

(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2006-337872

(P2006-337872A)

(43) 公開日 平成18年12月14日(2006.12.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 331	2H005

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2005-164832 (P2005-164832)	(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17年6月3日(2005.6.3)	(74) 代理人	100095832 弁理士 細田 芳徳
		(72) 発明者	白井 英治 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内
		Fターム(参考)	2H005 AA01 CA08 EA03 EA07

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【課題】結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとを含有していても、安定した熱特性を有し、良好な画像定着性を維持することができる電子写真用トナーを提供すること。

【解決手段】結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルの結着樹脂として含有してなる電子写真用トナーであって、前記非晶質ポリエステルが、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の含有量が80モル%以上であり、該ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物におけるアルキレンオキサイドが3モル以上付加したビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の含有量が15重量%以下であるアルコール成分と、カルボン酸成分とを縮重合させて得られる樹脂を含有してなる電子写真用トナー。

【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及び非晶質ポリエステルの結着樹脂として含有してなる電子写真用トナーであって、前記非晶質ポリエステルが、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物の含有量が 80 モル % 以上であり、該ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物におけるアルキレンオキサイドが 3 モル以上付加したビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物の含有量が 15 重量 % 以下であるアルコール成分と、カルボン酸成分とを縮重合させて得られる樹脂を含有してなる電子写真用トナー。

【請求項 2】

結晶性ポリエステルが、炭素数 2 ~ 6 の脂肪族ジオールを 60 モル % 以上含有したアルコール成分とフマル酸及び / 又はテレフタル酸を 60 モル % 以上含有したカルボン酸成分を縮重合させて得られる樹脂である請求項 1 記載の電子写真用トナー。

10

【請求項 3】

ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物の平均付加モル数が 1.8 ~ 2.18 である請求項 1 又は 2 記載の電子写真用トナー。

【請求項 4】

ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物におけるアルキレンオキサイドが 4 モル以上付加したビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物の含有量が 0.1 モル % 以下である請求項 1 ~ 3 いずれか記載の電子写真用トナー。

【請求項 5】

非晶質ポリエステルと結晶性ポリエステルの重量比（非晶質ポリエステル / 結晶性ポリエステル）が 50/50 ~ 98/2 である請求項 1 ~ 4 いずれか記載の電子写真用トナー。

20

【請求項 6】

示差走査熱量測定におけるトナーの吸熱量比が 0.6 ~ 1.1 である請求項 1 ~ 5 いずれか記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられる電子写真用トナーに関する。

30

【背景技術】**【0002】**

定着性改良の観点から、結着樹脂としてポリエステルを含有したトナーが開示されている（特許文献 1 参照）。

【0003】

一方、近年の高速化・高画質化の要求に伴い、低温定着性向上の観点から、結晶性ポリエステルについての検討が数多くなされている（特許文献 2 参照）。特に、結晶性ポリエステルを非晶質ポリエステルと併用することにより、非晶質ポリエステルだけを用いた場合に比べて大幅な低温定着効果が奏される。

40

【特許文献 1】特開 2000 - 172009 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 222138 号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

一方で、トナーの熱に対する安定性は非常に重要である。例えば、トナーは熱及び圧力によって紙等に定着されるが、定着前と定着・冷却後において同様の熱物性を示すことが好ましい。しかしながら、結晶性ポリエステルを非晶質ポリエステルと併用すると、両者の相互作用により定着前と定着・冷却後で結晶性ポリエステルの結晶性が崩れ、保存性や耐久性が損なわれ画像の定着性が劣化する傾向がある。

50

【0005】

しかしながら、定着時の溶融により結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとの相互作用が生じることは避けられず、通常、良好な画像定着性を維持する観点からは、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルの併用は困難である。

【0006】

本発明の課題は、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとを含有していても、安定した熱特性を有し、良好な画像定着性を維持することができる電子写真用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】

