

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7129037号

(P7129037)

(45)発行日 令和4年9月1日(2022.9.1)

(24)登録日 令和4年8月24日(2022.8.24)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 8 1

G 0 3 G 9/087(2006.01)

G 0 3 G 9/087 3 3 1

G 0 3 G 9/087 3 2 5

請求項の数 7 (全31頁)

(21)出願番号	特願2018-124969(P2018-124969)	(73)特許権者	000000918
(22)出願日	平成30年6月29日(2018.6.29)		花王株式会社
(65)公開番号	特開2020-3717(P2020-3717A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番
(43)公開日	令和2年1月9日(2020.1.9)		10号
審査請求日	令和3年5月24日(2021.5.24)	(74)代理人	110002620弁理士法人大谷特許事務所
		(74)代理人	100118131
			弁理士 佐々木 渉
		(74)代理人	100149250
			弁理士 山下 耕一郎
		(72)発明者	水畑 浩司
			和歌山県和歌山市湊1334番地 花王
			株式会社研究所内
		(72)発明者	清水 章貴
			和歌山県和歌山市湊1334番地 花王
			株式会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

非晶性複合樹脂A及び結晶性ポリエステル樹脂Cを同一又は異なる樹脂粒子中に含む樹脂粒子Xと、オキサゾリン基含有重合体とを混合し、前記結晶性ポリエステル樹脂Cの融点以上の温度で加熱し、架橋樹脂粒子XCを得る工程、

前記架橋樹脂粒子XCを水系媒体中で凝集させて凝集粒子を得る工程、及び、

得られた前記凝集粒子を、前記結晶性ポリエステル樹脂Cの融点よりも10 低い温度以上の温度で融着させる工程を含み、

前記非晶性複合樹脂Aが、アルコール成分及びカルボン酸成分の重縮合物であるポリエステル樹脂セグメントと、スチレン系化合物を含む原料モノマーの付加重合物であるビニル系樹脂セグメントとを含み、

前記オキサゾリン基含有重合体の添加量が、前記非晶性複合樹脂A及び前記結晶性ポリエステル樹脂C中の酸基のモル数に対する前記オキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基のモル数(0x z当量)として、0.02当量以上である、静電荷像現像用トナーの製造方法。

## 【請求項2】

前記凝集粒子を得る工程において、前記架橋樹脂粒子XCを水系媒体中で凝集させた後に、更に、非晶性ポリエステル系樹脂Bを含む樹脂粒子Yを凝集粒子に付着させて凝集粒子を得る、請求項1に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

## 【請求項3】

10

20

前記融着させる工程において、前記結晶性ポリエステル樹脂 C の融点よりも 10 低い温度以上の温度で、1.5 時間以上 6 時間以下保持する、請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 4】

前記樹脂粒子 X 中の前記結晶性ポリエステル樹脂 C と前記非晶性複合樹脂 A との質量比〔結晶性ポリエステル樹脂 C / 非晶性複合樹脂 A〕が、15 / 85 以上 60 / 40 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 5】

前記オキサゾリン基含有重合体の添加量が、前記非晶性複合樹脂 A 及び前記結晶性ポリエステル樹脂 C 中の酸基のモル数に対する前記オキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基のモル数 (O x z 当量) として、0.02 当量以上 0.55 当量以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

10

【請求項 6】

前記オキサゾリン基含有重合体の添加量が、前記非晶性複合樹脂 A 及び前記結晶性ポリエステル樹脂 C の合計量 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 2.5 質量部以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 7】

前記結晶性ポリエステル樹脂 C が、 $\alpha$  - 脂肪族ジオールを含むアルコール成分と、脂肪族ジカルボン酸を含むカルボン酸成分との重縮合物である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

電子写真の分野においては、電子写真システムの発展に伴い、高画質化及び高速化に対応した電子写真用トナーの開発が求められている。高画質化に対応して、粒径分布が狭く、小粒径であり、高速化に対応できる定着性のトナーを得る方法として、微細な樹脂粒子等を水系媒体中で凝集、融着させてトナーを得る、凝集融着法（乳化凝集法、凝集合一法）による、所謂ケミカルトナーの製造が行われている。

30

【0003】

特許文献 1 には、ポリエステル樹脂及びスチレン - アクリル変性ポリエステル樹脂を含有する静電荷像現像用トナーであって、スチレン - アクリル変性ポリエステル樹脂中に存在するカルボキシル基が、オキサゾリン基、グリシジル基、アジリジン基及びカルボジイミド基からなる群より選択される少なくとも 1 種の置換基を有する化合物で変性されることを特徴とする静電荷像現像用トナーが記載されており、定着分離性や低温定着性に優れたトナーが記載されている。

【0004】

40

特許文献 2 には、少なくとも酸基を有するポリエステル (a) を含有する樹脂を乳化し、樹脂粒子 (A) を得る工程 (1)、前記樹脂粒子 (A) を水系媒体中で凝集させて、凝集粒子 (I) を得る工程 (2)、少なくとも酸基を有し、ガラス転移温度が 55 以上である非晶質ポリエステル (c) を含有する樹脂粒子 (C) を、前記凝集粒子 (I) の表面に凝集させて、凝集粒子 (II) を得る工程 (3)、及び、前記凝集粒子 (II) を、前記非晶質ポリエステル (c) のガラス転移温度 - 5 からガラス転移温度 + 10 の範囲に保持して、前記凝集粒子 (II) を融着し、コアシェル粒子を得る工程 (4)、を有する電子写真用コアシェルトナーの製造方法であって、前記工程 (3) の前に、少なくとも 2 つのオキサゾリン基を含有する高分子化合物を、ポリエステル (a) 中の酸基のモル数に対する前記高分子化合物のオキサゾリン基のモル数が 0.02 当量以上 0.45 当量以下とな

50

る範囲で添加する工程を有し、前記ポリエステル（a）と前記非晶質ポリエステル（c）とのFedor's法による溶解度パラメータ（SP値）の差が0.6以上1.8未満である、電子写真用トナーの製造方法が記載されている。当該方法によれば、耐熱保存性に優れ、連続印刷後も高い帯電量を保持する電子写真用トナーを製造することができると記載されている。

【0005】

特許文献3には、水系媒体中で酸基を有するポリエステルを含有する樹脂を中和して、樹脂粒子分散液を得る工程（A）、及び工程（A）で得られた樹脂粒子分散液と、オキサゾリン基を有する重合体とを60～100の温度で混合する工程（B）、を有する方法により得られる、体積中位粒径(D50)が0.05～0.7μmである架橋樹脂粒子の分散液及び当該架橋樹脂粒子の分散液中の架橋樹脂粒子を凝集及び合一して得られる電子写真用トナーが記載されている。当該トナーは、低温定着性、耐ホットオフセット性及び画像特性のいずれにも優れると記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開2013-160807号公報

特開2015-125406号公報

特開2009-79207号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1～3のトナーに対し、更に、最近では電子写真システムにおける高速化が顕著であり、そのためトナーには更なる低温定着性の向上が求められている。例えば、トナーバインダーとして低温定着に優れたポリエステルを用い、更に低温にて溶融可能な結晶性ポリエステル樹脂を配合する方法が挙げられる。

しかしながら結晶性ポリエステル樹脂は、表面近傍に存在すると、トナーの帯電性に悪影響を与えるためトナー粒子の内部に存在させることが求められる。

このように結晶性ポリエステル樹脂をトナー粒子の内部に存在させた場合であっても、トナーの輸送時やプリンタや複写機内部においてトナー温度が上昇したあとでは、トナー内部の結晶性ポリエステル樹脂がトナー粒子の表面近傍へ移動し帯電性を著しく低下させる現象が発見された。

本発明は、低温定着性に優れ、且つ、帯電性能維持率に優れる静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者はこのような課題を解決するため、凝集前の樹脂粒子Xをオキサゾリン基含有重合体と混合及び加熱し、更に凝集後の融着温度を所定範囲とすることで、低温定着性に優れ、且つ、帯電性能維持率に優れる静電荷像現像用トナーが得られることを見出した。

本発明は、複合樹脂A及び結晶性ポリエステル樹脂Cを同一又は異なる樹脂粒子中に含む樹脂粒子Xと、オキサゾリン基含有重合体とを混合し、結晶性ポリエステル樹脂Cの融点以上の温度で加熱し、架橋樹脂粒子XCを得る工程、

前記架橋樹脂粒子XCを水系媒体中で凝集させて凝集粒子を得る工程、及び、

得られた前記凝集粒子を、前記結晶性ポリエステル樹脂Cの融点よりも10低い温度以上の温度で融着させる工程を含み、

前記複合樹脂Aが、アルコール成分及びカルボン酸成分の重縮合物であるポリエステル樹脂セグメントと、スチレン系化合物を含む原料モノマーの付加重合物であるビニル系樹脂セグメントとを含み、

前記オキサゾリン基含有重合体の添加量が、前記複合樹脂A及び前記結晶性ポリエステル樹脂C中の酸基のモル数に対する前記オキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基のモ

10

20

30

40

50

ル数（ $O \times z$  当量）として、 $0.02$  当量以上である、静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、低温定着性に優れ、且つ、帯電性能維持率に優れる静電荷像現像用トナーの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

〔静電荷像現像用トナーの製造方法〕

本発明の静電荷像現像用トナー（以下、単に「トナー」ともいう）の製造方法は、  
複合樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 C を同一又は異なる樹脂粒子中に含む樹脂粒子 X と、オキサゾリン基含有重合体とを混合し、結晶性ポリエステル樹脂 C の融点以上の温度で加熱し、架橋樹脂粒子 X C を得る工程、  
架橋樹脂粒子 X C を水系媒体中で凝集させて凝集粒子を得る工程、及び、  
得られた凝集粒子を、結晶性ポリエステル樹脂 C の融点よりも  $10$  低い温度以上の温度で融着させる工程を含む。

そして、複合樹脂 A は、アルコール成分及びカルボン酸成分の重縮合物であるポリエステル樹脂セグメントと、スチレン系化合物を含む原料モノマーの付加重合物であるビニル系樹脂セグメントとを含む。

更に、オキサゾリン基含有重合体の添加量が、複合樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 C 中の酸基のモル数に対するオキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基のモル数（ $O \times z$  当量）として、 $0.02$  当量以上である。

以上の方法により、低温定着性に優れ、且つ、帯電性能維持率に優れるトナーが得られる。

【0011】

その理由は定かではないが、次のように考えられる。

トナー粒子の内部に結晶性ポリエステル樹脂を含有するトナーは低温定着性に優れる。しかしながら、トナーの温度が上昇しトナーを構成する樹脂が軟化する傾向にある状態では、樹脂分子同士に凝集する力が働いた結果、結晶性ポリエステル樹脂は内部から外方向へ押し出す方向で力が働き、結晶性ポリエステル樹脂が、トナー粒子表面又は表面近傍に移動してしまい、トナーの帯電性が低下してしまう。

これに対して、トナー粒子の内部にオキサゾリン基含有重合体を添加し、架橋構造を形成することで、結晶性ポリエステル樹脂の移動を阻害することが可能となり、結果的にトナーの帯電性悪化の抑制につながると考えられる。

