹脂粒子、離型剤粒子、及び着色剤粒子を水系媒体中で凝集させて、凝集粒子1を得る。更に、凝集を促進させる観点から、凝集剤を添加した後に分散液の温度を上げることが好ましい。

【0087】

凝集を停止させる方法としては、分散液を冷却する方法、凝集停止剤を添加する方法、

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

【0088】

〔凝集停止剤〕

凝集停止剤としては、界面活性剤が好ましく、アニオン性界面活性剤がより好ましい。アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、アリールスルホン酸塩、アリールスルホン酸ホルマリン縮合物等が挙げられ、好ましくはアリールスルホン酸ホルマリン縮合物のアルカリ金属塩、より好ましくはナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩である。これらは、1種又は2種以上を用いてもよい。凝集停止剤は、水溶液で添加してもよい。

10

凝集停止剤の添加量は、不必要な凝集を確実に防止する観点から、非晶性樹脂及び結晶性樹脂の合計100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上であり、そして、トナーへの残留を低減する観点から、好ましくは15質量部以下、より好ましくは12質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。

【0089】

凝集粒子1の体積中位粒径 D_{50} は、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $7\mu\text{m}$ 以下である。

【0090】

20

なお、本発明において、樹脂粒子を凝集させる工程の後、融着させる工程の前に、得られた凝集粒子1に非晶性樹脂（好ましくは非晶性ポリエステル系樹脂）を含むシェル用樹脂粒子を付着させて凝集粒子2を得る、シェル用樹脂粒子を凝集させる工程を有していてもよい。シェル用樹脂粒子を凝集させる工程を有することで、コアシェル構造を有するトナー粒子を得ることができる。

ここで、シェル用樹脂粒子に使用される非晶性樹脂としては、上述したポリエステル系樹脂A及びポリエステル系樹脂Bが例示される。シェル用樹脂粒子は、前述の樹脂粒子と同様の方法により得られる。

また、トナーの製造方法がシェル用樹脂粒子を凝集させる工程を有する場合には、該工程において凝集粒子2が、トナー粒子として適度な粒径に成長したところで凝集を停止させることが好ましく、上述の凝集停止剤を添加して凝集を停止させる方法が好ましい。

30

【0091】

＜融着させる工程＞

融着させる工程では、例えば、凝集粒子を水系媒体中で融着させる。

融着によって、凝集粒子に含まれる各粒子を融着し、融着粒子が得られる。

融着させる工程においては、凝集粒子の融着性を向上させる観点から、凝集粒子に含まれる樹脂のうち最も高いガラス転移温度を有する樹脂のガラス転移温度以上の温度で保持する。

凝集粒子を融着させる際の保持（加熱）温度は、トナーの生産性を向上させる観点から、好ましくは非晶性樹脂中の最も高いガラス転移温度を有する樹脂のガラス転移温度以上であり、より好ましくは該樹脂のガラス転移温度より 2°C 高い温度以上、更に好ましくは 5°C 高い温度以上であり、そして、非晶性樹脂中の最も高いガラス転移温度を有する樹脂のガラス転移温度より、好ましくは 30°C 高い温度以下、より好ましくは 25°C 高い温度以下、更に好ましくは 20°C 高い温度以下である。

40

その際、所望の円形度となるまで、上記の温度で保持することが好ましい。

【0092】

融着により得られた融着粒子の体積中位粒径 D_{50} は、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $7\mu\text{m}$ 以下である。

【0093】

50

融着により得られる融着粒子の円形度は、好ましくは0.955以上、より好ましくは0.960以上であり、そして、好ましくは0.990以下、より好ましくは0.985以下、更に好ましくは0.980以下である。

融着は、上記好ましい円形度に達した後に終了することが好ましい。

円形度は、実施例に記載の方法により測定される。

【0094】

<後処理工程>

融着させる工程の後に後処理工程を行ってもよく、融着粒子を単離することによってトナー粒子が得られる。融着させる工程で得られた融着粒子は、水系媒体中に存在するため、まず、固液分離を行うことが好ましい。固液分離には、吸引濾過法等が好ましく用いられる。