【0007】

本発明は、結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルの結着樹脂として含有してなる電子写真用トナーであって、前記非晶質ポリエステルが、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の含有量が80モル%以上であり、該ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物におけるアルキレンオキサイドが3モル以上付加したビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の含有量が15重量%以下であるアルコール成分と、カルボン酸成分とを縮重合させて得られる樹脂を含有してなる電子写真用トナーに関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明のトナーは、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとを含有していても、安定した熱特性を有し、良好な画像定着性を維持することができるという優れた効果を奏するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の電子写真用トナーは、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとを結着樹脂として含有する。ポリエステルの結晶性は、軟化点と示差走査熱量計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わされる。一般にこの値が1.5を超えると樹脂は非晶質であり、0.6未満の時は結晶性が低く非晶部分が多い。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。例えば、原料モノマーとして、同じような短い分子鎖を持ち、比較的規則的に配列しやすい脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸化合物を組み合わせることにより、ポリエステルの結晶化を促進することができる。また、吸熱の最高ピーク温度は結晶性が高い樹脂ほど高くなる傾向があり、例えば、結晶化を促進するモノマーや非結晶化を促進するモノマーの割合により調整することができる。なお、吸熱の最高ピーク温度とは、観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピーク温度を指す。最高ピーク温度が軟化点と20 以内の差であれば融点とし、軟化点との差が20 を超えるピークはガラス転移に起因するピークとする。

【0010】

本発明における結晶性ポリエステルとは、この結晶性指数が0.6~1.5のものをいう。結晶性ポリエステルの結晶性指数は、低温定着性の観点からは、0.8~1.3が好ましく、より好ましくは0.9~1.1、さらに好ましくは0.98~1.05である。また、本発明における非晶質ポリエステルとは、結晶性指数が1.5より大きいか、0.6未満、好ましくは1.5より大きい樹脂をいう。

【0011】

結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルは、いずれもアルコール成分とカルボン酸成分とを原料モノマーとして得られる。

【0012】

アルコール成分としては、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、1,5-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、1,4-ブテンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル

10

20

30

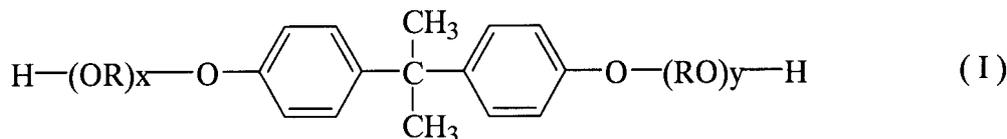
40

50

-1,3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール；ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の、式(1)：

【0013】

【化1】



10

【0014】

(式中、Rは炭素数2又は3のアルキレン基、x及びyは正の数を示し、xとyの和は1~16、好ましくは1.5~5.0である)

で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族ジオール；グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価以上の多価アルコール等が挙げられる。

【0015】

これらのアルコール成分において、ポリエステルを促進するアルコール成分としては、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、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-ブテンジオール等の炭素数2~6の脂肪族ジオール等が挙げられる。

20

【0016】

カルボン酸成分としては、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、アゼライン酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸等の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロリメット酸等の3価以上の多価カルボン酸；及びこれらの酸の無水物、アルキル(炭素数1~3)エステル等が挙げられる。上記のような酸、これらの酸の無水物、及び酸のアルキルエステルを、本明細書では総称してカルボン酸化合物と呼ぶ。

【0017】

これらのカルボン酸成分において、ポリエステルの結晶化を促進するカルボン酸成分としては、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸等の炭素数2~6の脂肪族ジカルボン酸化合物等が挙げられる。

30

【0018】

さらに、原料モノマーには、分子量調整等の観点から、1価のアルコールや1価のカルボン酸化合物が、本発明の効果を損なわない範囲で適宜含有されていてもよい。

【0019】

ポリエステルは、アルコール成分とカルボン酸成分とを、例えば、不活性ガス雰囲気中、要すればエステル化触媒の存在下で縮重合させて得られる。反応温度は、結晶性ポリエステルの製造においては、120~230℃が好ましく、非晶質ポリエステルの製造においては、150~280℃が好ましく、200~250℃がより好ましい。

