

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5513060号
(P5513060)

(45) 発行日 平成26年6月4日 (2014.6.4)

(24) 登録日 平成26年4月4日 (2014.4.4)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 G 9/087 (2006.01)

G O 3 G 9/08 (2006.01)

G O 3 G 9/08 3 8 1

G O 3 G 9/08 3 1 1

G O 3 G 9/08 3 3 1

請求項の数 5 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2009-234200 (P2009-234200)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成21年10月8日 (2009.10.8)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2011-81241 (P2011-81241A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成23年4月21日 (2011.4.21)		〇号
審査請求日	平成24年10月3日 (2012.10.3)	(74) 代理人	100078732
			弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100081765
			弁理士 東平 正道
		(74) 代理人	100089185
			弁理士 片岡 誠
		(74) 代理人	100119666
			弁理士 平澤 賢一
		(72) 発明者	村田 将一
			和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株
			式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 樹脂粒子分散液中の樹脂粒子を凝集させて、凝集粒子の分散液を得る工程、
(2) 工程(1)で得られた凝集粒子の分散液に、樹脂微粒子分散液を添加して、樹脂微粒子付着凝集粒子の分散液を得る工程、及び
(3) 工程(2)で得られた樹脂微粒子付着凝集粒子の分散液中の樹脂微粒子付着凝集粒子を合一させる工程、
を有するトナーの製造方法であって、前記樹脂粒子分散液が、1つの反応容器内で、非晶質ポリエステル及び結晶性ポリエステルを含む樹脂を水系媒体中に分散する工程を有する方法により得られ、前記樹脂微粒子分散液が、非晶質ポリエステルの80重量%以上含有する樹脂を有機溶剤と混合した後、水系媒体を添加して分散する工程を有する方法により得られる、電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 2】

前記工程(2)において、樹脂微粒子分散液を添加する直前の凝集粒子分散液のpHが7～9である、請求項1記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 3】

前記樹脂粒子分散液が、1つの反応容器内で、非晶質ポリエステルと結晶性ポリエステルとを混合して得られた樹脂を水系媒体中に分散する工程を有する方法により得られる、請求項1又は2に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 4】

前記非晶質ポリエステル及び結晶性ポリエステルを含む樹脂における、結晶性ポリエステルと前記非晶質ポリエステルの重量比（結晶性ポリエステル／非晶質ポリエステル）が 10 / 90 ～ 50 / 50 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の製造方法。

【請求項 5】

前記樹脂微粒子分散液を得るために用いられる非晶質ポリエステルのガラス転移温度が 55 以上である、請求項 1 ～ 4 のいずれか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】

10

本発明は、電子写真用トナーの製造方法、及び該製造方法により得られる電子写真用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真用トナーの分野においては、電子写真システムの発展に伴い、高画質化及び高速化に対応したトナーの開発が要求されており、特に高画質化の観点から、トナーの小粒径化が進められ、いわゆるケミカルトナーの開発が進んでいる。

例えば、高画質性、トナーの定着性の観点から、結着樹脂として複数種のポリエステルを使用し、結晶性ポリエステル樹脂分散液と非晶質ポリエステル樹脂分散液を混合し凝集してコアとして使用してなるトナーが開示されている（特許文献 1）。また、トナーの低温定着性と耐熱保存性の観点から、トナー製造の際、有機溶剤中で結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルの混合して乳化してなる樹脂粒子を使用する方法が開示されている（特許文献 2）。更に、ガラス転移温度（ T_g ）が異なる 2 種の重縮合樹脂を混合して水系で乳化を行ってコア／シェル構造の樹脂粒子を得て、トナーの定着エネルギーの低減を図る方法が開示されている（特許文献 3）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2008 - 165017 号公報

【特許文献 2】特開 2008 - 33057 号公報

30

【特許文献 3】特開 2007 - 322953 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、近年の電子写真技術の普及に伴い要求特性が高まり、低温定着可能で、保存安定性に優れたトナーが望まれているが、従来のトナーでは未だ不十分である。

本発明は、低温定着性と保存安定性のいずれにも優れた電子写真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】

【0005】

40

本発明は、

[1] (1) 樹脂粒子分散液中の樹脂粒子を凝集させて、凝集粒子の分散液を得る工程、
(2) 工程 (1) で得られた凝集粒子の分散液に、樹脂微粒子分散液を添加して、樹脂微粒子付着凝集粒子の分散液を得る工程、及び

(3) 工程 (2) で得られた樹脂微粒子付着凝集粒子の分散液中の樹脂微粒子付着凝集粒子を合一させる工程、

を有するトナーの製造方法であって、前記樹脂粒子分散液が、1つの反応容器内で、非晶質ポリエステル及び結晶性ポリエステルを含む樹脂を水系媒体中に分散する工程を有する方法により得られ、前記樹脂微粒子分散液が、非晶質ポリエステルの 80 重量%以上含有する樹脂を有機溶剤と混合した後、水系媒体を添加して分散する工程を有する方法により

50

得られる、電子写真用トナーの製造方法、及び

【 0 0 0 6 】

[2] (1) 樹脂粒子分散液中の樹脂粒子を凝集させて、凝集粒子の分散液を得る工程、
(2) 工程 (1) で得られた凝集粒子の分散液に、樹脂微粒子分散液を添加して、樹脂微
粒子付着凝集粒子の分散液を得る工程、及び

(3) 工程 (2) で得られた樹脂微粒子付着凝集粒子の分散液を合一させる工程、
を有する製造方法により得られるトナーであって、前記樹脂粒子分散液が、1つの反応容
器内で、非晶質ポリエステル及び結晶性ポリエステルを含む樹脂を、水系媒体中に分散す
る工程を有する方法により得られたものであり、前記樹脂微粒子分散液が、非晶質ポリエ
ステルを 8 0 % 重量以上含有する樹脂を有機溶剤と混合した後、水系媒体を添加して分散
する工程を有する方法により得られたものである、電子写真用トナー、
を提供する。

10

【 発明の効果 】

【 0 0 0 7 】

本発明の製造方法によれば、低温定着性及び保存安定性のいずれにも優れた電子写真用
トナーを提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 8 】

< 電子写真用トナーの製造方法 >

本発明は、(1) 樹脂粒子分散液中の樹脂粒子を凝集させて、凝集粒子の分散液を得る
工程、(2) 工程 (1) で得られた凝集粒子の分散液に、樹脂微粒子分散液を添加して、
樹脂微粒子付着凝集粒子の分散液を得る工程、及び(3) 工程 (2) で得られた樹脂微
粒子付着凝集粒子の分散液中の樹脂微粒子付着凝集粒子を合一させる工程、を有するトナ
ーの製造方法であって、前記樹脂粒子分散液が、1つの反応容器内で、非晶質ポリエステ
ル及び結晶性ポリエステルを含む樹脂を水系媒体中に分散する工程を有する方法により得
られ、前記樹脂微粒子分散液が、非晶質ポリエステルを 8 0 重量 % 以上含有する樹脂を有機
溶剤と混合した後、水系媒体を添加して分散する工程を有する方法により得られる、電子
写真用トナーの製造方法に関する。

20

【 0 0 0 9 】

本発明においては、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとを水系媒体に分散して
得られた樹脂粒子をコア粒子として用い、特定量の非晶性ポリエステルを有機溶剤と混合
し水系媒体を添加して分散して得られた樹脂微粒子をシェル粒子として用いることにより
、低温定着性と保存安定性を両立できるトナーの製造方法を見出した。すなわち、コア粒
子を、水系媒体中で、非晶質ポリエステルと結晶性ポリエステルとを含有する樹脂を分散
させて得ることで分散性が高まる一方、シェル粒子を、特定量の非晶質ポリエステルを含
有する樹脂を有機溶剤を用いて混合、分散して得ることで、非晶質ポリエステルの分子鎖
間での水素結合が維持されると考えられる。そして、このようなコア粒子、シェル粒子を
組み合わせることで、両者の相互作用によるためか、低温定着性と保存安定性の両立が可
能となったと考えられる。

30

【 0 0 1 0 】

[工程 (1)]

工程 (1) は、樹脂粒子分散液中の樹脂粒子を凝集させて、凝集粒子の分散液を得る工
程である。

40

(樹脂粒子分散液)

本発明における樹脂粒子分散液は、1つの反応容器内で、非晶質ポリエステル及び結晶
性ポリエステルを含む樹脂を水系媒体中に分散する工程を有する方法により得られる。非
晶質ポリエステル及び結晶性ポリエステルを含む樹脂を水系媒体中に分散することによ
って、結晶性ポリエステルが非晶質ポリエステル中に微分散され、得られるトナーの低温
定着性が良好となる。

【 0 0 1 1 】

50

樹脂粒子分散液に使用する非晶質ポリエステル

本発明において非晶質ポリエステルとは、軟化点と示差走査熱量計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未満のポリエステルである。

本発明で使用する非晶質ポリエステルは、トナーの低温定着性の観点から、結晶性指数が、0.6未満又は1.4より大きく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、より好ましくは0.6未満又は1.5より大きく4以下、さらに好ましくは0.6未満又は1.5より大きく3以下、さらにより好ましくは0.6未満又は1.5より大きく2以下である。結晶性指数は、原料モノマーの種類とその比率、及び製造条件(例えば、反応温度、反応時間、冷却速度)等により調整することができる。

