

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4858677号  
(P4858677)

(45) 発行日 平成24年1月18日 (2012. 1. 18)

(24) 登録日 平成23年11月11日 (2011. 11. 11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 67/00 (2006. 01)  
G O 3 G 9/087 (2006. 01)  
B O 1 J 13/00 (2006. 01)  
C O 8 J 3/03 (2006. 01)

C O 8 L 67/00  
G O 3 G 9/08 3 8 1  
B O 1 J 13/00 B  
C O 8 J 3/03 C F D

請求項の数 6 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2005-271906 (P2005-271906)  
(22) 出願日 平成17年9月20日 (2005. 9. 20)  
(65) 公開番号 特開2007-84603 (P2007-84603A)  
(43) 公開日 平成19年4月5日 (2007. 4. 5)  
審査請求日 平成20年9月17日 (2008. 9. 17)

(73) 特許権者 000005496  
富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂九丁目7番3号  
(74) 代理人 100101719  
弁理士 野口 恭弘  
(72) 発明者 松岡 弘高  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士  
ゼロックス株式会社内  
(72) 発明者 佐々木 有希  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士  
ゼロックス株式会社内  
(72) 発明者 目羅 史明  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士  
ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂粒子分散液、静電荷像現像トナー、それらの製造方法、現像剤及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重縮合性単量体を有機溶媒中で重縮合して得られた重縮合樹脂を少なくとも含む樹脂粒子が分散した樹脂粒子分散液であって、

前記重縮合樹脂が、その繰返し単位中に芳香環を1つ以上有するポリエステルであり、

前記樹脂粒子のメジアン径が、0.1 μm以上1.0 μm以下であることを特徴とする樹脂粒子分散液。

【請求項 2】

繰返し単位中に芳香環を1つ以上有する重縮合樹脂を少なくとも含む樹脂粒子が、メジアン径0.1 μm以上1.0 μm以下で水系媒体中に分散した樹脂粒子分散液の製造方法であって、

重縮合触媒を用いて重縮合性単量体を有機溶媒中で重縮合し重縮合樹脂含有物を得る重縮合工程、及び、

水系媒体中に前記重縮合樹脂含有物を分散し樹脂粒子分散液を得る分散工程を含み、

前記重縮合樹脂が、ポリエステルであることを特徴とする樹脂粒子分散液の製造方法。

【請求項 3】

少なくとも樹脂粒子分散液を含む分散液中で該樹脂粒子を凝集して凝集粒子を得る工程

10

20

、及び、

該凝集粒子を加熱して融合させる工程

を含む静電荷像現像トナーの製造方法であって、

前記樹脂粒子分散液が、請求項 1 に記載の樹脂粒子分散液、又は、請求項 2 に記載の製造方法により製造された樹脂粒子分散液であることを特徴とする

静電荷像現像トナーの製造方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の製造方法により製造された静電荷像現像トナー。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の静電荷像現像トナーとキャリアとを含む静電荷像現像剤。

10

【請求項 6】

潜像保持体表面に静電潜像を形成する潜像形成工程と、

前記潜像保持体表面に形成された静電潜像をトナーを含む現像剤により現像してトナー像を形成する現像工程と、

前記潜像保持体表面に形成されたトナー像を被転写体表面に転写する転写工程と、

前記被転写体表面に転写されたトナー像を熱定着する定着工程と

を含む画像形成方法であって、

前記トナーとして請求項 4 に記載の静電荷像現像トナー、又は、前記現像剤として請求項 5 に記載の静電荷像現像剤を用いることを特徴とする

画像形成方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法又は静電記録法等により形成される静電潜像を現像剤により現像する際に用いられる静電荷像現像トナー及びその製造方法、その原材料として好適に用いられる樹脂粒子分散液、前記トナーを用いた現像剤、並びに、画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法など静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在、様々な分野で利用されている。電子写真法に置いては帯電、露光工程により感光体上に静電荷像を形成し、トナーを含む現像剤で静電潜像を現像し、転写、定着工程を経て可視化される。ここで用いられる現像剤には、トナーとキャリアからなる 2 成分現像剤と、磁性トナー又は非磁性トナーを単独で用いる 1 成分現像剤とがあるがそのトナーの製法は通常、熱可塑性樹脂を顔料、帯電制御剤、ワックスなどの離型剤とともに熔融混練し、冷却後、微粉碎し、さらに分級する混練粉碎製法が使用されている。これらトナーには、必要であれば流動性やクリーニング性を改善するための無機、有機の粒子をトナー粒子表面に添加することもある。

30

【0003】

近年カラー電子写真法による複写機、プリンタ、またそれらやファクシミリなどの複合機などの普及が著しいが、カラー画像の画像再現における適度な光沢及び優れた OHP 画像を得るための透明性を実現する場合、ワックスなどの離型剤を用いることが一般的に難しい。このため、剥離補助のために定着ロールに多量のオイルを付与することとなるため OHP を含む複写画像のべたつき感やペンなどによる画像への追記が困難となり、また不均一な光沢感を生じることも多い。通常の白黒コピーでは、一般的に使用されるポリエチレン、ポリプロピレン、パラフィンなどのワックスは、OHP 透明性を損なうために使用することがより困難である。

40

【0004】

また、例えば、透明性を犠牲にしたとしても、従来の混練粉碎法によるトナー製造方法では、表面へのトナー露出を抑制することが困難であるために、現像剤として使用する際、著しい流動性の悪化や、現像機、感光体へのフィルミングなどの問題を招く。

50

## 【 0 0 0 5 】

これらの問題の根本的な改善方法として、樹脂の原料となる単量体と着色剤からなる油相を水相中に分散し、直接重合してトナーとする方法により、これらワックスをトナー内部に内包して表面への露出を制御する重合法による製造方法が提案されている。

## 【 0 0 0 6 】

また、他に意図的なトナー形状及び表面構造の制御を可能とする手段として、特許文献 1 及び 2 に乳化重合凝集法によるトナーの製造方法が提案されている。これらは、一般に乳化重合などにより樹脂粒子分散液を作製し、一方溶媒に着色剤を分散した着色剤分散液を作製し、混合し、トナー粒径に相当する凝集体を形成し、加熱することによって融合合一してトナーとする製造方法である。

10

## 【 0 0 0 7 】

これらの製法はワックスの内包を実現するばかりでなく、トナーの小径化を容易とし、より高解像かつ鮮明な画像再現を可能とするものである。

## 【 0 0 0 8 】

上記のように電子写真プロセスにおいて高品位な画像を提供し、かつ様々な機械的ストレス下でトナーが安定した性能を維持するには、顔料、離型剤選択、量の最適化、表面への離型剤の露出を抑制するとともに、樹脂特性の最適化により光沢と定着オイルがない状態での離型性改善、ホットオフセット抑制がきわめて重要である。

## 【 0 0 0 9 】

一方、エネルギー消費量を少なくするため、より低温で定着しうる技術が望まれ、特に近年では、省エネルギー化を徹底するために、使用時以外は定着機への通電を停止するといったことが望まれている。従って、定着機の温度としては、通電するとともに、瞬時に使用温度にまで高める必要がある。そのためには、定着機の熱容量をできるだけ小さくするのが望ましいが、その場合、定着機の温度の振れ幅が、従来以上に大きくなる傾向にある。即ち、通電開始後の温度のオーバーシュートが大きくなり、他方、通紙による温度低下も大きくなる。また、定着機の幅より幅の小さい紙を連続して通紙した場合には、その通紙部と非通紙部との温度差も大きくなる。特に、高速の複写機やプリンタに用いた場合、電源容量が不足しがちなこともあり、上記のような現象を生ずる傾向が強い。従って、低温で定着し、より高温領域までオフセットが発生しない、いわゆる定着ラチチュードの広いトナーが強く要求されている。

20

30

## 【 0 0 1 0 】

トナーの定着温度を低くする手段としては、トナーを構成する結着樹脂として、温度に対してシャープな熔融挙動を示す重縮合型の結晶性樹脂を用いることが知られているが、結晶性樹脂を多く用いたトナーは、降伏変形を起こし易く、実際にトナーにした場合、トナー潰れ等による感光体へのフィルミングや経時での転写効率の低下等のトラブルが避けられない状況であった。

低温定着性と感光体フィルミング性、転写性を両立させるには結晶性樹脂と非結晶性樹脂との併用が不可避であり、特に非結晶性樹脂への要求性能は高いものがある。

## 【 0 0 1 1 】

また、上記のように乳化重合凝集法によるトナー作製を実施する場合は重縮合型の樹脂を重合した後に、水系媒体中に乳化し、ラテックスとした状態で顔料やワックスなどと凝集した後、融合合一することができる。

40

## 【 0 0 1 2 】

しかしながら、重縮合樹脂の乳化の際には 150 を超えるような高熱下での高せん断によって乳化するか、溶剤に溶解して低粘度化した溶液を水系媒体中に分散した後に溶剤を除くなどの極めて非効率かつエネルギー消費の大きな工程を必要とする。

## 【 0 0 1 3 】

また、水系媒体中への乳化の際に加水分解などの問題を回避することが困難であり、材料設計において不確定な要因の発生が不可避であった。

## 【 0 0 1 4 】

50

さらにまた、ポリエステル樹脂の重縮合は脱水反応により進むが、重合が進むにつれ到達分子量が頭打ちになることがある。これは系の粘度が上昇してゆく事によりある一定値から脱水が起こり難くなる事で説明される。融点を有し融点以上の温度では急峻に樹脂粘度が低下する結晶性樹脂に比べアモルファス性の縮合樹脂は、 $T_g$ 以上の温度でも粘調性が高く、ポリエステル重合を進めるには、過酷な条件が必要で、例えば200を越す高温下、大動力による攪拌下、かつ高減圧下で10時間以上の時間に及ぶ反応が必要であり、大量のエネルギー消費を招く。またそのために反応設備の耐久性を得るために膨大な設備投資を必要とする場合が多い。

さらにまた、アモルファスポリエステルに主に用いられる芳香環を有したモノマーは、一般に低温での反応性が低く、特に剛直な芳香環を多数ユニット中に導入したポリエステル樹脂を作製するには150を超える温度条件が必須となり、そのために反応設備の耐久性を得るために膨大な設備投資を必要とする場合が多い。

#### 【0015】

例えば、特許文献3においては、少なくともポリエステル樹脂を含有するトナー用原料を加熱溶融することにより該トナー用原料の溶融体を製造し、次いで該溶融体を水性媒体中に乳化させることにより樹脂微粒子を形成させ、その後、該樹脂微粒子を凝集させ、更に融着させることにより該樹脂微粒子の会合体を製造することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法が提案されている。

特許文献3では、触媒としてはテトラブチルチタネートなどの従来型の重縮合触媒を用い、単量体として多価カルボン酸として無水トリメリット酸(TMA)、2価カルボン酸としてテレフタル酸(TPA)、イソフタル酸(IPA)、芳香族ジオールとしてポリオキシプロピレン(2.4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA-PO)、ポリオキシエチレン(2.4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA-EO)、脂肪族ジオールとしてエチレングリコール(EG)などを用い、常圧窒素気流下にて220で15時間反応し後、順次減圧し、10mmHgで反応を行い、重量平均分子量約5,000から90,000のポリエステルを作成し、さらにその後、着色剤、ワックスなどと溶融混練した後、溶融混練物MB1を190まで加熱して分散乳化機であるキャピトロンCD1010(株式会社ユーロテック製)に投入し、0.5重量%の希アンモニア水を加え熱交換機で160に加熱しながら毎分1Lの速度でキャピトロンに送り込み、分散後の分散液スラリーを60まで冷却して取り出すという方法を用いている。トナー化のためには、さらにこの分散液を用いて、凝集、融着し、洗浄、乾燥を行っているが、このような方法では、樹脂製造時、樹脂乳化時のエネルギーが莫大なものとなることは明らかであり、実用に供し得ないと考えられる。

また、このような高エネルギー条件下における乳化分散は、樹脂の分解などを招きやすく、組成の偏在の発生や、分散液中の樹脂粒子の粒径分布における均一性を実現することが難しく、また分散液を保管中に意図しない粒子の凝集等が起こり、実用上問題があった。またこれらの材料を用いたトナーにおいては、初期の画質は勿論、連続プリント時の画質安定性などに問題を生じやすい。

#### 【0016】

さらにまた、有機溶剤中で重縮合樹脂を合成する報告もある。例えば、特許文献4には、脂肪族アルコール、脂肪族多塩基酸を有機溶媒中で100~200加熱脱水反応させる不飽和ポリエステルの製造方法が挙げられている。特許文献5には、少なくとも2種類の脂肪族ポリエステルのホモポリマーを、触媒の存在下、有機溶媒で反応させることを特徴とする脂肪族ポリエステルの製法例がある。さらにまた、特許文献6には、ヒドロキシカルボン酸が、乳酸であり、ポリヒドロキシカルボン酸が、ポリ乳酸である例が開示され、有機溶媒としてはエーテル系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、炭化水素系溶媒が例示されている。

しかしながら、上記開示技術は全て脂肪族系ポリエステルに関するものであり、トナー用の樹脂に使用する場合、こうした脂肪族の単量体を用いた樹脂は、ガラス転移点が室温以下でありトナー用としては全く実用に耐えられないことがわかった。さらに特許文献6

10

20

30

40

50

に記載された製法の主な狙いである生分解性の付与は、本発明の技術課題であるトナー定着性には何ら関係なく、すなわち、これらの開示技術よりトナー用の樹脂の課題解決に対し示唆する視点は何ら見当たらない。

【0017】

【特許文献1】特開昭63-282752号公報

【特許文献2】特開平6-250439号公報

【特許文献3】特開2002-351140号公報

【特許文献4】特開平10-1536号公報

【特許文献5】特開平8-325362号公報

【特許文献6】特開平9-143253号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

従って、本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、低エネルギーで水系媒体中に樹脂粒子が安定して乳化分散された樹脂粒子分散液及びその製造方法を提供することである。また、これを利用して、トナー特性を十分満足した静電荷像現像トナーを製造し得る静電現像トナーの製造方法、その製造方法により得られる静電荷像現像トナー、静電荷像現像剤、並びに、画像形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

20

【0019】

本発明の上記の課題は、下記<1>～<6>の手段によって解決された。

<1> 重縮合性単量体を有機溶媒中で重縮合して得られた重縮合樹脂を少なくとも含む樹脂粒子が分散した樹脂粒子分散液であって、前記重縮合樹脂が、その繰り返し単位中に芳香環及び/又は脂環を1つ以上有し、前記樹脂粒子のメジアン径が、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする樹脂粒子分散液、

<2> 繰り返し単位中に芳香環及び/又は脂環を1つ以上有する重縮合樹脂を少なくとも含む樹脂粒子が、メジアン径 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下で水系媒体中に分散した樹脂粒子分散液の製造方法であって、重縮合触媒を用いて重縮合性単量体を有機溶媒中で重縮合し重縮合樹脂含有物を得る重縮合工程、及び、水系媒体中に前記重縮合樹脂含有物を分散し樹脂粒子分散液を得る分散工程を含むことを特徴とする樹脂粒子分散液の製造方法、

