

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-101789

(P2020-101789A)

(43) 公開日 令和2年7月2日(2020.7.2)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>G03G 9/087 (2006.01)</b>	G03G 9/087 331	2H500
	G03G 9/087 325	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 26 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2019-205144 (P2019-205144)</p> <p>(22) 出願日 令和1年11月13日 (2019.11.13)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2018-239706 (P2018-239706)</p> <p>(32) 優先日 平成30年12月21日 (2018.12.21)</p> <p>(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)</p>	<p>(71) 出願人 000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1</p> <p>(72) 発明者 本郷 将 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内</p> <p>(72) 発明者 尾高 成志 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内</p> <p>Fターム(参考) 2H500 AA01 CA03 CA06 EA13B EA32B EA34B EA39B EA42B EA44B</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 トナーバインダー及びトナー

(57) 【要約】

【課題】低温定着性、耐ホットオフセット性、耐熱保存性、帯電安定性、画像強度、耐画像搬送傷、ドキュメントオフセット性及び耐久性のすべてを満足する優れたトナーバインダーを提供する。

【解決手段】結晶性ポリエステル樹脂(A)と非晶性ビニル樹脂(B)とを含有するトナーバインダーであって、(A)は、吸熱ピークのピークトップ温度(T<sub>m</sub>)が60~74であり、水酸基価(OHV<sub>A</sub>)が6.0~40.0mg KOH/gであり、水酸基価(OHV<sub>A</sub>)と酸価(AV<sub>A</sub>)の比率[OHV<sub>A</sub>/AV<sub>A</sub>]が1.0~3.0であり、数平均分子量と水酸基価と酸価とが下記関係式(1)を満たすポリエステル樹脂であって、(B)は、スチレンモノマーを構成単量体として含むビニル樹脂であるトナーバインダー。

$$M_n \times (OHV_A + AV_A) / 56100 \geq 2.0 \quad (1)$$

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

結晶性ポリエステル樹脂（A）と非晶性ビニル樹脂（B）とを含有するトナーバインダーであって、結晶性ポリエステル樹脂（A）は、吸熱ピークのピークトップ温度（ $T_m$ ）が  $60 \sim 74$  であり、水酸基価（ $OHV_A$ ）が  $6.0 \sim 40.0 \text{ mg KOH/g}$  であり、水酸基価（ $OHV_A$ ）と酸価（ $AV_A$ ）の比率  $[OHV_A / AV_A]$  が  $1.0 \sim 3.0$  であり、数平均分子量と水酸基価と酸価とが下記関係式（1）を満たすポリエステル樹脂であって、非晶性ビニル樹脂（B）は、スチレンモノマーを構成単量体として含むビニル樹脂であるトナーバインダー。

$$Mn \times (OHV_A + AV_A) / 56100 \geq 2.0 \quad (1)$$

[関係式（1）において、 $OHV_A$  は結晶性ポリエステル樹脂（A）の水酸基価、 $AV_A$  は結晶性ポリエステル樹脂（A）の酸価、 $Mn$  は結晶性ポリエステル樹脂（A）の数平均分子量である。]

## 【請求項 2】

結晶性ポリエステル樹脂（A）がモノアルコール（ $x1$ ）及び/又はモノカルボン酸（ $y1$ ）を含有する成分を重縮合して得られる結晶性ポリエステル樹脂である請求項 1 に記載のトナーバインダー。

## 【請求項 3】

結晶性ポリエステル樹脂（A）の酸価（ $AV_A$ ）が  $7.0 \sim 20.0 \text{ mg KOH/g}$  である請求項 1 または 2 に記載のトナーバインダー。

## 【請求項 4】

結晶性ポリエステル樹脂（A）の重量平均分子量が  $7,000 \sim 30,000$  である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のトナーバインダー。

## 【請求項 5】

結晶性ポリエステル樹脂（A）と非晶性ビニル樹脂（B）の重量比  $[(A) : (B)]$  が、 $3 : 97 \sim 30 : 70$  である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のトナーバインダー。

## 【請求項 6】

非晶性ビニル樹脂（B）の酸価（ $AV_B$ ）が  $5.0 \sim 30.0 \text{ mg KOH/g}$  である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のトナーバインダー。

## 【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のトナーバインダーを含有するトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、トナーバインダー及びトナーに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電子写真装置の小型化、高速化、高画質化の促進とともに、定着工程における消費エネルギーを低減するという省エネルギーの観点から、トナーの低温定着性の向上が強く求められている。

トナーの定着温度を低くする手段として、結着樹脂（トナーバインダー）のガラス転移点を低くする技術が一般的に使用されている。

しかしながら、ガラス転移点を低くし過ぎると、耐ホットオフセット性が低下し、また粉体の凝集（ブロッキング）が起り易くなることからトナーの保存性が低下する。このガラス転移点は、結着樹脂の設計ポイントであり、ガラス転移点を下げる方法では、さらに低温定着可能なトナーを得ることはできない。

## 【0003】

その中で、低温定着性と耐ホットオフセット性のいずれにも優れた、ポリエステル系ト

10

20

30

40

50

ナーバインダーを含有するトナー組成物が知られている（特許文献1及び2参照）。しかし、近年、耐熱保存性や、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立（定着温度幅）の要望がますます高まっており、なお不十分である。

【0004】

その他の方法として結着樹脂に非晶性樹脂と結晶性樹脂を併用することで、結晶性樹脂の溶融特性から、トナーの低温定着性や光沢性が向上することが知られている。

しかしながら、結晶性樹脂の含有量を増やすと樹脂強度が低下する場合があります、また溶融混練時に結晶性樹脂と結着樹脂の相溶化により結晶性樹脂が非晶化し、その結果、トナーのガラス転移点が低下することで前述と同様の耐ホットオフセット性やトナーの保存性に課題が生じる。

【0005】

これに対し、溶融混練工程後に加熱処理を行い結晶性樹脂の結晶性を再現させる方法（特許文献3）、結晶性ポリエステルに用いられる原料に炭素数が8から62までの長鎖モノアルコールまたは長鎖モノカルボン酸を使用して結晶性を再現させる方法（特許文献4～7）等が提案されている。

かかる方法ではトナーの低温定着性及び光沢性は確保できるが、耐ホットオフセット性やトナーの流動性、粉碎する際の粉碎性が低下し、特に耐久性が不十分である。

また、溶融懸濁法や乳化凝集法を用いて得られた結晶性樹脂を含む結着樹脂の樹脂粒子を、非晶性樹脂であるシェル層で被覆する方法等も提案されているが（特許文献8～10）、結晶性樹脂が非晶性樹脂と相溶化し、短時間では結晶樹脂の再析出が不十分なことから定着後の画像強度及びドキュメントオフセット性が未だ不十分である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2005-77930号公報

【特許文献2】特開2012-98719号公報

【特許文献3】特開2005-308995号公報

【特許文献4】国際公開第2015/170705号

【特許文献5】特開2008-241845号公報

【特許文献6】特開2015-118310号公報

【特許文献7】特開2016-212399号公報

【特許文献8】特開2011-197193号公報

【特許文献9】特開2011-186053号公報

【特許文献10】特開2006-251564号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、低温定着性、耐ホットオフセット性、耐熱保存性、帯電安定性、画像強度、耐画像搬送傷、ドキュメントオフセット性及び耐久性に優れたトナーバインダー及びトナーバインダーを含有するトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、これらの問題点を解決するべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は、結晶性ポリエステル樹脂（A）と非晶性ビニル樹脂（B）とを含有するトナーバインダーであって、結晶性ポリエステル樹脂（A）は、吸熱ピークのピークトップ温度（ $T_m$ ）が60～74であり、水酸基価（ $OHV_A$ ）が6.0～40.0 mg KOH/gであり、水酸基価（ $OHV_A$ ）と酸価（ $AV_A$ ）の比率 $[OHV_A / AV_A]$ が1.0～3.0であり、数平均分子量と水酸基価と酸価とが下記関係式（1）を満たすポリエステル樹脂であって、非晶性ビニル樹脂（B）は、スチレンモノマーを構成単量体として含むビニル樹脂であるトナーバインダー；及びトナーバインダーを含有するトナ

10

20

30

40

50

ーである。

$$M n \times ( O H V _ A + A V _ A ) / 5 6 1 0 0 \quad 2 . 0 \quad ( 1 )$$

【発明の効果】

【0009】

本発明により、低温定着性、耐ホットオフセット性、耐熱保存性、帯電安定性、画像強度、耐画像搬送傷、ドキュメントオフセット性及び耐久性に優れたトナーバインダー及び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】

【0010】

以下、本発明を詳述する。

【0011】

本発明のトナーバインダーは、結晶性ポリエステル樹脂（A）と非晶性ビニル樹脂（B）とを含有するトナーバインダーである。本発明における「結晶性」とは示差走査熱量測定（DSC測定ともいう）において、DSC曲線が吸熱ピークのピークトップ温度（ $T_m$ ）を有することを意味し、結晶性ポリエステル樹脂（A）は60～74に吸熱ピークのピークトップ温度を有する。

以下に結晶性ポリエステル樹脂の吸熱ピークのピークトップ温度の測定方法を記載する。

示差走査熱量計（例えばTA Instruments（株）製、DSC Q20）を用いて測定する。結晶性ポリエステル樹脂を20から10/分の条件で150まで第1回目の昇温を行い、続いて150から10/分の条件で0まで冷却し、続いて0から10/分の条件で150まで第2回目の昇温をした際の第2回目の昇温過程の吸熱ピークのトップを示す温度を結晶性樹脂の吸熱ピークのピークトップ温度とする。