更に融着工程において、所定条件で加熱して更に架橋構造を形成することで、より強固に結晶性ポリエステル樹脂の移動を阻害し、帯電性能維持率を向上させられるものと考えられる。

【0012】

本明細書における各種用語の定義等を以下に示す。

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

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

「体積中位粒径  $D_{50}$ 」とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して  $50\%$  になる粒径である。

10

20

30

40

50

粒径分布の変動係数（以下、単に「C V 値」ともいう）は、下記式で表される値である。下記式における体積平均粒径とは、体積基準で測定された粒径に、その粒径値を持つ粒子の割合を掛け、それにより得られた値を粒子数で除して得られる粒径である。

$$C V 値(\%) = [ \text{粒径分布の標準偏差}(\mu m) / \text{体積平均粒径}(\mu m) ] \times 100$$

【0013】

本発明の一実施態様に係るトナーの製造方法は、例えば

複合樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 C を同一又は異なる樹脂粒子中に含む樹脂粒子 X と、オキサゾリン基含有重合体とを混合し、前記結晶性ポリエステル樹脂 C の融点以上の温度で加熱し、架橋樹脂粒子 X C を得る工程（以下、「工程（1）」ともいう）、

前記架橋樹脂粒子 X C を水系媒体中で凝集させて凝集粒子 1 を得る工程（以下、「工程（2）」ともいう）、

非晶性ポリエステル系樹脂 B を含む樹脂粒子 Y を凝集粒子 1 に付着させて凝集粒子 2 を得る工程（以下、「工程（3）」ともいう）、及び、

得られた凝集粒子 2 を、結晶性ポリエステル樹脂 C の融点よりも 10 低い温度以上の温度で融着させる工程（以下、「工程（4）」ともいう）を含む。

以下、当該実施態様を例にとり、本発明について説明する。

【0014】

<工程（1）>

樹脂粒子 X は、優れた低温定着性を得るため、複合樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 C を同一又は異なる樹脂粒子中に含み、低温定着性及び帯電性能維持率をより向上させる観点から、好ましくは、複合樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 C を同一樹脂粒子中に含む。

【0015】

複合樹脂 A

複合樹脂 A は、低温定着性に優れ、且つ、帯電性能維持率に優れるトナーを得る観点から、アルコール成分及びカルボン酸成分の重縮合物であるポリエステル樹脂セグメントと、スチレン系化合物を含む原料モノマーの付加重合物であるビニル系樹脂セグメントとを含む。

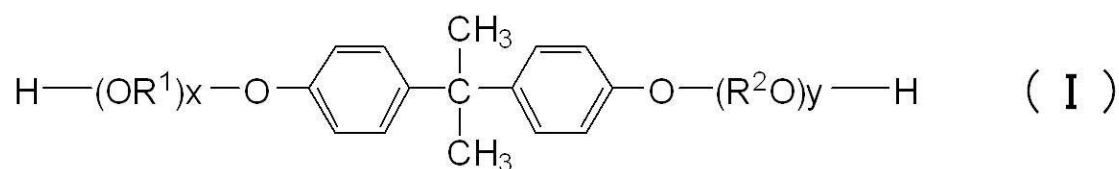
複合樹脂 A は、好ましくは非晶性複合樹脂 A である。

【0016】

アルコール成分としては、例えば、芳香族ジオール、直鎖又は分岐の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、3 価以上の多価アルコールが挙げられる。これらの中でも、芳香族ジオールが好ましい。

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

【化 1】



（式中、 $OR^1$  及び  $R^2O$  はオキシアルキレン基であり、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立にエチレン基又はプロピレン基であり、 $x$  及び  $y$  はアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示し、それぞれ正の数であり、 $x$  と  $y$  の和の値は、1 以上、好ましくは 1.5 以上であり、16 以下、好ましくは 8 以下、より好ましくは 4 以下である）で表されるビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物である。

ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、ビスフェノール A〔2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン〕のプロピレンオキサイド付加物、ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物が挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上

を用いてもよい。これらの中でも、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物が好ましい。

ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の含有量は、アルコール成分中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、更に好ましくは100モル%である。

#### 【0017】

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

10

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

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

これらのアルコール成分は、1種又は2種以上を用いてもよい。

#### 【0018】

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

20

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

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

芳香族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは20モル%以上、より好ましくは30モル%以上、更に好ましくは40モル%以上、更に好ましくは50モル%以上であり、そして、好ましくは90モル%以下、より好ましくは85モル%以下、更に好ましくは80モル%以下である。

30

#### 【0019】

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

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

40

直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは1モル%以上、より好ましくは3モル%以上、更に好ましくは5モル%以上であり、そして、好ましくは80モル%以下、より好ましくは50モル%以下、更に好ましくは30モル%以下である。

#### 【0020】

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

3価以上の多価カルボン酸を含む場合、3価以上の多価カルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは3モル%以上、より好ましくは5モル%以上、更に好ましくは8モル%以上であり、そして、好ましくは30モル%以下、より好ましくは25モル%以下、更

50

に好ましくは 20 モル % 以下である。

これらのカルボン酸成分は、1 種又は 2 種以上を用いてもよい。

#### 【0021】

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

#### 【0022】

付加重合樹脂セグメントは、例えば、スチレン系化合物を含む原料モノマーの付加重合物である。

スチレン系化合物としては、例えば、無置換又は置換スチレンが挙げられる。スチレンに置換される置換基としては、例えば、炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数 1 以上 5 以下のアルコキシ基、スルホン酸基又はその塩が挙げられる。

スチレン系化合物としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、*tert*-メチルスチレン、*tert*-ブチルスチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、スチレンスルホン酸又はその塩が挙げられる。これらの中でも、スチレンが好ましい。

付加重合樹脂セグメントの原料モノマー中、スチレン系化合物の含有量は、好ましくは 50 質量 % 以上、より好ましくは 65 質量 % 以上、更に好ましくは 75 質量 % 以上であり、そして、100 質量 % 以下であり、好ましくは 95 質量 % 以下、より好ましくは 90 質量 % 以下、更に好ましくは 85 質量 % 以下である。

#### 【0023】

スチレン系化合物以外の原料モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸エステル；エチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ビニリデンクロリド等のハロゲン化ビニリデン；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物が挙げられる。これらの中でも、(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、(メタ)アクリル酸アルキルがより好ましい。

(メタ)アクリル酸アルキルにおけるアルキル基の炭素数は、好ましくは 1 以上、より好ましくは 6 以上、更に好ましくは 10 以上であり、そして、好ましくは 24 以下、より好ましくは 22 以下、更に好ましくは 20 以下である。

(メタ)アクリル酸アルキルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸(イソ)プロピル、(メタ)アクリル酸(イソ又はターシャリー)ブチル、(メタ)アクリル酸(イソ)アミル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸(イソ)オクチル、(メタ)アクリル酸(イソ)デシル、(メタ)アクリル酸(イソ)ドデシル、(メタ)アクリル酸(イソ)パルミチル、(メタ)アクリル酸(イソ)ステアシル、(メタ)アクリル酸(イソ)ペヘニル等が挙げられ、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル又は(メタ)アクリル酸ステアシルが好ましく、(メタ)アクリル酸ステアシルがより好ましい。

なお、「(イソ又はターシャリー)」及び「(イソ)」は、これらの接頭辞が存在する場合としない場合の双方を意味し、これらの接頭辞が存在しない場合には、ノルマルを示す。また、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸又はメタアクリル酸を示す。

#### 【0024】

付加重合樹脂セグメントの原料モノマー中、(メタ)アクリル酸エステルの含有量は、好ましくは 5 質量 % 以上、より好ましくは 10 質量 % 以上、更に好ましくは 15 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 50 質量 % 以下、より好ましくは 35 質量 % 以下、更に好ましくは 25 質量 % 以下である。

#### 【0025】

付加重合樹脂セグメントの原料モノマー中における、スチレン系化合物と(メタ)アク

10

20

30

40

50

リル酸エステルとの総量は、好ましくは 80 質量%以上、より好ましくは 90 質量%以上、更に好ましくは 95 質量%以上、更に好ましくは 100 質量%である。

【0026】

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

「両反応性モノマー由来の構成単位」とは、両反応性モノマーの官能基、付加重合性基が反応した単位を意味する。

付加重合性基としては、例えば、炭素 - 炭素不飽和結合が挙げられる。

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

10

カルボキシ基を有する付加重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸が挙げられる。これらの中でも、重縮合反応と付加重合反応の双方の反応性の観点から、アクリル酸、メタクリル酸が好ましく、アクリル酸がより好ましい。

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

20

【0027】

複合樹脂A中のポリエステル樹脂セグメントの含有量は、好ましくは35質量%以上、より好ましくは45質量%以上、更に好ましくは50質量%以上であり、そして、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは75質量%以下である。

【0028】

複合樹脂A中の付加重合樹脂セグメントの含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは25質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である。

30

【0029】

複合樹脂A中の両反応性モノマー由来の構成単位の量は、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは0.8質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。

【0030】

複合樹脂A中の、ポリエステル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントと両反応性モノマー由来の構成単位の総量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上であり、そして、100質量%以下、そして、更に好ましくは100質量%である。

40

【0031】

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

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

工程Aにおいて、カルボン酸成分の一部を重縮合反応に供し、次いで工程Bを実施した後、カルボン酸成分の残部を重合系に添加し、工程Aの重縮合反応及び必要に応じて両反応性モノマーとの反応を更に進める方法が好ましい。

【0032】

50



工程 A では、必要に応じて、ジ（ 2 - エチルヘキサン酸 ） 錫（ II ） 、 酸化ジブチル錫、チタジイソプロピレートビストリエタノールアミネート等のエステル化触媒をアルコール成分とカルボン酸成分との総量 1 0 0 質量部に対し 0 . 0 1 質量部以上 5 質量部以下；没食子酸（ 3 , 4 , 5 - トリヒドロキシ安息香酸と同じ。 ） 等のエステル化助触媒をアルコール成分とカルボン酸成分との総量 1 0 0 質量部に対し 0 . 0 0 1 質量部以上 0 . 5 質量部以下用いて重縮合してもよい。

また、重縮合にフマル酸等の不飽和結合を有するモノマーを使用する際には、必要に応じてアルコール成分とカルボン酸成分との総量 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 0 0 1 質量部以上 0 . 5 質量部以下のラジカル重合禁止剤を用いてもよい。ラジカル重合禁止剤としては、例えば、4 - t e r t - ブチルカテコールが挙げられる。

重縮合反応の温度は、好ましくは 1 2 0 以上、より好ましくは 1 6 0 以上、更に好ましくは 1 8 0 以上であり、そして、好ましくは 2 5 0 以下、より好ましくは 2 4 0 以下である。なお、重縮合は、不活性ガス雰囲気中に行ってもよい。

#### 【 0 0 3 3 】

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

ラジカル重合開始剤の使用量は、付加重合樹脂セグメントの原料モノマー 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上 2 0 質量部以下である。