30

<3> 少なくとも樹脂粒子分散液を含む分散液中で該樹脂粒子を凝集して凝集粒子を得る工程、及び、該凝集粒子を加熱して融合させる工程を含む静電荷像現像トナーの製造方法であって、前記樹脂粒子分散液が、上記<1>に記載の樹脂粒子分散液、又は、上記<2>に記載の製造方法により製造された樹脂粒子分散液であることを特徴とする静電荷像現像トナーの製造方法、

<4> 上記<3>に記載の製造方法により製造された静電荷像現像トナー、

<5> 上記<4>に記載の静電荷像現像トナーとキャリアとを含む静電荷像現像剤、

<6> 潜像保持体表面に静電潜像を形成する潜像形成工程と、前記潜像保持体表面に形成された静電潜像をトナーを含む現像剤により現像してトナー像を形成する現像工程と、前記潜像保持体表面に形成されたトナー像を被転写体表面に転写する転写工程と、前記被転写体表面に転写されたトナー像を熱定着する定着工程とを含む画像形成方法であって、前記トナーとして上記<4>に記載の静電荷像現像トナー、又は、前記現像剤として上記<5>に記載の静電荷像現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

40

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、低エネルギーで水系媒体中に樹脂粒子が安定して乳化分散された樹脂粒子分散液を提供することができる。

また、これを利用して、トナー特性を十分満足した静電荷像現像トナーを製造し得る静

50

電現像トナーの製造方法、それにより得られる静電荷像現像トナー、前記トナーを用いた現像剤、及び、画像形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0022】

(樹脂粒子分散液)

本発明の樹脂粒子分散液は、重縮合性単量体を有機溶媒中で重縮合して得られた重縮合樹脂を少なくとも含む樹脂粒子が分散した樹脂粒子分散液であって、前記重縮合樹脂が、その繰り返し単位中に芳香環及び/又は脂環を1つ以上有し、前記樹脂粒子のメジアン径が、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

10

本発明の樹脂粒子分散液は、後述する本発明の樹脂粒子分散液の製造方法により製造することが好ましく、また、静電荷像現像トナー用樹脂粒子分散液として用いることが好ましい。

【0023】

このような本発明の樹脂粒子分散液では、上記構成を採ることにより、重縮合性単量体を有機溶媒中低温で重縮合し、かつ低温で分散することができ、低エネルギーで重縮合樹脂粒子が得られ、しかも水系媒体中における重縮合樹脂粒子の分散状態として、例えば、保管中においても水系媒体中で孤立した状態が実現され、トナー化のための凝集剤などを用いての凝集操作以前では長期に安定な状態であり、凝集操作によってはじめて制御性高く、凝集粒子の形成が可能となるためにこれを用いるとトナーとしての粒度分布が良好となり、またトナー個々の組成中における重縮合樹脂のガラス転移点 $T_g$ が所望とする領域まで高まるため、トナー特性を十分満足したトナーが得られる。

20

これによって、初期画質は、勿論のこと、連続プリント時においても安定した高画質を維持できるようになる。また、ドキュメントの保管性に関しても満足できる。

【0024】

ここで、本発明の樹脂粒子分散液のメジアン径(中心径)は $0.05\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下であるが、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下である。このメジアン径が上記範囲となることで、上述のように水系媒体中における樹脂粒子の分散状態が安定する。従って、トナー作製の際には、このメジアン径が小さすぎると、粒子化の際の凝集性が悪化したり、遊離の樹脂粒子の発生が生じやすく、また系の粘度も上昇しやすくなって粒径の制御が困難になる。一方、大きすぎると、粗粉の発生が生じやすくなり粒度分布が悪化するとともにワックスなどの離型剤が遊離しやすくなるために、定着時の剥離性やオフセットの発生温度が低下したりする。

30

なお、樹脂粒子のメジアン径は、例えば、レーザー回析式粒度分布測定装置(堀場製作所製、LA-920)で測定することができる。

【0025】

また、本発明の樹脂粒子分散液は、そのメジアン径だけでなく、超微粉や超粗粉の発生がないことも好適であり、粒子径が $0.03\mu\text{m}$ 以下又は $5.0\mu\text{m}$ 以上の重縮合樹脂粒子の比率が全体の10%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下であることがさらに望ましい。なお、この比率はLA-920(堀場製作所製)における測定結果において粒子径と頻度積算の関係をプロットし、 $0.03\mu\text{m}$ 以下、または $5.0\mu\text{m}$ 以上の頻度積算量から求めることから得ることができる。

40

【0026】

本発明の樹脂粒子分散液を得るには、例えば、まず、目的とする樹脂原料として重縮合性単量体を有機溶剤に溶解、あるいは分散させた後、低温で触媒と共に加熱、攪拌、常圧または減圧下で保持し、さらに必要により、より高分子量のポリエステルを得るために、生成した水又は過剰の重縮合性単量体を有機溶剤と共に反応系外に留出させ重合体を得た後、加熱状態で、混合、ホモジナイザーなどにより分散した後、更にラジカル重合開始剤を加え粒子化する。また、分散時に界面活性剤や共界面活性剤等を用いて乳化分散を行う

50

ことが好ましい。

また、この際、必要に応じて、他の重縮合触媒なども併用することができる。

【0027】

有機溶剤を重縮合性単量体と共に用いると、重合時には、生成した重縮合性樹脂の粘度を効果的に低下させ、望ましい状態で重縮合を進める事が可能となりより高分子量のポリエステルが得られる。即ち150以下の低温重縮合を進めるに際し効果的である。さらにまた、重縮合性樹脂を重合した後、水中への分散時においても効果的に重縮合樹脂の増粘を抑制させることができ、150以下という低温での樹脂粒子の分散を実現でき、上述の樹脂粒子分散液、特にトナー用樹脂粒子分散液としての課題を克服し、トナー用に適した高分子量の重縮合樹脂を含む樹脂粒子分散液の製造方法を提供しようとするものである。

10

以上が概要であるが、本発明の重縮合の機構に関しさらに説明を加え、効果的な重縮合性単量体の重縮合法に関し例示する。

【0028】

重縮合樹脂の合成方法として、例えば、ポリエステルの合成では、直接重合を代表例とするエステル化またはエステル交換反応を経て、重縮合を行うのが一般的である。直接重合は脱水反応であるため、基本的には高温での反応が重合を進めるには有利である。低温で反応を進めるには、重縮合性単量体が存在する反応場において、なるべく疎水性の環境を作ること、反応場から効果的に水を排除してゆく仕組みが必要となる。

さらにまた、重合中ポリエステルの分子量が増大するに従って、末端基濃度は著しく減少し、エステル交換時の加熱による分解反応も加わって、分子量の増大に関し、限界を生ずるようになる。低温において、分子量増加に伴う増粘を抑制し、末端基同士が効果的に反応させるためには重縮合性単量体、及び/又は、そのオリゴマーあるいはポリマーに混和させた際に効果的に増粘を抑制させる媒体の存在が不可避である。

20

本発明に用いることができる有機溶剤と重縮合性単量体を用いた時に、トナー用に好適な樹脂粒子分散液の作製が可能になるを見出し完成に至ったのは、こうした技術思想に基づく。有機溶剤は生成したポリエステルの粘度を効果的に低減させ、簡便な方法で、ポリエステル樹脂を含む水系媒体分散液を作製する事が可能である。さらにまた、本発明に用いることができる重縮合樹脂は有機溶剤中で重縮合が行われるため、トナー用に適した低～高分子量の領域を得ることが可能となり、定着性に有利となる。

30

【0029】

さらにまた本発明において高分子量の重縮合樹脂を作製するには、生成した水、又は、過剰のモノマーを反応系外に留出させながら重合を進めても良い。水を脱水、又は、過剰の重縮合性単量体を反応系外に留出するには、用いた有機溶剤と水又は重縮合性単量体との共沸を利用して良い。共沸により留出した有機溶剤は、含有する水又は重縮合性単量体の量が該有機溶剤に対する水又は重縮合性単量体の飽和溶解度より多い場合は、分液により水又は重縮合性単量体を除去した後、反応系内に戻しても良く、さらに用いた有機溶剤に溶解した水又は重縮合性単量体を除くために、脱水、脱モノマー剤で処理したり、蒸留等により有機溶媒中における水又は重縮合性単量体の含有量を低下させた後、有機溶媒を反応系内に戻してもよい。また共沸により留出した有機溶剤の代わりに、新たな水又は重縮合性単量体の含有量の低い有機溶剤を装入してもよい。

40

また反応の始めの部分で水又は過剰の重縮合性単量体を減圧により除去し、その後、該有機溶剤を加え、該有機溶剤を含む反応混合物より該有機溶剤の一部を除去することにより、反応混合物の水又は有機溶剤を所定の値とすることもできる。つまり、少なくとも反応のある段階で有機溶剤を用いて水又は重縮合性単量体を除去しつつ縮合反応を進めるものであり、この実施態様としては、有機溶剤は水又はモノマーと共沸するものでもしないものでもよく、水又は重縮合性単量体と分液するものでもしないものでもよい。また、他の実施態様としては、過剰の有機溶剤を予め装入しておき、単に有機溶剤を抜き出すのみで脱水する方法、有機溶剤を他の溶媒を用いて乾燥する方法等も含まれる。またさらに変形として、有機溶剤自体を液状のまま水分を除去してもよい。

50

さらに本有機溶剤は回収して再度利用すると環境負荷低減の観点からより好ましい。溶剤回収の具体例としては、脱溶剤工程で発生する溶剤蒸気をコンデンサーで冷却凝縮し回収後再利用する方法、さらにスクラバー装置により回収といった従来用いられている方法で使用可能である。

#### 【0030】

樹脂粒子中に残量する有機溶剤の量は、最終的なトナー特性、トナー中の残量を加味し決められるが、少ないほど好ましく、1重量%以下がより好ましく、0.5重量%がさらに好ましく、最も好ましくは0.1重量%以下である。

本発明の樹脂粒子分散液に分散した樹脂粒子の体積平均粒径は0.05  $\mu\text{m}$ 以上2  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ 以上1.5  $\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは0.15  $\mu\text{m}$ 以上1  $\mu\text{m}$ 以下である。粒子径が2  $\mu\text{m}$ 以下であると、本発明の樹脂粒子分散液を用いたトナーの製造が容易であり、製造したトナーの粒度分布が良好であり、トナー使用にあたりその解像度など画質特性に優れるため好ましい。なお、この体積平均粒子径は、公知の方法により測定することができるが、例えば、動的光散乱式粒度分布計（堀場製作所製 LA920）で測定することができる。

#### 【0031】

##### <重縮合樹脂>

本発明に用いることができる重縮合樹脂としては、重縮合樹脂の化学構造において、繰り返し単位（以下、「繰り返しユニット」ともいう。）中に芳香環及び／又は脂環を1つ以上有する重縮合樹脂であり、好ましくは2個以上、より好ましくは3個以上である。また、繰り返し単位中の芳香環及び／又は脂環は、10個以下であることが好ましい。繰り返し単位中に芳香環及び／又は脂環が1つもない重縮合樹脂であると、ガラス転移点 $T_g$ を所望とする温度領域まで上げることが難しくなる。

上記「繰り返し単位」とは、重縮合樹脂の主鎖におけるエステル結合からエステル結合までであることが好ましい。また、重縮合樹脂中の主鎖には、分岐や架橋等があってもよい。

なお、「芳香環」とは一価以上の芳香環残基、「脂環」とは一価以上の脂肪族環残基であればよく、芳香環又は脂環は、二価以上の芳香環残基又は二価以上の脂肪族環残基であることが好ましい。また、脂環はその環構造中に二重結合を有していてもよい。

また、重縮合樹脂における繰り返し単位中の環構造としては、芳香環であることがより好ましい。

さらに、重縮合樹脂における繰り返し単位中の芳香環及び／又は脂環は、重縮合樹脂の主鎖中、すなわち、芳香環及び／又は脂環が主鎖の一部を形成していることが好ましい。

本発明に用いることができる重縮合樹脂としては、例えば、ポリエステルやポリアミドが挙げられ、ポリエステルであることが好ましい。また、重縮合樹脂としては、結晶性樹脂であっても、非結晶性樹脂であってもよいが、非結晶性樹脂であることが好ましく、非結晶性ポリエステルであることがより好ましい。

また、重縮合樹脂の分子量分布（重量平均分子量 $M_w$  / 数平均分子量 $M_n$ ）は、1～5であることが好ましく、1.5～4.5であることがより好ましく、2～3であることがさらに好ましい。

#### 【0032】

前記芳香環としては、炭素数4～20の炭化水素系芳香環又は複素芳香環であることが好ましく、炭素数4～10の炭化水素系芳香環又は複素芳香環がより好ましく、炭素数5～10の炭化水素系芳香環がさらに好ましく、ベンゼン環であることが特に好ましい。

前記脂肪族環としては、炭素数3～20の脂環であることが好ましく、炭素数5～10の脂環であることがより好ましく、シクロペンテン環又はシクロヘキサン環であることがさらに好ましく、シクロヘキサン環であることが特に好ましい。

また、芳香環及び脂環は、繰り返し単位中の化学構造であり、本発明の範囲を逸脱しない限り、任意の置換基や連結基をその環上に有していてもよいことはいうまでもない。

重縮合樹脂中の芳香環及び／又は脂環としては、後述する芳香環及び／又は脂環を有す



る重縮合性単量体により形成されることが好ましい。

#### 【0033】

ここで、非結晶性の場合のガラス転移点  $T_g$  は  $45 \sim 75$  であることが好ましく、 $50 \sim 70$  であることがより好ましく、 $60 \sim 70$  であることがさらに好ましい。 $T_g$  が  $45$  以上であると、高温域での結着樹脂自体の凝集力が良好で、定着の際に剥離性の悪化やホットオフセットが生じにくく好ましい。また、 $75$  以下であると十分な溶融が得られ、最低定着温度が上昇しないため好ましい。

#### 【0034】

ここで、非結晶性樹脂のガラス転移点は、ASTM D 3418 - 82 に規定された方法 (DSC 法) で測定した値をいう。

10

なお、前記の「結晶性ポリエステル樹脂」に示すような「結晶性」とは、示差走査熱量測定 (DSC) において、階段状の吸熱変化ではなく、明確な吸熱ピークを有することを示し、具体的には、昇温速度  $10 / \text{min}$  で測定した際の吸熱ピークの半値幅が  $6$  以内であることを意味する。

一方、吸熱ピークの半値幅が  $6$  を越える樹脂や、明確な吸熱ピークが認められない樹脂は、非結晶性 (非晶質) であることを意味する。

#### 【0035】

また、重縮合性単量体を重縮合して得られる重縮合樹脂の重量平均分子量は、 $1,500 \sim 60,000$  であることが好ましく、 $3,000 \sim 60,000$  の範囲であることがより好ましく、 $20,000 \sim 60,000$  であることがさらに好ましく、 $25,000 \sim 60,000$  であることが特に好ましい。重量平均分子量が  $1,500$  以上であると、バインダー樹脂の凝集力が良好であり、ホットオフセット性に優れるため好ましい。また、 $60,000$  以下であると、ホットオフセット性に優れ、最低定着温度が上昇せず好ましい。また、単量体のカルボン酸価数、アルコール価数の選択、架橋剤の使用などによって一部枝分かれや架橋などを有していても良い。