【0012】

本発明の結晶性ポリエステル樹脂（A）は、アルコール成分（X）とカルボン酸成分（Y）とを含有する成分を重縮合して得られた結晶性ポリエステル樹脂である。アルコール成分（X）としては、モノアルコール（x1）、ジオール（x2）及び3価以上のポリオール（x3）等が挙げられ、カルボン酸成分（Y）としては、モノカルボン酸（y1）、ジカルボン酸（y2）及び3価以上のカルボン酸成分（y3）等が挙げられる。

これらのうち、ジオール（x2）とジカルボン酸（y2）とを含有する成分を重縮合して得られる結晶性ポリエステル樹脂であることが好ましく、ジオール（x2）とジカルボン酸（y2）に加え、さらにモノアルコール（x1）及び/又はモノカルボン酸（y1）を含有する成分を重縮合して得られる結晶性ポリエステル樹脂であることが低温定着性および耐熱保存性の観点から好ましい。

これらは、1種単独であっても、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0013】

モノアルコール（x1）としては、炭素数1～30の直鎖又は分岐アルキルアルコール（メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-デカノール、ドデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、アラキジルアルコール、ベヘニルアルコール及びリグノセリルアルコール等）等が挙げられる。

これらモノアルコールのうち耐熱保存性の観点から、炭素数8～24の直鎖又は分岐アルキルアルコールが好ましく、より好ましくは炭素数8～24の直鎖アルキルアルコールであり、さらに好ましくはドデシルアルコール、ステアリルアルコール、アラキジルアルコール、ベヘニルアルコール及びリグノセリルアルコールであり、特に好ましくはステアリルアルコール及びベヘニルアルコールである。

【0014】

ジオール（x2）としては、炭素数2～20の直鎖型脂肪族ジオール（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-ヘキサンジオール、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、

10

20

30

40

50

1, 12 - ドデカンジオール、1, 13 - トリデカンジオール、1, 14 - テトラデカンジオール、1, 18 - オクタデカンジオール及び1, 20 - エイコサンジオール等)及び分岐鎖型脂肪族ジオール(1, 2 - プロパンジオール等)等が挙げられる。

これらのジオールのうち低温定着性および耐熱保存性の観点から、炭素数2~20の直鎖型脂肪族ジオールが好ましく、より好ましくは炭素数2~12の直鎖型脂肪族ジオールであり、さらに好ましくは、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, 6 - ヘキサジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール及び1, 12 - ドデカンジオールである。

【0015】

3価以上のポリオール(x3)としては、炭素数3~36の3価以上の多価脂肪族アルコール(アルカンポリオール及びその分子内もしくは分子間脱水物〔例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン及びポリグリセリン等〕)等が挙げられる。

10

【0016】

これらアルコール成分(X)の中では、耐熱保存性の観点から炭素数8~24の直鎖アルキルアルコールと炭素数2~20の直鎖型脂肪族ジオールとを含むアルコール成分が好ましく、炭素数8~24の直鎖アルキルアルコールとしてより好ましくはステアリルアルコール及びベヘニルアルコールであり、炭素数2~20の直鎖型脂肪族ジオールとしてより好ましくはエチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール及び1, 9 - ノナンジオールである。

20

【0017】

アルコール成分(X)のうちジオール(x2)の含有率は、結晶性の観点から結晶性ポリエステル樹脂(A)の構成成分であるアルコール成分(X)のモル数に基づいて80モル%以上であることが好ましい。

【0018】

ジオール(x2)のうち炭素数2~20の直鎖脂肪族ジオールの含有率は、結晶性の観点から使用するジオール(x2)のモル数に基づいて80モル%以上であることが好ましく、さらに好ましくは90モル%以上である。

【0019】

モノカルボン酸(y1)としては、不飽和モノカルボン酸〔例えば(メタ)アクリル酸〔「(メタ)アクリル」は、アクリル又はメタクリルを意味する。〕、クロトン酸、イソクロトン酸及び桂皮酸等〕、飽和モノカルボン酸(例えばベヘン酸、ステアリン酸及び安息香酸等)が挙げられる。

30

これらのモノカルボン酸のうち、耐熱保存性の観点から飽和モノカルボン酸が好ましく、より好ましくはベヘン酸及びステアリン酸である。

【0020】

ジカルボン酸(y2)としては、炭素数(カルボニル基の炭素を含める)2~50のアルカンジカルボン酸〔直鎖型のアルカンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、1, 18 - オクタデカンジカルボン酸等)及び分岐型のアルカンジカルボン酸(デシルコハク酸等)等〕、炭素数4~50のアルケンジカルボン酸(ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸等のアルケニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸及びシトラコン酸等)、炭素数6~40の脂環式ジカルボン酸〔ダイマー酸(2量リノール酸)等〕、炭素数8~36の芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、t-ブチルイソフタル酸、2, 6 - ナフトレンジカルボン酸及び4, 4' - ビフェニルジカルボン酸等)等が挙げられる。

40

これらのジカルボン酸のうち、低温定着性および耐熱保存性の観点から炭素数2~50のアルカンジカルボン酸が好ましく、より好ましくは炭素数2~50の直鎖型のアルカンジカルボン酸であり、さらに好ましくはアジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸である。

【0021】

3価以上のカルボン酸成分(y3)としては、例えば、炭素数9~20の芳香族ポリカ

50

ルボン酸（トリメリット酸及びピロメリット酸等）及び炭素数6～36の脂肪族トリカルボン酸（ヘキサントリカルボン酸等）等が挙げられる。

これらの3価以上のカルボン酸成分のうち、トリメリット酸が好ましい。

【0022】

カルボン酸成分（Y）として、これらのカルボン酸の無水物、低級アルキル（炭素数1～4）エステル（メチルエステル、エチルエステル及びイソプロピルエステル等）を用いてもよいし、該無水物又は低級アルキルエステルと、上記カルボン酸とを併用してもよい。

【0023】

これらカルボン酸成分（Y）の中では、低温定着性および耐熱保存性の観点から飽和モノカルボン酸と炭素数2～50の直鎖型のアルカンジカルボン酸とを含むカルボン酸成分が好ましく、飽和モノカルボン酸としてより好ましくはベヘン酸及びステアリン酸であり、炭素数2～50の直鎖型のアルカンジカルボン酸としてより好ましくはアジピン酸、セバシン酸及びドデカン二酸である。

10

【0024】

カルボン酸成分（Y）のうちジカルボン酸（y2）の含有率は、結晶性の観点から結晶性ポリエステル樹脂（A）の構成成分であるカルボン酸成分（Y）のモル数に基づいて80モル%以上であることが好ましい。

【0025】

ジカルボン酸（y2）のうち炭素数2～50の直鎖型のアルカンジカルボン酸の含有率は、結晶性の観点から使用するジオール（x2）のモル数に基づいて80モル%以上であることが好ましく、さらに好ましくは90モル%以上である。

20

【0026】

本発明において結晶性ポリエステル樹脂（A）は、公知のポリエステル製造法と同様にして製造することができる。例えば、アルコール成分（X）とカルボン酸成分（Y）とを含む成分を、不活性ガス（窒素ガス等）雰囲気中で、反応温度が好ましくは150～280、より好ましくは160～250、さらに好ましくは170～235で反応させることにより行うことができる。また反応時間は、重縮合反応を確実に行う観点から、好ましくは30分以上、より好ましくは2～40時間である。反応末期の反応速度を向上させるために減圧することも有効である。

30

【0027】

このとき必要に応じてエステル化触媒を使用することもできる。

エステル化触媒の例には、スズ含有触媒（例えばジブチルスズオキシド等）、三酸化アンチモン、チタン含有触媒〔例えばチタンアルコキシド、シュウ酸チタン酸カリウム、テレフタル酸チタン、テレフタル酸チタンアルコキシド、特開2006-243715号公報に記載の触媒〔チタニウムジイソプロポキシビス（トリエタノールアミネート）、チタニウムジヒドロキシビス（トリエタノールアミネート）、チタニウムモノヒドロキシトリリス（トリエタノールアミネート）、チタニルビス（トリエタノールアミネート）及びそれらの分子内重縮合物等〕、及び特開2007-11307号公報に記載の触媒（チタントリプトキシテレフタレート、チタントリイソプロポキシテレフタレート及びチタンジイソプロポキシジテレフタレート等）等〕、ジルコニウム含有触媒（例えば酢酸ジルコニル等）並びに酢酸亜鉛等が挙げられる。上記のうち耐ホットオフセット及び帯電安定性の観点から好ましくはチタン含有触媒である。

40

【0028】

アルコール成分（X）とカルボン酸成分（Y）との反応比率は、水酸基とカルボキシル基の当量比〔 $[OH]/[COOH]$ 〕として、好ましくは1/1～1.5/1であり、より好ましくは1/1～1.2/1、さらに好ましくは1/1～1.1/1、特に好ましくは1/1～1.05/1である。上記水酸基は、アルコール成分（X）由来の水酸基である。

【0029】

50

本発明の結晶性ポリエステル樹脂(A)の吸熱ピークのピークトップ温度( $T_m$ )は、低温定着性及び耐熱保存性の観点から、60~74であり、より好ましくは66~73である。60以上であると耐熱保存性が良好になり、74以下であると低温定着性が良好になる。

【0030】

本発明の結晶性ポリエステル樹脂(A)の水酸基価( $OHV_A$ )は、帯電安定性及び耐熱保存性の観点から、6.0~40.0mg KOH/gであり、好ましくは7.0~31.0mg KOH/g、より好ましくは10.0~25.0mg KOH/gである。6.0mg KOH/g以上であると帯電安定性が良好になり、40.0mg KOH/g以下であると耐熱保存性が良好になる。