付加重合の温度は、好ましくは 1 1 0 以上、より好ましくは 1 3 0 以上であり、そして、好ましくは 2 3 0 以下、より好ましくは 2 2 0 以下、更に好ましくは 2 1 0 以下である。

#### 【 0 0 3 4 】

（ 複合樹脂 A の物性 ）

複合樹脂 A の軟化点は、帯電性能維持率をより向上させる観点から、好ましくは 7 0 以上、より好ましくは 9 0 以上、更に好ましくは 1 0 0 以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは 1 5 0 以下、より好ましくは 1 4 0 以下、更に好ましくは 1 2 5 以下である。

複合樹脂 A のガラス転移温度は、帯電性能維持率をより向上させる観点から、好ましくは 3 0 以上、より好ましくは 3 5 以上、更に好ましくは 4 0 以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは 8 0 以下、より好ましくは 7 0 以下、更に好ましくは 6 0 以下である。

#### 【 0 0 3 5 】

複合樹脂 A の酸価は、好ましくは 5 m g K O H / g 以上、より好ましくは 1 0 m g K O H / g 以上、更に好ましくは 1 5 m g K O H / g 以上であり、そして、好ましくは 4 0 m g K O H / g 以下、より好ましくは 3 5 m g K O H / g 以下、更に好ましくは 3 0 m g K O H / g 以下である。

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

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

#### 【 0 0 3 6 】

複合樹脂 A の含有量は、樹脂粒子 X の樹脂成分の合計量に対して、好ましくは 4 0 質量 % 以上、より好ましくは 5 0 質量 % 以上、更に好ましくは 6 0 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 9 5 質量 % 以下、より好ましくは 9 0 質量 % 以下、更に好ましくは 8 5 質量 % 以下、更に好ましくは 8 0 質量 % 以下、更に好ましくは 7 5 質量 % 以下である。

#### 【 0 0 3 7 】

結晶性ポリエステル樹脂 C

結晶性ポリエステル樹脂 C は、アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物である。

アルコール成分としては、 $\alpha$ 、 $\omega$  - 脂肪族ジオールが好ましい。

$\alpha$ 、 $\omega$  - 脂肪族ジオールの炭素数は、好ましくは 2 以上、より好ましくは 4 以上、更に好ましくは 6 以上であり、そして、好ましくは 16 以下、より好ましくは 14 以下、更に好ましくは 12 以下である。

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

10

#### 【0038】

$\alpha$ 、 $\omega$  - 脂肪族ジオールの量は、アルコール成分中、好ましくは 80 モル%以上、より好ましくは 85 モル%以上、更に好ましくは 90 モル%以上、更に好ましくは 95 モル%以上であり、そして 100 モル%以下であり、更に好ましくは 100 モル%である。

#### 【0039】

アルコール成分は、 $\alpha$ 、 $\omega$  - 脂肪族ジオールとは異なる他のアルコール成分を含有してもよい。他のアルコール成分としては、例えば、1,2 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール等の  $\alpha$ 、 $\omega$  - 脂肪族ジオール以外の脂肪族ジオール；ビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物等の芳香族ジオール；グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等の 3 価以上のアルコールが挙げられる。これらのアルコール成分は、1 種又は 2 種以上を用いてもよい。

20

#### 【0040】

カルボン酸成分としては、脂肪族ジカルボン酸が好ましく、直鎖脂肪族ジカルボン酸がより好ましい。

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

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

30

#### 【0041】

脂肪族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは 80 モル%以上、より好ましくは 85 モル%以上、更に好ましくは 90 モル%以上、更に好ましくは 95 モル%以上であり、そして、100 モル%以下であり、更に好ましくは 100 モル%である。

#### 【0042】

カルボン酸成分は、脂肪族ジカルボン酸とは異なる他のカルボン酸成分を含有してもよい。他のカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；3 価以上の多価カルボン酸が挙げられる。これらのカルボン酸成分は、1 種又は 2 種以上を用いてもよい。

#### 【0043】

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

40

#### 【0044】

結晶性ポリエステル樹脂 C の製造方法は、例えば、前述の複合樹脂 A の工程 A と同様の例が挙げられる。

#### 【0045】

(結晶性ポリエステル樹脂 C の物性)

結晶性ポリエステル樹脂 C の軟化点は、トナーの保存性の観点から、好ましくは 60 以上、より好ましくは 70 以上、更に好ましくは 80 以上であり、そして、低温定着

50

性をより向上させる観点から、好ましくは150以下、より好ましくは120以下、更に好ましくは100以下である。

【0046】

結晶性ポリエステル樹脂Cの融点は、トナーの保存性の観点から、好ましくは50以上、より好ましくは60以上、更に好ましくは70以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは100以下、より好ましくは90以下、更に好ましくは80以下である。

【0047】

結晶性ポリエステル樹脂Cの酸価は、好ましくは5mg KOH/g以上、より好ましくは10mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは35mg KOH/g以下、より好ましくは25mg KOH/g以下、更に好ましくは20mg KOH/g以下である。

10

【0048】

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

【0049】

結晶性ポリエステル樹脂Cの含有量は、樹脂粒子Xの樹脂成分の合計量に対して、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上、更に好ましくは25質量%以上であり、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、更に好ましくは40質量%以下である。

20

【0050】

樹脂粒子X中の結晶性ポリエステル樹脂Cと複合樹脂Aとの質量比〔結晶性ポリエステル樹脂C/複合樹脂A〕は、低温定着性をより向上させる観点、並びに、工程(1)及び工程(4)による効果を高め、より優れた帯電性能維持率を得る観点から、好ましくは5/95以上、より好ましくは10/90以上、更に好ましくは15/85以上、更に好ましくは20/80以上、更に好ましくは25/75以上であり、そして、好ましくは60/40以下、より好ましくは50/50以下、更に好ましくは45/55以下、更に好ましくは40/60以下である。

30

【0051】

複合樹脂Aと結晶性ポリエステル樹脂Cとの合計量は、樹脂粒子Xの樹脂成分の合計量に対して、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上であり、そして、100質量%以下、そして、更に好ましくは100質量%である。

【0052】

樹脂粒子Xの製造方法

樹脂粒子Xの分散液は、複合樹脂Aを水系媒体中に分散させることで得られる。なお、結晶性ポリエステル樹脂Cを同時に分散して、結晶性ポリエステル樹脂Cを含有する樹脂粒子Xとしてもよいし、複合樹脂Aを含有する樹脂粒子Xa及び結晶性ポリエステル樹脂Cを含有する樹脂粒子Xbを使用してよい。樹脂粒子Xa及びXbの分散液も、以下の樹脂粒子の分散液の製造方法と同様の方法で得られる。

40

水系媒体としては、水を主成分とするものが好ましく、樹脂粒子の分散液の分散安定性を向上させる観点、及び環境性の観点から、水系媒体中の水の含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、更に好ましくは98質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、更に好ましくは100質量%である。水としては、脱イオン水又は蒸留水が好ましい。水系媒体に含まれる水以外の成分としては、例えば、炭素数1以上5以下のアルキルアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等の炭素数3以上5以下のジアルキルケトン；テトラヒドロフラン等の

50

環状エーテル等の水に溶解する有機溶媒が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

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

【 0 0 5 4 】

転相乳化に用いる有機溶媒としては、樹脂を溶解すれば特に限定されないが、転相を容易にする観点から、例えば、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶媒；ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸イソプロピル等の酢酸エステル系溶媒が挙げられる。これらの中でも、水性媒体添加後の混合液からの除去が容易である観点から、ケトン系溶媒及び酢酸エステル系溶媒が好ましく、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソプロピルがより好ましい。

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

樹脂粒子 X に含まれる樹脂の酸基に対する中和剤の使用当量（モル％）は、好ましくは 10 モル％以上、より好ましくは 30 モル％以上、更に好ましくは 40 モル％以上であり、そして、好ましくは 90 モル％以下、より好ましくは 70 モル％以下である。

なお、中和剤の使用当量（モル％）は、下記式によって求めることができる。中和剤の使用当量は、100 モル％以下の場合、中和度と同義である。

中和剤の使用当量（モル％）＝ $\left[ \left\{ \text{中和剤の添加質量（g）} / \text{中和剤の当量} \right\} / \left[ \left\{ \text{樹脂粒子 X を構成する樹脂の加重平均酸価（mg KOH / g）} \times \text{樹脂粒子 X を構成する樹脂の質量（g）} \right\} / \left( 56 \times 1000 \right) \right] \right] \times 100$

【 0 0 5 5 】

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

水系媒体を添加する際の有機溶媒溶液温度は、樹脂粒子 X の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは樹脂粒子 X を構成する樹脂のガラス転移温度以上、より好ましくは 50 以上、更に好ましくは 60 以上であり、そして、好ましくは 85 以下、より好ましくは 80 以下である。

複合樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 C の含有量は、前述のとおりである。

【 0 0 5 6 】

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

【 0 0 5 7 】

分散液中の樹脂粒子 X の体積中位粒径（ $D_{50}$ ）は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは 0.05  $\mu\text{m}$  以上、より好ましくは 0.08  $\mu\text{m}$  以上であり、そして、好ましくは 0.8  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは 0.4  $\mu\text{m}$  以下、更に好ましくは 0.3  $\mu\text{m}$  以下である。

分散液中の樹脂粒子 X の CV 値は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは 10％以上、より好ましくは 20％以上であり、そして、好ましくは 40％以下、より好ましくは 35％以下、更に好ましくは 30％以下である。

樹脂粒子の体積中位粒径（ $D_{50}$ ）、CV 値は、後述の実施例に記載の方法で求められる。

【 0 0 5 8 】

なお、複合樹脂 A を含有する樹脂粒子 X a 及び結晶性ポリエステル樹脂 C を含有する樹脂粒子 X b を用いる場合、前述と同様の方法により、樹脂粒子 X a 及び X b を得ることが

できる。

樹脂粒子 X a、樹脂粒子 X b の添加量は、前述の複合樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 C の含有量となる量が好ましい。

#### 【0059】

オキサゾリン基含有重合体

オキサゾリン基含有重合体は、例えば、オキサゾリン基を有する重合性単量体の重合物である。

オキサゾリン基含有重合体は、オキサゾリン基を有する重合性単量体と、オキサゾリン基を有しない重合性単量体との重合物であってもよい。

#### 【0060】

オキサゾリン基を有する重合性単量体としては、例えば、2 - ビニル - 2 - オキサゾリン、2 - ビニル - 4 - メチル - 2 - オキサゾリン、2 - ビニル - 5 - メチル - 2 - オキサゾリン、2 - イソプロペニル - 2 - オキサゾリン、2 - イソプロペニル - 4 - メチル - 2 - オキサゾリン、2 - イソプロペニル - 5 - メチル - 2 - オキサゾリン、2 - イソプロペニル - 5 - エチル - 2 - オキサゾリンが挙げられる。これらの中でも、2 - イソプロペニル - 2 - オキサゾリンが好ましい。

