

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-169509
(P2006-169509A)

(43) 公開日 平成18年6月29日(2006.6.29)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 63/78 (2006.01)	CO8G 63/78	2H005
GO3G 9/087 (2006.01)	GO3G 9/08 321	4J011
CO8F 2/44 (2006.01)	GO3G 9/08 331	4J029
	GO3G 9/08 325	
	CO8F 2/44 B	
審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 45 頁)		

(21) 出願番号	特願2005-311771 (P2005-311771)	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成17年10月26日(2005.10.26)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	特願2004-337253 (P2004-337253)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(32) 優先日	平成16年11月22日(2004.11.22)	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	前畑 英雄 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】 ポリエステルの製造方法、ポリエステル粒子分散液、静電荷現像トナーの製造方法、及び静電荷現像トナー

(57) 【要約】

【課題】従来の水系媒体中でのポリエステル樹脂の重縮合重合技術においては困難とされている、高分子量で且つトナー特性を十分満足し得るポリエステル樹脂を低エネルギーで製造可能なポリエステルの製造方法及びそれにより得られるポリエステル粒子分散液を提供すること。

【解決手段】疎水性パラメータ(Log(P))が-0.5以上2.0以下である多価酸成分と、疎水性パラメータ(Log(P))が-0.5以上2.0以下である多価アルコール成分と、疎水性パラメータ(Log(P))が-0.5以上2.0以下である疎水性物質と、を水系媒体中に乳化又は分散した後、前記疎水性物質の共存下で前記多価酸成分と前記多価アルコール成分とを重縮合して、ポリエステルを製造方法する。そして、これを、例

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

疎水性パラメータ ($\text{Log} (P)$) が - 0 . 5 以上 2 0 以下である多価酸成分と、疎水性パラメータ ($\text{Log} (P)$) が - 0 . 5 以上 2 0 以下である多価アルコール成分と、疎水性パラメータ ($\text{Log} (P)$) が - 0 . 5 以上 2 0 以下である疎水性物質と、を水系媒体中に乳化又は分散した後、前記疎水性物質の共存下で前記多価酸成分と前記多価アルコール成分とを重縮合する工程を有することを特徴とするポリエステル製造方法。

【請求項 2】

前記ポリエステルが、静電荷像現像トナー用ポリエステルであることを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステルの製造方法。

10

【請求項 3】

前記疎水性物質が、疎水性ラジカル重合性モノマーであることを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 4】

前記疎水性ラジカル重合性モノマーを重合する工程をさらに有することを特徴とする請求項 3 に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 5】

前記疎水性ラジカル重合性モノマーが、疎水性ビニル系モノマーであることを特徴とする請求項 3 又は請求項 4 に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 6】

前記多価酸成分の疎水性パラメータ ($\text{Log} (P)_{\text{COOH}}$) と多価アルコール成分の疎水性パラメータ ($\text{Log} (P)_{\text{OH}}$) との差の絶対値 ($|\text{Log} (P)_{\text{COOH}} - \text{Log} (P)_{\text{OH}}|$) が、0 以上 5 . 0 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステルの製造方法。

20

【請求項 7】

前記多価酸成分及び多価アルコール成分の一部又は全部は、2 量体以上のオリゴマーであることを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 8】

第 2 のラジカル重合性モノマーをさらに前記水系媒体中に添加する工程を有することを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステルの製造方法。

30

【請求項 9】

前記第 2 のラジカル重合性モノマーが、親水性基を有する親水性ラジカル重合性モノマーであることを特徴とする請求項 8 に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 10】

前記第 2 のラジカル重合性モノマーが、酸性基を有する酸性ビニルモノマーであることを特徴とする請求項 8 に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 11】

前記第 2 のラジカル重合性モノマーを重合する工程をさらに有することを特徴とする請求項 8 に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 12】

前記重縮合の際、プレステッド酸型触媒、及び酵素触媒より選択される少なくとも 1 種の触媒を用いることを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステルの製造方法。

40

【請求項 13】

前記プレステッド酸型触媒は、Y、Sc、Yb、Sm から選択される希土類元素をその構成成分とする希土類元素触媒であることを特徴とする請求項 12 に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 14】

前記プレステッド酸型触媒が、ドデシルベンゼンスルホン酸であることを特徴とする請求項 12 に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 15】

50

前記触媒は、界面活性を有することを特徴とする請求項 1 2 に記載のポリエステル
の製造方法。

【請求項 1 6】

前記多価酸成分及び前記多価アルコール成分は、結晶性ポリエステルを得るための成分
であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 1 7】

少なくとも、樹脂粒子を分散させた分散液中で、当該樹脂粒子を凝集して凝集粒子を得
る工程と、当該凝集粒子を加熱して融合させる工程と、を有する静電荷現像トナーの製造
方法であって、

前記樹脂粒子を、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載のポリエステルの製造方法によ
り得ることを特徴とする静電荷現像トナーの製造方法。 10

【請求項 1 8】

請求項 1 7 に記載の静電荷現像トナーの製造方法により得られた静電荷現像トナー。

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載のポリエステルの製造方法により得られたことを
特徴とするポリエステル粒子分散液。

【請求項 2 0】

前記疎水性物質として前記疎水性ラジカル重合性モノマーを用い、且つ前記第 2 のラジ
カル重合性モノマーとして親水性基を有する親水性ラジカル重合性モノマーを用いた場合
、前記疎水性ラジカル重合性モノマーの含有量が、多価酸成分、多価アルコール及びラジ
カル重合性モノマーの総量 1 0 0 重量部に対して 3 ~ 2 0 重量部であり、前記親水性ラジ
カル重合性モノマーの含有量が、多価酸成分、多価アルコール及びラジカル重合性モノマ
ーの総量 1 0 0 重量部に対して 1 . 0 ~ 1 0 重量部であることを特徴とする請求項 1 9 に
記載のポリエステル粒子分散液。 20

【請求項 2 1】

前記ポリエステルの粒子の体積平均中心径が 0 . 0 5 ~ 2 . 0 μm であることを特徴と
する請求項 1 9 に記載のポリエステル粒子分散液。

【請求項 2 2】

体積平均粒子径 0 . 0 5 μm 以下のポリエステルの粒子及び体積平均粒子径 5 . 0 μm
以上のポリエステルの粒子の比率がポリエステルの粒子全体に対して 5 % 以下であり、前
記ポリエステルの粒子の S D 値 (体積平均粒子径 / 数平均粒子径) が 1 . 2 5 以下である
ことを特徴とする請求項 1 9 に記載のポリエステル粒子分散液。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、静電荷現像トナー (以下、電子写真トナーともいう) の構成材料に利用され
るポリエステルの製造方法、及びそれを利用した静電荷現像トナーの製造方法に関する。
また、これらの製造方法を利用して得られた、ポリエステル粒子分散液及び静電荷現像ト
ナーに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年の全世界的な省エネルギー動向の中、産業界においても如何に低エネルギー、低環
境負荷な製造法及び商品を生産できるかが大きな社会的要求となっている。このような状
況下、トナー用樹脂としてはポリエステル構造をもつ重縮合樹脂などを用いた低温度定着
技術により電子写真プロセスの中でエネルギー消費の大きい定着エネルギーの削減など技
術開発が活発に行われている。

【0 0 0 3】

また、このポリエステル樹脂の製造方法においても通常 1 5 0 以上の高温での重縮合
反応により製造をしていたが、より低エネルギー (低温度) での重合、製造技術が上記の
環境負荷の観点で強く求められている。この場合、ポリエステル樹脂のより低温度での重 50

合技術として近年スカンジウムなど希土類元素からなる重合触媒により100以下の温度において重合が可能である事が見出されている (Macromolecules, 2003, 36, 1772-1774)。

【0004】

しかしながらこれら新規の重合触媒により重合されたポリエステル樹脂は、その触媒ケミストリー、メカニズム、副反応、残留触媒影響など現在活発に検討されているものの、まだ基礎研究途上の領域であって如何に工業的に実用化が可能であるか、従来製法樹脂と比較していかなる相違をもち、如何なる特性を制御すれば実用に供することが可能となるかが産業界において重要な課題となっている。

【0005】

一方、現在のデジタル化技術の急速な普及により、一般家庭、オフィス、パブリッシング領域のユーザーにおけるプリント、コピーなどのアウトプットにおける高画質化要求が日々高まっている。その高画質化要求に答えるため特に電子写真に用いるトナーにおいては、その粒子径を小粒子径化し解像度を向上させる事が技術的に重要なアプローチの一つである事が認められており、現在ではその粒子径は5 μ mの領域まで小粒子径化が図られている。この場合、トナーの小粒子径化において、電子写真トナーとしての十分な特性を維持するためにその粒度分布が十分に制御された6 μ m以下の粒子径を達成するためには、従来トナーの製造に使用されてきた混練粉砕法では、製造エネルギー、コストの観点で対応が難しく、現在は水系媒体中での懸濁重合法や、溶解懸濁法、乳化重合凝集法などいわゆる化学製法によるトナー製法にその製造方法が移行しつつある。

10

20

【0006】

よって上記説明したような低エネルギー、低環境負荷技術を盛りこんだ低温定着樹脂及びその低温重縮合技術もこれら水系媒体において適用が可能となる事がより好ましい形態といえるが、従来これら重縮合メカニズムをその根本原理とする上記技術領域においては、水系媒体中での直接重合法は困難とされてきた。

【0007】

そのため、これらの樹脂を化学製法トナーに展開する場合、通常前もって塊状重合や溶液重合法などにより重縮合を行い高分子量化した後、水系媒体に分散乳化する手法をとっていた。この場合、高画質用トナーとして十分な性能を付与するためには、前述したように高度に粒子径及び分布を制御する必要があるが、一旦塊状重合などで高分子量化した樹脂を分散乳化することは非常に困難であり、有機溶剤などの使用、高温加熱溶融、高せん断エネルギー分散、又は多大なエネルギーを要する最終工程での分級操作が必要であり、低温定着樹脂による電子写真プロセスでの低エネルギー化とそれに不可欠なトナー樹脂の低エネルギー製造技術は両立が困難であり、たとえ低温定着などにより電子写真プロセスで低エネルギー化できたとしてもその樹脂製造では従来に比較して多大なエネルギーを必要とし、材料製造から製品使用までのトータルのエネルギー収支で考えた場合決して低エネルギー化を達成しているとは言いがたい。

30

【0008】

すなわち将来に向けたトナー製造における課題においては、電子写真における低温定着など低環境負荷、低エネルギー技術を、近年電子写真が求められている高画質化の要求などに必要不可欠である化学製法によるトナー製造方法とを両立し理想的に達成するためには、上記重縮合樹脂の水系分散体を容易に製造することが可能な技術が必要不可欠となると考えられる。

40

【0009】

この課題解決のための一つの注目すべき知見として、従来困難とされてきた水系媒体でのポリエステルの重縮合が水系媒体中で可能であるとする報告がある (Saam JC, Chou YJ. US Patent, 4355154; 1982、又はUS P4355154参照)。この報告は、例えば、スルホン酸基を有する触媒の存在下の水系媒体中でポリエステルを重縮合するものである。

【非特許文献1】Macromolecules, 2003, 36, 1772-177

50

【非特許文献2】Saam J C , Chou Y J . U S P a t e n t , 4 3 5 5 1 5 4 ; 1 9 8 2

【特許文献3】USP 4 3 5 5 1 5 4

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、先に報告されているポリエステル水系媒体中での重縮合法においては重合メカニズムに不明な点が多く、また本文献による技術だけでは、ポリエステルの水系媒体中での重縮合法をトナー用ポリエステル製造に適用した場合、重合後の水系媒体中での粒子分散、乳化物の安定性が十分達成されず、さらにはトナーに求められる十分な画質強度を達成するための分子量が得られないなど、製造上、特性上大きな問題があり、またその樹脂の粒子径分布、帯電特性、帯電の環境依存性が不十分でありその画質特性、画質信頼性は極めて低いものであるのが現状である。

10

【0011】

このように、電子写真用トナーとして特性を満足できる高分子量ポリマーを得る事が困難であり、また、粒度分布性、帯電特性など高画質特性との両立困難などトナーとして応用する領域にまだ至っていないのが現状である。

【0012】

従って、本発明の目的は、従来の水系媒体中でのポリエステル樹脂の重縮合重合技術においては困難とされている、高分子量で且つトナー特性を十分満足し得るポリエステル樹脂を低エネルギーで製造可能なポリエステルの製造方法、及びそれにより得られるポリエステル粒子分散液を提供することである。また、これを利用した静電荷現像トナーの製造方法を提供することである。また、これらの製造方法により得られる静電荷現像トナーを提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

発明者らは、水系媒体中でのポリエステルの重縮合技術のトナーへの応用に関する上記種々の課題に対して、その解決策を鋭意検討した結果、電子写真トナーへの工業的応用が可能であることを見出した。即ち、

【0014】

本発明のポリエステルの製造方法は、疎水性パラメータ ($\log(P)$) が -0.5 以上 2.0 以下である多価酸成分と、疎水性パラメータ ($\log(P)$) が -0.5 以上 2.0 以下である多価アルコール成分と、疎水性パラメータ ($\log(P)$) が -0.5 以上 2.0 以下である疎水性物質と、を水系媒体中に乳化又は分散した後、前記疎水性物質の共存下で前記多価酸成分と前記多価アルコール成分とを重縮合する工程を有することを特徴としている。

30

【0015】

本発明のポリエステルの製造方法においては、前記ポリエステル（即ち、得られるポリエステル）が、静電荷現像トナー用ポリエステルであることが好適である。

【0016】

本発明のポリエステルの製造方法においては、前記疎水性物質が、疎水性ラジカル重合性モノマーであることが好適である。この場合、前記疎水性ラジカル重合性モノマーを重合する工程をさらに有することが好適である。また、前記疎水性ラジカル重合性モノマーが、疎水性ビニル系モノマーであることが好適である。

40

【0017】

本発明のポリエステルの製造方法においては、前記多価酸成分の疎水性パラメータ ($\log(P)_{COOH}$) と多価アルコール成分の疎水性パラメータ ($\log(P)_{OH}$) との差の絶対値 ($|\log(P)_{COOH} - \log(P)_{OH}|$) が、 0 以上 5.0 以下であることが好適である。

【0018】

50

本発明のポリエステル製造方法において、前記多価酸成分及び多価アルコール成分の一部又は全部は、2量体以上のオリゴマーであることが好適である。

【0019】

本発明のポリエステル製造方法においては、第2のラジカル重合性モノマーをさらに前記水系媒体中に添加する工程を有することが好適である。この場合、前記第2のラジカル重合性モノマーとしては、親水性基を有する親水性ラジカル重合性モノマーが好ましく、より好ましくは酸性基を有する酸性ビニルモノマーである。また、前記第2のラジカル重合性モノマーを重合する工程をさらに有することを特徴とする請求項8に記載のポリエステルの製造方法。

【0020】

本発明のポリエステル製造方法においては、前記重縮合の際、プレステッド酸型触媒、及び酵素触媒より選択される少なくとも1種の触媒を用いることが好適である。また、前記プレステッド酸型触媒は、Y、Sc、Yb、Smから選択される希土類元素をその構成成分とする希土類元素触媒であることが好適である。前記プレステッド酸型触媒が、ドデシルベンゼンスルホン酸などのスルホン酸基を含む酸であることが好適である。前記触媒は、界面活性を有することがより好適である。

10

【0021】

本発明のポリエステル製造方法においては、多価酸成分及び多価アルコール成分は、結晶性ポリエステルを得るための成分であることが好適である。

【0022】

一方、本発明の静電荷現像トナーの製造方法は、少なくとも、樹脂粒子を分散させた分散液中で、当該樹脂粒子を凝集して凝集粒子を得る工程と、当該凝集粒子を加熱して融合させる工程と、を有し、当該樹脂粒子を、上記本発明のポリエステルの製造方法により得ることを特徴としている。