10

【0031】

本発明の結晶性ポリエステル樹脂(A)の酸価( $AV_A$ )は、帯電安定性及び耐熱保存性の観点から、7.0~20.0mg KOH/gであることが好ましく、より好ましくは8.0~17.0mg KOH/g、さらに好ましくは9.0~15.0mg KOH/gである。7.0mg KOH/g以上であると帯電安定性が良好になり、20.0mg KOH/g以下であると耐熱保存性が良好になる。

【0032】

本発明の結晶性ポリエステル樹脂(A)の水酸基価( $OHV_A$ )と酸価( $AV_A$ )の比率 $[OHV_A / AV_A]$ は耐画像搬送傷及び耐熱保存性の観点から、1.0~3.0であり、1.1~3.0であることが好ましく、より好ましくは1.2~3.0、さらに好ましくは1.4~3.0である。1.0以上であると、耐画像搬送傷が良好になり、3.0以下であると耐熱保存性が良好になる。

20

$[OHV_A / AV_A]$ は結晶性ポリエステル樹脂(A)が非晶性ビニル樹脂(B)に溶解した後の結晶性ポリエステル樹脂(A)の結晶化のし易さを示している。 $[OHV_A / AV_A]$ が1.0未満であると、熱定着時に加熱により定着媒体上で溶融した(A)が、冷却により(B)中で相分離して結晶化するまでには時間を要するため、画像表面の硬度が速やかに回復できず、定着後の紙を搬送ローラーで搬送した際、定着後の画像に傷が生じることがある。例えば、モノアルコール(x1)及び/又はモノカルボン酸(y1)を含有する成分を重縮合したり、アルコール成分(X)とカルボン酸成分(Y)との反応比率1/1~1.5/1としたり、酸価( $AV_A$ )を7.0~20.0mg KOH/gとすることで上記範囲の達成が容易となる。

30

【0033】

本発明の結晶性ポリエステル樹脂(A)の数平均分子量( $M_n$ )は好ましくは1,900~7,700であり、より好ましくは2,200~6,000、さらに好ましくは2,500~5,000である。

【0034】

本発明の結晶性ポリエステル樹脂(A)の重量平均分子量( $M_w$ )は好ましくは7,000~30,000であり、より好ましくは7,000~25,000、さらに好ましくは8,000~20,000である。

【0035】

本発明のトナーバインダーは耐熱保存性、ドキュメントオフセット性、帯電安定性及び耐久性の観点から、下記関係式(1)を満足する。

$$M_n \times (OHV_A + AV_A) / 56100 \geq 2.0 \quad (1)$$

関係式(1)において、 $OHV_A$ は結晶性ポリエステル樹脂(A)の水酸基価、 $AV_A$ は結晶性ポリエステル樹脂(A)の酸価、 $M_n$ は結晶性ポリエステル樹脂(A)の数平均分子量である。

40

【0036】

$[M_n \times (OHV_A + AV_A) / 56100]$ は結晶性ポリエステル樹脂(A)の酸価と水酸基価の合計と数平均分子量から求められる結晶性ポリエステル主鎖の末端官能基数であり、本数値が高いほど親水性が高い。親水性が高いと吸湿性が増すため、耐熱保存性

50

、ドキュメントオフセット性や耐久性が損なわれることがある。好ましくは関係式(1-1)を満たすものであり、さらに好ましくは関係式(1-2)を満たすものである。

$$1.4 \quad M n \times (O H V_A + A V_A) / 56100 \quad 2.0 \quad (1-1)$$

$$1.4 \quad M n \times (O H V_A + A V_A) / 56100 \quad 1.7 \quad (1-2)$$

末端官能基数を大きくしたい場合は、モノアルコール(x1)およびモノカルボン酸(y1)などの単官能モノマーを使用しない、3価以上のポリオール(x3)および3価以上のカルボン酸成分(y3)などの3官能以上のモノマーを使用することで制御できる。

#### 【0037】

本発明の非晶性ビニル樹脂(B)は、スチレンモノマーを構成単量体として含むビニル樹脂である。また、スチレンモノマー以外に、さらに(メタ)アクリル酸エステルモノマー、カルボキシル基含有ビニルモノマー、スルホン酸基含有ビニルモノマー、ニトリルモノマー及びビニルエステルモノマーを構成単量体として併用することができる。前記構成単量体のうち、(メタ)アクリル酸エステルモノマー及び/又はカルボキシル基含有ビニルモノマーを構成単量体として含むことが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルモノマー及び/又はカルボキシル基含有ビニルモノマーを併用することで、非晶性ビニル樹脂(B)のガラス転移点温度及び結晶性ポリエステル樹脂(A)との相溶性を制御し易い点で好ましい。本発明において「(メタ)アクリル」は「アクリル」及び/又は「メタクリル」を意味し、「(メタ)アクリロ」は「アクリロ」及び/又は「メタクリロ」を意味する。

10

#### 【0038】

スチレンモノマーとしては、スチレン及びアルキル基の炭素数が1~3のアルキルスチレン(例えば、-メチルスチレン、p-メチルスチレン)等が挙げられ、それぞれ1種使用してもよく、2種以上を併用してもよい。コストの観点から好ましくはスチレンである。

20

#### 【0039】

(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、アルキル基の炭素数が1~18のアルキル(メタ)アクリレート[例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート及びステアリル(メタ)アクリレート等]、アルキル基の炭素数1~18のヒドロキシルアルキル(メタ)アクリレート[例えば、ヒドロキシルエチル(メタ)アクリレート等]並びにアルキル基の炭素数が1~18のアルキルアミノ基含有(メタ)アクリレート[例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート及びジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等]等が挙げられる。

30

これら(メタ)アクリル酸エステルモノマーのうち保存安定性の観点から、好ましくはアルキル基の炭素数が1~18のアルキル(メタ)アクリレート及びそれらの2種以上の混合物であり、より好ましくはアルキル基の炭素数が1~7のアルキル(メタ)アクリレート及びそれらの2種以上の混合物であり、さらに好ましくはアルキル基の炭素数が1~5のアルキル(メタ)アクリレートであり、特に好ましくはn-ブチルアクリレートである。

#### 【0040】

カルボキシル基含有ビニルモノマーとしては、モノカルボン酸[炭素数3~15のものが含まれ、例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸及び桂皮酸等]、ジカルボン酸[炭素数4~15のものが含まれ、例えば(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びシトラコン酸等]、並びにジカルボン酸モノエステル[上記ジカルボン酸のモノアルキル(炭素数1~18)エステル、例えばマレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル及びシトラコン酸モノアルキルエステル等]等が挙げられる。

40

これらカルボキシル基含有ビニルモノマーのうち帯電安定性の観点から好ましくはモノカルボン酸であり、より好ましくは(メタ)アクリル酸である。

#### 【0041】

50



スルホン酸基含有ビニルモノマーとしては、例えば、炭素数 2 ~ 14 のアルケンスルホン酸、スチレンスルホン酸、炭素数 5 ~ 18 のスルホ(ヒドロキシ)アルキル(メタ)アクリレート、炭素数 5 ~ 18 のスルホ(ヒドロキシ)アルキル(メタ)アクリルアミド、アルキル(炭素数 3 ~ 18)アリルスルホコハク酸等が挙げられる。

【0042】

ニトリルモノマーとしては、炭素数 3 ~ 20 のものが含まれ、具体的には、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びシアノスチレン等が挙げられる。

【0043】

ビニルエステルモノマーとしては、脂肪族ビニルエステル(炭素数 4 ~ 15 のものが含まれ、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びイソプロペニルアセテート等)、並びに芳香族ビニルエステル(炭素数 9 ~ 15 のものが含まれ、例えばメチル-4-ビニルベンゾエート等)等が挙げられる。

【0044】

本発明の非晶性ポリビニル樹脂(B)は、構成する単量体中のスチレンモノマーの重量割合が(B)を構成する単量体の合計重量を基準として50~95重量%であることが好ましい。95重量%以下であると結晶性樹脂(A)との相溶性が良好となり、50重量%以上の場合、耐熱保存性が良好となる。

【0045】

非晶性ビニル樹脂(B)は、前記のスチレンモノマー及び必要により(メタ)アクリル酸エステルモノマー、カルボキシル基含有ビニルモノマー、スルホン酸基含有ビニルモノマー、ニトリルモノマー及びビニルエステルモノマーとラジカル重合開始剤とを用いて、溶液重合、塊状重合、懸濁重合及び乳化重合等の公知の重合方法で得ることができる。

これらの重合方法のうち、製造安定性の観点から好ましいのは、溶液重合、懸濁重合、乳化重合及びこれらの組み合わせである。

【0046】

ラジカル重合開始剤としては、アゾ系重合開始剤(例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)及びアゾビスシアノ吉草酸)、無機過酸化物系重合開始剤(例えば過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム及び過硫酸ナトリウム)及び有機過酸化物系重合開始剤(例えばベンゾイルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチル-2-エチルペルオキシヘキサネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、1,1-ジ-(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロフタレート及び2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン)等が挙げられる。

これらのうち好ましいのは、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチル-2-エチルペルオキシヘキサネート、1,1-ジ-(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロフタレート及び2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンである。

重合開始剤の使用量は、単量体の全量100重量部に対して、好ましくは0.01~5重量部、より好ましくは0.05~4重量部である。

【0047】

溶液重合の場合の溶剤としては、炭素数 5 ~ 12 のシクロアルカン溶剤(シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサン等)、炭素数 6 ~ 12 の芳香族溶剤(ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン及びクメン等)、エステル溶剤(酢酸エチル及び酢酸ブチル等)及びエーテル溶剤(メチルセルソルブ、エチルセルソルブ及びブチルセルソルブ等)等が用いられる。

