

(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2020-79847

(P2020-79847A)

(43) 公開日 令和2年5月28日(2020.5.28)

(51) Int. Cl.		F I				テーマコード (参考)
GO3G	9/087	(2006.01)	GO3G	9/087	331	2H500
CO8G	63/685	(2006.01)	CO8G	63/685		4J029

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2018-212445 (P2018-212445)	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 0号
(22) 出願日	平成30年11月12日 (2018.11.12)	(74) 代理人	100089185 弁理士 片岡 誠
		(74) 代理人	100118131 弁理士 佐々木 涉
		(72) 発明者	柴田 要 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株 式会社研究所内
		(72) 発明者	清水 章貴 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株 式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー用結着樹脂

(57) 【要約】

【課題】低温定着性、保存安定性及び帯電の立ち上がり性に優れるトナー用結着樹脂、並びに該トナー用結着樹脂を含有する静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】ジアルキルアミノ基を有する化合物を含む原料成分(P)の反応物である結晶性樹脂(N)を含有する、トナー用結着樹脂である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ジアルキルアミノ基を有する化合物を含む原料成分（P）の反応物である結晶性樹脂（N）を含有する、トナー用結着樹脂。

【請求項 2】

前記ジアルキルアミノ基を有する化合物の含有量が、前記原料成分（P）100質量%中、0.1質量%以上20質量%以下である、請求項1に記載のトナー用結着樹脂。

【請求項 3】

前記ジアルキルアミノ基を有する化合物が、ジメチルアミノエタノール及びジエチルアミノエタノールから選ばれる1種以上である、請求項1又は2に記載のトナー用結着樹脂。

10

【請求項 4】

前記結晶性樹脂（N）を含む結晶性樹脂（C）と、非晶性樹脂（A）とを含有してなり、前記非晶性樹脂（A）と前記結晶性樹脂（C）との質量比〔（A）/（C）〕が、65/35以上95/5以下である、請求項1～3のいずれかに記載のトナー用結着樹脂。

【請求項 5】

前記結晶性樹脂（N）及び/又は前記非晶性樹脂（A）がポリエステル系樹脂である、請求項1～4のいずれかに記載のトナー用結着樹脂。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれかに記載の結着樹脂を含有する、静電荷像現像用トナー。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、トナー用結着樹脂、及び該トナー用結着樹脂を含有する静電荷像現像用トナーに関する。

【背景技術】**【0002】**

電子写真の分野では、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静電荷像現像用トナー（以下、単に「トナー」ともいう）の開発が求められている。例えば、マシンの高速化に対応するため、トナーには、優れた低温定着性が要求されている。

30

ところで、トナーの低温定着性を改善するために、トナーの軟化点やガラス転移温度を低く設計すると、トナーの保存安定性が低下するという弊害が生じるため、低温定着性及び保存安定性に優れたトナーの開発が要求されている。

例えば、特許文献1には、特定の工程（1）～（3）を有する製造方法により得られるトナーであって、前記工程（1）で用いる樹脂粒子分散液が、1つの反応容器内で、非晶質ポリエステル及び結晶性ポリエステルを含む樹脂を、水系分散体中に分散する工程を有する方法により得られたものであり、前記工程（2）で用いる樹脂微粒子分散液が、非晶質ポリエステルを80%重量以上含有する樹脂を有機溶剤と混合した後、水系媒体を添加して分散する工程を有する方法により得られたものである、電子写真用トナーが記載されている。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献1】特開2011-81241号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

前述のとおり、マシンの高速化に対応するため、トナーには、低温定着性及び保存安定性に優れたトナーの開発が要求されているが、マシンの高速化による高速印刷に対応するためには、トナーが速やかに帯電すること、すなわち、帯電の立ち上がり性に優れること

50

も必要となる。

そこで、本発明は、低温定着性、保存安定性及び帯電の立ち上がり性に優れるトナー用結着樹脂、並びに該トナー用結着樹脂を含有する静電荷像現像用トナーに関する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、ジアルキルアミノ基を有する化合物を含む原料成分(P)の反応物である結晶性樹脂(N)を含有する、トナー用結着樹脂が、低温定着性、保存安定性及び帯電の立ち上がり性の課題を解決し得ることを見出した。

【0006】

すなわち、本発明は、次の〔1〕～〔2〕の実施形態に関する。

〔1〕ジアルキルアミノ基を有する化合物を含む原料成分(P)の反応物である結晶性樹脂(N)を含有する、トナー用結着樹脂。

〔2〕前記〔1〕に記載の結着樹脂を含有する、静電荷像現像用トナー。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、低温定着性、保存安定性及び帯電の立ち上がり性に優れるトナー用結着樹脂、並びに該トナー用結着樹脂を含有する静電荷像現像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】

【0008】

[トナー用結着樹脂]

本発明のトナー用結着樹脂(以下、単に「結着樹脂」ともいう)は、ジアルキルアミノ基を有する化合物を含む原料成分(P)の反応物である結晶性樹脂(N)(以下、単に「樹脂(N)」ともいう)を含有する。

【0009】

本発明の結着樹脂を含有するトナーが、低温定着性、保存安定性及び帯電の立ち上がり性に優れる理由は定かではないが、次のように考えられる。

トナーの低温定着性向上のためには結晶性樹脂の使用が一般的であり、非晶性樹脂中で結晶性樹脂を微分散化させることで定着時に非晶性樹脂を可塑化し、低温定着性が発現する。本発明の結着樹脂を含有するトナーは、前記結晶性樹脂中にジアルキルアミノ基を含んでいるため、当該ジアルキルアミノ基と、結晶性樹脂及び非晶性樹脂中のカルボン酸部分とが酸塩基相互作用を形成することによって、結晶性樹脂が非晶性樹脂中で微分散化され、低温定着性が良好になったと考えられる。

一般に、結晶性樹脂と非晶性樹脂との組み合わせでは低温定着性と保存安定性の両立は難しい。しかし、本発明では、前述の酸塩基相互作用によって、結晶性樹脂を非晶性樹脂中に微分散、結晶化させることができたため、低温定着性と、保存安定性の両立が可能になったと考えられる。

また、結晶性樹脂がトナー表面に存在すると、トナーの帯電の立ち上がり性が悪化するが、結晶性樹脂が前記理由によって、トナー内部で微分散し易くなり、トナー表面への露出が抑制され、トナー表面の結晶性樹脂量が少なくなることで、トナーの帯電の立ち上がり性が良好になったと考えられる。

【0010】

本明細書における各種用語の定義等を以下に示す。

樹脂が結晶性であるか非晶性であるかについては、結晶性指数により判定される。結晶性指数は、後述する実施例に記載の測定方法における、樹脂の軟化点と吸熱の最大ピーク温度との比(軟化点()/吸熱の最大ピーク温度())で定義される。前記「吸熱の最大ピーク温度」とは、実施例に記載する測定方法の条件下で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のことを指す。

一般に、この結晶性指数が1.4を超えると樹脂は非晶性であり、0.6未満では結晶性が低く非晶質部分が多い。本明細書において、「結晶性樹脂」とは、結晶性指数が0.

10

20

30

40

50

6以上、好ましくは0.7以上、更に好ましくは0.9以上であり、そして、1.4以下、好ましくは1.2以下である樹脂をいい、「非晶性樹脂」とは結晶性指数が1.4を超える、又は0.6未満の樹脂をいう。

樹脂の結晶性指数は、原料成分の種類とその比率、及び製造条件（例えば、反応温度、反応時間、冷却速度）等により調整することができる。

「結着樹脂」とは、結晶性樹脂（N）、結晶性樹脂（C）、非晶性樹脂（A）を包含するトナー中に含まれる樹脂成分を意味する。

樹脂の原料成分となるカルボン酸成分には、その化合物のみならず、反応中に分解して酸を生成する無水物、及び、各カルボン酸のアルキルエステル（アルキル基の炭素数1以上3以下）も含まれる。また、本明細書中では、例示されるカルボン酸成分について、単にカルボン酸（遊離酸）の名称のみを記載している場合（実施例記載を除く）、そのカルボン酸の無水物及び炭素数1以上3以下のアルキルエステルも含めて記載されているものとする。すなわち、例えば、単に「トリメリット酸」と記載した場合、「トリメリット酸、トリメリット酸無水物（「無水トリメリット酸」と同じ。）、及びトリメリット酸の炭素数1以上3以下のアルキルエステル」が記載されているものとする。

「スチレン系化合物」とは、スチレン及びスチレン誘導体から選ばれる1種以上を意味する。

「アルキル（メタ）アクリレート」とは、アルキルアクリレートとアルキルメタクリレートの両方を意味する。同様に「（メタ）アクリレート」は、アクリレートとメタクリレートの両方を意味する。

「体積中位粒径 D_{50} 」とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して50%になる粒径であって、具体的には、後述する実施例に記載の測定方法により測定される粒径である。

【0011】

< 結晶性樹脂（N） >

本発明で用いる結晶性樹脂（N）は、ジアルキルアミノ基を有する化合物を含む原料成分（P）の反応物であり、樹脂（N）は、好ましくは、結晶性ポリエステル、又は、結晶性ポリエステルセグメント（NH-1）及びビニル系樹脂セグメント（NH-2）を有する結晶性複合樹脂（NH）（以下、単に「樹脂（NH）」ともいう）等の結晶性ポリエステル系樹脂である。

樹脂（N）が「結晶性ポリエステル系樹脂」であるとは、実質的にその特性を損なわない程度に変性された前記結晶性ポリエステル、例えば、結晶性ポリエステルがウレタン結合で変性されたウレタン変性ポリエステル、結晶性ポリエステルがエポキシ結合で変性されたエポキシ変性ポリエステル、前述の樹脂（NH）を含んでいてもよいことを意味する。