20

【0023】

また、本発明の静電荷現像トナーは、上記本発明の静電荷現像トナーの製造方法により得られたことを特徴としている。

【0024】

また、本発明のポリエステル粒子分散液は、上記本発明のポリエステルの製造方法により得られたことを特徴としている。

30

【0025】

本発明のポリエステル粒子分散液において、前記疎水性物質として前記疎水性ラジカル重合性モノマーを用い、且つ前記第2のラジカル重合性モノマーとして親水性基を有する親水性ラジカル重合性モノマーを用いた場合、前記ラジカル重合性モノマーの含有量が、多価酸成分、多価アルコール及びラジカル重合性モノマーの総量100重量部に対して3~20重量部であり、前記親水性ラジカル重合性モノマーの含有量が、多価酸成分、多価アルコール及びラジカル重合性モノマーの総量100重量部に対して1.0~10重量部であることが好適である。

【0026】

本発明のポリエステル粒子分散液において、前記ポリエステルの粒子の体積平均中心径が0.05~2.0 μm であることが好適である。また、体積平均粒子径0.05 μm 以下のポリエステルの粒子及び体積平均粒子径5.0 μm 以上のポリエステルの粒子の比率がポリエステルの粒子全体に対して5%以下であり、前記ポリエステルの粒子のSD値(体積平均粒子径/数平均粒子径)が1.25以下であることが好適である。

40

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、従来水系媒体中でのポリエステルの重縮合重合技術においては困難とされている、高分子量で、且つトナー特性を十分満足し得るポリエステルの製造方法及びそれにより得られるポリエステル粒子分散液を提供することができる。また、これを利用した静電荷現像トナーの製造方法を提供する

50

ことができる。また、これらの製造方法により得られる静電荷現像トナー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】

【0028】

(ポリエステル製造方法)

以下、ポリエステルの製造方法について説明する。また、この製造方法と共に当該製造方法により得られるポリエステル粒子分散液についても説明する。

【0029】

本発明のポリエステルの製造方法は、多価酸成分と多価アルコール成分と疎水性物質とを水系媒体中に乳化又は分散した後、疎水性物質の存在下で多価酸成分と多価アルコール成分とを重縮合するものである。そして、これら多価酸成分、多価アルコール成分及び疎水性物質として、疎水性パラメータ ($\text{Log}(P)$) が -0.5 以上 20 以下のものを使用する。

10

【0030】

本発明のポリエステルの製造方法では、多価酸成分、多価アルコール成分及び疎水性物質が高い疎水性を有するため、水系媒体中(水相)における反応領域(油相)により多くの成分を存在させることができると考えられる。これに加え、水系媒体中において多価酸成分と多価アルコール成分とが重縮合する際、その反応領域である油相に疎水性パラメータが高い疎水性物質を存在させると、重縮合により発生する H_2O が反応領域(油相)から水系媒体(水相)中への効率よく排出(移動)されると考えられる。しかも、この H_2O の反応領域からの排出は、多価酸成分及び多価アルコール成分自体も、疎水性パラメータが高いものを使用するため、さらに効率よく行われると考えられる。これらのことから、反応領域(油相)において、多価酸成分と多価アルコール成分との重縮合が進行しやすくなり、低エネルギーで高分子量のポリエステルが得られると考えられる。また、油相(反応領域)から H_2O が効率よく排出されるため、水系媒体中において、粒子分散や乳化物が安定したポリエステルの粒子が得られると考えられる。

20

【0031】

そして、このように得られたポリエステルの粒子を利用してトナーを作製することで、強靭性(トナー強度、画質強度)、粒子径分布、帯電特性、帯電の環境依存性などのトナー特性を十分満足したトナーを得ることが可能となる。このため、本発明のポリエステルの製造方法は、静電荷現像トナー用のポリエステルの製造方法として最適である。

30

【0032】

本発明のポリエステルの製造方法においては、多価酸成分、多価アルコール成分及び疎水性物質の疎水性パラメータ ($\text{Log}(P)$) が -0.5 以上のものを使用するが、この疎水性パラメータ ($\text{Log}(P)$) は 1.0 以上が好ましく、 1.5 以上がより好ましい。疎水性パラメータ ($\text{Log}(P)$) が -0.5 より小さい場合は、水系媒体中での重縮合後のポリエステルの分子量が十分でなくまた低分子量成分を多く有し、トナーとして要求される強靭性(トナー強度、画質強度)、粒子径分布、帯電特性、帯電の環境依存性などのトナー特性に欠けてしまう。また、本発明において、これらの疎水性パラメータ ($\text{Log}(P)$) は高ければ高いほど好ましいものであるが、現実的に存在しうる物質としては、上限値は 20 程度となる。

40

【0033】

ここで、疎水性パラメータ ($\text{Log}(P)$) は、値が高いほどより疎水性であることを意味し、一般に下記式(1) オクタノール/水へのモノマー又は物質の分配係数の対数值) で表されるものである。

$$\text{式: } \text{Log}(P) = \text{Log}(C_0 / C_w)$$

(式中、 C_0 は、測定温度における 1 - オクタノール中のモノマー又は物質の濃度を示し、 C_w は、測定温度における水中のモノマー又は物質の濃度を示す。)

【0034】

本発明における疎水性パラメータ ($\text{Log}(P)$) は、計算化学的な原子団寄与法であ

50

る Ghose - Pritchett - Crippen らの方法「Atom Typing Scheme (Journal of Computational Chemistry, Vol. 9, No. 1, 80-90, 1988)」により算出した。

【0035】

本発明のポリエステル製造方法においては、ポリエステル原料として、多価酸成分（例えば、脂肪族、脂環族、芳香族の多価カルボン酸、又はそれらのアルキルエステル）と多価アルコール成分（例えば、多価アルコール、それらのエステル化合物）とを用いて直接エステル化反応、エステル交換反応などにより重縮合を行う。

【0036】

また、重縮合により得られるポリエステルとしては、無定形（非結晶性）ポリエステル、半結晶性樹脂、結晶性樹脂などのいずれの形態、又はそれらの混合形態をとることが可能であるが、特に低温定着用トナーを目指す場合においては、40 以上150 以下（好ましくは50 以上140 以下）の範囲で融点を有する結晶性ポリエステルを少なくとも含むこと好ましい。

【0037】

このような結晶性ポリエステルを得るための上記ポリエステル原料としての成分の例は、以下の通りである。多価酸成分のうち、2価カルボン酸としては、例えば、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,14-テトラデカンジカルボン酸、1,18-オクタデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸等の二塩基酸等のジカルボン酸、などが挙げられ、さらに、これらの無水物やこれらの低級アルキルエステルも挙げられるがこの限りではない。3価以上のカルボン酸としては、例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸等、及びこれらの無水物などが挙げられる。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。前述の脂肪族ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸の他に、2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。2重結合を持つジカルボン酸は、2重結合を介して、ラジカル的に架橋結合させ得る点で定着時のホットオフセットを防ぐ為に好適に用いることができる。このようなジカルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸等が上げられるが、これらに限定されない。また、これらの低級エステル、酸無水物等も挙げられる。

【0038】

一方、多価アルコール成分のうち、2価アルコールとしては、例えば、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、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,14-エイコサンデカンジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、3価以上のアルコールとしては、例えば、トリメチロールプロパンなどが挙げられる。

【0039】

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、これらの各成分の例として、モノマー成分の例を挙げたが、ポリエステルの高分子量化のためには、成分の一部或いは全部を、2量体以上のオリゴマーとすることも好適である。即ち、各モノマーを水系媒体中に乳化又は分散前に、予備重縮合としてモノマーの一部或いは全部を重縮合して2量体以上のオリゴマーを形成（ポリエステルを予め塊状重合又は溶液重合し低分子量の前駆体を形成）してから、これを出発物質として水系媒体中に乳化、分散しポリエステルを重縮合することが好適である。これらのオリゴマーの分子量は、例えば、重

量平均分子量で3000以下であることがよい。このオリゴマーの存在により、結果、成分の疎水性が向上し（油相の疎水性が上がる）、より効果的にポリエステル重縮合が促進され、高分子量化が図れる。

【0040】

また、これらモノマーは単独使用での $\text{Log}(P)$ が -0.5 以下になる場合もあるが、 $\text{Log}(P)$ が -0.5 より小さい場合は予めより $\text{Log}(P)$ が大きい単量体と共重合し低分子量体の誘導体を調整しておくことでその使用が可能となる。例えば、上述のように、水系重縮合の出発物質を予めバルク重合や溶液重合で重合した2量体以上のオリゴマーとすることで1量体としては $\text{Log}(P)$ が -0.5 より小さい成分を予めその他単量体と共重合することにより $\text{Log}(P)$ を -0.5 以上に調整することが可能となり共重合組成の自由度をより高めることが可能となる。この場合、オリゴマーの $\text{Log}(P)$ はオリゴマー重合に用いた単量体からの重量平均換算された $\text{Log}(P)$ とし、さらにこれと後に鎖延長のために用いた単量体との重量平均 $\text{Log}(P)$ 値が本発明条件を満たせばよい。

10

【0041】

また、多価酸成分の疎水性パラメータ($\text{Log}(P)_{\text{COOH}}$)と多価アルコール成分の疎水性パラメータ($\text{Log}(P)_{\text{OH}}$)との差の絶対値($|\text{Log}(P)_{\text{COOH}} - \text{Log}(P)_{\text{OH}}|$)は、 5.0 以下であることが好ましく、より好ましくは、 4.7 以下であり、さらに好ましくは 3.0 以下である。この疎水性パラメータの差の絶対値(最大値)を上記範囲とすることで、多価酸成分と多価アルコール成分との疎水性の度合い(水への溶解性の度合い)が同じ位になり、これにより水相/油相への分配率を同程度とし両者の化学等量の調整がより容易となり、より効果的にポリエステル重縮合が促進され、高分子量化が図れる。尚、上記多価酸成分の疎水性パラメータ($\text{Log}(P)_{\text{COOH}}$)と多価アルコール成分の疎水性パラメータ($\text{Log}(P)_{\text{OH}}$)との差の絶対値($|\text{Log}(P)_{\text{COOH}} - \text{Log}(P)_{\text{OH}}|$)は、小さければ小さいほど好ましいため、両者の疎水性パラメータに差がないときも含まれ、下限値は当然 0 となる。

20

【0042】

本発明のポリエステルの製造方法においては、疎水性パラメータが -0.5 以上 2.0 以下の疎水性物質の共存下で上記重縮合を行うが、この疎水性物質としては、重合性モノマー、有機溶媒(例えば、トルエン、キシレンメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)が挙げられる。これらのうち、有機溶媒は脱溶媒を行う必要があり高コストとなる恐れがあるが重合性モノマー、特にラジカル重合性モノマー(以下、疎水性ラジカル重合性モノマーと称する場合がある)の場合は、後述するようにポリエステルとのハイブリッド樹脂とさせることにより脱溶媒を行う必要がなくなるため好ましく、中でも疎水性ラジカル重合性ビニル系モノマーが最も好ましい。

30

【0043】

本発明において、疎水性物質をポリエステル原料と共に水系媒体中に添加し、当該疎水性物質の存在下でポリエステル重縮合反応を行うと、ポリエステル原料が疎水性ラジカル重合性モノマーで包まれて、より効果的にポリエステルの重縮合が進行するため、高分子量化が図られる。

40

【0044】

疎水性ラジカル重合性モノマーとしては、芳香族系ビニル単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を挙げることができる。芳香族系ビニル単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体及びその誘導体が挙げられる。(メタ

50

）アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、 - ヒドロキシアクリル酸エチル、 - アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン等が挙げられる。ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。ハロゲン化オレフィン系単量体としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等が挙げられる。これらのモノマーは単独又は2種類以上併用して用いても良い。

10

【0045】

また、これら疎水性ラジカル重合性モノマーは重合させると、ポリエステルとのハイブリッド樹脂（その粒子）を得ることができる。この重合はポリエステルの重縮合と同時或いは後に行うことができる。また、これらの疎水性ラジカル重合性モノマーはポリエステル重合後にさらに新たなモノマーを追加して重合を行う事も可能である。

【0046】

なお、これらの疎水性ラジカル重合性モノマーは単独使用での $\text{Log}(P)$ が - 0.5 以下になる場合もあるが、 $\text{Log}(P)$ が - 0.5 より小さい場合は予めより $\text{Log}(P)$ が大きい単量体と共重合し重合性低分子量体の誘導体を調整しておくことでその使用が可能となる。

20

【0047】

本発明のポリエステルの製造方法においては、より低温度での重縮合を達成するために、ブレンステッド型重縮合触媒、酵素触媒を用いる事が特に有効である。例えば、これら触媒の1種或いは複数種を、例えば、0.1 ~ 10000 ppm 程度の割合で予めポリエステル原料と共に水系媒体中に添加することで、150 以下（好ましく100 以下）の温度で重縮合することができる。

30

【0048】

ブレンステッド酸型触媒としては、無機酸、有機酸、希土類元素触媒が挙げられる。特に、より低温度での重縮合を達成する観点から、ブレンステッド酸型触媒としては Y、Sc、Yb、Sm から選択される希土類元素をその構成成分とする希土類元素触媒の使用が望ましい。

【0049】

無機酸としては、硫酸、塩酸、臭酸などが挙げられる。これらの中でも、スルホン酸基を有する無機酸が好適である。

【0050】

有機酸としては、ドデシルベンゼンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸及びそのスチレン共重合体などのスルホン酸基を有する有機酸が挙げられる。

40

【0051】

希土類元素触媒としては、その構成元素として特に Y、Sc、Yb、Sm から選ばれた少なくとも1種類の元素を含むことが好ましく、その好ましい触媒形態としてはそれら元素のトリフラート形態、トリドデシル硫酸型形態などを例示することができる。具体的には、例えば、トリドデシル硫酸スカンジウムが挙げられる。

【0052】

一方、酵素触媒としては、リパーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、リパーゼが挙げられる。これらの例としては、シュードモナス フルオレッセンス (*Pseudomonas fluorescens*) 由来のもの、シュードモナス セパシア (*Pseudomo*

50

nas cepasia)由来のもの、ポルシンパンクレアス(Porcine pancreas)由来のもの、キャンディダルゴザ(Candida rugosa)由来のもの、アスペルギルス ニガー(Aspergillus niger)由来のもの、リゾープス デレマー(Rhizopus delemere)由来のもの、リゾープス ジャポニクス(Rhizopus japonicus)由来のもの等が挙げられる。

【0053】

これら触媒は、単独で使用が可能であるが、必要に応じて、複数の触媒を使用することが可能である。また、触媒が重合中のポリエステルエマルジョン又は粒子と水系媒体中に分配されることを念頭に、より疎水性又は分子量の大きな前記触媒化合物、界面活性剤型触媒を選択することがその触媒使用量の観点から好ましく、特に、界面活性剤型触媒が好ましい。例えば、トリステシル硫酸スカンジウムが好適に挙げられる。

10

【0054】

ここで、界面活性剤型触媒、即ち界面活性能を有する触媒とは、疎水基と親水基とからなる化学構造を有する触媒である。通常、触媒は水中に移行しやすいものであるが、界面活性剤型触媒は樹脂粒子表面に吸着し、油層における重合反応に関与しやすくなるため、より効果的に重合反応を促進することができる。

【0055】

また、上記疎水性ラジカル重合性モノマーの重合方法としては、ラジカル重合開始剤を用いる方法、熱による自己重合法、紫外線照射を用いる方法等、既知の重合方法を採用することができる。この場合、ラジカル開始剤を用いる方法として、ラジカル重合開始剤は、油性、水溶性のものがあるが、どちらの開始剤も使用することができる。

20

【0056】

ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、2, 2'-アゾビス-[2-メチルプロピオンアミド]-ジハイドロクロライド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クミルパーピバレート、t-ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、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、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 4-ビス(t-ブチルパーオキシカルボニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バリレート、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ-t-ブチルパーオキシ-メチルサクシネート、ジ-t-ブチルパーオキシジメチルグルタレート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼラート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジエチレングリコール-ビス(t-ブチルパーオキシカーボネート)、ジ-t-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、トリス(t-ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス(t-ブチルパーオキシ)シラン、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジンジハイドロクロライド)、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]、4, 4'-アゾビス(4-シアノワレリクアシド)等が挙げられる。

30

40

【0057】

本発明のポリエステルの製造方法においては、得られるポリエステルの酸価を、0.5 mg KOH / g 以上 40 mg KOH / g 以下となるように調整することが好適である。高