10

また、本発明においては、分子末端に酸基を有する非晶質ポリエステルが好ましく、酸基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルフィン酸等が挙げられる。これらの中でも、原料ポリエステルの乳化を十分に行う観点から、カルボキシ基が好ましい。

【0012】

非晶質ポリエステルは、例えば、アルコール成分と酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて、必要に応じて触媒存在下、好ましくは180~250℃で重縮合させることにより製造することができる。非晶質ポリエステルは、原料モノマー(アルコール成分及び酸成分)の種類や含有量、軟化点や分子量等が異なる2種以上の非晶質ポリエステルの混合物であってもよい。

20

非晶質ポリエステルの酸成分としては、公知のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル等を使用できる。

該酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、アゼライン酸、コハク酸、シクロヘキサジカルボン酸等の2価のジカルボン酸；ドデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸等の炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸；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3価以上の多価カルボン酸；並びにそれらの酸無水物及びそれらのアルキル(炭素数1~3)エステル等が挙げられる。これらの酸成分は、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。

30

【0013】

非晶質ポリエステルとしては、トナーの保存安定性及び耐オフセット性の観点から、3価以上の多価カルボン酸並びにその酸無水物又はそのアルキルエステルを含有する酸成分、好ましくはトリメリット酸又はその無水物を含有する酸成分を用いて得られた非晶質ポリエステルを少なくとも1種使用することが好ましい。

【0014】

非晶質ポリエステルのアルコール成分としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-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、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール等の主鎖炭素数2~10の脂肪族ジオール；ポリオキシプロピレン-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代表されるビスフェノールAのアルキレン(炭素数2~3)オキサイド付加物(平均付加モル数1~16)等の芳香族ジオール；ビスフェノールAの水素添加物；グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価以上の多価アルコール等が挙げられる。これらの中でも、非晶質のポリエステルを得る観点から、少なくとも芳香族ジオールを用いることが好ましく、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物を用いることがより好ましい。前記アルコール成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

40

50

【0015】

酸成分とアルコール成分を重縮合させる際に使用し得る触媒としては、酸化ジブチル錫、ジオクチル酸錫等の錫化合物；チタンジソプロピレートビストリエタノールアミン等、チタン化合物等が好ましく挙げられ、錫化合物の中では、ジオクチル酸錫等の $\text{Sn}-\text{C}$ 結合を有しない錫化合物が好ましい。

触媒の使用量に特に制限は無いが、酸成分とアルコール成分の総量 100 重量部に対して、0.01 ~ 1 重量部が好ましく、0.01 ~ 0.6 重量部がより好ましい。

【0016】

非晶質ポリエステルは、トナーの耐久性、低温定着性及び保存安定性の観点から、50 ~ 75 が好ましく、50 ~ 70 がより好ましく、50 ~ 65 がさらに好ましい。

10

非晶質ポリエステルの軟化点は、トナーの低温定着性及び保存安定性の観点から、70 ~ 165 が好ましく、70 ~ 140 がより好ましく、90 ~ 140 がさらに好ましく、100 ~ 130 がさらに好ましい。

なお、本発明において、前記非晶質ポリエステルを2種以上混合して使用する場合は、そのガラス転移温度および軟化点は、各々2種以上の非晶質ポリエステルの混合物としてのガラス転移温度および軟化点をいう。

【0017】

非晶質ポリエステルの数平均分子量は、トナーの耐久性、低温定着性及び保存安定性の観点から、1,000 ~ 50,000 が好ましく、1,000 ~ 10,000 がより好ましく、2,000 ~ 8,000 がさらに好ましい。

20

また、非晶質ポリエステルの酸価は、乳化性の観点から、6 ~ 35 mg KOH / g が好ましく、10 ~ 35 mg KOH / g がより好ましく、15 ~ 35 mg KOH / g がさらに好ましい。

なお、ガラス転移温度、軟化点、数平均分子量及び酸価は、重縮合反応の温度及び反応時間等を調節することにより所望のものを得ることができる。

【0018】

前述の通り、非晶質ポリエステルとしては、トナーの低温定着性、耐オフセット性及び耐久性の観点から、軟化点異なる2種類のポリエステルを含有することができるが、この場合、一方のポリエステル(I)の軟化点は70 以上115 未満が好ましく、他方のポリエステル(II)の軟化点は115 以上165 以下が好ましい。ポリエステル(I)とポリエステル(II)の重量比(I/II)は、10/90 ~ 90/10 が好ましく、50/50 ~ 90/10 がより好ましい。

30

【0019】

樹脂粒子分散液に使用する結晶性ポリエステル

本発明において結晶性ポリエステルとは、前述の結晶性指数が0.6 ~ 1.4のものであり、トナーの低温定着性の観点から、0.8 ~ 1.3のもものが好ましく、0.9 ~ 1.2のもものがより好ましく、0.9 ~ 1.1のもものがさらに好ましい。

また、使用する結晶性ポリエステルとしては、乳化性の観点から分子鎖末端に酸基を有する結晶性ポリエステルが好ましい。該酸基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルフィン酸等が挙げられる。これらの中でも、樹脂の分散性、得られるトナーの耐環境特性の観点から、カルボキシル基が好ましい。

40

【0020】

結晶性ポリエステルは、通常の重縮合反応によって製造できる。即ち、原料の酸成分とアルコール成分とを、必要に応じて触媒存在下、好ましくは180 ~ 250 で重縮合させることにより製造できる。

結晶性ポリエステルの酸成分としては、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸等の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル

50

酸等の芳香族ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸等の３価以上の多価カルボン酸；並びに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。

【００２１】

結晶性ポリエステルアルコール成分としては、非晶質ポリエステルの製造に用いるアルコール成分と同様のものが挙げられる。それらの中でも、ポリエステルの結晶性を促進させ、トナーの低温定着性を向上させる観点から、主鎖の炭素数２～１０の脂肪族ジオールが好ましく、主鎖の炭素数３～１０の脂肪族ジオールがより好ましく、その中でも、
，
- 直鎖アルカンジオールが好ましく、１，５-ペンタンジオール、１，６-ヘキサンジオール、１，９-ノナンジオールがより好ましい。前記アルコール成分は、１種を単独
10
で又は２種以上を組み合わせ使用することができる。

ポリエステルの結晶性を促進するためには、結晶性ポリエステルが、前記脂肪族ジオールを８０～１００モル％（より好ましくは９０～１００モル％）含有したアルコール成分と酸成分とを重縮合させて得られるものであることが好ましい。

【００２２】

酸成分とアルコール成分とを重縮合反応させる際に使用し得る触媒としては、非晶質ポリエステルの製造に使用し得る触媒と同様のものが挙げられる。触媒の使用量に特に制限は無いが、酸成分とアルコール成分の総量１００重量部に対して、０．０１～１重量部が好ましく、０．１～０．６重量部がより好ましい。

なお、結晶性ポリエステルは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせ使用すること
20
ができる。

【００２３】

結晶性ポリエステルの融点は、トナーの低温定着性及び保存安定性の観点から、５０～１５０℃が好ましく、５５～１３０℃がより好ましく、６０～１２０℃がさらに好ましく、６５～１１０℃がさらにより好ましい。

結晶性ポリエステルの軟化点は、トナーの低温定着性及び保存安定性の観点から、５０～１４０℃が好ましく、５５～１３０℃がより好ましく、６０～１１０℃がさらに好ましく、６５～１０５℃がさらにより好ましい。

なお、本発明において、前記結晶性ポリエステルの２種以上混合して使用する場合は、個々の結晶性ポリエステルが前記融点及び軟化点を有するものであれば良い。
30

【００２４】

結晶性ポリエステルの数平均分子量は、ポリエステルの分散性及びトナーの低温定着性の観点から、１５００～５００００が好ましく、１５００～１００００がより好ましく、２５００～８０００がさらに好ましく、２５００～６０００がさらにより好ましい。

なお、融点、軟化点及び数平均分子量は、重縮合反応の温度及び反応時間等を調節することにより所望のものを得ることができる。

【００２５】

なお、本発明では、その特性を損なわない程度に前記非晶質ポリエステル及び前記結晶性ポリエステルの各々を変性したものをを用いることができる。ポリエステルを変性する方法としては、例えば、特開平１１-１３３６６８号公報、特開平１０-２３９９０３号公報、特開平８-２０６３６号公報等に記載の方法により、フェノール、ウレタン、エポキシ等によりグラフト化やブロック化する方法や、ポリエステルユニットを含む２種以上の樹脂ユニットを有する複合樹脂とする方法等が挙げられる。
40

ただし、本発明では、非晶質ポリエステル及び結晶性ポリエステルとしてはいずれも未変性のものをを用いることが好ましい。

【００２６】

非晶質ポリエステル及び結晶性ポリエステルを含む樹脂

本発明における樹脂粒子分散液は、前記非晶質ポリエステルと前記結晶性ポリエステルとを含む樹脂を用いて得られるため、得られるトナーの低温定着性が飛躍的に高まる。非晶質ポリエステル及び結晶性ポリエステルを含む樹脂中の非晶質ポリエステルと結晶性が
50

リエステルの総量は、前記観点から、全樹脂中、好ましくは50～100重量%、より好ましくは80～100重量%、さらに好ましくは90～100重量%である。

【0027】

また、非晶質ポリエステル及び結晶性ポリエステルを含む樹脂中の結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルの重量比（結晶性ポリエステル／非晶質ポリエステル）は、トナーの低温定着性と保存安定性の両立の観点から、好ましくは10／90～50／50、より好ましくは10／90～40／60、さらに好ましくは15／85～35／65、さらにより好ましくは20／80～30／70である。

