

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6822639号
(P6822639)

(45) 発行日 令和3年1月27日(2021.1.27)

(24) 登録日 令和3年1月12日(2021.1.12)

(51) Int. Cl. F 1
G03G 9/087 (2006.01) G03G 9/087 331
G03G 9/08 (2006.01) G03G 9/08 381

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-72592 (P2017-72592)	(73) 特許権者	000000918 花王株式会社
(22) 出願日	平成29年3月31日 (2017. 3. 31)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 〇号
(65) 公開番号	特開2018-173579 (P2018-173579A)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(43) 公開日	平成30年11月8日 (2018. 11. 8)	(74) 代理人	100089185 弁理士 片岡 誠
審査請求日	令和1年12月5日 (2019. 12. 5)	(74) 代理人	100118131 弁理士 佐々木 涉
		(74) 代理人	100149250 弁理士 山下 耕一郎
		(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー用結着樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非晶質樹脂及び結晶性樹脂を含有するトナー用結着樹脂組成物であって、
 前記非晶質樹脂が、1, 4 - ブタンジオールを20モル%以上70モル%以下、及び1, 2 - プロパンジオールを含むアルコール成分と、カルボン酸成分との重縮合物であるポリエステル系樹脂Aを含み、

前記結晶性樹脂が、1, 4 - ブタンジオールを80モル%以上100モル%以下含むアルコール成分と、炭素数10以上14以下の , - 脂肪族ジカルボン酸を85モル%以上100モル%以下含むカルボン酸成分との重縮合物であるポリエステル系樹脂Cを含み、

前記非晶質樹脂と前記結晶性樹脂との質量比(非晶質樹脂/結晶性樹脂)が65/35以上95/5以下である、トナー用結着樹脂組成物。

【請求項2】

前記ポリエステル系樹脂Aのアルコール成分が、前記1, 2 - プロパンジオール(a)と前記1, 4 - ブタンジオール(b)とのモル比((a)/(b))が30/70以上80/20以下である、請求項1に記載のトナー用結着樹脂組成物。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の結着樹脂組成物を含有する、静電荷像現像用トナー。

【請求項4】

請求項1又は2に記載の結着樹脂組成物を含有する混合物を80 以上160 以下の

範囲内の温度で熔融混練する工程を含む、静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法において形成される潜像の現像に用いられるトナー用結着樹脂組成物、当該結着樹脂組成物を含有する静電荷像現像用トナー、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境調和や省エネルギーの観点から、ビスフェノールA系モノマーの代替品を用いたポリエステル系樹脂の開発や、低温定着性に優れた結晶性ポリエステル系樹脂を併用したトナーの開発が行われている。

【0003】

特許文献1には、結着樹脂及びワックスを含有する混合物を熔融混練する工程を含む、静電荷像現像用トナーの製造方法であって、前記結着樹脂が、非晶質樹脂と結晶性樹脂を含有してなり、前記非晶質樹脂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又は4の脂肪族ジオール(a)と炭素数が2、4、6又は8の、直鎖アルカンジオールのいずれか1種以上からなる脂肪族ジオール(b)を含むアルコール成分と、カルボン酸成分とを縮重合させて得られる非晶質ポリエステル(A)を含有し、前記非晶質樹脂と前記結晶性樹脂の質量比(非晶質樹脂/結晶性樹脂)が55/45~95/5である、静電荷像現像用トナーの製造方法が記載されている。これにより、グロス及び耐高温オフセット性に優れた静電荷像現像用トナーが得られると記載されている。

【0004】

特許文献2では、非結晶性樹脂及び着色剤を含有するコア層と、該コア層を被覆するシェル層を有するコアシェル構造の静電荷像現像用トナーであって、シェル層が結晶性ポリエステル樹脂及び非結晶性樹脂を含有する複合樹脂粒子から造られたことを特徴とする静電荷像現像用トナーが記載されている。これにより、優れた低温定着性を有し、更に良好な耐熱保管性とトナー破砕性を兼ね備えた静電荷像現像用トナー及び現像剤、画像形成方法を提供できると記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2014-85587号公報

【特許文献2】特開2011-149986号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に記載のトナーによれば、高温条件下で保存することで、低温定着性が経時的に低下するという点で改善の余地があった。また、特許文献2に記載のトナーによれば、低温定着性において改善の余地があり、更には、上述の低温定着性の経時的低下においても改善の余地があった。