【0012】

原料成分（P）は、ジアルキルアミノ基を有する化合物以外の成分として、後述するアルコール成分（n-a1）及びカルボン酸成分（n-ac）とを含むことが好ましい。

また、樹脂（N）が樹脂（NH）である場合、原料成分（P）が、ジアルキルアミノ基を有する化合物以外の成分として、ポリエステルセグメント（NH-1）を構成するアルコール成分（n-a1）及びカルボン酸成分（n-ac）、並びにビニル系樹脂セグメント（NH-2）を構成する付加重合性モノマー成分（V）を含み、更に、ポリエステルセグメント（NH-1）及びビニル系樹脂セグメント（NH-2）のいずれとも反応し得る両反応性モノマーを含むことが好ましい。

【0013】

（ジアルキルアミノ基を有する化合物）

前記ジアルキルアミノ基を有する化合物は、好ましくはジアルキルアミノ基の窒素原子に結合するアルキル基の炭素数が1以上4以下であり、より好ましくは1以上3以下、更に好ましくは1又は2である。前記窒素原子に結合する2つのアルキル基は互いに同一であっても異なってもよく、互いに同一であることが好ましい。

前記ジアルキルアミノ基を有する化合物としては、例えば、ジメチルアミノメタノール、ジエチルアミノメタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、ジプロピルアミノエタノール、ジイソプロピルアミノエタノール、ジブチルアミノエタノール、3 - ジメチルアミノ - 1 - プロパノール、1 - ジメチルアミノ - 2 - プロパノール、3 - ジエチルアミノ - 1 - プロパノール、1 - ジエチルアミノ - 2 - プロパノール、4 - ジメチルアミノ - 1 - ブタノール、4 - ジエチルアミノ - 1 - ブタノール、2 - ジメチルアミノイソブタノール等が挙げられる。これらの中では、低温定着性、保存安定性、及び帯電の立ち上がり性の各特性のバランスにより優れるトナーを得る観点から、ジメチルアミノエタノール及びジエチルアミノエタノールから選ばれる1種以上が好ましく、低温定着性及び帯電の立ち上がり性をより向上させる観点から、ジメチルアミノエタノールがより好ましい。

10

これらのジアルキルアミノ基を有する化合物は単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記ジアルキルアミノ基を有する化合物の含有量は、低温定着性、保存安定性、及び帯電の立ち上がり性の各特性のバランスにより優れるトナーを得る観点から、原料成分(P) 100質量%中、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは0.8質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

【0014】

(アルコール成分(n - a1))

20

アルコール成分(n - a1)の含有量は、原料成分(P) 100質量%中、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは25質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。

アルコール成分(n - a1)は、低温定着性、保存安定性、及び帯電の立ち上がり性の各特性のバランスにより優れるトナーを得やすくする観点から、 C_{12} - 脂肪族ジオールを含有することが好ましい。

C_{12} - 脂肪族ジオールの炭素数は、前記と同様の観点から、好ましくは2以上、より好ましくは4以上、更に好ましくは8以上、より好ましくは11以上であり、そして、好ましくは16以下、より好ましくは14以下、更に好ましくは12以下である。

30

前記 C_{12} - 脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3 - プロパンジオール、1,4 - ブタンジオール、1,5 - ペンタンジオール、1,6 - ヘキサジオール、1,7 - ヘプタンジオール、1,8 - オクタンジオール、1,9 - ノナンジオール、1,10 - デカンジオール、1,11 - ウンデカンジオール、1,12 - ドデカンジオール、1,13 - トリデカンジオール、1,14 - テトラデカンジオール等が挙げられる。これらの中でも、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、1,10 - デカンジオール、1,12 - ドデカンジオールが好ましく、そして、より帯電性の立ち上がり性に優れるトナーを得やすくする観点から、1,12 - ドデカンジオールがより好ましい。

C_{12} - 脂肪族ジオールの含有量は、アルコール成分(n - a1)中、好ましくは80モル%以上、より好ましくは85モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、より更に好ましくは95モル%以上であり、そして100モル%以下であり、より更に好ましくは100モル%である。

40

【0015】

アルコール成分(n - a1)は、本発明の効果を損なわない範囲で、 C_{12} - 脂肪族ジオールとは異なる他のアルコール成分を含有していてもよい。他のアルコール成分としては、例えば、 C_{12} - 脂肪族ジオール以外の脂肪族ジオール、芳香族ジオール、脂環式ジオール、3価以上の多価アルコール等が挙げられる。

芳香族ジオールとしては、例えば、2,2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシプロピレン付加物、2,2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンのポ

50

リオキシエチレン付加物等のビスフェノールAのアルキレン（炭素数1以上4以下）オキサイド（平均付加モル数1以上16以下）付加物が挙げられる。

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

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

これらアルコール成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、得られる樹脂(N)の分子量や軟化点を調整する観点から、アルコール成分(n-a1)には1価のアルコールが、適宜含有されていてもよい。

10

【0016】

(カルボン酸成分(n-a c))

カルボン酸成分(n-a c)の含有量は、原料成分(P)100質量%中、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは25質量%以上であり、そして、好ましくは80質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは55質量%以下である。

カルボン酸成分(n-a c)は、低温定着性、保存安定性、及び帯電の立ち上がり性の各特性のバランスにより優れるトナーを得やすくする観点から、炭素数4以上14以下の、 α -脂肪族ジカルボン酸を含有することが好ましい。 β -脂肪族ジカルボン酸としては、 γ -直鎖脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

20

α -脂肪族ジカルボン酸の炭素数は、前記と同様の観点から、より好ましくは8以上、更に好ましくは10以上、より更に好ましくは12以上である。

炭素数4以上14以下の α -脂肪族ジカルボン酸としては、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸等が挙げられる。これらの中では、前記と同様の観点から、フマル酸、セバシン酸、ドデカン二酸が好ましく、セバシン酸、ドデカン二酸がより好ましく、ドデカン二酸が更に好ましい。

炭素数4以上14以下の β -脂肪族ジカルボン酸の含有量は、カルボン酸成分(n-a c)中、好ましくは85モル%以上、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、そして好ましくは100モル%である。

30

【0017】

カルボン酸成分(n-a c)は、本発明の効果を損なわない範囲で、炭素数4以上14以下の α -脂肪族ジカルボン酸以外の他の脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、3価以上の多価カルボン酸を含有していてもよい。

炭素数4以上14以下の β -脂肪族ジカルボン酸以外の他の脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸が挙げられる。

芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、3価以上の多価カルボン酸の例は、後述するカルボン酸成分(a-a c)が含有するカルボン酸成分に例示するものと同様である。

これらのカルボン酸成分は、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。なお、得られる樹脂(N)の分子量や軟化点を調整する観点から、カルボン酸成分(n-a c)には1価のカルボン酸が、適宜含有されていてもよい。

40

また、樹脂(N)のアルコール成分(n-a1)のヒドロキシ基(OH基)に対するカルボン酸成分(n-a c)のカルボキシ基(COOH基)の当量比〔COOH基/OH基〕は、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.8以上であり、そして、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.2以下である。

【0018】

(付加重合性モノマー成分(V))

原料成分(P)が付加重合性モノマー成分(V)を含む場合、その含有量は、原料成分(P)100質量%中、好ましくは0質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好

50

ましくは5質量%以上であり、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。

付加重合性モノマー成分(V)は、低温定着性の観点から、少なくともスチレン系化合物を含むことが好ましく、少なくともスチレンを含むことがより好ましく、スチレン及び後述するアルキル(メタ)アクリレートを両方含むことが更に好ましい。

スチレン系化合物としては、スチレン、メチルスチレン、*tert*-メチルスチレン、*sec*-メチルスチレン、*tert*-ブチルスチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩から選ばれる1種以上が好ましい。

アルキル(メタ)アクリレートとしては、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、(イソ又はターシャリー)ブチル(メタ)アクリレート、(イソ)アミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(イソ)オクチル(メタ)アクリレート、(イソ)デシル(メタ)アクリレート、(イソ)ドデシル(メタ)アクリレート、(イソ)パルミチル(メタ)アクリレート、(イソ)ステアリル(メタ)アクリレート、(イソ)ベヘニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、ビニル系樹脂セグメント(NH-2)にアルキル(メタ)アクリレートを導入してガラス転移温度をより低くすることによって低温定着性を向上させる観点から、2-エチルヘキシルアクリレート及びノ又はブチルアクリレートが好ましく、2-エチルヘキシルアクリレートがより好ましい。

ここで、「(イソ又はターシャリー)」、「(イソ)」は、これらの接頭辞が存在する場合としない場合との双方を意味し、これらの接頭辞が存在しない場合には、ノルマルを示す。

【0019】

付加重合性モノマー成分(V)中、スチレン系化合物の含有量は、低温定着性の観点から、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは100質量%以下、より好ましくは95質量%以下、更に好ましくは90質量%以下である。

付加重合性モノマー成分(V)中、アルキル(メタ)アクリレートの含有量は、低温定着性の観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

【0020】

(両反応性モノマー)

原料成分(P)が両反応性モノマーを含む場合、その含有量は、原料成分(P)100質量%中、好ましくは0質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.3質量%以上であり、そして、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。

樹脂(NH)は、更に、両反応性モノマー由来の構成単位を含むことが好ましい。「両反応性モノマー由来の構成単位」とは、両反応性モノマーの官能基、付加重合性基が反応した単位を意味する。