非晶質ポリエステルと結晶性ポリエステルを含む樹脂には、さらに、通常トナーに用いられる公知の樹脂、例えば、スチレンアクリル共重合体、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等の樹脂が含有されていてもよい。

10

【0028】

樹脂粒子分散液の製造

工程（1）で用いる樹脂粒子分散液は、1つの反応容器内で、前記非晶質ポリエステルと前記結晶性ポリエステルとを含む樹脂を水系媒体中で分散させて得られる。この際、非晶質ポリエステルと結晶性ポリエステルとを予め混合してから水系媒体中に分散させてもよいし、水系媒体中に、非晶質ポリエステルと結晶性ポリエステルとを添加して分散させてもよい。

【0029】

ポリエステルを分散させる前記水系媒体としては水を主成分とするものが好ましく、環境性、得られるトナーの低温定着性の観点から、水系媒体中の水の含有量は80重量%以上が好ましく、90重量%以上がより好ましく、95重量%以上がより好ましく、実質100重量%がさらに好ましい。水としては、脱イオン水又は蒸留水が好ましく用いられる。

20

また、水以外の成分としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の炭素数1～5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ジアルキル（炭素数1～3）ケトン；テトラヒドロフラン等の環状エーテル等、水に溶解する有機溶媒が挙げられる。これらの中でも、トナーへの混入を防止する観点から、ポリエステルを溶解しない有機溶媒である炭素数1～5のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールがより好ましい。

30

【0030】

前記樹脂粒子分散液中の樹脂粒子には、着色剤を含有させてもよい。また、必要に応じて、離型剤、帯電制御剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤等の添加剤等を含有させることもできる。

着色剤としては、特に制限はなく公知の着色剤がいずれも使用できる。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、ベンジジンイエロー、ブリリアンカーミン3B、ブリリアンカーミン6B、ベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の種々の顔料やアクリジン系、アゾ系、ベンゾキノン系、アジン系、アントラキノン系、インジコ系、フタロシアニン系、アニリンブラック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。

40

着色剤の含有量は、樹脂100重量部に対して、20重量部以下が好ましく、0.01～10重量部がより好ましい。

【0031】

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、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、ライスワックス、キャンデリラワックス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、フィッシュアトロプ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。

50

離型剤は、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て使用することが好ましい。

離型剤の含有量は、添加効果及びトナーの帯電性への悪影響を考慮して、樹脂（着色剤を用いる場合は、樹脂と着色剤との合計）100重量部に対して、通常好ましくは1～20重量部、より好ましくは2～15重量部である。

【0032】

荷電制御剤としては、安息香酸の金属塩、サリチル酸の金属塩、アルキルサリチル酸の金属塩、カテコールの金属塩、含金属（クロム、鉄、アルミニウム等）ビスアゾ染料、テトラフェニルボレート誘導体、第四級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩等が挙げられる。

10

荷電制御剤の含有量は、樹脂100重量部に対して、10重量部以下が好ましく、0.01～5重量部がより好ましい。

【0033】

本発明においては、樹脂の乳化安定性向上等の観点から、界面活性剤の存在下に樹脂を分散させて樹脂粒子分散液を得ることが好ましい。界面活性剤の含有量は、樹脂100重量部に対して、20重量部以下が好ましく、15重量部以下がより好ましく、0.1～10重量部がさらに好ましく、0.5～10重量部がさらに好ましい。

界面活性剤としては、硫酸エステル系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン性界面活性剤；アミン塩型、第四級アンモニウム塩型等のカチオン性界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤等が挙げられ、いずれも市販品を使用することができる。これらの中でも、非イオン性界面活性剤が好ましく、非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤又はカチオン性界面活性剤を併用することがより好ましく、樹脂を十分に乳化させる観点から、非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤を併用することがさらに好ましい。界面活性剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

20

【0034】

非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤を併用する場合、非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤の重量比（非イオン性界面活性剤／アニオン性界面活性剤）は、樹脂を十分に乳化させる観点から、0.3～10がより好ましく、0.5～5がさらに好ましい。

30

前記アニオン性界面活性剤の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、アルキルエーテル硫酸ナトリウム等が挙げられる。これらの中でもドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが好ましい。

また、前記カチオン性界面活性剤の具体例としては、アルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

【0035】

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類あるいはポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリ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が挙げられる。

40

【0036】

樹脂の分散方法としては、1つの反応容器内へ、樹脂、アルカリ水溶液及び必要に応じて前記添加剤を加え、樹脂及び添加剤を分散させる方法が好ましい。

前記アルカリ水溶液の濃度は、1～30重量％が好ましく、3～30重量％がより好ましく、5～30重量％がさらに好ましい。用いるアルカリについては、ポリエステルが塩

50

になったとき、その自己分散性能を高めるようなアルカリを用いることが好ましく、具体的には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の水酸化物等やアンモニア等が挙げられるが、樹脂の分散性向上の観点から、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムが好ましい。

【0037】

樹脂及び必要に応じて用いられる添加剤を分散した後、トナーの低温定着性の観点から、系内を、好ましくは非晶質ポリエステルガラス転移温度以上の温度に、より好ましくは結晶性ポリエステルの融点以上の温度に加熱して中和して、水系媒体を添加することによって乳化させて樹脂粒子分散液を製造することが好ましい。結晶性ポリエステルの融点以上で中和することで、非晶質ポリエステルと結晶性ポリエステルが熔融状態で混合され相溶化するため、より均一な樹脂粒子を得ることができる。この場合、樹脂及び必要に応じて用いられる添加剤を分散させてから、水系媒体を添加して乳化を行うまでの工程においては、分散液の温度を結晶性ポリエステルの融点以上にしておくことが好ましい。

10

【0038】

前記水系媒体の添加速度は、小粒径の樹脂粒子を得る観点から、樹脂100重量部に対して、0.1～50重量部/分であることが好ましく、0.1～30重量部/分であることがより好ましく、0.5～10重量部/分であることがさらに好ましく、0.5～5重量部/分であることがさらにより好ましい。この添加速度は、一般にO/W型の乳化液を実質的に形成するまで維持すればよく、O/W型の乳化液を形成した後の水系媒体の添加速度に特に制限はない。

20

【0039】

水系媒体の使用量は、後の凝集工程で均一な凝集粒子を得る観点から、樹脂100重量部に対して100～2000重量部が好ましく、150～1500重量部がより好ましく、150～500重量部がさらに好ましい。得られる樹脂粒子分散液は、その安定性と取扱い容易性等の観点から、固形分濃度が、好ましくは7～50重量%、より好ましくは10～40重量%、さらに好ましくは20～40重量%、特に好ましくは25～35重量%になるように水系媒体の量を選定する。なお、固形分には樹脂、非イオン性界面活性剤等の不揮発性成分が含まれる。

また、水系媒体を添加する際の温度は、微細な樹脂粒子を有する分散液を調製する観点から、前記結晶性ポリエステルの融点以上、かつ前記非晶質ポリエステルの軟化点以下であることが好ましい。乳化を前記範囲の温度で行うことにより、乳化がスムーズに行われ、また加熱のために特別な装置を必要としない。水系媒体を添加後、分散液の温度を好ましくは結晶性ポリエステルの融点より低い温度に、より好ましくは非晶質ポリエステルガラス転移温度より低い温度に、さらに好ましくは、室温(20℃)以上非晶質ポリエステルのガラス転移温度より低い温度に冷却することがさらにより好ましい。このように結晶性ポリエステルの融点以下に冷却することで、結晶性ポリエステルが有する低温定着性がより効果的に発現できる。

30

【0040】

このようにして得られた樹脂粒子分散液中の樹脂粒子の体積中位粒径(D50)は、前記樹脂粒子分散液を用いて得られるトナーの粒径に応じて適宜選択できるが、高画像のトナーを得る観点から、0.02～2μmが好ましく、0.05～1μmがより好ましく、0.05～0.5μmがさらに好ましい。ここで、体積中位粒径(D50)とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して50%になる粒径を意味する。

40

このようにして得られた樹脂粒子分散液中の樹脂粒子は小粒径であり、従って該樹脂粒子から得られるトナーは粒径分布が均一であり、低温定着性にも優れる。

前記樹脂粒子の粒度分布の変動係数(CV値(%))は、高画像のトナーを得る観点から、35%以下であることが好ましく、30%以下がより好ましく、25%以下がさらに好ましい。

【0041】

(凝集粒子の分散液)

50

工程(1)においては、前記樹脂粒子分散液中の樹脂粒子を凝集させ(以下「凝集工程」ということがある)て、凝集粒子の分散液を得る。凝集は、凝集剤を添加して行うことが好ましい。

工程(1)においては、凝集工程の開始に際し、樹脂粒子分散液を離型剤と混合することが好ましい。また、必要に応じて、着色剤と混合させても良い。

離型剤としては、前述の樹脂粒子分散液の製造の説明において記載したものと同様のものを用いることができる。離型剤は、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。

離型剤を使用する場合、その使用量は、トナーの離型性及び帯電性の観点から、樹脂100重量部(着色剤を用いる場合は、樹脂と着色剤との合計)に対して、通常1~20重量部が好ましく、2~15重量部がより好ましい。

10

【0042】

着色剤についても、前述の樹脂粒子分散液の製造の説明において記載したものと同様のものを用いることができる。着色剤は、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着色剤粒子分散液として使用することが好ましい。

