

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6071826号  
(P6071826)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日(2017.1.13)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	365
<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	381
			G03G	9/08	331
			G03G	9/08	321

請求項の数 14 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2013-195517 (P2013-195517)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成25年9月20日 (2013.9.20)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2014-89442 (P2014-89442A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成26年5月15日 (2014.5.15)		〇号
審査請求日	平成28年6月6日 (2016.6.6)	(74) 代理人	100078732
(31) 優先権主張番号	特願2012-223155 (P2012-223155)		弁理士 大谷 保
(32) 優先日	平成24年10月5日 (2012.10.5)	(74) 代理人	100089185
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 片岡 誠
早期審査対象出願		(72) 発明者	志田原 靖博
			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	池田 学人
			和歌山県和歌山市湊1334番地 花王
			株式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記工程1～3を有する電子写真用トナーの製造方法。

工程1：ワックスと、樹脂の酸価が10～300mg KOH/gである樹脂エマルションと、オキサゾリン基含有重合体と、を混合し、乳化させて、離型剤粒子の水分散液を得る工程

工程2：工程1で得られた離型剤粒子の水分散液と、カルボキシ基を有する結着樹脂を含む樹脂粒子の水分散液とを混合し、凝集させて、凝集粒子を得る工程

工程3：工程2で得られた凝集粒子を融着させて、融着粒子を得る工程

【請求項2】

工程1において、オキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基のモル数に対する樹脂エマルション中の酸性基のモル数の比率（酸性基/オキサゾリン基）が、0.05～1.0である、請求項1に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項3】

工程1において、樹脂エマルションの固形分量が、全ワックス100質量部に対し0.1～1.5質量部である、請求項1又は2に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項4】

工程1において得られる、離型剤粒子の体積中位粒子径(D<sub>50</sub>)が300～1000nmである、請求項1～3のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項5】

10

20

工程 1 で用いられる樹脂エマルションが、塩化ビニル系樹脂エマルション、アクリル系樹脂エマルション及びポリエステル樹脂エマルションから選ばれる 1 種以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 6】

工程 1 において、酸又はアルカリを用いて、離型剤粒子の体積中位粒子径 ( $D_{50}$ ) を 450 ~ 800 nm に調整する工程を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 7】

工程 1 で用いられるワックスが、炭化水素ワックスと、カルボキシ基を有しかつ酸価が 0.5 ~ 2.0 mg KOH / g であるエステルワックスとを含むワックス混合物であり、エステルワックス / 炭化水素ワックスの質量比が 5 / 95 ~ 50 / 50 である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

10

【請求項 8】

エステルワックスが、カルナウバワックスである、請求項 7 に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 9】

工程 1 において、ワックスと、オキサゾリン基含有重合体とを混合した後、樹脂エマルションを混合し、乳化させて、離型剤粒子の水分散液を得る、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 10】

20

カルボキシ基を有する結着樹脂を含む樹脂粒子が、結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルを含む、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 11】

結晶性ポリエステルが、炭素数 10 ~ 12 の  $\alpha$ -アルカン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酸成分とを縮重合して得られるものである、請求項 10 に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 12】

工程 1 の乳化を 50 ~ 120 で行う、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 13】

30

下記工程 1 を有し、工程 1 において、樹脂エマルションの固形分量が、全ワックス 100 質量部に対し 0.1 ~ 1.5 質量部である、電子写真用トナーに用いられる離型剤粒子の水分散液の製造方法。

工程 1 : ワックスと、樹脂の酸価が 10 ~ 300 mg KOH / g である樹脂エマルションと、オキサゾリン基含有重合体と、を混合し、乳化させて、離型剤粒子の水分散液を得る工程

【請求項 14】

請求項 13 記載の製造方法により得られる、離型剤粒子の水分散液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法などに用いられる電子写真用トナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真用トナーの分野においては、電子写真システムの発展に伴い、高画質化及び高速化に対応したトナーの開発が要求されている。高画質化の観点からは、トナーを小粒化する必要がある、従来の熔融混練法に代わり、重合法や乳化分散法などのケミカル法により得られる、いわゆるケミカルトナーが開示されている。さらに、高速化の観点からは低温定着性改善のため、トナーに離型剤を内添することが提案されている。

50

例えば、特許文献1には、トナー作製時のトナー粒子からの離型剤粒子の遊離を防いで低温定着性及び耐高温オフセット性に優れる電子写真用トナーを提供することを目的として、カルボキシ基を有し、酸価が0.5～20mg KOH/gの離型剤の分散液と、オキサゾリン基含有重合体とを混合する工程を有する、離型剤粒子を含有するトナー用離型剤分散液の製造方法が開示されている。また、特許文献2には、耐熱保存性に優れかつ広い定着温度幅を有する電子写真用トナーを提供することを目的として、ポリエステルを含有する結着樹脂及び離型剤を含有するトナー原料を熔融混練し、得られた熔融混練物を水系媒体中で乳化した後に、凝集工程又は融着工程においてオキサゾリン基含有重合体を添加する工程を有する電子写真用トナーの製造方法が開示されている。

【0003】

10

【特許文献1】特開2009-133946号公報

【特許文献2】特開2009-192699号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1や2に記載された方法では、トナーを製造する際に、離型剤が融着粒子から水系媒体中に遊離するのを十分に抑制できない場合があった。また、いずれもトナー粒子表面に離型剤が観察され、トナーの微粉の原因となり、印刷時に帯電が不十分になる可能性がある。

【0005】

20

本発明は、トナー作成時の融着粒子を得る工程において、結着樹脂からのワックスの遊離を抑えることができ、かつ、トナー粒子表面にワックスの露出を抑制し、トナー中の微粉を低減することができ、低温定着性及び耐高温オフセット性に優れるという特性を有する電子写真用トナーを製造する方法に関する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、下記工程1～3を有する電子写真用トナーの製造方法を提供する。  
 工程1：ワックスと、樹脂の酸価が10～300mg KOH/gである樹脂エマルジョンと、オキサゾリン基含有重合体と、を混合し、乳化させて、離型剤粒子の水分散液を得る工程  
 工程2：工程1で得られた離型剤粒子の水分散液と、カルボキシ基を有する結着樹脂を含む樹脂粒子の水分散液とを混合し、凝集させて、凝集粒子を得る工程  
 工程3：工程2で得られた凝集粒子を融着させて、融着粒子を得る工程

30

【発明の効果】

【0007】

本発明の製造方法によれば、トナー作製時の融着粒子を得る工程において、結着樹脂からのワックスの遊離を抑えることができ、かつ、トナー粒子表面にワックスの露出を抑制し、トナー中の微粉を低減することができ、低温定着性及び耐高温オフセット性に優れる電子写真用トナーを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

40

【0008】

本発明の電子写真用トナーの製造方法は、下記工程1～3を含む。  
 工程1：ワックスと、樹脂の酸価が10～300mg KOH/gである樹脂エマルジョンと、オキサゾリン基含有重合体と、を混合し、乳化させて、離型剤粒子の水分散液を得る工程  
 工程2：工程1で得られた離型剤粒子の水分散液と、カルボキシ基を有する結着樹脂を含む樹脂粒子の水分散液とを混合し、凝集させて、凝集粒子を得る工程  
 工程3：工程2で得られた凝集粒子を融着させて、融着粒子を得る工程

【0009】

本発明の製造方法は、ワックスと、樹脂の酸価が10～300mg KOH/gである樹

50

脂エマルジョンと、オキサゾリン基含有重合体と、を混合し、乳化させて得られる離型剤粒子の水分散液を用いる。これにより、該離型剤粒子がカルボキシ基を有する結着樹脂中に取り込まれ易くなり、融着工程において、前記樹脂からのワックスの遊離を抑制することができ、トナー表面にワックスの露出を抑制し、トナー中の微粉量を低減することができる。ここで、オキサゾリン基と反応する酸性基を有し、ワックスの乳化剤として機能する樹脂エマルジョンを選択することで、これらの効果が享受できる。

また、オキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基は、樹脂エマルジョンの樹脂の酸性基と反応するだけでなく、結着樹脂のカルボキシ基と反応することができ、更にワックスがカルボキシ基を有する場合には、ワックスのカルボキシ基とも反応することができる。

【0010】

10

<工程1>

工程1は、ワックス、樹脂の酸価が10～300mg KOH/gである樹脂エマルジョンと、オキサゾリン基含有重合体と、を混合して、乳化させて、離型剤粒子の水分散液を得る工程である。

これらの成分の配合方法に特に制限はないが、ワックスとオキサゾリン基含有重合体を十分に接触させ、トナーの微粉量の低減及び耐熱保存性の観点から、ワックスと、オキサゾリン基含有重合体と混合した後、好ましくは攪拌した後、樹脂エマルジョンと混合し、乳化させて、離型剤粒子の水分散液を得ることが望ましい。攪拌手段は、後述するように、強いせん断力を有するものが好ましい。

【0011】

20

本発明では、トナーを製造する際に、トナー粒子、具体的には融着粒子からワックスが遊離するのを抑制する観点、トナー中の微粉量を低減する観点、及び高温オフセット性を改善する観点から、ワックスとして、炭化水素ワックス及びエステルワックスを使用できるが、炭化水素ワックス及びエステルワックスを含むワックス混合物を使用することが好ましい。

【0012】

(炭化水素ワックス)

炭化水素ワックスは、結着樹脂として結晶性ポリエステルを使用する際の離型剤として好ましく用いられる。

炭化水素ワックスとしては、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンポリエチレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシャー・トロプシュワックス、及びセレシン等から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。これらの中でも、トナーを使用する際における良好な離型性の観点から、炭素数16～40の炭化水素ワックスが好ましく、パラフィンワックスがより好ましい。

30

炭化水素ワックスの融点は、トナーを製造する際にトナー粒子からワックスが遊離するのを抑制する観点、及び耐高温オフセット性を改善する観点から、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、トナーの低温定着性を改善する観点から、好ましくは100以下、より好ましくは95以下、更に好ましくは90以下である。融点は、示差走査熱量計を用いて測定することができ、具体的には

40

【0013】

(エステルワックス)

本発明に好ましく用いられるエステルワックスはカルボキシ基を有する。エステルワックスのカルボキシ基がオキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基と反応することで、トナー粒子、具体的には融着粒子から離型剤が遊離するのを抑制することができる。

本発明に用いられるエステルワックスの酸価は、オキサゾリン基含有重合体との反応性の観点から、好ましくは0.5mg KOH/g以上、より好ましくは0.7mg KOH/g以上、更に好ましくは1mg KOH/g以上、より更に好ましくは3mg KOH/g以上であり、トナーの帯電性確保の観点から、好ましくは20mg KOH/g以下、より好

50

ましくは17 mg KOH / g 以下、更に好ましくは15 mg KOH / g 以下、より更に好ましくは10 mg KOH / g 以下である。

本発明に用いられるエステルワックスとしては、植物系ワックス、天然又は合成の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス、並びに酸変性ポリエチレンワックスのエステル化物等から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。植物系ワックスとしては、カルナウバワックス、ライスワックス、及びキャンデリラワックス等から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。酸変性ポリエチレンワックスのエステル化物としては、例えば、ポリオレフィンをカルボン酸変性して得られる酸変性ポリオレフィンをアルコールでエステル化したワックス等が挙げられる。これらの中でも、トナーを製造する際にトナー粒子からワックスが遊離するのを抑制する観点、並びに低温定着性及び耐高温オフセット性を改善する観点から、植物系ワックスが好ましく、カルナウバワックスがより好ましい。

10

エステルワックスの融点は、トナーを製造する際にトナー粒子からワックスが遊離するのを抑制する観点、及び耐高温オフセット性を改善する観点から、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、低温定着性を改善する観点から、好ましくは100 以下、より好ましくは95 以下、更に好ましくは90 以下である。融点は、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定することができ、具体的には実施例に記載の方法で測定することができる。

#### 【0014】

ワックス混合物における炭化水素ワックスに対するエステルワックスの質量比は、エステルワックス/炭化水素ワックスの質量比として、トナーを製造する際にトナー粒子からワックスが遊離するのを抑制する観点、並びに耐高温オフセット性を改善する観点から、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20/80以上であり、離型性の観点から、好ましくは70/30以下、より好ましくは50/50以下、更に好ましくは40/60以下、更により好ましくは35/65以下、より更に好ましくは30/70以下であり、また好ましくは5/95~70/30、より好ましくは10/90~50/50、更に好ましくは10/90~40/60、更に好ましくは20/80~30/70である。

20

#### 【0015】

上記の炭化水素ワックスとエステルワックスとの混合方法は特に限定されないが、例えば、両者を溶融した後に混合する方法が好ましい。

30

ワックス混合物中における上記の炭化水素ワックス及びエステルワックスの総量は、トナーを製造する際にトナー粒子からワックスが遊離するのを抑制する観点、並びに低温定着性及び耐高温オフセット性を改善する観点から、ワックス混合物全体に対して、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上であり、更に好ましくは実質的に100質量%である。

#### 【0016】

(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、オキサゾリン基を有する重合性単量体を重合することによって得ることができ、必要に応じて、オキサゾリン基を有する重合性単量体と、該オキサゾリン基を有する重合性単量体と共重合可能な重合性単量体との共重合によって得ることもできる。ここで、上記オキサゾリン基を有する重合性単量体と共重合可能な重合性単量体は、オキサゾリン基を有する重合性単量体及びオキサゾリン基を有しない重合性単量体のいずれも包含することができる。

40

#### 【0017】

オキサゾリン基を有する重合性単量体としては、特に制限はないが、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、及び2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等から選ばれる少なくとも1種を使

50

用することができる。これらの中でも入手容易性の観点から、2 - イソプロペニル - 2 - オキサゾリンが好ましい。

【0018】

オキサゾリン基を有する重合性単量体と共重合可能な重合性単量体のうち、オキサゾリン基を有しない重合性単量体としては、特に制限はないが、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸塩、不飽和ニトリル、不飽和アミド、ビニルエステル、ビニルエーテル、 $\alpha$ -オレフィン、ハロゲン含有 $\alpha$ -オレフィン、 $\alpha$ -不飽和脂肪族炭化水素、 $\beta$ -不飽和芳香族炭化水素等から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

【0019】

オキサゾリン基含有重合体中におけるオキサゾリン基の含有量は、 $CDCl_3$ 中での $^1H$  NMRで測定することができ、トナーを製造する際にカルボキシ基を有する結着樹脂からワックスが遊離するのを抑制する観点から、好ましくは $0.1\text{ mmol/g}$ 以上、より好ましくは $0.5\text{ mmol/g}$ 以上、更に好ましくは $1\text{ mmol/g}$ 以上であり反応密度の観点から、好ましくは $50\text{ mmol/g}$ 以下、より好ましくは $20\text{ mmol/g}$ 以下、更に好ましくは $10\text{ mmol/g}$ 以下である。

10

【0020】

オキサゾリン基含有重合体の数平均分子量は、特に限定されないが、オキサゾリン基の反応効率の観点から、好ましくは500以上、より好ましくは1,000以上であり、取扱性の観点から、好ましくは2,000,000以下、より好ましくは1,000,000以下、更に好ましくは10,000,000以下、より更に好ましくは50,000,000以下である。上記数平均分子量が500以上であれば、離型剤粒子や樹脂粒子との十分な架橋反応が行われ、2,000,000以下であれば、重合体の粘度が適切な値となり、取扱いが容易になる。

20

【0021】

オキサゾリン基含有重合体として一般的な市販品としては、(株)日本触媒製のエポクロスWSシリーズ(水溶性タイプ)、Kシリーズ(エマルジョンタイプ)等が使用可能である。

【0022】

(樹脂エマルジョン)

本発明で用いられる樹脂エマルジョンの樹脂の酸価は、 $10 \sim 300\text{ mg KOH/g}$ である。樹脂エマルジョンは、ワックスの乳化剤として機能する。酸価が当該範囲であることにより、樹脂エマルジョンが酸性基を有し、トナーを製造する際にカルボキシ基を有する結着樹脂からワックスが遊離するのを抑制し、トナー表面にワックスの露出を抑制し、トナー中の微粉を低減することができる。樹脂エマルジョンの樹脂の酸価は、オキサゾリン基含有重合体との反応性の観点から、好ましくは $15\text{ mg KOH/g}$ 以上であり、より好ましくは $50\text{ mg KOH/g}$ 以上であり、更に好ましくは $100\text{ mg KOH/g}$ 以上であり、また、樹脂エマルジョンにする観点から、好ましくは $270\text{ mg KOH/g}$ 以下であり、より好ましくは、 $250\text{ mg KOH/g}$ 以下であり、 $200\text{ mg KOH/g}$ 以下である。

30

【0023】

樹脂エマルジョンは、酸性基としてカルボキシ基を有する樹脂エマルジョンが好ましく、樹脂の酸価が、カルボキシ基によるものが好ましい。

樹脂エマルジョンとしては、塩化ビニル系樹脂エマルジョン、アクリル系樹脂エマルジョン、及びポリエステル樹脂エマルジョンから選ばれる1種以上が挙げられる。これらの中では、トナーの耐熱保存性の観点から、塩化ビニル系樹脂エマルジョン及び/又はアクリル系樹脂エマルジョンが好ましく、塩化ビニル系樹脂エマルジョンがより好ましい。

40

【0024】

塩化ビニル系樹脂エマルジョンは、塩化ビニルモノマーと、必要により、少なくとも1種の共重合し得るモノマーとの重合(好ましくは、乳化重合)によって得られる樹脂を含むことが好適である。ここで塩化ビニルモノマーと共重合し得るモノマーとしては、アク

50

リル系モノマー、酢酸ビニル等が挙げられる。

その他、国際公開第2010-140647号に示されるようにスチレン・アクリルオリゴマー及び/又はアクリル酸エステルオリゴマーの存在下で、塩化ビニルモノマーと、少なくとも1種の共重合し得るモノマーとを重合(好ましくは、乳化重合)させることで得られる塩化ビニル系樹脂エマルションを用いてもよい。

【0025】

アクリル系樹脂エマルションとしては、アクリル樹脂エマルション、スチレン・アクリル共重合体樹脂エマルション、酢酸ビニル・アクリル共重合体樹脂エマルション、シリコン・アクリル樹脂エマルション、ポリエステル・アクリル樹脂エマルション、ウレタン・アクリル樹脂エマルション、変性アクリル樹脂エマルション、自己架橋型アクリル酸エステル樹脂エマルション、及びエチレン・酢酸ビニル・アクリル樹脂エマルションから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