両反応性モノマーとは、例えば、分子内に、ポリエステルセグメント(NH-1)との反応に用いられる前記官能基と、ビニル系樹脂セグメント(NH-2)との反応に用いられる前記付加重合性基とを有する化合物が挙げられる。

前記官能基としては、例えば、ポリエステルセグメント(NH-1)との反応に用いられる水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、第1級アミノ基及び第2級アミノ基から選ばれる1種以上の官能基、好ましくは水酸基及びノ又はカルボキシ基、より好ましくはカルボキシ基が挙げられる。

前記付加重合性基としては、例えば、ビニル系樹脂セグメント(NH-2)との反応に用いられるエチレン性不飽和結合等の炭素-炭素不飽和結合が挙げられる。

【0021】

10

20

30

40

50

両反応性モノマーとしては、低温定着性、保存性及び帯電の立ち上がり性をより向上させる観点から、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸及び無水マレイン酸から選ばれる1種以上が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸及びフマル酸から選ばれる1種以上がより好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる1種以上が更に好ましく、アクリル酸がより更に好ましい。

ただし、フマル酸やマレイン酸等のカルボキシ基を2以上有する多価カルボン酸の場合、ポリエステルセグメント(NH-1)を構成する成分として用いられる場合、フマル酸等は両反応性モノマーではなく、ポリエステルセグメント(NH-1)の原料成分である。

両反応性モノマーの含有量は、低温定着性、保存性及び帯電の立ち上がり性をより向上させる観点から、アルコール成分(n-a1)100モル部に対して、好ましくは1モル部以上、より好ましくは2モル部以上、更に好ましくは3モル部以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは30モル部以下、より好ましくは20モル部以下、更に好ましくは10モル部以下、より更に好ましくは5モル部以下である。

また、原料成分(P)は、本発明の効果を損なわない範囲で、前述の各原料成分と共に、ジアルキルアミノ基を有する化合物以外の異種官能基を1分子内に有するモノマーなど、例えば、乳酸等のその他の原料成分を含んでいてもよい。

【0022】

樹脂(NH)中、ポリエステルセグメント(NH-1)とビニル系樹脂セグメント(NH-2)との質量比〔セグメント(NH-1)/セグメント(NH-2)〕は、低温定着性及び保存性の観点から、好ましくは60/40以上、より好ましくは70/30以上、更に好ましくは80/20以上であり、そして、好ましくは98/2以下、より好ましくは96/4以下、更に好ましくは95/5以下である。

なお、前記質量比〔セグメント(NH-1)/セグメント(NH-2)〕の計算において、ポリエステルセグメント(NH-1)の質量は、ポリエステルセグメント(NH-1)の原料成分の合計量から、縮合反応時の脱水量を除去した値を用い、また、ビニル系樹脂セグメント(NH-2)の質量は、ビニル系樹脂セグメント(NH-2)の付加重合性モノマー成分(V)及び重合開始剤の合計量を用いる。また、必要により用いられる両反応性モノマーは、ポリエステルセグメント(NH-1)の質量として算出される。後述する非晶性複合樹脂(AH)中のポリエステルセグメント(AH-1)とビニル系樹脂セグメント(AH-2)との質量比〔セグメント(AH-1)/セグメント(AH-2)〕も同様の方法を用いて算出される。

【0023】

樹脂(N)の軟化点は、低温定着性、保存安定性、及び帯電の立ち上がり性の各特性のバランスにより優れるトナーを得やすくする観点から、好ましくは60以上、より好ましくは70以上、更に好ましくは80以上、より更に好ましくは87以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは150以下、より好ましくは120以下、更に好ましくは115以下である。

樹脂(N)の融点は、前記と同様の観点から、好ましくは50以上、より好ましくは60以上、更に好ましくは70以上であり、そして、トナーの低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは130以下、より好ましくは120以下、更に好ましくは115以下である。

樹脂(N)の酸価は、樹脂(N)中のジアルキルアミノ基との相互作用の観点、並びに低温定着性、保存安定性、及び帯電の立ち上がり性の各特性のバランスにより優れるトナーを得やすくする観点から、好ましくは5mg KOH/g以上、より好ましくは7mg KOH/g以上、更に好ましくは10mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは30mg KOH/g以下、より好ましくは20mg KOH/g以下、更に好ましくは16mg KOH/g以下である。

樹脂(N)の軟化点、融点、及び酸価は、原料成分の種類及びその比率、並びに反応温度、反応時間、冷却速度等の製造条件により適宜調整することができる。それらの値は、

10

20

30

40

50

後述の実施例に記載の方法により求められる。なお、樹脂(N)を2種以上組み合わせて使用する場合は、それらの混合物として得られた軟化点、融点、及び酸価の値がそれぞれ前記範囲内であることが好ましい。

【0024】

樹脂(N)が結晶性ポリエステルの場合、前記ジアルキルアミノ基を有する化合物、アルコール成分(n-a1)とカルボン酸成分(n-ac)とを反応させることで得られる。

その反応は、必要に応じて、エステル化触媒、エステル化助触媒、重合禁止剤等の存在下で行ってもよい。

【0025】

エステル化触媒としては、例えば、錫触媒、チタン触媒が挙げられる。錫触媒としては、例えば、酸化ジブチル錫、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)が挙げられる。反応性、分子量調整及び樹脂の物性調整の観点から、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)等のSn-C結合を有していない錫(II)化合物が好ましい。チタン触媒としては、例えば、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のチタン化合物が挙げられる。

エステル化触媒を用いる場合、エステル化触媒の量は、反応性、分子量調整、及び樹脂(N)の物性調整の観点から、アルコール成分(n-a1)とカルボン酸成分(n-ac)との合計100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上であり、そして、好ましくは1.5質量部以下である。

エステル化助触媒としては、例えば、ピロガロール化合物が挙げられ、それらの中でも、没食子酸が好ましい。

エステル化助触媒を用いる場合、エステル化助触媒の量は、反応性、分子量調整、及び樹脂(N)の物性調整の観点から、アルコール成分(n-a1)とカルボン酸成分(n-ac)との合計100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.03質量部以上であり、そして、好ましくは0.2質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。

【0026】

樹脂(N)が、樹脂(NH)の場合、例えば、次の(1)~(3)のいずれかの方法により製造することができ、(1)による方法が好ましい。なお、両反応性モノマーは、反応性の観点から、ビニル系樹脂セグメント(NH-2)の原料成分である付加重合性モノマー成分(V)と共に反応系に供給されることが好ましい。同様の観点から、エステル化触媒、エステル化助触媒等の触媒を用いてもよく、更に、重合開始剤及び重合禁止剤を用いてもよい。また、以下の(1)~(3)の方法において、ジアルキルアミノ基を有する化合物は、本発明の効果が奏される範囲で、いずれのタイミングで添加してもよい。ただし、ジアルキルアミノ基を有する化合物がポリエステルセグメント(NH-1)の原料成分と反応する場合は、重縮合反応の工程(X)において添加するのが好ましく、ビニル系樹脂セグメント(NH-2)の原料成分と反応する場合は、付加重合反応の工程(Y)で添加するのが好ましい。

【0027】

(1)ポリエステルセグメント(NH-1)の原料成分であるアルコール成分(n-a1)及びカルボン酸成分(n-ac)による重縮合反応の工程(X)の後に、ビニル系樹脂セグメント(NH-2)の原料成分である付加重合性モノマー成分(V)及び必要に応じて両反応性モノマーによる付加重合反応の工程(Y)を行う方法。

(2)ビニル系樹脂セグメント(NH-2)の原料成分である付加重合性モノマー成分(V)及び両反応性モノマーによる付加重合反応の工程(Y)の後に、ポリエステルセグメント(NH-1)の原料成分であるアルコール成分(n-a1)及びカルボン酸成分(n-ac)による重縮合反応の工程(X)を行う方法。

(3)ポリエステルセグメント(NH-1)の原料成分であるアルコール成分(n-a1)及びカルボン酸成分(n-ac)による重縮合反応の工程(X)と、ビニル系樹脂セ

10

20

30

40

50

グメント（NH-2）の原料成分である付加重合性モノマー成分（V）及び両反応性モノマーによる付加重合反応の工程（Y）とが並行して進行する条件で反応を行う方法。

【0028】

前記原料成分（P）を反応させる際の温度は好ましくは120以上、より好ましくは140以上、更に好ましくは160以上であり、そして、好ましくは250以下、より好ましくは240以下、更に好ましくは230以下である。

【0029】

樹脂（N）中、結晶性ポリエステル系樹脂の含有量は、低温定着性、保存安定性、及び帯電の立ち上がり性の各特性のバランスにより優れるトナーを得やすくする観点から、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、そして好ましくは100質量%である。

10

【0030】

<結晶性樹脂（C）>

前記トナー用結着樹脂が含有する結晶性樹脂としては、結晶性樹脂（N）を含み、本発明の効果を損なわない範囲であれば、結晶性樹脂（N）以外の結晶性樹脂（CR）を含有してもよい。前記結晶性樹脂（CR）としては、トナーに用いられる公知の樹脂、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、ポリカーボネート、ポリウレタン等を含有していてもよい。

なお、結晶性樹脂（CR）は、結晶性ポリエステル系樹脂であることが好ましい。ここで、結晶性樹脂（CR）が「結晶性ポリエステル系樹脂（CP）」であるとは、結晶性ポリエステル以外に、変性された結晶性ポリエステル、例えば、ポリエステルがウレタン結合で変性されたウレタン変性ポリエステル、ポリエステルがエポキシ結合で変性されたエポキシ変性ポリエステル、及びポリエステル成分と付加重合系樹脂成分とを有する複合樹脂を含んでいてもよいことを意味する。