これらのうち好ましいものは炭素数 6 ~ 12 の芳香族溶剤であり、より好ましくはトルエン、キシレン及びエチルベンゼンである。

【0048】

10

20

30

40

50

また、懸濁重合又は乳化重合を行う場合、無機酸塩分散剤（炭酸カルシウム及びリン酸カルシウム等）、有機分散剤（ポリビニルアルコール及びメチルセルロース等）、及び特開2002-284881号公報に記載の界面活性剤（s）等を用いて水中で重合することができる。

【0049】

非晶性ビニル樹脂（B）の酸価（ $AV_B$ ）は好ましくは5.0～30.0 mg KOH / gであり、より好ましくは10.0～20.0 mg KOH / gである。

帯電安定性の観点から5.0 mg KOH / g以上が好ましく、耐熱保存性の観点から30.0 mg KOH / g以下が好ましい。

【0050】

非晶性ビニル樹脂（B）のガラス転移温度は、耐熱保存性及び低温定着性の観点から、好ましくは50～70、より好ましくは55～65である。

【0051】

非晶性ビニル樹脂（B）の重量平均分子量（ $M_w$ ）は、低温定着性及び耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは12,000～50,000である。

【0052】

本発明のトナーバインダーは結晶性ポリエステル樹脂（A）と非晶性ビニル樹脂（B）とを含有するトナーバインダーであるが、トナーバインダー中の結晶性ポリエステル樹脂（A）と非晶性ビニル樹脂（B）との合計重量割合は、トナーバインダーの重量を基準として、50重量%以上が好ましく、70重量%以上がより好ましく、80重量%以上がさらに好ましく、89重量%以上が特に好ましく、100重量%であることが最も好ましい。つまり、結晶性ポリエステル樹脂（A）及び非晶性ビニル樹脂（B）からなるトナーバインダーが最も好ましい。

また、本発明の効果を損なわない範囲で、結晶性ポリエステル樹脂（A）と非晶性ビニル樹脂（B）以外の公知のトナー用結着樹脂が含まれていてもよい。即ち、本発明のトナーバインダーは、結着樹脂として、例えば、非晶性ポリエステル樹脂、結晶性ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂及びポリウレタン樹脂等の樹脂が併用されていてもよいが、上記樹脂を含む場合は、トナーバインダー中の上記樹脂の重量割合がトナーバインダーの重量を基準として50重量%以下であることが好ましく、30重量%以下がより好ましく、20重量%以下がさらに好ましく、11重量%以下が特に好ましい。

【0053】

本発明のトナーバインダーは、結晶性ポリエステル樹脂（A）と非晶性ビニル樹脂（B）の重量比〔（A）：（B）〕が、低温定着性、画像強度、ドキュメントオフセット性及び耐久性の観点から、3：97～30：70であることが好ましい。

【0054】

本発明のトナーは、前記本発明のトナーバインダーを含有する。

本発明のトナーバインダーは、必要により着色剤、離型剤、荷電制御剤、流動化剤などの種々の添加剤等を混合し、トナーとして用いられる。トナー中の本発明のトナーバインダーの含有量は、着色剤として染料または顔料を使用する場合は、好ましくは60～98重量%であり、磁性粉を使用する場合は、好ましくは25～80重量%である。

【0055】

着色剤としては黒色着色剤、青色着色剤、赤色着色剤及び黄色着色剤からなる群より選ばれる1種類以上を含有することが好ましい。着色剤としては、トナー用着色剤として使用されている染料、顔料等のすべてを使用することができる。

具体的には、カーボンブラック、鉄黒、スーダンブラックSM、ファーストイエローG、ベンジジンイエロー、ソルベントイエロー（21、77及び114等）、ピグメントイエロー（12、14、17及び83等）、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、パラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、ソルベントレッド（17、49、128、5、13、22及び48・2等）、ディスパースレッド、カーミンFB、ピグメントオレンジR、レーキレッド2G、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチルバイオレッ

10

20

30

40

50

トブルーキ、フタロシアニンブルー、ソルベントブルー（25、94、60及び15・3等）、ピグメントブルー、プリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、カヤセットYG、オラゾールブラウンB及びオイルピンクOP等が挙げられる。また、必要により磁性粉（鉄、コバルト及びニッケル等の強磁性金属の粉末、マグネタイト、ヘマタイト並びにフェライト等の化合物）を着色剤としての機能を兼ねて含有させることができる。

着色剤の含有量は、本発明のトナーバインダー100重量部に対して、好ましくは1～40重量部、より好ましくは2～15重量部である。なお、磁性粉を用いる場合は、磁性粉の含有量は、トナーバインダー100重量部に対して、好ましくは20～150重量部、より好ましくは30～120重量部である。

10

#### 【0056】

離型剤としては、天然ワックス（蜜ろう、カルナバワックス及びモンタンワックス等）、石油ワックス（パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、及びペトロラタム等）、合成ワックス（フィッシュアトロブシュワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化ポリエチレンワックス及び酸化ポリプロピレンワックス等）、及び合成エステルワックス（炭素数10～30の脂肪酸と炭素数10～30のアルコールから合成される脂肪酸エステル等）等が挙げられ、これらの離型剤からなる群より選ばれる1種類以上を含有することが好ましい。離型剤の含有量は、本発明のトナーバインダー100重量部に対して、好ましくは0～30重量%、より好ましくは0.5～20重量%、さらに好ましくは1～10重量%である。

20

#### 【0057】

離型剤の融点は、低温定着性及び光沢の観点から好ましくは40～90 であり、さらに好ましくは45～85、特に好ましくは50～80 である。

#### 【0058】

離型剤の100 における動粘度は、低温定着性及び光沢の観点から好ましくは3～20 mm<sup>2</sup>/s であり、さらに好ましくは4～19 mm<sup>2</sup>/s、特に好ましくは5～18 mm<sup>2</sup>/s である。

#### 【0059】

荷電制御剤としては、正帯電性荷電制御剤及び負帯電性荷電制御剤のいずれを含有していてもよく、例えば、ニグロシン染料、3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸金属塩、ベンジル酸のホウ素錯体、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマー等が挙げられる。荷電制御剤の含有量は、本発明のトナーバインダー100重量部に対して、0～20重量%であってよく、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは0.5～7.5重量%である。

30

#### 【0060】

流動化剤としては、シリカ、チタニア、アルミナ、脂肪酸金属塩、シリコーン樹脂粒子及びフッ素樹脂粒子等が挙げられ、2種以上を併用してもよい。トナーの帯電性の観点からシリカが好ましい。また、シリカは、トナーの転写性の観点から疎水性シリカであることが好ましい。流動化剤の含有量は、本発明のトナー100重量部に対して、0～10重量%であってよく、好ましくは0～5重量%、より好ましくは0.1～4重量%である。

40

#### 【0061】

また、添加剤の合計重量はトナー重量に基づき、3～70重量%であってよく、好ましくは4～58重量%、より好ましくは5～50重量%である。トナーの組成比が上記の範囲であることで帯電特性が良好なものを容易に得ることができる。

#### 【0062】

トナーの体積平均粒径（D50）は、好ましくは1～15 μm であり、さらに好ましくは2～10 μm、特に好ましくは3～7 μm である。

#### 【0063】

50

トナーの製造方法については特に制限はなく、公知の混練粉碎法、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に記載されている懸濁重合法、単量体には可溶で水溶性重合開始剤の存在下で直接重合させてトナーを生成するソープフリー重合法に代表される乳化重合法、マイクロカプセル製法のような界面重合法、*in site*重合法、コアセルベーション法、特開昭62-106473号公報や特開昭63-186253号公報に開示されている様な少なくとも1種以上の微粒子を凝集させ所望の粒径のものを得る会合重合法、単分散を特徴とする分散重合法、非水溶性有機溶媒に必要な樹脂類を溶解させた後水中でトナー化する溶解懸濁法により得られたものであってもよいし、超臨界状態の二酸化炭素中で分散する方法により製造してもよい。

10

上記の製造方法のうち、トナー粒径制御、帯電安定性の観点から混練粉碎法、及び少なくとも1種以上の微粒子を凝集させ所望の粒径のものを得る会合重合法が好ましい。

#### 【0064】

例えば、混練粉碎法によりトナーを得る場合、流動化剤を除くトナーを構成する成分をヘンシェルミキサー、ナウターミキサー及びバンパリーミキサー等で乾式ブレンドした後、二軸混練機、エクストルーダー、コンティニアスニーダー及び3本ロール等の連続式の混合装置で溶融混練し、その後ミル機等で粗粉碎し、最終的に気流式粉碎機等を用いて微粒化して、さらにエルボージェット等の分級機で粒度分布を調整することにより、体積平均粒径(D50)を4~12 $\mu$ mの微粒子とした後、流動化剤をミル機等で混合して製造することができる。

20

#### 【0065】

例えば、少なくとも1種以上の微粒子を凝集させ所望の粒径のものを得る会合重合法によりトナーを得る場合は、以下の工程(1)~(3)を含む方法で樹脂粒子の分散体を得た後、水性溶媒を除去することにより製造することができる。

工程(1)：樹脂微粒子分散液(結晶性ポリエステル樹脂(A)の樹脂微粒子分散液(A0)及び非晶性ビニル樹脂(B)の樹脂微粒子分散液(B0))及び添加剤分散液(着色剤分散液及び離型剤分散液等)を得る工程

工程(2)：樹脂微粒子分散液と添加剤分散液とを混合し、樹脂微粒子を凝集させ、樹脂微粒子の凝集体を形成させる工程

工程(3)：凝集体を融合させて凝集体を融合させた樹脂粒子を得る工程

30

#### 【0066】

分散液を構成する分散媒としては、水性溶媒が挙げられる。水性溶媒としては、水を必須構成成分とする液体であれば制限なく使用でき、後述する、水、有機溶剤の水溶液、界面活性剤(s)の水溶液及びこれらの2以上の混合物等が用いることができる。また、水性溶媒への樹脂の分散性を良くするため、有機溶剤を樹脂の溶解に使用してもよい。