10

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

次に乾燥を行うことが好ましい。乾燥方法としては、例えば、真空低温乾燥法、振動型流動乾燥法、スプレードライ法、冷凍乾燥法、フラッシュジェット法が挙げられる。

【0095】

〔トナー粒子〕

トナー粒子の体積中位粒径 D_{50} は、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生を抑制できるトナーを得る観点、トナーのクリーニング性をより向上させる観点から、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $7\mu\text{m}$ 以下である。

20

【0096】

トナー粒子の円形度は、高画質の画像を得る観点から、好ましくは0.955以上、より好ましくは0.960以上であり、そして、クリーニング性の観点から、好ましくは0.990以下、より好ましくは0.985以下、更に好ましくは0.980以下である。

【0097】

トナー粒子のCV値は、トナーの生産性を向上させる観点から、好ましくは10%以上、より好ましくは15%以上、更に好ましくは20%以上であり、そして、高画質の画像を得る観点から、好ましくは40%以下、より好ましくは35%以下、更に好ましくは30%以下である。

30

トナー粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値は、実施例に記載の方法により測定できる。

【0098】

<静電荷像現像用トナー>

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法により得られる静電荷像現像用トナーは、トナー粒子を含む。

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

【0099】

40

〔外添剤〕

外添剤としては、例えば、疎水性シリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化セリウム、カーボンブラック等の無機材料の微粒子、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、シリコーン樹脂等のポリマー微粒子が挙げられる。これらの中でも、疎水性シリカが好ましい。外添剤は1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。また、粒径の異なる疎水性シリカを2種以上使用してもよい。

外添剤を用いてトナー粒子の表面処理を行う場合、外添剤の添加量は、トナー粒子100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上であり、そして、好ましくは5質量部以下、より好ましくは4.5質量部以下、更に好ましくは4質量部以下である。

50

【0100】

トナーは、電子写真方式の印刷において、静電荷像現像に用いられる。トナーは、例えば、一成分系現像剤として、又はキャリアと混合して二成分系現像剤として使用することができる。

【実施例】

【0101】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。各性状値は、次の方法により、測定、評価した。

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

【0102】

<測定方法>

〔樹脂の軟化点、結晶性指数、融点及びガラス転移温度〕

(1) 軟化点

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

(2) 結晶性指数

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

(3) 融点及びガラス転移温度

示差走査熱量計「Q100」(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製)を用いて、試料0.02gをアルミパンに計量し、 200°C まで昇温し、その温度から降温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 0°C まで冷却した。次いで試料を昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し、熱量を測定した。観測される吸熱ピークのうち、ピーク面積が最大のピークの温度を吸熱の最大ピーク温度(2)とした。結晶性樹脂の時には該ピーク温度を融点とした。また、非晶性樹脂の場合にピークが観測されるときはそのピークの温度を、ピークが観測されずに段差が観測されるときは該段差部分の曲線の最大傾斜を示す接線と該段差の低温側のベースラインの延長線との交点の温度をガラス転移温度とした。

【0103】

〔樹脂の酸価〕

樹脂の酸価は、JIS K 0070:1992に記載の中和滴定法に従って測定した。但し、測定溶媒を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))とした。

【0104】

〔離型剤の融点〕

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

【0105】

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

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

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

従って算出した。

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

【0106】

〔樹脂粒子分散液、着色剤粒子分散液、及び離型剤粒子分散液の固形分濃度〕

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

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

【0107】

〔凝集粒子の体積中位粒径 D_{50} 〕

凝集粒子の体積中位粒径 D_{50} は、次の通り測定した。

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

・アパチャー径：50 μm

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

・電解液：「アイソトン（登録商標）II」（ベックマンコールター株式会社製）

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

【0108】

〔融着粒子の円形度〕

次の条件で融着粒子の円形度を測定した。

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

・分散液の調製：融着粒子の分散液を固形分濃度が 0.001～0.05 質量%になるように脱イオン水で希釈して調製した。

・測定モード：HPF 測定モード

【0109】

〔トナー粒子の体積中位粒径 D_{50} 及び CV 値〕

トナー粒子の体積中位粒径 D_{50} は、次の通り測定した。

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

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

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

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

また、CV 値（%）は次の式に従って算出した。

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

【0110】

〔非晶性ポリエステル系樹脂の製造〕

製造例 A1（樹脂 A-1 の製造）

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した 10 L 容の四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ビスフェノール A のプロピレンオキシド（2.2）付加物 4367 g、テレフタル酸 1098 g、ジ（2-エチルヘキサン酸）錫（II）32 g、及び没食子酸（