本発明は、低温定着性、低温定着性の経時安定性、及び保存安定性に優れるトナーが得られる結着樹脂組成物、当該結着樹脂組成物を含有する静電荷像現像用トナー、及びその製造方法に関する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、非晶質樹脂として、下記のポリエステル系樹脂Aを含み、結晶性樹脂として、下記のポリエステル系樹脂Cを含み、非晶質樹脂と結晶性樹脂とが所定の質量比の範囲内にあることで、上記課題を解決しうることを見出した。

すなわち、本発明は、以下の〔1〕~〔3〕に関する。

10

20

30

40

50

〔 1 〕非晶質樹脂及び結晶性樹脂を含有するトナー用結着樹脂組成物であって、
前記非晶質樹脂が、1, 4 - ブタンジオールを20モル%以上70モル%以下、及び1, 2 - プロパンジオールを含むアルコール成分と、カルボン酸成分との重縮合物であるポリエステル系樹脂Aを含み、

前記結晶性樹脂が、1, 4 - ブタンジオールを80モル%以上100モル%以下含むアルコール成分と、炭素数10以上14以下の、
- 脂肪族ジカルボン酸を85モル%以上100モル%以下含むカルボン酸成分との重縮合物であるポリエステル系樹脂Cを含み、

前記非晶質樹脂と前記結晶性樹脂との質量比（非晶質樹脂 / 結晶性樹脂）が65 / 35以上95 / 5以下である、トナー用結着樹脂組成物。

10

〔 2 〕〔 1 〕に記載の結着樹脂組成物を含有する、静電荷像現像用トナー。

〔 3 〕〔 1 〕に記載の結着樹脂組成物を含有する混合物を80 以上160 以下の範囲内の温度で熔融混練する工程を含む、静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 〕

本発明によれば、低温定着性、低温定着性の経時安定性、及び保存安定性に優れるトナーが得られる結着樹脂組成物、当該結着樹脂組成物を含有する静電荷像現像用トナー、及びその製造方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 9 〕

20

[トナー用結着樹脂組成物]

本発明のトナー用結着樹脂組成物（以下、単に「結着樹脂組成物」ともいう）は、非晶質樹脂及び結晶性樹脂を含有する。

非晶質樹脂は、1, 4 - ブタンジオールを20モル%以上70モル%以下、及び1, 2 - プロパンジオールを含むアルコール成分と、カルボン酸成分との重縮合物であるポリエステル系樹脂A（以下、単に「ポリエステル系樹脂A」ともいう）を含む。

結晶性樹脂は、1, 4 - ブタンジオールを80モル%以上100モル%以下含むアルコール成分と、炭素数10以上14以下の、
- 脂肪族ジカルボン酸を85モル%以上100モル%以下含むカルボン酸成分との重縮合物であるポリエステル系樹脂C（以下、単に「ポリエステル系樹脂C」ともいう）を含む。

30

更に、非晶質樹脂と結晶性樹脂との質量比（非晶質樹脂 / 結晶性樹脂）は65 / 35以上95 / 5以下である。

以上の構成によれば、低温定着性、低温定着性の経時安定性、及び保存安定性に優れるトナーが得られる結着樹脂組成物、及び当該結着樹脂組成物を含有する静電荷像現像用トナー、及びその製造方法が提供される。

【 0 0 1 0 〕

その理由は定かではないが以下のように考えられる。

本発明の結着樹脂組成物において、非晶質樹脂は1, 4 - ブタンジオールをアルコール成分として含み、結晶性樹脂も1, 4 - ブタンジオールをアルコール成分として含む。非晶質樹脂と結晶性樹脂に共通のモノマーを用いることで、熔融混練によって部分的に親和性の高い部分が形成され、非晶質樹脂中で結晶性樹脂が微分散化された状態が形成されると考えられる。

40

結晶性樹脂は非晶質樹脂と相溶すると、低温定着性は良好になるが、保存安定性（実施例では、保存安定性については温度50、相対湿度60%、72時間といった条件で加速試験を行っている）が悪化する。一方、完全に非相溶な組み合わせでは保存安定性は良好となるが、低温定着性が悪化する。そこで本発明では、非相溶ながらも共通のモノマーを用いることで結晶性樹脂を微分散化させることができ、低温定着性と、保存安定性の両立が可能と考えられる。

また、本発明のトナーは低温定着性の経時安定性を確保可能である。一般的に非相溶な結晶性樹脂を含むトナーは、保管中に結晶性樹脂のドメインを固定化できずに、結晶化が

50

進行するにつれて結晶性樹脂ドメインのサイズが徐々に拡大しやすい。その結果、結晶性樹脂と非晶質樹脂との界面が相対的に減少し、トナー定着時に結晶性樹脂の溶融とともに周囲の非晶質樹脂を溶融しにくくなることで、低温定着性が悪化する。しかしながら本発明のトナーは共通のモノマーを含むため、結晶性樹脂と非晶質樹脂の界面の親和性が高く、結晶性樹脂のドメインサイズの経時変化が起こらないと考えられるため、低温定着性の経時安定性を確保可能なトナーが作成できたと考えられる。