20

#### 【0036】

##### < 重縮合性単量体 >

本発明において、重縮合に用いることができる重縮合性単量体としては、例えば、多価カルボン酸、ポリオール、ポリアミンが挙げられる。特に、重縮合性単量体としては、多価カルボン酸とポリオールと更にはこれらのエステル化合物を含んだ直接エステル反応、またはエステル交換反応を経て、ポリエステルを得るものが好ましい。この場合、重合されるポリエステル樹脂としては非結晶性ポリエステル (以下、「アモルファス (無定形) ポリエステル」ともいう。)、結晶性ポリエステルなどのいずれかの形態、またはそれらの混合形態をとることができる。

30

重縮合性単量体の多価カルボン酸とポリオールは、その一部に芳香環及び/又は脂環を含むのが好ましい。こうすることにより所望とする  $T_g$  に調製する事が可能となる。

#### 【0037】

多価カルボン酸は、1 分子中にカルボキシル基を 2 個以上含有する化合物である。このうち、2 価のカルボン酸は 1 分子中にカルボキシル基を 2 個含有する化合物であり、例えば、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、 $\alpha$ -メチルアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、フマル酸、シトラコン酸、ジグリコール酸、シクロヘキサン-3,5-ジエン-1,2-カルボン酸、リンゴ酸、クエン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、マロン酸、ピメリン酸、酒石酸、粘液酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロロフタル酸、クロロフタル酸、ニトロフタル酸、 $p$ -カルボキシフェニル酢酸、 $p$ -フェニレン二酢酸、 $m$ -フェニレンジグリコール酸、 $p$ -フェニレンジグリコール酸、 $o$ -フェニレンジグリコール酸、ジフェニル酢酸、ジフェニル- $p$ ,  $p'$ -ジカルボン酸、ナフタレン-1,4-ジカルボン酸、ナフタレン-1,5-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸等を挙げることができる。また、2 価のカルボン酸以外の多価カルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット

40

50

酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、ピレントリカルボン酸、ピレンテトラカルボン酸等さらにまたこれらの低級エステルなどが挙げられる。さらにまた酸塩化物もこの限りではない。なお、低級エステルとは、炭素数 1 から 8 の脂肪族アルコールのエステルをいう。

これら多価カルボン酸は一種単独で使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。さらに前述した脂肪族ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸の他に二重結合を持つジカルボン酸成分を含有することもできる。

【 0 0 3 8 】

ポリオールは、1 分子中に水酸基を 2 個以上含有する化合物である。このうち、ジオールは 1 分子中に水酸基を 2 個含有する化合物であり、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ヘキサングリコール、シクロヘキサングリコール、オクタングリコール、デカングリコール、ドデカングリコール等を挙げることができる。また、ジオール以外のポリオールとしては、例えば、グリセリン、ペンタエリスリトール、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサエチロールメラミン、テトラメチロールベンゾグアナミン、テトラエチロールベンゾグアナミン等を挙げることができ、これらは一種単独で使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。

10

【 0 0 3 9 】

また、本発明において、重縮合性単量体として用いることができるヒドロキシカルボン酸としては、ヒドロキシヘブタン酸、ヒドロキシオクタン酸、ヒドロキシデカン酸、ヒドロキシウンデカン酸などを挙げることができる。また、これらは一種単独で使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。

20

【 0 0 4 0 】

本発明において、ポリアミドを得るために用いることができるポリアミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、1, 2 - プロパレンジアミン、1, 3 - プロパレンジアミン、1, 4 - ブタンジアミン、1, 4 - プテンジアミン、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ブタンジアミン、1, 5 - ペンタンジアミン、1, 6 - ヘキサレンジアミン、1, 4 - シクロヘキサレンジアミン、1, 4 - シクロヘキサビス(メチルアミン)等を挙げることができる。

【 0 0 4 1 】

さらにまた、例えば、結晶性ポリエステルや結晶性ポリアミドを得るために使用される多価カルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコ酸、イタコン酸、グルタコ酸、n - ドデシルコハク酸、n - ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n - オクチルコハク酸、n - オクテニルコハク酸、これらの酸無水物あるいはこれらの低級エステルなどが挙げられる。さらにまた酸塩化物もこの限りではない。

30

【 0 0 4 2 】

さらにまた、例えば、結晶性ポリエステルを得るために使用されるポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 4 - プテンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5 - ペンタングリコール、1, 6 - ヘキサングリコール、1, 4 - シクロヘキサングリコール、1, 4 - シクロヘキサングリメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノール A、ビスフェノール Z、水素添加ビスフェノール A 等も挙げることができる。

40

【 0 0 4 3 】

本発明の樹脂粒子分散液中に分散した樹脂粒子に含まれる重縮合樹脂は、上述した重縮合性単量体のうち、1 つ以上の芳香環及び / 又は脂環を有する重縮合性単量体を 1 種以上用いて合成することが好ましい。

前記重縮合樹脂は、多価カルボン酸又はその誘導体とポリアルコールとを重縮合して得

50

られた樹脂であり、かつ、多価カルボン酸及び／又はポリアルコールの少なくとも１つが芳香環及び／又は脂環を有する化合物であることが好ましい。

また、重縮合性単量体としては、芳香環及び／又は脂環を有し、かつ、その環構造に直接結合したカルボキシ基及び／又はヒドロキシ基を有する重縮合性単量体を用いることが好ましく、芳香環を有し、かつ、その環構造に直接結合したカルボキシ基及び／又はヒドロキシ基を有する重縮合性単量体を用いることがより好ましく、その中でも芳香族多価カルボン酸を用いることがさらに好ましい。

#### 【 0 0 4 4 】

また、これらの重縮合性単量体の組み合わせにより非結晶性樹脂や結晶性樹脂を容易に得ることができる。

本発明においては、最低定着温度とオフセットまでの温度領域が広く、また、トナーの粉体流動性を高いレベルで両立可能な非結晶性樹脂が特に望ましい。

#### 【 0 0 4 5 】

非結晶性樹脂としては、多価カルボン酸としてフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フマル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、フマル酸、及び、これらの酸無水物や低級エステルよりなる群から選ばれた少なくとも１種以上の多価カルボン酸と、ポリアルコールとしてポリオキシエチレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、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、ポリオキシエチレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールSよりなる群から選ばれた少なくとも１種以上のポリオールとを反応させて得られるポリエステルであることが好ましい。

#### 【 0 0 4 6 】

また、結晶性樹脂としては、1, 9-ノナンジオールと1, 10-デカンジカルボン酸、又はシクロヘキサンジオールとアジピン酸とを反応して得られるポリエステル、1, 6-ヘキサンジオールとセバシン酸とを反応して得られるポリエステル、エチレングリコールとコハク酸とを反応して得られるポリエステル、エチレングリコールとセバシン酸とを反応して得られるポリエステル、1, 4-ブタンジオールとコハク酸とを反応して得られるポリエステルを挙げることができる。これらの中でも特に1, 9-ノナンジオールと1, 10-デカンジカルボン酸及び1, 6-ヘキサンジオールとセバシン酸とを反応させて得られるポリエステルなどがさらに好ましいが、この限りではない。

#### 【 0 0 4 7 】

##### < 有機溶剤 >

本発明に用いることができる有機溶媒の具体例としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン等の炭化水素系溶媒、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン、ジクロロベンゼン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、p-クロロトルエン等のハロゲン系溶媒、3-ヘキサノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等のケトン系溶媒、ジブチルエーテル、アニソール、フェネトール、o-ジメトキシベンゼン、p-ジメトキシベンゼン、3-メトキシトルエン、ジベンジルエーテル、ベンジルフェニルエーテル、メトキシナフタレン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、フェニルスルフィド、チオアニソール等のチオエーテル溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、安息香酸メチル、フタル酸メチル、フタル酸エチル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶媒、ジフェニルエーテル、又は、4-メチルフェニルエーテル、3-メチルフェニルエーテル、3-フェノキシトルエン等のアルキル置換ジフェニルエーテル、又は、4-ブロモフェニルエーテル、4-クロロフェニルエーテル、4-ブロモジフェニルエーテル、4-メチル-4'-ブロモジフェニルエーテル等のハロゲン置換ジフェニルエーテル、又は、4-メトキシジフェニルエーテル、4-メトキシフェニルエーテル、3-メトキシフェニルエーテル、4-メチル-4'-メトキシジフェニルエーテル等のアルコキシ置換ジフェニルエーテル、又は、ジベンゾフラン、キサンテン等の環状ジフェニルエーテル等のジフェニルエーテル系溶媒が挙げられ、これらは、混合して用いてもよい。そして、溶媒として容易に水と分液分離できるものが好ましく、特に平均分子量の高いポリエステルを得るためにはエステ

ル系溶媒、エーテル系溶媒及びジフェニルエーテル系溶媒がより好ましく、アルキル - アリールエーテル系溶媒及びエステル系溶媒が特に好ましい。

【 0 0 4 8 】

さらにまた、本発明において、平均分子量の高いポリエステルを得るためには、有機溶剤に脱水、脱モノマー剤を加えても良い。脱水、脱モノマー剤の具体例としては、例えば、モレキュラーシーブ 3 A、モレキュラーシーブ 4 A、モレキュラーシーブ 5 A、モレキュラーシーブ 1 3 X 等のモレキュラーシーブ類、アルミナ、シリカゲル、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、五酸化ニリン、濃硫酸、過塩素酸マグネシウム、酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、あるいは水素化カルシウム、水素化ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム等の金属水素化物、又は、ナトリウム等のアルカリ金属等が挙げられる。中でも、取扱い及び再生の容易さからモレキュラーシーブ類が好ましい。

10

【 0 0 4 9 】

重縮合時における有機溶剂量は、重縮合性樹脂に対する容量比として、0.5 ~ 5 倍が好ましく、より好ましくは、0.7 ~ 3 倍であり、最も好ましくは、0.8 ~ 2 倍である。容量比が 0.5 以上であると、効果的に樹脂粘度の低下が得られ、高分子量の重縮合性樹脂が容易に得られるため好ましい。容量比が 5 倍以下であると、樹脂濃度が減少せず生産効率に優れるため好ましい。

有機溶剤に含まれる水分量は有る程度低い方が望ましい。これは重縮合性単量体の種類、重縮合性単量体中の有機溶剤の濃度にも依存するが、有機溶剤の含水分量が 2 ~ 5 重量 % と比較的高い場合は、得られる重縮合樹脂の分子量は、40,000 以下となるため、有機溶剤中の水分量が 2 重量 % 以下であることが好ましい。40,000 以上の高い分子量を得るには、有機溶剤中の水分量は 1 重量 % 以下がより好ましい。水分量は、有機溶剤の種類を適時組み合わせることで達成可能である。

20

重縮合性単量体のうちの少なくとも 1 つ以上が該有機溶剤に溶解することが好ましい。単量体と有機溶剤のこうした関係は重合を効果的に進め、結果、低温での樹脂の分子量の増加が得られる。

【 0 0 5 0 】

< 水系媒体 >

本発明において、樹脂粒子分散液の分散媒は、水系媒体である。

30

本発明に用いることのできる水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水や、エタノール、メタノール等のアルコール類などが挙げられる。これらの中でも、エタノールや水であることが好ましく、蒸留水及びイオン交換水等の水が特に好ましい。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

また、水系媒体には、水混和性の有機溶媒を含んでいてもよい。水混和性の有機溶媒としては、例えば、アセトンや酢酸等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

さらにまた本発明の樹脂粒子分散液の分散媒として最も好ましいのは水であるが、本発明の樹脂粒子分散液中の固形分量としては 5 ~ 40 重量部が好ましく、さらに好ましくは 10 ~ 30 重量部、最も好ましくは 15 ~ 25 重量部である。本発明の樹脂粒子分散液の固形分量が 5 重量部以上であると、重合体組成物の粘度が適度であり、粒子の安定性に優れ、輸送の際のコスト面においても優れるため好ましい。また、40 重量部以下であると、粘度が適度であり、攪拌の均一性を保つことができ、重縮合が十分に進行するため好ましい。

40

これら水系媒体中での重合に際し重縮合前の単量体成分に加え着色剤、ワックス等を予め混合しておくことも可能である。こうすることにより着色剤やワックスを取り込んだ形で重縮合樹脂複合粒子を得ることができる。

水系媒体中に分散する際には、重縮合が終了した樹脂と有機溶剤の混合物を水系媒体に例えば機械的シェアや超音波などを使用し分散するが、この分散の際に必要な応じて界面活性剤や高分子分散剤、無機分散剤などを水系媒体中に添加することも可能である。また

50

分散前に、重縮合樹脂含有物に対し必要により有機溶剤を添加し固形分を調整しても良い。

#### 【0052】

<界面活性剤などの添加剤>

本発明の樹脂粒子分散液には、界面活性剤や高分子分散剤、無機分散剤などの添加剤を含んでいてもよい。

重縮合樹脂を水系媒体中に分散する際には、上記各材料を水系媒体に例えば機械的シェアや超音波などを使用し分散するが、この分散の際に必要なに応じて、界面活性剤等を用いて乳化分散を行ったり、高分子分散剤、無機分散剤などを水系媒体中に添加することも可能である。また、前記重縮合性単量体に界面活性剤や高分子分散剤、無機分散剤などを混合して添加することもできる。

10

#### 【0053】

本発明に用いることができる界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤；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系界面活性剤などが挙げられる。これらの中でもアニオン界面活性剤、カチオン系界面活性剤が好ましい。前記非イオン系界面活性剤は、前記アニオン界面活性剤又はカチオン系界面活性剤と併用することが好ましい。前記界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0054】

20

アニオン界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3'-ジスルホンジフェニル尿素-4,4'-ジアゾ-ビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2',5,5'-テトラメチル-トリフェニルメタン-4,4'-ジアゾ-ビス-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムなどが挙げられる。

30

カチオン界面活性剤としては、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などが挙げられる。

非イオン系界面活性剤としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキサイドのエステル、ソルビタンエステル等を挙げることができる。

#### 【0055】

また高分子分散剤としては、ポリカルボン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、無機分散剤としては、炭酸カルシウムなどを例示することができるが、これらはなんら本発明を制限するものではない。

40

さらに通常水系媒体中での単量体エマルジョン粒子のOstwald Ripening現象を防ぐためにしばしば、ヘプタノールやオクタノールに代表される高級アルコール類、ヘキサデカンに代表される高級脂肪族炭化水素類を安定助剤として配合することも可能である。

#### 【0056】

本発明の重縮合性単量体、又は、重縮合樹脂に有機溶媒等が混合した重縮合樹脂含有物に、さらに付加重合性単量体、好ましくはラジカル重合性単量体を必要に応じて加え、重縮合と付加重合を同時あるいは別々に行い複合化しても良い。付加重合性単量体としては