10

20

30

40

50

3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸) 3.2 gを入れ、窒素雰囲気下、反応系を攪拌しながら、235℃に昇温し、235℃で5時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8 kPaにて1時間保持した。その後、大気圧に戻した後、160℃まで冷却し、160℃に保持した状態で、スチレン1070 g、メタクリル酸ステアリル267 g、アクリル酸144 g、及びジブチルパーオキシド160 gの混合物を3時間かけて反応系に滴下した。その後、反応系を30分間160℃に保持した後、200℃まで昇温し、更にフラスコ内の圧力を下げ、8 kPaにて1時間保持した。その後、大気圧に戻した後、190℃まで冷却し、フマル酸174 g、セバシン酸378 g、トリメリット酸無水物240 g、及び4-tert-ブチルカテコール3.2 gを加え、210℃まで10℃/hrで昇温し、その後、4 kPaにて所望の軟化点まで反応を行って、樹脂A-1を得た。物性値を表1に示す。

10

【0111】

製造例A2及びA3（樹脂A-2及びA-3の製造）

製造例A1において、ポリエステル樹脂セグメントの原料モノマーの量、付加重合セグメントの原料モノマーの種類及び量を表1に示すように変更した以外は製造例A1と同様にして、樹脂A-2及びA-3を得た。物性値を表1に示す。

【0112】

製造例A'-4（樹脂A'-4の製造）

製造例A1において、ポリエステル樹脂セグメントの原料モノマーの量、付加重合セグメントの原料モノマーの種類及び量を表1に示すように変更した以外は製造例A1と同様にして、樹脂A'-4を得た。物性値を表1に示す。

20

【0113】

製造例A'-5（樹脂A'-5の製造）

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10 L容のステンレス釜に、表1に示すトリメリット酸無水物を除くポリエステル樹脂の原料モノマーを入れた。窒素雰囲気下、230℃で8時間反応させた後、1.3 kPa～2.0 kPaの減圧下で4時間反応させた。更に、トリメリット酸無水物を加えた後、180℃で所望の軟化点まで反応を行って、樹脂A'-5を得た。物性値を表1に示す。

【0114】

製造例B1（樹脂B-1の製造）

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10 L容のステンレス釜に、表1に示すトリメリット酸無水物を除くポリエステル樹脂の原料モノマーを入れた。窒素雰囲気下、230℃で8時間反応させた後、1.3 kPa～2.0 kPaの減圧下で4時間反応させた。更に、トリメリット酸無水物を加えた後、180℃で所望の軟化点まで反応を行って、樹脂B-1を得た。物性値を表1に示す。

30

【0115】

製造例D1（樹脂D-1の製造）

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した10 L容の四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ビスフェノールAのプロピレンオキシド(2.2)付加物3450 g、テレフタル酸655 g、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)24 g、及び没食子酸(3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸)2.4 gを入れ、窒素雰囲気下、反応系を攪拌しながら、235℃に昇温し、235℃で5時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8 kPaにて1時間保持した。その後、大気圧に戻した後、160℃まで冷却し、160℃に保持した状態で、スチレン2133 g、メタクリル酸ステアリル533 g、アクリル酸114 g、及びジブチルパーオキシド320 gの混合物を3時間かけて滴下した。その後、反応系を30分間160℃に保持した後、200℃まで昇温し、更にフラスコ内の圧力を下げ、8 kPaにて1時間保持した。その後、大気圧に戻した後、190℃まで冷却し、コハク酸582 gを加え、210℃まで10℃/hrで昇温し、その後、4 kPaにて所望の軟化点まで反応を行って、樹脂D-1を得た。物性値を表1に示す。