【0011】

なお、本発明において、ポリエステル系樹脂とは、実質的にその特性を損なわない程度に変性されたポリエステル樹脂を含む。変性されたポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂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樹脂、ポリエステル樹脂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、及びポリエステル成分と付加重合系樹脂成分を含む2種以上の樹脂成分を有する複合樹脂が挙げられる。なお、ポリエステル樹脂とは、未変性のポリエステル樹脂を意味する。

10

【0012】

樹脂の結晶性は、軟化点と示差走査熱量計(DSC)による吸熱の最高ピーク温度との比、即ち、「軟化点/吸熱の最高ピーク温度」で定義される結晶性指数によって表される。一般に、この結晶性指数が1.4を超えると樹脂は非晶質であり、0.6未満では結晶性が低く非晶質部分が多い。本発明において、「結晶性樹脂」とは、結晶性指数が0.6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、「非晶質樹脂」とは、結晶性指数が1.4を超

20

えるか、0.6未満の樹脂をいう。

上記の「吸熱の最高ピーク温度」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、最も高温側にあるピークの温度のことを指す。

樹脂の結晶性は、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)等により調整することができる。

【0013】

<非晶質樹脂>

〔ポリエステル系樹脂A〕

非晶質樹脂は、低温定着性、低温定着性の経時安定性、及び保存安定性に優れるトナーを得る観点から、1,4-ブタンジオールを20モル%以上70モル%以下、及び1,2-プロパンジオールを含むアルコール成分と、カルボン酸成分との重縮合物であるポリエステル系樹脂Aを含む。

30

【0014】

(アルコール成分)

ポリエステル系樹脂Aのアルコール成分において、1,4-ブタンジオールの含有量は、アルコール成分中、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25モル%以上、より好ましくは30モル%以上、更に好ましくは35モル%以上であり、そして、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70モル%以下、より好ましくは65モル%以下、更に好ましくは55モル%以下、更に好ましくは50モル%以下である。

40

ポリエステル系樹脂Aのアルコール成分は、優れた低温定着性を有するトナーを得る観点から、1,2-プロパンジオールを含む。

1,2-プロパンジオールの含有量は、アルコール成分中、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25モル%以上、より好ましくは30モル%以上、更に好ましくは35モル%以上、更に好ましくは40モル%以上、更に好ましくは45モル%以上であり、そして、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80モル%以下、より好ましくは75モル%以下、更に好ましくは70モル%以下、更に好ましくは60モル%以下である。

【0015】

ポリエステル系樹脂Aのアルコール成分は、上述の1,4-ブタンジオール及び1,2

50

- プロパンジオール以外の、他の脂肪族ジオール（以下、「他の脂肪族ジオール」ともいう）、芳香族アルコール、3価以上のアルコールを含有していてもよい。

他の脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-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、2,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2,3-ペンタンジオール、2,4-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-オクタジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオールが挙げられる。

芳香族アルコールとしては、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2~3)オキサイド(平均付加モル数1~10)付加物が挙げられる。

3価以上の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が挙げられる。

3価以上のアルコールの含有量は、アルコール成分中、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1モル%以上、より好ましくは2モル%以上、更に好ましくは3モル%以上であり、そして、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20モル%以下、より好ましくは10モル%以下、更に好ましくは8モル%以下である。

【0016】

ポリエステル系樹脂Aのアルコール成分において、1,2-プロパンジオール(a)と1,4-ブタンジオール(b)とのモル比((a)/(b))は、トナーの低温定着性、低温定着性の経時安定性、及び保存安定性をより向上させる観点から、好ましくは30/70以上、より好ましくは35/65以上、更に好ましくは40/60以上、更に好ましくは45/55以上であり、そして、好ましくは95/5以下、より好ましくは80/20以下、更に好ましくは70/30以下である。

【0017】

(カルボン酸成分)

ポリエステル系樹脂Aのカルボン酸成分としては、例えば、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、3価以上の多価カルボン酸が挙げられる。

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

【0018】

芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸が挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、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、セバシン酸、アゼライン酸が挙げられる。

脂環式ジカルボン酸としては、例えば、シクロヘキサンジカルボン酸が挙げられる。

3価以上の多価カルボン酸としては、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、ピロメリット酸等が挙げられる。