50

画質トナーとして実用に供するためには、水系媒体中でのトナーの粒子径、分布の制御が必要不可欠であるが、酸価が 0.5 mg KOH / g より小さい場合、十分な粒子径、及び分布が達成されずその画質上、及びその製造上問題となることがある。さらにトナーの帯電性においても 0.5 mg KOH / g より小さい場合、十分な帯電性を得ることができないことがある。また酸価が 40 mg KOH / g より大きいと重縮合の際トナーとして画質強度を得るための十分な分子量を得ることができ難くなることもあり、トナーの高湿度下での帯電性の環境依存も大きく画像信頼性を大きく損なうことがある。

ここで、本発明における酸価は、JIS規格 K0070 : 92 の電位差滴定法により測定した値を用いる。

【0058】

本発明のポリエステル製造方法においては、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乳化又は分散するが、直接単量体を乳化分散しても良いし、単量体を予め塊状重合又は溶液重合し低分子量の前駆体を形成した後、これを乳化又は分散してもよい。この乳化分散時においては、疎水性ラジカル重合性モノマーを配合し、乳化分散及び重縮合反応をより容易にすることも可能であることは前記の通りであるが、この乳化分散の際に必要なに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が可能である。

【0059】

ここで用い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シド付加物系、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。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、アリーラ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等などが挙げられる。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、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドの組み合わせ、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シド、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シドのエステル、ソルビタンエステル等を挙げることができる。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。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 Ripning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。

【0060】

本発明のポリエステルの製造方法においては、ポリエステル原料（ポリエステル単量体）と共に、着色剤やワックスなどの定着助剤、その他帯電助剤など通常トナーに必要な成

10

20

30

40

50

分をモノマー中に予め混合しておくことも可能である。

【0061】

また、疎水性ラジカル重合性モノマーをラジカル重合してハイブリッド樹脂（その粒子）を得る場合、ポリエステル（の重縮合前又は後に、さらに第2のラジカル重合性モノマーを水系媒体中に若干量添加することがよい。第2のラジカル重合性モノマーを添加することで、粒子の特性、粒子の表面改質や最終ポリマーの酸価を調整する上で特に有用である。

【0062】

第2のラジカル重合性モノマーは、その疎水性パラメータ（ $\text{Log}(P)$ ）が -10 以上 20 以下のものが好適に用いられ、より好ましくは疎水性パラメータ（ $\text{Log}(P)$ ）が $-5 \sim 20$ のものである。 10

【0063】

第2のラジカル重合性モノマーとしては、親水性基を有する親水性ラジカル重合性モノマーが好ましい。この親水性基を有する親水性ラジカルモノマーが、ポリエステル粒子（樹脂粒子）表面にある特定の範囲で存在することにより、樹脂粒子に凝集性を付与し、樹脂粒子のトナー化が可能となり、さらにトナーに十分な帯電性を与えることができる。

【0064】

ここで、親水性基としての極性基としては、カルボキシル基、スルホン基、燐酸基、ホルミル基等の酸性極性基；アミノ基等の塩基性極性基、アミド基、ヒドロキシル基、シアノ基等の中性極性基等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。この中で、特にトナーに好ましく用いられるのは、酸性極性基である。酸性基として特に好ましくは、カルボキシル基、スルホン基である。 20

【0065】

特に、親水性基を有する親水性ラジカル重合性モノマーとしては、酸性基を有する酸性ビニルモノマーであることが好ましい。

【0066】

酸性基を有する酸性ビニルモノマーとしては、例えば、カルボキシル基を有する、 $\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CO}_2\text{R})\text{-}$ エチレン性不飽和化合物、及びスルホン基を有する、 $\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{SO}_3\text{R})\text{-}$ エチレン性不飽和化合物が好適に挙げられるが、好ましくは、カルボキシル基を有する、 $\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CO}_2\text{R})\text{-}$ エチレン性不飽和化合物が使用される。カルボキシル基を有する、 $\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CO}_2\text{R})\text{-}$ エチレン性不飽和化合物を用いることで、粒子の表面改質や、樹脂の酸価調節など樹脂物性の改良が容易に行うことができる。また更には、 $\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CO}_2\text{R})\text{-}$ エチレン性不飽和化合物を用いることで、本発明のポリエステル粒子分散液を得る場合において、粒度分布のシャープ化、保管安定性、及び粒子の表面改質などの粒子物性改善に効果がある。これはカルボキシル基を有する、 $\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CO}_2\text{R})\text{-}$ エチレン性不飽和化合物が存在することで、粒子表面が該不飽和化合物によって被覆され易くなる為、粒子同士が融着を防ぐことによるものである。 30

【0067】

カルボキシル基を有する、 $\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CO}_2\text{R})\text{-}$ エチレン性不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、フマール酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステルが好適に挙げられる。 40

【0068】

スルホン基を有する、 $\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{SO}_3\text{R})\text{-}$ エチレン性不飽和化合物としては、例えば、スルホン化エチレン、その Na 塩、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチルを挙げることができる。

【0069】

このような、親水性ラジカル重合性モノマーは、1種を単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0070】

親水性ラジカル重合性モノマーをラジカル重合して得られる樹脂（例えばビニル樹脂） 50

のガラス転移温度は40以上100以下であることが好ましい。好適に使用される樹脂としては、ビニル芳香族系、及びカルボン酸エステル類である。これらの単量体を重合してなる重合体においては、重量平均分子量は1500~60000、好ましくは3000~40000の範囲が適当である。重量平均分子量が1500を下回ると、トナー結着樹脂としての凝集力が低下しやすくなり、ホットオフセット性が低下する場合があり、60000を超えると、ホットオフセット性は良いものの最低定着温度が上昇する場合がある。

【0071】

なお、水中重縮合により作製された重縮合性樹脂粒子（ポリエステル）の存在下で、親水性重合性モノマー（好適には酸性ビニル系モノマー）をラジカル重合させることによって、粒度分布がシャープで、経時保管性に優れたポリエステル/親水性ラジカル重合樹脂の複合粒子としてのポリエステル粒子の分散液を得ることができる。

10

【0072】

また、疎水性物質として疎水性ラジカル重合性モノマーを用い、第2のラジカル重合性モノマーとして親水基を有する親水性ラジカル重合性モノマーを用いる場合、疎水性ラジカル重合性モノマーの含有量が、多価酸成分、多価アルコール及びラジカル重合性モノマー（疎水性及び親水性のラジカル重合性モノマー含む）の総量100重量部に対して3~20重量部であり、親水性ラジカル重合性単量体の含有量が、多価酸成分、多価アルコール及びラジカル重合性モノマー（疎水性及び親水性のラジカル重合性モノマー含む）の総量100重量部に対して1.0~10重量部であることが好適である。

20

【0073】

この疎水性ラジカル重合性モノマーの含有量、及び親水性ラジカル重合性モノマーの含有量の両方を制御することで、従来にないシャープな粒度分布・適性な粒径・長期の保管安定性を有するポリエステル粒子の分散液を得ることができる。特に、得られるポリエステルが結晶性ポリエステルの場合、トナー用として当該結晶性ポリエステルが持つ機械的強度や帯電性の欠点を補いつつ、かつ最大限の低温定着性を発揮させられることができる。

【0074】

即ち、このように各ラジカル重合性モノマーの含有量を制御したポリエステル粒子分散液を用いることで、粒度分布がシャープに制御され、定着特性に優れたトナー粒子を得ることができる。さらに、得られるポリエステルが結晶性ポリエステルの場合、結晶性ポリエステルのみから成るトナーと同等のシャープメルト性・低温定着性を有するトナー粒子を得ることができる。そして、機械的強度に優れ、耐オフセット性が良好で、かつ低温定着においても高い光沢度を有する画像を得ることができ、十分な帯電量を得られるトナー粒子が得ることもできる。

30

【0075】

ここで、疎水性ラジカル重合性モノマーの含有量は、多価酸成分、多価アルコール及びラジカル重合性モノマー（疎水性及び親水性のラジカル重合性モノマー含む）の総量100重量部に対して3~20重量部であることが好ましいが、より好ましくは4~15重量部あり、さらに好ましくは5~10重量部である。

40

【0076】

疎水性ラジカル重合性モノマーの含有量が少なすぎると、ポリエステル粒子が結晶性である場合、その結晶性ポリエステルの持つ特性が支配的になり機械的強度の劣化や帯電量の低下が発生しやすくなる。また、疎水性ラジカル重合性モノマーの含有量が多すぎると、ポリエステル粒子のシャープメルト性や低温定着性が損なわれたり、それによって低温定着時の画像の光沢度が十分に得られない場合もある。

【0077】

なお、従来におけるトナーへの応用と目的としたポリエステル/ラジカル重合体の複合粒子は、ラジカル重合体の帯電性の低さや機械的強度を補うために、ラジカル重合体モノマーを多量に用いる傾向にあったが、疎水性ラジカル重合性モノマーの含有量を上記範囲

50

とすることで、ポリエステル単独の粒子と、全く同等の低温定着性・シャープメルト性が実質的に同一の特性が得られると共に、結晶性のポリエステルの機械的強度の弱さや帯電量の低さを抑制することができる。

【0078】

一方、親水性ラジカル重合性モノマーの含有量は、多価酸成分、多価アルコール及びラジカル重合性モノマー（疎水性及び親水性のラジカル重合性モノマー含む）の総量100重量部に対して1.0～10重量部であることが好ましいが、より好ましくは1.5～8.0部であり、さらに好ましくは1.5～5.0部である。

【0079】

親水性ラジカル重合性モノマーが過剰な場合は、ポリエステル粒子表面に親水性ラジカル重合性モノマー（或いはその重合体）が過剰に存在するようになり、ポリエステル粒子が過剰に被覆されてしまう。結果、結晶性のポリエステル粒子の場合、その結晶性が持つシャープメルト性や低温定着性が阻害されてしまい、トナーを作製した時には十分な低温定着性や高画質が得られなくなることがある。一方、親水性ラジカル重合性モノマーが上記量に満たない場合は、樹脂粒子表面のラジカル重合性多量体の占有率が少なくなることがある。

10

【0080】

また、親水性ラジカル重合性モノマーのポリエステル粒子表面占有率が少ない場合は、粒子同士が融着し易くなり粒径が粗大化し、目的とする体積中心粒子径（メジアン径）が得られ難くなり、又は粒度分布がブロードになりやすい。その結果、トナー製造工程において、目的とする粒度が得られない、又はトナーの帯電が不十分になるなどの悪影響が出ることがある。

20

【0081】

本発明のポリエステルの製造方法においては、水系媒体中で得られるポリエステルは粒子状となるが、その最終平均粒子径は、その体積中心粒子径（メジアン径）で10 μ m以下であることが好ましく、より好ましくは2 μ m以下、さらに好ましくは1 μ m以下、最も好ましい粒子径としては0.7 μ m以下であり、その下限は0.05 μ m以上であることがよい。言い換えれば、本発明のポリエステルの製造方法により、このような体積中心粒子径（メジアン径）を持つポリエステル粒子を得ることができるようになる。この粒子径が10 μ mより大きいとトナーとして使用するにあたり、その解像度など画質特性上好ましくはない。さらに、粒子径が10 μ mより大きい場合、重縮合における分子量増加及びその速度が十分でなく製造上、定着後の画質強度の点で問題である。このように、体積中心粒子径が大きすぎると、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ことがある。体積中心粒子径が小さすぎると粒子化の際の凝集性が悪化し、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り粒径の制御が困難になることがある。

30

【0082】

ここで、ポリエステル粒子の体積中心粒子径（メジアン径）は、レーザー回折式粒度分布測定装置（堀場製作所、LA-920）などによって得ることができる。

40

【0083】

また、得られるポリエステル粒子の分散液は、その体積中心粒子径だけでなく、超微粉や超粗粉の発生がない分散液となり、具体的には体積平均粒子径0.05 μ m以下のポリエステル粒子及び体積平均粒子径5.0 μ m以上のポリエステルの比率（合計の比率）が、ポリエステル粒子全体に対して10%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下となる。

【0084】

また、第2のラジカル重合性モノマーとして親水性ラジカル重合性モノマーを用いることで、得られるポリエステルの粒度分布をシャープにすることができることから、粒度分布の指標として、体積平均粒子径/数平均粒子径の値（SD値）が1.25以下であ

50

ることが好ましい。SD値、即ち粒度分布が大きくなれば、微小な粒径・粗大な粒径である粒子の存在比率が大きくなり、結果として、凝集性の悪化・遊離粒子の発生や、凝集合一によってトナーを作製した時の粗粉の発生・及びワックス等の離型剤が遊離しやすくなるため、定着時の剥離性やオフセット発生温度が低下したりしやすくなる。

【0085】

ここで、SD値が1.25以下であるポリエステル粒子の分散液を得るためには、上述のように、親水性ラジカル重合性モノマーの含有量を総単量体量に対し上記範囲とすることが好ましいが、親水性ラジカル重合性モノマーは、その親水性ゆえに粒子に取り込まれにくく粒子表面に存在し易いが、粒子表面に存在することで粒子同士の融着を防ぐ効果がある。

10

【0086】

このため、親水性ラジカル重合性モノマーが上記範囲よりも少ない場合には、ポリエステル粒子表面における親水性ラジカル重合性モノマーの存在比率が少なくなるため、粒子同士が融着し易くなり、その結果、粗大化する粒子が発生しやすくなり、SD値を1.25以下に抑制することが困難になることがある。

【0087】

また、親水性ラジカル重合性モノマーが上記範囲よりも多い場合には、親水性ラジカル重合性モノマー同士で単独重合を起こし易くなり定着時におけるシャープメルト性が失われてしまうことがある。

【0088】

一方、SD値1.25以下の粒度分布を確保しつつ、シャープメルト性を確保するためには、疎水性ラジカル重合性モノマーの含有量を総単量体量に対し上記範囲とすることが好ましい。

20

【0089】

疎水性ラジカル重合性モノマーが上記範囲より少ない場合は、親水性ラジカル重合性モノマー同士で単独重合を起こし易くなったり、ビニル系樹脂の組成偏在を起こし易くなるため、シャープメルト性が失われてしまう可能性がある。また、疎水性ラジカル重合性モノマーが上記範囲より多くなることによっても、重合により得られる樹脂中のポリエステル（重縮合性樹脂）の比率が減少するためシャープメルト性や低温定着性が失われてしまうことがある。

30

【0090】

このように、水系媒体中で所定の粒子径の粒子を得るためには、重合方法として懸濁重合法、溶解懸濁法、ミニエマルジョン法、マクロエマルジョン法マイクロエマルジョン法、など通常的水系媒体中での不均一系重合形態を利用することがよい。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粒子径に依存することから最も好ましい粒子径形態としての0.7 μm 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である製造形態としては、ミニエマルジョン法、マイクロエマルジョン法など1 μ 以下のサブミクロン粒子をその最終形態とする重合方法がより好ましい。

【0091】

なお、トナーとして現在実用上使用される1 μm 以上のトナー粒子を得るためには、既知の乳化重合凝集法など少なくとも着色材粒子を含む粒子凝集融着法（着色材が最終ポリエステル粒子中に予め添加されている場合は、それ自体が着色粒子）によりトナー粒子径及び分布を調整することが可能である。

40

【0092】

以上説明したように、本発明のポリエステルの製造方法では、疎水性物質（特にビニル系モノマー）を予めポリエステル原料（重縮合単量体）と共に水系媒体中に添加して、疎水性物質（特にビニル系モノマー）の存在下で水系媒体中での重縮合を行うことで、重縮合が促進し、高分子量化が図れる。また、必要に応じて、疎水性物質としてのビニル系モノマーを重合することで、ハイブリッド樹脂（その粒子）を得ることも可能である。

50

【0093】

さらに、水系媒体での重縮合をより容易に速い重合速度、高分子量を調整するためには、ポリエステル原料から予め塊状重合法や溶液重合法などにより低分子量の重合体（オリゴマー）を形成させ、それらを水系媒体体中に乳化又は分散し、さらに重縮合反応を行い、最終分子量に到達させることも可能であり、この場合にも疎水性物質（特にビニル系モノマー）を低分子量ポリエステル（オリゴマー）と混合した後、乳化又は分散させることができる。この手法以外には、最終ポリマーの酸価を上記で述べた様に調整する手法、又は、これら手法を併用することがよい。また、ラジカル重合性モノマーとポリエステルの予備重合法を併用する手法を用いることも可能である。