20

すなわち、結晶性樹脂（C）は、結晶性ポリエステル系樹脂であることが好ましい。

【0031】

結晶性樹脂（C）中、樹脂（N）の含有量は、低温定着性、保存安定性、及び帯電の立ち上がり性の各特性のバランスにより優れるトナーを得やすくする観点から、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、そして好ましくは100質量%である。

30

なお、結晶性樹脂（C）中の樹脂（N）の含有量が100質量%である場合、本明細書中、結晶性樹脂（C）は結晶性樹脂（N）と同義である。

【0032】

<非晶性樹脂（A）>

本発明で用いる非晶性樹脂（A）（以下、単に「樹脂（A）」ともいう）としては、トナーの保存安定性をより向上させる観点から、好ましくは非晶性ポリエステル、ポリエステルセグメント（AH-1）及びビニル系樹脂セグメント（AH-2）を有する非晶性複合樹脂（AH）（以下、単に「樹脂（AH）」ともいう）等の非晶性ポリエステル系樹脂であり、より好ましくは非晶性ポリエステルである。

非晶性ポリエステルは、アルコール成分（a-a1）とカルボン酸成分（a-ac）との重縮合物である。

40

また、樹脂（A）が樹脂（AH）である場合、その原料成分は、ポリエステルセグメント（AH-1）を構成するアルコール成分（a-a1）及びカルボン酸成分（a-ac）、並びにビニル系樹脂セグメント（AH-2）を構成する付加重合性モノマー成分（V）を含み、更に、ポリエステルセグメント（AH-1）及びビニル系樹脂セグメント（AH-2）のいずれとも反応し得る両反応性モノマーを含むことが好ましい。

なお、非晶性樹脂（A）が「非晶性ポリエステル系樹脂」であるとは、変性された非晶性ポリエステル、例えば、非晶性ポリエステルがウレタン結合で変性されたウレタン変性ポリエステル、非晶性ポリエステルがエポキシ結合で変性されたエポキシ変性ポリエステル、樹脂（AH）を含んでいてもよいことを意味する。

50

【 0 0 3 3 】

〔アルコール成分 (a - a 1) 〕

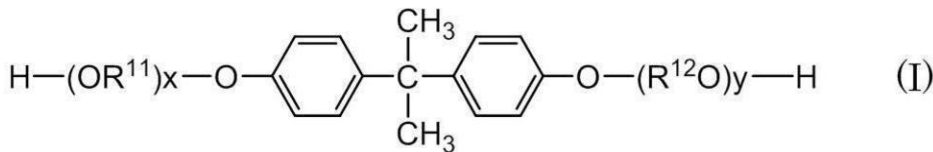
アルコール成分 (a - a 1) は、低温定着性、保存安定性、及び帯電の立ち上がり性の各特性のバランスにより優れるトナーを得る観点から、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物 (以下、「 B P A - A O 」ともいう) 及び炭素数 2 以上 6 以下の脂肪族ジオールからなる群より選ばれる 1 種以上を含有することが好ましく、 B P A - A O を含有することがより好ましい。

【 0 0 3 4 】

B P A - A O としては、好ましくは、次の一般式 (I) で表される B P A - A O が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

【化 1】



【 0 0 3 6 】

一般式 (I) 中、 OR^{11} 及び R^{12}O は、それぞれ独立に、炭素数 1 以上 4 以下のアルキレンオキシ基であり、好ましくはエチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基である。

x 及び y は、アルキレンオキシドの平均付加モル数であって、それぞれ独立に正の数である。低温定着性、保存安定性、及び帯電の立ち上がり性の各特性のバランスにより優れるトナーを得やすくする観点から、 x 及び y の和の平均値は、好ましくは 1 以上、より好ましくは 1.5 以上であり、そして、好ましくは 1.6 以下、より好ましくは 8 以下、更に好ましくは 4 以下である。

一般式 (I) で表される B P A - A O は、好ましくはビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物 (以下、「 B P A - P O 」ともいう)、ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物 (以下、「 B P A - E O 」ともいう)、より好ましくは B P A - P O である。

一般式 (I) で表される B P A - A O は、単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

アルコール成分 (a - a 1) が、B P A - A O を含有する場合、B P A - A O の含有量は、アルコール成分 (a - a 1) 中、好ましくは 80 モル%以上、より好ましくは 90 モル%以上、更に好ましくは 95 モル%以上、より更に好ましくは 98 モル%以上であり、そして、100 モル%以下であり、より更に好ましくは 100 モル%である。

【 0 0 3 7 】

炭素数 2 以上 6 以下の脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4 - プテンジオール、1, 2 - ペタンジオール、1, 4 - ペタンジオール、2, 4 - ペタンジオール、1, 5 - ペタンジオール、1, 2 - ヘキサンジオール、1, 5 - ヘキサンジオール、2, 5 - ヘキサンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、3, 3 - ジメチル - 1, 2 - ブタンジオールが挙げられる。これらの中では、前記と同様の観点から、1, 2 - プロパンジオール及び 1, 4 - ブタンジオールからなる群より選ばれる 1 種以上が好ましく、そして、保存安定性をより向上させる観点からは、1, 2 - プロパンジオール及び 1, 4 - ブタンジオールをともに含有することがより好ましい。

【 0 0 3 8 】

アルコール成分 (a - a 1) は、炭素数 2 以上 6 以下の脂肪族ジオールを含有する場合、第二級炭素原子に結合したヒドロキシ基を有する炭素数 3 以上 6 以下の脂肪族ジオールを含有することが好ましい。

第二級炭素原子に結合したヒドロキシ基を有する炭素数 3 以上 6 以下の脂肪族ジオール

10

20

30

40

50

としては、例えば、1, 2 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 2 - ペンタンジオール、1, 4 - ペンタンジオール、2, 4 - ペンタンジオール、1, 2 - ヘキサジオール、1, 5 - ヘキサジオール、2, 5 - ヘキサジオール、3, 3 - ジメチル - 1, 2 - ブタンジオールが挙げられ、好ましくは1, 2 - プロパンジオール及び2, 3 - ブタンジオールから選ばれる1種以上、より好ましくは1, 2 - プロパンジオールが挙げられる。

アルコール成分(a - a 1)が、第二級炭素原子に結合したヒドロキシ基を有する炭素数3以上6以下の脂肪族ジオールを含有する場合、第二級炭素原子に結合したヒドロキシ基を有する炭素数3以上6以下の脂肪族ジオールの含有量は、低温定着性、保存安定性、及び帯電の立ち上がり性の各特性のバランスにより優れるトナーを得る観点から、炭素数2以上6以下の脂肪族ジオール中、好ましくは50モル%以上、より好ましくは60モル%以上、更に好ましくは70モル%以上、そして、好ましくは100モル%以下である。また、保存安定性をより向上させる観点からは、第二級炭素原子に結合したヒドロキシ基を有する炭素数3以上6以下の脂肪族ジオールの含有量は、炭素数2以上6以下の脂肪族ジオール中、好ましくは95モル%以下、より好ましくは90モル%以下、更に好ましくは80モル%以下である。

【0039】

アルコール成分(a - a 1)は、BPA - AO及び炭素数2以上6以下の脂肪族ジオールとは異なる他のアルコール成分を含有していてもよい。他のアルコール成分としては、例えば、炭素数2以上6以下の脂肪族ジオール以外の脂肪族ジオール、BPA - AO以外の芳香族ジオール、脂環式ジオール、3価以上の多価アルコール等が挙げられる。

炭素数2以上6以下の脂肪族ジオール以外の脂肪族ジオールとしては、例えば、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 13 - トリデカンジオール、1, 14 - テトラデカンジオール等が挙げられる。

脂環式ジオール及び3価以上の多価アルコールとしては、例えば、アルコール成分(n - a 1)で前述したアルコールと同様のものが挙げられる。

これらアルコール成分は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、得られるポリエステルの分子量や軟化点を調整する観点から、アルコール成分(a - a 1)には1価のアルコールが、適宜含有されていてもよい。

【0040】

〔カルボン酸成分(a - a c)〕

カルボン酸成分(a - a c)が含有するカルボン酸成分としては、例えば、ジカルボン酸、3価以上の多価カルボン酸、並びにそれらの無水物及び炭素数1以上3以下のアルキルエステル等の誘導体が挙げられる。

ジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、及び脂環式ジカルボン酸等が挙げられ、芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸からなる群より選ばれる1種以上が好ましい。

ジカルボン酸の炭素数は、好ましくは2以上、より好ましくは3以上であり、そして、好ましくは30以下、より好ましくは20以下である。

芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられ、イソフタル酸、テレフタル酸が好ましく、テレフタル酸がより好ましい。

脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、1, 5 - ペンタン二酸、1, 12 - ドデカン二酸、アゼライン酸、アルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸(以下、「アルケニルコハク酸」ともいう)等が挙げられ、フマル酸、並びにアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、フマル酸、並びにアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸からなる群より選ばれる2種以上の混合物であることがより好ましい。

【0041】

10

20

30

40

50

前記アルケニルコハク酸が有するアルキル基又はアルケニル基の炭素数は、好ましくは1以上、より好ましくは8以上、更に好ましくは9以上であり、そして、好ましくは20以下、より好ましくは16以下、更に好ましくは14以下である。また、それらのアルキル基又はアルケニル基は、直鎖であっても分岐鎖であってもよい。前記アルケニルコハク酸の例としては、好ましくはオクテニルコハク酸、ノネニルコハク酸、デセニルコハク酸、ウンデセニルコハク酸、ドデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、トリデセニルコハク酸、テトラデセニルコハク酸、テトラプロペニルコハク酸等が挙げられる。