10

アクリル系樹脂エマルションは、アクリル系モノマー単独、又は、アクリル系モノマーと、少なくとも1種の共重合し得るモノマーとの重合(例えば、乳化重合)によって得られるアクリル系樹脂を含むことが好適である。更に、これらのアクリル共重合体と反応して架橋し得るモノマーを用いてもよい。

アクリル系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の炭素数1~18のヒドロキシ基を有していてもよいアルキル基を有する(メタ)アクリル酸のアルキルエステルが挙げられる。ここで、(メタ)アクリルは、アクリル、メタクリル又はそれらの混合物を意味する。

20

また、アクリル系モノマーと共重合し得るモノマーとしては、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、無水マレイン酸、無水フマル酸、スチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、アクリロニトリル、ビニルトルエン、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド、ビニルピリジン、及びN-ビニルピロリドンからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

30

【0026】

ポリエステル樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂、非晶質ポリエステル樹脂どちらでもよく、その種類と作製方法は、後述する結晶性ポリエステル(a1)及び非晶質ポリエステル(a2)と同様の方法で、酸成分とアルコール成分とを、重縮合反応させることによって製造することができる。

【0027】

なお、該樹脂エマルションの製造の容易性の観点から、必要に応じて界面活性剤を使用してもよいが、樹脂エマルション中の界面活性剤の含有量が多いと、ワックスを乳化する際、樹脂エマルションがワックス界面に吸着するのを阻害するおそれがある。

40

よって、樹脂エマルション中の界面活性剤の含有量は、樹脂エマルションの固形分中、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、最も好ましくは実質的に0質量%である。

界面活性剤を用いない樹脂エマルションは、ソープフリー型として市販されており、特に限定されないが、例えば、ビニブラン700、ビニブラン701(いずれも塩化ビニル共重合エマルション：日信化学工業(株)製)などが挙げられる。

【0028】

樹脂エマルションに使用される樹脂のガラス転移点は、耐高温オフセット性及び保存安定性の観点から、50以上が好ましく、55以上がより好ましく、60以上がより

50

更に好ましく、トナーの低温定着性の観点から、90以下が好ましく、85以下がより好ましく、80以下が更に好ましい。

【0029】

樹脂エマルションの体積中位粒径は、該離型剤粒子に吸着して乳化する観点より、0.01~0.5 $\mu$ mであることが好ましく、0.02~0.3 $\mu$ mがより好ましく、0.03~0.2 $\mu$ mが更に好ましい。ここで、体積中位粒径とは、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。

離型剤粒子の水分散液における樹脂エマルションの固形分量（あるいは樹脂量）は、全ワックス100質量部に対して、ワックスの遊離を抑制する観点、耐熱保存性の観点、及び帯電量低下を抑制する観点、から、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1質量部以上、より更に好ましくは1.5質量部以上であり、更に好ましくは2質量部以上であり、ワックスの遊離を抑制する観点から、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15質量部以下、更により好ましくは10質量部以下、より更に好ましくは8質量部以下である。尚、樹脂量は固形分量と見なしてもよい。

【0030】

（ワックス又はワックス混合物とオキサゾリン基含有重合体との混合）

前記ワックス混合物を使用する場合、オキサゾリン基含有重合体は、ワックス混合物を調製した後に該ワックス混合物と混合することが好ましい。

前記のワックス又はワックス混合物とオキサゾリン基含有重合体とを混合する攪拌手段は特に限定されないが、強いせん断力を有するホモジナイザー、圧力吐出型ホモジナイザー、超音波分散機等を使用することができる。また、ホモミキサー、ディスパー（商品名、プライミクス（株）製）、クレアミックス（商品名、エムテック（株）製）、キャビトロン（商品名、太平洋機工（株）製）等を使用することもできる。なお、ディスパーを使用する場合には、全体が均一に混合されている状態において5分以上攪拌を行うことが好ましい。

【0031】

ワックス又はワックス混合物とオキサゾリン基含有重合体とを混合する温度は、ワックスを溶融する観点及びオキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基とエステルワックスのカルボキシ基とを効率的に反応させる観点から、好ましくは50以上、より好ましくは55以上、更に好ましくは60以上、より更に好ましくは70以上、更により好ましくは80以上であり、操作性の観点から、好ましくは120以下、より好ましくは99以下、より好ましくは98以下、更に好ましくは96以下である。なお、100以上の温度で混合するには、例えば加圧すればできる。

【0032】

ワックス又はワックス混合物中のカルボキシ基のモル数とオキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基のモル数との比率（カルボキシ基/オキサゾリン基）は、トナーを製造する際に融着粒子からワックスが遊離するのを抑制する観点及びトナーの耐高温オフセット性の観点から、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、更に好ましくは0.05以上であり、トナーの帯電性低下回避の観点から、好ましくは3以下、より好ましくは2以下、更に好ましくは1以下である。

【0033】

（乳化）

ワックスと、酸価が10~300mg KOH/gである樹脂のエマルションと、オキサゾリン基含有重合体と、を混合し、乳化させて、離型剤粒子の水分散液を得る。

各成分の添加順序は特に限定されないが、前述のとおり、ワックス又はワックス混合物をオキサゾリン基含有重合体と混合した後、樹脂エマルションを添加、混合することが好ましい。樹脂の酸価が10~300mg KOH/gである樹脂エマルションが、ワックスの乳化剤として働き、本発明の効果である、トナー作成時のワックスの遊離を防ぐことができ、かつ、トナー表面にワックスの露出を抑制し、トナー中の微粉を低減することを達

10

20

30

40

50

成できる。

また、上記の混合物を調製した後、乳化させて予備乳化液を得、更に予備乳化液を、ワックスの融点（混合物を用いる場合は混合物の融点）以上の温度に加熱しながら、高圧乳化分散機を用いて微分散させることが好ましい。これにより、体積中位粒径（ $D_{50}$ ）が好ましくは1000nm以下の離型剤粒子の水分散液を得ることができる。

#### 【0034】

離型剤粒子の水分散液に用いられる水系媒体としては、後述の結着樹脂の乳化の際に用いられる水系媒体を用いることができるが、環境性、トナー作製時の添加の容易性の観点から、脱イオン水や蒸留水が好ましい。水系媒体は、樹脂エマルジョン中に含まれる媒体であってもよいし、水系媒体を更に添加してもよい。

10

#### 【0035】

予備乳化液の調製に使用される攪拌手段は特に限定されないが、強いせん断力を有するホモジナイザー、圧力吐出型ホモジナイザー、超音波分散機等を使用することができる。また、ホモキサー、ディスパー（商品名、プライミクス（株）製）、クリアミクス（商品名、エムテック（株）製）、キャピトロン（商品名、大平洋機工（株）製）等を使用することもできる。なお、ディスパーを使用する場合には、全体が均一に混合されている状態において5分以上攪拌を行うことが好ましい。

#### 【0036】

さらに、得られた予備乳化液を、ワックスの融点（混合物を用いる場合は混合物の融点）以上の温度に加熱しながら、高圧乳化分散機を用いて微分散させて、離型剤粒子の水分散液を得る。

20

予備乳化液をワックスの融点以上の温度にする方法は特に限定されないが、予備乳化液を得た後、高圧乳化分散機の高圧分散部に至る流路の少なくとも一部、必要であれば全部の温度をワックスの融点以上とする方法が好ましい。具体的には、上記流路を、ジャケットや加熱媒体により内外から加熱する方法、温水等を予備乳化液に添加する方法、赤外線やマイクロ波、誘導加熱等によって昇温する方法等が挙げられる。この中で、特に加熱したオイルや温水等の熱媒体中に高圧乳化分散機の流路を浸漬する方法が好ましい。この際の熱媒体の温度はワックスの融点よりも5～30、好ましくは10～25、更に好ましくは15～20程度高く設定しておくことが好ましい。また、高圧分散処理を行う高圧分散部の直前で流路を加熱することが好ましい。

30

ワックスと、樹脂の酸価が10～300mgKOH/gである樹脂エマルジョンと、オキサゾリン基含有重合体とを乳化する温度は、オキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基と樹脂エマルジョンの酸性基及びワックスがカルボキシ基を有する場合にはワックスのカルボキシ基とを効率的に反応させる観点並びにワックスを溶解して、樹脂エマルジョンで乳化する観点から、好ましくは50以上、より好ましくは55以上、更に好ましくは60以上、より更に好ましくは70以上、更により好ましくは80以上であり、操作性の観点から、好ましくは120以下、より好ましくは99以下、より好ましくは98以下、更に好ましくは96以下である。100以上の温度で混合するには、例えば加圧すればよい。

オキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基のモル数と樹脂エマルジョン中の酸性基のモル数との比率（酸性基/オキサゾリン基）、あるいは樹脂エマルジョン中の酸性基がカルボキシ基の場合は、オキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基のモル数と樹脂エマルジョン中のカルボキシ基のモル数との比率（カルボキシ基/オキサゾリン基）は、トナーを製造する際に融着粒子からワックスが遊離するのを抑制する観点から、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.1以上、更に好ましくは0.2以上であり、より更に好ましくは0.5以上であり、トナーの帯電性低下回避の観点から、好ましくは10以下、より好ましくは8以下、更に好ましくは5以下である。

40

#### 【0037】

使用できる高圧乳化分散機は、特に制限されないが、より小さな粒径の粒子を得る観点及び取扱い操作の簡便性の観点から、マイクロフルイダイザー（みづほ工業（株）製）、

50

アルティマイザー（（株）スギノマシン製）、ナノマイザー（吉田機械興業（株）製）等を使用することができる。該分散機の高圧分散部としては、例えば対向衝突型、貫通型等のいずれの方式も用いられるが特に限定されない。

【 0 0 3 8 】

予備乳化液を高圧乳化する際の圧力は、得られる離型剤粒子の粒径及び分散性の観点から、好ましくは5 MPa以上、より好ましくは10 MPa以上、更に好ましくは20 MPa以上であり、製造コストの観点から、好ましくは200 MPa以下、より好ましくは180 MPa以下、更に好ましくは150 MPa以下である。

処理回数については、上記処理圧力及び得られる離型剤粒子の粒径等に応じて適宜選択できるが、好ましくは1～10回であり、より好ましくは2～5回である。

10

【 0 0 3 9 】

乳化させた後、好ましくは30 以下、より好ましくは20 以下、下限は好ましくは0 以上、より好ましくは5 以上に冷却して、離型剤粒子の水分散液を得ることが好ましい。

冷却方法は特に限定されないが、管の内外より冷却する方法、冷水を直接分散物に添加する方法のいずれも可能である。また粒子径が1 μm以下の分散物は通常安定であるため、一度分散物を容器に受け、その後攪拌下にジャケット等で冷却する方法も可能である。

【 0 0 4 0 】

離型剤粒子の水分散液の分散時における固形分濃度は、乳化性及び生産性の観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、より更に好ましくは30質量%以下である。

20

得られた水分散液中の離型剤粒子の体積中位粒径（ $D_{50}$ ）は、トナー中でのワックス分散性、及びトナーの高温オフセット性の観点から、1000 nm以下であることが好ましく、より好ましくは900 nm以下が好ましく、更に好ましくは800 nm以下、より更に好ましくは700 nm以下である。また、融着工程でのトナー粒子からのワックスの遊離（露出）の抑制、及びトナーの帯電量を増加の観点から、好ましくは200 nm以上、より好ましくは300 nm以上、更に好ましくは400 nm以上、より更に好ましくは450 nm以上、更により好ましくは500 nm以上である。離型剤粒子の体積中位粒径は、粒度分布測定装置を用いて測定することができ、具体的には実施例に記載の方法で測定

30

【 0 0 4 1 】

離型剤を所望の体積中位粒径に乳化させる手段として、高圧乳化の圧力を変更する以外に、乳化液のpHを酸又はアルカリを添加することによって調整することが可能である。これは、樹脂エマルジョン中の酸性基（カルボキシ基）の解離度合いをpHにより制御することで、樹脂エマルジョンの親疎水性を変え、樹脂エマルジョンの離型剤への配向性を変え、結果、粒径を上下することになる。酸を加えることで、粒径は大きくなる傾向にあり、アルカリを加えることで、粒径は小さくなる傾向にある。離型剤粒子の粒径を大きくすることでトナー表面のワックスの露出を抑制し、トナーの帯電量を増やすことができ、離型剤粒子の粒径を小さくすることで、ワックスの分散がよくなり、トナーの高温オフセット性に優れる。酸としては、塩酸、酢酸、硫酸等の無機酸、クエン酸等の有機酸が挙げられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、アミン等が挙げられる。調整する粒径としては、前述の粒径範囲が好ましい。

40

離型剤粒子の水分散液のpH（20 ）は、樹脂エマルジョンの安定性の観点より、好ましくは6.0以上、より好ましくは6.5以上、更に好ましくは7.0以上であり、離型剤の加水分解抑制の観点より、好ましくは11.0以下、より好ましくは10.5以下、更に好ましくは10.0以下である。

【 0 0 4 2 】

< 工程 2 >

工程 2 は、工程 1 で得られた離型剤粒子の水分散液と、カルボキシ基を有する結着樹脂

50

を含む樹脂粒子の水分散液とを混合し、凝集させて、凝集粒子を得る工程である。

工程 2 は、下記工程 2 - 1 を含むことが好ましく、更に、ワックスの遊離を抑制する観点から、工程 2 - 1 及び工程 2 - 2 を含むことがより好ましい。工程 2 - 1 及び 2 - 2 を含むことにより、得られるトナー粒子は、樹脂粒子 ( A ) をコア部に含み、樹脂粒子 ( B ) をシェル部に含み、コアシェル粒子となる。

本発明における、カルボキシ基を有する結着樹脂とは、工程 2 - 1 に用いられる樹脂であり、好ましくは結晶性ポリエステル ( a 1 ) 及び非晶質ポリエステル ( a 2 ) からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種を含むが、結晶性ポリエステル ( a 1 ) 及び非晶質ポリエステル ( a 2 ) の両方用いられる場合は、両方を含む。

工程 2 - 1 : 工程 1 で得られた離型剤粒子の水分散液と、カルボキシ基を有する結着樹脂を含む樹脂粒子 ( A ) の水分散液と、任意で凝集剤とを、水性媒体中で混合して凝集して凝集粒子 ( 1 ) を得る工程

工程 2 - 2 : 工程 2 - 1 で得られた凝集粒子 ( 1 ) に、非晶質ポリエステル ( b ) を含有する樹脂粒子 ( B ) の水分散液を添加して、凝集粒子 ( 2 ) を得る工程

【 0 0 4 3 】

[ 樹脂粒子 ( A ) ]

( カルボキシ基を有する結着樹脂 )

カルボキシ基を有する結着樹脂には、トナーに用いられる公知の結着樹脂、例えば、ポリエステル、スチレン - アクリル共重合体、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等を用いることができるが、トナーの定着性及び耐久性の観点から、ポリエステルが含まれることが好ましい。カルボキシ基を有する結着樹脂中のポリエステルの含有量は、トナーの定着性及び耐久性の観点から、カルボキシ基を有する結着樹脂中、好ましくは 6 0 質量 % 以上、より好ましくは 7 0 質量 % 以上、更に好ましくは 8 0 質量 % 以上、更に好ましくは実質 1 0 0 質量 % である。

カルボキシ基を有する結着樹脂を含む樹脂粒子 ( A ) には、好ましくは結晶性ポリエステル ( a 1 ) 及び非晶質ポリエステル ( a 2 ) からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種を含むが、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性を改善する観点から、結晶性ポリエステル ( a 1 ) 及び非晶質ポリエステル ( a 2 ) の両方を含有することが好ましい。

【 0 0 4 4 】

( 結晶性ポリエステル ( a 1 ) )

本発明において、樹脂粒子 ( A ) は、トナーの低温定着性の観点から、結晶性ポリエステル ( a 1 ) を含有することが好ましい。

【 0 0 4 5 】

本発明で用いられる結晶性ポリエステル ( a 1 ) は、トナーの低温定着性の観点から、炭素数 1 0 ~ 1 2 の  $\alpha$  - アルカン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酸成分とを縮重合して得られることが好ましい。

本発明において、「結晶性ポリエステル」とは、軟化点と示差走査熱量計 ( D S C ) による吸熱の最大ピーク温度との比、( 軟化点 ( ) ) / ( 吸熱の最大ピーク温度 ( ) ) で定義される結晶性指数が 0 . 6 ~ 1 . 4 のものであり、トナーの低温定着性の観点から、0 . 8 ~ 1 . 3 のものが好ましく、0 . 9 ~ 1 . 2 のものがより好ましく、0 . 9 ~ 1 . 1 のものが更に好ましい。

結晶性ポリエステル ( a 1 ) は、樹脂粒子分散液の乳化を容易にし、分散安定性を高める観点から、分子末端にカルボキシ基を有することが好ましい。

【 0 0 4 6 】

結晶性ポリエステル ( a 1 ) の融点は、トナーの保存安定性を向上させる観点から、5 0 以上が好ましく、5 5 以上がより好ましく、6 0 以上が更に好ましく、6 5 以上がより更に好ましく、トナーの低温定着性を向上させる観点から、1 0 0 以下が好ましく、9 7 以下がより好ましく、9 5 以下が更に好ましく、9 0 以下が更に好ましい。

結晶性ポリエステル ( a 1 ) の軟化点は、トナーの保存安定性を向上させる観点から、

10

20

30

40

50

50 以上が好ましく、60 以上がより好ましく、65 以上が更に好ましく、70 以上がより更に好ましく、トナーの低温定着性を向上させる観点から、140 以下が好ましく、120 以下がより好ましく、110 以下が更に好ましく、100 以下が更に好ましい。

結晶性ポリエステル(a1)の酸価は、樹脂粒子分散液の分散安定性及びオキサゾリン基含有重合体との反応性を向上させる観点から、3 mg KOH / g 以上が好ましく、4 mg KOH / g 以上がより好ましく、5 mg KOH / g 以上が更に好ましく、6 mg KOH / g 以上が更に好ましく、トナーの帯電性確保の観点から、30 mg KOH / g 以下が好ましく、25 mg KOH / g 以下がより好ましく、23 mg KOH / g 以下が更に好ましく、20 mg KOH / g 以下が更に好ましい。