【0094】

（静電荷現像トナーの製造方法）

本発明の静電荷現像トナーの最も好ましい製造方法は、少なくとも、樹脂粒子を分散させた分散液中で、当該樹脂粒子を凝集して凝集粒子を得る工程（凝集工程）と、当該凝集粒子を加熱して融合させる工程（融合工程）と、を有するものである。そして、この乳化重合凝集法と呼ばれる製造方法において、樹脂粒子を、上記本発明のポリエステルの製造方法により得る。

【0095】

凝集工程では、上記本発明のポリエステルの製造方法により得たポリエステル粒子（樹脂粒子）は、水系媒体中で調整されるため、そのまま樹脂分散液として利用することができ、この樹脂粒子分散液を、必要に応じて着色剤粒子分散液及び離型剤粒子分散液と混合し、さらに凝集剤を添加し、これら粒子を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することができる。また、このように凝集して第一の凝集粒子形成後、さらにポリエステル粒子又は別のポリマー微粒子分散液を添加し第一の粒子表面に第2のシェル層を形成することも可能である。なお、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、ポリエステル粒子に予め着色剤が配合されている場合には、着色剤分散液は必要ない。

【0096】

その後、融合工程において、ポリエステル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、凝集粒子を融合・合一し、必要に応じて洗浄、乾燥することにより、トナーを得ることができる。

【0097】

なお、トナー形状は不定形から球状までのものが好ましく用いられる。また、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、凝集性制御及びトナー帯電性などの特性において好ましい。

【0098】

以下、用いるトナーの構成成分について説明する。

まず、着色成分としては、ファースブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、ベンガラ、紺青、酸化チタン等の無機顔料、ファストイエロー、ジスアゾイエロー、ピラゾロンレッド、キレートレッド、ブリリアントカーミン、パラブラウン等のアゾ顔料、銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン顔料、フラバントロンイエロー、ジプロモアントロンオレンジ、ペリレンレッド、キナクリドンレッド、ジオキサジンバイオレット等の縮合多環系顔料があげられる。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、パーマントオレンジGTR、ピラロゾンオレンジ、バルカンオレンジ、ウォッチヤングレッド、パーマントレッド、デュボンオイルレッド、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、ウルトラマリブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、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、C.I.ピグメント・レッド48:1、C.I.ピグメント・レッド122、C.I.ピグメント・レッド57:1、C.I.ピグメント・イエロー12、C.I.ピグメント・イエロー97、C.I.ピグ

10

20

30

40

50

メント・イエロー 17、C.I.ピグメント・ブルー 15 : 1、C.I.ピグメント・ブルー 15 : 3 などの種々の顔料などが挙げられ、これらは 1 種又は 2 種以上を併せて使用することができる。

【0099】

離型剤としては、例えば、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天然ワックス、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、サゾールワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュートロブシュワックス、パラフィンワックス、モンタンワックス等の合成或いは鉱物・石油系ワックス、脂肪酸エステル、モンタン酸エステル等のエステル系ワックスなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。また、これらの離型剤は、1 種単独で用いても良く、2 種以上併用しても良い。離型剤の融点は、保存性の観点から、50 以上であることが好ましく、60 以上であることがより好ましい。また、耐オフセット性の観点から、110 以下であることが好ましく、100 以下であることがより好ましい。

10

【0100】

その他、必要に応じて内添剤、帯電制御剤、無機粉体（無機微粒子）、有機微粒子等の種々の成分を添加することができる。内添剤としては、例えば、フェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属、合金、又はこれら金属を含む化合物などの磁性体等が挙げられる。帯電制御剤としては、例えば 4 級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミニウム、鉄、クロムなどの錯体からなる染料、トリフェニルメタン系顔料などが挙げられる。また、無機粉体は主にトナーの粘弾性調整を目的として添加され、例えば、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、燐酸カルシウム、酸化セリウム等の下記に詳細に列挙するような通常、トナー表面の外添剤として使用されるすべての無機微粒子が挙げられる。

20

【0101】

以上説明した本発明の静電荷現像トナーの製造方法により得られるトナーは、静電荷現像剤として使用される。この現像剤は、この静電荷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。静電荷現像トナーを、単独で用いると一成分系の静電荷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現像剤として調製される。

【0102】

また、得られるトナー体積平均粒径 D_{50} は $3.0 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲、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 $3.0 \mu\text{m}$ を下回ると、付着力が高くなり、現像性が低下することがある。また、 $10 \mu\text{m}$ を超えると画像の解像性が低下する。

30

【0103】

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 を超えると解像性が低下し、トナー飛散やカブリ等の画像欠陥の原因となる。

【0104】

ここで、体積平均粒径、数平均粒子径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（ベックマン・コールター社製）、マルチサイザー I I（ベックマン・コールター社製）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、体積平均粒子径は体積 D_{50v} は、数平均粒子径は数 D_{50p} 、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。

40

【0105】

また、得られるトナーの形状係数 SF_1 は、画像形成性の点より 100 ~ 140、好ましくは 110 ~ 135 の範囲が適当である。本発明の形状係数 SF_1 は次のようにして

50

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個のトナーについて、トナー粒子の絶対最大長さ、トナー粒子の投影面積を測定し、SF1を下記の式にて求めた。

$$SF1 = (ML^2 / A) \times (\quad / 4) \times 100$$

ここでML：トナ - 粒子の絶対最大長、A：トナ - 粒子の投影面積、と定義する。これらは、主に顕微鏡画像又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。

【0106】

一方、キャリアとしては、特に制限はなく、それ自体公知のキャリアが挙げられ、例えば、特開昭62-39879号公報、特開昭56-11461号公報等に記載された樹脂被覆キャリア等の公知のキャリアを使用することができる。

10

【0107】

キャリアの具体例としては、以下の樹脂被覆キャリアが挙げられる。即ち、該キャリアの核体粒子としては、通常の鉄粉、フェライト、マグネタイト造型物などが挙げられ、その平均粒径は30～200μm程度である。前記核体粒子の被覆樹脂としては、例えば、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等の α -メチレン脂肪酸モノカルボン酸類、ジメチルアミノエチルメタクリレート等の含窒素アクリル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、エチレン、プロピレン等のポリオレフィン類、メチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン等のシリコーン類、フッ化ビニリデン。テトラフルオロエチレンヘキサフルオロエチレン等のビニル系フッ素含有モノマーの共重合体、ビスフェノール、グリコール等を含むポリエステル類、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂、などが挙げられる。これらの樹脂は、1種単独で使用してもよいし、あるいは2種以上併用してもよい。該被覆樹脂の量としては、キャリアに対して0.1～10部程度であり、0.5～3.0部が好ましい。前記キャリアの製造には、加熱型ニーダー、加熱型ヘンシェルミキサー、UMミキサーなどを使用することができる。前記被覆樹脂の量によっては、加熱型流動転動床、加熱型キルンなどを使用することができる。

20

30

【0108】

なお、静電荷像現像剤における、静電荷像現像トナーと、キャリアとの混合比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0109】

また、静電荷現像剤（静電荷現像トナー）は、通常の静電荷現像方式（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、具体的には、例えば、静電潜像形成工程、トナー画像形成工程、転写工程、及びクリーニング工程を含む。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。前記静電潜像形成工程は、静電潜像担体上に静電潜像を形成する工程である。前記トナー画像形成工程は、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。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。前記クリーニング工程は、静電潜像担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

40

50

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。

【実施例】

【0110】

以下に本発明におけるより具体的実施例について説明を行うが、以下の実施例は本発明の内容について何ら限定するものではない。なお、以下の説明において、特に断りのない限り、「部」はすべて「質量部」を意味する。

【0111】

(粒度及び粒度分布測定方法)

本発明における粒度及び粒度分布測定について述べる。本発明において測定する粒子が $2\mu\text{m}$ 以上の場合、測定装置としてはコールターカウンターTA-II型(ベックマン-コールター社製)を用い、電解液はISOTON-II(ベックマン-コールター社製)を使用した。

【0112】

測定法としては分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの5%水溶液2ml中に測定試料を0.5~50mg加える。これを前記電解液100~150ml中に添加した。

【0113】

試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アパーチャー径として $100\mu\text{m}$ アパーチャーを用いて2~ $60\mu\text{m}$ の粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求めた。測定する粒子数は50000であった。

【0114】

また本発明において測定する粒子が $2\mu\text{m}$ 未満の場合、レーザー回折式粒度分布測定装置(LA-700:堀場製作所製)を用いて測定した。測定法としては分散液となっている状態の試料を固形分で約2gになるように調整し、これにイオン交換水を添加して、約40mlにする。これをセルに適当な濃度になるまで投入し、約2分待って、セル内の濃度がほぼ安定になったところで測定する。得られたチャンネルごとの体積平均粒径を、体積平均粒径の小さい方から累積し、累積50%になったところを体積平均粒径とした。

【0115】

(トナーの重量平均分子量の測定方法)

本発明の静電荷象現像用トナーの重量平均分子量は、以下の条件で行ったものである。GPCは「HLC-8120GPC、SC-8020(東ソー(株)社製)装置」を用い、カラムは「TSKgel、SuperHM-H(東ソー(株)社製 $6.0\text{mmID}\times 15\text{cm}$)」を2本用い、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)を用いた。実験条件としては、試料濃度0.5%、流速 $0.6\text{ml}/\text{min}$ 、サンプル注入量 $10\mu\text{l}$ 、測定温度 40°C 、IR検出器を用いて実験を行った。また、検量線は東ソー社製「polystyrene標準試料TSK standard」:「A-500」、「F-1」、「F-10」、「F-80」、「F-380」、「A-2500」、「F-4」、「F-40」、「F-128」、「F-700」の10サンプルから作製した。

【0116】

(トナーの融点、ガラス転移温度の測定方法)

本発明のトナーの融点及びガラス転移温度は、ASTMD3418-8に準拠して測定された主体極大ピークより求めた。

主体極大ピークの測定には、パーキンエルマー社製のDSC-7を用いた。この装置の検出部の温度補正はインジウムと亜鉛との融点を用い、熱量の補正にはインジウムの融解熱を用いる。サンプルは、アルミニウム製パンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定を行った。

【0117】

10

20

30

40

50

(結晶性の測定)

本発明の樹脂における結晶性の有無については、上記方法により測定された熱吸収曲線が J I S K 7 1 2 1 : 8 7 の融解温度の定義に従い、低温側のベースラインを高温側に延長した直線と融解ピーク（吸熱ピーク）の低温側の曲線に勾配が最大になる点で引いた接線の交点（融解開始温度）と高温側のベースラインを低温側に延長した直線と融解ピーク（吸熱ピーク）の高温側の曲線に勾配が最大になる点で引いた接線の交点（融解終了温度）の温度差が 5 0 以内であって、その曲線の形態が同じく J I S K 7 1 2 1 : 8 7 で示される階段状形状を示さない場合を結晶性を有すると判断した。

【0118】

[実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 3]

以下、実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 3 を示す。

【0119】

(実施例 1)

「ポリエステル樹脂 1 の重合」

三口フラスコに、1, 9 - ノナンジオール ($\text{Log}(P) = 1.86$) 80 部、1, 10 - ドデカン二酸 ($\text{Log}(P) = 2.7$) 115.2 部、スチレンモノマー ($\text{Log}(P) = 2.67$) 156.1 部、ブチルアクリレートモノマー ($\text{Log}(P) = 1.88$) 39.1 部、ヘキサデカン ($\text{Log}(P) = 7.18$) 2 部、及びドデカンチオール ($\text{Log}(P) = 5.14$) 2 部を 80 にてよく混合し室温に冷却後、スカンジウムトリフルオロメタンスルフォネート [$\text{Sc}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$] 2.0 部を触媒として添加し溶解させた。

【0120】

この混合物をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 11 部、トリドデシル硫酸スカンジウム 4 部を溶解したイオン交換水 1377 部の中へ投入し、超音波にて予備分散した後、さらに超高压ホモジナイザー（吉田機械興業社製ナノマイザー）を用いて 80 にて乳化分散を行い、体積平均粒子径 0.2 μm の乳化物を得た。

【0121】

この乳化物を、攪拌機を備えた 3 L の加圧型リアクターに投入し、窒素雰囲気下 100、12 時間重合を行い樹脂微粒子分散液 (1) を得た。反応物は安定な乳化状態を保ち、その体積平均粒子径は 0.2 μm 、体積平均粒子径と数平均粒子径の比 S D (体積平均粒子径 / 数平均粒子径) は 1.3 であった。

【0122】

この反応後のサンプルを少量とりだし室温にて乾燥後、残った固形物をメタノールで洗浄し過後オープンにて乾燥し重合したポリマー成分を取り出した。その、重量平均分子量は 25000、また重水素化クロロホルムを使用しプロトン NMR (バリアン社製 300 MHz) にてポリマー中のポリエステルとポリスチレンブチルアクリレート共重合体などのラジカル重合性ポリマー組成比を検討したところ、スチレン又はブチルアクリレート及びそれらの共重合体の収率は 2% 以下であり、この時点では、重合体成分がほぼポリエステルであると考えられた。さらにこのポリマー組成物 (ポリエステル樹脂) を THF に溶解後水酸化カリウムのエタノール溶液を用いて酸価を測定したところ 10 mg KOH / g であった。

【0123】

さらにこの樹脂の熱特性及び結晶性を測定した結果、71 に融点を示す結晶性樹脂であることが分かった。

【0124】

「ラジカル重合性単量体 1 の重合」

上記で得られた樹脂分散液 (1) に、3.9 部のアクリル酸を添加し 80 で 1 時間攪拌しながら放置し、十分アクリル酸を樹脂微粒子中に分配させた後、2.0 部の過硫酸アンモニウムを 10 部のイオン交換水に溶解したものを添加し、窒素雰囲気下再び 80 でさらに 5 時間重合を行ったところ、体積平均粒子径が 0.2 μm 、S D が 1.3 の安定な

10

20

30

40

50

樹脂微粒子分散液(2)を得た。

【0125】

重合後、少量のサンプルを取りだし、室温で水を乾燥後上記ポリエステルの重合と同様にメタノール洗浄後、乾燥後、プロトンNMRにてポリマー中のポリエステルとラジカル重合性ポリマーの比率を求め、ラジカル重合性ポリマーの収率を求めたところほぼ配合したラジカル単量体は重合に共されその収率は99%以上であった。また乳化物のガスクロマトグラフ分析からも残留しているラジカルモノマー成分のトータル量は200ppm以下であった。さらにGPCにて分子量を測定すると重量平均分子量は31000であり、先に重合したポリエステルの値とほぼ同等の値を示し、ラジカル重合性ポリマーは少なくとも先のポリエステル樹脂と同範囲の分子量を示した。またそのポリエステルの融点は71を保持していた。

10

【0126】

「トナー粒子1の作製」

・顔料分散液の調整：

シアン顔料(大日精化(株)製、C.I.Pigment Blue 15:3)100部、アニオン界面活性剤(第一工業製薬社製：ネオゲンR)15部、イオン交換水900部を混合し、溶解し、高圧衝撃式分散機アルティマイザー((株)スギノマシン製、HJP30006)を用いて約1時間分散してシアン顔料の分散液を調製した。分散されたシアン顔料の平均粒径は、0.15 μ m、着色剤粒子濃度は23重量%であった。

【0127】

・エステルワックス分散液の調整：

エステルワックス(日本油脂(株)製：WEP-2、融点65)50部、アニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)：ネオゲンRK)5部、イオン交換水200部を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)を用いて分散した後、マントンゴーリン高圧ホモジナイザー(ゴーリン社)で分散処理し、平均粒径が0.23 μ m、粒子濃度20重量%のエステルワックス分散液を調製した。