【0019】

これらの中でも、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。

芳香族ジカルボン酸の含有量は、トナーの低温定着性、低温定着性の経時安定性、及び保存安定性をより向上させる観点から、カルボン酸成分中、好ましくは70モル%以上、好ましくは80モル%以上、より好ましくは85モル%以上、より好ましくは97モル%以上、より好ましくは99モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、そして

10

20

30

40

50

より好ましくは100モル%である。

【0020】

アルコール成分のヒドロキシ基(OH基)に対するカルボン酸成分のカルボキシ基(COOH基)のモル当量比(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。

【0021】

非晶質樹脂におけるポリエステル系樹脂Aの含有量は、トナーの低温定着性、低温定着性の経時安定性、及び保存安定性をより向上させる観点から、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

【0022】

〔ポリエステル系樹脂Aの製造方法〕

非晶質樹脂は、アルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合させることで得られる。

アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合反応時の温度は190以上250以下が好ましい。

【0023】

重縮合反応は、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。

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、2-エチルヘキサン酸錫(II)が挙げられるが、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ンが挙げられる。エステル化触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分との総量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0.1質量部以上であり、そして、好ましくは1.5質量部以下、より好ましくは1質量部以下である。

20

【0024】

エステル化助触媒としては、例えば、没食子酸が挙げられる。エステル化助触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分との総量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。

30

【0025】

〔ポリエステル系樹脂Aの物性〕

ポリエステル系樹脂Aの軟化点は、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80以上、より好ましくは90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160以下、より好ましくは150以下、更に好ましくは140以下である。

【0026】

ポリエステル系樹脂Aのガラス転移温度は、トナーの保存安定性及び低温定着性の経時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90以下、より好ましくは80以下である。

40

【0027】

ポリエステル系樹脂Aの酸価は、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0mg KOH/g以上、より好ましくは5mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは50mg KOH/g以下、より好ましくは40mg KOH/g以下、更に好ましくは30mg KOH/g以下である。

【0028】

ポリエステル系樹脂Aの軟化点、ガラス転移温度、及び酸価は、原料モノマーの種類及

50

びその使用量、並びに反応温度、反応時間、冷却速度等の製造条件により適宜調整することができ、また、それらの値は、実施例に記載の方法により求められる。

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

【0029】

<結晶性樹脂>

〔ポリエステル系樹脂C〕

結晶性樹脂は、低温定着性、低温定着性の経時安定性、及び保存安定性に優れるトナーを得る観点から、1,4-ブタンジオールを80モル%以上100モル%以下含むアルコール成分と、炭素数10以上14以下の、 α -脂肪族ジカルボン酸を85モル%以上100モル%以下含むカルボン酸成分との重縮合物であるポリエステル系樹脂Cを含む。

10

【0030】

(アルコール成分)

ポリエステル系樹脂Cのアルコール成分において、1,4-ブタンジオールの含有量は、トナーの低温定着性をより向上させる観点から、アルコール成分中、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、より好ましくは100モル%である。

【0031】

ポリエステル系樹脂Cのアルコール成分は、上述の1,4-ブタンジオール以外の、他の脂肪族ジオール(以下、「他の脂肪族ジオール」ともいう)、芳香族アルコール、3価以上のアルコールを含有していてもよい。これらの例示は、上述のポリエステル系樹脂Aと同様である。

20

【0032】

(カルボン酸成分)

ポリエステル系樹脂Cのカルボン酸成分において、炭素数10以上14以下の、 α -脂肪族ジカルボン酸の含有量は、トナーの低温定着性、低温定着性の経時安定性、及び保存安定性をより向上させる観点から、カルボン酸成分中、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

炭素数10以上14以下の、 α -脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸が挙げられる。これらの中でも、セバシン酸、ドデカン二酸が好ましい。

【0033】

ポリエステル系樹脂Cのカルボン酸成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上述の、 α -脂肪族ジカルボン酸以外の、他の脂肪族ジカルボン酸(以下、「他の脂肪族ジカルボン酸」ともいう)、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。

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、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、アゼライン酸が挙げられる。

40

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、上述のポリエステル系樹脂Aと同様である。

【0034】

アルコール成分のヒドロキシ基(OH基)に対するカルボン酸成分のカルボキシ基(COOH基)のモル当量比(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。

【0035】

結晶性樹脂におけるポリエステル系樹脂Cの含有量は、トナーの低温定着性、低温定着

50

性の経時安定性、及び保存安定性をより向上させる観点から、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。