10

なお、結晶性ポリエステル(a1)は、単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

本発明において、結晶性ポリエステル(a1)の融点、軟化点は、実施例記載の方法によって求められる。2種以上併用する場合、融点、軟化点及び数平均分子量は、全ての結晶性ポリエステル(a1)を使用する比率で混合した混合物を用いて、実施例に記載の方法によって求められる。

#### 【0047】

結晶性ポリエステル(a1)は、炭素数10~12の、 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$  - アルカン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酸成分とを縮重合して得られることが好ましい。重縮合反応の際には好ましくは触媒を用いることができる。

20

トナーの低温定着性および印刷物の画像濃度の観点から、酸成分中、脂肪族ジカルボン酸を70~100モル%含むことが好ましく、90~100モル%含むことがより好ましく、100モル%であることが更に好ましい。

脂肪族ジカルボン酸としては、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、アゼライン酸、コハク酸等が挙げられるが、コハク酸が好ましい。脂肪族ジカルボン酸以外に用いられる酸成分としては、脂環式ジカルボン酸、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。

酸成分には、遊離酸だけでなく、反応中に分解して酸を生成する無水物、及び炭素数1~3のアルキルエステルも含まれる。

これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

30

#### 【0048】

トナーの低温定着性の更なる向上の観点から、アルコール成分中、炭素数10~12の、 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$  - アルカンジオールを70~100モル%含むことが好ましく、90~100モル%含むことがより好ましく、100モル%であることが更に好ましい。

炭素数10~12の、 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$  - アルカンジオールの例としては、1,10 - デカンジオール、1,12 - ドデカンジオール等が挙げられ、なかでもトナーの低温定着性を向上させる観点から、1,12 - ドデカンジオールが好ましい。

炭素数10~12の、 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$  - アルカンジオールは、単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

炭素数10~12の、 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$  - アルカンジオール以外のアルコール成分としては、炭素数10~12の、 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$  - アルカンジオール以外の脂肪族ジオール、芳香族ジオール、ビスフェノールAの水素添加物、3価以上の多価アルコール等が挙げられ、なかでも、ポリエステルの結晶化を促進させ、トナーの低温定着性を向上させる観点から、脂肪族ジオールが好ましい。アルコール成分の平均炭素数は、トナーの低温定着性の観点から、6~14であり、8~12が好ましく、10~12が更に好ましい。

40

#### 【0049】

酸成分とアルコール成分との組合せとしては、トナーの低温定着性の観点から、コハク酸を70~100モル%含む酸成分と炭素数10~12の、 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$  - アルカンジオールを70~100モル%含むアルコール成分との組合せが好ましく、コハク酸と炭素数10~12の、 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$  - アルカンジオールとの組合せがより好ましい。

50

## 【0050】

触媒は、縮重合反応の効率を向上させる観点から、錫化合物、チタン化合物が好ましく、錫化合物がより好ましく、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫、酸化ジブチル錫が更に好ましい。

チタン化合物としては、チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミネート等が挙げられる。

触媒の使用量は、酸成分とアルコール成分との総量100質量部に対して、0.01~1質量部が好ましく、0.1~0.6質量部がより好ましい。

## 【0051】

縮重合反応は、反応容器に、酸成分及びアルコール成分を入れ、140~200 で5~15時間維持して行うことが好ましい。更にその後、触媒を加え140~200 で1~5時間維持して反応を進行させ、5.0~20kPaに減圧して1~10時間維持する条件で行うことが好ましい。

## 【0052】

(非晶質ポリエステル(a2))

樹脂粒子(A)は、トナーの低温定着性を維持しながら、耐熱保存性、帯電性を向上させ、高温オフセットを防ぐ観点から、更に非晶質ポリエステル(a2)を含有することが好ましい。

本発明において、「非晶質ポリエステル」とは、前記結晶性指数が1.4を超えるか、0.6未満の樹脂である。非晶質ポリエステル(a2)は、この結晶性指数が、トナーの低温定着性の観点から、0.6未満又は1.4を超え4以下であることが好ましく、より好ましくは0.6未満又は1.5以上4以下、更に好ましくは0.6未満又は1.5以上3以下、更に好ましくは0.6未満又は1.5以上2以下である。結晶性指数は、原料モノマーの種類とその比率、及び製造条件(例えば、反応温度、反応時間、冷却速度)等により適宜決定することができる。

非晶質ポリエステル(a2)としては、樹脂粒子分散液の乳化を容易にし、分散安定性を高める観点から、分子末端にカルボキシ基を有することが好ましい。

## 【0053】

非晶質ポリエステル(a2)は、前記の結晶性ポリエステル(a1)と同様の方法で、酸成分とアルコール成分とを、重縮合反応させることによって製造することができる。

## 【0054】

酸成分としては、ジカルボン酸、3価以上の多価カルボン酸、並びにそれらの酸無水物及びそれらのアルキル(炭素数1~3)エステル等が挙げられ、なかでもジカルボン酸が好ましい。

ジカルボン酸の具体例としては、ドデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸等の炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、アゼライン酸、コハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられ、なかでもフマル酸、ドデセニルコハク酸及びテレフタル酸が好ましく、ドデセニルコハク酸及びテレフタル酸がより好ましい。

3価以上の多価カルボン酸の具体例としては、トリメリット酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等が挙げられ、なかでも耐オフセット性の観点から、トリメリット酸及びその酸無水物が好ましい。

酸成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

非晶質ポリエステル(a2)としては、トナーの耐高温オフセット性の観点から、好ましくは3価以上の多価カルボン酸並びにその酸無水物又はそのアルキルエステル、より好ましくはトリメリット酸又はその無水物を含有する酸成分を用いて得られた非晶質ポリエステルを少なくとも1種使用することが好ましい。

## 【0055】

アルコール成分としては、主鎖炭素数2~12の脂肪族ジオール、芳香族ジオール、ピ

10

20

30

40

50

スフェノールAの水素添加物、3価以上の多価アルコール等が挙げられる。3価以上の多価アルコールの具体例としては、グリセリン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

これらの中でも、非晶質のポリエステルを得る観点から、芳香族ジオールを用いることが好ましく、ポリオキシプロピレン-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレン(炭素数2~3)オキサイド付加物(平均付加モル数1~16)を用いることがより好ましい。

アルコール成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0056】

非晶質ポリエステル(a2)のガラス転移点は、耐高温オフセット性及び保存安定性の観点から、50以上が好ましく、55以上がより好ましく、トナーの低温定着性の観点から、85以下が好ましく、75以下がより好ましく、70以下が更に好ましい。

10

非晶質ポリエステル(a2)の軟化点は、耐高温オフセット性及び保存安定性の観点から、70以上が好ましく、90以上がより好ましく、100以上が更に好ましく、トナーの低温定着性の観点から、165以下が好ましく、140以下がより好ましく、130以下更に好ましい。

#### 【0057】

非晶質ポリエステル(a2)の数平均分子量は、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性の観点から、1,000~100,000が好ましく、1,500~60,000がより好ましく、1,600~30,000が更に好ましく、1,700~10,000が更に好ましい。

20

非晶質ポリエステル(a2)の酸価は、樹脂粒子分散液の分散安定性及びオキサゾリン基含有重合体との反応性を向上させる観点から、6mg KOH/g以上が好ましく、10mg KOH/g以上がより好ましく、15mg KOH/g以上が更に好ましく、トナーの帯電性確保の観点から、35mg KOH/g以下が好ましく、30mg KOH/g以下がより好ましい。

#### 【0058】

非晶質ポリエステル(a2)は、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性の観点から、軟化点異なる2種類のポリエステルを含有することが好ましい。軟化点異なる2種類のポリエステルをそれぞれポリエステル(a2-1)及び(a2-2)とした場合、一方のポリエステル(a2-1)の軟化点は70以上115未満が好ましく、他方のポリエステル(a2-2)の軟化点は115以上165以下が好ましい。ポリエステル(a2-1)とポリエステル(a2-2)との質量比((a2-1)/(a2-2))は、10/90~90/10が好ましく、50/50~90/10がより好ましい。

30

#### 【0059】

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

40

#### 【0060】

樹脂粒子(A)における結晶性ポリエステル(a1)及び非晶質ポリエステル(a2)の総量は、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性の観点から、樹脂粒子(A)を構成する樹脂中好ましくは50~100質量%、より好ましくは80~100質量%、更に好ましくは90~100質量%であり、特に好ましくは実質的に100質量%である。

樹脂粒子(A)における結晶性ポリエステル(a1)と非晶質ポリエステル(a2)との質量比((a1)/(a2))は、トナーの低温定着性の観点から、5/95以上であることが好ましく、10/90以上がより好ましく、13/87以上が更に好ましく、1

50

5 / 8 5 以上がより更に好ましく、トナーの保存安定性の観点から、5 0 / 5 0 以下であることが好ましく、4 0 / 6 0 以下がより好ましく、3 0 / 7 0 以下がより好ましく、2 5 / 7 5 以下が更に好ましく、2 0 / 8 0 以下がより更に好ましい。

**【 0 0 6 1 】**

樹脂粒子 ( A ) には、本発明の効果を損なわない範囲で、酸価 1 0 ~ 3 0 0 m g K O H / g の樹脂エマルジョン、オキサゾリン基含有重合体、離型剤、帯電制御剤を含有させてもよい。また、必要に応じて、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤等の添加剤等を含有させてもよい。これらの中でも、トナーの高温オフセット性の観点から、オキサゾリン基含有重合体を含むことが好ましい。

オキサゾリン基含有重合体としては、工程 1 と同様のものが好ましく用いられ、トナーの高温オフセット性の観点から、樹脂粒子 ( A ) を構成する樹脂 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 0 5 質量部以上、より好ましくは 0 . 1 質量部以上、更に好ましくは 0 . 5 質量部以上であり、また、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 6 2 】**

また、樹脂粒子 ( A ) は、樹脂のみからなる粒子であってもよいが、トナーの粒度分布をシャープにする観点から、着色剤を含有することが好ましく、着色剤を含有する着色剤含有樹脂粒子であることが好ましい。

樹脂粒子 ( A ) が着色剤含有樹脂粒子である場合、着色剤の含有量は、トナーの画像濃度の観点から、樹脂粒子 ( A ) を構成する樹脂 1 0 0 質量部に対して、1 ~ 2 0 質量部が好ましく、5 ~ 1 0 質量部がより好ましい。

**【 0 0 6 3 】**

( 着色剤 )

本発明に用いられる着色剤は、表面処理や分散剤の使用によって、水性媒体中に着色剤粒子として用いてもよいが、トナーの粒度分布をシャープにする観点から、樹脂粒子 ( A ) に含有させて用いることが好ましい。

着色剤としては、顔料及び染料が用いられ、トナーの画像濃度の観点から、顔料が好ましい。

顔料の具体例としては、カーボンブラック、無機系複合酸化物、クロムイエロー、ベンジジンイエロー、プリリアンカーミン 3 B、プリリアンカーミン 6 B、ベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、銅フタロシアニン、フタロシアニングリーン等が挙げられ、銅フタロシアニンが好ましい。

染料の具体例としては、アクリジン系、アゾ系、ベンゾキノン系、アジン系、アントラキノン系、インディゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系等が挙げられる。

着色剤は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

**【 0 0 6 4 】**

( 樹脂粒子 ( A ) の分散液の製造 )

樹脂粒子 ( A ) の分散液は、結晶性ポリエステル ( a 1 )、非晶質ポリエステル ( a 2 )、及び着色剤等の前記の任意成分を水性媒体中に分散させ、樹脂粒子 ( A ) を含有する分散液として得る方法によって製造することが好ましい。

分散液を得る方法としては、樹脂等を水性媒体に添加し、分散機等によって分散処理を行う方法、樹脂等に水性媒体を徐々に添加して転相乳化させる方法等が挙げられ、得られるトナーの低温定着性の観点から、転相乳化による方法が好ましい。以下、転相乳化による方法について述べる。

**【 0 0 6 5 】**

まず、結晶性ポリエステル ( a 1 )、非晶質ポリエステル ( a 2 )、アルカリ水溶液、及び着色剤等の前記の任意成分を溶解して混合し、樹脂混合物を得る。

また、混合の際には、樹脂の乳化安定性の観点から、界面活性剤を添加することが好ましい。

**【 0 0 6 6 】**

10

20

30

40

50

アルカリ水溶液中のアルカリとしては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の水酸化物等やアンモニア等が挙げられるが、樹脂の分散性向上の観点から、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムが好ましい。また、アルカリ水溶液中のアルカリの濃度は、1～30質量%が好ましく、1～25質量%がより好ましく、1.5～20質量%が更に好ましい。

**【0067】**

界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等が挙げられ、なかでもノニオン性界面活性剤が好ましく、ノニオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤又はカチオン性界面活性剤を併用することがより好ましく、樹脂を十分に乳化させる観点から、ノニオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤とを併用す

10

**【0068】**

界面活性剤の含有量は、樹脂粒子(A)を構成する樹脂100質量部に対して、20質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましく、0.1～10質量部が更に好ましく、0.5～10質量部がより更に好ましい。

**【0069】**

樹脂混合物を得る方法としては、結晶性ポリエステル(a1)、非晶質ポリエステル(a2)、アルカリ水溶液、及び前記の任意成分、好ましくは界面活性剤を容器に入れ、攪拌器によって攪拌しながら、樹脂を溶解して均一に混合する方法が好ましい。

**【0070】**

樹脂を溶解し混合する際の温度は、非晶質ポリエステル(a2)のガラス転移点以上が好ましく、均質な樹脂粒子を得る観点から、より好ましくは結晶性ポリエステル(a1)の融点以上がより好ましい。

20

**【0071】**

次に、前記の樹脂混合物に水性媒体を添加して、転相し、樹脂粒子(A)を含有する分散液を得る。

水性媒体としては水を主成分とするものが好ましく、水性媒体中の水の含有量は80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が更に好ましく、実質的に100質量%がより更に好ましい。水としては、脱イオン水又は蒸留水が好ましく用いられる。

30

水以外の成分としては、炭素数1～5の脂肪族アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のジアルキル(炭素数1～3)ケトン；テトラヒドロフラン等の環状エーテル等の水に溶解する有機溶媒が用いられる。

**【0072】**

水性媒体を添加する際の温度は、非晶質ポリエステル(a2)のガラス転移点以上が好ましく、均質な樹脂粒子を得る観点から、結晶性ポリエステル(a1)の融点以上がより好ましい。

**【0073】**

水性媒体の添加速度は、樹脂粒子を小粒径とする観点から、転相が終了するまでは、樹脂粒子(A)を構成する樹脂100質量部に対して、0.1～50質量部/分であること好ましく、0.1～30質量部/分であることがより好ましく、0.5～10質量部/分であることが更に好ましく、0.5～5質量部/分であることが更に好ましい。転相後の水性媒体の添加速度には制限はない。

40

**【0074】**

水性媒体の使用量は、後の凝集工程で均一な凝集粒子を得る観点から、樹脂粒子(A)を構成する樹脂100質量部に対して100～2000質量部が好ましく、150～1500質量部がより好ましく、150～500質量部が更に好ましい。得られる樹脂粒子分散液の安定性及び取扱い容易性等の観点から、その固形分濃度は、好ましくは7～50質量%、より好ましくは10～40質量%、更に好ましくは20～40質量%、より更に好ましくは25～35質量%である。なお、固形分は樹脂、界面活性剤等の不揮発性成分の

50

総量である。

得られた樹脂粒子(A)の分散液は、後述する工程3においてワックスがカルボキシ基を有する結着樹脂から水性媒体中に遊離するのを抑制する観点から、前記オキサゾリン基含有重合体と混合することが好ましい。

【0075】

得られた樹脂粒子(A)を含有する分散液中の樹脂粒子(A)の体積中位粒径は0.02~2μmであることが好ましい。高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、0.02~1.5μmが好ましく、0.05~1μmがより好ましく、0.05~0.5μmが更に好ましい。ここで、体積中位粒径とは、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

また、樹脂粒子の粒度分布の変動係数(CV値)(%)は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、40%以下であることが好ましく、35%以下がより好ましく、30%以下が更に好ましく、下限は生産性の観点から、5%以上が好ましい。なお、CV値は、下記式で表される値であり、具体的には実施例記載の方法で求められる。

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

【0076】

[樹脂粒子(B)]

本発明において、樹脂粒子(B)は、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性の観点から、非晶質ポリエステル(b)を含有することが好ましい。

非晶質ポリエステル(b)の好ましいモノマー組成、物性は、前述の非晶質ポリエステル(a2)と同じである。非晶質ポリエステル(b)は、非晶質ポリエステル(a2)と同じであっても異なってもよい。

20

樹脂粒子(B)の分散液は、トナーの帯電性の観点から、前記オキサゾリン基含有重合体と混合しないことが好ましい。

【0077】

非晶質ポリエステル(b)は、1種以上を組み合わせ使用してもよく、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性の観点から、軟化点が異なる2種類のポリエステルを含有することが好ましい。

非晶質ポリエステル(b)を含有する樹脂粒子(B)は、前記樹脂粒子(A)と同様に製造することができる。樹脂粒子(B)の好ましい体積中位粒径、粒度分布の変動係数(CV値)(%)及び樹脂粒子(B)の分散液の好ましい固形分濃度は、前述の樹脂粒子(A)と同じである。

30

【0078】

<工程2-1>

工程2-1は、工程1で得られた離型剤粒子の水分散液と、カルボキシ基を有する結着樹脂を含む樹脂粒子(A)の水分散液と、任意で凝集剤とを、水性媒体中で混合して凝集して凝集粒子(1)を得る工程である。

本工程においては、まず、樹脂粒子(A)及び離型剤粒子を水性媒体中で混合して、混合分散液を得ることが好ましい。

なお、任意の成分として着色剤を混合することが好ましいが、着色剤はそれのみで別の粒子として混合してもよく、樹脂粒子(A)に含まれていてもよいが、凝集制御の観点から、樹脂粒子(A)に含まれていることが好ましい。

40

また、本工程において、樹脂粒子(A)以外の樹脂粒子を混合してもよい。

混合の順に制限はなく、いずれかを順に添加してもよいし、同時に添加してもよい。

【0079】

混合分散液中、樹脂粒子(A)の含有量は、固形分基準で、10~40質量%が好ましく、10~20質量%がより好ましい。水性媒体は60~90質量%が好ましく、70~80質量%となるように混合することがより好ましい。