20

【0128】

・トナー粒子1の調整：乳化重合凝集法：

上記ラジカル重合性単量体を重合して得られた樹脂微粒子分散液(2)を400部、上記顔料分散液34.4部、エステルワックス分散液を33部、イオン交換水265部を2Lの円筒ステンレス容器に入れ、Ultraturaxにより8000rpmでせん断力を加えながら15分間分散混合する。ついで凝集剤としてポリ塩化アルミニウムの10%硝酸水溶液0.18部を滴下した。この際、原料分散液のpHは2.8~3.2の範囲に0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液及び0.1N硝酸水溶液により調整した。

30

【0129】

その後、攪拌装置、温度計を備えたステンレススチール重合釜にて原料分散液を攪拌しながら樹脂粒子、顔料粒子、ワックス粒子を徐々に加熱凝集し体積平均粒子径を測定したところ6.0 μ mであった。その後pHを9.0に上げた後、95に昇温し3時間保持しポテト形状の体積平均粒子径6.0 μ m、体積平均粒子径分布(GSDv)1.23のトナー粒子を得た。その後、冷却し45 μ mメッシュで篩分し、十分な水洗を繰り返した後凍結乾燥機で乾燥しトナー粒子1を得た。

40

【0130】

「現像剤1の調整及び評価」

得られたトナー粒子100部に対して、コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、R972)1部を外添し、ヘンシェルミキサーを用いて混合することにより、静電荷像現像トナーを得た。フェライト粒子(パウダーテック社製、体積平均粒径50 μ m)100部とポリメチルメタクリレート樹脂(三菱レイヨン社製、分子量95000)1部とを、トルエン500部と共に加圧式ニーダーに入れ、常温で15分間混合した後、減圧混合しながら70まで昇温し、トルエンを留去した後、冷却し、105 μ mの篩を用いて分粒することにより、フェライトキャリア(樹脂被覆キャリア)を作製した。このフェライトキャ

50

リアと、上記静電荷像現像トナーとを混合し、トナー濃度が7重量%である静電荷像現像剤を作製した。

【0131】

この静電荷像現像剤を用いて、帯電性、定着性、画質特性について、以下の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

【0132】

帯電維持性

帯電維持性については、初期帯電及び80%RH、28℃の環境に1週間放置した後の帯電量をブローオフ帯電量測定装置(東芝ケミカル社製)で測定し評価した。評価基準は、「○」が初期帯電量の絶対値が $30\mu\text{C}/\text{g}$ 以上、1週間のエージング後の帯電量の維持性が98%以上のもの、「△」が初期帯電量の絶対値が $25\mu\text{C}/\text{g}$ 以上 $30\mu\text{C}/\text{g}$ 未満、1週間のエージング後の帯電量の維持性が85%以上98%未満のもの、「×」は初期帯電量の絶対値が $25\mu\text{C}/\text{g}$ 未満、1週間のエージング後の帯電量の維持性が85%未満のものとした。

10

【0133】

定着性、画質特性

定着性、画質特性は、富士ゼロックス社製Docu Centre Color 500 CP改造機を用いて、富士ゼロックス社製のJ紙上にトナーのり量 $10.5\text{g}/\text{m}^2$ にて画像形成を行い、定着温度可変な外部定着器を用いて定着温度を測定し、初期画質の画質評価を行った。ここで、定着温度の評価基準は、コールドオフセット(トナー全体に十分熱が印加されていないため、加熱面にトナーが付着する現象)する温度とホットオフセット(トナー全体が高温に加熱されて凝集力が低下することにより、加熱面にトナーが付着する現象)する温度との差、即ち定着可能温度範囲の幅について、「○」は当該定着可能温度範囲が50℃以上、「△」は定着可能温度範囲が30℃以上50℃未満、「×」は定着可能温度範囲が30℃未満とした。

20

【0134】

また、画質特性については、画質均一性(むら)と画像強度を測定した。画質均一性(むら)については、粒度分布の広さによるトナー粒子の帯電分布などに起因する転写むらを目視にて観察した。評価基準は、「○」が目視にて転写むらが観察されないもの、「△」が目視にて若干の転写むらが観察されるものの実用上は問題がないもの、「×」は目視にて明らかに転写むらが観察され、実用上問題があるもの、とした。

30

【0135】

また、画像強度については、JIS K 5400:90の鉛筆引っかき試験機法に準じて行った。即ち、定着画像を硬度Hの鉛筆(三菱鉛筆社製、UNI)を用いて45度角度にて針圧一定で引っかきテストを行い、引っかき後の画像傷の有無を目視観察することにより測定した。評価基準は、「○」は画像傷がなく十分な画像強度を持つもの、「△」はわずかな画像傷は観察されるが、実用上問題のない画像強度を持つもの、「×」は明らかな画像傷が観察され、画像強度に実用上問題があるもの、とした。

【0136】

(実施例2)

「ポリエステル樹脂2の調整」

三口フラスコに、シクロヘキサジメタノール($\text{Log}(P) = 0.9$)144.2部と、1,10-ドデカン二酸($\text{Log}(P) = 2.7$)230.3部と、触媒としてスカンジウムトリフルオロメタン sulfonate [$\text{Sc}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$]2部とを入れた後、減圧操作により容器内の空気を減圧し、さらに窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌下にて120℃で3時間還流を行ったところ粘稠な状態となった。GPCにて分子量を確認したところ、重量平均分子量5300であった。また、この樹脂の酸価を上記実施例1と同様に測定したところ、40mg KOH/gであった。このようにして、まず、多価アルコール成分及び多価酸成分のオリゴマーを形成した。

40

【0137】

50

この粘稠液体 195 部に、スチレンモノマー 156.1 部 ($\text{Log}(P) = 2.67$)、ブチルアクリレートモノマー ($\text{Log}(P) = 1.88$) 39.1 部、ヘキサデカン ($\text{Log}(P) = 7.18$) 2 部、ドデカンチオール ($\text{Log}(P) = 5.14$) 2 部を 80 にてよく混合し室温にて取り出した。さらにこの混合物を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 11 部を溶解したイオン交換水 1377 部の中へ投入し超音波にて予備分散した後、さらに超高圧ホモジナイザー (吉田機械興業社製ナノマイザー) を用いて 50 にて乳化分散を行い、体積平均粒子径 $0.3 \mu\text{m}$ を得た。この乳化物を攪拌機を備えた 3 L の加圧型リアクターに投入し、窒素雰囲気下 100、8 時間重合を行い樹脂微粒子分散液 (3) を得た。反応物は安定な乳化状態を保ち、その体積平均粒子径は $0.3 \mu\text{m}$ 、SD 1.3 であった。

10

【0138】

この反応後のサンプルを少量とりだし、実施例 1 と同様に下記種々の分析を行ったところ、重量平均分子量は 21000、プロトン NMR でのラジカル重合性ポリマー重合収率は 2% 以下であり、この時点では、重合体成分がほぼポリエステルであると考えられた。さらにこのポリマー組成物 (ポリエステル樹脂) の酸価を測定したところ、 15mg KOH/g であった。

【0139】

さらにこの樹脂の熱特性を測定した結果、70 に融点を示す結晶性樹脂であることが分かった。

【0140】

「ラジカル重合性単量体 2 の重合」

上記で得られた樹脂微粒子分散液 (3) に、3.9 部のアクリル酸を添加し 80 1 時間攪拌しながら放置し十分にアクリル酸を粒子中に分配した後、2.0 部の過硫酸アンモニウムを 10 部のイオン交換水に溶解したものを添加し、窒素雰囲気下再びさらに 80 で 5 時間重合を行ったところ、体積平均粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 、SD 1.3 の安定な樹脂微粒子分散液 (4) を得た。重合後、少量のサンプルを取りだし、実施例 1 と同様に NMR にてラジカル重合性モノマーの重合率を求めたところ 99% 以上であった。さらに GPC による樹脂微粒子分散液 (4) の重量平均分子量は 31000 であり、かかる樹脂微粒子における結晶性ポリエステルの融点は 70 であった。

20

【0141】

「トナー粒子 2」の作製

上記樹脂微粒子分散液 (4) を用いた以外は、実施例 1 と同様に顔料分散液及びエステルワックス分散液を調整した後、これらを凝集しさらに 95 に加熱し粒子を融着し最終トナーを得た。得られたトナーの体積平均粒子径は $5.5 \mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布 (GSDv) が 1.23、ポテト形状のトナー粒子 2 を得た。

30

【0142】

「現像剤 2 の調整及び評価」

トナー粒子 2 を用いた以外は実施例 1 と同様に現像剤 2 を調整し、その帯電性、定着性、画質特性の評価を行った。結果を表 1 及び表 2 に示す。なお、本実施例の現像剤は、現像剤初期帯電性が $35 \mu\text{C/g}$ 以上、そのエージング後の維持性 99% 以上を示し、その定着性能においても 100 での定着性能と十分な定着可能温度範囲、優れた画質特性を示した。

40

【0143】

(実施例 3)

「ポリエステル樹脂 3 の重合」

多価カルボン酸としてテレフタル酸 ($\text{Log}(P) = 1.15$) 66 部とドデカン二酸 ($\text{Log}(P) = 2.7$) 23 部の混合物を用いた以外は実施例 1 と同様に重合を行い、樹脂微粒子分散液 (5) を得た。得られた樹脂微粒子の粒子径は $0.15 \mu\text{m}$ 、SD 1.3、ポリエステル樹脂の重量平均分子量は 20000、融点 73、酸価 8mg KOH/g であった。

50

【0144】

「ラジカル重合性単量体3の重合」

樹脂微粒子分散液(5)を使用した以外は、実施例1での樹脂微粒子分散液(2)と同様に行い樹脂微粒子分散液(6)を得た。得られた樹脂微粒子分散液(6)の粒子径は0.15 μm、SD1.3、ラジカル重合性単量体の重合収率99%以上、樹脂微粒子6の重量平均分子量は25000、融点83であった。

【0145】

「トナー粒子3の作製」

上記樹脂微粒子分散液(6)を用いた以外は、実施例1と同様に顔料分散液及びエステルワックス分散液を調整した後、これらを凝集しさらに95に加熱し粒子を融着し最終トナーを得た。得られたトナーの体積平均粒子径は5.0 μm、体積平均粒度分布(GSDv)が1.25、球形状のトナー粒子3を得た。

【0146】

「現像剤3の調整及び評価」

トナー粒子3を用いた以外は実施例1と同様に現像剤3を調整し、その帯電性、定着性、画質特性の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。なお、本実施例の現像剤は、現像剤初期帯電性が35 μC/g以上、そのエージング後の維持性99%以上を示し、その定着性能においても100での定着性能と定着可能温度範囲、優れた画質特性を示した。

【0147】

(実施例4)

「ポリエステル樹脂4の重合」

多価カルボン酸としてフマル酸 58.1部(Log(P) = -0.36)、多価アルコールとしてビスフェノールA プロピレンオキサイド付加物 179.2部(Log(P) = 4.19)を用いた以外は実施例1と同様に重合を行い、樹脂微粒子分散液(7)を得た。得られた樹脂微粒子の粒子径は0.25 μm、SD1.3、ポリエステルの重量平均分子量は12000、Tg(二次ガラス転移温度)63、酸価10 mg KOH/gであった。

【0148】

「ラジカル重合性単量体4の重合」

樹脂微粒子分散液(7)を使用した以外は、実施例1での樹脂微粒子分散液(4)と同様に行い樹脂微粒子分散液(8)を得た。得られた樹脂微粒子分散液(8)の粒子径は0.25 μm、SD1.3、ラジカル重合性単量体の重合収率99%以上、樹脂微粒子(8)の重量平均分子量は28000、Tg58であった。

【0149】

「トナー粒子4の作製」

上記樹脂微粒子分散液(8)を用いた以外は、実施例1と同様に顔料分散液及びエステルワックス分散液を調整した後、これらを凝集しさらに78に加熱し粒子を融着し最終トナーを得た。得られたトナーの体積平均粒子径は5.0 μm、体積平均粒度分布(GSDsv)が1.22の球形状のトナー粒子4を得た。

【0150】

「現像剤4の調整及び評価」

トナー粒子4を用いた以外は実施例1と同様に現像剤3を調整し、その帯電性、定着性、画質特性の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。なお、本実施例の現像剤は、現像剤初期帯電性が35 μC/g以上、そのエージング後の維持性99%以上を示し、その定着性能においても130での定着性能、十分な定着温度範囲と優れた画質特性を示した。

【0151】

(実施例5)

「ポリエステル樹脂5の重合」

10

20

30

40

50

実施例 1 において、重合触媒としてスカンジウムトリフルオロメタンスルフォネートの代わりにドデシルベンゼンスルホン酸を使用し、トリドデシル硫酸スカンジウムを使用しない以外は実施例 1 と同様に重合を行い樹脂微粒子 (9) を得た。得られた樹脂微粒子の粒子径は $0.15 \mu\text{m}$ 、 $SD 1.3$ 、ポリエステル樹脂の重量平均分子量は 25000 、融点 70 、酸価 8mg KOH/g であった。

【 0 1 5 2 】

「ラジカル重合性単量体 5 の重合」

樹脂微粒子分散液 (9) を使用した以外は、実施例 1 での樹脂微粒子分散液 (2) と同様に樹脂微粒子分散液 (10) を得た。得られた樹脂微粒子分散液 (10) の粒子径は $0.15 \mu\text{m}$ 、 $SD 1.3$ 、ラジカル重合性単量体の重合収率 99% 以上、樹脂微粒子 6 の重量平均分子量は 28000 、かかる樹脂微粒子における結晶性ポリエステルの融点は 69 であった。

10

【 0 1 5 3 】

「トナー粒子 5 の作製」

上記樹脂微粒子分散液 (10) を用いた以外は、実施例 1 と同様に顔料分散液及びエステルワックス分散液を調整した後、これらを凝集しさらに 95 に加熱し粒子を融着し最終トナーを得た。得られたトナーの体積平均粒子径は $5.2 \mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布 (GSD_v) が 1.25 、球形状のトナー粒子 5 を得た。

【 0 1 5 4 】

「現像剤 5 の調整及び評価」

トナー粒子 5 を用いた以外は実施例 1 と同様に現像剤 5 を調整し、その帯電性、定着性、画質特性の評価を行った。結果を表 1 及び表 2 に示す。なお、本実施例の現像剤は、現像剤初期帯電性が $35 \mu\text{C/g}$ 以上、そのエージング後の維持性 99% 以上を示し、その定着性能においても 100 での定着性能と定着可能温度範囲、優れた画質特性を示した。

20

【 0 1 5 5 】

(実施例 6)

「ポリエステル樹脂 6 の重合」

実施例 4 においてスチレンモノマー、ブチルアクリレート、ドデカンチオール、ヘキサデカンの代わりにメチルイブチルケトン ($\text{Log}(P) = 1.6$) 200 部を用いた以外は実施例 4 と同様にポリエステルの重合を行い樹脂微粒子 (11) を得た。さらにこの樹脂微粒子を減圧下、 85 に加熱しメチルイブチルケトンを蒸留により取り除き樹脂微粒子 (12) を得た。得られた樹脂微粒子の粒子径は $0.15 \mu\text{m}$ 、 $SD 1.3$ 、ポリエステル樹脂の重量平均分子量は 10000 、 $Tg 58$ 、酸価 12mg KOH/g であった。

30

【 0 1 5 6 】

「トナー粒子 6 の作製」

上記樹脂微粒子分散液 (12) を用い、実施例 1 と同様に顔料分散液及びエステルワックス分散液を調整した後、さらにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを 1.0 部を添加した後、これらを凝集しさらに 95 に加熱し粒子を融着し最終トナーを得た。得られたトナーの体積平均粒子径は $5.0 \mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布 (GSD_v) が 1.22 の球形状のトナー粒子 6 を得た。

40

【 0 1 5 7 】

「現像剤 6 の調整及び評価」

トナー粒子 6 を用いた以外は実施例 1 と同様に現像剤 6 を調整し、その帯電性、定着性、画質特性の評価を行った。結果を表 1 及び表 2 に示す。なお、本実施例の現像剤は、現像剤初期帯電性が $35 \mu\text{C/g}$ 以上、そのエージング後の維持性 99% 以上を示し、その定着性能においても 130 での定着性能、十分な定着温度範囲と優れた画質特性を示した。

【 0 1 5 8 】

50

(比較例 1)