【0036】

ポリエステル系樹脂Cの製造における重縮合反応の反応条件は、ポリエステル系樹脂Aの製造における重縮合反応の反応条件と同様である。

【0037】

〔ポリエステル系樹脂Cの物性〕

ポリエステル系樹脂Cの軟化点は、トナーの保存安定性及び低温定着性の経時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100以下、更に好ましくは90以下である。

10

【0038】

ポリエステル系樹脂Cの融点は、トナーの保存安定性及び低温定着性の経時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100以下、更に好ましくは80以下である。

【0039】

ポリエステル系樹脂Cの酸価は、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0mg KOH/g以上、より好ましくは2mg 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20mg KOH/g以下、更に好ましくは10mg KOH/g以下である。

20

【0040】

結着樹脂組成物において、非晶質樹脂と結晶性樹脂との質量比（非晶質樹脂/結晶性樹脂）は、低温定着性、低温定着性の経時安定性、及び保存安定性に優れるトナーを得る観点から、65/35以上、好ましくは75/25以上、より好ましくは85/15以上であり、そして、トナーの低温定着性の経時安定性及び保存安定性の観点から、95/5以下、より好ましくは94/6以下、更に好ましくは93/7以下である。

結着樹脂組成物は、静電荷像現像用トナー（以下、単に「トナー」ともいう）の結着樹脂として用いられる。

30

【0041】

〔トナー〕

トナーは、上記の結着樹脂組成物を含有する。

上記の結着樹脂組成物の含有量は、トナーに含まれる結着樹脂中、好ましくは90質量%以上、より好ましくは93質量%以上、更に好ましくは95質量%以上であり、そして、100質量%以下、そして好ましくは100質量%である。

【0042】

トナーは、着色剤、離型剤、荷電制御剤、荷電制御樹脂、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、クリーニング性向上剤等の添加剤を含有していてもよく、好ましくは着色剤、離型剤、荷電制御剤を含有する。

40

【0043】

<着色剤>

着色剤としては、例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、プリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ロードミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、ジスアゾイエローが挙げられる。

トナーは、黒トナー、カラートナーのいずれであってもよい。

着色剤の含有量は、トナーの画像濃度を向上させる観点から、結着樹脂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2質量部以上であり、そして、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。

50

【 0 0 4 4 】

< 離型剤 >

離型剤としては、例えば、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、フィッシュアトロボシュワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス及びそれらの酸化物、カルナウバワックス、モンタンワックス、サゾールワックス及びそれらの脱酸ワックス、脂肪酸エステルワックス等のエステル系ワックス、脂肪酸アミド類、脂肪酸類、高級アルコール類、脂肪酸金属塩が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【 0 0 4 5 】

離型剤の融点は、好ましくは60 以上、より好ましくは80 以上であり、そして、好ましくは160 以下、より好ましくは150 以下である。

【 0 0 4 6 】

離型剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、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。

【 0 0 4 7 】

< 荷電制御剤 >

荷電制御剤は、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い。

正帯電性荷電制御剤としては、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 - アクリル系樹脂が挙げられる。

ニグロシン染料としては、例えば「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックBS」、「オイルブラックSO」、「ボントロンN - 01」、「ボントロンN - 04」、「ボントロンN - 07」、「ボントロンN - 09」、「ボントロンN - 11」（以上、オリエント化学工業株式会社製）が挙げられる。4級アンモニウム塩化合物としては、例えば「ボントロンP - 51」（オリエント化学工業株式会社製）、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、「COPY CHARGE PX VP435」（クラリアント社製）が挙げられる。ポリアミン樹脂としては、例えば「AFP - B」（オリエント化学工業株式会社製）が挙げられる。イミダゾール誘導体としては、例えば「PLZ - 2001」、「PLZ - 8001」（以上、四国化成工業株式会社製）が挙げられる。スチレン - アクリル系樹脂としては、例えば「FCA - 701PT」（藤倉化成株式会社製）が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

負帯電性荷電制御剤としては、例えば、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、ニトロイミダゾール誘導体、有機金属化合物が挙げられる。

含金属アゾ染料としては、例えば「バリファーストブラック3804」、「ボントロンS - 31」、「ボントロンS - 32」、「ボントロンS - 34」、「ボントロンS - 36」（以上、オリエント化学工業株式会社製）、「アイゼンスピロンブラックTRH」、「T - 77」（保土谷化学工業株式会社製）が挙げられる。ベンジル酸化合物の金属化合物としては、例えば、「LR - 147」、「LR - 297」（以上、日本カーリット株式会社製）が挙げられる。サリチル酸化合物の金属化合物としては、例えば、「ボントロンE - 81」、「ボントロンE - 84」、「ボントロンE - 88」、「ボントロンE - 304」（以上、オリエント化学工業株式会社製）、「TN - 105」（保土谷化学工業株式会社製）が挙げられる。4級アンモニウム塩としては、例えば「COPY CHARGE NX VP434」（クラリアント社製）が挙げられる。有機金属化合物としては、例えば「TN105」（保土谷化学工業株式会社製）が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