また、着色剤は、画像濃度の観点から、樹脂粒子(A)を構成する樹脂100質量部に対して、1~20質量部が好ましく、3~15質量部がより好ましい。

50

離型剤粒子の含有量は、固形分基準で、トナーの離型性及び帯電性の観点から、樹脂粒子(A)の固形分合計100質量部に対して、1~20質量部が好ましく、2~15質量部がより好ましい。

混合温度は、凝集制御の観点から、0~40 が好ましい。

#### 【0080】

次に、混合分散液中の粒子を凝集させて、凝集粒子(1)の分散液を得る。凝集させる方法は、特に制限されず、例えば、混合分散液を冷却する等の方法によっても凝集させることができるが、凝集を効率的に行うために凝集剤を添加することが好ましい。

凝集剤は、第四級塩のカチオン性界面活性剤、ポリエチレンイミン等の有機系凝集剤；無機金属塩、無機アンモニウム塩、2価以上の金属錯体等の無機系凝集剤が用いられる。

無機金属塩としては、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等の金属塩、及びポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム等の無機金属塩重合体が挙げられる。無機アンモニウム塩としては、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム等が挙げられ、硫酸アンモニウムがより好ましい。塩の価数は特に限定されず、1価であっても2価以上であってもよい。

凝集剤の使用量は、トナーの帯電性の観点から、樹脂粒子(A)を構成する樹脂100質量部に対して、好ましくは50質量部以下、より好ましくは40質量部以下、更に好ましくは30質量部以下である。また、樹脂粒子の凝集性の観点から、樹脂粒子(A)を構成する樹脂100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、更に好ましくは5質量部以上、より更に好ましくは15質量部以上である。以上の点を考慮して、1価の塩の使用量は、樹脂粒子(A)を構成する樹脂100質量部に対して、好ましくは1~50質量部、より好ましくは3~40質量部、更に好ましくは5~30質量部、より更に好ましくは15~30質量部である。

#### 【0081】

凝集の方法としては、混合分散液の入った容器に、凝集剤を好ましくは水溶液として滴下する。凝集剤は一時に添加してもよいし、断続的あるいは連続的に添加してもよいが、添加時及び添加終了後には、十分な攪拌を行うことが好ましい。凝集制御およびトナー製造時間短縮の観点から、凝集剤の滴下時間は1~120分が好ましい。また、滴下温度は凝集制御の観点から0~50 が好ましい。滴下終了後に温度を好ましくは30~70、より好ましくは40~65 に保持して、凝集効率を高めることが好ましい。

#### 【0082】

得られた凝集粒子(1)の体積中位粒径は、小粒径化及び得られるトナーのプリンタ等の印刷機内での飛散量の低減の観点から、好ましくは1~10 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは2~9 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは3~6 $\mu\text{m}$ である。また、CV値は、好ましくは30%以下、より好ましくは28%以下、更に好ましくは25%以下である。下限は生産性の観点から、好ましくは5%以上である。

#### 【0083】

<工程2-2>

工程2-2は、工程2-1で得られた凝集粒子(1)に、非晶質ポリエステル(b)を含有する樹脂粒子(B)を添加して、凝集粒子(2)を得る工程である。

本工程においては、工程2-1で得られた凝集粒子(1)の分散液に、非晶質ポリエステル(b)を含有する樹脂粒子(B)の分散液を添加して、凝集粒子(1)に更に樹脂粒子(B)を付着させ、凝集粒子(2)を得ることが好ましい。

#### 【0084】

凝集粒子(1)の分散液に樹脂粒子(B)の分散液を添加する前に、凝集粒子(1)の分散液に水性媒体を添加して希釈してもよい。

凝集粒子(1)の分散液に樹脂粒子(B)分散液を添加するときには、凝集粒子(1)に樹脂粒子(B)を効率的に付着させるために、前記凝集剤を用いてもよい。

凝集粒子(1)の分散液に樹脂粒子(B)分散液を添加する場合の好ましい添加方法としては、凝集粒子(1)の分散液の温度を、好ましくは30~70、より好ましくは4

10

20

30

40

50

0 ~ 65 に保持して、樹脂粒子(B)分散液を添加することが好ましい。

【0085】

本工程における系内の温度は、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性の観点から、樹脂粒子(A)に含まれる結晶性ポリエステル(a1)の融点より5以上低く、非晶質ポリエステル(b)のガラス転移点より3以上低いことが好ましく、5以上低いことがより好ましい。当該温度範囲で凝集粒子(2)の製造を行うと、得られるトナーの低温定着性及び耐高温オフセット性が良好になる。その理由は定かではないが、凝集粒子(2)同士の融着が生じないために、粗大粒子の発生が抑制されることと、結晶性ポリエステル(a1)の結晶性が維持できるためであると考えられる。

【0086】

樹脂粒子(B)の添加量は、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性の観点から、樹脂粒子(B)と樹脂粒子(A)との質量比(樹脂粒子(B)/樹脂粒子(A))が、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.15以上、更に好ましくは0.2以上であり、好ましくは1.5以下、好ましくは1以下、より好ましくは0.75以下、更に好ましくは0.5以下であり、好ましくは0.1~1.5、より好ましくは0.15~1.0、更に好ましくは0.2~0.75、より好ましくは0.2~0.5となる量が好ましい。

【0087】

樹脂粒子(B)分散液は、一定の時間をかけて連続的に添加してもよく、一時に添加してもよく、複数回に分割して添加してもよいが、一定の時間をかけて連続的に添加するか、複数回に分割して添加することが好ましい。前記のように添加することで、樹脂粒子(B)が凝集粒子(1)に選択的に付着しやすくなる。なかでも選択的な付着を促進する観点及び製造の効率化の観点から一定の時間を掛けて連続的に添加することが好ましい。連続的に添加する場合の時間は、均一な凝集粒子(2)を得る観点および製造時間短縮の観点から、1~10時間が好ましく、3~8時間がより好ましい。

【0088】

工程2-2で得られる凝集粒子(2)の体積中位粒径は、高画質な画像が得られるトナーを得る観点から、1~10 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、2~10 $\mu\text{m}$ がより好ましく、3~9 $\mu\text{m}$ が更に好ましく、4~6 $\mu\text{m}$ が更に好ましい。

工程2-2で得られる凝集粒子(2)のpHは、5.5~7.5であることが好ましく、6.0~7.0がより好ましく、6.0~6.5が更に好ましい。

【0089】

<工程3>

工程3は、工程2で得られた凝集粒子を融着させて、融着粒子を得る工程である。ここでは工程2で得られた凝集粒子内の結着樹脂粒子を互いに融着させる。工程2が工程2-1及び2-2を含む場合、工程2-2で得られた凝集粒子(2)を融着することでコアシェル粒子が形成される。

【0090】

工程2が工程2-1及び2-2を含む場合、融着を促進し、トナーの生産性を向上させる観点から、本工程においては、好ましくは非晶質ポリエステル(b)のガラス転移点以上、より好ましくはガラス転移点より5高い温度以上、更に好ましくはガラス転移点より10高い温度以上の温度で保持する。トナーのコアシェル状態を維持し、ワックスの遊離を防ぐ観点から、本工程においては、好ましくは非晶質ポリエステル(b)のガラス転移点より30高い温度以下、より好ましくは25高い温度以下、更に好ましくは20高い温度以下の温度で保持する。

本工程においては、粒子の融着を促進する観点から、好ましくは65~90、より好ましくは70~90、更に好ましくは70~85で保持する。

本工程における保持時間は、粒子融着性、トナーの耐熱保存性、帯電性及びトナーの生産性を向上させる観点から、好ましくは30秒~24時間、より好ましくは1分~10時間、更に好ましくは4分~1時間である。

また、工程3では、融着を促進するために、凝集停止剤を用いることもできる。凝集停

10

20

30

40

50

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のうち、アルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、及び直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることが更に好ましい。

#### 【0091】

高画質の画像を得る観点から、本工程で得られる融着粒子の体積中位粒径は、好ましくは2～10 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは2～8 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは2～7 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは3～8 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは4～6 $\mu\text{m}$ である。

なお、本工程で得られる融着した融着粒子の平均粒径は、凝集粒子の平均粒径以下であることが好ましい。すなわち、本工程において、融着粒子同士の凝集、融着が生じないことが好ましい。

また、本工程で得られたコアシェル粒子の、コア中の樹脂とシェル中の樹脂との質量比(コア/シェル比)は、好ましくは90/10～55/45、より好ましくは90/10～60/40、更に好ましくは80/20～65/35となる量が好ましい。

本発明では、工程2と工程3とを同時に行うこともできる。即ち、工程2-1で、凝集剤を添加後、緩徐の昇温速度で昇温することで、凝集粒子を成長させながら、該凝集粒子を融着させることもできる。昇温途中で、工程2-2の非晶質ポリエステル(b)を含有する樹脂粒子(B)を添加してもよい。

昇温速度は、樹脂量にもよるが、好ましくは0.01～2 /分、より好ましくは0.1～1 /分、更に好ましくは0.2～0.8 /分であることが好ましい。

昇温の到達温度は、前述の融着温度が好ましく、好ましくは70～95、より好ましくは75～90である。尚、前述の融着粒子の平均粒径に達するまで、同温度で保持することが好ましい。

凝集工程と融着工程とを同時におこなう場合は、凝集停止剤は用いないことが好ましい。

このような工程を得ることで、トナー粒子の円形度が低下し、クリーニング性に優れたトナー粒子を製造することができる。

#### 【0092】

##### [後処理工程]

本発明においては、工程3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を得ることが好ましい。

工程3で得られた融着粒子は、水性媒体中に存在するため、まず、固液分離を行うことが好ましい。固液分離には、吸引濾過法等が好ましく用いられる。

固液分離後に洗浄を行うことが好ましい。

次に乾燥を行うことが好ましい。乾燥後の水分含量は、トナーの飛散を抑制し、帯電性を向上させる観点から、1.5質量%以下に調整することが好ましく、1.0質量%以下に調整することがより好ましい。

#### 【0093】

##### [電子写真用トナー]

##### (トナー)

融着粒子を乾燥等を行うことによって得られたトナー粒子を本発明の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電子写真用トナーとして用いることが好ましい。

得られたトナーの軟化点は、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは60～140、より好ましくは60～130、更に好ましくは60～120である。また、ガラス転移点は、低温定着性、耐久性及び耐熱保存性を向上させる観点から、好ましくは20～70、より好ましくは25～60である。

トナーの体積中位粒径は、トナーによって高画質の印刷物を得、生産性を向上させる観点から、好ましくは1～10 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは2～8 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは3～7 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは4～6 $\mu\text{m}$ である。

トナーのCV値は、高画質の印刷物を得、生産性を向上させる観点から、好ましくは3

10

20

30

40

50

0%以下、より好ましくは27%以下、更に好ましくは25%以下である。下限は生産性の観点から、好ましくは5%以上である。

トナー粒子の円形度は、微細な画像を得る観点から、好ましくは0.950以上、より好ましくは0.960以上、更に好ましくは0.970以上であり、トナーの飛散を抑制し、クリーニング性を向上させる観点から、好ましくは0.995以下、より好ましくは0.993以下、更に好ましくは0.992以下である。クリーニング性を重視する場合は、好ましくは0.970以下、より好ましくは0.965以下、更に好ましくは0.960以下であり、生産性の観点から、好ましくは0.930以上、より好ましくは0.940以上である。

トナー粒子の円形度は、投影面積と等しい円の周囲長/投影像の周囲長の比で求められる値であり、粒子が球形であるほど円形度が1に近い値となる値である。

10

【0094】

(外添剤)

本発明の電子写真用トナーは、前記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、疎水性シリカ、酸化チタン微粒子、アルミナ微粒子、酸化セリウム微粒子、カーボンブラック等の無機微粒子やポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、シリコーン樹脂等のポリマー微粒子等が挙げられ、これらの中でも、疎水性シリカが好ましい。

20

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1~5質量部、より好ましくは2~4質量部である。

【0095】

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

【0096】

本明細書において、以下の電子写真用トナーの製造方法、及び離型剤粒子の水分散液の製造方法を開示する。

<1> 下記工程1~3を有する電子写真用トナーの製造方法。

工程1：ワックスと、樹脂の酸価が10~300mg KOH/gである樹脂エマルジョンと、オキサゾリン基含有重合体と、を混合し、乳化させて、離型剤粒子の水分散液を得る工程

30

工程2：工程1で得られた離型剤粒子の水分散液と、カルボキシ基を有する結着樹脂を含む樹脂粒子の水分散液とを混合し、凝集させて、凝集粒子を得る工程

工程3：工程2で得られた凝集粒子を融着させて、融着粒子を得る工程

【0097】

<2> ワックスが、好ましくは炭化水素ワックス及びエステルワックスを含むワックス混合物である、<1>に記載の電子写真用トナーの製造方法。

<3> 炭化水素ワックスの融点が、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、好ましくは100以下、より好ましくは95以下、更に好ましくは90以下であり、好ましくは50~100、より好ましくは60~95、更に好ましくは70~90である、<2>に記載の電子写真用トナーの製造方法。

40

<4> エステルワックスの酸価が、好ましくは0.5mg KOH/g以上、より好ましくは0.7mg KOH/g以上、更に好ましくは1mg KOH/g以上、より更に好ましくは3mg KOH/g以上であり、好ましくは20mg KOH/g以下、より好ましくは17mg KOH/g以下、更に好ましくは15mg KOH/g以下、より更に好ましくは10mg KOH/g以下であり、好ましくは0.5~20mg KOH/g、より好ましくは0.7~17mg KOH/g、更に好ましくは1~15mg KOH/gである、<2>又は<3>に記載の電子写真用トナーの製造方法。

50

< 5 > エステルワックスが、好ましくはカルナウバワックスである、< 2 > ~ < 4 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

< 6 > エステルワックスの融点が、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、好ましくは 100 以下、より好ましくは 95 以下、更に好ましくは 90 以下であり、好ましくは 50 ~ 100、より好ましくは 60 ~ 95、更に好ましくは 70 ~ 90 である、< 2 > ~ < 5 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

< 7 > ワックス混合物における炭化水素ワックスに対するエステルワックスの質量比は、エステルワックス / 炭化水素ワックスの質量比として、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 20 / 80 以上であり、好ましくは 70 / 30 以下、より好ましくは 50 / 50 以下、更に好ましくは 40 / 60 以下、更により好ましくは 35 / 65 以下、より更に好ましくは 30 / 70 以下であり、また好ましくは 5 / 95 ~ 70 / 30、より好ましくは 10 / 90 ~ 50 / 50、更に好ましくは 10 / 90 ~ 40 / 60、更に好ましくは 20 / 80 ~ 30 / 70 である、< 2 > ~ < 6 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

【 0 0 9 8 】

< 8 > オキサゾリン基含有重合体中における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、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 以下であり、好ましくは 0.1 ~ 50 mmol / g、より好ましくは 0.5 ~ 20 mmol / g、更に好ましくは 1 ~ 10 mmol / g である、< 1 > ~ < 7 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

< 9 > オキサゾリン基含有重合体の数平均分子量が、好ましくは 500 以上、より好ましくは 1,000 以上であり、好ましくは 2,000,000 以下、より好ましくは 1,000,000 以下、更に好ましくは 10,000,000 以下、より更に好ましくは 50,000 以下であり、好ましくは 500 ~ 2,000,000、より好ましくは 1,000 ~ 1,000,000 である、< 1 > ~ < 8 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

【 0 0 9 9 】

< 10 > 樹脂エマルションの樹脂の酸価が、好ましくは 15 mg KOH / g 以上であり、より好ましくは 50 mg KOH / g 以上であり、更に好ましくは 100 mg KOH / g 以上であり、好ましくは 270 mg KOH / g 以下であり、より好ましくは 250 mg KOH / g 以下であり、200 mg KOH / g 以下である、< 1 > ~ < 9 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

< 11 > 樹脂エマルションが、好ましくは塩化ビニル系樹脂エマルション、アクリル系樹脂エマルション、及びポリエステル樹脂エマルションから選ばれる 1 種以上であり、より好ましくは塩化ビニル系樹脂エマルション及び / 又はアクリル系樹脂エマルション、より好ましくは塩化ビニル系樹脂エマルションである、< 1 > ~ < 10 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

< 12 > 樹脂エマルション中の界面活性剤の含有量は、樹脂エマルションの固形分中、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、最も好ましくは実質的に 0 質量% である、< 1 > ~ < 11 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

< 13 > 樹脂エマルション中の樹脂のガラス転移点は、50 以上が好ましく、55 以上がより好ましく、60 以上がより更に好ましく、90 以下が好ましく、85 以下がより好ましく、80 以下が更に好ましく、好ましくは 50 ~ 90、より好ましくは 55 ~ 85、更に好ましくは 55 ~ 80 である、< 1 > ~ < 12 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

< 14 > 樹脂エマルションの体積中位粒径は、好ましくは 0.01 ~ 0.5 μm、より好ましくは 0.02 ~ 0.3 μm、更に好ましくは 0.03 ~ 0.2 μm である、< 1 >

10

20

30

40

50

～ < 13 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

< 15 > 樹脂エマルションの固形分量（又は樹脂量）は、全ワックス100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1質量部以上、より更に好ましくは1.5質量部以上であり、更に好ましくは2質量部以上であり、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15質量部以下、更により好ましくは10質量部以下、より更に好ましくは8質量部以下であり、好ましくは0.1～40質量部、好ましくは0.1～30質量部、好ましくは0.1～15質量部、より好ましくは0.5～10質量部、更に好ましくは1～10質量部、より更に好ましくは1.5～8質量部、より更に好ましくは2～8質量部である、< 1 > ～ < 14 > のいずれかに記載の電子写真用トナー

10

の製造方法。

【0100】

< 16 > 工程1において、好ましくはワックスと、オキサゾリン基含有重合体とを混合し、好ましくは攪拌した後、樹脂エマルションを混合し、乳化させて、離型剤粒子の水分散液を得る、< 1 > ～ < 15 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

< 17 > ワックスとオキサゾリン基含有重合体とを混合する温度が、好ましくは50以上、より好ましくは55以上、更に好ましくは60以上、より更に好ましくは70以上、更により好ましくは80以上であり、好ましくは120以下、より好ましくは99以下、より好ましくは98以下、更に好ましくは96以下であり、また、好ましくは50～120、より好ましくは55～99、更に好ましくは60～98、より更に好ましくは60～96、より更に好ましくは70～96、更により好ましくは80～96である、< 16 > に記載の電子写真用トナーの製造方法。