本発明における優れたポリエステル樹脂の分散特性、及びそれに由来する優れたトナーとしての帯電特性、画質特性を示すために、従来行われているポリエステルの塊状重合による直接重合からの水系媒体への分散、それによるトナー作製とその特性を比較例として示す。

【0159】

「ポリエステル樹脂 7 の重合」

三口フラスコに、ドデカン二酸 ($\text{Log}(P) = 2.7$) 230.3 部及び 1,9-ノナンジオール ($\text{Log}(P) = 1.86$) 160.0 部と触媒としてジブチルスズオキサイドを 2 部とを入れた後、減圧操作により容器内の空気を減圧し、さらに窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌を行いながら 180 で 12 時間還流を行ったところ粘稠な状態となった。GPC にて分子量を確認したところ、重量平均分子量 28000 であった。またこの樹脂の酸価を上記実施例 1 と同様に測定したところ、5 mg KOH / g、融点は 70 であった。

【0160】

この樹脂を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 11 部を溶解したイオン交換水 1377 部の中へ投入しホモジナイザー (IKA 社製、ウルトララックス T50) にて予備分散した後、さらに超高压ホモジナイザー (吉田機械興業社製 ナノマイザー) を用いて 150 にて乳化分散を行った結果、体積平均粒子径 0.9 μm 、SD 4.5 の状態で乳化粒子径、粒度分布はブロードで飽和状態となりそれ以上の小粒子径化、狭分布化は出来なかった。この樹脂分散液をポリエステル樹脂微粒子分散液 (13) とした。

【0161】

「トナー粒子 7 の作製」

上記樹脂微粒子分散液 (13) を用いた以外は、実施例 1 と同様に顔料分散液及びエステルワックス分散液を調整した後、これらを凝集しさらに 95 に加熱し粒子を融着し最終トナーを得た。得られたトナーの体積平均粒子径は 13 μm 、体積平均粒度分布が 1.5 の 1 μm 以下から 10 μm 以上まで幅広く分布する角ばったトナー粒子を得た。

【0162】

「現像剤 7 の調整及び評価」

トナー粒子 7 を用いた以外は実施例 1 と同様に現像剤 7 を調整し、その帯電性、定着性、画質特性の評価を行った。結果を表 1 及び表 2 に示す。なお、本比較例の現像剤は、現像剤初期帯電性が 10 $\mu\text{C} / \text{g}$ から 30 $\mu\text{C} / \text{g}$ にばらつきが大きく、そのエージング後の維持性 50% 以下で帯電性の再現性、維持性において実用上大きな問題となった。またその定着温度は 120 であったが、その画質特性における画質むらが多く、画質強度においても部分的に脆弱部分が存在し実用上大きな問題であった。

【0163】

(比較例 2)

「ポリエステル樹脂 8 の重合」

実施例 1 のポリエステル重合 1 において、スチレンモノマー、ブチルアクリレートモノマー、ヘキサデカン、ドデカンチオールの疎水性物質を使用せずノナンジオールとドデカン二酸を 90 にてよく混合し、触媒としてスカンジウムトリフルオロメタンスルフォネート 2.0 部をすばやく溶解し、以下実施例 1 と同様に 80 にてすばやく乳化し、体積平均粒子径 0.5 μm の乳化液を得たのち、ポリエステルの重合を行った。得られた樹脂微粒子の粒子径は 0.55 μm 、SD 1.3、ポリエステル樹脂の重量平均分子量は 3500、酸価 55 mg KOH / g でありトナー樹脂として実用的に使用できる分子量を得ることができなかった。

【0164】

(比較例 3)

「ポリエステル樹脂 9 の重合」

実施例 1 において使用した 1,9-ノナンジオールの代わりにエチレングリコール (LO

10

20

30

40

50

g (P) = - 0 . 7 9) を使用した以外は実施例 1 と同様に乳化を行い、体積平均粒子径 0 . 2 3 μ m の乳化液を得た後、ポリエステル樹脂 1 の重合と同様に重合を行った。得られた樹脂微粒子の粒子径は 0 . 2 5 μ m 、 S D 1 . 3 、ポリエステル樹脂の重量平均分子量は 2 5 0 0 、酸価 5 6 m g K O H / g でありトナー樹脂として実用的に使用できる分子量を得ることができなかった。

【 0 1 6 5 】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
多価酸成分 (Log(p))	ドデカニ酸(2.7)	ドデカニ酸(2.7)	テトラカニ酸(1.15) ドデカニ酸(2.7)	アマル酸(-0.36)
多価アルコール成分 (Log(p))	ナジブオール (1.86)	シクロヘキサジメタール (0.9)	ナジブオール (1.86)	ビスフェノールAプロピレノキサイト付加物 (4.19)
$ \text{Log(P)}_{\text{coord}} - \text{Log(P)}_{\text{OH}} $	0.84	1.80	テトラカニ酸と多価アルコール成分との差(0.71) ドデカニ酸と多価アルコール成分との差(0.84)	4.55
疎水性物質 (Log(p))	スチレンモノマー(2.67) ブチルアクリレートモノマー(1.88) ドデカニオール(5.14) ヘキサデカン(7.18)	スチレンモノマー(2.67) ブチルアクリレートモノマー(1.88) ドデカニオール(5.14) ヘキサデカン(7.18)	スチレンモノマー(2.67) ブチルアクリレートモノマー(1.88) ドデカニオール(5.14) ヘキサデカン(7.18)	スチレンモノマー(2.67) ブチルアクリレートモノマー(1.88) ドデカニオール(5.14) ヘキサデカン(7.18)
多価酸成分と多価アルコール成分の乳化成重合による低分子量体の作製	なし	あり	なし	なし
触媒	Sc(OSo ₂ CF ₃) ₃ トリステアテシル硫酸スガゾウム	Sc(OSo ₂ CF ₃) ₃	Sc(OSo ₂ CF ₃) ₃ トリステアテシル硫酸スガゾウム	Sc(OSo ₂ CF ₃) ₃ トリステアテシル硫酸スガゾウム
ポリエステル樹脂 重量平均分子量	25000	21000	20000	12000
酸価 (mgKOH/g)	10	15	8	10
体積平均粒子径 (μm)	0.20	0.30	0.15	0.25
SD 値	1.30	1.30	1.30	1.30
体積平均粒子径 (μm)	6.0	5.5	5.0	5.0
体積平均粒度分布 (GSDv)	1.23	1.23	1.25	1.22
帯電特性	◎	◎	○	○
定着温度	◎	◎	○	○
面質特性	◎	◎	○	○

10

20

30

40

【表 2】

表 2

	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
多価酸成分 (Log(p))	ドデカン酸(2.7)	アラ酸(-0.36)	ドデカン酸(2.7)	ドデカン酸(2.7)	ドデカン酸(2.7)
多価アルコール成分 (Log(p))	ナジオール (1.86)	ビスフェノールAプロピレノキサイド付加物 (4.19)	ナジオール (1.86)	ナジオール(1.86)	エチングリコール(-0.79)
$ \text{Log(P)}_{\text{COOH}} - \text{Log(P)}_{\text{OH}} $	0.84	4.55	0.84	0.84	3.49
疎水性物質 (Log(p))	スチレンモノマー(2.67) ブチルアクリレートモノマー(1.88) ドデカンオール(5.14) ヘキサン(7.18)	メチルプロピオン (1.6)	なし	なし	スチレンモノマー(2.67) ブチルアクリレートモノマー(1.88) ドデカンオール(5.14) ヘキサン(7.18)
多価酸成分と多価アルコール成分の乳化成重合物による低分子量体の作製	なし	なし	あり	なし	なし
触媒	ドデカベンゼンスルホン酸	Sc(OSO ₂ CF ₃) ₃ トリステル硫酸スルホン酸	Bu ₂ (OSn)	Sc(OSO ₂ CF ₃) ₃ トリステル硫酸スルホン酸	Sc(OSO ₂ CF ₃) ₃ トリステル硫酸スルホン酸
ポリエステル樹脂 重量平均分子量	25000	10000	28000	3500(重合不十分)	2500(重合不十分)
酸価(mgKOH/g)	8	12	5	55	56
体積平均粒子径(μm)	0.15	0.15	0.9	0.55	0.25
SD値	1.3	1.3	4.5	1.3	1.3
体積平均粒子径(μm) (GSDx)	5.2	5.0	1.3	-	-
体積平均粒度分布	1.25	1.22	1.5	-	-
帯電特性	◎	○	×	-	-
定着温度	◎	○	×	-	-
画質特性	◎	○	×	-	-

*比較例2、及び比較例3は、トルンに必要な分子量が得られずトルン化できなかつたため、帯電特性、定着温度、画質特性の評価を行えなかつた。

【0167】

以上の結果より、本実施例では、疎水性が高いポリエステル原料を、疎水性が高い疎水

性物質（特にビニル系モノマー）の共存下で重縮合を行っているため、低エネルギーでポリエステルの高分子量化が図れることがわかる。また、得られた微粒子の粒径やその分布の良好であることもわかる。そして、これを利用して得たトナーは、強靱性（トナー強度、画質強度）、粒子径分布、帯電特性、帯電の環境依存性などのトナー特性を十分満足していることもわかる。また、オリゴマー形成や、ラジカル重合性モノマーを用いることも、高分子化に非常に有利であることもわかる。

【0168】

特に、 $|\text{Log}(P)_{\text{COOH}} - \text{Log}(P)_{\text{OH}}|$ の値が小さい実施例1、2、3、5では、上記疎水性パラメータの値がより小さいため、モノマーの化学量論的な重合性の観点で効果が高く、同条件での重合を行った場合は、上記疎水性パラメータが小さい組み合わせで、より高分子量を得る事が可能である事がわかる。

10

【0169】

一方、比較例では、ポリエステルの高分子化が難しく、得えられたとしても非常に高エネルギーを必要とすることがわかる。しかも、非常に得られる樹脂微粒子（トナー）が大きかったり、粒径分布が悪いこともわかる。

【0170】

このように、ポリエステルの水系媒体中での重合法において、従来、製造上、環境負荷上（エネルギー）大きな課題とされていた高画質ポリエステルトナー粒子の低環境負荷製造法が確立できたことがわかる。特に、今後ますます重要になる低温度定着性などの低エネルギー電子写真技術において重要な結晶性ポリエステル樹脂においては、高画質特性を達成するための最も重要な小粒子径化が困難であり、それを達成するためには、従来多大なエネルギー負荷及び有機溶剤の使用など環境上好ましいとは言いがたい製造プロセスが用いられてきた。この課題に対して、現在、将来にわたり、ポリエステル樹脂トナーの高性能化と低環境負荷製造法を高度に両立した解決策が見出されたこともわかる。

20

【0171】

従って、ポリエステル樹脂トナーの高性能化と低環境負荷製造法を高度に両立し、低環境負荷、低エネルギーで製造された高画質及び低エネルギープロセスに適用可能な信頼性の高い電子写真トナーが得られることがわかる。

【0172】

[実施例B1～B6、比較例B1～B2]

以下、実施例B1～B6、比較例B1～B2を示すが、各例では下記の樹脂微粒子分散液、着色剤粒子分散液、離形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、イオンの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、前記樹脂微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。

30

【0173】

（モノマー分散乳化液（1）の調製）

<水相の作製>

ドデシルベンゼンスルホン酸	1.66重量部	40
イオン交換水	200重量部	

を混合して溶解する。

【0174】

<油相の作製>

1、9ノナンジオール	18.45重量部	
1、10デカメチレンジカルボン酸	26.55重量部	
スチレン（疎水性ラジカル重合性モノマー）	3.44重量部	
n-ブチルアクリレート（疎水性ラジカル重合性モノマー）	1.06重量部	
アクリル酸（親水性ラジカル重合性モノマー）	0.5重量部	
ステアリルメタクリレート	1.66重量部	50

ドデカンチオール	0.07 重量部	
を混合し、120 に加熱し融解した後、上記水相のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液に投入し、ホモジナイザー（I K A 社製、ウルトラタラックス）で5分間乳化した後、ナノマイザー（吉田機械興業社製）を5パスし、モノマー分散乳化液（1）を得た。		
【0175】		
（モノマー分散乳化液（2）の調製）		
<水相の作製>		
ドデシルベンゼンスルホン酸	1.66 重量部	
イオン交換水	200 重量部	
を混合して溶解する。		10
【0176】		
<油相の作製>		
1、9ノナンジオール	19.89 重量部	
1、10デカメチレンジカルボン酸	28.61 重量部	
スチレン（親水性ラジカル重合性モノマー）	0.765 重量部	
n-ブチルアクリレート（疎水性ラジカル重合性モノマー）	0.235 重量部	
メタクリル酸（親水性ラジカル重合性モノマー）	0.5 重量部	
ステアリルメタクリレート	1.66 重量部	
ドデカンチオール	0.07 重量部	
を混合し、120 に加熱し融解した後、上記水相のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液に投入し、ホモジナイザー（I K A 社製、ウルトラタラックス）で5分間乳化した後、ナノマイザー（吉田機械興業社製）を5パスし、モノマー分散液（2）を得た。		20
【0177】		
（モノマー分散乳化液（3）の調製）		
<水相の作製>		
ドデシルベンゼンスルホン酸	1.66 重量部	
イオン交換水	200 重量部	
を混合して溶解する。		
【0178】		
<油相の作製>		30
1、9ノナンジオール	16.40 重量部	
1、10デカメチレンジカルボン酸	23.60 重量部	
スチレン（疎水性ラジカル重合性モノマー）	7.27 重量部	
n-ブチルアクリレート（疎水性ラジカル重合性モノマー）	2.23 重量部	
マレイン酸（親水性ラジカル重合性モノマー）	0.5 重量部	
ステアリルメタクリレート	1.66 重量部	
ドデカンチオール	0.07 重量部	
を混合し、120 に加熱し融解した後、上記水相のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液に投入し、ホモジナイザー（I K A 社製、ウルトラタラックス）で5分間乳化した後、ナノマイザー（吉田機械興業社製）を5パスし、モノマー分散乳化液（3）を得た。		40
【0179】		
（モノマー分散乳化液（4）の調製）		
<水相の作製>		
ドデシルベンゼンスルホン酸	1.66 重量部	
イオン交換水	200 重量部	
を混合して溶解する。		
【0180】		
<油相の作製>		
1、9ノナンジオール	16.40 重量部	
1、10デカメチレンジカルボン酸	23.60 重量部	50

スチレン（疎水性ラジカル重合性モノマー）	3.82 重量部
n - ブチルアクリレート（疎水性ラジカル重合性モノマー）	1.18 重量部
アクリル（親水性ラジカル重合性モノマー）	5.0 重量部
ステアリルメタクリレート	1.66 重量部
ドデカンチオール	0.07 重量部

を混合し、120 に加熱し融解した後、上記水相のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液に投入し、ホモジナイザー（I K A 社製、ウルトラタラックス）で5分間乳化した後、ナノマイザー（吉田機械興業社製）を5パスし、モノマー分散液（4）を得た。

【0181】

（モノマー分散乳化液（5）の調製）

10

<水相の作製>

ドデシルベンゼンスルホン酸	1.66 重量部
イオン交換水	200 重量部

を混合して溶解する。

【0182】

<油相の作製>

1,6ヘキサンジオール	16.60 重量部
セバシン酸	28.40 重量部
スチレン（疎水性ラジカル重合性モノマー）	3.44 重量部
n - ブチルアクリレート（疎水性ラジカル重合性モノマー）	1.06 重量部
アクリル酸（親水性ラジカル重合性モノマー）	0.5 重量部
ステアリルメタクリレート	1.66 重量部
ドデカンチオール	0.07 重量部

20

を混合し、120 に加熱し融解した後、上記水相のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液に投入し、ホモジナイザー（I K A 社製、ウルトラタラックス）で5分間乳化した後、ナノマイザー（吉田機械興業社製）を5パスし、モノマー分散乳化液（5）を得た。