#### 【0067】

有機溶剤としては、例えば、芳香族炭化水素溶剤、脂肪族又は脂環式炭化水素溶剤、ハロゲン溶剤、エステル又はエステルエーテル溶剤、エーテル溶剤、ケトン溶剤、アルコール溶剤、アミド溶剤、スルホキシド溶剤、複素環式化合物溶剤及びこれらの2種以上の混合溶剤等が挙げられる。好ましくは、酢酸エチル、アセトン及びメチルエチルケトンである。

40

#### 【0068】

水性溶媒への樹脂の分散性を良くするため、結晶性ポリエステル樹脂(A)及び非晶性ビニル樹脂(B)のカルボキシル基を中和するために中和剤を使用してもよい。中和剤としては、アンモニア、トリエチルアミン等の有機化合物、水酸化ナトリウム等の無機化合物が挙げられる。

#### 【0069】

中和剤の使用量は、結晶性ポリエステル樹脂(A)及び非晶性ビニル樹脂(B)のカルボキシル基100モルに対して、分散性の観点から、好ましくは1~150モル、より好ましくは5~100モルである。

50

## 【 0 0 7 0 】

結晶性ポリエステル樹脂（A）及び非晶性ビニル樹脂（B）を水性溶媒に分散させる際、乳化剤又は分散剤として、公知の界面活性剤（s）及び無機分散剤を用いることができる。界面活性剤（s）及び無機分散剤を用いた方が樹脂微粒子の体積平均粒径が小さくなり易い点で好ましい。

## 【 0 0 7 1 】

界面活性剤（s）としては、特に限定されず、アニオン界面活性剤（s-1）、カチオン界面活性剤（s-2）、両性界面活性剤（s-3）及び非イオン界面活性剤（s-4）等が挙げられる。界面活性剤（s）は2種以上の界面活性剤を併用したものであってもよい。

10

## 【 0 0 7 2 】

アニオン界面活性剤（s-1）としては、カルボン酸又はその塩、硫酸エステル塩、カルボキシメチル化物の塩、スルホン酸塩及びリン酸エステル塩等が挙げられる。

カチオン界面活性剤（s-2）としては、4級アンモニウム塩型界面活性剤及びアミン塩型界面活性剤等が挙げられる。

両性界面活性剤（s-3）としては、カルボン酸塩型両性界面活性剤、硫酸エステル塩型両性界面活性剤、スルホン酸塩型両性界面活性剤及びリン酸エステル塩型両性界面活性剤等が挙げられる。

非イオン界面活性剤（s-4）としては、AO付加型非イオン界面活性剤及び多価アルコール型非イオン界面活性剤等が挙げられる。

20

これらの界面活性剤（s）の具体例としては、特開2002-284881号公報に記載のもの等が挙げられる。

## 【 0 0 7 3 】

水性溶媒としての水100重量部に対する界面活性剤（s）の使用量は、好ましくは0～300重量部、より好ましくは0.001～10重量部、さらに好ましくは0.01～5重量部である。

## 【 0 0 7 4 】

樹脂微粒子の体積平均粒径はトナーの体積粒径及び粒度分布制御の観点から、好ましくは0.050～1μm、より好ましくは0.07～0.5μm、さらに好ましくは0.09～0.3μmである。

30

樹脂微粒子の体積平均粒径は、動的光散乱式粒子径分布測定装置「SZ-100」（株式会社堀場製作所製）を用いて測定することができる。

## 【 0 0 7 5 】

分散液100重量部中の樹脂微粒子の量はトナーの体積粒径及び粒度分布制御の観点から、好ましくは1～70重量部（分散液中の樹脂微粒子の固形分濃度1～70重量%）、より好ましくは5～65重量部、さらに好ましくは10～60重量部である。

## 【 0 0 7 6 】

以下に工程（1）について説明する。

例えば、結晶性ポリエステル樹脂（A）を含む成分の有機溶剤溶液を、必要であれば適当な分散剤存在下で水性溶媒中に分散させた後、有機溶剤を除去して分散液を製造することができる。

40

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体中の微粒子の粒径を0.05～1μmにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、好ましくは1000～3000rpm、より好ましくは5000～20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、好ましくは0.1～5分である。温度は5～200℃が好ましく、より好ましくは20～100℃である。

分散装置は、例えばホモジナイザー（IKA社製）、ポリトロン（キネマティカ社製）、ホモミクサー〔PRIMIX製〕等のバッチ式乳化機、ウルトラビスコムル（アイメッ

50

クス製)、エバラマイルダー〔(株)荏原製作所製〕、フィルミックス及びパイプラインホモミクスー〔PRIMIX製〕等が挙げられる。

【0077】

以下に工程(2)について説明する。

樹脂微粒子を凝集させて凝集体を得る方法は特に限定されないが、分散液に、凝集剤を添加する方法が挙げられる。

凝集剤としては、無機酸の金属塩(塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウム、硝酸アルミニウム、硝酸銀、硫酸銅及び炭酸ナトリウム等)等が挙げられる。

【0078】

上記工程(2)における上記分散液の温度は、樹脂粒子の体積平均粒径及び粒度分布制御の観点から、好ましくは5~100、より好ましくは20~100である。

また、工程(2)における凝集体を形成させる工程において、分散液のpHは樹脂粒子の体積平均粒径及び粒度分布制御の観点から、好ましくは2~10、より好ましくは3~6である。

【0079】

以下に工程(3)について説明する。

工程(3)において、融合させる際の温度は、得られる樹脂粒子及びトナーの形状制御性の観点から、5~200が好ましく、さらに好ましくは30~100である。工程(3)において、凝集体を融合させる際の液のpHは、好ましくは3~10、より好ましくは5~10である。

【0080】

本発明のトナーは、複写機、プリンター等により支持体(紙、ポリエステルフィルム等)に定着して記録材料とされる。支持体に定着する方法としては、公知の熱ロール定着方法、フラッシュ定着方法等が適用できる。

【0081】

本発明のトナーは電子写真法、静電記録法や静電印刷法等において、静電荷像又は磁気潜像の現像に好ましく用いることができる。さらに好ましくは、フルカラー用の静電荷像又は磁気潜像の現像に用いることができる。

【実施例】

【0082】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り「部」は重量部を示す。

【0083】

結晶性ポリエステル樹脂、非晶性ビニル樹脂及びトナー等の各物性値については次の方法により測定した。

【0084】

[測定方法]

<吸熱ピークのピークトップ温度(T<sub>m</sub>)>

示差走査熱量計(TA Instruments(株)製、DSC Q20)を用いて20から10/分の条件で150まで第1回目の昇温を行い、続いて150から10/分の条件で0まで冷却し、続いて0から10/分の条件で150まで第2回目の昇温をした際の第2回目の昇温過程の吸熱ピークのトップを示す温度を吸熱ピークのピークトップ温度とした。

【0085】

<数平均分子量(M<sub>n</sub>)及び重量平均分子量(M<sub>w</sub>)>

樹脂をテトラヒドロフラン(THF)に溶解し、それを試料溶液として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて以下の条件で測定した。

装置 : HLC-8120〔東ソー(株)製〕

カラム : TSK GEL GMH6 2本〔東ソー(株)製〕

10

20

30

40

50

測定温度： 40

試料溶液： 0.25重量%のTHF溶液（不溶解分をグラスフィルターでろ別したもの）

溶液注入量： 100 $\mu$ L

検出装置： 屈折率検出器

基準物質： 標準ポリスチレン（TSK standard POLYSTYRENE）  
12点（分子量 500 1050 2800 5970 9100 18100 37  
900 96400 190000 355000 1090000 2890000）  
〔東ソー（株）製〕

【0086】

<酸価（ $AV_A$ 、 $AV_B$ ）及び水酸基価（ $OHV_A$ ）>

JIS K0070に規定の方法で測定した。ただし、酸価の測定溶媒はアセトン、メタノール及びトルエンの混合溶媒（アセトン：メタノール：トルエン = 12.5 : 12.5 : 75）、水酸基価の測定溶媒はTHFとした。

【0087】

<ガラス転移温度>

示差走査熱量計（TA Instruments（株）製、DSC Q20）を用いて、ASTM D3418-82に規定の方法（DSC法）で測定した。

ガラス転移温度の測定条件は以下の通り

(1) 30 から20 /分で150 まで昇温

(2) 150 で10分間保持

(3) 20 /分で-35 まで冷却

(4) -35 で10分間保持

(5) 20 /分で150 まで昇温

(6) (5)の過程にて測定される示差走査熱量曲線を解析しガラス転移温度を求めた。

【0088】

<分散液の固形分濃度及び揮発分>

樹脂粒子又は樹脂微粒子等の沈澱が起こらないよう注意しながら、乾燥前の試料約2.00gをはかりとり、120 で1時間の条件で乾燥し、乾燥後の試料を取り出し重量を小数点第2位まで測定し、（乾燥後の試料の重量 / 乾燥前の試料の重量） $\times$ 100から固形分濃度（重量%）を算出し、{（乾燥前の試料の重量 - 乾燥後の試料の重量） / 乾燥前の試料の重量} $\times$ 100から揮発分（重量%）を算出した。

【0089】

<樹脂微粒子分散液の体積平均粒径>

樹脂微粒子の体積平均粒径は、動的光散乱式粒子径分布測定装置「SZ-100」（株式会社堀場製作所製）を用いて測定した。

樹脂微粒子分散液をイオン交換水で100倍希釈して25 に温調後、ディズポーサブルセル（四面透明）に充填した。次に、測定モードを粒子径測定モードにし、粒子径基準は散乱光強度として体積平均粒径を測定した。