荷電制御剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以

10

20

30

40

50

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、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2質量部以下である。

【0050】

[トナーの製造方法]

トナーは、熔融混練法、乳化転相法、重合法、凝集融着法等の任意の方法により得られたトナーであってもよいが、生産性や着色剤の分散性の観点から、熔融混練法による粉砕トナーが好ましい。

熔融混練法による粉砕トナーの場合、例えば、非晶質樹脂、結晶性樹脂、着色剤、荷電制御剤等の原料をヘンシェルミキサー等の混合機で均一に混合した後、密閉式ニーダー、1軸もしくは2軸の押出機、オープンロール型混練機等で熔融混練し、冷却、粉砕、分級して製造することができる。

10

【0051】

トナーの製造方法は、好ましくは、上記の結着樹脂組成物を含有する混合物を80以上160以下の範囲内の温度で熔融混練する工程を含む。熔融混練温度は、好ましくは85以上、より好ましくは90以上であり、そして、好ましくは150以下、より好ましくは130以下である。

本発明の結着樹脂組成物は、非晶質樹脂と結晶性樹脂との親和性は高いが互いに相溶し難く、非晶質樹脂中に微分散状態で存在し得る結晶性樹脂の結晶性も良好であるため、上述の熔融混練する工程によって結着樹脂を結晶化することができる。

20

【0052】

トナーの製造方法は、好ましくは、熔融混練により得られた混合物を、粉砕及び分級しトナー粒子を得る工程を含む。当該粉砕及び分級は、公知の方法により行うことができる。

【0053】

(外添剤)

トナーには、転写性を向上させるために、トナー粒子の表面を外添剤により処理することが好ましい。

外添剤としては、例えば、無機微粒子が挙げられる。無機微粒子としては、例えば、シリカ粒子、アルミナ粒子、チタニア粒子、ジルコニア粒子、酸化錫粒子、酸化亜鉛粒子が挙げられる。これらの中でも、シリカ粒子が好ましい。シリカ粒子としては、疎水化処理された疎水性シリカ粒子が好ましい。

30

【0054】

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。

【0055】

外添剤の体積平均粒子径は、トナーの帯電性や流動性、転写性の観点から、好ましくは10nm以上、より好ましくは15nm以上であり、そして、好ましくは250nm以下、より好ましくは200nm以下、更に好ましくは90nm以下である。

40

【0056】

外添剤の含有量は、保存安定性の観点から、外添剤で処理する前のトナー100質量部に対して、好ましくは0.05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0.3質量部以上であり、そして、好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量部以下である。

【0057】

[トナーの物性]

トナー粒子の体積中位粒径(D_{50})は、好ましくは3 μm 以上、より好ましくは4 μm 以上であり、また、好ましくは15 μm 以下、より好ましくは10 μm 以下である。なお

50

、本明細書において、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% になる粒径を意味する。また、トナーを外添剤で処理している場合には、外添剤で処理する前のトナー粒子の体積中位粒径をトナーの体積中位粒径とする。

【0058】

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二成分現像剤として用いることができる。

【実施例】

【0059】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。樹脂等の物性は、以下の方法により測定した。

【0060】

〔物性の測定方法〕

〔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 1.96 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。

【0061】

〔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 0.01~0.02 g をアルミパンに計量し、200 まで昇温し、その温度から降温速度 10 /分 で 0 まで冷却した。次に試料を昇温速度 10 /分 で昇温し、吸熱の最高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。

【0062】

〔樹脂の吸熱の最高ピーク温度及び融点〕

示差走査熱量計「Q-100」(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製)を用いて、試料 0.01~0.02 g をアルミパンに計量し、室温から降温速度 10 /分 で 0 まで冷却しそのまま 1 分間維持した。その後、昇温速度 10 /分 で測定した。観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの頂点の温度を吸熱の最高ピーク温度とした。結晶性ポリエステルにおいては、吸熱の最高ピーク温度を融点とした。

【0063】

〔樹脂の酸価〕

樹脂の酸価については、JIS K0070-1992 の方法に基づき測定した。ただし、測定溶媒のみ JIS K0070-1992 の規定のエタノールとエーテルとの混合溶媒から、アセトンとトルエンとの混合溶媒(アセトン:トルエン=1:1(容量比))に変更した。