50

、例えば、カチオン重合性単量体及びラジカル重合性単量体が挙げられるが、ラジカル重合性単量体であることが好ましい。

この場合に用いられるラジカル重合性単量体としては、具体的には、例えば、スチレン、  
 - メチルスチレン、 - エチルスチレン等の - 置換スチレン、m - メチルスチレン、  
 p - メチルスチレン、2, 5 - ジメチルスチレン等の核置換スチレン、p - クロロスチレン、  
 p - ブロモスチレン、ジブロモスチレン等の核置換ハロゲン化スチレン等のビニル芳香族類、  
 (メタ)アクリル酸(なお、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを意味するものとし、以下も同様とする。)、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、  
 シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、  
 プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、  
 2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル類、  
 (メタ)アクリルアルデヒド、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等の不飽和カルボン酸誘導体類、N - ビニルピリジン、  
 N - ビニルピロリドン等のN - ビニル化合物類、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、  
 塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル化合物類、N - メチロールアクリルアミド、  
 N - エチロールアクリルアミド、N - プロパノールアクリルアミド、N - メチロールマレインアミド酸、  
 N - メチロールマレインアミド酸エステル、N - メチロールマレイミド、N - エチロールマレイミド等のN - 置換不飽和アミド類、  
 ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルシクロヘキサン等の多官能ビニル化合物類、  
 エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、  
 テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、  
 トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、  
 グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、  
 ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、  
 ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、  
 ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多官能アクリレート類等が挙げられる。なお、これらの中で、N - 置換不飽和アミド類、共役ジエン類、多官能ビニル化合物類、及び、多官能アクリレート類等は、生成された重合体に架橋反応を生起させることもできる。これらを、単独で、あるいは組み合わせて使用できる。

【0057】

< 重合開始剤 >

前記付加重合性単量体、特にラジカル重合性単量体は、その重合法としてラジカル重合開始剤を用いる方法、熱による自己重合、紫外線照射を用いる方法、既知の重合方法を用いることができる。この場合、ラジカル開始剤を用いる方法としてラジカル開始剤は、油性、水溶性のものがあるがどちらの開始剤を使用しても構わない。

具体的には、例えば、2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロピオニトリル)、2, 2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチル - 4 - メトキシバレロニトリル)、1, 1' - アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2, 2' - アゾビス(2 - アミジノプロパン)ヒドロクロリド等のアゾビスニトリル類、アセチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、3, 5, 5 - トリメチルヘキサノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシ

イド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド、t - ブチル - - クミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド、t - ブチルパーオキシアセテート、 - クミルパーオキシピバレート、t - ブチルパーオキシオクトエート、t - ブチルパーオキシネオデカノエート、t - ブチルパーオキシラウレート、t - ブチルパーオキシベンゾエート、ジ - t - ブチルパーオキシフタレート、ジ - t - ブチルパーオキシイソフタレート等のパーオキシエステル、t - ブチルヒドロパーオキシド、2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジ - イソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド、t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシカーボネート等の有機過酸化物類、過酸化水素等の無機過酸化物類、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類等のラジカル重合開始剤が挙げられる。なお、レドックス重合開始剤を併用することもできる。

10

また、付加重合時に連鎖移動剤を用いてもよい。連鎖移動剤としては、特に制限はなく、具体的には炭素原子と硫黄原子との共有結合を持つものが好ましく、例えば、チオール類が好ましく挙げられる。

#### 【0058】

##### < 共界面活性剤 >

本発明においては、前記付加重合性単量体を含有する重縮合樹脂含有物（油相）の平均粒子径を特定の範囲に保つために、共界面活性剤を併用することができ、その共界面活性剤としては、水不溶性若しくは難溶性で且つ単量体可溶性であり、詳細後述する、従来公知の“ミニエマルジョン重合”において用いられているものを用いることができる。

20

好適な共界面活性剤の例としては、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の炭素数 8 ~ 30 のアルカン類、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数 8 ~ 30 のアルキルアルコール類、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の炭素数 8 ~ 30 のアルキル（メタ）アクリレート類、ラウリルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステアリルメルカプタン等の炭素数 8 ~ 30 のアルキルメルカプタン類、及び、その他、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等のポリマー又はポリアダクト類、カルボン酸類、ケトン類、アミン類等が挙げられる。

#### 【0059】

30

ここで、微粒子エマルジョンをなすには、例えば、共界面活性剤を加えた単量体溶液と、界面活性剤の水溶液とを、ピストンホモジナイザー、マイクロ流動化装置（例えば、マイクロフルー、ディックス社製「マイクロフルーダイザー」）、超音波分散機等の剪断混合装置によって均一に混合し、乳化させる。その際、水に対する単量体の仕込み量は、水との合計量に対して 0.1 ~ 50 重量%程度とし、界面活性剤の使用量は、形成されるエマルジョンの存在下において臨界ミセル濃度（CMC）未満とすることが好ましく、又、共界面活性剤の使用量は、単量体 100 重量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 40 重量部、更に好ましくは 0.1 ~ 10 重量部とする。

#### 【0060】

なお、本発明における、前述の臨界ミセル濃度（CMC）未満の界面活性剤量及び共界面活性剤の併用による単量体エマルジョンの重合開始剤の存在下での該単量体の重合は、例えば、P. L. Tang, E. D. Sudol, C. A. Silebi, M. S. El-Aasser, J. Appl. Polym. Sci., 第43巻, 1059頁 (1991)等に記載されている、所謂“ミニエマルジョン重合”として知られており、臨界ミセル濃度（CMC）以上の界面活性剤量の存在下での、数 $\mu$ 程度の粒径の単量体粒子の水性エマルジョンを水溶性重合開始剤を用いて重合させる従来の乳化重合が、界面活性剤ミセル内で重合を開始し、単量体粒子からの単量体の拡散による供給を受けて重合体粒子が成長し形成されるのに対して、“ミニエマルジョン重合”では、単量体粒子内で単量体が重合することから均一な重合体微粒子が形成され、又、更に、重縮合樹脂/付加重合樹脂複合重合体の“ミニエマルジョン重合”では、重合過程において単量体の拡散が不要なことから、重合した付加重合樹脂はそのまま重合体粒子内に存在し

40

50

得る利点を有する。

【0061】

また、例えば、J. S. Guo, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 第27巻, 691頁 (1989)等に記載されている、粒子径5 ~ 50 nmの微粒子の所謂“マイクロエマルジョン重合”は、“ミニエマルジョン重合”と同様の分散構造及び重合機構を有するものであるが、“マイクロエマルジョン重合”では、臨界ミセル濃度(CMC)以上の界面活性剤を多量に使用するものであり、得られる重合体粒子中に多量の界面活性剤が混入するとか、或いは、その除去のために水洗浄、酸洗浄、或いはアルカリ洗浄等の工程に多大な時間を要する等の問題が存在する。

【0062】

(樹脂粒子分散液の製造方法)

本発明の樹脂粒子分散液の製造方法は、繰り返し単位中に芳香環及び/又は脂環を1つ以上有する重縮合樹脂を少なくとも含む樹脂粒子が、メジアン径0.05 µm以上2.0 µm以下で水系媒体中に分散した樹脂粒子分散液の製造方法であって、有機溶媒中、重縮合触媒を用いて重縮合性単量体を重縮合し、重縮合樹脂含有物を得る重縮合工程、及び、水系媒体中に前記重縮合樹脂含有物を分散し、樹脂粒子分散液を得る分散工程を含むことを特徴とする。

本発明の樹脂粒子分散液の製造方法で製造された樹脂粒子分散液は、静電荷像現象トナー用樹脂粒子分散液として用いることが好ましい。

【0063】

<重縮合工程>

本発明の樹脂粒子分散液の製造方法は、重縮合触媒を用いて重縮合性単量体を有機溶媒中で重縮合し重縮合樹脂含有物を得る重縮合工程を含む。

重縮合工程における重縮合樹脂の製造時、系外から水分が入らないように、不活性ガス(例えば、乾燥窒素、アルゴン等)雰囲気下で行っても、不活性ガスで置換しながら又は不活性ガスでバブリングしながら行ってもよい。

重縮合樹脂の製造方法としては、例えば、有機溶剤と重縮合性単量体自体を、触媒と共に適度な温度で液状のまま攪拌し水分を除去し、反応を進める事ができるが、生成した水又は重縮合性単量体を有機溶剤と共に反応系外に留出させながら反応させ、進めることも可能である。さらにまた、生成した水又は重縮合性単量体を有機溶剤と共に反応系外に留出させるとともに、留出した有機溶剤に溶解する水又は重縮合性単量体と同じか又は低い水又は重縮合性単量体を有する有機溶剤を反応系に装入しながら反応することも可能である。

その実施態様の好ましい一例として、重縮合性単量体としてビスフェノールAエチレンオキサイド付加物とテレフタル酸ジメチルを、有機溶剤として、酢酸ブチルを用いた一例を以下に記載する。

【0064】

反応器に、酢酸ブチル及び所定量のビスフェノールAエチレンオキサイド付加物とテレフタル酸ジメチルと所定量の触媒を装入し、反応器を加熱し、生成した水を留出させながら反応を進める。反応器には、水分離器(例えば、Dean Stark trap)を備え、酢酸ブチルの溶解度以上の水を水分離器で分離して系外に除去し、溶解度分の水を含んだ酢酸ブチルは、反応系に戻す。この段階でビスフェノールAエチレンオキサイド付加物とテレフタル酸ジメチルがオリゴマー化する。この段階での重量平均分子量は、500 ~ 1,000であり、重量平均分子量が5,000程度までになってもよい。この間の反応時間はおよそ0.5時間から数時間である。このオリゴマー化の反応は、あらかじめ別の反応器で、無溶媒、無触媒、減圧下で行っていてもよいし、無触媒、常圧で行っていてもよい。また、オリゴマー化を行わなくてもよい。このまま酢酸ブチルの留出温度で、反応が進むにつれて生成する水を除去し、水で飽和した酢酸ブチルを反応系に戻しながら反応を続けもよいが、数時間反応すると、単量体の種類にもよるが、重量平均分子量15,000 ~ 50,000のものが得られる。さらに高分子量のポリマーを得るには、原料中

10

20

30

40

50



の水がほぼ留出した後、水分離器をはずし、モレキュラーシーブ等の乾燥剤を充填した管を取り付け、留出する酢酸ブチルがこの管を通して還流するようにするか、留出した酢酸ブチルを、乾燥剤を入れた別の反応器で処理して反応器に戻すようにするか、又は新たな水分含量の低い酢酸ブチルを反応器に装入する。反応終了後、所望の高分子組成物を得る。

#### 【0065】

本発明の方法により得られる重縮合樹脂の重量平均分子量は、有機溶剤の種類、触媒の種類及び量、反応温度、反応時間、共沸により留出した処理方法等を変えることにより、種々のものが得られるが、500～500,000である。本発明の方法によれば、反応条件を適宜選択することにより、高分子量（重量平均分子量（Mw）：4,000～500,000）を有するポリエステルを容易に生成することができる。

10

本発明の樹脂粒子分散液の製造方法における好ましい重縮合温度は、省エネルギー性、及びポリマーの生成速度及び生成したポリマーの熱分解速度を考慮して、低いほうが望ましいが、好ましくは60～150であり、より好ましくは、80～130である。重縮合温度が150以下であると、必要とするエネルギーが過大とならず、高熱により樹脂の分解が起きないため分子量がこれ以上伸びない頭打ち現象が起こらず好ましい。また、60以上であると反応性が良好で所望の分子量の重縮合樹脂が得られるため好ましい。

さらにまた、重縮合反応は、常圧下に使用する有機溶剤の留出温度で行っても良い。反応温度を好ましい範囲にするために高沸点の重縮合性樹脂を用いる場合には、減圧下で行ってもよいし、低沸点の重縮合性樹脂を用いる場合には、加圧下で行ってもよい。

20

#### 【0066】

##### <重縮合触媒>

本発明の重縮合工程においては、重縮合触媒を用いると、反応速度を上げることができる。

本発明における重縮合性単量体の重縮合においては、必要により既知の重縮合触媒を予め重縮合性単量体中に配合させることもできる。また、重縮合性単量体を150以下または100以下の低温で重縮合するためには、通常、重縮合触媒が用いられ、低温で触媒活性を有する重縮合触媒としては、酸系触媒、希土類含有触媒、又は加水分解酵素なども併用することができる。

30

#### 【0067】

酸系触媒としては、ブレンステッド酸のような酸性を示すものが好ましく、具体的には、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、しょうのう（カンファー）スルホン酸等のスルホン酸、これらのNa塩が挙げられる。

さらにまた、界面活性効果を有する酸を用いても良い。界面活性効果を有する酸とは、疎水基と親水基とからなる化学構造を有し、少なくとも親水基の一部がプロトンからなる酸の構造を有するものである。

界面活性効果を有する酸としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸、イソプロピルベンゼンスルホン酸、しょうのうスルホン酸、などのアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、アルキルジスルホン酸、アルキルフェノールスルホン酸、アルキルナフタリンスルホン酸、アルキルテトラリンスルホン酸、アルキルアリルスルホン酸、石油スルホン酸、アルキルベンゾイミダゾールスルホン酸、高級アルコールエーテルスルホン酸、アルキルジフェニルスルホン酸、モノブチルフェニルフェノール硫酸、ジブチルフェニルフェノール硫酸、ドデシル硫酸などの高級脂肪酸硫酸エステル、高級アルコール硫酸エステル、高級アルコールエーテル硫酸エステル、高級脂肪酸アミドアルキロール硫酸エステル、高級脂肪酸アミドアルキル化硫酸エステル、ナフテニルアルコール硫酸、硫酸化脂肪、スルホ琥珀酸エステル、各種脂肪酸、スルホン化高級脂肪酸、高級アルキルリン酸エステル、樹脂酸、樹脂酸アルコール硫酸、ナフテン酸、パラトルエンスルホン酸及びこれらすべての塩化合物などが挙げられ、必要に応じて複数を組み合わせてもよい。

40

#### 【0068】

50

希土類含有触媒としては、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタノイド元素としてランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジム (Nd)、サマリウム (Sm)、ユウロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb)、ルテチウム (Lu) などを含むものが有効であり、特にアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、又はトリフラート構造を有するものなどが有効である。

希土類含有触媒としては、スカンジウムトリフラート、イットリウムトリフラート、及び、ランタノイドトリフラートなどのトリフラート構造を有するものが好ましい。ランタノイドトリフラートについては、有機合成化学協会誌、第53巻第5号、p44-54) に詳述されている。前記トリフラートとしては、構造式では、 $X(O_2SO_2CF_3)_3$  が例示できる。ここでXは、希土類元素であり、これらの中でも、前記Xがスカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、イッテルビウム (Yb)、サマリウム (Sm) などであることがさらに好ましい。

#### 【0069】

併用する加水分解酵素としては、エステル合成反応を触媒するものであれば特に制限はない。加水分解酵素としては、例えば、カルボキシエステラーゼ、リパーゼ、ホスホリパーゼ、アセチルエステラーゼ、ペクチンエステラーゼ、コレステロールエステラーゼ、タンナーゼ、モノアシルグリセロールリパーゼ、ラクトナーゼ、リボプロテインリパーゼ等のEC(酵素番号)3.1群(丸尾・田宮監修「酵素ハンドブック」朝倉書店(1982)等参照)に分類されるエステラーゼ、グルコシダーゼ、ガラクトシダーゼ、グルクロニダーゼ、キシロシダーゼ等のグリコシル化合物に作用するEC3.2群に分類される加水分解酵素、エポキシヒドラーゼ等のEC3.3群に分類される加水分解酵素、アミノペプチダーゼ、キモトリプシン、トリプシン、プラスミン、ズブチリシン等のペプチド結合に作用するEC3.4群に分類される加水分解酵素、フロレチンヒドラーゼ等のEC3.7群に分類される加水分解酵素等を挙げることができる。