20

< 18 > ワックス中のカルボキシ基のモル数とオキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基のモル数との比率（カルボキシ基/オキサゾリン基）は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、更に好ましくは0.05以上であり、好ましくは3以下、より好ましくは2以下、更に好ましくは1以下であり、また、好ましくは0.01～3、より好ましくは0.02～2、更に好ましくは0.05～1である、< 1 > ～ < 17 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

< 19 > 工程1の乳化を、好ましくは50以上、より好ましくは55以上、更に好ましくは60以上、より更に好ましくは70以上、更により好ましくは80以上で、好ましくは120以下、より好ましくは99以下、より好ましくは98以下、更に好ましくは96以下で、また、好ましくは50～120、より好ましくは55～99、更に好ましくは60～98、より更に好ましくは60～96で行う、< 1 > ～ < 18 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

30

< 20 > オキサゾリン基含有重合体のオキサゾリン基のモル数と樹脂エマルション中の酸性基のモル数との比率（酸性基/オキサゾリン基）が、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.1以上、更に好ましくは0.2以上であり、より更に好ましくは0.5以上であり好ましくは10以下、より好ましくは8以下、更に好ましくは5以下であり、また好ましくは0.05～10、より好ましくは0.1～8、更に好ましくは0.2～5、より更に好ましくは0.5～5である、< 1 > ～ < 19 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

40

< 21 > 工程1において、酸又はアルカリを用いて、離型剤粒子の体積中位粒径（ $D_{50}$ ）を、好ましくは1000nm以下、より好ましくは900nm以下、更に好ましくは800nm以下、より更に好ましくは700nm以下、好ましくは200nm以上、好ましくは300nm以上、より好ましくは400nm以上、更に好ましくは450nm以上、より更に好ましくは500nm以上、また、好ましくは200～900nm、好ましくは450～800nm、更に好ましくは500～700nmに調整する、< 1 > ～ < 20 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

< 22 > 離型剤粒子の水分散液のpH（20）が、好ましくは6.0以上、より好ましくは6.5以上、更に好ましくは7.0以上であり、好ましくは11.0以下、より好

50

ましくは10.5以下、更に好ましくは10.0以下であり、好ましくは6.0~11.0、より好ましくは6.5~10.5、更に好ましくは7.0~10.0である、<21>に記載の電子写真用トナーの製造方法。

<23> 工程1により得られる離型剤粒子の水分散液の固形分濃度が、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、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、より更に好ましくは30質量%以下であり、好ましくは5~60質量%、より好ましくは10~50質量%、更に好ましくは15~50質量%である、<1>~<22>のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

<24> 工程1において得られる離型剤粒子の体積中位粒径( $D_{50}$ )が好ましくは1000nm以下、より好ましくは900nm以下、更に好ましくは800nm以下、より更に好ましくは700nm以下、好ましくは200nm以上、より好ましくは300nm以上、更に好ましくは400nm以上が好ましく、更により好ましくは450nm以上、より更に好ましくは500nm以上である<1>~<23>のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

#### 【0101】

<25> 工程2が、好ましくは下記工程2-1を含み、更に好ましくは下記工程2-1及び工程2-2を含む、<1>~<24>のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

工程2-1：工程1で得られた離型剤粒子の水分散液と、カルボキシ基を有する結着樹脂を含む樹脂粒子(A)の水分散液と、凝集剤とを、水性媒体中で混合して凝集して凝集粒子(1)を得る工程

工程2-2：工程2-1で得られた凝集粒子(1)に、非晶質ポリエステル(b)を含有する樹脂粒子(B)の水分散液を添加して、凝集粒子(2)を得る工程

<26> カルボキシ基を有する結着樹脂を含む樹脂粒子又はカルボキシ基を有する結着樹脂を含む樹脂粒子(A)が、好ましくは結晶性ポリエステル(a1)及び非晶質ポリエステル(a2)からなる群から選ばれる1種又は2種を含む、<1>~<25>のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

<27> 結晶性ポリエステル(a1)が、好ましくは炭素数10~12の、-アルカン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酸成分とを縮重合して得られるものである、<26>に記載の電子写真用トナーの製造方法。

<28> 結晶性ポリエステル(a1)の軟化点が、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65以上、より更に好ましくは70以上、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110以下、より更に好ましくは100以下、好ましくは50~140、より好ましくは60~120、更に好ましくは65~110、より更に好ましくは70~100である、<26>又は<27>に記載の電子写真用トナーの製造方法。

<29> 結晶性ポリエステル(a1)の酸価が、好ましくは3mg KOH/g以上、より好ましくは4mg KOH/g以上、更に好ましくは5mg KOH/g以上、より更に好ましくは6mg KOH/g以上、好ましくは30mg KOH/g以下、より好ましくは25mg KOH/g以下、更に好ましくは23mg KOH/g以下、より更に好ましくは20mg KOH/g以下、好ましくは3~30mg KOH/g、より好ましくは4~25mg KOH/g、更に好ましくは5~23mg KOH/g、更により好ましくは6~20mg KOH/gである、<26>~<28>のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

<30> 非晶質ポリエステル(a2)のガラス転移点が、好ましくは50以上、より好ましくは55以上、好ましくは85以下、より好ましくは75以下、更に好ましくは70以下、好ましくは50~85、より好ましくは55~75、更に好ましくは55~70である、<26>~<29>のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

10

20

30

40

50

< 3 1 > 非晶質ポリエステル ( a 2 ) の軟化点が、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、好ましくは 1 6 5 以下、より好ましくは 1 4 0 以下、更に好ましくは 1 3 0 以下、好ましくは 7 0 ~ 1 6 5 、より好ましくは 9 0 ~ 1 4 0 、更に好ましくは 1 0 0 ~ 1 3 0 である、< 2 6 > ~ < 3 0 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

< 3 2 > 非晶質ポリエステル ( a 2 ) の数平均分子量が、好ましくは 1 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 、より好ましくは 1 , 5 0 0 ~ 6 0 , 0 0 0 、更に好ましくは 1 , 6 0 0 ~ 3 0 , 0 0 0 、より更に好ましくは 1 , 7 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 である、< 2 6 > ~ < 3 1 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

< 3 3 > 非晶質ポリエステル ( a 2 ) の酸価が、好ましくは 6 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、好ましくは 3 5 m g K O H / g 以下、より好ましくは 3 0 m g K O H / g 以下、好ましくは 6 ~ 3 5 m g K O H / g 、より好ましくは 1 0 ~ 3 0 m g K O H / g 、更に好ましくは 1 5 ~ 3 0 m g K O H / g である、< 2 6 > ~ < 3 2 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

10

< 3 4 > 樹脂粒子 ( A ) における結晶性ポリエステル ( a 1 ) と非晶質ポリエステル ( a 2 ) との質量比 ( ( a 1 ) / ( a 2 ) ) が、好ましくは 5 / 9 5 以上、より好ましくは 1 0 / 9 0 以上、更に好ましくは 1 3 / 8 7 以上、より更に好ましくは 1 5 / 8 5 以上、好ましくは 5 0 / 5 0 以下、より好ましくは 4 0 / 6 0 以下、更に好ましくは 3 0 / 7 0 以下、より更に好ましくは 2 5 / 7 5 以下、更に好ましくは 2 0 / 8 0 以下、好ましくは 5 / 9 5 ~ 5 0 / 5 0 、より好ましくは 1 0 / 9 0 ~ 4 0 / 6 0 、更に好ましくは 1 3 / 8 7 ~ 3 0 / 7 0 、より更に好ましくは 1 5 / 8 5 ~ 2 5 / 7 5 、より更に好ましくは 1 5 / 8 5 ~ 2 0 / 8 0 である、< 2 6 > ~ < 3 3 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

20

< 3 5 > カルボキシ基を有する結着樹脂を含む樹脂粒子 ( A ) が、好ましくはオキサゾリン基含有共重合体を含み、樹脂粒子 ( A ) を構成する樹脂 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 0 5 質量部以上、より好ましくは 0 . 1 質量部以上、更に好ましくは 0 . 5 質量部以上であり、また、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、< 1 > ~ < 3 4 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

30

< 3 6 > 樹脂エマルションが、好ましくはカルボキシ基を有する樹脂エマルションである、< 1 > ~ < 3 5 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

< 3 7 > 樹脂粒子 ( B ) と樹脂粒子 ( A ) との質量比 ( 樹脂粒子 ( B ) / 樹脂粒子 ( A ) ) が、好ましくは 0 . 1 以上、より好ましくは 0 . 1 5 以上、更に好ましくは 0 . 2 以上であり、好ましくは 1 以下、より好ましくは 0 . 7 5 以下、更に好ましくは 0 . 5 以下であり、好ましくは 0 . 1 ~ 1 . 5 、より好ましくは 0 . 1 5 ~ 1 . 0 、更に好ましくは 0 . 2 ~ 0 . 7 5 、より好ましくは 0 . 2 ~ 0 . 5 である、< 1 > ~ < 3 6 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

< 3 8 > 工程 2 と工程 3 とを同時に行う、< 1 > ~ < 3 7 > のいずれかに記載の電子写真用トナーの製造方法。

40

< 3 9 > 凝集停止剤を用いない、< 3 8 > に記載の電子写真用トナーの製造方法。

#### 【 0 1 0 2 】

< 4 0 > 下記工程 1 を有する電子写真用トナーに用いられる離型剤粒子の水分散液の製造方法。

工程 1 : ワックスと、樹脂の酸価が 1 0 ~ 3 0 0 m g K O H / g である樹脂エマルションと、オキサゾリン基含有重合体と、を混合し、乳化させて、離型剤粒子の水分散液を得る工程

< 4 1 > < 4 0 > に記載の製造方法により得られる、離型剤粒子の水分散液。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 1 0 3 】

50

各種成分、樹脂粒子、トナー等の各性状値については次の方法により測定、評価した。

【0104】

[平均分子量]

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

<1> 試料溶液の調製

濃度が0.5 g / 100 mLになるように、ポリエステル試料を溶媒（クロロホルム）に溶解させる。次いで、この溶液をメッシュ0.45 μmのフッ素樹脂フィルター〔アドバンテック（株）製、「DISMIC-25JP」〕を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とした。

10

<2> 分子量分布測定

下記装置を用いて、溶媒（クロロホルム）を毎分1 mLの流速で流し、40℃の恒温槽中でカラムを安定させた。そこに試料溶液100 μLを注入して測定を行った。試料の分子量は、あらかじめ作成した検量線に基づき算出した。このときの検量線には、数種類の単分散ポリスチレン（東ソー（株）製の $2.63 \times 10^3$ 、 $2.06 \times 10^4$ 、 $1.02 \times 10^5$ 、ジーエルサイエンス社製の $2.10 \times 10^3$ 、 $7.00 \times 10^3$ 、 $5.04 \times 10^4$ )を標準試料として作成したものをを用いた。

測定装置：HLC-8220 GPC（東ソー（株）製）

分析カラム：GMH<sub>XL</sub> + G3000H<sub>XL</sub>（東ソー（株）製）

【0105】

20

[オキサゾリン基含有共重合体の平均分子量の測定方法]

オキサゾリン基含有共重合体の平均分子量については例外的に以下の方法により測定した。下記測定装置を用い、溶解液として60 mM H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、50 mM LiBr / 特級DMFを毎分1 mLの流速で流し、40℃の恒温槽中でカラムを安定させた。そこに5 mg / mLの試料溶液100 μLを注入して測定を行った。試料の分子量は、あらかじめ作成した検量線に基づき算出した。このときの検量線には、数種類の単分散ポリスチレン（東ソー（株）製の $2.63 \times 10^3$ 、 $2.06 \times 10^4$ 、 $1.02 \times 10^5$ 、ジーエルサイエンス社製の $2.10 \times 10^3$ 、 $7.00 \times 10^3$ 、 $5.04 \times 10^4$ )を標準試料として作成したものをを用いた。

測定装置：CO-8010（東ソー（株）製）

30

分析カラム：-M+ -M（東ソー（株）製）

【0106】

[樹脂及びワックスの酸価]

JIS K0070-1992に従って測定する。但し、測定溶媒はクロロホルムとする。

【0107】

[ポリエステルの軟化点、結晶性指数、融点及びガラス転移点]

(1) 軟化点

フローテスター（（株）島津製作所製、商品名：CFT-500D）を用い、1 gの試料を昇温速度6℃/分で加熱しながら、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。

40

【0108】

(2) 結晶性指数

示差走査熱量計（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、商品名：Q100）を用いて、室温（20℃）から降温速度10℃/分で0℃まで冷却した試料をそのまま1分間静止させ、その後、昇温速度10℃/分で180℃まで昇温した。観測されるピークのうち、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（1）として、（軟化点（2））/（吸熱の最大ピーク温度（1）（2））により、結晶性指数を求めた。

【0109】

50

## (3) 融点及びガラス転移点

示差走査熱量計(ティー・エイ・インストルメント・ジャパン社製、商品名: Q100)を用いて200℃まで昇温し、その温度から降温速度10℃/分で0℃まで冷却した試料を、引き続き昇温速度10℃/分で200℃まで昇温し、測定した。観測される吸熱ピークのうち、ピーク面積が最大のピークの温度を吸熱の最大ピーク温度(2)とした。結晶性ポリエステルの中には該ピーク温度を融点とした。また、非晶質ポリエステルの場合に吸熱ピークが観測される時はそのピークの温度を、ピークが観測されずに段差が観測されるときは該段差部分の曲線の最大傾斜を示す接線と該段差の高温側のベースラインの延長線との交点の温度をガラス転移点とした。

## 【0110】

[凝集粒子の体積中位粒径( $D_{50}$ )及び粒度分布]

凝集粒子の体積中位粒径は以下の通り測定した。

- ・測定機: コールターマルチサイザーIII(商品名、ベックマンコールター社製)
- ・アパチャー径: 50  $\mu\text{m}$
- ・解析ソフト: マルチサイザーIIIバージョン3.51(商品名、ベックマンコールター社製)
- ・電解液: アイソトンII(商品名、ベックマンコールター社製)
- ・測定条件: 凝集粒子を含有する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、その粒度分布から体積中位粒径( $D_{50}$ )を求めた。

また、粒度分布としてCV値(%)は下記の式に従って算出した。

$$CV \text{ 値} (\%) = (\text{粒径分布の標準偏差} / \text{体積中位粒径} (D_{50})) \times 100$$

## 【0111】

[トナー(粒子)の体積中位粒径( $D_{50}$ )及び微粉量]

トナー(粒子)の体積中位粒径は以下の通り測定した。

測定機、アパチャー径、解析ソフト、電解液は、凝集粒子の体積中位粒径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(花王(株)製、商品名: エマルゲン109P、HLB: 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にトナー測定試料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、試料分散液を作製した。

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、その粒度分布から体積中位粒径( $D_{50}$ )を求めた。更にその粒度分布を個数分布に変換し、2  $\mu\text{m}$ 以下の個数比率を微粉量とした。

## 【0112】

[樹脂粒子、離型剤粒子の体積中位粒径( $D_{50}$ )及び粒度分布]

(1) 測定装置: レーザー回折型粒径測定機((株)堀場製作所製、商品名: LA-920)

(2) 測定条件: 測定用セルに蒸留水を加え、吸光度が適正範囲になる濃度で体積中位粒径( $D_{50}$ )を測定した。また、CV値は下記の式に従って算出した。

$$CV \text{ 値} (\%) = (\text{粒径分布の標準偏差} / \text{体積中位粒径}) \times 100$$

## 【0113】

[樹脂粒子分散液、離型剤粒子分散液の固形分濃度]

赤外線水分計((株)ケツト科学研究所製、商品名: FD-230)を用いて、測定試料5gを乾燥温度150℃、測定モード96(監視時間2.5分/変動幅0.05%)にて、水分%を測定した。固形分濃度は下記の式に従って算出した。

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

$$M: \text{水分} (\%) = [(W - W_0) / W] \times 100$$

10

20

30

40

50

W：測定前の試料質量（初期試料質量）

$W_0$ ：測定後の試料質量（絶対乾燥質量）

【0114】

[トナーの円形度]

トナーの分散液は、5質量%ポリオキシエチレンラウリルエーテル（エマルゲン109P）水溶液5mlにトナー50mgを添加し、超音波分散機にて1分間分散させたのち、蒸留水20mlを添加し、さらに超音波分散機にて1分間分散させて調製した。

測定装置：フロー式粒子像分析装置（シスメックス（株）製、商品名：FPIA-3000）

測定モード：HPF測定モード

10

【0115】

[トナーの定着領域 低温定着温度～高温オフセット温度]

上質紙（富士ゼロックス（株）製、J紙A4サイズ）に市販のプリンタ（（株）沖データ製、商品名：Microline5400）を用いて、トナーの紙上の付着量が0.42～0.48mg/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90にし、A4縦方向に1枚あたり1.2秒の速度で定着し、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、定着し、印刷物を得た。

印刷物の画像上の上端の余白部分に、メンディングテープ（3M社製、商品名：Scotchメンディングテープ810、幅18mm）を長さ50mmに切ったものを軽く貼り付けた後、500gのおもりを載せ、速さ10mm/秒で1往復押し当てた。その後、貼付したテープを下端側から剥離角度180度、速さ10mm/秒で剥がし、テープ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（（株）沖データ製、エクセレントホワイト紙A4サイズ）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（GretagMabeth社製、商品名：SpectroEye、光射条件；標準光源D<sub>50</sub>、観察視野2°、濃度基準DINN-B、絶対白基準）を用いて測定し、下記の式で定着率を算出した。

20

定着率 = (テープ剥離後の反射画像濃度 / テープ貼付前の反射画像濃度) × 100

定着率が90%以上となる温度を最低定着温度とした。最低定着温度が低いほど、低温定着性に優れる。

30

また、定着温度を上昇させ、高温での定着領域を上記と同様にして求めた。定着率が90%未満になる温度を高温オフセット温度とした。高温オフセット温度が高いほど、高温での定着領域が高いことを示す。

【0116】

[トナーの耐熱保存性]

直径3cm、容量100mLのポリビンにトナー20gを入れ、密閉した状態で温度55の環境下に8時間保存した後、パウダーテスター（ホソカワミクロン（株）製）の振動台に、目開き355μmのフルイをセットし、その上にトナー保存サンプルを乗せ10秒間振動を与えた後、フルイ上に残ったトナー質量を測定してブロッキング量とした。

40

以下の基準に従ってトナーの耐熱保存性を評価した。凝集度が小さいほど、ブロッキング量が少ないほど、トナーの耐熱保存性が優れることを表す。

【0117】

[融着工程でのワックスの遊離状況]