【0042】

カルボン酸成分(a - a c)は、前記ジカルボン酸の中でも、芳香族ジカルボン酸を含むことが好ましく、テレフタル酸を含むことがより好ましい。

10

芳香族ジカルボン酸の含有量は、低温定着性、保存安定性、及び帯電の立ち上がり性の各特性のバランスにより優れるトナーを得る観点から、カルボン酸成分(a - a c)中、好ましくは50モル%以上、より好ましくは60モル%以上、更に好ましくは65モル%以上、より更に好ましくは70モル%以上であり、そして、100モル%以下、好ましくは98モル%以下、より好ましくは95モル%以下、更に好ましくは90モル%以下、より更に好ましくは85モル%以下である。

カルボン酸成分(a - a c)がアルケニルコハク酸を含有する場合、前記アルケニルコハク酸の含有量は、カルボン酸成分(a - a c)中、好ましくは3モル%以上、より好ましくは5モル%以上、更に好ましくは7モル%以上であり、そして、好ましくは30モル%以下、より好ましくは20モル%以下、更に好ましくは15モル%以下、より更に好ましくは10モル%以下である。

20

【0043】

3価以上の多価カルボン酸としては、例えば、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸が挙げられる。これらの中でも、トリメリット酸を含むことが好ましい。

カルボン酸成分(a - a c)が3価以上の多価カルボン酸を含有する場合、3価以上の多価カルボン酸の含有量は、カルボン酸成分(a - a c)中、好ましくは3モル%以上、より好ましくは5モル%以上、更に好ましくは10モル%以上であり、そして、好ましくは50モル%以下、より好ましくは40モル%以下、更に好ましくは30モル%以下、より更に好ましくは20モル%以下である。

30

【0044】

これらのカルボン酸成分は、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。なお、得られるポリエステルの分子量や軟化点を調整する観点から、カルボン酸成分(a - a c)には1価のカルボン酸が、適宜含有されていてもよい。

また、アルコール成分(a - a l)のヒドロキシ基(OH基)に対するカルボン酸成分(a - a c)のカルボキシ基(COOH基)の当量比〔C O O H基 / O H基〕は、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.8以上であり、そして、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.1以下、より更に好ましくは1.0以下である。

【0045】

樹脂(A)が、樹脂(AH)である場合、前記付加重合性モノマー(V)及び両反応性モノマーの好適な態様、並びにその好適な含有量は樹脂(N)について前述したものと同様であるため、説明は省略する。また、樹脂(A)の原料成分が、本発明の効果を損なわない範囲で含んでいてもよいその他の原料成分の態様も、樹脂(N)について前述したものと同様であるため、説明は省略する。

40

【0046】

非晶性複合樹脂(AH)中、ポリエステルセグメント(AH - 1)とビニル系樹脂セグメント(AH - 2)との質量比〔セグメント(AH - 1) / セグメント(AH - 2)〕は、低温定着性及び保存性の観点から、好ましくは60 / 40以上、より好ましくは70 / 30以上、更に好ましくは75 / 25以上であり、そして、好ましくは95 / 5以下、より好ましくは90 / 10以下、更に好ましくは85 / 15以下である。

50

【 0 0 4 7 】

樹脂（A）中、非晶性ポリエステル系樹脂の含有量は、低温定着性、保存安定性、及び帯電の立ち上がり性の各特性のバランスにより優れるトナーを得やすくする観点から、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、そして、好ましくは100質量%である。

【 0 0 4 8 】

樹脂（A）の軟化点は、保存安定性をより向上させる観点から、好ましくは80以上、より好ましくは90以上、更に好ましくは100以上、より更に好ましくは110以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは160以下、より好ましくは150以下、更に好ましくは140以下、より更に好ましくは130以下である。

10

樹脂（A）のガラス転移温度は、保存安定性をより向上させる観点から、好ましくは40以上、より好ましくは50以上、更に好ましくは55以上、より更に好ましくは60以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは90以下、より好ましくは80以下、更に好ましくは75以下、より更に好ましくは70以下である。

樹脂（A）の酸価は、樹脂（N）中のジアルキルアミノ基との相互作用の観点、並びに低温定着性、保存安定性、及び帯電の立ち上がり性の各特性のバランスにより優れるトナーを得やすくする観点から、好ましくは2mg KOH/g以上、より好ましくは5mg KOH/g以上、更に好ましくは10mg KOH/g以上、より更に好ましくは15mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは40mg KOH/g以下、より好ましくは30mg KOH/g以下、更に好ましくは25mg KOH/g以下である。

20

樹脂（A）の軟化点、ガラス転移温度、及び酸価は、原料成分の種類及びその比率、並びに反応温度、反応時間、冷却速度等の製造条件により適宜調整することができる。それらの値は、後述の実施例に記載の方法により求められる。なお、樹脂（A）を2種以上組み合わせる場合は、それらの混合物として得られた軟化点、ガラス転移温度、及び酸価の値がそれぞれ前記範囲内であることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

樹脂（A）が非晶性ポリエステル系樹脂の場合、非晶性ポリエステル系樹脂は、少なくとも、アルコール成分（a - a 1）とカルボン酸成分（a - a c）とを重縮合させることで得られる。アルコール成分（a - a 1）とカルボン酸成分（a - a c）との重縮合は、必要に応じて、前述の付加重合性モノマー成分（V）、両反応性モノマー、その他の原料成分、エステル化触媒、エステル化助触媒、重合禁止剤等の存在下で行ってもよい。

30

エステル化触媒、エステル化助触媒、重合禁止剤の好適な態様、並びにその好適な量は、樹脂（N）の製造方法について前述したものと同様である。

【 0 0 5 0 】

樹脂（A）が非晶性ポリエステル系樹脂の場合、成分（a - a 1）とカルボン酸成分（a - a c）との重縮合時の温度は好ましくは140以上、より好ましくは160以上、更に好ましくは180以上であり、そして、好ましくは250以下、より好ましくは240以下、更に好ましくは230以下である。

40

【 0 0 5 1 】

樹脂（A）が樹脂（AH）の場合、その好適な製造方法は、結晶性複合樹脂（NH）の製造方法において、結晶性複合樹脂（NH）、ポリエステルセグメント（NH - 1）、アルコール成分（n - a 1）、カルボン酸成分（n - a c）、ビニル系樹脂セグメント（NH - 2）を、それぞれ、非晶性複合樹脂（AH）、ポリエステルセグメント（AH - 1）、アルコール成分（a - a 1）、カルボン酸成分（a - a c）、ビニル系樹脂セグメント（AH - 2）と置き換えたものと同様であるため、その説明は省略する。

【 0 0 5 2 】

前記結着樹脂は、低温定着性、保存安定性、及び帯電の立ち上がり性が良好となる各特性のバランスにより優れるトナーを得る観点から、好ましくは前記結晶性樹脂（N）を含

50

む結晶性樹脂（C）と、非晶性樹脂（A）とを含有する。

非晶性樹脂（A）と結晶性樹脂（C）との質量比〔（A）／（C）〕は、保存安定性及び帯電の立ち上がり性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは65／35以上、より好ましくは75／25以上、更に好ましくは85／15以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは95／5以下、より好ましくは94／6以下、更に好ましくは92／8以下である。前記質量比〔（A）／（C）〕が、前記範囲を満たすことで、低温定着性、保存安定性、及び帯電の立ち上がり性の各特性のバランスにより優れるトナーとなる。

なお、樹脂（C）中、樹脂（N）の含有量が100質量%である場合、前記質量比〔（A）／（C）〕は、樹脂（A）と樹脂（N）との質量比〔（A）／（N）〕と同義である。

10

【0053】

樹脂（A）と樹脂（C）との合計含有量は、結着樹脂100質量%中、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、そして、100質量%以下である。そして、樹脂（A）と樹脂（C）との合計含有量は、結着樹脂100質量%中、より更に好ましくは100質量%である。

【0054】

[トナー用結着樹脂の製造方法]

本発明のトナー用結着樹脂の製造方法は、

工程1：ジアルキルアミノ基を有する化合物を含む原料成分（P）を反応させて結晶性樹脂（N）を得る工程、及び

20

工程2：前記結晶性樹脂（N）と非晶性樹脂（A）とを混合する工程、を含む。

なお、前記製造方法に用いる結晶性樹脂（N）、ジアルキルアミノ基を有する化合物を含む原料成分（P）、結晶性樹脂（C）、及び非晶性樹脂（A）、並びにそれらの好適な態様は、トナー用結着樹脂について前述したものと同様であるため、説明は省略する。

【0055】

[静電荷像現像用トナー]

本発明の静電荷像現像用トナーは、前述した本発明のトナー用結着樹脂を含有する。

【0056】

30

(着色剤)

本発明の静電荷像現像用トナーは、着色剤を含有してもよく、着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等のいずれも使用することができる。

染料としては、アジン系染料、アントラキノン系染料、ペリノン系染料、ローダミン染料等が挙げられる。

顔料としては、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよく、無機顔料としては、カーボンブラック、金属酸化物等が挙げられ、有機顔料としては、アゾ顔料、ジアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アントラキノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。これらの着色剤は単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

着色剤の量は、トナーの画像濃度を向上させる観点から、結着樹脂全量100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上であり、そして、好ましくは40質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。

【0057】

(離型剤)