#### 【0070】

これらエステラーゼのうち、グリセロールエステルを加水分解し脂肪酸を遊離する酵素を特にリパーゼと呼ぶが、リパーゼは有機溶媒中での安定性が高く、収率良くエステル合成反応を触媒し、さらに安価に入手できることなどの利点がある。したがって、本発明のポリエステルの製造方法においても、収率やコストの面からリパーゼを用いることが好ましい。

#### 【0071】

リパーゼには種々の起源のものを使用できるが、好ましいものとして、シュードモナス (Pseudomonas) 属、アルカリゲネス (Alcaligenes) 属、アクロモバクター (Achromobacter) 属、カンジダ (Candida) 属、アスペルギルス (Aspergillus) 属、リゾプス (Rhizopus) 属、ムコール (Mucor) 属等の微生物から得られるリパーゼ、植物種子から得られるリパーゼ、動物組織から得られるリパーゼ、さらに、パンクレアチン、ステアプシン等を挙げることができる。このうち、シュードモナス属、カンジダ属、アスペルギルス属の微生物由来のリパーゼを用いることが好ましい。

#### 【0072】

これら重縮合触媒は、単独でも、複数を組み合わせて使用してもよい。さらにこれらの触媒は必要により回収再生する事も可能である。

#### 【0073】

##### <分散工程>

本発明の樹脂粒子分散液の製造方法は、水系媒体中に前記重縮合樹脂含有物を分散し樹脂粒子分散液を得る分散工程を含む。

また、分散工程では、分散効率の上昇や樹脂粒子分散液の安定性の向上のため、界面活性剤等を添加し、乳化分散を行うことが好ましい。

有機溶剤溶液中で重縮合した重縮合樹脂を、水系媒体中に分散、粒子化することにより得るこれら水系媒体中での粒子の重合方法としては懸抱重合法、溶解懸濁法、ミニエマルジョン法、マイクロエマルジョン法、多段膨潤法やシード重合を含む乳化重合法などの通常の水系媒体中での重合形態を利用することが可能である。またこの場合、上記に示した様に重縮合反応、特に最終分子量や重合速度が粒子の最終径に依存する事から最も好ましい粒子形態としてのメジアン径  $1\ \mu\text{m}$  以下を達成し、しかも効率的な製造を達成することが可能な方法としては溶解懸濁法による粒子調性で、その後脱溶剤を行うのが最も望ましい。また、重縮合樹脂含有物を水系媒体中に投入して分散しても、水系媒体を重縮合樹脂含有物中に投入していき、転層を経ながら分散してもよい。

さらに本発明の樹脂粒子分散液の製造方法における好ましい乳化温度は、省エネルギー性、ポリマーの生成速度及び生成したポリマーの熱分解速度を考慮して、低いほうが望ましいが、好ましくは  $40 \sim 150$  であり、より好ましくは  $80 \sim 130$  である。乳化温度が  $150$  以下であると、必要とするエネルギーが過大とならず、高熱により樹脂の分解に起因する分子量の低下が起こらないため好ましい。また、 $40$  以上であると樹脂粘度が適度であり微粒子化が容易であるため好ましい。

#### 【0074】

前記分散工程においては、少なくとも有機溶媒の一部を除去する工程、及び、樹脂粒子を形成する工程を含むことが好ましい。

例えば、重縮合樹脂含有物を乳化後、有機溶剤の一部を除去することにより粒子として固形化するのが好ましい。固形化の具体的方法としては、重縮合樹脂含有物を水系媒体中に乳化分散した後、溶液を攪拌しながら空気、あるいは窒素等の不活性ガスを送り込みながら、気液界面での有機溶剤の乾燥を行う方法（廃風乾燥法）、又は、減圧下に保持し必要に応じて不活性ガスをバブリングしながら乾燥を行う方法（減圧トッピング法）、更には、重縮合樹脂含有物を水系媒体中に乳化分散した乳化分散液若しくは重縮合樹脂含有物の乳化液を細孔からシャワー状に放出し例えば皿状の受けに落としこれを繰り返しながら乾燥させる方法（シャワー式脱溶剤法）などがある。使用する有機溶剤の蒸発速度、水への溶解度などからこれら方式を適時選択、あるいは組み合わせる脱溶剤を行うのが好ましい。

#### 【0075】

（静電荷像現像トナー及びその製造方法）

本発明の静電荷像現像トナー（以下、単に「トナー」ともいう。）の製造方法は、少なくとも樹脂粒子分散液を含む分散液中で該樹脂粒子を凝集して凝集粒子を得る工程（以下、「凝集工程」ともいう。）、及び、該凝集粒子を加熱して融合させる工程（以下、「融合工程」ともいう。）を含む静電荷像現像トナーの製造方法であって、前記樹脂粒子分散液が、本発明の樹脂粒子分散液であることを特徴とする。

本発明の静電荷像現像トナーの製造方法において、少なくとも本発明の樹脂粒子分散液を含む分散液に、必要に応じて、着色剤粒子を含む粒子（着色剤が前記重縮合工程等において樹脂中に予め添加されている場合は、それ自体が着色粒子）や離型剤粒子、他の樹脂粒子、又は、それらの分散液等添加してもよい。本発明の静電荷像現像トナーの製造方法は、前記分散液中の該樹脂粒子及びその他の添加した粒子を凝集（会合）させる既知の凝集法を用いて凝集（会合）させることにより、トナー粒子径及び粒径分布を調整する事が可能である。好適には、乳化重合凝集法におけるトナー粒子の調整が用いられる。詳細には、本発明の樹脂粒子分散液を、着色剤粒子分散液及び離型剤粒子分散液等と混合し、さらに凝集剤を添加しヘテロ凝集を生じさせることによりトナー径の凝集粒子を形成し、その後、樹脂粒子のガラス転移点以上、又は、融点以上の温度に加熱して前記凝集粒子を融合・合一し、洗浄、乾燥することにより得られる。この製法は加熱温度条件を選択することでトナー形状を不定形から球形まで制御できる。

#### 【0076】

本発明の前記凝集工程においては、本発明の樹脂粒子分散液以外の樹脂粒子分散液と本発明の樹脂粒子分散液を混合し、凝集以降の工程を実施することも可能である。その際、

本発明の樹脂粒子分散液を予め凝集し第一の凝集粒子形成後、さらに本発明の樹脂粒子分散液または別の樹脂粒子分散液を添加し第一の粒子表面に第二のシェル層を形成する等、粒子を多層化することも可能である。また、当然前記の一例と逆の順序で多層粒子を作製することも可能である。

また、例えば、凝集工程において、本発明の重縮合樹脂を含む樹脂粒子分散液、着色剤粒子分散液を予め凝集し、第一の凝集粒子形成後、さらに本発明の重縮合樹脂を含む樹脂粒子分散液又は別の樹脂粒子分散液を添加して第一の粒子表面に第二のシェル層を形成する事も可能である。この例示においては着色剤分散液を別に調整しているが当然、本発明における重縮合樹脂粒子に予め着色剤が配合されても良い。

【0077】

凝集剤としては、界面活性剤のほか、無機塩、2価以上の金属塩を好適に用いることができる。特に、金属塩を用いる場合、凝集性制御およびトナー帯電性などの特性において好ましい。凝集に用いる金属塩化合物としては、一般の無機金属化合物又はその重合体を樹脂粒子分散液中に溶解して得られるが、無機金属塩を構成する金属元素は周期律表（長周期律表）における2A、3A、4A、5A、6A、7A、8、1B、2B、3B族に属する2価以上の電荷を有するものであり、樹脂粒子の凝集系においてイオンの形で溶解するものであればよい。好ましい無機金属塩を具体的に挙げると、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、硫酸アルミニウムなどの金属塩、及び、ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、多硫化カルシウム等の無機金属塩重合体などである。その中でも特に、アルミニウム塩及びその重合体が好適である。一般的に、よりシャープな粒度分布を得るためには、無機金属塩の価数が1価より2価、2価より3価以上であることが好ましく、また、同じ価数であっても重合タイプの無機金属塩重合体の方がより適している。

【0078】

また、本発明の樹脂粒子分散液以外も、他の重縮合樹脂粒子分散液や、従来から知られる乳化重合などを用いて作製された付加重合樹脂粒子分散液を合わせて用いることができる。本発明で用いることのできる付加重合樹脂粒子分散液中の樹脂粒子のメジアン径は、 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。付加重合樹脂としては、前述した付加重合性単体を重合したものが好ましい。

【0079】

本発明において、前述の重合により得られた着色剤含有重合体粒子の凝集法としては、特に限定されるものではなく、従来より静電荷像現像トナーの乳化重合凝集法において用いられている凝集法、例えば、昇温、pH変化、塩添加等によってエマルジョンの安定性を低減化させてディスパーザー等で攪拌する方法等が用いられる。

更に、凝集処理後、粒子表面からの着色剤の滲出を抑える等の目的で、熱処理を施す等により粒子表面を架橋してもよい。なお、用いた界面活性剤等は、必要に応じて、水洗浄、酸洗浄、或いはアルカリ洗浄等によって除去してもよい。

【0080】

なお、本発明の静電荷像現像トナーの製造方法には、必要に応じて、この種トナーに用いられる帯電制御剤を用いてもよく、その場合、帯電制御剤の添加は、前記単量体微粒子エマルジョンの製造開始時、或いは重合開始時、又は、前記重合体粒子の凝集開始時等に、水性分散液等として添加することができる。また、帯電制御剤の添加量としては、単量体又は重合体100重量部に対して好ましくは1～25重量部、更に好ましくは5～15重量部である。

その帯電制御剤としては、例えば、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩系化合物、トリフェニルメタン系化合物、イミダゾール系化合物、ポリアミン系樹脂等の正荷電性帯電制御剤、又は、クロム、コバルト、アルミニウム、鉄等の金属含有アゾ系染料、サリチル酸若しくはアキルサリチル酸やベンジル酸等のヒドロキシカルボン酸のクロム、亜鉛、アルミニウム等の金属塩や金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物、フェノールアミド化合物等の負荷電性帯電制御剤等、公知のものを用いることができ

る。

#### 【0081】

また、本発明の静電荷像現像トナーの製造方法には、必要に応じて、この種トナーに用いられる離型剤としてのワックス類が用いられてもよく、その場合、離型剤の添加は、前記単量体微粒子エマルジョンの製造開始時、或いは重合開始時、又は、前記重合体微粒子の凝集開始時等に、水性分散液等として添加することができる。また、離型剤の添加量としては、単量体又は重合体100重量部に対して好ましくは1～25重量部、更に好ましくは5～15重量部である。

その離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン系ワックス、パラフィン系ワックス、水添ヒマシ油、カルナバワックス、ライスワックス等の植物系ワックス、ステアリン酸エステル、ベヘン酸エステル、モンタン酸エステル等の高級脂肪酸エステル系ワックス、アルキル変性シリコン、ステアリン酸等の高級脂肪酸、ステアリルアルコール等の高級アルコール、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン等、公知のものをを用いることができる。

更に、本発明の静電荷像現像トナーの製造方法には、必要に応じてこの種のトナーに用いられる酸化防止剤、紫外線吸収剤等の公知の各種内添剤が用いられてもよい。

本発明の静電荷像現像トナーの製造方法により得られるトナーは、1～10 $\mu$ m程度の平均粒子径を有し、また、その粒子中に、結着剤用重合体100重量部に対して、好ましくは0.1～50重量部、更に好ましくは0.5～40重量部、特に好ましくは1～25重量部の着色剤を含有する。

#### 【0082】

##### <着色剤>

本発明に用いることができる着色剤としては、カーボンブラック、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、ブリリアンカーミン3B、ブリリアンカーミン6B、デイボンオイルレッド、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、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンプール、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、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオクサレート、チタンブラックなどの種々の顔料や、アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノロン系、アジン系、アントラキノロン系、チオインジコ系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、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、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料などを1種単独で又は2種以上を併せて使用することができる。

前記着色剤としては、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料(C.I.No.50415B)、アニリンブルー(C.I.No.50405)、カルコオイルブルー(C.I.No.azoic Blue3)、クロムイエロー(C.I.No.14090)、ウルトラマリンプール(C.I.No.77103)、デュボンオイルレッド(C.I.No.26105)、キノリンイエロー(C.I.No.47005)、メチレンブルークロライド(C.I.No.52015)、フタロシアニンブルー(C.I.No.74160)、マラカイトグリーンオクサレート(C.I.No.42000)、ランプブラック(C.I.No.77266)、ローズベンガル(C.I.No.45435)、これらの混合物などを用いることができる。

着色剤の使用量は、トナー100重量部に対して0.1～20重量部であることが好ましく、0.5～10重量部がより好ましい。

#### 【0083】

これらの分散方法としては、任意の方法、例えば回転せん断型ホモジナイザーや、メディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどの一般的な分散方法を使用することができ、なんら制限されるものではない。また、これらの着色剤粒子は、その他の微粒子成分と共に混合溶媒中に一度に添加してもよいし、分割して多段回で添加してもよい。

## 【 0 0 8 4 】

本発明の静電荷像現像トナーは、必要に応じ磁性体、特性改良剤を含有してもよい。

前記磁性体としては、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属若しくは合金またはこれらの元素を含む化合物、あるいは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン - 銅 - アルミニウム、マンガン - 銅 - 錫などのマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、または二酸化クロム、その他を挙げることができる。例えば黒色のトナーを得る場合においては、それ自身黒色であり着色剤としての機能をも発揮するマグネタイトを特に好ましく用いることができる。またカラートナーを得る場合においては、金属鉄などのように黒みの少ないものが好ましい。またこれらの磁性体のなかには着色剤としての機能をも果たすものがあり、その場合には着色剤として兼用してもよい。これらの磁性体の含有量は、磁性トナーとする場合にはトナー 1 0 0 重量部当たり 2 0 ~ 7 0 重量部であることが好ましく、より好ましくは 4 0 ~ 7 0 重量部である。

10

## 【 0 0 8 5 】

前記特性改良剤としては、定着性向上剤、その他がある。

定着性向上剤としては、例えばポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステルおよび脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、流動または固形のパラフィンワックス、ポリアミド系ワックス、多価アルコールエステル、シリコンワニス、脂肪族フルオロカーボンなどを用いることができる。特に軟化点（環球法 J I S K 2 5 3 1）が 6 0 ~ 1 5 0 のワックスが好ましい。