#### 【0061】

オキサゾリン基を有しない重合性単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸又はその塩、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル等のビニルエステル、メチルビニルエーテル等のビニルエーテル、エチレン、プロピレン等の - オレフィン、塩化ビニル等のハロゲン含有、 - 不飽和脂肪族炭化水素、スチレン等の、 - 不飽和芳香族炭化水素が挙げられる。

(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n - ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 t - ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 - 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸とポリエチレングリコールとのモノエステル化物、(メタ)アクリル酸 - 2 - アミノエチル又はその塩、(メタ)アクリル酸のカプロラクトン変性物、(メタ)アクリル酸 - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、(メタ)アクリル酸 - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジンが挙げられる。

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

#### 【0062】

オキサゾリン基含有重合体中のオキサゾリン基の含有量は、好ましくは0.1 mmol / g 以上、より好ましくは0.5 mmol / g 以上、更に好ましくは1 mmol / g 以上であり、そして、好ましくは50 mmol / g 以下、より好ましくは20 mmol / g 以下、更に好ましくは10 mmol / g 以下である。

オキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン価は、好ましくは100 g / eq 以上、より好ましくは150 g / eq 以上、更に好ましくは200 g / eq 以上であり、そして、好ましくは600 g / eq 以下、より好ましくは400 g / eq 以下、更に好ましくは300 g / eq 以下である。

オキサゾリン価とは、オキサゾリン基1モル当量あたりのオキサゾリン基含有重合体の質量を意味する。

オキサゾリン基含有重合体中のオキサゾリン基の含有量及びオキサゾリン価は、CDCl<sub>3</sub>中での<sup>1</sup>H-NMRで測定することができる。

#### 【0063】

オキサゾリン基含有重合体の数平均分子量は、好ましくは500以上、より好ましくは1,000以上であり、そして、好ましくは2,000,000以下、より好ましくは1

10

20

30

40

50

、 0 0 0 、 0 0 0 以下、更に好ましくは 1 0 0 、 0 0 0 以下、更に好ましくは 5 0 、 0 0 0 以下である。

オキサゾリン基含有重合体の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、標準物質としてポリスチレンを用いて測定した値である。

#### 【 0 0 6 4 】

オキサゾリン基含有重合体の市販品としては、例えば、「エポクロス」シリーズの「WS - 3 0 0」、「WS - 5 0 0」、「WS - 7 0 0」、「K - 2 0 1 0 E」、「K - 2 0 2 0 E」、「K - 2 0 3 0 E」（以上、株式会社日本触媒製）が挙げられる。

#### 【 0 0 6 5 】

工程（１）において、オキサゾリン基含有重合体の添加量は、複合樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 C の合計 1 0 0 質量部に対して、帯電性能維持率を向上させる観点から、好ましくは 0 . 1 質量部以上、より好ましくは 0 . 3 質量部以上、更に好ましくは 0 . 5 質量部以上、更に好ましくは 0 . 6 質量部以上であり、そして、低温定着性を向上させる観点から、好ましくは 4 質量部以下、より好ましくは 3 質量部以下、更に好ましくは 2 . 5 質量部以下、更に好ましくは 2 . 0 質量部以下、更に好ましくは 1 . 0 質量部以下である。

#### 【 0 0 6 6 】

工程（１）において、オキサゾリン基含有重合体の添加量は、複合樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 C 中の酸基のモル数に対するオキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基のモル数（以下、「O x z 当量」ともいう）として、帯電性能維持率に優れるトナーを得る観点から、0 . 0 2 当量以上、好ましくは 0 . 0 5 当量以上、より好ましくは 0 . 0 8 当量以上であり、そして、低温定着性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは 0 . 5 5 当量以下、より好ましくは 0 . 3 5 当量以下、更に好ましくは 0 . 2 5 当量以下、更に好ましくは 0 . 1 5 当量以下である。

O x z 当量は、下記の式により算出する。

#### 【数 1】

$$[\text{O x z 当量 (当量)}] = \frac{\text{オキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基のモル数(mmol)}}{\text{複合樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 C 中の酸基のモル数(mmol)}}$$

O x z 当量の算出方法において、複合樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 C 中の酸基のモル数は、複合樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 C の酸価及び各樹脂の添加量から算出する。

なお、樹脂の中和を行った場合、O x z 当量の算出方法において、樹脂の酸価は、中和前の酸価とする。

オキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基のモル数は、オキサゾリン基含有重合体中のオキサゾリン基の含有量 (mmol / g) 及び添加量から算出する。オキサゾリン基含有ポリマー中のオキサゾリン基の含有量は、オキサゾリン基含有ポリマーの <sup>1</sup>H - NMR 分析により得られたスペクトルにおいて、オキサゾリン基に由来するピークの強度より算出することができる。

#### 【 0 0 6 7 】

##### 〔混合条件〕

工程（１）では、複合樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 C を同一又は異なる樹脂粒子中に含む樹脂粒子 X と、オキサゾリン基含有重合体とを混合し、結晶性ポリエステル樹脂 C の融点以上の温度で加熱し、架橋樹脂粒子 X C を得る。結晶性ポリエステル樹脂 C の融点以上の温度で加熱することで、オキサゾリン基含有重合体と結晶性ポリエステル樹脂 C との反応が促進され、帯電性能維持率を向上させることができる。

工程（１）の温度は、好ましくは結晶性ポリエステル樹脂 C の融点よりも 5 高い温度以上、より好ましくは結晶性ポリエステル樹脂 C の融点よりも 1 0 高い温度以上、更に好ましくは結晶性ポリエステル樹脂 C の融点よりも 1 5 高い温度以上であり、そして、

好ましくは複合樹脂 A の軟化点よりも 10 高い温度以下、より好ましくは複合樹脂 A の軟化点よりも 5 高い温度以下、更に好ましくは複合樹脂 A の軟化点以下である。

工程 ( 1 ) の加熱時間は、好ましくは 0 . 5 時間以上、より好ましくは 1 時間以上、更に好ましくは 2 時間以上であり、そして、好ましくは 6 時間以下、より好ましくは 5 時間以下、更に好ましくは 4 時間以下である。

ここで加熱時間とは、結晶性ポリエステル樹脂 C の融点以上の温度とする時間である。

なお、工程 ( 1 ) において、混合方法は、公知の方法により行うことができる。

【 0 0 6 8 】

< 工程 ( 2 ) >

工程 ( 2 ) では、架橋樹脂粒子 X C を水系媒体中で凝集させて凝集粒子 1 を得る。

10

【 0 0 6 9 】

〔 離型剤 〕

工程 ( 2 ) では、架橋樹脂粒子 X C と共に、離型剤を含む離型剤粒子を凝集させてもよい。

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

20

【 0 0 7 0 】

離型剤の融点は、好ましくは 60 以上、より好ましくは 70 以上であり、そして、好ましくは 160 以下、より好ましくは 150 以下、更に好ましくは 140 以下である。

離型剤の含有量は、トナー中、好ましくは 0 . 1 質量%以上、より好ましくは 1 質量%以上、更に好ましくは 5 質量%以上であり、そして、好ましくは 20 質量%以下、より好ましくは 15 質量%以下である。

【 0 0 7 1 】

( 離型剤粒子の分散液 )

離型剤は、離型剤粒子の分散液として、架橋樹脂粒子 X C と混合し、凝集させることで、凝集粒子 1 に含有させることが好ましい。

30

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

【 0 0 7 2 】

離型剤を分散する樹脂粒子 Z を構成する樹脂は、帯電性能維持率を向上させる観点から、好ましくはポリエステル系樹脂であり、ポリエステル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントを有する複合樹脂 D を用いることがより好ましい。

40

【 0 0 7 3 】

複合樹脂 D の軟化点は、好ましくは 70 以上、より好ましくは 80 以上であり、そして、好ましくは 140 以下、より好ましくは 120 以下、更に好ましくは 100 以下である。

複合樹脂 D の酸価は、好ましくは 5 mg KOH / g 以上、より好ましくは 10 mg KOH / g 以上、更に好ましくは 15 mg KOH / g 以上、更に好ましくは 20 mg KOH / g 以上であり、そして、好ましくは 40 mg KOH / g 以下、より好ましくは 35 mg KOH / g 以下、更に好ましくは 30 mg KOH / g 以下である。

【 0 0 7 4 】

複合樹脂 D のその他の樹脂特性の好適範囲、樹脂を構成する原料モノマーの好適例等は

50

、複合樹脂 A で示した例と同様である。樹脂粒子 Z の分散液は、例えば、前述の転相乳化法により得ることができる。

樹脂粒子 Z の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) は、離型剤粒子の分散安定性の観点から、好ましくは  $0.01 \mu\text{m}$  以上、より好ましくは  $0.03 \mu\text{m}$  以上であり、そして、好ましくは  $0.3 \mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $0.2 \mu\text{m}$  以下である。

樹脂粒子 Z の CV 値は、離型剤粒子の分散安定性の観点から、好ましくは 10 % 以上、より好ましくは 15 % 以上であり、そして、好ましくは 40 % 以下、より好ましくは 35 % 以下、更に好ましくは 30 % 以下である。

#### 【0075】

離型剤粒子分散液は、例えば、離型剤と樹脂粒子分散液と必要に応じて水系媒体とを、  
離型剤の融点以上の温度で、ホモジナイザー、高圧分散機、超音波分散機等の分散機を用いて分散することによって得られる。

10

分散時の加熱温度は、好ましくは離型剤の融点以上且つ  $80^\circ\text{C}$  以上、より好ましくは  $85^\circ\text{C}$  以上、更に好ましくは  $90^\circ\text{C}$  以上であり、そして、好ましくは、樹脂粒子 Z に含まれる樹脂の軟化点より  $10^\circ\text{C}$  高い温度未満且つ  $100^\circ\text{C}$  以下、より好ましくは  $98^\circ\text{C}$  以下、更に好ましくは  $95^\circ\text{C}$  以下である。

#### 【0076】

樹脂粒子 Z の量は、離型剤 100 質量部に対して、好ましくは 5 質量部以上、より好ましくは 10 質量部以上、更に好ましくは 20 質量部以上であり、そして、好ましくは 100 質量部以下、より好ましくは 70 質量部以下、更に好ましくは 50 質量部以下である。

20

#### 【0077】

離型剤粒子の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) は、凝集により均一な凝集粒子を得る観点から、好ましくは  $0.05 \mu\text{m}$  以上、より好ましくは  $0.2 \mu\text{m}$  以上、更に好ましくは  $0.4 \mu\text{m}$  以上であり、そして、好ましくは  $1 \mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $0.8 \mu\text{m}$  以下、更に好ましくは  $0.6 \mu\text{m}$  以下である。

離型剤粒子の CV 値は、好ましくは 10 % 以上、より好ましくは 20 % 以上であり、そして、好ましくは 40 % 以下、より好ましくは 35 % 以下、更に好ましくは 30 % 以下である。

離型剤粒子の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) 及び CV 値の測定方法は、実施例に記載の方法による。