前記トナーは、離型剤を含有してもよく、離型剤としては、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンポリエチレン共重合体ワックス；マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックス、サゾールワックス等の炭化水素系ワックス又はそれらの酸化物；カルナウバワックス、モンタンワック

50

ス又はそれらの脱酸ワックス、脂肪酸エステルワックス等のエステル系ワックス；脂肪酸アミド類、脂肪酸類、高級アルコール類、脂肪酸金属塩等が挙げられ、これらの離型剤は単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

離型剤の量は、結着樹脂全量100質量部に対して、トナーの低温定着性と耐オフセット性の観点から、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上、更に好ましくは1.5質量部以上であり、そして、好ましくは10質量部以下、より好ましくは8質量部以下、更に好ましくは7質量部以下である。

【0058】

(荷電制御剤)

前記トナーは、荷電制御剤を含有してもよく、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い。

正帯電性荷電制御剤としては、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級アンモニウム塩化合物；ポリアミン樹脂；イミダゾール誘導体；スチレン-アクリル系樹脂；等が挙げられる。

負帯電性荷電制御剤としては、含金属アゾ染料；ベンジル酸化合物の金属化合物；サリチル酸化合物の金属化合物；銅フタロシアニン染料；4級アンモニウム塩；有機金属化合物；等が挙げられる。これらの荷電制御剤は単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

荷電制御剤の量は、帯電性の観点から、結着樹脂全量100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上、更に好ましくは0.5質量部以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは10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、より更に好ましくは2質量部以下である。

【0059】

(その他添加剤)

前記トナーは、その他添加剤として、更に、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、クリーニング性向上剤等の添加剤を適宜含有してもよい。

ここで、本明細書中、後述する外添剤を添加する前のトナーを「トナー粒子」とも称する。前述した着色剤、離型剤、荷電制御剤、及びその他添加剤は、外添剤を混合する前に添加されることが好ましく、トナー粒子は、外添剤以外の成分を含有する混合物を粉碎・分級して得られる粉体であることが好ましい。

【0060】

(外添剤)

前記トナー粒子は、トナーとしてそのまま用いることもできるが、トナーの流動性を向上させるために、更に外添剤を用いて、前記トナー粒子の表面処理を行うことが好ましい。該外添剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化スズ、酸化亜鉛等の無機微粒子や、メラミン系樹脂微粒子、ポリテトラフルオロエチレン樹脂微粒子等の樹脂粒子等の有機微粒子が挙げられる。前記トナーは、これらの外添剤を単独で又は2種以上を含有していてもよい。これらの外添剤の中では、シリカが好ましく、疎水化処理された疎水性シリカであることがより好ましい。

シリカ粒子の表面を疎水化するための疎水化処理剤としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、ジメチルジクロロシラン(DMDS)、シリコンオイル、オクチルトリエトキシシラン(OTES)、メチルトリエトキシシランが挙げられる。これらの中でもヘキサメチルジシラザンが好ましい。

外添剤を用いて、トナー粒子の表面処理を行う場合、該外添剤の含有量は、トナーの帯電性や流動性の観点から、トナー粒子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0.3質量部以上、更に好ましくは0.5質量部以上であり、そして、好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量部以下、更に好ましくは2質量部以下である。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 1 】

前記トナー粒子の体積中位粒径 (D_{50}) は、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下である。

また、前記トナー粒子を前記外添剤で処理している場合にも、外添剤で処理したトナーの体積中位粒径 (D_{50}) の好適範囲は、前記外添剤で処理する前のトナー粒子の体積中位粒径 (D_{50}) と同様である。

【 0 0 6 2 】

[静電荷像現像用トナーの製造方法]

前記静電荷像現像用トナーは、粉碎トナーであっても、乳化凝集トナーであってもよく、溶融混練粉碎法、乳化転送法、重合法、凝集融着法等、従来公知のいずれの方法により得られた静電荷像現像用トナーであってもよい。これらの中では、トナーの生産性を向上させる観点、並びに得られるトナーの低温定着性、保存安定性及び帯電性の立ち上がり性をより向上させる観点から、溶融混練粉碎法が好ましい。

前記のいずれの方法でトナーを製造する場合においても、結着樹脂及びその原料、並びに着色剤、離型剤、荷電制御剤等の各添加剤は、本発明のトナー用結着樹脂及び静電荷像現像用トナーについて前述したものと同様のものが挙げられ、それらの好適な態様及び量も同様である。

前記のいずれの方法でトナーを製造する場合においても、結着樹脂の量は、得られるトナーが含有する原料の合計量 (固形分換算) 100 質量% 中、好ましくは 50 質量% 以上、より好ましくは 70 質量% 以上、更に好ましくは 80 質量% 以上、より更に好ましくは 85 質量% 以上、より更に好ましくは 90 質量% 以上であり、そして、 100 質量% 以下、好ましくは 99 質量% 以下である。

【 0 0 6 3 】

前記溶融混練粉碎法としては、例えば、下記工程 1 - 1 及び 1 - 2 を含むことが好ましい。

工程 1 - 1 : 本発明の結着樹脂を含むトナー用原料混合物を溶融混練する工程

工程 1 - 2 : 工程 1 - 1 で得られた溶融混練物を粉碎し、分級する工程

< 工程 1 - 1 >

工程 1 - 1 では、本発明の結着樹脂を含むトナー用原料混合物を溶融混練する。工程 1 - 1 では、本発明の結着樹脂に、更に、着色剤、離型剤、荷電制御剤等の添加剤を含むトナー用原料混合物を溶融混練することが好ましい。

溶融混練は、密閉式ニーダー、一軸若しくは二軸の押出機、連続式オープンロール型混練機等の混練機を用いて行うことができるが、着色剤等の結着樹脂中での分散性を向上させる観点から、二軸押出機又は連続式オープンロール型混練機で行うのが好ましく、二軸押出機で行うのがより好ましい。

なお、前記混練機に供給する結着樹脂を含むトナー用原料混合物は、予めヘンシェルミキサー等を用いて均一に混合しておくのが好ましい。

工程 1 - 1 で得られた溶融混練物を、粉碎が可能な程度に冷却した後、続く工程 1 - 2 に供する。

【 0 0 6 4 】

< 工程 1 - 2 >

工程 1 - 2 では、工程 1 - 1 で得られた溶融混練物を粉碎し、分級する。

粉碎工程は、多段階に分けて行ってもよい。例えば、溶融混練物を硬化させて得られた樹脂混練物を、 $1 \sim 5 \text{mm}$ に粗粉碎した後、更に所望の粒径に微粉碎してもよい。

粉碎工程に用いられる粉碎機は特に限定されないが、例えば、粗粉碎に好適に用いられる粉碎機としては、ハンマーミル、アトマイザー、ロートブックス等が挙げられる。また、微粉碎に好適に用いられる粉碎機としては、流動層式ジェットミル、衝突板式ジェットミル等のジェットミル；回転型機械式ミル；等が挙げられる。粉碎効率の観点から、ジェットミルが好ましい。

10

20

30

40

50

粉碎物は、更に分級し、所望の粒径に調整することが好ましい。

分級工程に用いられる分級機としては、例えば、ロータ式分級機、気流式分級機、慣性式分級機、篩式分級機等が挙げられる。分級工程の際、粉碎が不十分で除去された粉碎物は再度粉碎工程に供してもよく、必要に応じて粉碎工程と分級工程を繰り返してもよい。

【0065】

<外添剤による表面処理>

トナーの流動性を向上させるため、工程1-1及び工程1-2を経て得られたトナー粒子を更に外添剤を用いて処理してもよい。

該処理方法は特に限定されないが、トナー粒子と外添剤とを、回転羽根等の攪拌具を備えた混合機を用いて処理することが好ましく、好ましくはヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の高速混合機、より好ましくはヘンシェルミキサーを用いて混合する方法が挙げられる。

該トナー粒子及び該外添剤は、本発明の静電荷像現像用トナーについて前述したものと同様のものが挙げられ、トナー粒子及び外添剤の好適な態様及び添加量も同様である。

【0066】

本発明の静電荷像現像用トナーは、一成分現像用トナーとして、又はキャリアと混合して用いられる二成分現像剤として、それぞれ一成分現像方式又は二成分現像方式の画像形成装置に用いることができる。

【実施例】

【0067】

原料等の各性状等については、次の方法により、測定、評価した。

【0068】

[樹脂の軟化点]

フローテスター「CFT-500D」(株式会社島津製作所製)を用い、1g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1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mm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。

【0069】

[樹脂のガラス転移温度]

示差走査熱量計「DSC210」(セイコーインスツル株式会社製)を用いて、試料0.01~0.02gをアルミパンに計量し、200 まで昇温し、その温度から降温速度10 /分で0 まで冷却した。次に試料を昇温速度10 /分で昇温し、吸熱の最大ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移温度とした。なお、当該ピークが観測されずに段差が観測される時は該段差部分の曲線の最大傾斜を示す接線と該段差の低温側のベースラインの延長線との交点の温度をガラス転移温度とした。

【0070】

[樹脂の融点、及び結晶性指数]

示差走査熱量計「Q100」(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製)を用いて、試料0.01~0.02gをアルミパンに計量し、室温(20)から降温速度10 /minで0 まで冷却した。次いで試料をそのまま1分間静止させ、その後、昇温速度10 /minで180 まで昇温し熱量を測定した。観測される吸熱ピークのうち、ピーク面積が最大のピークの温度を吸熱の最大ピーク温度(1)とした。

結晶性ポリエステルにおいては、吸熱の最大ピーク温度(1)を結晶性ポリエステルの融点とした。

また、(軟化点()) / (吸熱の最大ピーク温度(1)())により、結晶性指数を求めた。

【0071】

[樹脂の酸価]