40

【0116】

50

【表 1】

樹脂	製造例		A1		A2		A3		A4		A'5		B1		D1		
	樹脂の種類	樹脂の番号	重合樹脂		重合樹脂		重合樹脂		重合樹脂		非晶性 ポリエステル樹脂		非晶性 ポリエステル樹脂				
			g	モル部 ^{*2}	g	モル部 ^{*2}	g	モル部 ^{*2}	g	モル部 ^{*2}	g	モル部 ^{*2}	g	モル部 ^{*2}			
ポリエステル樹脂 又は ポリエステル樹脂 セグメントの 原料モノマー(P)	アルコール成分	BPA-PO ^{*1}	4367	100	4367	100	4367	100	4367	100	3769	70	-	-	3450	100	
		BPA-EO ^{*1}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1500	30	5224	100	-	
		テレフタル酸	1098	53	1098	53	1098	53	1098	53	2043	80	2134	80	655	40	
		フマル酸	174	12	174	12	174	12	174	12	-	-	-	-	-	-	
		セバシン酸	378	15	378	15	378	15	378	15	-	-	-	-	-	-	
	カルボン酸成分	コハク酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	582	50	
		ドデセニルコハク酸無水物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	394	10	215	5	-	
		アジピン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	117	5	-	
		トリメリット酸無水物	240	10	240	10	240	10	240	10	240	10	295	10	309	10	-
		アクリル酸	144	16	144	16	144	16	144	16	144	16	-	-	-	114	16
付加重合樹脂 セグメントの 原料モノマー(V)	スチレン	質量 ^{※3} g	質量 ^{※3} g	質量 ^{※3} g	質量 ^{※3} g	質量 ^{※3} g	質量 ^{※3} g	質量 ^{※3} g	質量 ^{※3} g	質量 ^{※3} g	質量 ^{※3} g	質量 ^{※3} g	質量 ^{※3} g	質量 ^{※3} g	質量 ^{※3} g		
		1070	80	1070	80	1070	80	1070	80	1063	80	-	-	-	2133	80	
		267	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	533	20	
		-	-	267	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	267	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	アクリル酸-2-エチルヘキシル	-	-	-	-	-	-	-	-	266	20	-	-	-	-	-	
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(Ⅱ) (g)	32	32	32	32	32	32	32	32	32	40	40	40	40	24	24	
	3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸 (g)	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	4	4	4	4	2.4	2.4	
	ラジカル重合開始剤	160	160	160	160	160	160	160	160	160	-	-	-	-	320	320	
	ラジカル重合禁止剤	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	-	-	-	-	-	-	
物性	付加重合樹脂セグメント量(質量%) ^{*4}		20	20	20	20	20	20	20	20	-	-	-	-	40	40	
	軟化点(℃)		116	115	115	113	113	112	112	119	119	115	115	91	91	91	
	ガラス転移温度(℃)		55	55	55	54	54	53	53	57	57	63	63	42	42	42	
	結晶性指数		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	1.7	2.0	2.0	1.7	1.7	1.8	1.8	1.8	
	酸価 (mgKOH/g)		21	19	19	19	19	20	20	20	15	15	21	21	24	24	

*1: BPA-POはビスフェノールAのプロピレンオキシド(2.2)付加物を意味する。BPA-EOはビスフェノールAのエチレンオキシド(2.2)付加物を意味する。
*2: 原料モノマー(P)のアルコール成分を100モル部としたときの、原料モノマー(P)及び両反応性モノマーを構成する各モノマーのモル部を意味する。
*3: 原料モノマー(V)の総量における、原料モノマー(V)を構成する各モノマーの含有量(質量%)を意味する。
*4: ポリエステル樹脂セグメント、付加重合樹脂セグメント、及び両反応性モノマー由来の構成単位の合計量100質量部に対する量(質量部)
ポリエステル樹脂セグメント量を反応水量を除いた理論収量とし、両反応性モノマーについても反応水量を除いた理論収量とした。また、付加重合樹脂セグメントの量には、ラジカル重合開始剤量を含むものとして算出した。

【0117】
〔結晶性ポリエステル樹脂の製造〕

製造例C1（樹脂C-1の製造）

窒素導入管、脱水管、攪拌機及び熱電対を装備した10L容の四つ口フラスコの内部を窒素置換し、表2に示すポリエステル樹脂の原料モノマーを入れた。反応系を攪拌しながら、135℃に昇温し、135℃で3時間保持した後、135℃から200℃まで10時間かけて昇温した。その後、ジ（2-エチルヘキサン酸）錫（II）10gを反応系に加え、更に200℃にて1時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8kPaの減圧下にて1時間保持し、結晶性ポリエステル樹脂である樹脂C-1を得た。物性値を表2に示す