融着粒子分散液5gを遠沈管に採取し、遠心分離機（HSIANGTAI社製、商品名：CN-2060）を用いて、4000rpmで1分間、遠心分離を施すことで融着粒子を沈降させ、上澄み液の状態を目視にて観察した。

上澄み液が無色透明である場合、ワックスが遊離していないことを示す。上澄み液が白濁している場合、ワックスが遊離していることを示し、白濁の具合が高いほどワックスの遊離が多いことを示す。

50

## 【 0 1 1 8 】

## [ トナー表面のワックスの露出状況 ]

トナー試料を電子顕微鏡にて観察した。任意の 10 個のトナーを選択し、電子顕微鏡写真の一視野において観察される離型剤粒子数を数え、1 個あたりのトナー粒子表面に対し、離型剤粒子が数平均で何個観察されるかを観察した。

1 個あたりのトナー粒子表面に対し、1 個未満の離型剤粒子しか観察されない場合、露出は『非常に少ない』とした。

1 個あたりのトナー粒子表面に対し、1 個以上 3 個未満の離型剤粒子が観察された場合、露出は『少ない』とした。

1 個あたりのトナー粒子表面に対し、3 個以上 5 個未満の離型剤粒子が観察された場合、露出は『ややあり』とした。

1 個あたりのトナー粒子表面に対し、5 個以上離型剤粒子が観察された場合、露出は『多い』とした。

## 【 0 1 1 9 】

## [ トナーの帯電性評価 ]

トナー 2 . 1 g とシリコンフェライトキャリア（関東電化工業（株）製、平均粒子径：40  $\mu$ m）27 . 9 g とを 50 c c の円筒形ポリプロピレン製ボトル（ニッコー（株）製）に入れ、縦横に 10 回ずつ手で振って攪拌を行い、現像剤を調整した。調整した現像剤を、NN 環境（25、50%RH）下に入れて、12 時間保持した後、ターブラーミキサーで 10 分攪拌した後に帯電量を、q / m メーター（E P P I N G 社製）を用いて測定し、NN 環境下での帯電量を得た。

測定機器：E P P I N G 社製 q / m - m e t e r

設定：

メッシュ サイズ：635 メッシュ（目開き：24  $\mu$ m、ステンレス製）

ソフトブロー

ブロー圧（600V）

吸引時間：90 秒

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

帯電量が大きいくほど、トナーの帯電性能に優れ、印刷時に画像が鮮明に出る。トナー粒子表面にワックスが多いと、帯電量が低下する。

## 【 0 1 2 0 】

## [ トナーのクリーニング性評価 ]

得られたシアントナーに平均粒径 60  $\mu$ m のシリコンコートフェライトキャリア（関東電化工業社製）を添加し、トナー濃度 [ トナーの質量 / ( トナーとキャリアの質量 ) ] を 5 . 0 質量% に調整した現像剤をレーザープリンター（リコー社製 I P S I O N X 8 5 S ）で画像を 50 枚印字し、印字面を目視で観察することによりクリーニング性を評価した。

A：50 枚印字してもクリーニング不良発生なし

B：30 ~ 49 枚でクリーニング不良発生

C：30 枚未満でクリーニング不良発生

## 【 0 1 2 1 】

## [ ポリエステルの製造 ]

製造例 1

（結晶性ポリエステル（A）の製造）

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、アルコール成分として 1 , 1 2 - ドデカンジオール 5050 g、酸成分としてコハク酸 2950 g を入れた。攪拌しながら、135 に昇温し、135 で 3 時間維持した後、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 16 g を加え、更に 200 にて 1 時間維持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8 . 3 k P a にて 1 時間維持し、結晶性ポリエステル（A）を得た。軟化点は 87、融点

10

20

30

40

50

は79、結晶性指数は1.1であった。また酸価は8.2 mg KOH / gであった。数平均分子量1,500であった。

【0122】

製造例2

(非晶質ポリエステル(B)の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1750g、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1625g、テレフタル酸1145g、ドデセニルコハク酸無水物161g、トリメリット酸無水物480g、及び酸化ジブチル錫10gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、220に昇温し、220で5時間維持した後、ASTM D36-86に従って測定した軟化点が120に達したのを確認してから温度を下げて反応を止め、非晶質ポリエステル(B)を得た。ガラス転移点は64、軟化点は122であり、結晶性指数は1.6であった。また酸価は21.0 mg KOH / gであった。数平均分子量2,700であった。

10

【0123】

製造例3

(非晶質ポリエステル(C)の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3374g、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン33g、テレフタル酸672g及び酸化ジブチル錫10gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、230に昇温し、5時間維持した後、更にフラスコ内の圧力を下げ、8.3 kPaにて1時間維持した。その後、210まで冷却し、大気圧に戻した後、フマル酸696g、tert-ブチルカテコール0.49gを加え、210の温度下で5時間維持した後に、更にフラスコ内の圧力を下げ、8.3 kPaにて4時間維持させて、非晶質ポリエステル(C)を得た。ガラス転移点は65、軟化点は107であり、結晶性指数は1.5であった。また酸価は24.4 mg KOH / gであった。数平均分子量2,500であった。

20

【0124】

製造例4

(非晶質ポリエステル(D)の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3004g、フマル酸996g、tert-ブチルカテコール2gおよび酸化ジブチル錫8gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、5時間かけて210まで昇温し、210で2時間保持した後、8.3 kPaにて反応し下記の軟化点に達するまで反応を行い、非晶質ポリエステル(D)を得た。ガラス転移点は57、軟化点は101であり、結晶性指数は1.5であった。また酸価は22.4 mg KOH / gであった。数平均分子量2,500であった。

30

40

【0125】

製造例5

(非晶質ポリエステル(E)の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3528g、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1404g、テレフタル酸1248g、ドデセニルコハク酸無水物1541g、及び酸化ジブチル錫20gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、230に昇温し、230で6時間維持した後、更にフラスコ内の圧力を下げ、8.3 kPaにて1時間維持した。その後、215まで冷却し、大気圧に戻した後、トリメリット酸無水物300

50

g を入れ、215 で1時間維持した後、更にフラスコ内の圧力を下げ、8.3 kPa にて3時間維持させて、非晶質ポリエステル(E)を得た。ガラス転移点は57、軟化点は118、結晶性指数は1.5であった。また酸価は19.1 mg KOH/gであった。数平均分子量3,000であった。

【0126】

製造例6

(非晶質ポリエステル(F)の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン5670g、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン585g、テレフタル酸2450g及びジ(2-エチルヘキサン酸)44gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、235 に昇温し、5時間維持した後、更にフラスコ内の圧力を下げ、8.0 kPa にて1時間維持した。大気圧に戻した後、190 に冷却し、フマル酸42g及びトリメリット酸207gを加え、190 の温度下で2時間維持した後に、2時間かけて210 まで昇温した。更にフラスコ内の圧力を下げ、8.0 kPa にて4時間維持させて、非晶質ポリエステル(F)を得た。ガラス転移点は67、軟化点は106、結晶性指数は1.5であった。また酸価は19.4 mg KOH/gであった。数平均分子量1,900であった。

【0127】

以上の製造例1~6において得られたポリエステルの原料及び物性を以下の表1及び表2に示す。

【0128】

【表1】

表1

結晶性ポリエステル			A	
原料 単 量 体			g	モル%*1
	アルコール成分	1,12-トデカンジオール	5050	100
	酸成分	コハク酸	2950	100
物 性	酸価(mgKOH/g)		8.2	
	軟化点(°C)		87	
	DSCでの融点(°C)		79	
	結晶性指数		1.1	

\*1: モル%:アルコール成分(モル)を100としたときのモル比

【0129】

【表 2】

表2

非晶質ポリエステル		B		C		D		E		F		
		g	モル% *4	g	モル% *4	g	モル% *4	g	モル% *4	g	モル% *4	
原料 単量 体	アルコール 成分	BPA-PO *2	1750	50	3374	96	3004	96	3528	70	5670	90
		BPA-EO *3	1625	50	33	1			1404	30	585	10
	酸成分	テレフタル酸	1145	57	672	40			1248	51	2450	82
		フマル酸			696	60	996	100			42	2
		ドデシルコハク酸無水物	161	5					1541	39		
		トリメリット酸無水物	480	21					300	10	207	6
物 性	酸価 (mgKOH/g)	21.0		24.4		22.4		19.1		19.4		
	軟化点 (°C)	122		107		101		118		106		
	ガラス転移温度 (°C)	64		65		57		57		67		
	結晶性指数	1.6		1.5		1.5		1.5		1.5		

\* 2: BPA-PO:ビスフェノールAのポリオキシプロピレン(2.2)付加物

\* 3: BPA-EO:ビスフェノールAのポリオキシエチレンの(2.0)付加物

\* 4: モル%:全アルコール成分又は酸成分(モル)を100としたときのモル比

## 【 0 1 3 0 】

## 製造例 7

(着色剤を含むマスターバッチ (G) の製造)

製造例 4 で得たポリエステル (D) の微粉末 70 質量部及び銅フタロシアニンのスラリー顔料 (大日精化工業 (株) 製、商品名: ECB-301、固形分 46.2 質量%) を顔料分 30 質量部になるようにヘンシェルミキサーに仕込み 5 分間混合し湿潤させた。次にこの混合物をニーダー型ミキサーに仕込み徐々に加熱した。ほぼ 90 ~ 110 にて樹脂が熔融し、水が混在した状態で混練し、水を蒸発させながら 20 分間 90 ~ 110 で混練を続けた。

更に 120 にて混練を続け残留している水分を蒸発させ、脱水乾燥させた。更に 120 ~ 130 にて 10 分間混練を続けた。冷却後更に加熱三本ロールにより混練し、冷却、粗砕して青色顔料を 30 質量% の濃度で含有する高濃度着色組成物の粗砕品 (マスターバッチ (G) ) を得た。これをスライドグラスに乗せて加熱熔融させて顕微鏡で観察したところ、顔料粒子は全て微細に分散しており、粗大粒子は認められなかった。

## 【 0 1 3 1 】

## [ 樹脂粒子の分散液の製造 ]

## 製造例 A 1

(樹脂粒子 (A-1) の分散液の製造)

攪拌機を装備したフラスコに、結晶性ポリエステル (A) 120 g、非晶質ポリエステル (C) 255 g、非晶質ポリエステル (E) 120 g、銅フタロシアニン顔料含有のマスターバッチ (G) 150 g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル (ノニオン性界面活性剤、商品名: エマルゲン 150、花王 (株) 製) 8.5 g、15 質量% ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 (アニオン性界面活性剤、商品名: ネオペレックス G-15、花王 (株) 製) 80 g、5 質量% 水酸化カリウム水溶液 270 g を入れ、攪拌しながら、98 に昇温して熔融し、98 で 2 時間混合して、樹脂混合物を得た。

次に、攪拌しながら、脱イオン水 1113 g を 6 g/分 の速度で滴下し、乳化物を得た。次に、得られた乳化物を 25 に冷却し、200 メッシュ (目開き 105 μm) の金網を通して、樹脂粒子分散液を得た。

更に、得られた樹脂粒子分散液とオキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液 ((株) 日本触媒製、商品名: エポクロス WS-700、固形分 25 質量%、アクリル主鎖、オキサゾリン基含有重合体中のオキサゾリン基含有量: 4.55 mmol/g、数平均分子量: 20,000、以下同じ) 22.7 g とを混合し、攪拌しながら 95 で 1 時間保持した。次に、得られた乳化物を 25 に冷却し、200 メッシュの金網を通し、脱イオン水を加えて、固形分を 30 質量% に調整して、樹脂粒子 (A-1) の分散液を得た。樹脂粒子 (A-1) の体積中位粒径は 0.171 μm、CV 値は 30.6% であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 3 2 】

## 製造例 A 2

(樹脂粒子(A-2)の分散液の製造)

内容積5リットルの反応容器に、フラスコに、非晶性ポリエステル(B)210g、非晶性ポリエステル(C)390g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(ノニオン性界面活性剤、商品名:エマルゲン430、花王(株)製)6g、15質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(ネオペレックスG-15)40g及び5質量%水酸化カリウム水溶液278gを入れ、攪拌しながら、95 に昇温して溶融し、95 で2時間混合して、樹脂混合物を得た。

次に、攪拌しながら、1135gの脱イオン水を6g/分の速度で滴下し、乳化物を得た。次に、得られた乳化物を25 に冷却し、200メッシュの金網を通し、脱イオン水を加えて、固形分を16.5質量%に調整して、樹脂粒子(A-2)の分散液を得た。樹脂粒子(A-2)の体積中位粒径は0.158 $\mu$ m、CV値は24.0%、ガラス転移点は60 であった。

10

## 【 0 1 3 3 】

## 製造例 A 3

(樹脂粒子(A-3)の分散液の製造)

攪拌機を装備したフラスコに、結晶性ポリエステル(A)90g、非晶質ポリエステル(C)285g、非晶質ポリエステル(E)120g、銅フタロシアニン顔料含有のマスターバッチ(G)150g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(ノニオン性界面活性剤、商品名:エマルゲン150、花王(株)製)8.5g、15質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(アニオン性界面活性剤、商品名:ネオペレックスG-15、花王(株)製)80g、5質量%水酸化カリウム水溶液270gを入れ、攪拌しながら、95 に昇温して溶融し、95 で2時間混合して、樹脂混合物を得た。

20

次に、攪拌しながら、脱イオン水1113gを6g/分の速度で滴下し、乳化物を得た。次に、得られた乳化物を25 に冷却し、200メッシュ(目開き105 $\mu$ m)の金網を通して、樹脂粒子分散液を得た。

更に、得られた樹脂粒子分散液とオキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液((株)日本触媒製、商品名:エポクロスWS-700)22.7gとを混合し、攪拌しながら95 で1時間保持した。次に、得られた乳化物を25 に冷却し、200メッシュの金網を通し、脱イオン水を加えて、固形分を30質量%に調整して、樹脂粒子(A-3)の分散液を得た。樹脂粒子(A-3)の体積中位粒径は0.143 $\mu$ m、CV値は29.8%であった。

30

## 【 0 1 3 4 】

## 製造例 A 4

(樹脂粒子(A-4)の分散液の製造)

攪拌機を装備したフラスコに、結晶性ポリエステル(A)90g、非晶質ポリエステル(C)285g、非晶質ポリエステル(E)120g、銅フタロシアニン顔料含有のマスターバッチ(G)150g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(ノニオン性界面活性剤、商品名:エマルゲン150、花王(株)製)8.5g、15質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(アニオン性界面活性剤、商品名:ネオペレックスG-15、花王(株)製)80g、5質量%水酸化カリウム水溶液270gを入れ、攪拌しながら、95 に昇温して溶融し、95 で2時間混合して、樹脂混合物を得た。

40

次に、攪拌しながら、脱イオン水1113gを6g/分の速度で滴下し、乳化物を得た。次に、得られた乳化物を25 に冷却し、200メッシュ(目開き105 $\mu$ m)の金網を通し、脱イオン水を加えて、固形分を16.5質量%に調整して、樹脂粒子(A-4)の分散液を得た。樹脂粒子(A-4)の体積中位粒径は0.145 $\mu$ m、CV値は33.1%であった。

## 【 0 1 3 5 】

## 製造例 A 5

50

(樹脂粒子(A-5)の分散液の製造)

攪拌機を装備したフラスコに、結晶性ポリエステル(A)90g、非晶質ポリエステル(C)285g、非晶質ポリエステル(E)120g、銅フタロシアニン顔料含有のマスターバッチ(G)150g、15質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(アニオン性界面活性剤、商品名:ネオペレックスG-15、花王(株)製)40g、24質量%水酸化カリウム水溶液58.6g、脱イオン水185gを入れ、攪拌しながら、95に昇温して溶融し、95で2時間混合して、樹脂混合物を得た。

次に、攪拌しながら、脱イオン水1213gを6g/分の速度で滴下し、乳化物を得た。次に、得られた乳化物を25に冷却し、200メッシュ(目開き105 $\mu$ m)の金網を通し、脱イオン水を加えて、固形分を30質量%に調整して、樹脂粒子(A-5)の分散液を得た。樹脂粒子(A-5)の体積中位粒径は0.144 $\mu$ m、CV値は28.0%であった。

10

【0136】

製造例A6

(樹脂粒子(A-6)の分散液の製造)

攪拌機を装備したフラスコに、結晶性ポリエステル(A)60g、非晶質ポリエステル(C)315g、非晶質ポリエステル(E)120g、銅フタロシアニン顔料含有のマスターバッチ(G)150g、ラウロイルメチルタウリンナトリウム(アニオン性界面活性剤、商品名:NIKKOL LMT、日光ケミカルズ(株)製)6g、塩化ビニル系共重合エマルジョン(日信化学工業(株)製、商品名:ビニブラン700、固形分30質量%、樹脂の酸価190mg KOH/g、ガラス転移点73、平均粒子径30nm)45g、24質量%水酸化カリウム水溶液57.6g、脱イオン水184gを入れ、攪拌しながら、95に昇温して溶融し、95で2時間混合して、樹脂混合物を得た。

20

次に、攪拌しながら、脱イオン水1178gを6g/分の速度で滴下し、乳化物を得た。次に、得られた乳化物を25に冷却し、200メッシュ(目開き105 $\mu$ m)の金網を通して、樹脂粒子分散液を得た。

更に、得られた樹脂粒子分散液とオキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液((株)日本触媒製、商品名:エポクロスWS-700)22.7gとを混合し、攪拌しながら95で1時間保持した。次に、得られた乳化物を25に冷却し、200メッシュの金網を通し、脱イオン水を加えて、固形分を30質量%に調整して、樹脂粒子(A-6)の分散液を得た。樹脂粒子(A-6)の体積中位粒径は0.159 $\mu$ m、CV値は29.1%であった。

30

【0137】

製造例A7

(樹脂粒子(A-7)の分散液の製造)

攪拌機を装備したフラスコに、結晶性ポリエステル(A)90g、非晶質ポリエステル(C)285g、非晶質ポリエステル(E)120g、銅フタロシアニン顔料含有のマスターバッチ(G)150g、15質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(アニオン性界面活性剤、商品名:ネオペレックスG-15、花王(株)製)40g、塩化ビニル系共重合エマルジョン(日信化学工業(株)製、商品名:ビニブラン700、固形分30質量%、樹脂の酸価190mg KOH/g、ガラス転移点73、平均粒子径30nm)45g、24質量%水酸化カリウム水溶液58.5g、脱イオン水180gを入れ、攪拌しながら、95に昇温して溶融し、95で2時間混合して、樹脂混合物を得た。