【0090】

<トナーの体積平均粒径（ $D_{50}$ ）（ $\mu$ m）、個数平均粒径（ $\mu$ m）、粒度分布（体積平均粒径 / 個数平均粒径）>

コールターカウンター〔商品名：マルチサイザーIII（ベックマン・コールター（株）製）〕を用いて測定した。

まず、電解水溶液であるISOTON-III（ベックマン・コールター社製）100~150mL中に分散剤として界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1~5mL加えた。さらに測定試料を2~20mg加え、試料を懸濁した電解液を、超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記測定装置により、アパーチャーとして50 $\mu$ mアパーチャーを用いて、トナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出した。得られた分布から、トナーの体積平均粒径（ $D_{50}$ ）（ $\mu$ m）、個数平均粒径（ $\mu$ m）、

10

20

30

40

50

粒度分布（体積平均粒径 / 個数平均粒径）を求めた。

【0091】

<製造例1> [結晶性ポリエステル樹脂（A-1）の製造]

冷却管、加熱冷却装置、温度計、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,6-ヘキサジオール（x2-1）410重量部、セバシン酸（y2-1）689重量部、ベヘニルアルコール（x1-1）22重量部及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート1.5重量部を入れ、170 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら8時間反応させた。次いで210 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水を留去しながら4時間反応させ、さらに0.5~2.5 kPaの減圧下に反応させ、酸価が10 mg KOH / g になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎して粒子化し、結晶性ポリエステル樹脂（A-1）を得た。

10

【0092】

<製造例2> [結晶性ポリエステル樹脂（A-2）の製造]

冷却管、加熱冷却装置、温度計、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,6-ヘキサジオール（x2-1）420重量部、セバシン酸（y2-1）679重量部、ベヘン酸（y1-1）22重量部及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート1.5重量部を入れ、170 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら8時間反応させた。次いで210 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水を留去しながら4時間反応させ、さらに0.5~2.5 kPaの減圧下に反応させ、酸価が20 mg KOH / g になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎して粒子化し、結晶性

20

【0093】

<製造例3> [結晶性ポリエステル樹脂（A-3）の製造]

冷却管、加熱冷却装置、温度計、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,6-ヘキサジオール（x2-1）358重量部、ドデカン二酸（y2-2）710重量部、ステアリルアルコール（x1-2）42重量部及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート1.5重量部を入れ、170 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら8時間反応させた。次いで210 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水を留去しながら4時間反応させ、さらに0.5~2.5 kPaの減圧下に反応させ、酸価が13 mg KOH / g になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎して粒

30

【0094】

<製造例4> [結晶性ポリエステル樹脂（A-4）の製造]

冷却管、加熱冷却装置、温度計、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、エチレングリコール（x2-2）371重量部、セバシン酸（y2-1）864重量部、ベヘニルアルコール（x1-1）23重量部及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート1.5重量部を入れ、170 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら8時間反応させた。次いで210 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水を留去しながら4時間反応させ、さらに0.5~2.5 kPaの減圧下に反応させ、酸価が7 mg KOH / g になった時点で取り出した。流出したエチレングリコールは106部であった。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎して粒子化し、結晶性ポリエステル樹脂（A-4）を得た。

40

【0095】

<製造例5> [結晶性ポリエステル樹脂（A-5）の製造]

冷却管、加熱冷却装置、温度計、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,6-ヘキサジオール（x2-1）382重量部、ドデカン二酸（y2-2）719重量部、ベヘン酸（y1-1）11重量部及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート1.5重量部を入れ、170 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら8時間反応させた。次いで210 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水を留去しながら4時間反応させ、さらに0.5~2.5 kPaの減圧下に反応させ、酸価が10 mg KOH / g

50



になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎して粒子化し、結晶性ポリエステル樹脂（A - 5）を得た。

【0096】

<製造例6> [結晶性ポリエステル樹脂（A - 6）の製造]

冷却管、加熱冷却装置、温度計、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,9-ノナンジオール（x2 - 3）459重量部、ドデカン二酸（y2 - 2）634重量部、ステアリン酸（y1 - 2）5重量部及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート1.5重量部を入れ、170 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら8時間反応させた。次いで210 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水を留去しながら4時間反応させ、さらに0.5~2.5 kPaの減圧下に反応させ、酸価が8 mg KOH / g になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎して粒子化し、結晶性ポリエステル樹脂（A - 6）を得た。

10

【0097】

<製造例7> [結晶性ポリエステル樹脂（A - 7）の製造]

冷却管、加熱冷却装置、温度計、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,4-ブタンジオール（x2 - 4）294重量部、ドデカン二酸（y2 - 2）710重量部、ベヘニルアルコール（x1 - 1）50重量部、ステアリルアルコール（x1 - 2）83重量部及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート1.5重量部を入れ、170 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら8時間反応させた。次いで210 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水を留去しながら4時間反応させ、さらに0.5~2.5 kPaの減圧下に反応させ、酸価が11 mg KOH / g になった時点で取り出した。流出した1,4-ブタンジオールは28部であった。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎して粒子化し、結晶性ポリエステル樹脂（A - 7）を得た。

20

【0098】

<比較製造例1> [結晶性ポリエステル樹脂（A' - 1）の製造]

冷却管、加熱冷却装置、温度計、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,12-ドデカンジオール（x2 - 5）638重量部、アジピン酸（y2 - 3）451重量部、ベヘニルアルコール（x1 - 1）20重量部及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート1.5重量部を入れ、170 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら8時間反応させた。次いで210 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水を留去しながら4時間反応させ、さらに0.5~2.5 kPaの減圧下に反応させ、酸価が8 mg KOH / g になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎して粒子化し、結晶性ポリエステル樹脂（A' - 1）を得た。

30

【0099】

<比較製造例2> [結晶性ポリエステル樹脂（A' - 2）の製造]

冷却管、加熱冷却装置、温度計、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,6-ヘキサンジオール（x2 - 1）409重量部、セバシン酸（y2 - 1）699重量部、ベヘニルアルコール（x1 - 1）15重量部及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート1.5重量部を入れ、170 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら8時間反応させた。次いで210 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水を留去しながら4時間反応させ、さらに0.5~2.5 kPaの減圧下に反応させ、酸価が3 mg KOH / g になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎して粒子化し、結晶性ポリエステル樹脂（A' - 2）を得た。

40

【0100】

<比較製造例3> [結晶性ポリエステル樹脂（A' - 3）の製造]

冷却管、加熱冷却装置、温度計、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1,6-ヘキサンジオール（x2 - 1）412重量部、セバシン酸（y2 - 1）713重量部及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート1.5重量部を入れ、170 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら8時間反応させた。次いで210 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水を留去しながら4時間反応させ、さらに0.5~2.5 kP

50

a の減圧下に反応させ、酸価が  $9 \text{ mg KOH/g}$  になった時点で取り出した。取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎して粒子化し、結晶性ポリエステル樹脂 (A' - 3) を得た。

【0101】

< 比較製造例 4 > [ 結晶性ポリエステル樹脂 (A' - 4) の製造 ]

冷却管、加熱冷却装置、温度計、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、1, 6 - ヘキサンジオール (x 2 - 1) 385 重量部、ドデカン二酸 (y 2 - 2) 696 重量部及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート 1.5 重量部を入れ、170 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら 8 時間反応させた。次いで 210 まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水を留去しながら 4 時間反応させ、さらに 0.5 ~ 2.5 kPa の減圧下で酸価が  $1 \text{ mg KOH/g}$  になるまで反応した。次いで 180 まで冷却し、無水トリメリット酸 26 部を加え、常圧密閉下 1 時間反応後取り出し、取り出した樹脂を室温まで冷却後、粉碎して粒子化し、結晶性ポリエステル樹脂 (A' - 4) を得た。

10

【0102】

製造例 1 ~ 7 及び比較製造例 1 ~ 4 で得られた結晶性ポリエステル樹脂 (A) 及び結晶性ポリエステル樹脂 (A') の組成及び物性を表 1 に示す。

【0103】

【表 1】

	製造例							比較製造例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)
結晶性ポリエステル樹脂(A)	22	-	42	23	-	-	50	20	15	-	-
(x1)	-	-	-	-	-	-	83	-	-	-	-
アルコール成分 (X)	410	420	358	-	382	-	-	-	409	412	385
	-	-	-	265	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	459	-	266	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	638	-	-	-
(y1)	-	22	-	-	11	-	-	-	-	-	-
カルボン酸成分 (Y)	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-
	689	679	-	864	-	-	-	-	699	713	-
	-	-	710	-	719	634	710	-	-	-	696
	-	-	-	-	-	-	-	451	-	-	-
(v3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26
物性	66	60	71	73	69	74	70	75	68	67	69
吸熱ピークのピーク温度 (Tm) [°C]	19.4	39.0	14.0	7.0	30.6	14.5	16.0	16.0	5.0	6.0	20.0
水酸基価 (OHV <sub>A</sub> ) [mgKOH/g]	9.5	19.8	13.0	7.0	10.2	8.0	11.1	8.2	3.0	9.0	15.0
酸価 (AVA) [mgKOH/g]	2.0	2.0	1.1	1.0	3.0	1.8	1.4	2.0	1.7	0.7	1.3
OHV <sub>A</sub> /AVA	3.700	1.900	3.500	7.700	2.750	4.950	2.950	4.500	12.800	7.450	3.900
数平均分子量 (Mn)	11,600	7,000	13,000	25,000	8,900	18,000	10,000	16,500	34,000	23,500	12,000
重量平均分子量 (Mw)	1.9	2.0	1.7	1.9	2.0	2.0	1.4	1.9	1.8	2.0	2.4
Mn x (OHV <sub>A</sub> + AV <sub>A</sub> ) / 56100											