着色剤の含有量は、樹脂100重量部に対して、20重量部以下が好ましく、0.01~10重量部がより好ましい。

【0043】

凝集を効果的にを行うために凝集剤を添加することが好ましい。凝集剤としては、第四級塩のカチオン性界面活性剤、ポリエチレンイミン等の有機系凝集剤；無機金属塩、無機アンモニウム塩、2価以上の金属錯体等の無機系凝集剤が用いられる。

20

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

【0044】

前記凝集剤のうち、高精度のトナーの粒径制御及びシャープな粒度分布を達成する観点から、1価の塩を用いることが好ましい。ここで1価の塩とは、該塩を構成する金属イオン又は陽イオンの価数が1であることを意味する。1価の塩としては、第四級塩のカチオン性界面活性剤等の有機系凝集剤、無機金属塩、アンモニウム塩等の無機系凝集剤が用いられるが、本発明においては、分子量350以下の水溶性含窒素化合物が好ましく用いられる。

30

分子量350以下の水溶性含窒素化合物としては、ハロゲン化アンモニウム、硫酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、サリチル酸アンモニウム等のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウムハライド等の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。これらの中でも、生産性の観点から、硫酸アンモニウム[10重量%水溶液の25でのpH値(以下、単にpH値という):5.4]、塩化アンモニウム(pH値:4.6)、臭化テトラエチルアンモニウム(pH値:5.6)、臭化テトラブチルアンモニウム(pH値:5.8)が好ましい。

【0045】

40

凝集剤の使用量は、トナーの帯電性(特に高温高湿環境下における帯電特性)、すなわち画質安定性の観点から、樹脂100重量部に対して、好ましくは50重量部以下、より好ましくは40重量部以下、さらに好ましくは30重量部以下である。また、凝集性の観点から、樹脂100重量部に対して、好ましくは1重量部以上、より好ましくは3重量部以上、さらに好ましくは5重量部以上である。以上の点を考慮して、1価の塩の使用量は、樹脂100重量部に対して、好ましくは1~50重量部、より好ましくは3~40重量部、さらに好ましくは5~30重量部である。

【0046】

前記凝集剤の添加は、系内のpH値を調整した後で、好ましくは「非晶質ポリエステル」のガラス転移温度+20℃(「非晶質ポリエステルのガラス転移温度より20℃高い温

50

度」を意味する、以下同様の表記は同様に解する)以下の温度、より好ましくは「該ガラス転移温度 + 10」以下、さらに好ましくは「該ガラス転移温度 + 5」未満の温度で行う。かかる温度で行うことにより、粒度分布が狭く、均一な凝集を行うことができる。

また、前記凝集剤の添加は、好ましくは「非晶質ポリエステルの軟化点 - 100」以上、より好ましくは「該軟化点 - 90」以上の温度で行う。その際の系内のpH値は、混合液の分散安定性とポリエステル粒子の凝集性とを両立させる観点から、好ましくは2 ~ 10、より好ましくは3 ~ 8である。

【0047】

また、得られる凝集粒子の分散液の安定性を高める観点から、凝集工程における系内の温度は、好ましくは、樹脂粒子分散液中の樹脂粒子のガラス転移温度以上であり、より好ましくは「該ガラス転移温度 + 3」以上であり、さらに好ましくは「該ガラス転移温度 + 5」以上である。凝集工程における系内の温度を前記温度に制御することで、凝集粒子を構成する樹脂粒子同士の少なくとも一部が融着し、凝集粒子が凝集状態を維持したまま分散液に存在できる。

前記凝集剤は水系媒体溶液として添加することができる。凝集剤は一時に添加してもよいし、断続的あるいは連続的に添加してもよい。特に1価の塩の添加時及び添加終了後には、十分な攪拌を行うことが好ましい。

【0048】

以上のようにして樹脂粒子分散液中の樹脂粒子を凝集させることにより、凝集粒子を調製する。

この凝集粒子の体積中位粒径(D50)は、小粒径化の観点から、好ましくは1 ~ 10 μm 、より好ましくは2 ~ 9 μm 、さらに好ましくは3 ~ 5 μm である。また、粒度分布の変動係数(CV値)は、好ましくは30%以下、より好ましくは28%以下、さらに好ましくは25%以下である。

【0049】

[工程(2)]

工程(2)は、工程(1)で得られた凝集粒子の分散液に、樹脂微粒子分散液を添加して、樹脂微粒子付着凝集粒子の分散液を得る工程である。

(樹脂微粒子分散液)

工程(2)の樹脂微粒子分散液は、非晶質ポリエステルを80重量%以上含有する樹脂を有機溶剤と混合した後、水系媒体を添加して分散する工程を有する方法により得られる。樹脂を有機溶剤と混合した後、水系媒体を添加することによって、得られる樹脂微粒子分散液の樹脂微粒子を構成する非晶質ポリエステルの水素結合の切断および加水分解が抑制され、この樹脂粒子から得られるトナーは保存安定性及び耐久性が良好となる。なお、本発明においては、工程(2)で添加される樹脂粒子の分散液は、工程(1)で使用される「樹脂粒子分散液」と区別する意味で、「樹脂微粒子分散液」と規定した。

【0050】

樹脂微粒子分散液に使用する非晶質ポリエステル

樹脂微粒子分散液に使用する非晶質ポリエステルとしては、前述の工程(1)の樹脂粒子分散液に用いられる非晶質ポリエステルと同様のものが挙げられる。なお、そのガラス転移温度は、トナーの耐久性、低温定着性及び保存安定性の観点から、55以上であることが好ましく、55 ~ 75 がより好ましく、55 ~ 70 がさらに好ましく、55 ~ 65 がさらに好ましい。

非晶質ポリエステルを含有する樹脂は、非晶質ポリエステルを80重量%以上含有するが、トナーの保存安定性及び帯電性の観点から、好ましくは85重量%以上、より好ましくは90重量%以上、更に好ましくは、実質100重量%含有する。非晶質ポリエステルを含有する樹脂には、非晶質ポリエステルとともに、さらに、通常トナーに用いられる公知の樹脂、例えば、結晶性ポリエステル、スチレンアクリル共重合体、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等の樹脂が含有されていてもよい。

【0051】

樹脂微粒子分散液の製造

非晶質ポリエステルを含有する樹脂と混合する有機溶媒は、有機溶媒を主成分とするものであれば特に制限は無いが、全媒体中の有機溶媒の含有量は、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは95重量%以上、さらにより好ましくは実質100重量%である。

有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の炭素数1～5のアルキルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン等のジアルキルケトン等が挙げられる。これらの中でも、ポリエステルを均一に分散させる観点及び後述の有機溶媒の留去容易性の観点から、ジアルキルケトンが好ましく、メチルエチルケトンがより好ましい。

10

前記有機溶媒の使用量は、前記非晶質ポリエステルを80重量%以上含有する樹脂の乳化を十分に行う観点及び環境負荷低減の観点から、非晶質ポリエステルを含有する樹脂100重量部に対して、好ましくは100～500重量部、より好ましくは100～300重量部、さらに好ましくは100～220重量部である。

【0052】

樹脂微粒子分散液の製造には、前述の樹脂粒子分散液の製造に使用しうる界面活性剤をいずれも使用できるが、トナーの保存安定性及び耐久性の観点から、界面活性剤の非存在下で乳化させることが好ましい。

本発明においては、前記非晶質ポリエステルを含有する樹脂を有機溶剤と混合した後、さらに水系媒体及び必要に応じアルカリ水溶液を添加して乳化する。

20

非晶質ポリエステルを含有する樹脂と有機溶剤の混合時間は、ポリエステルの分散性及び生産性の観点から、好ましくは1～24時間、より好ましくは2～12時間、さらに好ましくは3～10時間、さらにより好ましくは3～6時間である。また、攪拌の際の混合液の温度は20℃以上が好ましく、使用する有機溶媒の沸点以下であることが好ましい。

【0053】

アルカリ水溶液を系内に添加する場合、その添加速度は、均一な粒径を有する樹脂微粒子を生産性良く得る観点から、非晶質ポリエステルを含有する樹脂100重量部に対して、好ましくは0.1～50重量部/分、より好ましくは0.1～30重量部/分、さらに好ましくは0.5～10重量部/分、さらにより好ましくは0.5～5重量部/分である。

30

非晶質ポリエステルを含有する樹脂は、必要に応じて添加剤とともに有機溶媒と混合、分散した後、有機溶媒の沸点以下の温度で中和し、更に生産安定性の観点から、有機溶媒の沸点以下で水系媒体を添加し乳化を行うことが好ましい。水系媒体の種類、水系媒体の量、添加速度等は前述の樹脂粒子分散液の製造と同様である。

水系媒体を添加した後、有機溶媒を留去することにより、樹脂微粒子分散液を製造することができる。有機溶媒の留去は、減圧下に加熱することによって行うことが好ましい。有機溶媒留去時の温度は、生産安定性の観点から、使用する有機溶媒の沸点以下が好ましい。

【0054】

40

以上のようにして得られた樹脂微粒子分散液の体積中位粒径(D50)は、カプセル化を効率良くする観点および、高画像のトナーを得る観点から、好ましくは0.02～2μm、より好ましくは0.05～1μm、さらに好ましくは0.05～0.5μm、さらにより好ましくは、0.05～0.3μm。