10

20

30

40

50

。

【 0 1 1 8 】

製造例 C 2 ～ C 5 （樹脂 C － 2 ～ C － 5 の製造）

製造例 C 1 において、ポリエステル樹脂の原料モノマーの種類及び量を表 2 に示すように変更した以外は製造例 C 1 と同様にして、樹脂 C － 2 ～ C － 5 を得た。物性値を表 2 に示す。

【 0 1 1 9 】

製造例 C ' 6 （樹脂 C ' － 6 の製造）

製造例 C 1 において、ポリエステル樹脂の原料モノマーの種類及び量を表 2 に示すように変更した以外は製造例 C 1 と同様にして、樹脂 C ' － 6 を得た。物性値を表 2 に示す。

【 0 1 2 0 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2	製造例		C1		C2		C3		C4		C5		C6	
	結晶性ポリエステル樹脂の番号		C-1		C-2		C-3		C-4		C-5		C-6	
	アルコール成分	エチレングリコール	モル部 ^{*1}	仕込量(g)	モル部 ^{*1}	仕込量(g)	モル部 ^{*1}	仕込量(g)	モル部 ^{*1}	仕込量(g)	モル部 ^{*1}	仕込量(g)	モル部 ^{*1}	仕込量(g)
ポリエステル樹脂の原料モノマー	1,4-ブタンジオール	100	1042	100	1023	100	1073	100	100	1383	90	892	100	1079
	ステアリルアルコール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1,12-ドデカン二酸	90	3480	90	3415	90	3581	90	90	3181	100	3677	98	3921
	ステアリン酸	10	478	—	—	—	—	—	10	436	—	—	—	—
	ペヘン酸	—	—	—	10	562	—	—	—	—	—	—	—	—
エステル化触媒	ラウリン酸	—	—	—	—	—	10	346	—	—	—	—	—	—
	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(Ⅱ) (g)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	軟化点(℃)	84.2	84.2	83.8	83.8	82.8	82.8	80.1	80.1	83.3	83.3	82.4	83.1	83.1
	融点(℃)	83.6	83.6	82.7	82.7	81.9	81.9	79.5	79.5	82.9	82.9	83.1	83.1	83.1
	結晶性指数	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	0.99	0.99	0.99
物性	酸価(mgKOH/g)	6.3	6.3	8.2	8.2	6.8	6.8	7.2	7.2	8.9	8.9	9.5	9.5	9.5

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

【0121】

製造例 X 1（樹脂粒子分散液 X - 1 の製造）

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を備えた 3 L 容の容器に、非晶性ポリエステル系樹脂 A - 1 を 3 5 0 g、結晶性ポリエステル樹脂 C - 1 を 1 5 0 g、メチルエチルケトン 5 0 0 g を入れ、7 3 ℃にて 2 時間かけて溶解させた。得られた溶液に、5 質量%水酸化ナトリウム水溶液を、樹脂の酸価に対して中和度 6 0 モル%になるように添加して、3 0 分攪拌した。

次いで、7 3 ℃に保持したまま、2 0 0 r / m i n で攪拌しながら、脱イオン水 1 0 0 0 g を 6 0 分かけて添加し、転相乳化した。得られた溶液を、7 3 ℃に保持したまま、メ

10

20

30

40

50

チルエチルケトンを減圧下で留去し分散液を得た。その後、攪拌を継続しながら分散液を 30℃に冷却した後、固形分濃度が 25 質量%になるように脱イオン水を加えることにより、樹脂粒子分散液 X-1 を得た。物性値を表 3 に示す。

【0122】

製造例 X 2 ~ X 8 (樹脂粒子分散液 X-2 ~ X-8 の製造)

製造例 X 1 において、非晶性ポリエステル系樹脂、結晶性ポリエステル樹脂を表 3 に示すように変更した以外は同様にして、樹脂粒子分散液 X-2 ~ X-8 を得た。物性値を表 3 に示す。

【0123】

製造例 X 9 (樹脂粒子分散液 X-9 の製造)

製造例 X 1 において、非晶性ポリエステル系樹脂 A-1 を 400 g、結晶性ポリエステル樹脂 C-1 を 100 g に変更した以外は同様にして、樹脂粒子分散液 X-9 を得た。物性値を表 3 に示す。