20

## 【 0 0 8 6 】

さらに本発明のトナーは、流動性向上剤等の無機粒子を混合して用いることが好ましい。

本発明に用いることができる無機粒子としては、一次粒子径が 5 n m ~ 2 μ m であり、好ましくは 5 n m ~ 5 0 0 n m である粒子である。また B E T 法による比表面積は 2 0 ~ 5 0 0 m<sup>2</sup> / g であることが好ましい。トナーに混合される割合は 0 . 0 1 ~ 5 重量 % であり、好ましくは 0 . 0 1 ~ 2 . 0 重量 % である。このような無機粉末としては例えば、シリカ粉末、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化硅素、窒化硅素などが挙げられるが、シリカ粉末が特に好ましい。

30

ここでいうシリカ粉末は S i - O - S i 結合を有する粉末であり、乾式法および湿式法で製造されたもののいずれも含まれる。また、無水二酸化ケイ素の他、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛などいずれでもよいが、S i O<sub>2</sub>を 8 5 重量 % 以上含むものが好ましい。

これらシリカ粉末の具体例としては種々の市販のシリカがあるが、表面に疎水性基を有するものが好ましく、例えば A E R O S I L R - 9 7 2、R - 9 7 4、R - 8 0 5、R - 8 1 2（以上アエロジル社製）、タラックス 5 0 0（タルコ社製）等を挙げることができる。その他シランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイル、側鎖にアミンを有するシリコンオイル等で処理されたシリカ粉末などが使用可能である。

40

## 【 0 0 8 7 】

前記融合工程を終了した後、任意の洗浄工程、固液分離工程、乾燥工程を経て所望のトナー粒子を得ることもできる。洗浄工程は帯電性を考慮すると、イオン交換水で十分に置換洗浄することが好ましい。また、固液分離工程には特に制限はないが、生産性の点から吸引濾過、加圧濾過等が好適である。さらに、乾燥工程も特に制限はないが、生産性の点から凍結乾燥、フラッシュジェット乾燥、流動乾燥、振動型流動乾燥等が好ましく用いられる。

## 【 0 0 8 8 】

本発明の静電荷像現像トナーの製造方法により得られたトナーの累積体積平均粒径 D<sub>50</sub>

50

は  $3.0 \sim 9.0 \mu\text{m}$  の範囲であることが好ましく、より好ましくは  $3.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$  の範囲が適当である。 $D_{50}$  が  $3.0 \mu\text{m}$  以上であると、付着力が適度であり、現像性が良好であり好ましい。また、 $9.0 \mu\text{m}$  以下であると、画像の解像性に優れるため好ましい。

#### 【0089】

また、得られるトナーの体積平均粒度分布指標  $GSD_v$  は  $1.30$  以下であることが好ましい。 $GSD_v$  が  $1.30$  以下であると解像性に優れ、トナー飛散やカブリ等の画像欠陥が生じにくいと好ましい。

#### 【0090】

ここで、累積体積平均粒径  $D_{50}$  や平均粒度分布指標は、例えばコールターカウンター T A I I (日科機社製)、マルチサイザー I I (日科機社製) 等の測定器で測定される粒度分布を基にして分割された粒度範囲 (チャンネル) に対して体積、数をそれぞれ小径側から累積分布を描いて、累積  $16\%$  となる粒径を体積  $D_{16v}$ 、数  $D_{16p}$ 、累積  $50\%$  となる粒径を体積  $D_{50v}$ 、数  $D_{50p}$ 、累積  $84\%$  となる粒径を体積  $D_{84v}$ 、数  $D_{84p}$  と定義する。これらを用いて、体積平均粒度分布指標 ( $GSD_v$ ) は  $(D_{84v} / D_{16v})^{1/2}$ 、数平均粒度分布指標 ( $GSD_p$ ) は  $(D_{84p} / D_{16p})^{1/2}$  として算出される。

#### 【0091】

本発明のトナーの形状係数  $SF1$  は、画像形成性の点より  $100 \sim 140$  の範囲であることが好ましく、 $110 \sim 135$  の範囲であることがより好ましい。本発明の形状係数  $SF1$  は、例えば、次のような方法で求められる。まず、スライドガラス上に散布したトナーの光学顕微鏡像をビデオカメラを通じてルーゼックス画像解析装置に取り込み、 $50$  個以上のトナーについて、トナー粒子の絶対最大長、トナー粒子の投影面積を測定し、 $SF1$  を下記の式にて求めることができる。

#### 【0092】

##### 【数1】

$$SF1 = \frac{(ML)^2}{A} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

式中、 $ML$  : トナー粒子の絶対最大長、 $A$  : トナー粒子の投影面積と定義する。

これらは、主に顕微鏡画像または走査電子顕微鏡画像を画像解析装置によって解析することによって数値化される。

#### 【0093】

得られたトナーには、流動性付与やクリーニング性向上の目的で通常のトナーと同様に乾燥した後、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウムなどの無機粒子やビニル系樹脂、ポリエステル、シリコンなどの樹脂粒子を乾燥状態でせん断をかけながらトナー粒子表面に添加して使用することができる。

#### 【0094】

また、水系媒体中にてトナー表面に付着せしめる場合、無機粒子の例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムなど通常トナー表面の外添剤として使うすべてのものをイオン性界面活性剤や高分子酸、高分子塩基で分散することにより使用することができる。

#### 【0095】

##### (静電荷像現像剤)

本発明の静電荷像現像トナーの製造方法により得られるトナーは、静電荷像現像剤として使用することができる。この現像剤は、この静電荷像現像トナーを含有することの外は特に制限はなく、目的に応じて適宜の成分組成をとることができる。静電荷像現像トナーを、単独で用いると一成分系の静電荷像現像剤として調製され、また、キャリアと組み合わせると二成分系の静電荷像現像剤として調製される。

一成分系現像剤として、現像スリーブ又は帯電部材と摩擦帯電して、帯電トナーを形成

して、静電潜像に応じて現像する方法も適用できる。

キャリアとしては、特に限定されないが、通常、鉄粉、フェライト、酸化鉄粉、ニッケル等の磁性体粒子；磁性体粒子を芯材としてその表面をスチレン系樹脂、ビニル系樹脂、エチレン系樹脂、ロジン系樹脂、ポリエステル系樹脂、メラミン系樹脂などの樹脂やステアリン酸等のワックスで被覆し、樹脂被覆層を形成させてなる樹脂被覆キャリア；結着樹脂中に磁性体粒子を分散させてなる磁性体分散型キャリア等が挙げられる。中でも、樹脂被覆キャリアは、トナーの帯電性やキャリア全体の抵抗を樹脂被覆層の構成により制御可能となるため特に好ましい。

二成分系の静電荷像現像剤における本発明のトナーとキャリアとの混合割合は、通常、キャリア 100 重量部に対して、トナー 2 ~ 10 重量部である。また、現像剤の調製方法は、特に限定されないが、例えば、Vブレンダー等で混合する方法等が挙げられる。

10

【0096】

(画像形成方法)

また、静電荷像現像剤(静電荷像現像トナー)は、通常の静電荷像現像方式(電子写真方式)の画像形成方法に使用することができる。

本発明の画像形成方法は、潜像保持体表面に静電潜像を形成する潜像形成工程と、前記潜像保持体表面に形成された静電潜像をトナーを含む現像剤により現像してトナー像を形成する現像工程と、前記潜像保持体表面に形成されたトナー像を被転写体表面に転写する転写工程と、前記被転写体表面に転写されたトナー像を熱定着する定着工程とを含む画像形成方法であって、前記トナーとして本発明の静電荷像現像トナー、または、前記現像剤

20

具体的には、例えば、潜像形成工程、現像工程、転写工程、及び、定着工程を含み、また、必要に応じ、クリーニング工程やリサイクル工程等の工程を含んでいてもよい。

【0097】

前記各工程は、それ自体一般的な工程であり、例えば、特開昭56-40868号公報、特開昭49-91231号公報等に記載されている。なお、本発明の画像形成方法は、それ自体公知のコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。

前記潜像形成工程は、静電潜像担体上に静電潜像を形成する工程である。

前記現像工程は、現像剤担体上の現像剤層により前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程である。前記現像剤層としては、前記本発明の静電荷像現像トナーを含有する本発明の静電荷像現像剤を含んでいれば特に制限はない。

30

前記転写工程は、前記トナー画像を転写体上に転写する工程である。

前記定着工程は、前記被転写体表面に転写されたトナー像を熱定着する工程である。

前記クリーニング工程は、静電潜像担持体上に残留する静電荷像現像剤を除去する工程である。

本発明の画像形成方法においては、さらにリサイクル工程をも含む態様が好ましい。前記リサイクル工程は、前記クリーニング工程において回収した静電荷像現像トナーを現像剤層に移す工程である。このリサイクル工程を含む態様の画像形成方法は、トナーリサイクルシステムタイプのコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。また、クリーニング工程を省略し、現像と同時にトナーを回収する態様のリサイクルシステムにも適用することができる。

40

【0098】

本発明の画像形成方法としては、上記のような特定のトナーを用いて現像剤を調製し、それを用いて常用の電子写真複写機により静電荷像の形成および現像を行い、得られたトナー像を転写紙上に静電転写した上加熱ローラの温度を一定温度に設定した加熱ローラ定着機により定着して複写画像を形成する。

なお、前記定着機による熱定着の際には、オフセット等を防止するため、通常、前記定着機における定着部材に離型剤が供給される。

また、本発明の画像形成方法は、転写紙上のトナーと加熱ローラとの接触時間が1秒間

50



以内、特に 0.5 秒間以内であるような高速定着を行う際に特に好ましく用いられる。

# 【実施例】

## 【0099】

以下、本発明の実施例について詳細に説明するがこれらの実施例に本発明が限定されるものではない。例中「部」とあるのは、特にことわりがない限り重量部を表す。

なお、本実施例のトナーは、下記の樹脂粒子分散液、着色剤粒子分散液、離型剤粒子分散液をそれぞれ調製し、これを所定の割合で混合し攪拌しながら、金属塩の重合体を添加し、イオ的に中和させて凝集粒子を形成する。次いで、無機水酸化物を添加して系内の pH を弱酸性から中性に調整した後、前記樹脂粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して融合・合一する。反応終了後、十分な洗浄、固液分離、乾燥の工程を経て所望のトナーを得る。以下、それぞれの調製方法を説明する。

## 【0100】

### < 融点の測定 >

示差走査熱量測定法 (DSC) に従い、例えば「DSC-20」(セイコー電子工業社製)によって測定でき、具体的には、試料約 10 mg を一定の昇温速度 (10 /min) で加熱し、ベースラインと吸熱ピークから融点を求めた。

## 【0101】

### < 重量平均分子量 Mw および数平均分子量 Mn の測定 >

重量平均分子量 Mw および数平均分子量 Mn の値は種々の方法により求めることができ、測定方法の相異によって若干の差異があるが、本発明においては下記の測定法によって求めたものである。すなわち、ゲル・パーミュエーション・クロマトグラフィ (GPC) によって以下に記す条件で重量平均分子量 Mw および数平均分子量 Mn を測定する。温度 40 において、溶媒 (テトラヒドロフラン) を毎分 1.2 ml の流速で流し、濃度 0.2 g / 20 ml のテトラヒドロフラン試料溶液を試料重量として 3 mg 注入し測定を行う。試料の分子量測定にあたっては、当該試料の有する分子量が数種の単分散ポリスチレン標準試料により、作製された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択する。

なお、測定結果の信頼性は、上述の測定条件で行った NBS 706 ポリスチレン標準試料が、

$$\text{重量平均分子量 } Mw = 28.8 \times 10^4$$

$$\text{数平均分子量 } Mn = 13.7 \times 10^4$$

となることにより確認することができる。

また、用いる GPC のカラムとしては、前記条件を満足するものであるならばいかなるカラムを採用してもよい。具体的には、例えば TSK-GEL、GMH (東洋曹達社製) 等を用いることができる。

なお、溶媒および測定温度は記載した条件に限定されるものではなく適当な条件に変更してもよい。

例えば、ポリエステル樹脂として脂肪族ポリエステルを用い、ラジカル重合性樹脂として芳香族を含むモノマーを用いた樹脂粒子分散液を作製した場合、両者の分子量を GPC の検出器として紫外線 (UV) 検出器と示差屈折率 (RI) 検出器を用いて分離する装置を後付けし、それぞれの分子量を解析することができる。

## 【0102】

### < 樹脂粒子分散液 (ラテックス) の安定性 >

作製した樹脂粒子分散液を 300 cc のガラス瓶に 150 cc 入れ、70 の恒温槽中に 1 週間放置した。1 週間後の樹脂粒子分散液の安定性を以下の基準で判断した。

・・・沈降、分離まったく無く良好な分散性を示す

○・・・沈降、分離殆ど無く良好な分散性を示す

・・・やや分離が見られる

×・・・沈降、分離あり

なお、○以上を合格とした。

## 【 0 1 0 3 】

## ( 実施例 1 )

## ( 重縮合樹脂 1 の調製 )

ドデシルベンゼンスルホン酸 ( 触媒 )	0 . 5 重量部
ポリオキシエチレン ( 2 . 2 ) - 2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン	3 4 6 . 7 重量部
テレフタル酸	9 9 . 6 3 重量部
フマル酸 ( 無水物 )	2 0 . 0 6 重量部
トリメリット酸	3 3 . 5 9 重量部
酢酸ブチル	5 0 0 重量部

10

上記成分を混合し、窒素を流しながら 9 0 / 1 a t m で 5 時間、次いで、1 0 5 / 1 a t m にして 2 時間、系外に水を流出しながら加熱攪拌しオリゴマー化した。これに、酢酸ブチル 2 0 0 重量部を加え、留出した酢酸ブチルが反応器に戻るようにした。その後、8 0 / 1 a t m で 1 0 時間反応を行い、粘調な重合液を得た。得られたポリエステルを風乾した後、6 0 熱風乾燥し十分に酢酸ブチルを除去し分析に供した。重量平均分子量は 4 1 , 0 0 0 であり、重量平均分子量を数平均分子量で割った値 ( 分子量分布 ) は、2 . 3 であった。また該ポリエステルを示差熱分析したところ、T g は 6 8 . 3 の値を示した。

## 【 0 1 0 4 】

## ( 樹脂粒子分散液 ( 1 ) の調製 )

20

## &lt; 油相 1 の調製 &gt;

重縮合樹脂 1	1 7 5 重量部
酢酸ブチル	2 5 0 . 4 重量部

上記組成を秤量し、7 5 に加熱し均一な油相 1 を調製した。添加した酢酸ブチルは、重縮合樹脂 1 に含まれる樹脂固形分の重量比で 5 0 重量 % になるように量を調整して加えた。

## &lt; 水相 1 の調製 &gt;

イオン交換水	1 , 5 0 0 重量部
ダウファックス 2 A - 1 ( 界面活性剤、ダウケミカル社製 )	9 . 5 重量部

8 0 に加熱したイオン交換水にダウファックス 2 A - 1 を溶解し水相 1 を調製しホモジナイザー ( I K A 社製、ウルトラタラックス ) で 1 5 分間乳化した後、油相 1 を投入し、8 , 0 0 0 r p m で 1 0 分間さらに乳化した。さらにナノマイザー ( 吉田機械興業社製 ) を用い、吐出速度 6 0 ( 吐出圧力 5 0 4 k g f / c m <sup>2</sup> ) で 5 パス分散し乳化物を得た。ドロップレットの体積平均径は 0 . 2 5 μ m であった。攪拌機を備えた 1 リットルのリアクターに上記乳化物を投入し、3 5 m m H g の減圧環境下、8 時間攪拌しながら脱溶剤を行ったところ、メジアン径 0 . 2 5 μ m の安定な樹脂粒子分散液を得た。