【0183】

（モノマー分散乳化液（6）の調製）

<水相の作製>

ドデシルベンゼンスルホン酸	1.66 重量部
イオン交換水	200 重量部

30

を混合して溶解する。

【0184】

<油相の作製>

エチレングリコール	10.43 重量部
アジピン酸	24.57 重量部
スチレン（疎水性ラジカル重合性モノマー）	11.09 重量部
n - ブチルアクリレート（疎水性ラジカル重合性モノマー）	3.41 重量部
アクリル酸（親水性ラジカル重合性モノマー）	0.5 重量部
ステアリルメタクリレート	1.66 重量部
ドデカンチオール	0.07 重量部

40

を混合し、120 に加熱し融解した後、上記水層のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液に投入し、ホモジナイザー（I K A 社製、ウルトラタラックス）で5分間乳化した後、ナノマイザー（吉田機械興業社製）を5パスし、モノマー分散乳化液（6）を得た。

【0185】

（モノマー分散乳化液（7）の調製）

<水相の作製>

ドデシルベンゼンスルホン酸	1.66 重量部
イオン交換水	200 重量部

を混合して溶解する。

50

【0186】

<油相の作製>

1、9ノナンジオール 20.5重量部

1、10デカメチレンジカルボン酸 29.5重量部

を混合し、120 に加熱し融解した後、上記水層のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液に投入し、ホモジナイザー（I K A 社製、ウルトララックス）で5分間乳化した後、ナノマイザー（吉田機械興業社製）を5パスし、モノマー分散乳化液（7）を得た。

【0187】

（モノマー分散乳化液（8）の調製）

<水相の作製>

ドデシルベンゼンスルホン酸 1.66重量部

イオン交換水 200重量部

を混合して溶解する。

【0188】

<油相の作製>

プロピレングリコール 16.45重量部

グルタル酸 28.55重量部

スチレン（疎水性ラジカル重合性モノマー） 3.71重量部

n-ブチルアクリレート（疎水性ラジカル重合性モノマー） 1.14重量部

アクリル酸（親水性ラジカル重合性モノマー） 0.15重量部

ステアリルメタクリレート 1.66重量部

ドデカンチオール 0.07重量部

を混合し、120 に加熱し融解した後、上記水層のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液に投入し、ホモジナイザー（I K A 社製、ウルトララックス）で5分間乳化した後、ナノマイザー（吉田機械興業社製）を5パスし、モノマー分散乳化液（8）を得た。

【0189】

（樹脂微粒子分散液（1）の調製）

モノマー分散液（1）で得た乳化物を、攪拌機を備えたリアクターに投入し、窒素雰囲気下、70 に維持し24時間保持し重縮合を行った。この反応物を少量取り出し、NMR分析を行ったところ、この時点においてポリエステルが重縮合により合成されていることが確認された。

【0190】

なお、NMR測定は重水素クロロホルムを使用し、プロトンNMR（バリアン社製300MHz）を測定することにより行った。

NMRの測定におけるポリエステルの同定は、M. Barrere, K. Landfester / Polymer 44 (2003) 2833 - 2841のp2836に記載に従い、NMRのケミカルシフト4.05 ppmと3.6 ppmの面積強度を比較することにより、ポリエステルピークを確認し、重縮合の進行を判断した。

【0191】

また、上記により得られた樹脂分散液に0.8重量部の過硫酸アンモニウムを10重量部のイオン交換水に溶解した溶液を滴下し、窒素雰囲気下で更に6時間のラジカル重合を行った。

これにより微粒子の中心径が220 nm、

体積平均粒子径/数平均粒子径の値（SD値）が1.18、

体積平均粒子径0.01 μm以下の粒子及び体積平均粒子径5.0 μm以上の粒子の合計の粒子比率（粗粒子合計比率）が0.01%、

ポリエステルの重量平均分子量が5850、ポリエステルの融点が69.2、ポリビニルの重量平均分子量が33400である

ポリエステル/ビニル複合粒子を含む樹脂分散液を得た。

【0192】

10

20

30

40

50

なお、作製された樹脂分散液をプラスチック容器の移し、室温にて2週間保管を行い、樹脂分散液作製より24時間後、及び、2週間後に樹脂粒子径を前記LA-920で測定することにより、保管安定性の確認を行った。

【0193】

保管安定性の判定基準は、樹脂粒子のメジアン径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であれば、「○」、 $0.5\mu\text{m}$ を超える値となった場合には、「×」とした。

【0194】

本樹脂分散液について、保管24時間後のメジアン径の測定結果は 230nm であり、保管2週間後のメジアン径の測定結果は 250nm となり、保管安定性に優れていることが確認された。

10

【0195】

(樹脂微粒子分散液(2)の調製)

モノマー分散液(2)に変更した以外は、樹脂分散液(1)と同様の方法にて作製した。樹脂分散液(1)作製時と同様に、重縮合24時間後にサンプルを取り出し、NMR測定を行った結果、ポリエステルが合成されていることを確認した。また、重縮合の後、樹脂分散液(1)作製時と同様に過硫酸アンモニウム溶液を滴下し、窒素雰囲気下で更に6時間のラジカル重合を行った。

【0196】

これにより微粒子の中心径が 400nm 、体積平均粒子径/数平均粒子径の値(SD値)が 1.20 、体積平均粒子径 $0.01\mu\text{m}$ 以下の粒子及び体積平均粒子径 $5.0\mu\text{m}$ 以上の粒子の合計の粒子比率(粗粒子合計比率)が 0.01% 、ポリエステルの重量平均分子量が 5780 、ポリエステルの融点が 70.3 、ポリビニルの重量平均分子量が 41500 であるポリエステル/ビニル複合粒子を含む樹脂分散液を得た。

20

【0197】

本樹脂分散液について、保管24時間後のメジアン径の測定結果は 390nm であり、保管2週間後のメジアン径の測定結果は 420nm となり、保管安定性に優れていることが確認された。

【0198】

(樹脂微粒子分散液(3)の調製)

モノマー分散液(3)に変更した以外は、樹脂分散液(1)と同様の方法にて作製した。樹脂分散液(1)作製時と同様に、重縮合24時間後にサンプルを取り出し、NMR測定を行った結果、ポリエステルが合成されていることを確認した。また、重縮合の後、樹脂分散液(1)作製時と同様に過硫酸アンモニウム溶液を滴下し、窒素雰囲気下で更に6時間のラジカル重合を行った。

30

【0199】

これにより微粒子の中心径が 200nm 、体積平均粒子径/数平均粒子径の値(SD値)が 1.18 、体積平均粒子径 $0.01\mu\text{m}$ 以下の粒子及び体積平均粒子径 $5.0\mu\text{m}$ 以上の粒子の合計の粒子比率(粗粒子合計比率)が 0.01% 、ポリエステルの重量平均分子量が 5940 、ポリエステルの融点が 67.2 、ポリビニルの重量平均分子量が 49400 であるポリエステル/ビニル複合粒子を含む樹脂分散液を得た。

40

【0200】

本樹脂分散液について、保管24時間後のメジアン径の測定結果は 220nm であり、保管2週間後のメジアン径の測定結果は 260nm となり、保管安定性に優れていることが確認された。

【0201】

(樹脂微粒子分散液(4)の調製)

50

モノマー分散液(4)に変更した以外は、樹脂分散液(1)と同様の方法にて作製した。樹脂分散液(1)作製時と同様に、重縮合24時間後にサンプルを取り出し、NMR測定を行った結果、ポリエステルが合成されていることを確認した。また、重縮合の後、樹脂分散液(1)作製時と同様に過硫酸アンモニウム溶液を滴下し、窒素雰囲気下で更に6時間のラジカル重合を行った

【0202】

これにより微粒子の中心径が210nm、
体積平均粒子径/数平均粒子径の値(SD値)が1.18、
体積平均粒子径0.01μm以下の粒子及び体積平均粒子径5.0μm以上の粒子の合計の粒子比率(粗粒子合計比率)が0.01%、
ポリエステルの重量平均分子量が5690、ポリエステルの融点が67.6、
ポリビニルの重量平均分子量が45600であるポリエステル/ビニル複合粒子を含む樹脂分散液を得た。

10

【0203】

本樹脂分散液について、保管24時間後のメジアン径の測定結果は230nmであり、保管2週間後のメジアン径の測定結果は270nmとなり、保管安定性に優れていることが確認された。

【0204】

(樹脂微粒子分散液(5)の調製)

モノマー分散液(5)に変更した以外は、樹脂分散液(1)と同様の方法にて作製した。樹脂分散液(1)作製時と同様に、重縮合24時間後にサンプルを取り出し、NMR測定を行った結果、ポリエステルが合成されていることを確認した。また重縮合の後、樹脂分散液(1)作製時と同様に過硫酸アンモニウム溶液を滴下し、窒素雰囲気下で更に6時間のラジカル重合を行った

20

【0205】

これにより微粒子の中心径が220nm、
体積平均粒子径/数平均粒子径の値(SD値)が1.18、
体積平均粒子径0.01μm以下の粒子及び体積平均粒子径5.0μm以上の粒子の合計の粒子比率(粗粒子合計比率)が0.01%、
ポリエステルの重量平均分子量が5620、ポリエステルの融点が69.6、
ポリビニルの重量平均分子量が41600であるポリエステル/ビニル複合粒子を含む樹脂分散液を得た。

30

【0206】

本樹脂分散液について、保管24時間後のメジアン径の測定結果は260nmであり、保管2週間後のメジアン径の測定結果は260nmとなり、保管安定性に優れていることが確認された。

【0207】

(樹脂微粒子分散液(6)の調製): ビニル量過多

モノマー分散液(6)に変更した以外は、樹脂分散液(1)と同様の方法にて作製した。樹脂分散液(1)作製時と同様に、重縮合24時間後にサンプルを取り出し、NMR測定を行った結果、ポリエステルが合成されていることを確認した。また重縮合の後、樹脂分散液(1)作製時と同様に過硫酸アンモニウム溶液を滴下し、窒素雰囲気下で更に6時間のラジカル重合を行った。

40

【0208】

これにより微粒子の中心径が220nm、
体積平均粒子径/数平均粒子径の値(SD値)が1.20、
体積平均粒子径0.01μm以下の粒子及び体積平均粒子径5.0μm以上の粒子の合計の粒子比率(粗粒子合計比率)が0.01%、
ポリエステルの重量平均分子量が4690、ポリエステルの融点が62.1、
ポリビニルの重量平均分子量が51000であるポリエステル/ビニル複合粒子を含む樹脂分散液

50

を得た。

【0209】

本樹脂分散液について、保管24時間後のメジアン径の測定結果は210nmであり、保管2週間後のメジアン径の測定結果は240nmとなり、保管安定性に優れていることが確認された。

【0210】

(樹脂微粒子分散液(7)の調製)：ビニルなし

モノマー分散液(7)に変更した以外は、樹脂分散液(1)と同様の方法にて作製した。樹脂分散液(1)作製時と同様に、重縮合24時間後にサンプルを取り出し、NMR測定を行った結果、ポリエステルが合成されていることを確認した。また、重縮合の後、樹脂分散液(1)作製時と同様に過硫酸アンモニウム溶液を滴下し、窒素雰囲気下で更に6時間のラジカル重合を行った。

10

【0211】

これにより微粒子の中心径が1060nm、
体積平均粒子径/数平均粒子径の値(SD値)が1.41、
体積平均粒子径0.01μm以下の粒子及び体積平均粒子径5.0μm以上の粒子の合計の粒子比率(粗粒子合計比率)が44.2%、
ポリエステルの重量平均分子量が5790、ポリエステルの融点が71.0、
の樹脂分散液を得た。

本樹脂分散液について、保管24時間後のメジアン径の測定結果は15μmであり、保管2週間後のメジアン径の測定結果は56μmとなり、保管安定性がないことが確認された。

20

【0212】

(樹脂微粒子分散液(8)の調製)：アクリル酸過少

モノマー分散液(8)に変更した以外は、樹脂分散液(1)と同様の方法にて作製した。樹脂分散液(1)作製時と同様に、重縮合24時間後にサンプルを取り出し、NMR測定を行った結果、ポリエステルが合成されていることを確認した。また、重縮合の後、樹脂分散液(1)作製時と同様に過硫酸アンモニウム溶液を滴下し、窒素雰囲気下で更に6時間のラジカル重合を行った

¥

これにより微粒子の中心径が390nm、
体積平均粒子径/数平均粒子径の値(SD値)が1.31、
体積平均粒子径0.01μm以下の粒子及び体積平均粒子径5.0μm以上の粒子の合計の粒子比率(粗粒子合計比率)が11.2%、
ポリエステルの重量平均分子量が4650、ポリエステルの融点が69.6、
ポリビニルの重量平均分子量が48600であるポリエステル/ビニル複合粒子を含む樹脂分散液を得た。

30

【0213】

本樹脂分散液について、保管24時間後のメジアン径の測定結果は410nmであったが、保管2週間後のメジアン径の測定結果は15μmとなり、保管安定性がないことが確認された。

40

【0214】

(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

前記成分を混合溶解し、ホモジナイザー(IKA社製、ウルトラタラックス)5分と超音波バスにより10分間分散し、中心径240nm、固形分量21.5%のYellow着色剤粒子分散液(1)を得た。

【0215】

50

(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、銅フタロシアニン 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190nm、固形分量21.5%のCyan着色剤粒子分散液(2)を得た。

【0216】

(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165nm、固形分量21.5%の着色剤粒子分散液(3)を得た。

【0217】

(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)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170nm、固形分量21.5%の着色剤粒子分散液(4)を得た。

【0218】

(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 P 9;融点70)	50重量部	
アニオン性界面活性剤(ダウケミカル ダウファクス)	5重量部	20
イオン交換水	200重量部	

前記成分を95に加熱して、ホモジナイザー(IKA社製、ウルトララックス 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180nm、固形分量21.5%の離型剤粒子分散液を得た。

【0219】

[実施例B1]

(トナー粒子の調製)

樹脂微粒子分散液(1)	288重量部	
着色剤粒子分散液(1)	40重量部(顔料8.6重量部)	30
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	

前記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攪拌しながら42まで加熱し、42で60分間保持した後、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、攪拌を継続しながら95まで加熱した。

【0220】

95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。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で攪拌、洗浄した。この洗浄操作を5回繰り返す、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。

【0221】

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4.45 μm 、体積平均粒度分布指標GSDv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131のポテト形状であった。

【0222】

上記のトナー粒子50重量部に対し、疎水性シリカ（キャボット社製、TS720）1.4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。

【0223】

そして、ポリメチルメタアクリレート（綜研化学社製）を1%被覆した平均粒径50 μ mのフェライトキャリアを用い、トナー濃度が8%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10分間攪拌・混合して現像剤を調製した。

【0224】

（トナーの評価）

（1）＜定着評価＞

前記記載の方法にて得られた現像剤での定着、画質の評価は富士ゼロックス社製Docu Centre Color 500CP改造機を用いて画像形成を行い、定着温度、初期画質の画質評価を行った。この場合評価項目として最低定着温度は、トナー粒子が連続フィルム層を形成する加熱ローラの最低温度とし、ホットオフセット発生温度は、ホットオフセット現象が生ずる最低温度とし、さらに画質特性は画質むらを目視にて判断した。

【0225】

・布擦り法による最低定着温度の判定

上記複写機にて未定着画像を作成した後、表層がテフロン（登録商標）で形成された直径30mmの熱ローラと、表層がシリコーンゴムで形成された圧着ローラとよりなる定着器により、64g/m²の転写紙に転写せしめた試料トナーによるトナー像を線速度70mm/秒、線圧0.8kg/cm、ニップ幅4.9mmで定着せしめる操作を、熱ローラの設定温度を80-240の範囲内で5づつ段階的に高くして各温度において繰り返し、形成された定着画像に対してキムワイプ摺擦を施し、十分な耐摺擦性を示す定着画像に係り最低の設定温度をもって最低定着温度とした。なおここに用いた定着器はシリコーンオイル供給機構を有さぬものである。

【0226】

・画像光沢度測定による最低定着温度の判定（Gloss 40 MFT）

上記定着法にて定着を行った画像サンプルに対し、村上色彩技術研究所製GM26Dを用いて画像サンプルへの入射光角度が75度の条件で光沢度の測定を行った結果、光沢度が40以上となる温度を画像光沢度測定による最低定着温度と判定した。