【0124】

製造例 X 10 (樹脂粒子分散液 X-10 の製造)

製造例 X 1 において、非晶性ポリエステル系樹脂 A-1 を 450 g、結晶性ポリエステル樹脂 C-1 を 50 g に変更した以外は同様にして、樹脂 X-10 を得た。物性値を表 3 に示す。

【0125】

製造例 X' 11 ~ X' 13 (樹脂粒子分散液 X'-11 ~ X'-13 の製造)

製造例 X 1 において、非晶性ポリエステル系樹脂、結晶性ポリエステル樹脂を表 3 に示すように変更した以外は同様にして、樹脂粒子分散液 X'-11 ~ X'-13 を得た。物性値を表 3 に示す。

【0126】

製造例 Y 1 (樹脂粒子分散液 Y-1 の製造)

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を備えた内容積 3 L の容器に、樹脂 B-1 を 500 g、及びメチルエチルケトン 500 g を入れ、73℃にて 2 時間かけて溶解させた。得られた溶液に、5 質量%水酸化ナトリウム水溶液を、樹脂 B-1 の酸価に対して中和度 60 モル%になるように添加して、30 分攪拌した。

次いで、73℃に保持したまま、200 r/min (周速度 63 m/min) で攪拌しながら、脱イオン水 1000 g を 60 分かけて添加し、転相乳化した。得られた溶液を、73℃に保持したまま、メチルエチルケトンを減圧下で留去し分散液を得た。その後、攪拌を継続しながら分散液を 30℃に冷却した後、固形分濃度が 25 質量%になるように脱イオン水を加えることにより、樹脂粒子分散液 Y-1 を得た。物性値を表 3 に示す。

【0127】

製造例 P 1 (樹脂粒子分散液 P-1 の製造)

製造例 Y 1 において、樹脂 B-1 を樹脂 D-1 に変更した以外は同様にして、樹脂粒子分散液 P-1 を得た。物性値を表 3 に示す。

【0128】

10

20

30

40

50

【表 3】

製造例	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X'11	X'12	X'13	Y1	P1
	樹脂粒子分散液	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10	X'-11	X'-12	X'-13	Y-1	P-1
	非晶性ポリエステル系樹脂	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-3	A-1	A-1	A-1	A'-4	A'-5	B-1	D-1
	結晶性ポリエステル樹脂	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-1	C-1	C-1	C-1	C'-6	C-1	C-1	-	-
	体積中位粒径D ₅₀ (μm)	0.13	0.14	0.13	0.11	0.13	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11	0.08	0.11
	CV値(%)	27	26	29	28	29	32	28	26	27	28	27	29	25	27

表3

【0129】

製造例W1（離型剤粒子分散液W-1の製造）

1 L 容のビーカーに、脱イオン水 120 g、樹脂粒子分散液 P-1 86 g、及びパラフィンワックス「HNP-9」（日本精機株式会社製、融点 75℃）40 g を添加し、90～95℃に温度を保持して溶融させて、攪拌し、溶融混合物を得た。

得られた溶融混合物を更に90～95℃に温度を保持しながら、超音波ホモジナイザー「US-600T」（株式会社日本精機製作所製）を用いて20分間分散処理した後に、室温（20℃）まで冷却した。得られた分散物に脱イオン水を加え、固形分濃度を20質量％に調整し、離型剤粒子分散液W-1を得た。離型剤粒子分散液W-1中の離型剤粒子

の体積中位粒径 D_{50} は $0.47 \mu\text{m}$ 、 CV 値は 27% であった。

【0130】

製造例 W2（離型剤粒子分散液 W-2 の製造）

製造例 W1 において、離型剤の種類をフィッシャートロブシュワックス「FNP-0090」（日本精蠟株式会社製、融点 90°C ）に変更した以外は、同様にして、離型剤粒子分散液 W-2 を得た。離型剤粒子分散液 W-2 中の離型剤粒子の体積中位粒径 D_{50} は $0.45 \mu\text{m}$ 、 CV 値は 28% であった。