40

次に、攪拌しながら、脱イオン水1182gを6g/分の速度で滴下し、乳化物を得た。次に、得られた乳化物を25に冷却し、200メッシュ(目開き105 $\mu$ m)の金網を通し、脱イオン水を加えて、固形分を30質量%に調整して、樹脂粒子(A-7)の分散液を得た。樹脂粒子(A-7)の体積中位粒径は0.123 $\mu$ m、CV値は26.0%であった。

【0138】

50

## 製造例 A 8

(樹脂粒子(A-8)の分散液の製造)

攪拌機を装備したフラスコに、非晶質ポリエステル(C) 405 g、非晶質ポリエステル(E) 90 g、銅フタロシアニン顔料含有のマスターバッチ(G) 150 g、15質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(アニオン性界面活性剤、商品名:ネオペレックスG-15、花王(株)製) 40 g、塩化ビニル系共重合エマルジョン(日信化学工業(株)製、商品名:ピニプラン700、固形分30質量%、樹脂の酸価190 mg KOH/g、ガラス転移点73、平均粒子径30 nm) 45 g、48質量%水酸化カリウム水溶液28.3 g、脱イオン水241 gを入れ、攪拌しながら、98に昇温して溶解し、98で2時間混合して、樹脂混合物を得た。

次に、攪拌しながら、脱イオン水1193 gを6 g/分の速度で滴下し、乳化物を得た。次に、得られた乳化物を25に冷却し、200メッシュ(目開き105 μm)の金網を通し、脱イオン水を加えて、固形分を30質量%に調整して、樹脂粒子(A-8)の分散液を得た。樹脂粒子(A-8)の体積中位粒径は0.131 μm、CV値は28.6%であった。

【0139】

以上の製造例A1~A8において得られた樹脂粒子(A-1)~(A-8)分散液の原料を以下の表3に示す。

【0140】

【表3】

表3

樹脂粒子分散液	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
結晶性ポリエステル(A)	120g		90g	90g	90g	60g	90g	
非晶質ポリエステル(B)		210g						
非晶質ポリエステル(C)	255g	390g	285g	285g	285g	315g	285g	405g
非晶質ポリエステル(E)	120g		120g	120g	120g	120g	120g	90g
銅フタロシアニン顔料含有のマスターバッチ(G) (非晶質ポリエステル(D)70質量部/銅フタロシアニン顔料30質量部)	150g		150g	150g	150g	150g	150g	150g
15質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 (ネオペレックスG15)	80g	40g	80g	80g	40g		40g	40g
ラウロイルメチルタウリンナトリウム (NIKKOL LMT)						6.0g		
ポリオキシエチレンアルキルエーテル (エマルゲン150)	8.5g		8.5g	8.5				
ポリオキシエチレンアルキルエーテル (エマルゲン430)		6g						
塩化ビニル系共重合エマルジョン (固形分30質量%、酸価190mgKOH/g)						45g	45g	45g
オキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液 (固形分25質量%)	22.7g		22.7g			22.7g		

【0141】

## 製造例 E 1

(樹脂エマルジョン(E-1)製造)

内容積5リットルの反応容器に、フラスコに、非晶質ポリエステル(F) 600 g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(非イオン性界面活性剤、商品名:エマルゲン430、花王(株)製) 6 g、15質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(アニオン性界面活性剤、商品名:ネオペレックスG-15、花王(株)製) 40 g及び5質量%水酸化カリウム水溶液233 gを入れ、攪拌しながら、95に昇温して溶解し、95で2時間混合して、樹脂混合物を得た。

次に、攪拌しながら、1145gの脱イオン水を6g/分の速度で滴下し、乳化物を得た。次に、得られた乳化物を25℃に冷却し、200メッシュの金網を通し、脱イオン水を加えて、固形分を30質量%に調整して、樹脂エマルジョン(E-1)を得た。樹脂エマルジョン(E-1)の体積中位粒径は0.096μm、CV値は21.2%であった。

#### 【0142】

##### [ 離型剤粒子の分散液の製造 ]

##### 製造例W1

##### ( 離型剤粒子(W-1)の分散液の製造 )

500ミリリットル容のビーカーで、脱イオン水250gにカルナウバワックス(株)加藤洋行製、商品名:カルナウバワックス1号、融点83℃、酸価5mg KOH/g)9gとパラフィンワックス(日本精錬(株)製、商品名:HNP-9、融点75℃)81gとオキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液(株)日本触媒製、商品名:エポクロスWS-700)5.52gと塩化ビニル系共重合エマルジョン(日信化学工業(株)製、商品名:ピニブラン700、固形分30質量%、樹脂の酸価190mg KOH/g、ガラス転移点73℃、平均粒子径30nm)18.0gを添加し、95℃に昇温して、温度を保持しながらワックスを溶融混合した。その後、95℃に温度を保持しながら、ホモミキサーで30分攪拌して予備乳化液を得た。本予備乳化液を80~95℃に保ちながら、ナノマイザー(吉田機械興業(株)製、商品名:NM2-L200-D08)で100MPaの圧力で3回処理した後に室温(20℃)まで冷却し、ここにイオン交換水を加え、離型剤固形分20質量%に調整し、離型剤粒子(W-1)の分散液を得た。分散液中の離型剤粒子(W-1)の体積中位粒径(D<sub>50</sub>)は540nm、CV値は24.4%であった。

#### 【0143】

##### 製造例W2

##### ( 離型剤粒子(W-2)の水分散液の製造 )

500ミリリットル容のビーカーで、脱イオン水250gにカルナウバワックス(株)加藤洋行製、商品名:カルナウバワックス1号、融点83℃、酸価5mg KOH/g)9gとパラフィンワックス(日本精錬(株)製、商品名:HNP-9、融点75℃)81gを添加し、95℃に昇温して、温度を保持しながらワックスを溶融混合した。その後、95℃に温度を保持しながら、オキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液(株)日本触媒製、商品名:エポクロスWS-700)5.52gを添加し、ホモミキサーで15分攪拌後、塩化ビニル系共重合エマルジョン(日信化学工業(株)製、商品名:ピニブラン700、固形分30質量%、樹脂の酸価190mg KOH/g、ガラス転移点73℃、平均粒子径30nm)18.0gを同温度で加え、更にホモミキサーで15分攪拌して予備乳化液を得た。本予備乳化液を80~95℃に保ちながら、ナノマイザー(吉田機械興業(株)製、商品名:NM2-L200-D08)で100MPaの圧力で3回処理した後に室温まで冷却し、ここにイオン交換水を加え、離型剤固形分20質量%に調整し、離型剤粒子(W-2)の分散液を得た。分散液中の離型剤粒子(W-2)の体積中位粒径(D<sub>50</sub>)は628nm、CV値は27.3%であった。

#### 【0144】

##### 製造例W3

##### ( 離型剤粒子(W-3)の分散液の製造 )

製造例W2において、カルナウバワックス、パラフィンワックス及びオキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液の使用量を、カルナウバワックス27g、パラフィンワックス63g及びオキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液6.92gに変更したこと以外は製造例W2と同様にして、離型剤粒子(W-3)の分散液を得た。分散液中の離型剤粒子(W-3)の体積中位粒径(D<sub>50</sub>)は648nm、CV値は31.2%であった。

#### 【0145】

##### 製造例W4

##### ( 離型剤粒子(W-4)の分散液の製造 )

製造例W2において、カルナウバワックスを用いずに、パラフィンワックス及びオキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液の使用量を、パラフィンワックス90g及びオキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液4.82gに変更したこと以外は製造例W2と同様にして、離型剤粒子(W-4)の分散液を得た。分散液中の離型剤粒子(W-4)の体積中位粒径( $D_{50}$ )は625nm、CV値は29.6%であった。

【0146】

製造例W5

(離型剤粒子(W-5)の分散液の製造)

製造例W2において、オキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液の使用量を、0gに変更したこと以外は製造例W2と同様にして、離型剤粒子(W-5)の分散液を得た。分散液中の離型剤粒子(W-5)の体積中位粒径( $D_{50}$ )は462nm、CV値は25.3%であった。

10

【0147】

製造例W6

(離型剤粒子(W-6)の分散液の製造)

500ミリリットル容のピーカーで、脱イオン水250gにカルナウバワックス((株)加藤洋行製、商品名:カルナウバワックス1号、融点83、酸価5mgKOH/g)9gとパラフィンワックス(日本精鑑(株)製、商品名:HNP-9、融点75)81gを添加し、95に温度を保持しながらワックスを溶融混合した。その後、95に温度を保持しながら、オキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液((株)日本触媒製、商品名:エポクロスWS-700)3.04gを添加し、ホモミキサーで15分攪拌後、シヨ糖ステアリン酸エステル(三菱化学フーズ(株)製、商品名:リョートーシュガーエステルS1170)1.8g及びシヨ糖ステアリン酸エステル(三菱化学フーズ(株)製、商品名:リョートーシュガーエステルS570)1.8gを加え、更にホモミキサーで15分攪拌して予備乳化液を得た。本予備乳化液を80~95に保ちながら、ナノマイザー(吉田機械興業(株)製、商品名:NM2-L200-D08)で20MPaの圧力で2回処理した後に室温まで冷却し、ここにイオン交換水を加え、離型剤固形分20質量%に調整し、離型剤粒子(W-6)の分散液を得た。分散液中の離型剤粒子(W-6)の体積中位粒径( $D_{50}$ )は458nm、CV値は26.5%であった。

20

【0148】

製造例W7

(離型剤粒子(W-7)の分散液の製造)

製造例W6において、カルナウバワックス、パラフィンワックスと共にベヘン酸(花王(株)製、商品名:ルナックBA、酸価165mgKOH/g)6.22gを加えたこと以外は製造例W6と同様にして、離型剤粒子(W-7)の分散液を得た。分散液中の離型剤粒子(W-7)の体積中位粒径( $D_{50}$ )は385nm、CV値は25.4%であった。

30

【0149】

製造例W8

(離型剤粒子(W-8)の分散液の製造)

製造例W7において、カルナウバワックスを用いずに、パラフィンワックス使用量を90gに変更したこと以外は製造例W4と同様にして、離型剤粒子(W-8)の分散液を得た。分散液中の離型剤粒子(W-8)の体積中位粒径( $D_{50}$ )は266nm、CV値は25.2%であった。

40

【0150】

製造例W9

(離型剤粒子(W-9)の分散液の製造)

500ミリリットル容のピーカーで、脱イオン水250gにカルナウバワックス((株)加藤洋行製、商品名:カルナウバワックス1号、融点83、酸価5mgKOH/g)27gとパラフィンワックス(日本精鑑(株)製、商品名:HNP-9、融点75)6

50

3 g を添加し、95 に温度を保持しながらワックスを溶融混合した。その後、95 に温度を保持しながら、オキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液（（株）日本触媒製、商品名：エポクロスWS-700）5.98 g を添加し、ホモミキサーで15分攪拌後、塩化ビニル系共重合エマルジョン（日信化学工業（株）製、商品名：ビニプラン701、固形分30質量%、樹脂の酸価153 mg KOH/g、ガラス転移点70、平均粒子径30 nm）18.0 g を加え、更にホモミキサーで15分攪拌して予備乳化液を得た。本予備乳化液を80～95 に保ちながら、ナノマイザー（吉田機械興業（株）製、商品名：NM2-L200-D08）で100 MPa の圧力で3回処理した後に室温まで冷却し、ここにイオン交換水を加え、離型剤固形分20質量%に調整し、離型剤粒子（W-9）の分散液を得た。分散液中の離型剤粒子（W-9）の体積中位粒径（ $D_{50}$ ）は811 nm、CV値は35.4%であった。

10

## 【0151】

## 製造例W10

（離型剤粒子（W-10）の分散液の製造）

500ミリリットル容のビーカーで、脱イオン水250 g にカルナウバワックス（（株）加藤洋行製、商品名：カルナウバワックス1号、融点83、酸価5 mg KOH/g）27 g とパラフィンワックス（日本精錬（株）製、商品名：HNP-9、融点75）63 g を添加し、95 に温度を保持しながらワックスを溶融混合した。その後、95 に温度を保持しながら、オキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液（（株）日本触媒製、商品名：エポクロスWS-700）3.18 g を添加し、ホモミキサーで15分攪拌後、塩化ビニル系共重合エマルジョン（日信化学工業（株）製、商品名：ビニプラン701、固形分30質量%、樹脂の酸価153 mg KOH/g、ガラス転移点70、平均粒子径30 nm）1.5 g を加え、ホモミキサーで10分攪拌後、1モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液を0.84 g 添加し、pH7.23から9.30に調整し、更にホモミキサーで10分攪拌して予備乳化液を得た。本予備乳化液を80～95 に保ちながら、ナノマイザー（吉田機械興業（株）製、商品名：NM2-L200-D08）で100 MPa の圧力で3回処理した後に室温まで冷却し、ここにイオン交換水を加え、離型剤固形分20質量%に調整し、離型剤粒子（W-10）の分散液を得た。分散液中の離型剤粒子（W-10）の体積中位粒径（ $D_{50}$ ）は571 nm、CV値は26.9%であった。

20

## 【0152】

## 製造例W11

（離型剤粒子（W-11）の分散液の製造）

製造例W9において、塩化ビニル系共重合エマルジョンの代わりに、スチレン-アクリル酸共重合エマルジョン（BAS F ジャパン（株）製、商品名：ジオンクリルPD X 7667、固形分45質量%、樹脂の酸価182 mg KOH/g、ガラス転移点75、平均粒子径90 nm）12.0 g を使用し、オキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液の使用量を、6.92 g に変更したこと以外は製造例W9と同様にして、離型剤粒子（W-11）の分散液を得た。分散液中の離型剤粒子（W-11）の体積中位粒径（ $D_{50}$ ）は548 nm、CV値は29.5%であった。

30

## 【0153】

## 製造例W12

（離型剤粒子（W-12）の分散液の製造）

500ミリリットル容のビーカーで、脱イオン水250 g にカルナウバワックス（（株）加藤洋行製、商品名：カルナウバワックス1号、融点83、酸価5 mg KOH/g）9 g とパラフィンワックス（日本精錬（株）製、商品名：HNP-9、融点75）81 g を添加し、95 に温度を保持しながらワックスを溶融混合した。その後、95 に温度を保持しながら、オキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液（（株）日本触媒製、商品名：エポクロスWS-700）6.78 g を添加し、ホモミキサーで15分攪拌後、樹脂粒子（E-1）（固形分30質量%、樹脂の酸価19.4 mg KOH/g、ガラス転移点67、平均粒子径96 nm）30.0 g を加え、更にホモミキサーで15分攪拌して

40

50

予備乳化液を得た。本予備乳化液を80～95 に保ちながら、ナノマイザー（吉田機械興業（株）製、商品名：NM2-L200-D08）で20MPaの圧力で2回処理した後に室温まで冷却し、ここにイオン交換水を加え、離型剤固形分20質量％に調整し、離型剤粒子（W-12）の分散液を得た。分散液中の離型剤粒子（W-12）の体積中位粒径（ $D_{50}$ ）は422nm、CV値は25.8％であった。

【0154】

製造例W13

（離型剤粒子（W-13）の分散液の製造）

製造例W12において、予備乳化液を作製後、1モル/L硫酸0.18gを加えて、pH7.63から7.23に調整し、更にホモキサーで15分攪拌して予備乳化液を得た。また、ナノマイザーで50MPaの圧力で2回処理したこと以外は製造例W12と同様にして、離型剤粒子（W-13）の分散液を得た。分散液中の離型剤粒子（W-13）の体積中位粒径（ $D_{50}$ ）は621nm、CV値は39.2％であった。

10

【0155】

製造例W14

（離型剤粒子（W-14）の分散液の製造）

製造例W9において、塩化ビニル系共重合エマルションの代わりに、スチレン-アクリル酸共重合ポリマー水溶液（BASFジャパン（株）製、商品名：ジョンクリル60J、固形分34質量％、樹脂の酸価632mg KOH/g、ガラス転移点85）2.64gを使用し、オキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液の使用量を、11.0gに変更した。分散液中の離型剤粒子（W-14）の体積中位粒径（ $D_{50}$ ）は936nm、CV値は44.6％であった。

20

【0156】

製造例W15

（離型剤粒子（W-15）の水分散液の製造）

500ミリリットル容のビーカーで、脱イオン水171gにカルナウバワックス（（株）加藤洋行製、商品名：カルナウバワックス1号、融点83、酸価5mg KOH/g）27gとパラフィンワックス（日本精錬（株）製、商品名：HNp-9、融点75）63gを添加し、95 に昇温して、温度を保持しながらワックスを溶融混合した。その後、95 に温度を保持しながら、オキサゾリン基含有アクリルポリマー水溶液（（株）日本触媒製、商品名：エポクロスWS-700）34.57gを添加し、ホモキサーで15分攪拌後、塩化ビニル系共重合エマルション（日信化学工業（株）製、商品名：ビニラン700、固形分30質量％、樹脂の酸価190mg KOH/g、ガラス転移点73、平均粒径30nm）90.0gを同温度で加え、更にホモキサーで15分攪拌して、1モル/L硫酸0.59gを加えて、pH7.91から7.70に調整し、更にホモキサーで15分攪拌して予備乳化液を得た。本予備乳化液を80～95 に保ちながら、ナノマイザー（吉田機械興業（株）製、商品名：NM2-L200-D08）で50MPaの圧力で2回処理した後に室温まで冷却し、ここにイオン交換水を加え、離型剤固形分20質量％に調整し、離型剤粒子（W-15）の分散液を得た。分散液中の離型剤粒子（W-15）の体積中位粒径（ $D_{50}$ ）は288nm、CV値は26.0％であった。