40

【0020】

結晶性ポリエステルの原料モノマーであるアルコール成分としては、炭素数2~6の脂肪族ジオールが好ましく、なかでも、直鎖アルカンジオールが好ましく、1,4-ブタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールがより好ましい。また、カルボン酸成分としては、ポリエステルの結晶化を促進する観点からは、フマル酸が好ましく、また、帯電性の観点からは、テレフタル酸が好ましい。

【0021】

従って、結晶性ポリエステルは、炭素数2~6の脂肪族ジオールを60モル%以上、好ましくは70モル%以上含有したアルコール成分とフマル酸及び/又はテレフタル酸を60モル%

50

以上、好ましくは70モル%以上含有したカルボン酸成分を縮重合させて得られる樹脂が好ましく、特に、定着性の観点から、非晶質樹脂中に結晶性ポリエステルを非相溶で存在させるため、カルボン酸成分としてテレフタル酸を主成分とすることが好ましい。

【0022】

結晶性ポリエステルの融点は、70~150 が好ましく、90~130 がより好ましい。

【0023】

非晶質ポリエステルは、帯電性の観点から、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物を80モル%以上、好ましくは90モル%以上、より好ましくは実質的に100モル%含有したアルコール成分と、カルボン酸成分とを縮重合させて得られる樹脂を含有するものであり、本発明は、かかるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物に大きな特徴を有する。即ち、かかるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物中のアルキレンオキサイドが3モル以上付加したビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の含有量が、15重量%以下であり、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。

10

【0024】

アルキレンオキサイドが3モル以上付加したビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物（以下、A03モル以上付加物ともいう）は、アルキレンオキサイドの付加部位が結晶性ポリエステルとの相溶性が高いため、A03モル以上付加物の量が低減された非晶質ポリエステルは、結晶性ポリエステルとの相互作用が抑制されるものと推定される。

【0025】

アルキレンオキサイドの付加モル数が同じであれば、エチレンオキサイドよりもプロピレンオキサイドが好ましく、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の50モル%以上、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上がプロピレンオキサイド付加物であることが好ましい。

20

【0026】

非晶質ポリエステルの原料モノマーであるアルコール成分におけるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の平均付加モル数は、1.8~2.18が好ましく、2.0~2.15がより好ましく、2.0~2.2.10がさらに好ましい。

【0027】

また、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物におけるアルキレンオキサイドが4モル以上付加したビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の含有量は、画質定着性の観点から、0.1モル%以下が好ましい。

30

【0028】

非晶質ポリエステルの軟化点は、80~160 が好ましく、90~150 がより好ましい。また、ガラス転移点は、50~75 が好ましく、53~65 がより好ましい。

【0029】

前記アルキレンオキサイドが3モル以上付加したビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の含有量が制御されたアルコール成分を用いて得られる樹脂の含有量は、非晶質ポリエステル総量中、60重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましく、実質的に100重量%であるのがさらに好ましい。

40

【0030】

結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルの酸価は、3~40mgKOH/gが好ましい。

【0031】

非晶質ポリエステルと結晶性ポリエステルの重量比（非晶質ポリエステル/結晶性ポリエステルの重量比）は、50/50~98/2が好ましく、60/40~95/5がより好ましく、70/30~90/10がさらに好ましい。

【0032】

結着樹脂中、非晶質ポリエステル及び結晶性ポリエステルの総含有量は、50重量%以上が好ましく、70重量%以上がより好ましく、90重量%以上がさらに好ましい。非晶質ポリエステル及び結晶性ポリエステル以外に結着樹脂として含まれていてもよい樹脂としては

50

、スチレン-アクリル樹脂等のビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等が挙げられる。

【0033】

さらに、本発明により得られるトナーには、着色剤、離型剤、荷電制御剤、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤等の添加剤が、適宜添加されていてもよい。