【0055】

樹脂微粒子付着凝集粒子の製造

樹脂微粒子付着凝集粒子は、工程(1)で得られた凝集粒子の分散液に前記樹脂微粒子分散液を添加して得られる(以下、「カプセル化工程」ということがある)が、前記樹脂微粒子分散液を添加する直前の前記凝集粒子の分散液のpHは、好ましくは7～9、より好ましくは7～8.5、さらに好ましくは7.0～8.0であることが好ましい。具体的

50

にはアルカリ剤等を添加して調整する。前記樹脂微粒子分散液を一時に又は複数回分割して添加することが好ましい。前記pH値を示す、あるいは該pH値に調整された凝集粒子の分散液に樹脂微粒子分散液を添加することにより、効率の良いカプセル化が可能となり、トナーの保存安定性が良好となる。

カプセル化工程における前記pHの調整は、pH調整剤を添加しながら、凝集粒子分散液のpHをモニタリングし、前記pH値になったところでpH調整剤の添加を止めることにより行うことが好ましい。

【0056】

カプセル化工程の際の温度は、前記樹脂粒子分散液の樹脂粒子のガラス転移温度以上の温度であることが好ましく、かつ前記樹脂微粒子分散液の樹脂微粒子のガラス転移温度以下であることが好ましい。前記温度範囲より高い温度でカプセル化工程を行うと、凝集粒子同士、樹脂微粒子付着凝集粒子同士、あるいは凝集粒子と樹脂微粒子付着凝集粒子の凝集および融着が生じるため、粗大粒子が多くなり、粒度分布がブロードになることがある。したがって、前記温度は添加する樹脂微粒子分散液中の樹脂微粒子のガラス転移温度以下の温度が好ましく、「該ガラス転移温度 - 3」以下がより好ましく、「該ガラス転移温度 - 5」以下であることがより好ましい。

10

樹脂微粒子分散液の添加量は、低温定着性及び保存安定性の観点から、添加する樹脂微粒子を構成する樹脂と樹脂粒子を構成する樹脂の重量比〔樹脂微粒子を構成する樹脂 / 樹脂粒子を構成する樹脂〕が、0.3 ~ 1.5となる量であることが好ましく、より好ましくは0.3 ~ 1.0、さらに好ましくは0.35 ~ 0.75となる量が好ましい。

20

【0057】

樹脂微粒子分散液を複数回に分割して添加する場合、各々の分散液に含まれる樹脂微粒子の量は特に制限はないが、同量であることが好ましい。また、その回数についても特に制限はないが、形成される樹脂微粒子付着凝集粒子の粒度分布及びトナーの生産性などの観点から、2 ~ 10回が好ましく、2 ~ 8回がより好ましい。

また、凝集性及び形成される樹脂微粒子付着凝集粒子の粒度分布などの観点から、複数回の樹脂微粒子分散液の添加において、添加の後5 ~ 15分間、さらには5 ~ 30分間、さらに5分 ~ 2時間熟成させることが好ましく、複数回添加の全ての添加について、前記熟成時間を設けることがより好ましい。なお、前記熟成時間は、添加終了後、次の添加における樹脂微粒子分散液の添加開始迄の時間とする。

30

【0058】

前記樹脂微粒子添加終了後、さらなる不必要な凝集を防止する観点から、本発明においては、合一前に、凝集停止剤を添加することが好ましい。凝集停止剤として界面活性剤を用いることが好ましいが、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種を添加することがさらに好ましい。

前記凝集停止剤は1種で用いてもよいが、2種以上組み合わせて使用することもできる。

【0059】

前記凝集停止剤の添加量は、凝集停止性およびトナーへの残留性の観点から、樹脂粒子付着凝集粒子を構成する樹脂（すなわち、凝集粒子を構成する樹脂及び樹脂微粒子を構成する樹脂の総量）100重量部に対して、好ましくは0.1 ~ 15重量部、より好ましくは0.1 ~ 10重量部、さらに好ましくは0.1 ~ 8重量部である。これらは、前記添加量であれば、いかなる形態で添加してもよいが、生産性の観点から、水溶液で添加することが好ましい。

40

【0060】

〔工程（3）〕

工程（3）は、工程（2）で得られた樹脂微粒子付着凝集粒子を合一させる工程（以下、「合一工程」ということがある）である。

50

工程（３）においては、前記工程（２）で得られた樹脂微粒子付着凝集粒子を加熱して合一させる。合一工程は、工程（２）で得られた樹脂微粒子付着凝集粒子の分散液中の凝集粒子と樹脂微粒子とを融着させ、合一粒子を得る工程である。この工程では、樹脂微粒子付着凝集粒子を加熱して、樹脂微粒子付着凝集粒子の、凝集粒子部分を合一させると共に、樹脂微粒子を凝集粒子と融着させて合一粒子を得ることが好ましい。

すなわち、樹脂微粒子付着凝集粒子は、合一工程においては、凝集粒子中の樹脂粒子同士、樹脂微粒子付着凝集粒子中の樹脂微粒子同士、及び、樹脂微粒子付着凝集粒子中の凝集粒子と樹脂微粒子とが主として物理的に付着している状態であったものが、凝集粒子が一体となり合一されると共に、樹脂微粒子同士、及び凝集粒子と樹脂微粒子が融着されて一体となり、合一粒子となっていると推定される。

10

【００６１】

合一工程においては、系内の温度は凝集工程の系内の温度と同じかそれ以上であることが好ましいが、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、好ましくは「非晶質ポリエステルのガラス転移温度」以上かつ「非晶質ポリエステルの軟化点＋２０」以下、より好ましくは「該ガラス転移温度＋５」以上かつ「該軟化点＋１５」以下、さらに好ましくは「該ガラス転移温度＋１０」以上かつ「該軟化点＋１０」以下である。また、攪拌速度は、凝集粒子が沈降しない速度が好ましい。

【００６２】

本発明において、合一工程は、例えば、（１）昇温を連続的に行う場合、（２）凝集及び合一が可能な温度まで昇温した後、その温度で攪拌を続ける場合等に、工程（２）と同時に進行することができる。

20

トナーの高画質化の観点から、合一粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）は、好ましくは２～１０ μm 、より好ましくは２～８ μm 、さらに好ましくは２～７ μm 、さらにより好ましくは３～８ μm である。

【００６３】

得られた合一粒子は、ろ過等の固液分離工程、洗浄工程、乾燥工程を経て、トナー粒子となる。ここで、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、洗浄工程においてトナー表面の金属イオンを除去するため酸で洗浄を行うことが好ましい。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。

30

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。トナー粒子の乾燥後の水分含量は、トナーの帯電性の観点から、好ましくは１．５重量％以下、より好ましくは１．０重量％以下に調整する。

【００６４】

<電子写真用トナー>

本発明の電子写真用トナーは、前述のようにして得られた合一粒子（トナー粒子）を含むものである。すなわち、（１）樹脂粒子分散液中の樹脂粒子を凝集させて、凝集粒子の分散液を得る工程、（２）工程（１）で得られた凝集粒子の分散液に、樹脂微粒子分散液を添加して、樹脂微粒子付着凝集粒子の分散液を得る工程、及び（３）工程（２）で得られた樹脂微粒子付着凝集粒子の分散液を合一させる工程、を有する製造方法により得られるトナーであって、前記樹脂粒子分散液が、１つの反応容器内で、非晶質ポリエステル及び結晶性ポリエステルを含む樹脂を、水系媒体中に分散する工程を有する方法により得られたものであり、前記樹脂微粒子分散液が、非晶質ポリエステルを８０％重量以上含有する樹脂を有機溶剤と混合した後、水系媒体を添加して分散する工程を有する方法により得られたものである、電子写真用トナーである。前記電子写真用トナーの詳細については、前述の通りである。

40

【００６５】

トナーの高画質化と生産性の観点から、トナー粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）は、好ま

50

しくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 7 \mu\text{m}$ である。粒度分布の変動係数(CV値)は、高画質化と生産性の観点から、好ましくは30%以下、より好ましくは27%以下、さらに好ましくは25%以下である。

また、トナーの軟化点は、低温定着性の観点から、好ましくは $60 \sim 140$ 、より好ましくは $60 \sim 130$ 、さらに好ましくは $60 \sim 120$ である。また、ガラス転移温度は、耐久性の観点から、好ましくは $30 \sim 80$ 、より好ましくは $40 \sim 70$ である。

【0066】

本発明のトナーは、トナー粒子をトナーとして、あるいは、流動化剤等の助剤(外添剤)を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できる。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、カーボンブラック等の無機微粒子やポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、シリコーン樹脂等のポリマー微粒子等、公知の微粒子が使用できる。

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、外添剤による処理前のトナー粒子100重量部に対して、好ましくは1~5重量部、より好ましくは1.5~3.5重量部である。ただし、外添剤として疎水性シリカを用いる場合は、外添剤による処理前のトナー粒子100重量部に対して、疎水性シリカを1~3重量部用いることが好ましい。

本発明により得られる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。

【実施例】

【0067】

以下の実施例等においては、各性状値は次の方法により測定、評価した。

[ポリエステルの酸価]

JIS K0070に準じて測定した。但し、測定溶媒は、エタノールとエーテルの混合溶媒を、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)]に代えて行った。

【0068】

[ポリエステルの軟化点、吸熱の最大ピーク温度、融点及びガラス転移温度]

(1) 軟化点

フローテスター(島津製作所社製、「CFT-500D」)を用い、1gの試料を昇温速度 $6^\circ\text{C}/\text{分}$ 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) 吸熱の最大ピーク温度、融点及びガラス転移温度