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 4 】

< 製造例 8 > [ 非晶性ビニル樹脂 ( B - 1 ) の製造 ]

攪拌装置、加熱冷却装置、冷却管および温度計を備えた反応容器に、ドデシル硫酸ナトリウム 10 重量部およびイオン交換水 3, 500 重量部を仕込み、窒素気流下 200 r p m で攪拌しながら 80 に昇温した。過硫酸カリウム 12 重量部をイオン交換水 200 重量部に溶解させた水溶液を添加して 80 温調した後、スチレン 850 重量部、n - ブチルアクリレート 136 重量部、アクリル酸 14 重量部、t - ブチル - 2 エチルペルオキシヘキサネート 2 重量部のモノマー混合液を 1 時間かけて滴下し、さらに 2 時間温調攪拌することにより重合させ、固形分濃度が 30 重量%である ( B - 1 ) の樹脂微粒子分散液 ( B 0 - 1 ) を得た。( B - 1 ) の樹脂微粒子の体積平均粒径は 0 . 1 μ m であった。  
樹脂微粒子分散液 ( B 0 - 1 ) から、遠心分離および脱水乾燥により水分除去して得られた非晶性ビニル樹脂 ( B - 1 ) は酸価 10 . 5 m g K O H / g、ガラス転移温度 61、重量平均分子量は 12, 000 であった。

10

## 【 0 1 0 5 】

< 製造例 9 > [ 非晶性ビニル樹脂 ( B - 2 ) の製造 ]

攪拌装置、加熱冷却装置、冷却管および温度計を備えた反応容器に、ドデシル硫酸ナトリウム 10 重量部およびイオン交換水 3, 500 重量部を仕込み、窒素気流下 200 r p m で攪拌しながら 80 に昇温した。過硫酸カリウム 12 重量部をイオン交換水 200 重量部に溶解させた水溶液を添加して 80 温調した後、スチレン 790 重量部、n - ブチルアクリレート 198 重量部、アクリル酸 12 重量部、t - ブチル - 2 エチルペルオキシヘキサネート 0 . 5 重量部のモノマー混合液を 1 時間かけて滴下し、さらに 2 時間温調攪拌することにより重合させ、固形分濃度が 30 重量%である ( B - 2 ) の樹脂微粒子分散液 ( B 0 - 2 ) を得た。( B - 2 ) の樹脂微粒子の体積平均粒径は 0 . 1 μ m であった。  
樹脂微粒子分散液 ( B 0 - 2 ) から、遠心分離および脱水乾燥により水分除去して得られた非晶性ビニル樹脂 ( B - 2 ) は酸価 9 . 1、ガラス転移温度 65、重量平均分子量は 50, 000 であった。

20

## 【 0 1 0 6 】

< 製造例 10 > [ 非晶性ビニル樹脂 ( B - 3 ) の製造 ]

攪拌装置、加熱冷却装置、冷却管および温度計を備えた反応容器に、ドデシル硫酸ナトリウム 10 重量部およびイオン交換水 3, 500 重量部を仕込み、窒素気流下 200 r p m で攪拌しながら 80 に昇温した。過硫酸カリウム 12 重量部をイオン交換水 200 重量部に溶解させた水溶液を添加して 80 温調した後、スチレン 843 重量部、n - ブチルアクリレート 136 重量部、アクリル酸 21 重量部、t - ブチル - 2 エチルペルオキシヘキサネート 2 重量部のモノマー混合液を 1 時間かけて滴下し、さらに 2 時間温調攪拌することにより重合させ、固形分濃度が 30 重量%である ( B - 3 ) の樹脂微粒子分散液 ( B 0 - 3 ) を得た。( B - 3 ) の樹脂微粒子の体積平均粒径は 0 . 1 μ m であった。  
樹脂微粒子分散液 ( B 0 - 3 ) から、遠心分離および脱水乾燥により水分除去して得られた非晶性ビニル樹脂 ( B - 3 ) は酸価 14 . 9、ガラス転移温度 61、重量平均分子量は 13, 000 であった。

30

## 【 0 1 0 7 】

< 製造例 11 > [ 非晶性ビニル樹脂 ( B - 4 ) の製造 ]

攪拌装置、加熱冷却装置、冷却管および温度計を備えた反応容器に、ドデシル硫酸ナトリウム 10 重量部およびイオン交換水 3, 500 重量部を仕込み、窒素気流下 200 r p m で攪拌しながら 80 に昇温した。過硫酸カリウム 12 重量部をイオン交換水 200 重量部に溶解させた水溶液を添加して 80 温調した後、スチレン 834 重量部、n - ブチルアクリレート 136 重量部、アクリル酸 30 重量部、t - ブチル - 2 エチルペルオキシヘキサネート 2 重量部のモノマー混合液を 1 時間かけて滴下し、さらに 2 時間温調攪拌することにより重合させ、固形分濃度が 30 重量%である ( B - 4 ) の樹脂微粒子分散液 ( B 0 - 4 ) を得た。( B - 4 ) の樹脂微粒子の体積平均粒径は 0 . 1 μ m であった。  
樹脂微粒子分散液 ( B 0 - 4 ) から、遠心分離および脱水乾燥により水分除去して得られ

40

50

た非晶性ビニル樹脂 (B - 4) は酸価 20.2、ガラス転移温度 62、重量平均分子量は 14,000 であった。

【0108】

<製造例 12> [(A - 2) の樹脂微粒子分散液 (A0 - 2) の製造]

容器に結晶性ポリエステル樹脂 (A - 2) 10 重量部とメチルエチルケトン 90 重量部を仕込み、これに界面活性剤としてポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル「イオネット DS - 300」[三洋化成工業(株)製] 0.5 重量部を添加し、40 で 1 時間かけて結晶性ポリエステル樹脂 (A - 2) の溶解液を作成した。その後、溶解液に 40 で水 190 重量を 2 時間かけて滴下しながら、回転数 5,000 rpm でホモミキサー (PRIMIX 製) により転相乳化させたものを、50 において 30 kPa の減圧下でメチルエチルケトンを留去して、固形分濃度が 30 重量%である (A - 2) の樹脂微粒子分散液 (A0 - 2) を得た。(A - 2) の樹脂微粒子の体積平均粒径は 0.1 μm であった。

10

【0109】

<製造例 13 ~ 21> [樹脂微粒子分散液 (A0) 及び (A'0) の製造]

製造例 12 において、(A - 2) を (A - 3) ~ (A - 7) 及び (A' - 1) ~ (A' - 4) に置き換えた以外は製造例 12 と同様にして、(A - 3) ~ (A - 7) 及び (A' - 1) ~ (A' - 4) の樹脂微粒子分散液 (A0 - 3) ~ (A0 - 7)、及び (A'0 - 1) ~ (A'0 - 4) をそれぞれ得た。(A - 3) ~ (A - 7) 及び (A'0 - 1) ~ (A'0 - 4) の樹脂微粒子の体積平均粒径は 0.1 μm であった。

20

【0110】

<製造例 22> [着色剤分散液の製造]

攪拌装置、加熱冷却装置、冷却管及び温度計を備えた反応容器に、カーボンブラック「MA - 100」[三菱化学(株)製] 10 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 重量部、イオン交換水 40 重量部を投入し、攪拌下 30 に昇温し、同温度で 30 分間攪拌後、さらにウルトラビスコムルで湿式粉碎し、着色剤分散液を得た。得られた着色剤分散液の着色剤微粒子の体積平均粒径は 0.1 μm、分散液の固形分濃度は 20 重量%であった。

【0111】

<製造例 23> [離型剤分散液の製造]

攪拌装置、加熱冷却装置、冷却管及び温度計を備えた反応容器に、パラフィンワックス「HNP - 9」[融点：75、日本精蠟(株)製] 10 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 重量部、イオン交換水 15 重量部を投入し、攪拌下 78 に昇温し、同温度で 30 分間攪拌後、1 時間かけて 30 まで冷却してパラフィンワックスを微粒子状に晶析させ、さらにウルトラビスコムル (アイメックス製) で湿式粉碎し、離型剤分散液を得た。得られた離型剤分散液の離型剤微粒子の体積平均粒径は 0.1 μm、分散液の固形分濃度は 50 重量%であった。

30

【0112】

<実施例 1> [トナー (T - 1) の製造]

結晶性ポリエステル樹脂 (A - 1) 10 部、非晶性ビニル樹脂 (B - 1) 90 部に対して、着色剤としてカーボンブラック「三菱ケミカル(株)製、MA - 100」8 部、離型剤としてのパラフィンワックス「日本精蠟(株)製、HNP - 9」4 部、荷電制御剤としてアイゼンスピロンブラック [保土谷化学工業(株)製、T - 77] 1 部を加え下記の方法でトナー化した。

40

まず、ヘンシェルミキサー [日本コークス工業(株)製、FM10B] を用いて予備混合した後、二軸混練機 [(株)池貝製、PCM - 30] で混練した。次いで気流式微粉碎機 [(株)栗本鐵工所製、KJ - 25] を用いて微粉碎した後、エルボージェット分級機 [(株)マツボ製、EJ - L - 3 (LABO) 型] で分級し、体積平均粒径 D50 が 6 μm のトナー粒子を得た。

次いで、トナー粒子 113 部に流動化剤としての疎水性シリカ [日本アエロジル(株)製、アエロジル R972] 1 部をサンプルミルにて混合して、トナー (T - 1) を得た。

50

## 【0113】

## &lt;実施例2&gt; [トナー(T-2)の製造]

攪拌装置、加熱冷却装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた反応容器に、結晶性ポリエステル樹脂(A-2)の樹脂微粒子分散液(A0-2)、非晶性ビニル樹脂(B-1)の樹脂微粒子分散液(B0-1)、着色剤分散液、および離型剤分散液を固形分で表2となるように仕込み、イオン交換水300重量部を仕込み、液温を30に調整した後、300rpmで攪拌しながら濃度25重量%の水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを10に調整した。