樹脂の酸価は、JIS K 0070-1992に記載の方法に基づき測定した。ただ

し、測定溶媒については、樹脂が非晶性である場合は、前記 J I S 規格で規定のエタノールとエーテルの混合溶媒を、アセトンとトルエンの混合溶媒（アセトン：トルエン = 1：1（容量比））に変更して測定した。また、樹脂が結晶性である場合は、前記混合溶媒を、クロロホルムに変更して測定した。

【 0 0 7 2 】

[離型剤の融点]

示差走査熱量計「Q 1 0 0」（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製）を用いて、試料 0 . 0 2 g をアルミパンに計量し、2 0 0 まで昇温した後、2 0 0 から降温速度 1 0 / 分で 0 まで冷却した。次いで、試料を昇温速度 1 0 / 分で昇温し、熱量を測定し、吸熱の最大ピーク温度を融点とした。

10

【 0 0 7 3 】

[トナー粒子の体積中位粒径 (D₅₀)]

トナー粒子の体積中位粒径 (D₅₀) は、次のとおり測定した。

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

- ・アパチャー径：5 0 μ m

- ・解析ソフト：「コールターマルチサイザー（登録商標）I I I バージョン 3 . 5 1」（ベックマン・コールター株式会社製）

20

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

- ・分散液：「エマルゲン（登録商標）1 0 9 P」（ポリオキシエチレンラウリルエーテル、花王株式会社製、H L B (H y d r o p h i l e - L i p o p h i l e B a l a n c e

- ・分散条件：前記分散液 5 m L に測定試料 1 0 m g 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 2 5 m L を添加し、更に、超音波分散機にて 1 分間分散させて、試料分散液を調製した。

- ・測定条件：ピーカー内で、前記試料分散液を、前記電解液 1 0 0 m L に加えることにより、3 万個の粒子の粒径を 2 0 秒間で測定できる濃度に調整した後、3 万個の粒子を測定し、得られた粒度分布から体積中位粒径 (D₅₀) を求めた。

【 0 0 7 4 】

[樹脂の製造]

30

製造例 A 1、A 2 及び A 4（非晶性ポリエステル A - 1、A - 2 及び A - 4 の製造）

表 1 に示す非晶性ポリエステルの原料成分のうち、無水トリメリット酸及びフマル酸以外のカルボン酸成分、アルコール成分、並びに、エステル化触媒及び助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサーを備えた脱水管及び窒素導入管を装備した 1 0 リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、1 8 0 まで昇温した後、2 1 0 まで 5 時間かけて昇温を行った。その後、無水トリメリット酸及び必要に応じてフマル酸（フマル酸は製造例 A 2 及び A 4 で使用。）を投入し、2 2 0 まで昇温し、8 . 0 k P a の減圧下にて、下記表 1 に示す軟化点に達するまで反応を行い、非晶性樹脂（A）として各非晶性ポリエステル（樹脂 A - 1、A - 2 及び A - 4）を得た。

40

【 0 0 7 5 】

製造例 A 3（非晶性複合樹脂 A - 3 の製造）

表 1 に示すポリエステル系樹脂セグメントの原料成分のうち、無水トリメリット酸以外の原料成分を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した 1 0 リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、1 6 0 まで昇温した。そこに、ビニル系樹脂セグメントの原料モノマー（V）、両反応性モノマーとしてのアクリル酸及びラジカル重合開始剤としてのジ - t e r t - ブチルパーオキサイドを混合したものを滴下し、重合を行った後、エステル化触媒を添加し、2 2 0 まで 7 時間かけて昇温を行い、2 2 0 にて 4 時間反応させた。その後、無水トリメリット酸を投入し、2 2 0、8 . 0 k P a の減圧下にて表 1 に示す軟化点に達するまで反応

50

を行い、非晶性樹脂（A）として非晶性複合樹脂（樹脂A—3）を得た。

【0076】

【表1】

表1

非晶性樹脂(A)		製造例A1		製造例A2		製造例A3		製造例A4		
		A-1		A-2		A-3		A-4		
		[g]	[モル部] (*4)	[g]	[モル部] (*4)	[g]	[モル部] (*4)	[g]	[モル部] (*4)	
非晶性ポリエステル の原料成分(*1)	アルコール 成分 (a-a1)	BPA-PO(*2)	7071	100	5720	80	5718	100	-	-
		BPA-EO(*3)	-	-	1328	20	-	-	-	-
		1,2-ブタンジオール	-	-	-	-	-	-	2302	70
		1,4-ブタンジオール	-	-	-	-	-	-	1168	30
	カルボン酸 成分 (a-ac)	テレフタル酸	2346	70	2204	65	1898	70	4669	65
		フタル酸	-	-	71	3	-	-	151	3
		アルケニル無水コハク酸	-	-	363	7	-	-	879	8
	無水トリメリット酸	582	15	314	8	314	10	831	10	
両反応性モノマー	アクリル酸	-	-	-	-	71	6	-	-	
ビニル系樹脂セグメント の原料モノマー(V)		[g]	質量%	[g]	質量%	[g]	質量% (*5)	[g]	質量%	
	スチレン	-	-	-	-	1469	84	-	-	
	アクリル酸2-エチルヘキシル	-	-	-	-	280	16	-	-	
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)	50	0.5 (*6)	50	0.5 (*6)	50	0.5 (*6)	50	0.5 (*6)	
エステル化助触媒	没食子酸	5	0.05 (*6)	5	0.05 (*6)	5	0.05 (*6)	5	0.05 (*6)	
ラジカル重合開始剤	ジ-tert-ブチルパーオキシド	-	-	-	-	140	8 (*7)	-	-	
樹脂物性	軟化点 [°C]	120.8		122.7		119.8		121.0		
	ガラス転移温度 [°C]	65.5		61.9		65.6		67.0		
	結晶性指数 [-]	1.8		2.0		1.8		1.8		
	酸価 [mgKOH/g]	18.6		20.0		21.3		19.9		

*1: 樹脂A-3については、ポリエステル樹脂セグメント(AH-1)の原料成分を意味する。

*2: 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンポリオキシプロピレン(2.2)付加物。

*3: 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)付加物。

*4: アルコール成分の全量を100モル部とした時の、各アルコール、各カルボン酸、及び両反応性モノマーのモル部を意味する。

*5: 原料モノマー(V)の全量を100質量%とした時の、原料モノマー(V)を構成する各モノマー含有量(質量%)を意味する。

*6: 各原料成分の量及びラジカル重合開始剤を用いる場合はその量の合計を100質量部とした時の質量部を意味する。

*7: 原料モノマー(V)の全量を100質量部としたときの、ラジカル重合開始剤の質量部を意味する。

【0077】

製造例C1~C4及びC6~C8(結晶性ポリエステルC-1~C-4及びC-6~C-8の製造)

表2に示すアルコール成分、カルボン酸成分、ジアルキルアミノ基を有する化合物及びエステル化触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサーを備えた脱水管及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、140℃まで昇温した後、200℃まで8時間かけて昇温を行った。その後、8.0kPaの減圧下にて表2に示す軟化点に達するまで反応を行い、結晶性樹脂(N)を100質量%含む結晶性樹脂(C)として各結晶性ポリエステル(樹脂C-1~C-4及びC-6~C-8)を得た。

【0078】

製造例C5(結晶性複合樹脂C-5の製造)

表2に示すポリエステル系樹脂セグメントの原料成分及びジアルキルアミノ基を有する化合物を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した

10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、160まで昇温した。そこに、ビニル系樹脂セグメントの原料モノマー(V)、両反応性モノマーとしてのアクリル酸及びラジカル重合開始剤としてのジ-tert-ブチルパーオキシドを混合したものを滴下し、重合を行った後、エステル化触媒を添加し、220まで7時間かけて昇温を行い、220にて4時間反応させた。その後、220、8.0kPaの減圧下にて表2に示す軟化点に達するまで反応を行い、結晶性樹脂(N)を100質量%含む結晶性樹脂(C)として結晶性複合樹脂(樹脂C-5)を得た。

【0079】

製造例C9(結晶性複合樹脂C-9の製造)

表2に示すアルコール成分、カルボン酸成分及びエステル化触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサーを備えた脱水管及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、140まで昇温した後、200まで8時間かけて昇温を行った。その後、8.0kPaの減圧下にて表2に示す軟化点に達するまで反応を行い、結晶性樹脂(N)を含まない結晶性樹脂として結晶性ポリエステル(樹脂C-9)を得た。

【0080】

【表 2】

表2

結晶性ポリエステル原料成分 (*8)	結晶性樹脂 (C)									
	製造例C1	製造例C2	製造例C3	製造例C4	製造例C5	製造例C6	製造例C7	製造例C8	製造例C9	
ジ'アルキルアミン基を有する化合物	質量% (*10)	質量% (*10)	質量% (*10)	質量% (*10)	質量% (*10)	質量% (*10)	質量% (*10)	質量% (*10)	質量% (*10)	
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	
ジ'メチルアミン/エタノール	100	100	100	100	100	100	30	1000	-	
ジ'エチルアミン/エタノール	-	-	[モル部] (*4)	[モル部] (*4)	[モル部] (*4)	[モル部] (*4)	[モル部] (*4)	[モル部] (*4)	[モル部] (*4)	
アルコール成分 (n-al)	4676	4628	100	5043	100	4676	4676	4676	4676	
カルボン酸成分 (n-ac)	5324	5372	100	4957	100	5324	5324	5324	5324	
アクリル酸	-	-	-	-	54	-	-	-	-	
ビニル系樹脂成分の原料モノマー(V)	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	
スチレン	-	-	-	-	1461	-	-	-	-	
アクリル酸2-エチルキシル	-	-	-	-	278	-	-	-	-	
エステル化触媒	50	50	0.5 (*9)	50	50	50	50	50	50	
ラジ'カル重合開始剤	-	-	-	-	104	-	-	-	-	
樹脂物性	93.4	88.9	110.3	86.2	94.5	94.1	93.2	90.6	93.0	
軟化点 [°C]	84.1	78.6	111.2	83.9	83.1	83.5	85.1	73.9	83.8	
融点 [°C]	1.1	1.2	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.2	1.1	
結晶性指数 [-]	14.0	12.1	7.2	9.5	10.0	13.2	13.3	11.1	12.5	
酸価 [mgKOH/g]										