示差走査熱量計(Parkin Elmer社製、「Pyris 6 DSC」)を用いて 200°C まで昇温し、その温度から降温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で -20°C まで冷却した試料を昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した。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する。最大ピーク温度が軟化点と 20°C 以内の差の時には該ピーク温度を融点とする。また、軟化点より 20°C 以上低い温度でピークが観測される場合にはそのピークの温度を、軟化点より 20°C 以上低い温度でピークが観測されずに段差が観測されるときは該段差部分の曲線の最大傾斜を示す接線と該段差の高温側のベースラインの延長線との交点の温度をガラス転移温度として読み取った。

【0069】

[数平均分子量]

以下の方法により、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分子量分布を測定し、数平均分子量を算出した。

(1) 試料溶液の調製

濃度が $0.5\text{g}/100\text{ml}$ になるように、ポリエステルをクロロホルムに溶解させた。次いで、この溶液をポアサイズ $2\mu\text{m}$ のフッ素樹脂フィルター[住友電気工業社製、「

10

20

30

40

50

F P - 2 0 0 」] を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とした。

(2) 分子量分布測定

溶解液としてテトラヒドロフランを 1 m l / 分の流速で流し、4 0 の恒温槽中でカラムを安定させた。そこに試料溶液 1 0 0 μ l を注入して測定を行った。試料の分子量は、あらかじめ作製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（東ソー社製の 2 . 6 3 × 1 0³、2 . 0 6 × 1 0⁴、1 . 0 2 × 1 0⁵、ジーエルサイエンス社製の 2 . 1 0 × 1 0³、7 . 0 0 × 1 0³、5 . 0 4 × 1 0⁴）を標準試料として作成したものを用いた。

測定装置：C O - 8 0 1 0（東ソー社製）

分析カラム：G M H L X + G 3 0 0 0 H X L（東ソー社製）

10

【0070】

[樹脂（微）粒子、離型剤粒子、着色剤粒子の体積中位粒径及び粒度分布]

(1) 測定装置：レーザー回折型粒径測定機（堀場製作所社製、L A - 9 2 0）

(2) 測定条件：測定用セルに蒸留水を加え、吸光度を適正範囲になる温度で体積中位粒径（D 5 0）を測定する。また、C V 値は下記の式に従って算出した。

$$C V \text{ 値} (\%) = (\text{粒径分布の標準偏差} / \text{体積中位粒径} (D 5 0)) \times 1 0 0$$

【0071】

[樹脂（微）粒子分散液の固形分濃度]

赤外線水分計（ケット科学研究所社製：F D - 2 3 0）を用いて、樹脂（微）粒子分散液 5 g を乾燥温度 1 5 0、測定モード 9 6（監視時間 2 . 5 分 / 変動幅 0 . 0 5 %）にて、ウェットベースの水分 % を測定した。固形分濃度は下記の式に従って算出した。

20

$$\text{固形分濃度} (\text{重量} \%) = 1 0 0 - M$$

$$M : \text{ウェットベース水分} (\%) = [(W - W 0) / W] \times 1 0 0$$

W : 測定前の試料重量（初期試料重量）

W 0 : 測定後の試料重量（絶対乾燥重量）

【0072】

[トナー（粒子）、凝集粒子、樹脂微粒子付着凝集粒子の体積中位粒径及び粒度分布]

トナー（粒子）の体積中位粒径は以下の通り測定した。

・測定機：コールターマルチサイザー III（ベックマンコールター社製）

・アパチャー径：5 0 μ m

30

・解析ソフト：マルチサイザー III バージョン 3 . 5 1（ベックマンコールター社製）

・電解液：アイソトン II（ベックマンコールター社製）

・分散液：「エマルゲン（登録商標）1 0 9 P」（花王社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、H L B : 1 3 . 6）を前記電解液に溶解させ、濃度 5 重量 % の分散液を得た。

・分散条件：前記分散液 5 m l にトナー測定試料 1 0 m g を添加し、超音波分散機にて 1 分間分散させ、その後、電解液 2 5 m l を添加し、さらに、超音波分散機にて 1 分間分散させて、試料分散液を作製した。

・測定条件：前記試料分散液を前記電解液 1 0 0 m l に加えることにより、3 万個の粒子の粒径を 2 0 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、その粒度分布から体積中位粒径（D 5 0）を求めた。

40

また、C V 値（%）は下記の式に従って算出した。

$$C V \text{ 値} (\%) = (\text{粒径分布の標準偏差} / \text{体積中位粒径} (D_{50})) \times 1 0 0$$

凝集粒子、樹脂微粒子付着凝集粒子の体積中位粒径は、前記トナー（粒子）の体積中位粒径の測定において、試料分散液として凝集粒子分散液、樹脂微粒子付着凝集粒子を使用して同様に測定した。

【0073】

[トナーの低温定着性評価]

上質紙（富士ゼロックス社製、J 紙 A 4 サイズ）に市販のプリンタ（沖データ社製、「M L 5 4 0 0」）を用いて画像を出力し、トナーの紙上の付着量が 0 . 4 5 ± 0 . 0 3 m

50

g/cm^2 となるベタ画像をA4紙の上端から5mmの余白部分を残し、50mmの長さで未定着画像のまま出力した。同プリンタに搭載されている定着器を温度可変に改造し、温度定着速度40枚/分(A4縦方向)で定着した。得られた定着画像の低温定着性は、以下のテープ剥離法によって評価した。

メンディングテープ(3M製Scotchメンディングテープ810、幅18mm)を長さ50mmに切り、定着した画像上の上端の余白部分に軽く貼り付けた後、500gのおもりを載せ、速さ10mm/秒で1往復押し当てた。その後、貼付したテープを下端側から剥離角度180度、速さ10mm/秒で剥がし、テープ貼付前後の反射画像濃度を前記測定方法に従い測定し、これから下記の式で定着率を算出した。

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

10

テープ剥離後の画像濃度がテープ貼付前の画像濃度と同じ値になった時を定着率100とした。

【0074】

5 刻みの定着温度の各々で前記試験を行い、コールドオフセットが発生する温度又は定着率90未満となる温度から、ホットオフセットが発生する温度まで実施した。なお、コールドオフセットとは定着温度が低い場合に、未定着画像上のトナーが十分に溶解せずに、定着ローラーにトナーが付着する現象を指し、一方、ホットオフセットとは定着温度を高温にした場合に、未定着画像上のトナーの粘弾性が低下することで、定着ローラーにトナーが付着する現象を指す。コールドオフセット又はホットオフセットの発生は定着ローラーが一周した際に、再度、紙上にトナーが付着するか否かで判断することができ、本試験ではベタ画像上端から87mmの部分にトナー付着があるか否かで判断した。

20

本発明の最低定着温度とは、コールドオフセットが発生しないか、あるいは定着率90以上となる温度のうち、その最低温度をいう。

【0075】

[トナーの保存安定性評価]

内容積20mlのポリビンにトナー10gを入れ、温度50、相対湿度40RH%の環境下に開放状態で48時間放置した。放置後、パウダーテスター(ホソカワミクロン社製)で、凝集度を測定し、以下の基準に従ってトナーの保存安定性を評価した。

凝集度が小さいほど、トナーが保存安定性に優れることを現す。

A:凝集度が10%未満。

30

B:凝集度が10%以上20%未満。

C:凝集度が20%以上。

なお、具体的にパウダーテスターを使用した凝集度は次のように求めた。

パウダーテスターの振動台に、3つの異なる目開きのフルイを上段250 μm 、中段150 μm 、下段75 μm の順でセットし、その上にトナー2gを乗せ60秒間振動を行い、各フルイ上に残ったトナー重量を測定する。

測定したトナー重量を次式に当てはめて計算し、凝集度[%]を求める。

$$\text{凝集度}[\%] = a + b + c$$

$$a = (\text{上段フルイ残トナー重量}) / 2[\text{g}] \times 100$$

$$b = (\text{中段フルイ残トナー重量}) / 2[\text{g}] \times 100 \times (3/5)$$

40

$$c = (\text{下段フルイ残トナー重量}) / 2[\text{g}] \times 100 \times (1/5)$$

【0076】

(ポリエステルの製造)

製造例1(結晶性ポリエステルaの製造)

1,6-ヘキサンジオール 2478g、1,5-ペンタンジオール 1456g、テレフタル酸 5810g及びジオクチル酸錫50gを、窒素導入管、脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した四つ口フラスコに入れ、180で4時間反応させた後、10/1時間で210まで昇温し、210で8時間保持した後8.3kPaにて1時間反応させて結晶性ポリエステルaを得た。得られた結晶性ポリエステルaの物性を表1に示す。

【0077】

50

製造例 2 (結晶性ポリエステル b の製造)

1, 9 - ノナンジオール 4809 g、テレフタル酸 4482 g 及びジオクチル酸スズ 50 g を窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した四つ口フラスコに入れ、200 でテレフタル酸の粒が観測されなくなるまで反応させた後、さらに 8.3 kPa にて 1 時間反応させて結晶性ポリエステル b を得た。得られた結晶性ポリエステル b の物性を表 1 に示す。

【0078】

製造例 3 (非晶質ポリエステル c の製造)

ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 1750 g、ポリオキシエチレン (2.0) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 1625 g、テレフタル酸 1145 g、ドデセニルコハク酸無水物 161 g、トリメリット酸無水物 480 g 及び酸化ジブチル錫 10 g を、窒素導入管、脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、220 で攪拌し、ASTM D36-86 に従って測定した軟化点が 120 に達したのを確認してから反応をやめ、非晶質ポリエステル c を得た。得られた非晶質ポリエステル c の物性を表 1 に示す。