30

#### 【0078】

〔着色剤〕

工程 (2) では、架橋樹脂粒子 XC と共に、着色剤を含む着色剤粒子を凝集させてもよい。

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

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

40

#### 【0079】

着色剤の含有量は、トナーの画像濃度を向上させる観点から、複合樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 C の合計 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上、より好ましくは 2 質量部以上、更に好ましくは 5 質量部以上、更に好ましくは 8 質量部以上であり、そして、好ましくは 40 質量部以下、より好ましくは 30 質量部以下、更に好ましくは 20 質量部以下である。

#### 【0080】

〔着色剤粒子の分散液〕

着色剤は、着色剤粒子の分散液として、架橋樹脂粒子 XC と混合し、凝集させることで

50



、凝集粒子 1 に含有させることが好ましい。

着色剤粒子の分散液は、着色剤と水系媒体とを、ホモジナイザー、超音波分散機等の分散機を用いて分散して得ることが好ましい。当該分散は、着色剤の分散安定性を向上させる観点から、界面活性剤の存在下で行うことが好ましい。当該界面活性剤としては、例えば、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤が挙げられ、着色剤粒子の分散安定性を向上させる観点から、好ましくはアニオン性界面活性剤である。アニオン性界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ドデシル硫酸塩、ラウリルエーテル硫酸塩、アルケニルコハク酸塩が挙げられる。これらの中でも、ドデシルベンゼンスルホン酸塩が好ましい。

【 0 0 8 1 】

10

着色剤粒子の分散液中の界面活性剤の含有量は、着色剤の分散安定性を向上させる観点から、着色剤 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上、より好ましくは 5 質量部以上、更に好ましくは 1 0 質量部以上であり、そして、好ましくは 4 0 質量部以下、より好ましくは 3 0 質量部以下である。

【 0 0 8 2 】

着色剤粒子の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) は、好ましくは  $0.05 \mu m$  以上、より好ましくは  $0.08 \mu m$  以上、更に好ましくは  $0.1 \mu m$  以上であり、そして、好ましくは  $0.3 \mu m$  以下、より好ましくは  $0.2 \mu m$  以下である。

着色剤粒子の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) の測定方法は実施例に記載の方法による。

【 0 0 8 3 】

20

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

【 0 0 8 4 】

〔界面活性剤〕

工程 ( 2 ) では、混合分散液を調製した後に架橋樹脂粒子 X C を凝集させることが好ましい。

混合分散液を調製する際、架橋樹脂粒子 X C 及び必要に応じて添加される離型剤粒子等の任意成分の分散安定性を向上させる観点から、界面活性剤の存在下で行ってもよい。界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルケニルエーテル類等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。

30

界面活性剤を使用する場合、その使用量は、架橋樹脂粒子 X C 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0.1 質量部以上、より好ましくは 0.5 質量部以上であり、そして、好ましくは 1 0 質量部以下、より好ましくは 5 質量部以下、更に好ましくは 3 質量部以下である。

【 0 0 8 5 】

前述の架橋樹脂粒子 X C の分散液、及び任意成分の混合は、常法により行われる。当該混合により得られた混合分散液に、凝集を効率的に行う観点から、凝集剤を添加することが好ましい。

40

【 0 0 8 6 】

凝集剤としては、例えば、第四級塩のカチオン性界面活性剤、ポリエチレンジイミン等の有機系凝集剤；硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等の無機金属塩；硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム等の無機アンモニウム塩；2価以上の金属錯体等の無機系凝集剤が挙げられる。凝集性を向上させ均一な凝集粒子を得る観点から、1価以上5価以下の無機系凝集剤が好ましく、1価以上2価以下の無機金属塩、無機アンモニウム塩がより好ましく、硫酸アンモニウムが更に好ましい。

【 0 0 8 7 】

凝集剤を用いて、例えば、0 以上 4 0 以下の架橋樹脂粒子 X C を含む混合分散液に

50

、架橋樹脂粒子X C 1 0 0 質量部に対し5 質量部以上5 0 質量部以下の凝集剤を添加し、架橋樹脂粒子X C を水系媒体中で凝集させて、凝集粒子1 を得る。更に、凝集を促進させる観点から、凝集剤を添加した後に分散液の温度を上げることが好ましい。

【0 0 8 8】

凝集粒子1 の体積中位粒径( D<sub>50</sub> )は、好ましくは2 μ m以上、より好ましくは3 μ m以上、更に好ましくは4 μ m以上であり、そして、好ましくは1 0 μ m以下、より好ましくは8 μ m以下、更に好ましくは6 μ m以下である。凝集粒子1 の体積中位粒径( D<sub>50</sub> )は、後述の実施例に記載の方法で求められる。

【0 0 8 9】

< 工程( 3 ) >

工程( 3 )では、非晶性ポリエステル系樹脂B を含有する樹脂粒子Y を凝集粒子1 に付着させて凝集粒子2 を得る。

〔樹脂粒子Y〕

樹脂粒子Y の分散液は、前述の樹脂粒子X の分散液の製造方法と同様の方法で得られる。

工程( 3 )では、例えば、3 0 以上8 0 以下の凝集粒子1 を含む分散液に樹脂粒子Y の分散液を添加することで凝集粒子1 に、樹脂粒子Y を水系媒体中で付着させて、凝集粒子2 を得る。

【0 0 9 0】

非晶性ポリエステル系樹脂B

非晶性ポリエステル系樹脂B としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントとを含む複合樹脂が挙げられる。これらの中でも、好ましくはアルコール成分及びカルボン酸成分の重縮合物であるポリエステル樹脂である。

【0 0 9 1】

非晶性ポリエステル系樹脂B がポリエステル樹脂である場合、アルコール成分及びカルボン酸成分は、前述の複合樹脂A におけるポリエステル樹脂セグメントの例示と同様である。複合樹脂である場合、非晶性ポリエステル系樹脂B の例は、前述の複合樹脂A における例示と同様である。

以下、共通する例示については省略し、ポリエステル系樹脂B として好ましい態様について説明する。

アルコール成分は、好ましくは芳香族ジオールであり、より好ましくはビスフェノールA のアルキレンオキサイド付加物であり、更に好ましくは式( I )で表されるビスフェノールA のアルキレンオキサイド付加物である。ビスフェノールA のアルキレンオキサイド付加物としては、ビスフェノールA のエチレンオキサイド付加物が好ましい。

ビスフェノールA のアルキレンオキサイド付加物の含有量は、アルコール成分中、好ましくは7 0 モル%以上、より好ましくは9 0 モル%以上、更に好ましくは9 5 モル%以上であり、そして、1 0 0 モル%以下であり、更に好ましくは1 0 0 モル%である。

【0 0 9 2】

非晶性ポリエステル系樹脂B の製造方法は、例えば、前述の複合樹脂A の工程A と同様の例が挙げられる。

【0 0 9 3】

( 非晶性ポリエステル系樹脂B の物性 )

非晶性ポリエステル系樹脂B の軟化点は、好ましくは7 0 以上、より好ましくは9 0 以上、更に好ましくは1 0 0 以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは1 4 0 以下、より好ましくは1 3 0 以下、更に好ましくは1 2 5 以下である。

【0 0 9 4】

非晶性ポリエステル系樹脂B のガラス転移温度は、好ましくは3 0 以上、より好ましくは4 0 以上、更に好ましくは5 0 以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは8 0 以下、より好ましくは7 5 以下、更に好ましくは7 0 以下である。

10

20

30

40

50

## 【0095】

非晶性ポリエステル系樹脂Bの酸価は、帯電性能維持率をより向上させる観点から、好ましくは5mg KOH/g以上、より好ましくは10mg KOH/g以上、更に好ましくは15mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは40mg KOH/g以下、より好ましくは35mg KOH/g以下、更に好ましくは30mg KOH/g以下である。

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

なお、非晶性ポリエステル系樹脂Bを2種以上組み合わせる場合は、それらの混合物として得られた軟化点、ガラス転移温度及び酸価の値がそれぞれ前述の範囲内であることが好ましい。

10

## 【0096】

なお、非晶性ポリエステル系樹脂Bを含有する樹脂粒子Yは、例えば、前述の樹脂粒子Xと同様の方法により得られる。

## 【0097】

非晶性ポリエステル系樹脂Bの含有量は、樹脂粒子Yの樹脂成分の合計量に対して、好ましくは60質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、更に好ましくは100質量%である。

非晶性ポリエステル系樹脂Bと、複合樹脂A及び結晶性ポリエステル樹脂Cの合計量との質量比〔非晶性ポリエステル系樹脂B/複合樹脂A及び結晶性ポリエステル樹脂Cの合計量〕は、好ましくは5/95以上、より好ましくは10/90以上、更に好ましくは15/85以上であり、そして、好ましくは30/70以下、より好ましくは25/75以下、更に好ましくは20/80以下である。

20

## 【0098】

凝集粒子が、トナー粒子として適度な粒径に成長したところで凝集を停止させてもよい。

凝集を停止させる方法としては、例えば、分散液を冷却する方法、凝集停止剤を添加する方法、分散液を希釈する方法、pHを変化させる方法が挙げられる。不必要な凝集を確実に防止する観点からは、凝集停止剤を添加して凝集を停止させる方法が好ましい。

## 【0099】

〔凝集停止剤〕

凝集停止剤としては、界面活性剤が好ましく、アニオン性界面活性剤がより好ましい。アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩が挙げられる。凝集停止剤は、1種又は2種以上を用いてもよい。凝集停止剤は、水溶液で添加してもよい。

30

凝集停止剤の添加量は、不必要な凝集を確実に防止する観点から、複合樹脂A、結晶性ポリエステル樹脂C及び非晶質ポリエステル系樹脂Bの合計量100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは1質量部以上であり、そして、トナーへの残留を低減する観点から、好ましくは30質量部以下、より好ましくは15質量部以下である。

40

## 【0100】

凝集粒子2の体積中位粒径( $D_{50}$ )は、好ましくは2 $\mu$ m以上、より好ましくは3 $\mu$ m以上、更に好ましくは4 $\mu$ m以上であり、そして、好ましくは10 $\mu$ m以下、より好ましくは8 $\mu$ m以下、更に好ましくは6 $\mu$ m以下である。凝集粒子の体積中位粒径( $D_{50}$ )は、後述の実施例に記載の方法で求められる。

## 【0101】

<工程(4)>

工程(4)では、帯電性能維持率をより向上させるため、凝集粒子2を、結晶性ポリエステル樹脂Cの融点よりも10 低い温度以上の温度で、融着させる。当該温度で、融着

50

を行うことで、オキサゾリン基含有重合体による樹脂の架橋が促進され、結晶性ポリエステル樹脂Cの移動を阻害し、帯電性能維持率をより向上させることができると考えられる。

融着温度は、好ましくは結晶性ポリエステル樹脂Cの融点よりも8 低い温度以上であり、より好ましくは結晶性樹脂Cの融点よりも4 低い温度以上であり、そして、好ましくは結晶性ポリエステル樹脂Cの融点よりも20 高い温度以下、より好ましくは結晶性ポリエステル樹脂Cの融点よりも10 高い温度以下、更に好ましくは結晶性ポリエステル樹脂Cの融点よりも5 高い温度以下である。