30

上記の様に得られた樹脂粒子分散液にイオン交換水加え固形分を 2 0 % に調整した。

また、樹脂粒子分散液 ( 1 ) の粒子は、メジアン径が 0 . 0 3 μ m 以下又は 5 . 0 μ m 以上の粒子の全体比率 ( 以下、大小粒子全体比率と記載 ) が、3 . 5 % であった。

また、樹脂粒子分散液 ( 1 ) の安定性を調べたところ、凝集物の発生は、まったく見られず分散液は安定な状態 ( ) であった。

40

## 【 0 1 0 5 】

## ( 実施例 2 )

## ( 重縮合樹脂 2 の調製 )

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	5 0 重量部
ポリオキシエチレン ( 2 . 2 ) - 2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン	5 2 4 重量部
フマル酸	7 8 重量部
テレフタル酸	2 8 9 重量部

50

イソフタル酸	85重量部
ドデシルベンゼンスルホン酸	0.5重量部
2-メチルテトラヒドロフラン	854重量部

上記成分を混合し、窒素を流しながら75 / 1 a t mで5時間、次いで、98 / 1 a t mにして2時間、系外に水を流出しながら加熱攪拌しオリゴマー化した。これに、2-メチルテトラヒドロフラン150重量部を加え冷却管を付け、留出した2-メチルテトラヒドロフランが反応機に戻るようにした。その後、120 / 600 m m H gで10時間反応を行い、粘調な液を得た。得られたポリエステルの分析のため、ポリエステルを風乾した後、60 熱風乾燥し十分にスチレンを除去した分析に供した。重量平均分子量は28,000、分子量分布は2.8であった。該ポリエステルを示差熱分析したところ、T gは69.5 の値を示した。

10

## 【0106】

(樹脂粒子分散液(2)の調製)

&lt;油相2の調製&gt;

重縮合樹脂2	78重量部
2-メチルテトラヒドロフラン	209.9重量部

上記組成を秤量し、120 で加熱し均一な油相2を調製した。添加するスチレン量は、重縮合樹脂2の2-メチルテトラヒドロフランに対する重量比で65重量%になるように調整して加えた。

&lt;水相2の調製&gt;

20

イオン交換水	200重量部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	5.5重量部

80 に加熱したイオン交換水にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを溶解し水相2を調製し、ホモジナイザー( I K A社製、ウルトラタックス)で15分間乳化した後、油相2を投入し、8,000 r p mで10分間さらに乳化した。さらにナノマイザー(吉田機械興業社製)を用い、吐出速度60(吐出圧力504 k g f / c m<sup>2</sup>)で5パス分散し乳化物を得た。ドロップレットの体積平均径は0.45 μ mであった。攪拌機を備えた1リットルのリアクターに上記乳化物を投入し、35 m m H gの減圧環境下、リアクターの底から窒素をバブリングしながら6時間脱溶剤を行ったところ、メジアン径0.45 μ mの安定な樹脂粒子分散液を得た。少量取り複合重合体の物性を測定した。本樹脂粒子分散液にイオン交換水加え固形分を20%に調整した。

30

また、樹脂粒子分散液(2)の粒子は、大小粒子全体比率が、3.0%であった。

また、樹脂粒子分散液(2)の安定性を、調べたところ凝集発生はまったく見られず安定( )であった。

## 【0107】

(実施例3)

(重縮合樹脂3の調製)

シクロヘキサジメタノール	20重量部
ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	90重量部
ビスフェノールS(明成化学工業(株)製)	250重量部
フタル酸	38重量部
テレフタル酸ジメチル	185重量部
ピロメリット酸	15重量部
硫酸	2.5重量部
酢酸セロソルブ	450重量部

40

上記成分を混合し、窒素を流しながら89 / 1 a t mで5時間、次いで、95 / 1 a t mにして2時間、系外に水を流出しながら加熱攪拌しオリゴマー化した。これに、酢酸セロソルブ200重量部を加え冷却管を付け、留出した酢酸セロソルブが反応機に戻るようにした。その後、130 / 590 m m H gで10時間反応を行い、粘調な液を得た

50

。得られたポリエステル分析のため、風乾した後、60℃熱風乾燥し十分溶剤を除去した分析に供した。重量平均分子量は36,000、分子量分布は2.7であった。該ポリエステルを示差熱分析したところ、T<sub>g</sub>は67.9℃の値を示した。

#### 【0108】

(樹脂粒子分散液(3)の調製)

<油相3の調製>

重縮合樹脂3 90重量部

酢酸セロソルブ 159重量部

上記組成を秤量し、120℃で加熱し均一な油相3を調製した。添加した酢酸セロソルブ量は、重縮合樹脂3の酢酸セロソルブに対する重量比で54重量%になるように調整して加えた。

<水相3の調製>

イオン交換水 200重量部

ドデシルベンゼンスルホン酸 1.6重量部

80℃に加熱したイオン交換水にドデシルベンゼンスルホン酸を溶解し水相3を調製しホモジナイザー(IKA社製、ウルトラタックス)で15分間乳化した後、油相3を投入し、8,000rpmで10分間さらに乳化した。さらにナノマイザー(吉田機械興業社製)を用い、吐出速度60(吐出圧力504kgf/cm<sup>2</sup>)で5パス分散し乳化物を得た。ドロップレットの体積平均径は0.10μmであった。攪拌機を備えた1リットルのリアクターに上記乳化物を投入し、窒素雰囲気下で6時間重合を行ったところ、メジアン径0.11μmの安定な樹脂粒子分散液を得た。本樹脂粒子分散液にイオン交換水を加え固形分を20%に調整した。

また、樹脂粒子分散液(3)の粒子は、大小粒子全体比率が、0.8%であった。

また、樹脂粒子分散液(3)の安定性を、調べたところ凝集発生はほとんど見られず安定( )であった。

#### 【0109】

(実施例4)

(重縮合樹脂4の調製)

ドデシルベンゼンスルホン酸 0.5重量部

ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン 346.7重量部

テレフタル酸 99.63重量部

ピロメリット酸 15.06重量部

トリメリット酸 33.59重量部

酢酸ブチル 500重量部

上記成分を混合し、上記窒素を流しながら90℃/1atmで5時間、次いで、105℃/1atmにして2時間、系外に水を流出しながら加熱攪拌しオリゴマー化した。これに、酢酸ブチル200重量部を加え、留出した酢酸ブチルが反応器に戻るようにした。その後、80℃/1atmで10時間反応を行い、粘調な液を得た。得られたポリエステル分析のため、風乾した後、60℃熱風乾燥し十分に酢酸ブチルを除去し分析に供した。重量平均分子量は39,000であり、重量平均分子量を数平均分子量で割った値(分子量分布)は、3.0であった。また該ポリエステルを示差熱分析したところ、T<sub>g</sub>は62.3℃の値を示した。

#### 【0110】

(樹脂粒子分散液(4)の調製)

<油相4の調製>

重縮合樹脂4を250重量部秤量し、常温でデシケーターに1日保管後、真空乾燥機に移し50℃48時間で乾燥を実施した。乾燥後の重縮合樹脂4中の含酢酸ブチル量は5.5重量%であった。これを重縮合樹脂4'とした。

重縮合樹脂4' 100重量部

アクリル酸	1 . 5 重量部
ブチルアクリレート	1 0 重量部
ドデカンチオール	1 . 5 重量部
スチレン	6 9 . 7 重量部

上記組成を秤量し、120 で加熱し均一な油相5を調製した。

(水相4の調製)

イオン交換水	200 重量部
ドデシルベンゼンスルホン酸	2 . 5 重量部

80 に加熱したイオン交換水に溶解し水相4を調整しホモジナイザー( I K A 社製、ウルトラタラックス)で15分間乳化した後、油相4を投入し、8,000rpmで10分間さらに乳化した。さらにナノマイザー(吉田機械興業社製)を用い、吐出速度60(吐出圧力504kgf/cm<sup>2</sup>)で5パス分散し乳化物を得た。ドロップレットの体積平均径は0.50μmであった。攪拌機を備えた1リットルのリアクターに上記乳化物を投入し、1.6gの過硫酸アンモニウムを10gのイオン交換水に溶解した物を添加し窒素雰囲気下で6時間重合を行ったところ、メジアン径0.51μmの安定な樹脂粒子分散液を得た。得られた樹脂粒子を少量取り複合重合体の物性を測定した。

GPCによるビニル樹脂の重量平均分子量: 16,000

GPCによるポリエステルの重量平均分子量: 45,000

ポリエステルのTg: 65

上記の様に得られた重合物はポリエステル-ビニル樹脂の複合粒子であることが確認された。本樹脂粒子分散液にイオン交換水加え固形分を20%に調整した。

また、樹脂粒子分散液(4)の粒子は、大小粒子全体比率が、1.5%であった。

また、樹脂粒子分散液(4)の安定性を、調べたところ凝集発生は若干見られたが問題ないレベル( )であった。

【0111】

(比較例1)

(重縮合樹脂5の調製)

10-カンファースルホン酸	0 . 5 重量部
ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	346 . 7 重量部
テレフタル酸	99 . 63 重量部
フタル酸	15 . 06 重量部
トリメリット酸	33 . 59 重量部

上記組成を秤量し、120 のマントルヒーターを用いてモノマーを溶解させた。これをリアクターに移し、窒素を流しながら90 / 1atmで5時間、次いで、105 / 1atmにして2時間、系外に水を流出しながら加熱攪拌し重合を行った。得られたポリエステルは、重量平均分子量は1,100であり、重量平均分子量を数平均分子量で割った値(分子量分布)は、8.5であった。また該ポリエステルを示差熱分析したところ、Tgは50.4 の値を示した。

【0112】

(樹脂粒子分散液(5)の調製)

<油相5の調製>

重縮合樹脂5	90 重量部
酢酸エチル	200 重量部

上記組成を秤量し、120 で加熱し均一な油相5を調製した。

<水相5の調製>

イオン交換水	200 重量部
ダウファックス2A-1	3 . 0 重量部

80 に加熱したイオン交換水にダウファックス2A-1を溶解し水相5を調製しホモジナイザー( I K A 社製、ウルトラタラックス)で15分間乳化した後、油相5を投入し

10

20

30

40

50

、8,000rpmで10分間さらに乳化した。ドロップレットの体積平均径は7.8 $\mu$ mであった。さらに窒素雰囲気下で6時間脱溶剤を行ったところ、メジアン径6.5 $\mu$ mの樹脂粒子分散液を得た。

また、樹脂粒子分散液(5)の粒子は、大小粒子全体比率が、25.9%であった。

また、樹脂粒子分散液(5)の安定性を調べたところ、凝集発生が多量に観察された(×)。

#### 【0113】

(比較例2)

(重縮合樹脂6の調製)

1,9-ノナンジオール	140重量部
シクロヘキサジカルボン酸	190重量部
1,6-ヘキサジオール	110重量部
酸化ジブチル錫	0.5重量部
酢酸ブチル	550重量部

10

上記成分を混合し、窒素を流しながら90 / 1atmで5時間、次いで、110 / 150mmHgにして12時間加熱反応を行った。分析のため、風乾した後、60 $^{\circ}$ 熱風乾燥し、分析に供した。重量平均分子量は1,200、分子量分布は6.7であった。該ポリエステルを示差熱分析したところ、T<sub>g</sub>は41.3の値を示した。

#### 【0114】

(樹脂粒子分散液(6)の調製)

20

<油相6の調製>

重縮合樹脂6	90重量部
酢酸ブチル	151.8重量部

上記組成を秤量し、120 $^{\circ}$ で加熱し均一な油相6を調製した。添加する酢酸ブチル量は、重縮合樹脂6の酢酸ブチルに対する重量比で55重量%になるように調整して加えた。

<水相6の調製>

イオン交換水	200重量部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	3.0重量部

80 $^{\circ}$ に加熱したイオン交換水にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを溶解し水相6を調製し、超音波乳化機(S8500、ブランソン社製)で15分間乳化した後、油相6を投入し、8,000rpmで10分間さらに乳化した。ドロップレットの体積平均径は4.9 $\mu$ mであった。攪拌機を備えた1リットルのリアクターに上記乳化物を投入し、窒素雰囲気下で6時間脱溶剤を行った所、メジアン径5.6 $\mu$ mの樹脂粒子分散液を得た。

30

また、樹脂粒子分散液(6)の粒子は、大小粒子全体比率が、25.7%であった。

また、樹脂粒子分散液(6)の安定性を調べたところ凝集の発生が観察された(×)。

#### 【0115】

以下の表1に、樹脂粒子分散液(1)~(6)(実施例1~4、比較例1及び2)の評価結果を示す。なお、表1中におけるポリオール、多価カルボン酸、及び、繰り返しあたりの環(芳香環及び/又は脂環)の数は主成分のみについて記載した。

40

#### 【0116】

【表 1】

	樹脂粒子分散液実施例				樹脂粒子分散液比較例	
	1	2	3	4	1	2
ポリオール	BisA-1EO	BisA-1EO	BisS	BisE-1EO	BisA-1EO	1,9-ND + 1,6-HD
多価カルボン酸	TPA	TPA	TPA-DM	TPA	TPA	CHDC
繰り返し単位あたりの環の数	3	3	3	3	3	1
重縮合時の溶媒	酢酸ブチル	2-メチルテトラヒドロフラン	酢酸セロソルブ	酢酸ブチル	なし	酢酸ブチル
重縮合温度	80°C／ 1atm	120°C／ 600mmHg	130°C／ 590mmHg	80°C／ 1atm	105°C／ 1atm	110°C／ 150mmHg
乳化温度 (°C)	80	80	80	80	80	80
樹脂粒子のメジアン径 (μm)	[1]0.25	[2]0.45	[3]0.11	[4]0.51	[5]6.50	[6]5.6
非結晶性樹脂のガラス転移点 (°C)	[1]68.3	[2]69.5	[3]67.9	[4]62.3	[5]50.4	[6]5.6
重縮合樹脂の重量平均分子量	41,000	28,000	36,000	45,000	1,100	1,200
樹脂粒子分散液の安定性	◎	◎	○	○	×	×
樹脂分子量分布 (Mw/Mn)	2.3	2.8	2.7	3.0	8.5	6.7
樹脂粒子分散液の大小粒子全体比率	3.5	3.0	0.8	1.5	25.9	25.7

## 【0117】

上記表 1 中の略記の詳細は、以下に示す通りである。

BisA-1EO: ポリオキシエチレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール A エチレンオキサイド 1 mol 付加物)

BisS: ビスフェノール S

BisE-1EO: ポリオキシエチレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(ビスフェノール E エチレンオキサイド 1 mol 付加物)

1, 9-ND: 1, 9-ノナンジオール

1, 6-HD: 1, 6-ヘキサジオール

TPA: テレフタル酸

TPA-DM: テレフタル酸ジメチル

CHDC: シクロヘキサジカルボン酸

また、本発明における圧力単位換算は、1 atm = 760 mmHg = 1.013 × 10<sup>5</sup> Pa であるとする。

## 【0118】

(着色剤粒子分散液(1)の調製)