【0079】

製造例 4 (非晶質ポリエステル d の製造)

ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 3374 g、ポリオキシエチレン (2.0) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 33 g、テレフタル酸 672 g 及び酸化ジブチル錫 10 g を、窒素導入管、脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、常圧下 230 で 5 時間反応させ、さらに減圧下で反応させた。210 に冷却し、フマル酸 696 g、tert - ブチルカテコール 0.49 g を加え、5 時間反応させた後に、さらに減圧下で反応させて、非晶質ポリエステル d を得た。得られた非晶質ポリエステル d の物性を表 1 に示す。

【0080】

10

20

【表 1】

表 1

		製 造 例			
		1	2	3	4
		結晶性ポリエステルa	結晶性ポリエステルb	非晶質ポリエステルc	非晶質ポリエステルd
原料モノマー	アルコール成分				
	BPA-PO ^{*1}			1750g (50)	3374g (96.4)
	BPA-EO ^{*2}			1625g (50)	33g (1)
	1,9-ノナンジオール		4809g(100)		
	1,6-ヘキサジオール	2478g (60)			
	1,5-ペンタンジオール	1456g (40)			
	酸成分				
	テレフタル酸	5810g (100)	4482g(90)	1145g (69)	672g (40.5)
	セバシン酸				
	フマル酸				696g (60)
	ドデセニルコハク酸無水物			161g (6)	
	トリメリット酸無水物			480g (25)	
	アジピン酸				
	エステル化触媒				
エ	ジブチルスズオキサイド			10g	10g
	ジブチル酸スズ	50g	50g		
軟化点(°C)		97	85	122	107
ガラス転移温度(°C)		—	—	65	65
融点(°C)		94	93	—	—
酸価(mgKOH/g)		21.0	6.0	21.0	24.4
数平均分子量		5.1×10^3	2.8×10^3	3.4×10^3	3.8×10^3
結晶性指数		1.0	0.9	1.6	1.5

・括弧内の数字は、各成分内におけるモル比を示す。

^{*1}:ポリオキシプロピレン(2. 2)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン

^{*2}:ポリオキシエチレン(2. 0)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン

【 0 0 8 1 】

(樹脂粒子分散液の製造)

製造例 5 (樹脂粒子分散液 1 の製造)

内容積 5 リットルの反応容器に、結晶性ポリエステル a 180 g、非晶質ポリエステル c 210 g、非晶質ポリエステル d 210 g、銅フタロシアニン顔料「ECB301 (大日精化社製)」30 g、非イオン性界面活性剤 (花王社製「エマルゲン (登録商標) 150」8.5 g、アニオン性界面活性剤 (花王社製「ネオベレックス (登録商標) G-15」ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 15 重量 % 水溶液) 40 g、20 重量 % 水酸化カリウム水溶液 66 g を仕込み、カイ型の攪拌器による 200 rpm での攪拌下、98 で 2 時間溶融させ、樹脂混合物を得た。

次に、カイ型の攪拌器による 200 rpm での攪拌下、計 1347 g の脱イオン水を 6 g / 分の速度で滴下し、樹脂粒子分散液を作製した。最後に、室温まで冷却し、200 メッシュ (目開き 105 μm) の金網を通して、樹脂粒子分散液 1 を得た。得られた樹脂粒子分散液 1 中の樹脂粒子の体積中位径 (D50)、CV 値及び固形分濃度を表 2 に示す。

【 0 0 8 2 】

製造例 6 (樹脂粒子分散液 2 の製造)

製造例 5 において、結晶性ポリエステル a 180 g を結晶性ポリエステル b 120 g、非晶性ポリエステル d の使用量を 270 g に変更し、20 重量 % 水酸化カリウム水溶

液 66 g を 61 g に、そして滴下する脱イオン水の合計量を 1321 g に変更した以外は製造例 5 と同様にして樹脂粒子分散液 2 を得た。得られた樹脂粒子分散液 2 中の樹脂粒子の体積中位径 (D50)、CV 値及び固形分濃度を表 2 に示す。

【0083】

製造例 7 (樹脂粒子分散液 3 の製造)

製造例 5 において、結晶性ポリエステル a を使用せず、非晶質ポリエステル c 及び非晶質ポリエステル d の使用量をそれぞれ 210 g、390 g に変更し、20 重量%水酸化カリウム水溶液 66 g を 69 g に、樹脂粒子分散液 3 を得た。得られた樹脂粒子分散液 3 中の樹脂粒子の体積中位径 (D50)、CV 値及び固形分濃度を表 2 に示す。

【0084】

製造例 8 (樹脂粒子分散液 4 の製造)

内容積 5 リットルの反応容器に、結晶性ポリエステル a 180 g、非晶質ポリエステル c 210 g、非晶質ポリエステル d 210 g、非イオン性界面活性剤 (花王社製「エマルゲン (登録商標) 150」) 6 g 及びメチルエチルケトン 1080 g を入れ、55 にてカイ型の攪拌器により 200 rpm で 6 時間攪拌した。

得られた溶液に、カイ型の攪拌器による 200 rpm での攪拌下、30 重量%水酸化カリウム水溶液 30 g を 6 g / 分の速度で滴下し、1429 g の脱イオン水を 20 g / 分の速度で滴下した後、減圧下、40 でメチルエチルケトンを留去し、樹脂粒子分散液を作製した。最後に、室温まで冷却し、200 メッシュ (目開き 105 µm) の金網を通して、樹脂粒子分散液 4 を得た。得られた樹脂粒子分散液 4 中の樹脂粒子の体積中位径 (D50)、CV 値及び固形分濃度を表 2 に示す。

【0085】

【表 2】

表 2

	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8
樹脂粒子分散液番号	1	2	3	4
結晶性ポリエステル 1)	a (30)	b (20)		a (30)
非晶質ポリエステル 1)	c (35) d (35)	c (35) d (45)		c (35) d (35)
乳化媒体 (水又は有機溶剤)	水	水	水	有機溶剤
樹脂粒子の体積中位径 (µm)	0.178	0.299	0.155	0.24
CV (%)	24	29	25	24
固形分濃度 (重量%)	32	29	31	32

1) () 内は樹脂粒子中の重量比

【0086】

(樹脂微粒子分散液の製造)

製造例 9 (樹脂微粒子分散液 1 の製造)

内容積 2 リットルの反応容器に、非晶質ポリエステル c 105 g、非晶質ポリエステル d 195 g 及びメチルエチルケトン 660 g を入れ、55 にてカイ型の攪拌器により 200 rpm で 6 時間攪拌した。

得られた溶液に、カイ型の攪拌器による 200 rpm での攪拌下、30 重量%水酸化カリウム水溶液 19 g を 3 g / 分の速度で滴下し、713 g の脱イオン水を 20 g / 分の速度で滴下した後、減圧下、40 でメチルエチルケトンを留去し、最後に、室温まで冷却し、200 メッシュ (目開き 105 µm) の金網を通して、樹脂微粒子分散液 1 を得た (固形分濃度 32.0 重量%)。樹脂微粒子分散液 1 中の樹脂微粒子の体積中位径 (D50)、CV 値を表 3 に示す。

【0087】

製造例 10 (樹脂微粒子分散液 2 の製造)

樹脂微粒子分散液 1 100 g に対して脱イオン水 30 g 添加、混合し、樹脂微粒子分

10

20

30

40

50

散液 2 (固形分濃度 24.6 重量%) を得た。

【0088】

製造例 11 (樹脂微粒子分散液 3 の製造)

製造例 9 において、非晶性ポリエステル d を使用せず、非晶性ポリエステル c を 300 g とし、30 重量% 水酸化カリウム水溶液 19 g を 17 g に変更した以外は製造例 9 と同様に樹脂微粒子分散液を得た (固形分濃度 31.1 重量%)。得られた樹脂微粒子分散液 100 g に対して脱イオン水を 26 g 添加、混合し、樹脂微粒子分散液 3 (固形分濃度 24.6 重量%) を得た。樹脂微粒子分散液 3 中の樹脂微粒子の体積中位径 (D50)、CV 値を表 3 に示す。

【0089】

製造例 12 (樹脂微粒子分散液 4 の製造)

内容積 5 リットルの反応容器に、非晶質ポリエステル c 210 g、非晶質ポリエステル d 390 g、非イオン性界面活性剤 (花王社製「エマルゲン (登録商標) 430」) 6 g、アニオン性界面活性剤 (花王社製「ネオベレックス (登録商標) G-15」) ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 15 重量% 水溶液 40 g 及び 5 重量% 水酸化カリウム 268 g を、カイ型の攪拌器による 200 rpm の攪拌下、95℃ で 2 時間溶解させ、樹脂混合物を得た。

次に、カイ型の攪拌機で 200 rpm の攪拌下、計 1145 g の脱イオン水を 6 g / 分の速度で滴下し、最後に、室温まで冷却し、200 メッシュ (目開き 105 μm) の金網を通して、樹脂微粒子分散液を得た (固形分濃度 31.0 重量%)。得られた樹脂微粒子分散液 100 g に対して脱イオン水を 26 g 添加、混合し、樹脂微粒子分散液 4 (固形分濃度 24.6 重量%) を得た。樹脂微粒子分散液 4 中の樹脂微粒子の体積中位径 (D50)、CV 値を表 3 に示す。