また、融着温度は、オキサゾリン基による架橋反応を促進させ、帯電性能維持率をより向上させる観点から、好ましくは65 以上、より好ましくは70 以上、更に好ましくは75 以上であり、そして、好ましくは100 以下である。

10

融着において、上記融着温度で保持する時間は、帯電性能維持率向上の観点から、好ましくは1.5時間以上、より好ましくは2時間以上、更に好ましくは2.5時間以上であり、そして、好ましくは6時間以下、より好ましくは5時間以下、更に好ましくは4時間以下である。

なお、融着は、通常、水系媒体中で行なう。

融着は、後述の融着粒子の円形度をモニターし、適度な範囲となった時点で終了することが好ましい。

#### 【0102】

工程(4)では、酸性物質を添加して融着してもよい。

#### 〔酸性物質〕

20

酸性物質としては、例えば、無機酸、有機酸が挙げられる。

無機酸としては、例えば、硝酸、硫酸、塩酸、リン酸が挙げられる。

有機酸としては、例えば、モノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸等のカルボン酸化合物、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等のスルホン酸化合物、アスコルビン酸、フェノール、クレゾールが挙げられる。これらの中でもカルボン酸化合物が好ましい。

カルボン酸化合物としては、例えば、酢酸、乳酸、酒石酸、プロピオン酸、安息香酸、シュウ酸、テレフタル酸、フマル酸、コハク酸、アクリル酸、アジピン酸が挙げられる。

これらの中でも、無機酸が好ましく、硫酸がより好ましい。

#### 【0103】

30

酸性物質は、酸性物質の水溶液として系内に添加されることが好ましい。

酸性物質の水溶液として添加する場合、酸性物質の濃度は、酸性物質の水溶液中、好ましくは0.01mol/L以上、より好ましくは0.03mol/L以上、更に好ましくは0.05mol/L以上であり、そして、好ましくは1mol/L以下、より好ましくは0.8mol/L以下、更に好ましくは0.5mol/L以下である。

#### 【0104】

酸性物質の添加方法としては、一度に一括で添加する方法、全量を2回以上に分割して添加する方法、一定時間をかけて連続的に添加する方法のいずれであってもよいが、凝集粒子の更なる凝集を抑制する観点から、分割して添加する方法か、一定時間をかけて連続的に添加する方法のいずれかが好ましい。酸性物質の添加する際の温度は、前述の融着温度の範囲が好ましい。

40

#### 【0105】

融着により得られた融着粒子の体積中位粒径( $D_{50}$ )は、好ましくは2  $\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは3  $\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは4  $\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは8  $\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは6  $\mu\text{m}$ 以下である。

融着粒子の円形度は、帯電性能維持率をより向上させる観点から、好ましくは0.945以上、より好ましくは0.950以上、更に好ましくは0.955以上であり、そして、好ましくは0.990以下、より好ましくは0.980以下、更に好ましくは0.975以下である。

融着粒子の円形度は、実施例に記載の方法による。

50

## 【 0 1 0 6 】

## &lt; 後処理工程 &gt;

工程 ( 4 ) の後に後処理工程を行ってもよく、融着粒子を単離することによってトナー粒子が得られる。工程 ( 4 ) で得られた融着粒子は、水系媒体中に存在するため、まず、固液分離を行うことが好ましい。固液分離には、例えば、吸引濾過法、加圧濾過法、遠心濾過法が挙げられ、吸引濾過法が好ましく用いられる。

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

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

10

## 【 0 1 0 7 】

## 〔 トナー粒子 〕

トナー粒子は、トナーとしてそのまま用いることもできるが、後述のようにトナー粒子の表面を処理したものをトナーとして用いることが好ましい。

トナー粒子の体積中位粒径 (  $D_{50}$  ) は、高画質の画像を得る観点、トナーのクリーニング性をより向上させる観点から、好ましくは  $2\ \mu\text{m}$  以上、より好ましくは  $3\ \mu\text{m}$  以上、更に好ましくは  $4\ \mu\text{m}$  以上であり、そして、好ましくは  $10\ \mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $8\ \mu\text{m}$  以下、更に好ましくは  $6\ \mu\text{m}$  以下である。

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

20

## 【 0 1 0 8 】

トナー粒子の含有量は、トナー中、好ましくは 60 質量% 以上、より好ましくは 80 質量% 以上、更に好ましくは 90 質量% 以上、更に好ましくは 95 質量% 以上であり、そして、100 質量% 以下であり、好ましくは 99 質量% 以下である。

## 【 0 1 0 9 】

## 〔 外添剤 〕

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

外添剤としては、例えば、疎水性シリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化セリウム、カーボンブラック等の無機材料微粒子、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、シリコーン樹脂等のポリマー微粒子が挙げられる。これらの中でも、疎水性シリカが好ましい。

30

外添剤を用いてトナー粒子の表面処理を行う場合、外添剤の添加量は、トナー粒子 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上、より好ましくは 2 質量部以上、更に好ましくは 3 質量部以上であり、そして、好ましくは 5 質量部以下、より好ましくは 4.5 質量部以下、更に好ましくは 4 質量部以下である。

## 【 0 1 1 0 】

本発明により得られる静電荷像現像用トナーは、一成分系現像剤として、又はキャリアと混合して二成分系現像剤として使用することができる。

## 【 実施例 〕

## 【 0 1 1 1 】

40

以下に実施例等により、本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例等においては、各物性の測定及び評価は次の方法により行った。

## 【 0 1 1 2 】

## 〔 測定方法 〕

## 〔 樹脂の酸価 〕

樹脂の酸価は、JIS K0070 : 1992 に従って測定した。但し、測定溶媒をアセトンとトルエンの混合溶媒〔アセトン : トルエン = 1 : 1 (容量比)〕とした。

## 【 0 1 1 3 】

## 〔 樹脂の軟化点、結晶性指数、融点及びガラス転移温度 〕

## ( 1 ) 軟化点

50

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

## (2) 結晶性指数

示差走査熱量計「Q - 100」(ティーエイインスツルメントジャパン株式会社製)を用いて、試料0.02 gをアルミパンに計量し、降温速度10 /minで0℃まで冷却した。次いで試料をそのまま1分間静止させ、その後、昇温速度10 /minで180℃まで昇温し熱量を測定した。観測される吸熱ピークのうち、ピーク面積が最大のピークの温度を吸熱の最大ピーク温度(1)として、(軟化点( )) / (吸熱の最大ピーク温度(1)( ))により、結晶性指数を求めた。

10

## (3) 融点及びガラス転移温度

示差走査熱量計「Q - 100」(ティーエイインスツルメントジャパン株式会社製)を用いて、試料0.02 gをアルミパンに計量し、200℃まで昇温し、その温度から降温速度10 /minで0℃まで冷却した。その後、昇温速度10 /minで昇温し、熱量を測定した。観測される吸熱ピークのうち、ピーク面積が最大のピーク温度を吸熱の最大ピーク温度(2)とした。結晶性樹脂の時には該ピーク温度を融点とした。非晶性樹脂の場合に段差が観測されるときは該段差部分の曲線の最大傾斜を示す接線と該段差の低温側のベースラインの延長線との交点の温度をガラス転移温度とした。

20

## 【0114】

### 〔離型剤の融点〕

示差走査熱量計「Q - 100」(ティーエイインスツルメントジャパン株式会社製)を用いて、試料0.02 gをアルミパンに計量し、200℃まで昇温した後、200℃から降温速度10 /minで0℃まで冷却した。次いで、試料を昇温速度10 /minで昇温し、熱量を測定し、吸熱の最大ピーク温度を融点とした。

## 【0115】

### 〔樹脂粒子、離型剤粒子、及び着色剤粒子の体積中位粒径(D<sub>50</sub>)及びCV値〕

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

(2) 測定条件: 測定用セルに試料分散液をとり、蒸留水を加え、吸光度を適正範囲になる温度で体積中位粒径(D<sub>50</sub>)及び体積平均粒径を測定した。また、CV値は次の式に従って算出した。

30

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

## 【0116】

### 〔樹脂粒子分散液、離型剤粒子分散液、着色剤粒子分散液の固形分濃度〕

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

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

## 【0117】

40

### 〔凝集粒子の体積中位粒径(D<sub>50</sub>)〕

凝集粒子の体積中位粒径(D<sub>50</sub>)は次のとおり測定した。

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

・アパチャー径: 50 μm

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

・電解液: 「アイソトン(登録商標)II」(ベックマンコールター株式会社製)

・測定条件: 試料分散液を前記電解液100 mLに加えることにより、3万個の粒子の粒径を20秒で測定できる濃度に調整した後、改めて3万個の粒子を測定し、その粒径分

50

布から体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) を求めた。

#### 【0118】

〔トナー粒子（融着粒子）の円形度〕

次の条件でトナー粒子（融着粒子）の円形度を測定した。

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

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

・測定モード：HPF測定モード

#### 【0119】

〔トナー粒子の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) 及びCV値〕

トナー粒子の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) は、次のとおり測定した。

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

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

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

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

また、CV値（%）は次の式に従って算出した。

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

#### 【0120】

〔評価方法〕

〔トナーの低温定着性〕

上質紙「J紙A4サイズ」（富士ゼロックス株式会社製）に市販のプリンタ「Microline（登録商標）5400」（株式会社沖データ製）を用いて、トナーの紙上の付着量が1.49～1.51mg/cm<sup>2</sup>となるベタ画像をA4紙の上端から5mmの余白部分を残し、50mmの長さで定着させずに出力した。次に、定着器を温度可変に改造した同プリンタを用意し、定着器の温度を100℃にし、A4縦方向に1枚あたり1.3秒の速度でトナーを定着させ、印刷物を得た。

同様の方法で定着器の温度を5℃ずつ上げて、トナーを定着させ、印刷物を得た。

印刷物の画像上の上端の余白部分からベタ画像にかけて、メンディングテープ「Scotch（登録商標）メンディングテープ810」（住友スリーエム株式会社製、幅18mm）を長さ50mmに切ったものを軽く貼り付けた後、500gのおもり（接触面積1963mm<sup>2</sup>）を載せ、速さ10mm/sで1往復押し当てた。その後、貼付したテープを下端側から剥離角度180°、速さ10mm/sで剥がし、テープ剥離後の印刷物を得た。テープ貼付前及び剥離後の印刷物の下に上質紙「エクセレントホワイト紙A4サイズ」（株式会社沖データ製）を30枚敷き、各印刷物のテープ貼付前及び剥離後の定着画像部分の反射画像濃度を、測色計「SpectroEye」（Gretag Macbeth社製、光射条件；標準光源D50、観察視野2°、濃度基準D11N1B、絶対白基準）を用いて測定し、各反射画像濃度から次の式に従って定着率を算出した。

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

定着率が90%以上となる最低の温度を最低定着温度とした。本試験における最低定着温度が低いほど低温定着性に優れることを表す。

#### 【0121】

〔トナーの帯電性能維持率〕

25 で、市販のプリンタ「Microline（登録商標）5400」（株式会社沖データ製）を用いてエクセレントホワイト紙（株式会社沖データ製 80 g/m<sup>2</sup>紙）にベタ画像を印字し、A4の半分まで転写した時点でマシンを停止させ、現像ローラ上の両端から3 cmの部分に1 cm×2 cmの治具をそれぞれ取り付け、Q/mメーター「210HS」（Trek社製）を用いて帯電量を測定した。この帯電量の値を初期帯電量とする。