*4: アルコール成分の全量を100モル部としたときの、各アルコール、各カルボン酸、及び両反応性モノマーのモル部を意味する。

*5: 原料モノマー (V) の全量を100質量%とした時の、原料モノマー (V) を構成する各モノマー含有量 (質量%) を意味する。

*7: 原料モノマー (V) の全量を100質量部としたときの、ラジ'カル重合開始剤の質量部を意味する。

*8: 樹脂C-5については、ポリ'エステル系樹脂成分の原料成分(OH-1)を意味する。

*9: 各原料成分の量及びラジ'カル重合開始剤を用いる場合はその量の合計を100質量部とした時の質量部を意味する。

*10: 各原料成分の量及びラジ'カル重合開始剤を用いる場合はその量の合計を100質量%とした時の、各ジ'アルキルアミン基を有する化合物の含有量 (質量%) を意味する。

[トナーの製造]

実施例 1 (トナー 1 の製造)

非晶性ポリエステル A - 1 90 質量部、結晶性ポリエステル C - 1 10 質量部、着色剤「 Pigment blue 15 : 3 」(大日精化工業株式会社製) 4 質量部、負帯電性荷電制御剤「ボントロン(登録商標) E - 81 」(オリエント化学工業株式会社製) 0 . 85 質量部、及び離型剤「三井ハイワックス NP056 」(ポリプロピレンワックス、三井化学株式会社製、融点 124) 2 質量部をヘンシェルミキサーで 10 分間混合して、トナー用結着樹脂を含有する原料混合物を得た。得られた混合物を、同方向回転二軸押出機を用い、スクリュウ回転速度 200 r / min、バレル設定温度 100 で溶解混練し、溶解混練物を得た。得られた溶解混練物を冷却、粗粉碎した後、ジェットミルにて粉碎し、分級して、体積中位粒径 (D_{50}) が 8 μ m のトナー粒子を得た。

10

得られたトナー粒子 100 質量部に、疎水性シリカ「NAX - 50 」(日本アエロジル株式会社製、疎水化処理剤：ヘキサメチルジシラザン、体積平均粒子径：30 nm) 1 . 0 質量部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合することにより、トナー 1 を得た。

得られたトナー 1 を、後述する方法により評価した。

【 0082 】

実施例 2 ~ 13 (トナー 2 ~ 13 の製造)

非晶性樹脂 (A) 及び結晶性樹脂 (C) の種類又はそれらの添加量を、それぞれ、表 3 に示す通りに変更したこと以外は、実施例 1 と同様にしてトナー 2 ~ 13 を得た。

得られた各トナーを、それぞれ、後述する方法により評価した。

20

【 0083 】

比較例 1 (トナー 14 の製造)

実施例 1 において、結晶性ポリエステル C - 1 を、結晶性樹脂 (N) を含まない結晶性樹脂である結晶性ポリエステル C - 9 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にしてトナー 14 を得た。

得られたトナー 14 を、後述する方法により評価した。

【 0084 】

[トナーの評価]

< 低温定着性 >

複写機「AR - 505 」(シャープ株式会社製) の定着機を装置外での定着が可能ないように改良した装置にトナーを実装し、シャープ株式会社製の紙「Copy Bond SF - 70NA (75 g / m²) 」上に、未定着の状態での印刷物を得た (印字面積：3 cm × 4 cm、付着量：0 . 45 mg / cm²) 。その後、総定着圧が 40 kgf になるように調整した定着機 (定着速度 390 mm / 秒) を用い、定着ローラーの温度を 100 から 200 へと 5 ずつ順次上昇させながら、各温度で前記未定着状態の印刷物の定着試験を行った。定着した印刷物の画像にセロハン粘着テープ「ユニセフセロハン」(三菱鉛筆株式会社製、幅：18 mm、JIS Z1522) を貼り付け、30 に設定した定着ローラーに通過させた後、前記セロハン粘着テープを剥がした。前記セロハン粘着テープを貼る前の画像部分の反射画像濃度と、セロハン粘着テープを剥がした後の画像部分の反射画像濃度とを反射濃度計「RD - 915 」(グレタグマクベス社製) を用いて測定し、両者の比率 ((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) が最初に 90 % を越える定着ローラーの温度を最低定着温度とした。最低定着温度が低いほど、トナーの低温定着性が良好である。

30

40

【 0085 】

< 保存安定性 >

トナー 4 g を、温度 50 、相対湿度 60 % の環境下で 72 時間放置した。放置後、トナー凝集の発生程度を目視にて観察し、以下の評価基準にしたがって、トナーの保存安定性を評価した。

< 評価基準 >

A : 72 時間後も凝集は全く認められない。

50

- B : 4 8 時間後に凝集は認められないが 7 2 時間後ではわずかに凝集が認められる。
- C : 2 4 時間後に凝集は認められないが 4 8 時間後ではわずかに凝集が認められる。
- D : 2 4 時間以内に既に凝集が認められる。

【 0 0 8 6 】

< 帯電の立ち上がり性 >

温度 2 5 、 相対湿度 5 0 % で トナー 0 . 6 g と シリコンフェライトキャリア (関東電化工業株式会社製、平均粒子径 : 9 0 μ m) 1 9 . 4 g とを内容積 5 0 ミリリットルのポリエチレン製の容器に入れ、ボールミルを用いて 2 5 0 r / m i n で混合し、帯電量を Q / M メーター (E P P I N G 社製) を用いて測定した。

所定の混合時間後、Q / M メーター付属のセルに規定量の現像剤を投入し、目開き 3 2 μ m のふるい (ステンレス製、綾織、線径 : 0 . 0 0 3 5 m m) を通してトナーのみを 9 0 秒間吸引した。そのとき発生するキャリア上の電圧変化をモニターし、〔 9 0 秒後の総電気量 (μ C) / 吸引されたトナー量 (g) 〕 の値を帯電量 (μ C / g) とした。混合時間 6 0 秒後における帯電量と混合時間 6 0 0 秒後における帯電量の比率 (混合時間 6 0 秒後における帯電量 / 混合時間 6 0 0 秒後の帯電量) を計算し、帯電の立ち上がり性を評価した。結果を表 3 に示す。比率が 1 に近いほど、帯電の立ち上がり性に優れていることを示す。

10

【 0 0 8 7 】

【 表 3 】

表3

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	
トナーNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
非晶性樹脂(A)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	
結晶性樹脂(C)	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-1	C-1	C-9	
(A)/(C) [質量比]	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	94/6	70/30	90/10	
結晶性樹脂(N)中の ジアルキルアミノ基を 有する化合物 [質量%] (*11)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.3	9.1	1.0	1.0	0	
ジアルキルアミノ基を 有する化合物 (*12)	DMAE	DMAE	DMAE	DMAE	DMAE	DMAE	DMAE	DMAE	DMAE	DEAE	DMAE	DMAE	DMAE	-	
評価 結果	最低定着温度 [°C]	125	125	130	135	125	125	125	130	130	140	140	140	125	150
	保存安定性	A	A	B	B	B	B	C	B	A	A	B	A	C	A
	帯電の 立ち上がり性	0.98	0.94	0.98	0.87	0.97	0.96	0.96	0.98	0.97	0.88	0.85	0.97	0.83	0.56

*11 : 結晶性樹脂(N)を構成する各原料成分及び反応開始剤を用いる場合はその量の合計を100質量%としたときの、
ジアルキルアミノ基を有する化合物の配合量 (質量%) を意味する。

*12 : DMAE = ジメチルアミンエタノール、 DEAE = ジエチルアミンエタノール

【 0 0 8 8 】

表 3 に示すとおり、ジアルキルアミノ基を有する化合物を含む原料成分 (P) の反応物である結晶性樹脂 (N) を含有するトナー用結着樹脂を含有する静電荷像現像用トナー 1 ~ 1 3 (実施例 1 ~ 1 3) は、低温定着性、保存安定性及び帯電の立ち上がり性のバランスに優れていることがわかる。

40

それに対して、表 3 に示すとおり、結晶性樹脂 (N) を含有しないトナー用結着樹脂を含有する静電荷像現像用トナー 1 4 (比較例 1) は、低温定着性及び帯電の立ち上がり性が、実施例のトナー 1 ~ 1 3 と比べて著しく劣ることがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 泰輝

和歌山県和歌山市湊1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

Fターム(参考) 2H500 AA01 CA06 CA12 EA39B EA41B EA42B EA44B

4J029 AA03 AC02 AD02 AD05 AD07 AD08 AE18 BA01 BA02 BA03

BA04 BA05 BB13A BF25 CA02 CA04 CA06 FA17 GA13 GA14

GA15 GA17 GA42 HA01 HB01 JB042 JB182 KE05