【0227】

・ホットオフセット発生温度：

オフセット発生温度の測定は、上記複写機にて未定着画像を作成した後、トナー像を転写して上述の定着器により定着処理を行い、次いで白紙の転写紙を同様の条件下で定着器に送ってこれにトナー汚れが生ずるか否かを目視観察する操作を、前記定着器の熱ローラの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、トナーによる汚れの生じた最低の設定温度をもってオフセット発生温度とした。

オフセット発生温度220 以上・・・

オフセット発生温度又は200 ~ 220 ……

オフセット発生温度195 以下・・・x

とした。

【0228】

・画像品質

画像品質は細線を定着した画質の細線再現性と非定着部分のかぶり（目視）をルーペで測定し、以下のように判定した。

細線にむらがなく、かぶりもまったくない・・・

画質にわずかにむらがある・・・

画質にむらがある・・・x

【0229】

上記方法にて定着評価を行った結果、

10

20

30

40

50

耐摺擦性評価による最低定着温度は、105 であり、
画像光沢度測定による最低定着温度は、105 と良好であった。
また、ホットオフセットの発生温度は220 と良好で、画像品質も、全くむらやかぶりがなく良好であった。

【0230】

(2) <機械的強度評価>

富士ゼロックス社製フルカラー複写機 DocuCenter Color 500 の現像機を単体で駆動できる装置を作成し、上記現像剤を現像機内に投入し、複写機内と同一条件にて、駆動させた。そこで、任意の時間において、現像機内の現像剤をサンプリングし、トナーの粒度分布をコールターカウンター T A I I (ベックマン・コールター社製) にて測定した。X 軸に駆動時間、Y 軸に個数平均分布における $3.0 \mu\text{m}$ 以下の累計値をプロットし、その傾きを機械的強度指数と定義し、その数値により機械的強度を評価した。この数値が大きいほど現像機内での破碎が発生しやすく、機械的強度が弱いことを表すが、
機械的強度指数が 0.20 以下・・・
機械的強度指数が $0.21 \sim 0.30$ ・・・
機械的強度指数が 0.30 以上・・・x
とした。

10

【0231】

そこで上記現像剤を現像機内に投入し、評価を行った結果、機械的強度指数は 0.16 と良好であった。

20

【0232】

(3) <摩擦帯電量の評価>

得られたトナーを 1.5 g 、キャリア (現像剤 1 (実施例 1 参照) の調整で用いたキャリア) 30 g を、高温高湿 (温度 28 、湿度 85%) 環境に 1 昼夜放置した。その後、両者を 60 分混合攪拌し、ブローオフトライボ測定装置 (東芝ケミカル社製: T B 200) にて摩擦帯電量を測定した。

【0233】

前記のようにして、得られた帯電量の絶対値は $24 \mu\text{C} / \text{g}$ であった。

【0234】

[実施例 B 2]

実施例 B 1 において、樹脂分散液を (1) から樹脂分散液 (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 B 1 と同様にしてトナー粒子を得た。

このトナー粒子の累積体積平均粒径 D_{50} は $4.67 \mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $G S D v$ が 1.19 、であった。形状係数 $S F 1$ は 1.22 とやや球状となった。

またこのトナー粒子を用いて実施例 B 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 B 1 と同様にして、定着評価、機械的強度指数、帯電測定を行った結果、耐摺擦性評価による最低定着温度は、 100 であり、
画像光沢度測定による最低定着温度は、 100 と良好であった。

また、ホットオフセットの発生温度は 220 と良好で、画像品質も、全くむらやかぶりがなく良好であった。

40

また本実施例のトナーにおける機械的強度指数は 0.14 と良好であった。

また、得られた帯電量の絶対値は $28 \mu\text{C} / \text{g}$ であった。

【0235】

[実施例 B 3]

実施例 B 1 において、樹脂分散液を (1) から樹脂分散液 (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、ポリ塩化アルミニウム量を 0.12 重量部とした以外は、実施例 B 1 と同様にしてトナー粒子を得た。

このトナー粒子の累積体積平均粒径 D_{50} は $4.15 \mu\text{m}$ 、体積平均粒度分布指標 $G S D v$ が 1.22 、形状係数 $S F 1$ は 1.17 で球状であった。

50

またこのトナー粒子を用いて実施例 B 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 B 1 と同様にして、定着評価、機械的強度指数、帯電測定を行った結果、耐摺擦性評価による最低定着温度は、110 であり、画像光沢度測定による最低定着温度は、110 と良好であった。

また、ホットオフセットの発生温度は220 と良好で、画像品質も、全くむらやかぶりがなく良好であった。

また本実施例のトナーにおける機械的強度指数は0.10と良好であった。

また、得られた帯電量の絶対値は29 $\mu\text{C} / \text{g}$ であった。

【0236】

〔実施例 B 4〕

実施例 B 1 において、樹脂分散液を(1)から樹脂分散液(4)に変更し着色剤粒子分散液(1)から着色剤粒子分散液(3)に変更にした以外は、実施例 B 1 と同様にしてトナー粒子を得た。

このトナー粒子の累積体積平均粒径 D_{50} は4.19 μm 、体積平均粒度分布指標 GSD_v が1.22、形状係数 $SF1$ は134のポテト形状であった。

またこのトナー粒子を用いて実施例 B 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 B 1 と同様にして、定着評価、機械的強度指数、帯電測定を行った結果、耐摺擦性評価による最低定着温度は、110 であり、画像光沢度測定による最低定着温度は、110 と良好であった。

また、ホットオフセットの発生温度は220 と良好で、画像品質も、全くむらやかぶりなく良好であった。

また本実施例のトナーにおける機械的強度指数は0.07と良好であった。

また、得られた帯電量の絶対値は30 $\mu\text{C} / \text{g}$ であった。

【0237】

〔実施例 B 5〕

実施例 B 1 において、樹脂分散液を(1)から樹脂分散液(2)に変更し、着色剤粒子分散液(1)から着色剤粒子分散液(4)に変更し、95 加熱時の PH を5.0に維持した以外は、実施例 B 1 と同様にしてトナー粒子を得た。

このトナー粒子の累積体積平均粒径 D_{50} は4.51 μm 、体積平均粒度分布指標 GSD_v が1.19、であった。形状係数 $SF1$ は122とやや球状となった。

またこのトナー粒子を用いて実施例 B 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 B 1 と同様にして、定着評価、機械的強度指数、帯電測定を行った結果、耐摺擦性評価による最低定着温度は、110 であり、画像光沢度測定による最低定着温度は、110 と良好であった。

また、ホットオフセットの発生温度は220 と良好で、画像品質も、全くむらやかぶりなく良好であった。

また本実施例のトナーにおける機械的強度指数は0.06と良好であった。

また、得られた帯電量の絶対値は29 $\mu\text{C} / \text{g}$ であった。

【0238】

〔比較例 B 1〕

(トナー粒子の調製)

実施例 B 1 において、樹脂分散液を(1)から樹脂分散液(6)に変更し、95 加熱時の PH を5.0に維持した以外は、実施例 B 1 と同様にしてトナー粒子を得た。

このトナー粒子の累積体積平均粒径 D_{50} は4.22 μm 、体積平均粒度分布指標 GSD_v が1.19、であった。形状係数 $SF1$ は135とポテト形状となった。

またこのトナー粒子を用いて実施例 B 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 B 1 と同様にして、定着評価、機械的強度指数、帯電測定を行った結果、耐摺擦性評価による最低定着温度は、125 となり、画像光沢度測定による最低定着温度は、130 であることが確認された。

また、ホットオフセットの発生温度は180 と低下し、画像品質も、全くむらやかぶ

10

20

30

40

50

りがなく良好であった。

また本比較例のトナーにおける機械的強度指数は0.09と良好であった。

また、得られた帯電量の絶対値は $34 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。

【0239】

〔比較例B2〕

実施例B1において、樹脂分散液を(1)から樹脂分散液(7)に変更し、95 加熱時のPHを5.0に維持した以外は、実施例B1と同様にしてトナー粒子を得た。

このトナー粒子の累積体積平均粒径 D_{50} は $4.61 \mu\text{m}$ で、体積平均粒度分布指標 GSD_v が1.25とややブロードになった。形状係数 $SF1$ は135とポテト形状となった。

またこのトナー粒子を用いて実施例B1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B1と同様にして、定着評価、機械的強度指数、帯電測定を行った結果、

耐摺擦性評価による最低定着温度は、100 となり、

画像光沢度測定による最低定着温度は、100 であることが確認された。

また、ホットオフセットの発生温度は220 と良好であったが、画像品質は、むらやかぶりが見られた。

また本比較例のトナーにおける機械的強度指数は0.83であった。

また得られたトナーの帯電量の絶対値は $14 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。

【0240】

〔実施例B6〕

実施例B1において、樹脂分散液を(1)から樹脂分散液(8)に変更し、95 加熱時のPHを5.0に維持した以外は、実施例B1と同様にしてトナー粒子を得た。

このトナー粒子の累積体積平均粒径 D_{50} は $4.18 \mu\text{m}$ で、体積平均粒度分布指標 GSD_v が1.25とややブロードになった。形状係数 $SF1$ は134とポテト形状となった。

またこのトナー粒子を用いて実施例B1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B1と同様にして、定着評価、機械的強度指数、帯電測定を行った結果、

耐摺擦性評価による最低定着温度は、120 となり、

画像光沢度測定による最低定着温度は、120 であることが確認された。

また、ホットオフセットの発生温度は200 とやや低くなり、また画像品質も、僅かにむらやかぶりが見られた。

また本実施例のトナーにおける機械的強度指数は0.20であった。

また得られたトナーの帯電量の絶対値は $29 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。

【0241】

以上、実施例B1～B6、比較例B1～B2の結果を表3に示す。

【0242】

10

20

30

【表 3】

	実施例 B1	実施例 B2	実施例 B3	実施例 B4	実施例 B5	比較例 B1	比較例 B2	実施例 B6
概要 (PES:Vinyl)	90:10	97:3	80:20	80:20	90:10	70:30	100:0	90:10
親水性ビニルモノマー比率 (Vs 全モノマー部)(%)	1.0%	1.0%	1.0%	10%	1.0%	1.0%	0	0.8%
樹脂分散液	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
ポリエチレンアルコールモノマー重量部	ND:18.45	ND:19.89	ND:16.4	ND:16.4	HD:16.60	EG:10.43	ND:20.5	PG:16.45
ホリエチレン酸モノマー重量部	DDA:26.55	DDA:28.61	DDA:23.6	DDA:23.6	SA:28.40	アジピン酸:24.57	DDA:29.5	ケルタル酸:28.55
疎水性ビニルモノマー-1重量部	St:3.44	St:0.765	St:7.27	St:3.82	St:3.44	St:11.09	0	St:3.71
疎水性ビニルモノマー-2重量部	nBA:1.06	nBA:0.235	nBA:2.23	nBA:1.18	nBA:1.06	nBA:3.41	0	nBA:1.14
親水性ビニルモノマー重量部	AA:0.5	メタクリル酸 :0.5	マレイン酸 :0.5	AA:5	AA:0.5	AA:0.5	0	AA:0.15
樹脂分散液特性								
ハイドロフォブ重量部	SMA:1.66	SMA:1.66	SMA:1.66	SMA:1.66	SMA:1.66	SMA:1.66	0	SMA:1.66
連鎖移動剤重量部	DDT:0.07	DDT:0.07	DDT:0.07	DDT:0.07	DDT:0.07	DDT:0.07	0	DDT:0.07
樹脂分散液のメッシュ径(nm)	○:220	○:400	○:200	○:210	○:220	○:220	○:1060	○:390
粗粒子合計比率(%)	○:0.01%	○:0.01%	○:0.01%	○:0.01%	○:0.01%	○:0.01%	x:44.2	x:11.2
SD 値(体積平均粒子径/数平均粒子径)	1.18	1.2	1.18	1.18	1.18	1.2	1.41	1.31
保管安定性(保管 1 日目):凝集有無	○:230	○:390	○:220	○:230	○:260	○:210	x:15000	○:410
保管安定性(保管 14 日目):凝集・沈殿有無	○:250	○:420	○:260	○:270	○:260	○:240	x:56000	x:15000
結晶融点(°C)	69.2	70.3	67.2	67.6	69.6	62.1	71	69.9
樹脂分散液重量部	①:288	②:288	③:288	④:288	⑤:288	⑥:288	⑦:288	⑧:288
着色剤分散液重量部	①:40	①:40	②:40	③:40	④:40	①:40	①:40	①:40
離型剤分散液重量部	40	40	40	40	40	40	40	40
トナー特性								
トナー粒径	4.45	4.67	4.15	4.19	4.51	4.22	4.61	4.18
粒度分布 GSDv	1.2	1.19	1.22	1.22	1.19	1.19	x:1.25	x:1.25
トナー形状係数	131	122	117	134	122	135	135	134
最低定着温度°C(布擦り法)	○:105	○:100	○:110	○:110	○:110	x:125	○:100	x:120
Gloss ≥40 MFT	○:105	○:100	○:110	○:110	○:110	x:130	○:100	x:120
ホットセット発生温度 °C	○:220	○:220	○:220	○:220	○:220	x:180	○:220	△:200
機械的強度	○:0.16	○:0.14	○:0.10	○:0.07	○:0.06	○:0.09	x:0.83	○:0.20
摩擦帯電量(μC/g)(絶対値)	○:24	○:28	○:29	○:30	○:29	○:34	x:14	○:29
画像品質	○	○	○	○	○	○	x	○

10

20

30

40

【0243】

なお、表中で樹脂の名称と共に、モノマーの疎水性パラメータ Log(P)を示す。

50

1, 9 - ノナンジオール (ND) : $\text{Log}(P) = 1.86$
 1, 6 - ヘキサジオール (HD) : $\text{Log}(P) = 1.56$
 エチレングリコール (EG) : $\text{Log}(P) = -0.79$
 プロピレングリコール (PG) : $\text{Log}(P) = -0.47$
 1, 10 デカメチレンジカルボン酸 (DDA) : $\text{Log}(P) = 2.7$
 セバシン酸 (SA) : $\text{Log}(P) = 1.87$
 アジピン酸 : $\text{Log}(P) = 0.2$
 グルタル酸 : $\text{Log}(P) = -0.22$
 スチレン (St) : $\text{Log}(P) = 2.67$
 n - ブチルアクリレート (nBA) : $\text{Log}(P) = 1.88$
 アクリル酸 (AA) : $\text{Log}(P) = 0.38$
 メタクリル酸 : $\text{Log}(P) = 0.73$
 マレイン酸 : $\text{Log}(P) = -0.36$
 ドデカンチオール (DDT) $\text{Log}(P) = 5.14$

10

【0244】

表3の結果から、比較例B1で示すような従来のポリエステル(重縮合性樹脂)の単量体のみから構成される樹脂分散液の粒度は、径が粗大になりやすく、粒度分布はブロードで、該樹脂分散液を用いて高品質のトナーを作製することは困難であることがわかる。結晶性のポリエステル(重縮合性樹脂)が持つ低温定着性を十分に発揮させられていなかったこともわかる。

20

【0245】

また、各実施例B1~B5では、疎水性及び親水性のラジカル重合性モノマーを制御しているため、疎水性及び親水性のラジカル重合性モノマーが少なすぎたり、多すぎたりする実施例B6や比較例B1に比べ、シャープな粒度分布・適性な粒径・長期の保管安定性を有するポリエステル粒子の分散液(樹脂分散液)が得られることがわかる。

【0246】

このような樹脂分散液樹脂を用いることで、機械的強度に優れ、定着温度が低く、耐オフセット性が良好で、かつ低温定着においても高い光沢度を有する画像を得ることができ、定着温度領域の広く、十分な帯電量を得られる静電用トナーとなることもわかる。

フロントページの続き

- (72)発明者 山本 保夫
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 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
- (72)発明者 目羅 史明
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 松岡 弘高
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 佐々木 有希
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

Fターム(参考) 2H005 AA01 CA03 CA08

4J011 KA04 KB02 KB26 KB29 PA88 PB06 PC02 PC06 PC13

4J029 AD01 AD02 AD06 AD07 AD10 AE18 BA02 BA03 BB11A BD07A

CA02 CA06 CB06A GA14 GA42 JC361 JC751 JE092 JF261 JF371

KD02 KD17 KE10