30

40

【0157】

以上の製造例W1～W15において得られた離型剤粒子（W-1）～（W-15）の分散液の原料及び物性を以下の表4に示す。

【0158】

【表 4】

表4		W-1	W-2	W-3	W-4	W-5	W-6	W-7	W-8	W-9	W-10	W-11	W-12	W-13	W-14	W-15	
離形剤粒子分散液	カルナウパウダックス (融点83℃、酸価5mgKOH/g)	9	9	27	0	9	9	9	0	27	27	27	9	9	27	27	
	パラフィンワックス (融点75℃)	81	81	63	90	81	81	81	90	63	63	63	81	81	63	63	
成分 (g)	オキサリニン基を有する重合体水溶液 (固形分25質量%、オキサリニン基含有量 4.5mmol/g)	5.52	5.52	6.92	4.82	0	3.04	6.92	6.92	5.98	3.18	6.92	6.78	6.78	11	34.57	
	塩化ビニル系共重合エマルジョン (固形分30質量%、樹脂の酸価 190mgKOH/g)	18	18	18	18	18				18						90	
離形剤粒子の体積中位粒径(D <sub>50</sub> )[nm]	塩化ビニル系共重合エマルジョン (固形分30質量%、樹脂の酸価 153mgKOH/g)										1.5						
	ステレン-アクリル酸共重合エマルジョン (固形分45質量%、樹脂の酸価 182mgKOH/g)											12					
	ポリエチレン樹脂エマルジョンE-1 (固形分30質量%、樹脂の酸価 19.4mgKOH/g)												30	30			
	シヨ糖ステアリン酸エステル (酸価0 mgKOH/g)							3.6	3.6								
	ステレン-アクリル酸共重合体水溶液 (固形分34質量%、樹脂の酸価 632mgKOH/g)														2.64		
	ペヘン酸(酸価165KOHmg/g)								6.21	6.21							
	樹脂エマルジョン(固形分)等/ワックス(質量比)	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	4/100	10.9/100	10.9/100	6/100	0.5/100	6/100	10/100	10/100	1/100	30/100
	カルボキシ基/オキサリニン基 (対樹脂エマルジョン)*5	2.92	2.92	2.33	3.34	-	0	0	0	0	2.17	0.34	2.23	0.44	0.44	0	2.58
	カルボキシ基/オキサリニン基 (対ワックス)*6	0.13	0.13	0.3	0	-	0.23	2.63	2.32	0.35	0.67	0.3	0.3	0.12	0.12	1.00	0.07
	カルナウパウダックス/パラフィンワックス(質量比)	10/90	10/90	30/70	0/100	10/90	10/90	10/90	10/90	0/100	30/70	30/70	30/70	10/90	10/90	30/70	30/70
pH調整	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	7Mカリ 添加	なし	なし	酸 添加	なし	酸 添加	
	540	628	648	625	462	458	385	266	811	571	548	422	621	936	288		

\* 5: カルボキシ基/オキサリニン基のモル数に対する樹脂エマルジョン等のカルボキシ基のモル数の比率  
\* 6: カルボキシ基/オキサリニン基のモル数に対するワックスのカルボキシ基のモル数の比率

【 0 1 5 9 】

[ トナーの製造 ]

実施例 1

( トナー 1 の製造 )

脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した内容積 2 リットルの 4 つ口フラスコに、樹脂粒子 ( A - 1 ) の分散液 2 5 0 g、脱イオン水 4 1 g、及び離形剤粒子 ( W - 1 ) の分散液

10  
20  
30  
40  
50

35 gを温度25℃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21 gを脱イオン水252 gに溶解した水溶液を25℃で10分かけて滴下した後、63℃まで昇温し、凝集粒子の体積中位粒径が4.6 μmになるまで、63℃で保持し、凝集粒子(1)の分散液を得た。

凝集粒子(1)の分散液の温度を58℃に保ちながら、樹脂粒子(A-2)の分散液126 gを毎分0.7 mlの速度で滴下し、凝集粒子(2)の分散液を得た。また、滴下終了後の分散液の温度は58℃であった。

凝集粒子(2)の分散液に、アニオン性界面活性剤(花王(株)製、商品名:エマール(登録商標)E27C(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%)15 g、脱イオン水1183 gを混合した水溶液を添加した。80℃まで昇温(昇温速度:0.5℃/分)し、80℃で5分間保持して、粒子を融着して融着粒子を得た。

得られた融着粒子分散液を30℃に冷却して、分散液を吸引濾過で固形分を分離した後、脱イオン水で洗浄し、33℃で乾燥を行って、トナー粒子を得た。該トナー粒子100質量部、疎水性シリカ(日本アエロジル(株)製、商品名:RY50、平均粒径;0.04 μm)2.5質量部、及び疎水性シリカ(キャボット社製、商品名:キャボシルTS720、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、攪拌し、150メッシュのふるいを通してトナー1を得た。トナーの物性及び評価を表5に示す。

【0160】

実施例2~4

(トナー2~4の製造)

実施例1において、離型剤粒子(W-1)の分散液を、表1に示す離型剤粒子(W-2)、(W-3)、(W-4)の分散液に変更したこと以外は実施例1と同様にして、トナー2~4を得た。トナーの物性及び評価を表5に示す。

【0161】

比較例1~4

(トナー5、6、7及び8の製造)

実施例1において、離型剤粒子(W-1)の分散液を、表1に示す離型剤粒子の分散液に変更したこと以外は実施例1と同様にして、トナー5、6、7、及び8を得た。トナーの物性及び評価を表5に示す。

【0162】

実施例5

(トナー9の製造)

脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した内容積2リットルの4つ口フラスコに、樹脂粒子(A-3)の分散液250 g、脱イオン水40 g、及び離型剤粒子(W-9)の分散液52 gを温度25℃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21 gを脱イオン水239 gに溶解した水溶液を25℃で10分かけて滴下した後、63℃まで昇温し、凝集粒子の体積中位粒径が4.6 μmになるまで、63℃で保持し、凝集粒子(1)の分散液を得た。

凝集粒子(1)の分散液の温度を60℃まで冷却した後、毎時0.8℃の速度で昇温しながら、樹脂粒子(A-4)の分散液126 gを毎分0.7 mlの速度で滴下し、凝集粒子(2)の分散液を得た。また、滴下終了後の分散液の温度は62℃であった。

凝集粒子(2)の分散液に、アニオン性界面活性剤(花王(株)製、商品名:エマール(登録商標)E27C、有効濃度27質量%)15 g、脱イオン水1183 gを混合した水溶液を添加した。80℃まで昇温(昇温速度:0.5℃/分)し、80℃で5分間保持して、粒子を融着して融着粒子を得た。

得られた融着粒子分散液を30℃に冷却して、分散液を吸引濾過で固形分を分離した後、脱イオン水で洗浄し、33℃で乾燥を行って、トナー粒子を得た。該トナー粒子100質量部、疎水性シリカ(日本アエロジル(株)製、商品名:RY50、平均粒径;0.0

10

20

30

40

50

4  $\mu\text{m}$ ) 2.5 質量部、及び疎水性シリカ (キャボット社製、商品名: キャボシール TS 720、平均粒径; 0.012  $\mu\text{m}$ ) 1.0 質量部をヘンシェルミキサーに入れ、攪拌し、150メッシュのふるいを通過させてトナー6を得た。トナーの物性及び評価を表5に示す。

【0163】

実施例6、7、8、9

(トナー10、11、12、13の製造)

実施例5において、離型剤粒子(W-9)の分散液を、表1に示す離型剤粒子の分散液に変更したこと以外は実施例5と同様にして、トナー10、11、12、13を得た。トナーの物性及び評価を表5に示す。

10

【0164】

比較例5

(トナー14の製造)

実施例5において、離型剤粒子(W-9)の分散液を、表1に示す離型剤粒子の分散液に変更したこと以外は実施例5と同様にして、トナー14を得た。トナーの物性及び評価を表5に示す。

【0165】

実施例10

(トナー15の製造)

脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した内容積2リットルの4つ口フラスコに、樹脂粒子(A-5)の分散液360g、脱イオン水66g、及び離型剤粒子(W-3)の分散液41gを温度25℃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16gを脱イオン水376gに溶解した水溶液を25℃で10分かけて滴下した後、2時間かけて70℃まで昇温(昇温速度: 0.38℃/分)し、その後、粒径を測定しながら必要に応じて昇温し、凝集と融着を同時進行させ、体積中位粒径が5.2  $\mu\text{m}$ の融着粒子を得た。その時の温度は80℃であった。

20

得られた融着粒子分散液を30℃に冷却して、分散液を吸引濾過で固形分を分離した後、脱イオン水で洗浄し、33℃で乾燥を行って、トナー粒子を得た。該トナー粒子100質量部、疎水性シリカ(日本アエロジル(株)製、商品名: RY50、平均粒径; 0.04  $\mu\text{m}$ ) 2.5質量部、及び疎水性シリカ(キャボット社製、商品名: キャボシール TS 720、平均粒径; 0.012  $\mu\text{m}$ ) 1.0質量部をヘンシェルミキサーに入れ、攪拌し、150メッシュのふるいを通過させてトナー15を得た。トナーの物性及び評価を表6に示す。

30

【0166】

実施例11

(トナー16の製造)

脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した内容積2リットルの4つ口フラスコに、樹脂粒子(A-6)の分散液360g、脱イオン水66g、及び離型剤粒子(W-3)の分散液41gを温度25℃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31gを脱イオン水324gに溶解した水溶液を25℃で10分かけて滴下した後、2時間かけて80℃まで昇温(昇温速度: 0.46℃/分)し、その後、硫酸アンモニウム20gを脱イオン水60gに溶解した水溶液を追加し、粒径を測定しながら必要に応じて昇温し、凝集と融着を同時進行させ、体積中位粒径が4.8  $\mu\text{m}$ の融着粒子を得た。その時の温度は89℃であった。

40

得られた融着粒子分散液を30℃に冷却して、分散液を吸引濾過で固形分を分離した後、脱イオン水で洗浄し、33℃で乾燥を行って、トナー粒子を得た。該トナー粒子100質量部、疎水性シリカ(日本アエロジル(株)製、商品名: RY50、平均粒径; 0.04  $\mu\text{m}$ ) 2.5質量部、及び疎水性シリカ(キャボット社製、商品名: キャボシール TS 720、平均粒径; 0.012  $\mu\text{m}$ ) 1.0質量部をヘンシェルミキサーに入れ、攪拌し、150メッシュのふるいを通過させてトナー16を得た。トナーの物性及び評価を表6

50

に示す。

【0167】

実施例12

(トナー17の製造)

脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した内容積2リットルの4つ口フラスコに、樹脂粒子(A-7)の分散液360g、脱イオン水55g、及び離型剤粒子(W-15)の分散液52gを温度25℃下で混合した。次に、該混合物を攪拌しながら、硫酸アンモニウム16gを脱イオン水378gに溶解した水溶液を25℃で10分かけて滴下した後、2時間かけて70℃まで昇温(昇温速度:0.38℃/分)し、その後、粒径を測定しながら必要に応じて昇温し、凝集と融着を同時進行させ、体積中位粒径が5.2μmの融着粒子を得た。その時の温度は80℃であった。

10

得られた融着粒子分散液を30℃に冷却して、分散液を吸引濾過で固形分を分離した後、脱イオン水で洗浄し、33℃で乾燥を行って、トナー粒子を得た。該トナー粒子100質量部、疎水性シリカ(日本アエロジル(株)製、商品名:RY50、平均粒径;0.04μm)2.5質量部、及び疎水性シリカ(キャボット社製、商品名:キャボシールTS720、平均粒径;0.012μm)1.0質量部をヘンシェルミキサーに入れ、攪拌し、150メッシュのふるいを通過させてトナー17を得た。トナーの物性及び評価を表6に示す。

【0168】

実施例13

(トナー18の製造)

脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した内容積2リットルの4つ口フラスコに、樹脂粒子(A-8)の分散液360g、脱イオン水66g、及び離型剤粒子(W-3)の分散液41gを温度25℃下で混合した。次に、該混合物を攪拌しながら、硫酸アンモニウム16gを脱イオン水240gに溶解した水溶液を25℃で10分かけて滴下した後、2時間かけて75℃(昇温速度:0.41℃/分)まで昇温し、その後、粒径を測定しながら必要に応じて昇温し、凝集と融着を同時進行させ、体積中位粒径が5.2μmの融着粒子を得た。その時の温度は83℃であった。

20

得られた融着粒子分散液を30℃に冷却して、分散液を吸引濾過で固形分を分離した後、脱イオン水で洗浄し、33℃で乾燥を行って、トナー粒子を得た。該トナー粒子100質量部、疎水性シリカ(日本アエロジル(株)製、商品名:RY50、平均粒径;0.04μm)2.5質量部、及び疎水性シリカ(キャボット社製、商品名:キャボシールTS720、平均粒径;0.012μm)1.0質量部をヘンシェルミキサーに入れ、攪拌し、150メッシュのふるいを通過させてトナー18を得た。トナーの物性及び評価を表6に示す。

30

【0169】



【表6】

表6

実施例／比較例		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
トナー		トナー15	トナー16	トナー17	トナー18
コア用樹脂粒子(A) 分散液(固形分30%)	A-1				
	A-3				
	A-5	360g			
	A-6		360g		
	A-7			360g	
	A-8				360g
シェル用樹脂粒子(B) 分散液(固形分16.5%)	A-2				
	A-4				
離型剤粒子分散液 (固形分20%)	種類	W-3	W-3	W-15	W-3
	配合量	41g	41g	52g	41g
トナー の 評 価	融着過程でのワックスの 遊離状況(目視)	透明	透明	透明	透明
	トナー表面のワックス露出状況 (電子顕微鏡観察)	非常に 少ない	非常に 少ない	非常に 少ない	非常に 少ない
	トナー中の微粉(2 $\mu$ m以下)量 [% (個数比)]	4.0	2.3	3.6	3.1
	トナーの定着領域 (低温定着温度－ 高温オフセット温度[°C])	115- 135°C	115- 160°C	110- 130°C	130- 170°C
	トナーの55°C耐熱保存性 (20g中のフロッキング量)	0.15g	0.05g	0.03g	0.04g
	トナー粒子の円形度	0.946	0.958	0.950	0.943
	トナーの帯電量 [- $\mu$ C/g]	29	41	33	44
	トナーのクリーニング性	A	B	A	A
	トナー粒子の体積中位粒径 (D <sub>50</sub> ) ( $\mu$ m)	5.2	4.8	5.2	5.2

## 【0171】

表5から、離型剤粒子の水分散液の製造時に、ワックスと、樹脂の酸価が10～300 mg KOH / gである樹脂エマルジョンと、オキサゾリン基含有重合体と、を混合し、乳化させて、製造した離型剤粒子(W-1)、(W-2)、(W-3)、(W-4)の分散液を用いた実施例1, 2, 3, 4では、トナー製造時におけるワックスの遊離を抑制でき、かつ、トナー表面へのワックスの露出を抑制することができ、低温定着性及び耐高温オフセット性に優れた電子写真用トナーを製造することができた。

ワックス混合物とオキサゾリン基含有重合体とを混合し、反応させた後に、酸価を持つ樹脂エマルジョンを添加して得られた離型剤粒子W-2は、ワックス混合物、オキサゾリン基含有重合体及び酸価を持つ樹脂エマルジョンとを同時に反応させたW-1よりも、トナー中の微粉量、トナーの耐熱保存安定性に優れる。

また、炭化水素ワックスとエステルワックスと併用した実施例2、3は、炭化水素ワッ

10

20

30

40

50

クスを用いた実施例 4 と比較して、融着時のワックスの遊離が少なく、高温オフセット性にも優れている。

これに対し、離型剤粒子の水分散液の製造時に、オキサゾリン基含有重合体を添加せず、酸価を持つ樹脂エマルジョンで離型剤粒子を水中に分散させた離型剤粒子の分散液 (W - 5) を用いた比較例 1 ではトナー製造時におけるワックスの遊離が発生し、かつ、トナー表面へのワックスの露出が多く、トナー微粉が多量に発生した。また、離型剤分散液の製造時に、ワックス混合物にオキサゾリン含有ポリマーを添加し、その後、界面活性剤や脂肪酸で離型剤粒子を水中に分散させた離型剤粒子 (W - 6) ~ (W - 7) の分散液を用いた比較例 2 ~ 3 では、トナー製造時における融着粒子からのワックスの遊離を抑制できたが、トナー表面へのワックスの露出が多く、トナー微粉が多量に発生した。

10

トナー中の離型剤粒子の配合量を 1.5 倍にしても、実施例 5 ~ 9 に示す様に、トナー製造時におけるワックスの遊離を抑制でき、かつ、トナー表面へのワックスの露出を抑制することができ、低温定着性及び耐高温オフセット性に優れた電子写真用トナーを製造することができた。

また、離型剤粒子の水分散液の製造時に、ワックス混合物にオキサゾリン含有ポリマーを添加し、その後、酸価を持つ樹脂水溶液で離型剤粒子を水中に分散させた離型剤粒子 (W - 14) の分散液を用いた比較例 5 では、トナー製造時における融着粒子からのワックスの遊離を抑制できたが、トナー表面へのワックスの露出が多く、トナー微粉が多量に発生した。

表 6 から、実施例 10 ~ 13 は、更に、トナー粒子の円形度が低く、クリーニング性に優れていることがわかる。

20

尚、実施例 10、12 では、樹脂粒子の製造時にオキサゾリン基含有共重合体を持ちなかったため、高温オフセット性がやや低下し、実施例 13 では、結晶性ポリエステルを用いなかったために、低温定着性がやや低下した。

#### 【0172】

以上の結果、離型剤粒子の水分散液の製造時に、ワックス混合物にオキサゾリン含有重合体を添加し、その後、酸価を持つ樹脂エマルジョンで離型剤粒子を水中に分散させた離型剤粒子を用いることが、トナー製造の際の融着粒子から離型剤の遊離を抑制し、トナー表面に離型剤の露出を抑制し、トナー中の微粉を低減するのに最も効果的であることがわかった。

30

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0173】

本発明の製造方法により得られる電子写真用トナーは、トナー製造時に融着粒子からワックスが遊離するのを抑制し、かつ、トナー表面にワックスの露出を抑制し、トナー中の微粉を低減することで、低温定着性及び耐高温オフセット性に優れるという特性を有するため、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等に用いられる電子写真用トナーとして好適に使用できる。本発明の方法によれば、このような特性を有するトナーを効率的に製造することができる。

---

フロントページの続き

- (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 下草 宏治  
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 清水 裕勝

- (56)参考文献 特開2010-276719(JP,A)  
国際公開第2010/027071(WO,A1)  
特開2009-133946(JP,A)  
特開2011-186436(JP,A)  
特開2010-048954(JP,A)  
国際公開第2009/031655(WO,A1)  
国際公開第2009/020155(WO,A1)  
特開2012-128024(JP,A)

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