次いで、結晶性ポリエステル樹脂(A-2)の樹脂微粒子、非晶性ビニル樹脂(B-1)の樹脂微粒子、着色剤、および離型剤の凝集を行うため、液温を60に調整し、300rpmで攪拌しながら、凝集剤として濃度10重量%の塩化マグネシウム水溶液を加えていき、適宜にサンプリングを行い、粒度分布測定装置(コールターマルチサイザー3ベックマンコールター社製)を用いて粒径6 $\mu$ mであることを確認した後、液温を60に調整し、続いて0.3M硝酸水溶液を添加することにより、pHを4.5に調節し、30分後にpHを4.0に調節した。その後、80まで徐々に昇温し攪拌しながら3時間保持することにより融合を行った。

その後、30まで冷却して着色樹脂粒子の水性分散液を得た。次いで洗浄、濾別し、40で18時間乾燥を行い、揮発分を0.5重量%以下とした。得られた着色樹脂粒子112重量部と流動化剤としての疎水性シリカ[日本アエロジル(株)製、アエロジルR972]1重量部とを均一混合して、本発明のトナー(T-2)を得た。

## 【0114】

## &lt;実施例3~11&gt; [トナー(T-3)~(T-11)の製造]

結晶性ポリエステル樹脂(A-2)~(A-7)の樹脂微粒子分散液(A0-2)~(A0-7)、非晶性ビニル樹脂(B-1)~(B-4)の樹脂微粒子分散液(B0-1)~(B0-4)、着色剤分散液、および離型剤分散液を固形分で表2となるように仕込んだこと以外は実施例2と同様にトナーを製造し、実施例3~11に係るトナー(T-3)~(T-11)を得た。

## 【0115】

## &lt;比較例1~4&gt; [トナー(T'-1)~(T'-4)の製造]

結晶性ポリエステル樹脂(A'-1)~(A'-4)の樹脂微粒子分散液(A'0-1)~(A'0-4)、非晶性ビニル樹脂(B-1)~(B-2)の樹脂微粒子分散液(B0-1)~(B0-2)、着色剤分散液、および離型剤分散液を固形分で表2となるように仕込んだこと以外は実施例2と同様にトナーを製造し、比較例1~4に係るトナー(T'-1)~(T'-4)を得た。

## 【0116】

## [評価方法]

以下に得られたトナーの低温定着性、耐ホットオフセット性、耐熱保存性、帯電安定性、画像強度、耐画像搬送傷、ドキュメントオフセット性及び耐久性の測定方法、評価方法、判定基準を説明する。

## 【0117】

## &lt;低温定着性&gt;

プリンターは市販モノクロ複写機[AR5030、シャープ(株)製]を用いて、トナーを紙面上に1.00mg/cm<sup>2</sup>となるよう現像した未定着画像を、市販モノクロ複写機[SF8400A、シャープ(株)製]の定着ユニットを用い、定着速度(加熱ローラーの周速)213mm/秒、加熱ローラーの温度90~200の範囲を5刻みで通した。紙は「Copy Bond SF-70NA」(シャープ社製75g/m<sup>2</sup>)を用いた。

次に定着画像へのコールドオフセットの有無を目視し、コールドオフセットの発生温度(MFT)を測定した。

コールドオフセットの発生温度が低いほど、低温定着性に優れることを意味する。

この評価条件では、MFTは一般には130以下であることが好ましい。

【0118】

<耐ホットオフセット性>

上記低温定着性に記載した方法と同じ方法で、トナーを紙面上に載せ、この紙をソフトローラーに定着速度（加熱ローラーの周速）213mm/秒、加熱ローラーの温度90～200の範囲を5刻みで通した。

次に定着画像へのホットオフセットの有無を目視し、ホットオフセットの発生温度を測定した。

ホットオフセットの発生温度が高いほど、耐ホットオフセット性に優れることを意味する。この評価条件では、180以上であることが好ましい。

10

【0119】

<耐熱保存性>

トナー1gを密閉容器に入れ、温度50、湿度50%の雰囲気中で72時間静置し、ブロッキングの程度を目視で判断し、下記判定基準で耐熱保存性を評価した。

[判定基準]

：ブロッキングが全く発生しておらず、耐熱保存性に優れる。

：一部にブロッキングが発生しており、耐熱保存性が劣る。

×：全体にブロッキングが発生しており、耐熱保存性が大きく劣る。

【0120】

<帯電安定性>

(1) トナー0.5gとフェライトキャリア（パウダーテック社製、F-150）20gとを50mLのガラス瓶に入れ、23、相対湿度50%で8時間以上調湿した。

(2) ターブラーシェーカーミキサーにて50rpm×10分間と60分間摩擦攪拌し、それぞれの時間での帯電量を測定した。

測定にはブローオフ帯電量測定装置〔京セラケミカル（株）製〕を用いた。

「摩擦時間60分後の帯電量/摩擦時間10分後の帯電量」を計算し、これを帯電安定性指数とした。帯電安定性指数が大きいほど帯電安定性に優れることを意味する。この評価条件では0.7以上であると好ましい。

20

【0121】

<画像強度>

上記の低温定着性の評価で定着した画像を、JIS K5600-5-4（1999）に準じて、斜め45度に固定した鉛筆の真上から10gの荷重をかけ引っ掻き試験を行い、傷のつかない鉛筆硬度から画像強度を評価した。鉛筆硬度が高いほど画像強度に優れることを意味する。一般にはHB以上であることが好ましい。

30

【0122】

<耐画像搬送傷>

トナー0.5gとフェライトキャリア20gとを50mLのガラス瓶に入れ、ターブラーシェーカーミキサーにて50rpm×10分間混合した二成分現像剤を用い、市販モノクロ複写機〔AR5030、シャープ（株）製〕を用いて紙全面ベタ画像を作成し、排紙ローラーによって生じた画像搬送傷の程度を以下の基準で評価した。

40

【0123】

[評価基準]

：画像搬送傷がない

：30倍に拡大すると画像搬送傷が一部確認できる

：画像搬送傷が目視で一部に確認できる

×：画像搬送傷が目視で全体に確認できる

【0124】

<ドキュメントオフセット性>

低温定着性の評価で得られた画像が定着されたA4の紙2枚を、定着面同士で重ね合わせ、420gの加重（0.68g/cm<sup>2</sup>）をかけ、65で10分間静置した。

50

重ね合わせた紙同士を引き離したときの状態について、下記の判定基準でドキュメントオフセット性を評価した。

【0125】

[判定基準]

：抵抗なし

：パリパリと音がするが、紙面から画像は剥がれない

×：紙面から画像が剥がれる

【0126】

<耐久性>

トナー0.5gとフェライトキャリア20gとを50mLのガラス瓶に入れ、ターブラーシェーカーミキサーにて50rpm×10分間混合した二成分現像剤を用い、市販モノクロ複写機〔シャープ(株)製、AR5030、〕を用いて連続コピーを行い、以下の基準で耐久性を評価した。

10

[判定基準]

：1万枚コピー後も画質に変化なく、カブリの発生もない。

：1万枚コピー後でカブリが発生している。

：6千枚コピー後でカブリが発生している。

×：2千枚コピー後でカブリが発生している。

【0127】

上記の評価結果を表2に示す。

20

【0128】



【表 2】

仕込み (重量部)	実施例											比較例			
	1 (T-1)	2 (T-2)	3 (T-3)	4 (T-4)	5 (T-5)	6 (T-6)	7 (T-7)	8 (T-8)	9 (T-9)	10 (T-10)	11 (T-11)	1 (T'-1)	2 (T'-2)	3 (T'-3)	4 (T'-4)
トナー	(A-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-2)	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-3)	-	10	-	-	-	-	3	30	-	-	-	-	-	-
	(A-4)	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-5)	-	-	-	10	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	(A-6)	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-7)	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A'-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
	(A'-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
	(A'-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
	(A'-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
	(B-1)	90	-	-	90	90	-	97	-	-	-	-	-	-	90
	(B-2)	-	90	90	-	-	90	-	70	-	-	90	90	90	-
	(B-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-
	(B-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-
	(C-1)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	(D-1)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	(E-1)	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(F-1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	トナーの体積平均粒径 (μm)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	トナーの粒度分布	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	低温定着性 (°C)	115	125	130	115	115	130	125	105	115	115	135	130	130	115
	耐ホットオフセット性 (°C)	180	200	200	180	200	200	185	180	180	180	200	200	200	175
	耐熱保存性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	帯電安定性	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	○	○	○
	画像強度	HB	H	H	HB	HB	H	H	HB	HB	HB	H	H	HB	HB
	耐画像搬送傷	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○
	トキメントオフセット性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐久性	○	○	◎	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

50

## 【 0 1 2 9 】

表 2 の評価結果から明らかなように、実施例 1 ~ 1 1 に係るトナー ( T - 1 ) ~ ( T - 1 1 ) はいずれもすべての性能評価が優れた結果が得られた。

一方、比較例 1 ~ 4 に係るトナー ( T ' - 1 ) ~ ( T ' - 4 ) は、いくつかの性能項目が不良であった。

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 1 3 0 】

本発明のトナーバインダー及びトナーは、低温定着性、耐ホットオフセット性を維持しつつ、粉碎性、耐熱保存性、帯電特性及び耐久性に優れ、電子写真、静電記録や静電印刷等に用いる、静電荷像現像用トナーバインダー及びトナーとして好適に使用できる。

さらに、塗料用添加剤、接着剤用添加剤、電子ペーパー用粒子などの用途として好適である。