・黄色顔料(大日精化社製、C. I. Pigment Yellow 74)

50 重量部

・アニオン性界面活性剤(第一工業製薬製、ネオゲン R)

5 重量部

・イオン交換水

200 重量部

上記配合に従って、成分を混合溶解し、ホモジナイザー(IKA 社製、ウルトラタックス)5分間と超音波バスにより10分間分散し、中心径(メジアン径)240nm、固形分量21.5%のYellow着色剤粒子分散液(1)を得た。

## 【0119】

(着色剤粒子分散液(2)の調製)

着色剤粒子分散液(1)の調製において、黄色顔料の代わりにシアン顔料(大日精化社製、C.I. Pigment Blue 15:3)を用いた以外は着色剤粒子分散液(1)と同様に調製して、中心径(メジアン径)190nm、固形分量21.5%のCyan着色剤粒子分散液(2)を得た。

## 【0120】

(着色剤粒子分散液(3)の調製)

着色剤粒子分散液(1)の調製において、黄色顔料の代わりにマゼンタ顔料(大日インキ化学社製、C.I. Pigment Red 122)を用いた以外は、着色剤粒子分散液(1)と同様に調製して、中心径(メジアン径)165nm、固形分量21.5%のMagenta着色剤粒子分散液(3)を得た。

## 【0121】

(着色剤粒子分散液(4)の調製)

着色剤粒子分散液(1)の調製において、黄色顔料の代わりに黒顔料(キャボット製、カーボンブラック BPL)を用いた以外は、着色剤粒子分散液(1)と同様に調製して、中心径(メジアン径)170nm、固形分量21.5%のBlack着色剤粒子分散液(4)を得た。

## 【0122】

(離型剤粒子分散液の調製)

- ・パラフィンワックス(日本精蠟社製、HN P9; 融点70 ) 50重量部
- ・アニオン性界面活性剤(ダウファクス2A-1) 5重量部
- ・イオン交換水 200重量部

上記配合に従って、成分を95 に加熱して、ホモジナイザー(IKA社製、ウルトラタラックスT50)で十分に分散した後、圧力吐出型ホモジナイザー(ゴーリンホモジナイザー、ゴーリン社製)で分散処理し、中心径(メジアン径)180nm、固形分量21.5%の離型剤粒子分散液を得た。

## 【0123】

(トナー実施例1)

(トナー粒子の調製)

- ・樹脂粒子分散液(1) 210重量部(樹脂42重量部)
- ・着色剤粒子分散液(1) 40重量部(顔料8.6重量部)
- ・離型剤粒子分散液 40重量部(離型剤8.6重量部)
- ・ポリ塩化アルミニウム 0.15重量部
- ・イオン交換水 300重量部

上記配合に従って、成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー(IKA社製、ウルトラタラックスT50)で十分に混合・分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを撹拌しながら40 まで加熱し、40 で60分間保持した後、樹脂粒子分散液(1)を105重量部(樹脂21重量部)追加して緩やかに撹拌した。

## 【0124】

その後、0.5モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液で系内のpHを6.0に調整した後、撹拌を継続しながら85 まで加熱した。85 までの昇温の間、通常の場合、系内のpHは、5.0以下まで低下するが、ここでは水酸化ナトリウム水溶液を追加滴下し、pHが5.5以下とならない様に保持した。

## 【0125】

反応終了後、冷却し、濾過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、ヌッチェ式吸引濾過で固液分離した。そして、40 のイオン交換水3リットル中に再分散し、15分、300rpmで撹拌、洗浄した。この洗浄操作を5回繰り返し、ヌッチェ式吸引濾過で固液分離し、次いで、真空乾燥を12時間行い、トナー粒子を得た。

## 【0126】



このトナー粒子の粒径をコールターカウンターで測定したところ、累積体積平均粒径  $D_{50}$  が  $4.5 \mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標  $GSD_v$  が  $1.20$  であった。また、ルーゼックスによる形状観察より求めたトナー粒子の形状係数  $SF1$  は  $1.32$  のポテト形状であった。

#### 【0127】

上記トナー粒子  $50$  重量部に対し、疎水性シリカ（キャボット社製、TS720） $1.5$  重量部を添加し、サンプルミルで混合して外添トナーを得た。

#### 【0128】

そして、ポリメチルメタアクリレート（総研化学社製）を  $1\%$  被覆した平均粒径  $50 \mu\text{m}$  のフェライトキャリアを用い、トナー濃度が  $5\%$  になるように前記の外添トナーを秤量し、両者をボールミルで  $5$  分間攪拌・混合して現像剤を調製した。

#### 【0129】

（トナーの評価）

上記現像剤を使用し、富士ゼロックス社製の DocuCenter Color 500 の改造機において、転写用紙として富士ゼロックス社製 J コート紙を使用し、プロセススピードを  $180 \text{ mm/sec}$  に調整してトナーの定着性を調べたところ、PFA チューブ定着ロールによるオイルレス定着性は良好であり、最低定着温度（この温度は、画像の布摺擦により、画像の汚染で判定）は  $110$  以上で、画像は十分な定着性を示すとともに転写用紙は何ら抵抗無く剥離されていることが確認された。この定着温度  $140$  における画像の表面光沢は  $65\%$  と良好であり、現像性、転写性とも良好であり、画像欠陥もなく高品質で良好な画像（ ）を示した。定着温度  $200$  においてもホットオフセットの発生は見られなかった。

また、上記改造機において、 $23 \sim 55\% \text{ RH}$  で  $5$  万枚の連続プリント試験を行ったが、初期の良好な画質を最後まで維持した。（連続試験維持性： ）

#### 【0130】

<ドキュメントオフセット性評価>

上記評価機で、 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$  のトナー定着画像を作製し、画像面を張り合わせ  $1.5 \text{ kg}$  のおもりをのせたまま  $55$  の恒温チャンバーに  $5$  日間放置した。

画像を剥がした後の両面の欠損性を以下に評価した。

画像の欠損が殆ど無い・・・・・・・・

エッジ部に僅かに欠損発生あるが、中央部は殆ど無い・・・・・・・・○

エッジ、中央部共に欠損がある・・・・・・・・

エッジ、中央部共に欠損が目立つ・・・・・・・・×

なお、○以上を合格とした。

#### 【0131】

<ノンビジュアルオフセット（NVO）性評価>

上記評価機を用い、 $1,000$  枚の走行試験をおこなった後、定着ロールに NVO 測定治具を押圧し治具の汚れ性を以下に評価した。

汚れが殆ど無い・・・・・・・・

全体に僅かにある・・・・・・・・○

筋状に認識できる・・・・・・・・

くっきりと汚れが目立つ・・・・・・・・×

なお、○以上を合格とした。

#### 【0132】

〔トナー実施例 2〕

実施例 1 において、樹脂粒子分散液（1）から樹脂粒子分散液（2）に変更し、着色剤粒子分散液（1）から着色剤粒子分散液（2）に変更し、 $95$  加熱時の  $\text{pH}$  を  $5.0$  に維持した以外は、実施例 1 と同様にしてトナー粒子を得た。

#### 【0133】

このトナー粒子の累積体積平均粒径  $D_{50}$  は  $4.0 \mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標  $GSD_v$

が 1.21、であった。形状係数  $S F 1$  は 1.24 とやや球状となった。

【0134】

このトナー粒子を用いて実施例 1 と同様に外添トナーを得てさらに現像剤を調製し、実施例 1 と同様にしてトナーの定着性を調べたところ、PFA チューブ定着ロールによるオイルレス定着性は良好であり、最低定着温度は 110 以上で、画像は十分な定着性を示すとともに転写用紙は何ら抵抗無く剥離されていることが確認された。この定着温度 150 における画像の表面光沢は 70 % と良好であり、現像性、転写性とも良好であり、画像欠陥もなく高品質で良好な画像 ( ) を示した。また、定着温度 200 においてもホットオフセットの発生は見られなかった。

また、上記改造機において、23 55 % RH で 5 万枚の連続プリント試験を行ったが、初期の良好な画質を最後まで維持した。(連続試験維持性: )

【0135】

〔トナー実施例 3〕

実施例 1 において、樹脂粒子分散液 (1) から樹脂粒子分散液 (3) に変更し、着色剤粒子分散液 (1) から着色剤粒子分散液 (2) に変更し、95 加熱時の pH を 5.0 に維持した以外は、実施例 1 と同様にしてトナー粒子を得た。

【0136】

このトナー粒子の累積体積平均粒径  $D_{50}$  は 4.50  $\mu m$ 、体積平均粒度分布指標  $G S D_v$  が 1.20、であった。形状係数  $S F 1$  は 1.25 とやや球状となった。

【0137】

このトナー粒子を用いて実施例 1 と同様に外添トナーを得てさらに現像剤を調製し、実施例 1 と同様にしてトナーの定着性を調べたところ、PFA チューブ定着ロールによるオイルレス定着性は良好であり、最低定着温度は 110 以上で、画像は十分な定着性を示すとともに転写用紙は何ら抵抗無く剥離されていることが確認された。この定着温度 150 における画像の表面光沢は 70 % と良好であり、現像性、転写性とも良好であり、画像欠陥もなく高品質で良好な画像 ( ) を示した。また、定着温度 200 においてもホットオフセットの発生は見られなかった。

また、上記改造機において、23 55 % RH で 5 万枚の連続プリント試験を行ったが、初期の良好な画質を最後まで維持した。(連続試験維持性: )

【0138】

〔トナー実施例 4〕

実施例 1 において、樹脂粒子分散液 (1) から樹脂粒子分散液 (4) に変更し、着色剤粒子分散液 (2) から着色剤粒子分散液 (4) に変更し、かつポリ塩化アルミ量を 0.12 重量部とした以外は、実施例 1 と同様にしてトナー粒子を得た。

【0139】

このトナー粒子の累積体積平均粒径  $D_{50}$  は 4.22  $\mu m$ 、体積平均粒度分布指標  $G S D_v$  が 1.24、形状係数  $S F 1$  は 1.20 で球状であった。

【0140】

このトナー粒子を用いて実施例 1 と同様に外添トナーを得てさらに現像剤を調製し、実施例 1 と同様にしてトナーの定着性を調べたところ、PFA チューブ定着ロールによるオイルレス定着性は良好であり、最低定着温度は 105 以上で、画像は十分な定着性を示すとともに転写用紙は何ら抵抗無く剥離されていることが確認された。この定着温度 150 における画像の表面光沢は 80 % と良好であり、現像性、転写性とも良好であり、画像欠陥もなく極めて高品質な画像 ( ) を示した。定着温度 200 においてもホットオフセットの発生はみられなかった。

また、上記改造機において、23 55 % RH で 5 万枚の連続プリント試験を行ったが、初期の良好な画質を最後まで維持した。(連続試験維持性: )

【0141】

〔トナー比較例 1〕

実施例 1 において、樹脂粒子分散液 (1) から樹脂粒子分散液 (5) に変更し、着色剤

10

20

30

40

50

分散液を(2)に変更した以外は、実施例1と同様にしてトナー粒子を得た。

【0142】

このトナー粒子の累積体積平均粒径 $D_{50}$ は $7.80\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $GS D_v$ が1.45、形状係数 $S F 1$ は137でポテト形状であった。

【0143】

このトナー粒子を用いて実施例1と同様に外添トナーを得てさらに現像剤を調製し、実施例1と同様にしてトナーの定着性を調べたところ、PFAチューブ定着ロールによるオイルレス定着性は良好であり、最低定着温度は130以上で、画像は十分な定着性を示したが、転写用紙の剥離状態が悪く、用紙の定着後の波打ちや巻き付きが確認された。定着温度180からホットオフセット発生が、みられた。トナー中に粗粉の発生がみられ、画像中に白抜けなどの欠陥がみられた。

10

また、上記改造機において、2355%RHでの連続プリント試験を行ったが、初期の画質から、画像中の白抜けがさらに悪化し、5,000枚にて評価を打ち切った。(連続試験維持性:×)

【0144】

〔トナー比較例2〕

実施例1において、樹脂粒子分散液(1)から樹脂粒子分散液(6)に変更し、実施例1と同様にしてトナー粒子を得た。

【0145】

このトナー粒子の累積体積平均粒径 $D_{50}$ は $9.40\mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $GS D_v$ が1.26、形状係数 $S F 1$ は122の球形状であった。

20

【0146】

このトナー粒子を用いて実施例1と同様に外添トナーを得てさらに現像剤を調製し、実施例1と同様にしてトナーの定着性を調べたところ、PFAチューブ定着ロールによるオイルレス定着性は、良好でなく、最低定着温度は90以上で、画像は十分な定着性を示したが、転写用紙の剥離状態が悪く、用紙の定着後の波打ちや巻き付きが確認された。また、定着温度140から著しいホットオフセット発生がみられ、画像欠陥もあり(×)十分な画像評価に至らず、また連続プリント試験の実施も行うことができなかった。(××)

【0147】

これらトナー実施例1~4、比較例1及び2の結果を表2にまとめて示す。

30

なお、表2中、画像品質の評価基準は、

「」を極めて良好とし、

「」を良好とし、

「×」を画像欠陥発生

とした。

【0148】

【表 2】

	トナー実施例				トナー比較例	
	1	2	3	4	1	2
樹脂粒子分散液： 重量部	[1]210	[2]210	[3]210	[4]210	[5]210	[6]210
着色剤分散液： 重量部	[1]40	[2]40	[3]40	[4]40	[2]40	[1]40
離型剤分散液： 重量部	40	40	40	40	40	40
トナー粒径 ( $\mu\text{m}$ )	4.5	4.0	4.50	4.22	7.80	9.40
トナー形状係数SF1	132	124	125	120	137	122
最低定着温度( $^{\circ}\text{C}$ )	115	110	105	110	130	90
ホットオフセット温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	200以上	200以上	200以上	200以上	180	140
画像品質	○	○	◎	○	×	×
連続試験維持性	○	○	○	○	×	××
ドキュメントオフセット	◎	○	○	◎	×	×
NVO	○	○	◎	○	×	×

## 【0149】

これら結果から、本実施例のように、有機溶剤中低温で重縮合したのち粒子化し、樹脂粒子のメジアン径を所定の範囲とすることで、重縮合樹脂を原料とするトナーを効率的に製造可能とするばかりでなく、トナーの画像品質や定着性能を飛躍的に高めることができることがわかる。

これに対し、比較例のように、重縮合した樹脂を分散した重縮合樹脂粒子であっても、そのメジアン径が所定の範囲から外れ、トナー特性（画質品質、定着性）が実施例よりも悪化していることがわかる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 平岡 智

神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 松村 保雄

神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 一宮 里枝

(56)参考文献 特開平 1 1 - 0 6 0 9 4 7 ( J P , A )

特開 2 0 0 4 - 2 7 1 5 8 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 8 G 6 3 / 0 0 - 6 4 / 4 2

C 0 8 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8

G 0 3 G 9 / 0 0 - 9 / 1 0

G 0 3 G 9 / 1 6

B 0 1 J 1 3 / 0 0