【0131】

製造例 E1（着色剤粒子分散液 E-1 の製造）

内容積 1 L のビーカーに、銅フタロシアニン顔料「ECB-301」（大日精化工業株式会社製）100 g、ポリオキシエチレン（13）ジスチレン化フェニルエーテル「エマルゲン A-60」（花王株式会社製、ノニオン性界面活性剤）35 g、及び脱イオン水 300 g を混合し、ホモミキサー「T. K. AGI HOMOMIXER 2M-03」（特殊機化工業株式会社製）を用いて室温（ 20°C ）で攪拌翼の回転速度 8000 rpm で 1 時間分散させた後、「Microfluidizer M-110EH」（Microfluidics 社製）を用いて 150 MPa の圧力で 15 パス処理した後、200 メッシュのフィルターを通し、固形分濃度が 20 質量% になるように脱イオン水を加えることにより着色剤粒子分散液 E-1 を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} は $0.12 \mu\text{m}$ 、 CV 値は 21% であった。

【0132】

〔トナーの製造〕

実施例 1（トナー 1 の製造）

脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した 3 L 容の 4 つ口フラスコに、樹脂粒子分散液 X-1 を 500 g、離型剤粒子分散液 W-1 を 49 g、離型剤粒子分散液 W-2 を 49 g、着色剤粒子分散液 E-1 を 63 g 添加し、温度 25°C で混合した。次に、当該混合物を攪拌しながら、硫酸アンモニウム 40 g を脱イオン水 570 g に溶解した水溶液に 4.8 質量% 水酸化カリウム水溶液を添加して $\text{pH} 8.2$ に調整した溶液を、 25°C で 10 分間かけて滴下した後、 58°C まで 2 時間かけて昇温し、凝集粒子の体積中位粒径 D_{50} が $6.5 \mu\text{m}$ になるまで、 58°C で保持し、凝集粒子 1 の分散液を得た。得られた凝集粒子 1 の分散液を 55°C に冷却し、 55°C で保持しながら、樹脂粒子分散液 Y-1 48 g を 90 分かけて添加し、凝集粒子 1 に樹脂粒子が凝集した凝集粒子 2 の分散液を得た。

得られた凝集粒子 2 の分散液に、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩「デモール MS」（花王株式会社製、有効濃度 20 質量%）50 g、脱イオン水 1500 g を添加した。その後、 75°C まで 1 時間かけて昇温し、円形度が 0.970 になるまで 75°C で保持することにより、凝集粒子 2 が融着した融着粒子の分散液を得た。

得られた融着粒子の分散液を 30°C に冷却し、吸引濾過して固形分を分離した後、 25°C の脱イオン水で洗浄した後、 25°C で 2 時間吸引濾過した。その後、真空定温乾燥機「DRV622DA」（ADVANTEC 社製）を用いて、 33°C で 24 時間真空乾燥を行って、コアシェル構造を有するトナー粒子を得た。トナー粒子の物性値を表 4 に示す。

トナー粒子 100 質量部、疎水性シリカ「RY50」（日本アエロジル株式会社製、個数平均粒径； $0.04 \mu\text{m}$ ）2.5 質量部、及び疎水性シリカ「キャボシル（登録商標）TS720」（キャボットジャパン株式会社製、個数平均粒径； $0.012 \mu\text{m}$ ）1.0 質量部をヘンシェルミキサーに入れて攪拌し、150 メッシュの篩を通過させてトナー 1 を得た。

【0133】

＜トナーの評価＞

得られたトナー 1 を以下のように評価した。

【0134】

〔帯電性の評価〕

温度 25°C 、相対湿度 50% にてトナー 2.1 g 及びシリコンフェライトキャリア 2

10

20

30

40

50

7. 9 g (関東電化工業株式会社製、平均粒径: 40 μm) を 50 mL 容の円筒形ポリプロピレン製ボトル (ニッコー ハンセン株式会社製) に入れ、ボールミルを用いて 250 r/min で混合した後すぐに、「q/m-meter」(エッピング社製) を用いて以下の条件で帯電量を測定した。評価結果を表 4 に示す。

- ・メッシュサイズ: 635 メッシュ (目開き: 24 μm 、ステンレス製)
- ・ソフトブロー: ブロー圧 (1000 V)
- ・吸引時間: 90 秒

帯電量は以下の式で求められ、数値の絶対値が大きいほど帯電性に優れることを表す。

帯電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$) = 90 秒後の総電気量 (μC) / 吸引されたトナー量 (g)