【0090】

【表 3】

表 3

	製造例 10	製造例 11	製造例 12
樹脂微粒子分散液番号	2	3	4
非晶質ポリエステル 2)	c (35)	c (100)	c (35)
	d (65)		d (65)
乳化の媒体 (水又は有機溶剤)	有機溶剤	有機溶剤	水
樹脂微粒子の体積中位径 (μm)	0.135	0.146	0.158
CV (%)	24	25	24

2) () 内は樹脂微粒子中の重量比

【0091】

(添加剤の製造)

製造例 13 (離型剤分散液 1 の製造)

内容積 1 リットルのビーカーで、脱イオン水 1200 g にアルケニル (ヘキサデセニル基、オクタデセニル基の混合物) コハク酸ジカリウム水溶液「ラテムル (登録商標) ASK、花王社製、有効濃度 28 重量%」10.71 g を溶解させた後、カルナウバロウワックス (加藤洋行社製、融点 85℃) 300 g を分散させた。この分散液を 90 ~ 95℃ に温度を保持しながら、「Ultrasonic Homogenizer 600W」 (日本精機社製) で 60 分間分散処理を行った後に室温まで冷却した。得られた離型剤分散液中の離型剤乳化粒子の体積中位粒径 (D50) は 0.512 μm、CV 値は 42.2% であった。ここにイオン交換水を加え、ワックス分 20 重量% に調整し、離型剤分散液 1 を得た。

【0092】

製造例 14 (着色剤分散液 1 の製造)

内容積 2 リットルのビーカーに、脱イオン水 467 g、銅フタロシアニン「ECB301（大日精化社製）」250 g 及びアニオン性界面活性剤（花王社製「ネオペレックス（登録商標）G-15」ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 15 重量%水溶液）333 g を入れ、「Ultrasonic Homogenizer 600W」（日本精機社製）で 10 分間分散処理を行った後、さらに「超高压ホモジナイザー M-140K」（みづほ工業社製）で 10 分間分散させて、着色剤分散液 1 を得た。得られた着色剤分散液 1 中の着色剤粒子の体積中位粒径（D50）は 0.120 μm 、CV 値は 28.1% であった。

【0093】

（トナーの製造）

実施例 1（トナー A の製造）

（工程 1）凝集粒子の作製

脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した内容積 2 リットルの反応容器（4 口フラスコ）に、樹脂粒子分散液 1 300 g、脱イオン水 90 g、及び離型剤分散液 1 25 g を入れ、室温下（25）で混合した。次に、カイ型の攪拌機で攪拌下、この混合物に硫酸アンモニウム 21 g を 253 g の脱イオン水に溶解させた水溶液を室温下で 10 分かけて滴下した後、混合分散液を 55 まで昇温し（昇温速度 0.25 / 分）、2 時間保持した。得られた凝集粒子分散液の pH は 5.8 であり、凝集粒子の体積中位粒径は 4.1 μm であった。

（工程 2）：樹脂微粒子付着凝集粒子の作製

工程 1 で得られた凝集粒子分散液に脱イオン水 324 g を入れ、さらに 2 - ジエチルアミノエタノールを添加し、凝集粒子分散液の pH を 7.5 に調整した後、57 に昇温し、10 分間保持した。その後、樹脂微粒子分散液 2 195 g を 0.6 g / 分の速度で添加した。得られた樹脂微粒子付着凝集粒子の粒径は 5.0 μm であった。

（工程 3）合一粒子及びトナー粒子の作製

工程 2 で得られた樹脂微粒子付着凝集粒子に 1.4 重量%アニオン性界面活性剤（花王社製「エマル（登録商標）E27C」）水溶液 800 g を添加し、さらに 2 - ジエチルアミノエタノールを添加し、樹脂微粒子付着凝集粒子分散液の pH を 8.5 に調整した。その後、80 まで昇温した後、1 時間保持した。得られた合一粒子を冷却し、吸引ろ過工程、洗浄工程、乾燥工程を経てトナー粒子を得た。このトナー粒子 100 重量部に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製、「RY50」、平均粒径；0.04 μm ）2.5 重量部、疎水性シリカ（キャボット社製、「キャボシル TS720」、平均粒径；0.012 μm ）1.0 重量部をヘンシェルミキサーで外添し、150 メッシュのふるいを通してトナー A を得た。得られたトナー A の体積中位粒径、CV 値及び性状評価の結果を表 4 に示す。

【0094】

実施例 2（トナー B の製造）

実施例 1 において、樹脂微粒子分散液 2 に代えて樹脂微粒子分散液 3 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、工程 1 ~ 3 を行い、トナー B を得た。得られたトナー B の体積中位粒径、CV 値及び性状評価の結果を表 4 に示す。

【0095】

実施例 3（トナー C の製造）

実施例 1 において、樹脂粒子分散液 1 に代えて樹脂粒子分散液 2 を用い、工程 1 ~ 3 における各種添加量及び pH 値を表 4 に示すようにした以外は実施例 1 と同様にして、トナー C を得た。得られたトナー C の体積中位粒径、CV 値及び性状評価の結果を表 4 に示す。

【0096】

実施例 4（トナー D の製造）

実施例 1 の工程 2 において、2 - ジエチルアミノエタノールによる pH 調整を行わず、工程 1 ~ 3 における各種添加量及び pH 値を表 4 に示すようにした以外は、実施例 1 と同

10

20

30

40

50

様にして、工程 1 ～ 3 を行い、トナー D を得た。得られたトナー D の体積中位粒径、C V 値及び性状評価の結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 7 】

比較例 1 (トナー E の製造)

実施例 1 において、樹脂粒子分散液 1 に代えて樹脂粒子分散液 3 を用い、工程 1 ～ 3 における各種添加量及び p H 値を表 4 に示すようにした以外は実施例 1 と同様にして、トナー E を得た。得られたトナー E の体積中位粒径、C V 値及び性状評価の結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 8 】

比較例 2 (トナー F の製造)

10

実施例 1 において、樹脂粒子分散液 1 に代えて樹脂粒子分散液 4 を用い、また、工程 1 において、樹脂粒子分散液 4、脱イオン水、離型剤分散液 1 に更に着色剤分散液 1 2 5 g を混合し、さらにこれに 2 - ジエチルエタノールアミンを添加して混合溶液の p H を 7 . 5 とした後に樹脂粒子を凝集させ、かつ各工程における各種添加量及び p H 値を表 4 に示すようにした以外は実施例 1 と同様にして、トナー F を得た。得られたトナー F の体積中位粒径、C V 値及び性状評価の結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 9 】

比較例 3 (トナー G の製造)

実施例 1 において、樹脂微粒子分散液 2 に代えて樹脂微粒子分散液 4 を用い、また、工程 2 において、脱イオン水及び 2 - ジエチルエタノールアミンを添加せず、工程 1 で得られた凝集粒子分散液にそのまま樹脂微粒子分散液 8 を添加し、かつ各工程における各種添加量及び p H 値を表 4 に示すようにした以外は実施例 1 と同様にして、トナー G を得た。得られたトナー G の体積中位粒径、C V 値及び性状評価の結果を表 4 に示す。

20

【 0 1 0 0 】

【表 4】

表 4

トナー	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
	トナー A	トナー B	トナー C	トナー D	トナー E	トナー F	トナー G
樹脂粒子分散液番号	1	1	2	1	3	4	1
樹脂粒子分散液番号	2	3	2	2	2	2	4
工程 (1)	樹脂粒子分散液の添加量 (g)	300	300	300	300	300	300
	脱イオン水の添加量 (g)	90	90	53	90	90	90
	離型剤分散液 1 の添加量 (g)	25	25	22	24	24	25
	硫酸アンモニウム量 (g)	21	21	19	21	21	21
	硫酸アンモニウムに混合した脱イオン水の添加量 (g)	253	253	230	253	578	253
	産業剤含有の樹脂粒子分散液の pH	5.8	5.8	5.8	5.8	7.4	5.8
	産業剤粒子の粒径 (μm)	4.1	4.1	4.0	4.1	4.0	4.1
	樹脂粒子分散液の添加量 (g)	195	195	177	195	177	195
	脱イオン水の添加量 (g)	324	324	294	324	0	0
	2-ジエチルアミノエタノールの添加の有無	有り	有り	有り	無し	有り	無し
工程 (2)	樹脂粒子を添加する直前の産業剤分散液の pH	7.5	7.5	7.5	7.5	7.7	5.8
	樹脂粒子付着産業剤粒子の粒径 (μm)	5.0	5.1	4.9	5.3	5.3	5.0
	2-ジエチルアミノエタノールの添加	有り	有り	有り	有り	有り	無し
工程 (3)	80℃昇温前の分散液の pH	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	5.8
	トナーの体積中粒径 (μm)	5.0	5.1	5.2	5.2	5.3	5.1
	CV (%)	23	24	25	30	24	24
最低貯蔵温度 (℃)		125	130	130	145	140	125
保存安定性		A	A	A	A	A	C

【産業上の利用可能性】

【0101】

本発明の製造方法により得られたトナーは、低温定着性と保存安定性のいずれにも優れていることから、電子写真用トナーとして好適に使用することができる。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 神吉 伸通
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 向井 敬
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 白井 英治
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 石附 直弥

- (56)参考文献 特開2008-090174(JP,A)
特開2008-116568(JP,A)
特開2008-112074(JP,A)
特開2009-300848(JP,A)
国際公開第2010/027071(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/00-9/113