次に、トナーを温度55 の乾燥機内で8時間静置した後、取り出し、25 で12時間置き放冷した。放冷後のトナーを用いて同様の方法で印字した後の現像ローラ上の帯電量を測定した。この帯電量の値を保存後帯電量とし、次式より帯電保持性を求めた。値が大きいほど、帯電保持性に優れる。

$$\text{帯電能維持率}(\%) = \text{保存後帯電量} / \text{初期帯電量} \times 100$$

【0122】

[樹脂の製造]

製造例A1（非晶性樹脂A-1の製造）

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した内容積10 Lの四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ビスフェノールAのプロピレンオキシド（2.2）付加物4200 g、テレフタル酸1355 g、ジ（2-エチルヘキサン酸）錫（II）31 g、及び没食子酸（3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸）3 gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、235 に昇温し、235 で5時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8 kPaにて1時間保持した。その後、大気圧に戻した後、160 まで冷却し、160 に保持した状態で、スチレン1819 g、メタクリル酸ステアリル455 g、アクリル酸138 g、及びジブチルパーオキシド227 gの混合物を1時間かけて滴下した。その後、30分間160 に保持した後、200 まで昇温し、更にフラスコ内の圧力を下げ、8 kPaにて1時間保持した。その後、大気圧に戻した後、190 まで冷却し、フマル酸223 g、トリメリット酸無水物230 g、及び4-tert-ブチルカテコール2.5 gを加え、210 まで10 /hrで昇温し、その後、4 kPaにて所望の軟化点まで反応を行って、非晶性樹脂A-1を得た。樹脂の各種物性を測定し、表1に示した。

【0123】

製造例A2（非晶性樹脂A-2の製造）

各種モノマーの量を表1に示すように変更した以外は、製造例A1と同様にして、非晶性樹脂A-2を得た。樹脂の各種物性を測定し、表1に示した。

【0124】

製造例B1（非晶性樹脂B-1の製造）

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した内容積10 Lの四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ビスフェノールAのエチレンオキシド（2.2）付加物5363 g、テレフタル酸1780 g、ジ（2-エチルヘキサン酸）錫（II）40 g、及び没食子酸4 gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、235 に昇温し、235 で8時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8 kPaにて1時間保持した。その後、大気圧に戻した後、180 まで冷却し、フマル酸287 g、ドデセニルコハク酸無水物221 g、トリメリット酸無水物380 g、及び4-tert-ブチルカテコール2.5 gを加え、220 まで10 /hrで昇温し、その後、フラスコ内の圧力を下げ、10 kPaにて所望の軟化点まで反応を行って、非晶性樹脂B-1を得た。樹脂の各種物性を測定し、表1に示した。樹脂の各種物性を測定し、表1に示した。

【0125】

製造例D1（非晶性樹脂D-1の製造）

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した内容積10 Lの四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ビスフェノールAのプロピレンオキシド（2.2）付加物4313 g、テレフタル酸818 g、コハク酸727 g、ジ（2-エチルヘキサン酸）錫（II）30 g、及び没食子酸3 gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、235 に昇温し、235 で5時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8 kPaにて1時間保持した。その

10

20

30

40

50



後、大気圧に戻した後、160℃まで冷却し、160℃に保持した状態で、スチレン275.5g、メタクリル酸ステアリル68.9g、アクリル酸14.2g、及びジブチルパーオキサイド41.3gの混合物を1時間かけて滴下した。その後、30分間160℃に保持した後、200℃まで昇温し、更にフラスコ内の圧力を下げ、8kPaにて所望の軟化点まで反応を行って、非晶性樹脂D-1を得た。樹脂の各種物性を測定し、表1に示した。

【0126】

【表1】

表1

製造例			A1		A2		B1		D1	
樹脂			A-1		A-2		B-1		D-1	
ポリエステル樹脂セグメントの原料モノマー(A)	アルコール成分	BPA-PO(*1)	仕込量(g)	モル部*2	仕込量(g)	モル部*2	仕込量(g)	モル部*2	仕込量(g)	モル部*2
		BPA-EO(*1)	4200	100	4200	100	—	—	4313	100
	酸成分	テレフタル酸	—	—	—	—	5363	100	—	—
		フマル酸	1355	68	1394	70	1780	65	818	40
		ドデセニルコハク酸無水物	223	16	70	5	287	15	—	—
		コハク酸	—	—	—	—	221	5	—	—
		トリメリット酸無水物	—	—	—	—	—	—	727	50
両反応性モノマー	アクリル酸	230	10	346	15	380	12	—	—	
ビニル系樹脂セグメントの原料モノマー(B)		仕込量(g)	質量%*3	仕込量(g)	質量%*3	仕込量(g)	質量%*3	仕込量(g)	質量%*3	
	スチレン	1819	80	1819	80	—	—	2755	80	
	メタクリル酸ステアリル	455	20	455	20	—	—	689	20	
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(Ⅱ) (g)	31		31		40		30		
エステル化助触媒	没食子酸 (g)	3		3		4		3		
ラジカル重合開始剤	ジブチルパーオキサイド (g)	227		227		—		413		
ラジカル重合禁止剤	4-tert-ブチルカテコール (g)	2.5		1.0		2.5		—		
複合樹脂中のビニル系樹脂セグメント量(質量%)		30		30		0		40		
物性	軟化点(℃)	118		139		112		92		
	結晶性指数	2.2		2.2		1.6		2.2		
	ガラス転移温度(℃)	48		56		63		42		
	酸価(mgKOH/g)	19		20		20		24		

\*1: BPA-POはビスフェノールAのプロピレンオキサイド(2.2)付加物を意味する。BPA-EOはビスフェノールAのエチレンオキサイド(2.2)付加物を意味する。

\*2: 原料モノマー(A)のアルコール成分を100モル部としたときの、原料モノマー(A)及び両反応性モノマーを構成する各モノマーのモル部を意味する。

\*3: 原料モノマー(B)の総量中における、原料モノマー(B)を構成する各モノマーの含有量(質量%)を意味する。

【0127】

製造例C1(結晶性ポリエステル樹脂C-1の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した内容積10Lの四つ口フラスコの内部を窒素置換し、1,10-デカンジオール341.6g及びセバシン酸408.4gを入れた。攪拌しながら、135℃に昇温し、135℃で3時間保持した後、135℃から200℃まで10時間かけて昇温した。その後、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)2.3gを加え、更に200℃にて1時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8.3kPaにて1時間保持し、結晶性ポリエステル樹脂C-1を得た。樹脂の各種物性を測定し、表2に示した。

【0128】

10

20

30

40

50

## 【表 2】

表2

製造例			製造例C1	
結晶性ポリエステル樹脂			C-1	
ポリエステル樹脂 の原料モノマー			仕込量 (g)	モル部 *1
		1,10-デカンジオール	3416	100
	酸成分	セバシン酸	4084	103
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)(g)		23	
物性	軟化点(°C)		88	
	融点(°C)		77	
	結晶性指数		1.1	
	酸価(mgKOH/g)		17	

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

## 【0129】

## 〔樹脂粒子分散液の製造〕

## 製造例X1(樹脂粒子分散液X-1の製造)

攪拌器「スリーワンモーターBL300」(新東科学株式会社製)、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を備えた内容積3Lの容器に、非晶性樹脂A-1を210g、結晶性ポリエステル樹脂C-1を90g、及びメチルエチルケトン300gを入れ、73にて2時間かけて樹脂を溶解させた。得られた溶液に、5質量%水酸化ナトリウム水溶液を、樹脂の酸価に対して中和度55モル%になるように添加し60分撹拌した。

次いで、73に保持したまま、200r/min(周速度63m/min)で撹拌しながら、脱イオン水600gを60分かけて添加し、転相乳化した。継続して73に保持したまま、メチルエチルケトンを減圧下で留去し水系分散体を得た。その後、撹拌を行いながら水系分散体を30に冷却した後、固形分濃度が30質量%になるように脱イオン水を加えて調整したのち、150メッシュ金網でろ過し、樹脂粒子分散液X-1を得た。得られた樹脂粒子の体積中位粒径(D<sub>50</sub>)及びCV値を表3に示す。

## 【0130】

## 製造例X2(樹脂粒子分散液X-2の製造)

使用する非晶性樹脂と結晶性ポリエステル樹脂を表3の組み合わせとした以外は製造例X1と同様にして樹脂粒子分散液X-2を得た。得られた樹脂粒子の体積中位粒径(D<sub>50</sub>)及びCV値を表3に示す。

## 【0131】

## 製造例X3、Y1、Z1(樹脂粒子分散液X-3、Y-1、Z-1の製造)

使用する非晶性樹脂と結晶性ポリエステル樹脂を表3の組み合わせとし、水酸化ナトリウム水溶液による樹脂の中和を樹脂の酸価に対して中和度60モル%になるように添加した以外は製造例X1と同様にして樹脂粒子分散液X-3、Y-1、Z-1を得た。得られた樹脂粒子の体積中位粒径(D<sub>50</sub>)及びCV値を表3に示す。

## 【0132】

10

20

30

40

50

## 【表 3】

表3

製造例		X1	X2	X3	Y1	Z1
分散液		X-1	X-2	X-3	Y-1	Z-1
非晶性樹脂	種類	A-1	A-2	A-1	B-1	D-1
	量(g)	210	210	300	300	300
結晶性樹脂	種類	C-1	C-1	—	—	—
	量(g)	90	90	0	0	0
結晶性樹脂/非晶性樹脂 の質量比率		30/70	30/70	0/100	0/100	0/100
体積中位粒径( $D_{50}$ )( $\mu\text{m}$ )		0.24	0.29	0.35	0.11	0.10
CV値(%)		25	30	30	23	22

10

## 【0133】

## [ 架橋樹脂粒子分散液の製造 ]

製造例XC1( 架橋樹脂粒子分散液XC-1の製造 )

20

攪拌器「スリーワンモーターBL300」( 新東科学株式会社製 )、還流冷却器、温度計を備えた内容積2Lの容器に、樹脂粒子分散液X-1を500g、オキサゾリン基含有重合体水溶液「エポクロスWS-700」( 株式会社日本触媒製、固形分25質量%、オキサゾリン基含有量4.5mmol/g、オキサゾリン価220g/eq( 固形分基準 )、数平均分子量 $M_n$ 2000、重量平均分子量 $M_w$ 4000)4.8gを添加し、25で攪拌混合した。その後、攪拌しながら95まで30分かけて昇温し、95で1時間保持した。攪拌しながら30まで冷却した後、固形分濃度が30質量%になるように脱イオン水を加えて調整したのち、150メッシュ金網でろ過し、架橋樹脂粒子分散液XC-1を得た。

## 【0134】

30

製造例XC2~XC7、XC82~XC83( 架橋樹脂粒子分散液XC-2~XC-7、XC-82~XC-83の製造 )