【0135】

10

(カブリの評価)

市販のプリンタ「Microliner (登録商標) 5400」(沖電気工業株式会社製) にトナーを実装し、温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 相対湿度 50 % の環境下において、上質紙「J 紙 A4 サイズ」(富士ゼロックス株式会社製) に印字濃度 1 % の画像を印字した。これを繰り返し合計 1000 枚印字を行った後、次に白紙印字を行い、その際、白紙印字の途中でプリンタを停止させた。プリンタより現像ユニットを取り出し、その感光体上に「Scotch (登録商標) メンディングテープ 810」(スリーエムジャパン株式会社製、幅: 18 mm) を貼り付け、感光体上のトナーをテープ剥離した。

感光体上から剥離したテープと未使用のテープを上質紙「J 紙 A4 サイズ」(富士ゼロックス株式会社製) に貼り付け、感光体上から剥離したテープと未使用のテープをそれぞれ測色計「SpectroEye」(Gretag Macbeth 社製、光射条件; 標準光源 D50、観察視野 2 $^{\circ}$ 、濃度基準 DINNB、絶対白基準) にて測定した。感光体上から剥離したテープと未使用のテープの色差 (ΔE) をカブリとした。カブリの値が小さいほど、カブリのない良好な画像である。評価結果を表 4 に示す。

20

【0136】

実施例 2 ~ 10、比較例 1 ~ 3

(トナー 2 ~ 13 の作製)

実施例 1 において、樹脂粒子分散液を表 4 に示すように変更した以外は同様にして、トナー 2 ~ 13 を得た。得られたトナー粒子の物性値及びトナー 2 ~ 13 の評価結果を表 4 に示す。

30

【0137】

40

50

【表 4】

	トナー番号	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
コア	樹脂粒子分散液	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10	X'-11	X'-12	X'-13
	非晶性ポリエステル系樹脂	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-3	A-1	A-1	A-1	A-4	A-5
	結晶性ポリエステル樹脂	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-1	C-2	C-1	C-1	C-1	C'-6	C-1	C-1
シェル	樹脂粒子分散液							Y-1						
	非晶質性ポリエステル樹脂							B-1						
	体積中位粒径D ₅₀ (μm)	6.3	6.4	6.4	6.3	6.2	6.3	6.4	6.2	6.3	6.3	6.4	6.2	6.3
トナー粒子の物性	CV値 (%)	23	25	27	26	24	23	23	27	23	23	29	28	29
	帯電量(μC/g)	-57	-56	-52	-54	-57	-56	-57	-52	-57	-57	-41	-43	-45
	カブリ(ΔE)	1.0	1.1	1.9	1.4	1.1	1.2	1.0	1.8	1.0	1.0	4.7	3.8	3.7

表4

【0138】

ポリエステル樹脂セグメント、及び炭素数9以上24以下の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位を含有する付加重合樹脂セグメントを含む非晶性ポリエステル系樹脂Aと、炭素数9以上24以下の炭化水素基を有するモノアルコール由来の構成単位及び／又は炭素数9以上24以下の炭化水素基を有するモノカルボン酸由来の構成単位を含む結晶性ポリエステル樹脂Cとを用いて、本発明の製造方法により得られたトナーは、帯電性に優れ、かつ、カブリの発生が十分に抑制されている（実施例1～10）。

これに対して、本発明で規定する樹脂Aと、モノアルコール由来の構成単位及びモノカルボン酸由来の構成単位のいずれも含まない樹脂Cとを用いた場合（比較例1）、炭素数

8の炭化水素基を有するビニルモノマー由来の構成単位を含む非晶性ポリエステル系樹脂と、本発明で規定する樹脂Cを用いた場合（比較例2）、付加重合セグメントを含まない非晶性ポリエステル樹脂と、本発明で規定する樹脂Cを用いた場合（比較例3）は、いずれも帯電性が劣り、また、カブリの発生が十分に抑制されなかった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 村田 将一
東京都中央区日本橋茅場町 1 - 1 4 - 1 0 花王株式会社内
F ターム (参考) 2H500 AA01 BA12 CA03 CA06 CA27 EA39B EA41B EA44B EA60A