【0064】

〔離型剤の融点〕

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 0.01~0.02 g をアルミパンに計量し、200 まで昇温し、その温度から降温速度 10 /分 で 0 まで冷却した。次に試料を昇温速度 10 /分 で昇温し、融解熱の最高ピーク温度を離型剤の融点とした。

【0065】

〔トナーの体積中位粒径 (D_{50})〕

測定機:「コールターマルチサイザーIII」(ベックマンコールター社製)

アパチャー径: 50 μm

解析ソフト:「マルチサイザーIII バージョン 3.51」(ベックマンコールター社製)

10

20

30

40

50

電解液：「アイソトンII」（ベックマンコールター社製）

分散液：「エマルゲン109P」（ポリオキシエチレンラウリルエーテル、花王株式会社製、HLB：13.6）5%電解液

分散条件：分散液5mlに測定試料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、さらに、超音波分散機にて1分間分散させさせて、試料分散液を調製した。

測定条件：ピーカーに電解液100mlと分散液を加え、3万個の粒子の粒径を20秒間で測定できる濃度となるように前記分散液を加え、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。

【0066】

10

[樹脂の製造]

製造例A1～A4

（非晶質ポリエステル樹脂A-1～A-4の製造）

表1に示すアルコール成分、カルボン酸成分、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、180℃まで昇温した後、210℃まで5時間かけて昇温を行った。その後、220℃まで昇温し、8.0kPaにて表1に示す軟化点に達するまで反応を行い、非晶質ポリエステル樹脂A-1～A-4を得た。

【0067】

20

製造例A5及びA6

（非晶質ポリエステル樹脂A-5及びA-6の製造）

表1に示すアルコール成分、トリメリット酸無水物以外のカルボン酸成分、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、180℃まで昇温した後、210℃まで5時間かけて昇温を行った。その後、トリメリット酸無水物を投入し、220℃まで昇温し、8.0kPaにて表1に示す軟化点に達するまで反応を行い、非晶質ポリエステル樹脂A-5及びA-6を得た。

【0068】

【表 1】

	製造例A1		製造例A2		製造例A3		製造例A4		製造例A5		製造例A6	
	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1
原料モノマー	非晶質ポリエステル樹脂											
	1,2-プロパンジオール											
	1,4-ブタンジオール											
	グリセリン											
	アルコール成分											
酸成分	BPA-PO *3											
	BPA-EO *4											
	テレフタル酸											
	トリメリット酸無水物											
エステル化触媒	50	0.5	50	0.5	50	0.5	50	0.5	50	0.5	50	0.5
助触媒	5	0.05	5	0.05	5	0.05	5	0.05	5	0.05	5	0.05
物性	軟化点(°C)		128		130		127		130		130	
	ガラス転移温度(°C)		70		58		75		61		58	
	酸価(mgKOH/g)		24		26		14		13		12	
	結晶性指数		2.0		2.2		1.7		2.1		2.2	

*1 各モノマーのモル部を意味する。

*2 原料モノマー100質量部に対する質量部

*3 ビスフェノールAのポリオキシプロピレン(2,2)付加物

*4 ビスフェノールAのポリオキシエチレン(2,2)付加物

表1

【0069】

製造例C1～C5

(結晶性ポリエステル樹脂C-1～C-5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にて表2に示す軟化

点に達するまで反応を行い、結晶性ポリエステル樹脂 C - 1 ~ C - 5 を得た。

【 0 0 7 0 】

【 表 2 】

	製造例C1		製造例C2		製造例C3		製造例C4		製造例C5			
	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1		
原料モノマー	結晶性ポリエステル樹脂											
	アルコール	1,4-ブタンジオール	2813	100	3082	100	2586	100	3688	100	3814	100
		1,6-ヘキサンジオール										
	酸成分	ドデカン二酸	7188	100								
		セバシン酸			6918	100			6313	100		
テトラデカン二酸						7414	100					
	アジピン酸									6186	100	
エステル化触媒	仕込量 (g)	50	5	50	5	50	5	50	5	50	5	
	質量部 *2											
	質量部 *2											
	仕込量 (g)											
	質量部 *2											
物性	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)											
	軟化点(°C)		82		73		83		77		59	
	融点(°C)		73		65		72		69		56	
	酸価(mgKOH/g)		5		5		4		4		4	
結晶性指数		1.1		1.1		1.2		1.1		1.1		