製造例XC1において、樹脂粒子分散液、オキサゾリン基含有重合体の添加量、加熱処理条件を表4に示したとおりに変更し、架橋樹脂粒子分散液XC-2~XC-7、XC-82~XC-83を得た。

## 【0135】

製造例XC81( 架橋樹脂粒子分散液XC-81の製造 )

製造例XC1において、25で攪拌混合した後、95への昇温を行わず、25で1時間保持した以外は同様にして、架橋樹脂粒子分散液XC-81を得た。

## 【0136】

40

## 【表4-1】

表4(1/2)

製造例		XC1	XC2	XC3	XC4	XC5	XC6	XC7
架橋樹脂粒子分散液		XC-1	XC-2	XC-3	XC-4	XC-5	XC-6	XC-7
樹脂粒子分散液	種類	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-2
オキサゾリン基含有重合体	量(質量部)*1	0.80	0.80	1.20	0.40	0.54	2.40	0.80
加熱処理条件	温度(°C)	95	95	95	95	95	95	95
	保持時間(hr)	1	3	1	1	1	1	1

\*1 ポリエステル系樹脂100質量部に対するオキサゾリン基含有重合体の比率(質量部)

50

【 0 1 3 7 】

【 表 4 - 2 】

表4 (2/2)

製造例		XC81	XC82	XC83
架橋樹脂粒子分散液		XC-81	XC-82	XC-83
樹脂粒子分散液	種類	X-1	X-1	X-3
オキサゾリン基含有重合体	量 (質量部) *1	0.80	0.08	0.80
加熱処理条件	温度 (°C)	25	95	95
	保持時間 (hr)	1	1	1

\*1 ポリエステル系樹脂100質量部に対するオキサゾリン基含有重合体の比率(質量部)

【 0 1 3 8 】

[ 離型剤粒子分散液の製造 ]

製造例 W 1 ( 離型剤粒子分散液 W - 1 の製造 )

内容積 1 L のビーカーに、脱イオン水 1 2 0 g、樹脂粒子分散液 Z - 1 5 3 g、パラフィンワックス「HNP - 9」(日本精蠟株式会社製、融点 7 5 ) 4 0 g を添加し、9 0 ~ 9 5 に温度を保持して溶融させて攪拌し、溶融混合物を得た。9 0 ~ 9 5 に温度を保持しながら、超音波ホモジナイザー「US - 6 0 0 T」(株式会社日本精機製作所製)を用いて 2 0 分間分散処理を行った後に、室温 ( 2 0 ) まで冷却した。得られた分散物に脱イオン水を加え、固形分濃度を 2 0 質量% に調整し、離型剤粒子分散液 W - 1 を得た。体積中位粒径 ( D <sub>50</sub> ) は 0 . 4 5 μ m、C V 値は 2 6 % であった。

【 0 1 3 9 】

[ 着色剤粒子分散液の製造 ]

製造例 P 1 ( 着色剤粒子分散液 P - 1 の製造 )

内容積 1 L のビーカーに、銅フタロシアニン顔料「ECB - 3 0 1」(大日精化工業株式会社製) 1 3 6 . 0 g、アニオン性界面活性剤「ネオペレックス (登録商標) G - 1 5」(花王株式会社製、1 5 質量% ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液) 1 8 1 . 3 g 及び脱イオン水 3 4 0 g を混合し、ホモジナイザーを用いて室温 ( 2 0 ) で 3 時間分散させた後、固形分濃度が 2 4 質量% になるように脱イオン水を加えることにより着色剤粒子分散液 P - 1 を得た。分散液中の着色剤粒子の体積中位粒径 ( D <sub>50</sub> ) は 0 . 1 2 μ m であった。

【 0 1 4 0 】

[ トナーの製造 ]

実施例 1 ( トナー 1 の作製 )

脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した内容積 2 L の 4 つ口フラスコに、架橋樹脂粒子分散液 X C - 1 を 3 0 0 g、離型剤粒子分散液 W - 1 を 5 0 . 6 g、着色剤粒子分散液 P - 1 を 3 3 . 8 g、非イオン性界面活性剤「エマルゲン (登録商標) 1 5 0」(花王株式会社製、ポリオキシエチレン (平均付加モル数 5 0 ) ラウリルエーテル) の 1 0 質量% 水溶液 9 g、アニオン性界面活性剤「ネオペレックス G 1 5」(花王株式会社製、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、有効濃度 1 5 %) を 6 g、脱イオン水 1 5 0 . 0 g を 2 5 で混合した。次に、該混合物を攪拌しながら、硫酸アンモニウム 3 1 . 0 g を脱イオン水 4 4 9 g に溶解した水溶液に 4 . 8 質量% 水酸化カリウム水溶液 2 2 . 4 g を添加して pH 8 . 4 に調整した溶液を、2 5 で 1 5 分かけて滴下した後、6 2 まで 2 時間かけて昇温し、凝集粒子の体積中位粒径 ( D <sub>50</sub> ) が 5 . 1 μ m になるまで、6 2 で保持し、凝集粒子 1 の分散液を得た。

凝集粒子 1 の分散液を 5 5 に冷却し、5 5 で保持しながら、樹脂粒子分散液 Y - 1

60.0 gと脱イオン水18.3 gの混合液を120分かけて添加し、凝集粒子1に樹脂粒子が凝集した、凝集粒子2の分散液を得た。

前記凝集粒子2の分散液に、アニオン性界面活性剤「エマル（登録商標）E-27C」（花王株式会社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、有効濃度27質量%）17.4 g、脱イオン水590.1 g、を混合した水溶液を添加した。その後、75℃まで1時間かけて昇温した。75℃に到達後、0.1 mol/L硫酸水溶液98.0 gを添加した。75℃を3時間保持することによって、凝集粒子2が融着した融着粒子分散液を得た。

得られた融着粒子の分散液を30℃に冷却し、吸引濾過して固形分を分離した後、25℃の脱イオン水で洗浄した後、35℃で48時間真空乾燥を行って、トナー粒子を得た。該トナー粒子100質量部、疎水性シリカ「RY50」（日本アエロジル株式会社製、個数平均粒径；0.04 μm）2.5質量部、及び疎水性シリカ「キャボシル（登録商標）TS720」（キャボットジャパン株式会社製、個数平均粒径；0.012 μm）1.0質量部をヘンシェルミキサーに入れて攪拌し、150メッシュの篩を通過させてトナー1を得た。得られたトナーの評価を行い、その結果を表5に示した。

【0141】

実施例2～9、比較例1～5（トナー2～9、81～85）

実施例1において、分散液、融着工程条件（時間及び温度）を表5に記載のように変更した以外は同様にしたトナー2～9、81～85を得た。得られたトナーの評価を行い、その結果を表5に示した。

【0142】

【表5 - 1】

表5 (1/2)

実施例／比較例		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
トナー		1	2	3	4	5	6	7	8	9
コア	分散液	XC-1	XC-2	XC-1	XC-1	XC-3	XC-4	XC-5	XC-7	XC-6
	非晶性樹脂	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-1
	結晶性樹脂	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
	Oxz当量[当量] *1	0.110	0.110	0.110	0.110	0.170	0.056	0.074	0.110	0.332
	Oxz添加量[質量部] *2	0.80	0.80	0.80	0.80	1.20	0.40	0.54	0.80	2.40
	加熱処理温度[℃] *3	95	95	95	95	95	95	95	95	95
	加熱処理時間[hr] *3	1	3	1	1	1	1	1	1	1
シェル	分散液	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1
	樹脂	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
融着工程	融着温度[℃]	75	75	75	80	75	75	75	75	75
	融着時間[hr]	3	3	2	3	3	3	3	3	3
物性	体積中位粒径(D <sub>50</sub> )[μm]	4.9	4.9	4.9	4.8	5.0	4.8	4.9	5.1	5.1
	円形度	0.964	0.965	0.963	0.966	0.961	0.967	0.966	0.962	0.959
評価	低温定着[℃]	110	110	110	110	115	110	110	110	120
	帯電性能維持率[%]	65	67	59	64	70	59	60	64	70

\*1 複合樹脂A及び結晶性ポリエステル樹脂C中の酸基のモル数に対するオキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基のモル数(当量)

\*2 複合樹脂A及び結晶性ポリエステル樹脂Cの合計100質量部に対する、オキサゾリン含有重合体の添加量(質量部)

\*3 分散液XC調製時の条件

【0143】

10

20

30

40

50

## 【表 5 - 2】

表5 (2/2)

実施例／比較例		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
トナー		81	82	83	84	85
コア	分散液	X-3	X-1	XC-81	XC-82	XC-83
	非晶性樹脂	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	結晶性樹脂	-	C-1	C-1	C-1	-
	Oxz当量[当量] *1	0	0	0.110	0.010	0.110
	Oxz添加量[質量部] *2	0	0	0.80	0.08	0.80
	加熱処理温度[°C] *3	-	-	25	95	95
	加熱処理時間[hr] *3	-	-	1	1	1
シェル	分散液	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1
	樹脂	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
融着工程	融着温度[°C]	75	75	75	75	75
	融着時間[hr]	3	3	3	3	3
物性	体積中位粒径(D <sub>50</sub> )[μm]	5.2	4.8	4.9	4.8	5.3
	円形度	0.954	0.970	0.966	0.971	0.949
評価	低温定着[°C]	140	110	110	110	150
	帯電性能維持率[%]	75	24	40	25	78

\*1 複合樹脂A及び結晶性ポリエステル樹脂C中の酸基のモル数に対するオキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基のモル数(当量)

\*2 複合樹脂A及び結晶性ポリエステル樹脂Cの合計100質量部に対する、オキサゾリン含有重合体の添加量(質量部)

\*3 分散液XC調製時の条件

## 【0 1 4 4】

実施例及び比較例の結果から、本発明により、低温定着性に優れ、且つ、帯電性能維持率に優れるトナーが得られることがわかる。

比較例 1 から、結晶性ポリエステル樹脂が含まれないトナーにおいては、帯電性能維持率に関しては特に問題はないが、満足な低温定着性が得られない。これに対して、比較例 2 に示されるように、結晶性ポリエステル樹脂が含まれるトナーでは、低温定着性が向上するが、帯電性能維持率については低下することが明らかになった。更に、比較例 3 に示されるように、樹脂粒子 X と、オキサゾリン基含有重合体とを混合した樹脂粒子分散液を用いた場合であっても、所定範囲の温度条件で加熱しない場合には、帯電性能維持率は顕著ではない。これに対して、実施例 1 で示されるように、本発明の製造方法より、得られたトナーは、低温定着性及び帯電性能維持率に優れることがわかる。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

審査官 塚田 剛士

(56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 1 2 6 8 6 2 ( J P , A )

特開 2 0 1 3 - 1 4 0 3 3 9 ( J P , A )

特開 2 0 1 3 - 1 3 0 8 2 4 ( J P , A )

特開 2 0 1 8 - 0 8 4 7 2 2 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

G 0 3 G 9 / 0 0 - 9 / 1 6