*1 各モノマーのモル部を意味する。

*2 原料モノマー100質量部に対する質量部

表2

【 0 0 7 1 】

【 トナーの製造 】

実施例 1 (トナー 1 の製造)

10

20

30

40

50

非晶質ポリエステル樹脂 A - 1 90 質量部、結晶性ポリエステル樹脂 C - 1 10 質量部、着色剤「Mogul L」（カーボンブラック、キャボット・スペシャリティ・ケミカルズ・インク社製）4 質量部、負帯電性荷電制御剤「ボントロン 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 分間混合した後、同方向回転二軸押し機を用い、ロール回転速度 200 r/min、ロール内の加熱温度 100 で熔融混練した。得られた熔融混練物を冷却、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 μm のトナー粒子を得た。

【0072】

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。得られたトナーを下記の方法に従って評価した。

【0073】

実施例 2 ~ 7、比較例 1 ~ 5（トナー 2 ~ 7、51 ~ 55 の製造）

非晶質ポリエステル樹脂及び結晶性ポリエステル樹脂の種類又は使用量をそれぞれ表 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 ~ 7、51 ~ 55 を得た。得られたトナーを下記の方法に従って評価した。

【0074】

[評価]

[トナーの低温定着性]

トナー作成直後について以下の方法により評価を行った。

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。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/sec）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、テープを剥がした。テープを貼る前と剥がした後の光学反射密度を反射濃度計「RD-915」（グレッタグマクベス社製）を用いて測定し、両者の比率（剥離後/貼付前 × 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 (T_1) 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。

<低温定着性の経時安定性>

トナーを温度 40 の恒温槽で 3 日間保管した後、前記低温定着性の評価と同様の方法で最低定着温度 (T_2) を評価した。 T_2 と T_1 の差 ($T_2 - T_1$) を算出し、低温定着性の経時安定性を評価した。

【0075】

[トナーの保存安定性]

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、以下の評価基準に従って、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。

B：48 時間後に凝集は認められないが 72 時間後ではわずかに凝集が認められる。

C：24 時間後に凝集は認められないが 48 時間後ではわずかに凝集が認められる。

D：24 時間以内で既に凝集が認められる。

【0076】

10

20

30

40

【 表 3 - 1 】

表3-1

	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
	1	2	3	4	5	6	7
	A-1	A-2	A-3	A-1	A-1	A-1	A-1
非晶質樹脂	54	74	33	54	54	54	54
	41	21	62	41	41	41	41
	57/43	78/22	35/65	57/43	57/43	57/43	57/43
	C-1	C-1	C-1	C-2	C-3	C-1	C-1
結晶性樹脂	100	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100	100
	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	80/20	95/5
	130	135	130	130	135	130	135
	5	5	5	5	5	10	5
	A	A	B	B	A	B	A

*1 アルコール成分中の量 [モル%]

*2 カルボン酸成分中の量 [モル%]

【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

【 表 3 - 2 】

表3-2

	トナー	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
非晶質樹脂	非晶質ポリエステル樹脂	A-4	A-1	A-5	A-1	A-6
	(a) 1,2-プロパンジオール [モル%] *1	100	54	0	54	0
	(b) 1,4-ブタンジオール [モル%] *1	0	41	0	41	30
	(a)/(b)	100/0	57/43	-	57/43	0/100
結晶性樹脂	結晶性ポリエステル樹脂	C-1	C-4	C-1	C-5	C-1
	1,4-ブタンジオール[モル%] *1	100	0	100	100	100
	C ₁₀₋₁₄ α, ω-脂肪酸ジカルボン酸 [モル%] *2	100	100	100	0	100
	非晶質樹脂/結晶性樹脂	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10
評価	低温定着温度T ₁ [°C]	135	135	140	130	140
	低温定着性の経時安定性(T ₂ - T ₁) [°C]	15	15	15	15	15
	保存安定性	A	B	A	D	D

*1 アルコール成分中の量 [モル%]

*2 カルボン酸成分中の量 [モル%]

【 0 0 7 8 】

以上、実施例及び比較例を対比することにより、実施例の結着樹脂組成物によれば、低温定着性、低温定着性の経時安定性、及び保存安定性に優れたトナーが得られる結着樹脂組成物が得られることがわかる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 平井 規晋
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 福田 由紀

(56)参考文献 特開2014-085587(JP,A)
特開2016-080861(JP,A)
特開2015-087414(JP,A)
特開2014-178626(JP,A)
特開2015-121580(JP,A)
特開2013-228724(JP,A)
特開2016-161778(JP,A)
特開2016-061875(JP,A)
特開2017-067917(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08 - 9/097