【0034】

本発明における着色剤としては、特に制限はなく公知の着色剤が挙げられ、目的に応じて適宜選択することができる。具体的には、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、ブリリアンカーミン3B、ブリリアンカーミン6B、デュボンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオクサレート等の種々の顔料やアクリジン系、キサントゲン系、アゾ系、ベンゾキノン系、アジン系、アントラキノン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チアゾール系等の各種染料を1種又は2種以上を併せて使用することができる。

10

【0035】

本発明のトナーは、混練粉碎法、乳化凝集法、スプレイドライ法、重合法等の公知の方法により製造することができる。混練粉碎法により粉碎トナーを製造する一般的な方法としては、例えば、結着樹脂、着色剤、荷電制御剤等をボールミル等の混合機で均一に混合した後、密閉式ニーダー又は1軸もしくは2軸の押出機等で熔融混練し、冷却、粉碎、分級する方法等が挙げられる。さらに、製造過程における粗粉碎物や、得られたトナーの表面に、必要に応じて疎水性シリカ等の流動性向上剤等を添加してもよい。本発明のトナーの体積中位粒径(D_{50})は、3~15 μm が好ましく、4~8 μm がより好ましい。なお、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。

20

【0036】

本発明のトナーは、安定な熱特性を有する。示差走査熱量測定における吸熱量比は、画質定着性の観点から、0.6~1.1が好ましく、0.7~1.05がより好ましく、0.8~1.0がさらに好ましい。吸熱量比の値が1に近いほど、結晶化回復速度が速いことを意味する。このため、吸熱量比の高いトナーほど、熱による定着工程を通して元の結晶性を維持できるため、画質定着性が高くなる。

30

【0037】

本発明のトナーは、そのまま一成分現像用トナーとして、またはキャリアと混合して二成分現像剤として、一成分現像法及び二成分現像法のいずれにも用いることができる。

【実施例】

【0038】

〔樹脂の軟化点〕

フローテスター(島津製作所、CFT-500D)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のノズルから押出する。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する。

40

【0039】

〔樹脂の吸熱の最高ピーク温度及び融点〕

示差走査熱量計(セイコー電子工業社製、DSC210)を用いて200 まで昇温し、その温度から降温速度10 /分で0 まで冷却した試料を昇温速度10 /分で測定する。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を吸熱の最高ピーク温度とする。最高

50

ピーク温度が軟化点と20 以内の差であれば融点とし、軟化点との差が20 を超えるピークはガラス転移に起因するピークとする。

【0040】

〔樹脂のガラス転移点〕

示差走査熱量計(セイコー電子工業社製、DSC210)を用いて200 まで昇温し、その温度から降温速度10 /分で0 まで冷却した試料を昇温速度10 /分で測定する。

吸熱の最高ピーク温度と軟化点との差が20 以内のときは、吸熱の最高ピーク温度以下のベースラインの延長線と、該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点として読み取る。

吸熱の最高ピーク温度と軟化点との差が20 を超えるときは、吸熱の最高ピーク温度より低い温度で観測されるピークの温度以下のベースラインの延長線と、該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点として読み取る。

10

【0041】

〔樹脂の結晶性指数〕

上記に従って測定した軟化点及び吸熱の最高ピーク温度を用い、下記式から、結晶性指数を算出する。

結晶性指数 = 軟化点 / 吸熱の最高ピーク温度

【0042】

〔樹脂の酸価〕

JIS K0070の方法により測定する。

20

【0043】

非晶質ポリエステル製造例1

表1、2に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー及びオクチル酸スズ4gを窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、230 で20時間かけて反応させた後、8.3kPaにて1時間反応させた。さらに210 にて無水トリメリット酸を加え所望の軟化点に達するまで反応させて、樹脂A～Kを得た。

【0044】

非晶質ポリエステル製造例2

表2に示すフマル酸及び無水トリメリット酸以外の原料モノマー及びオクチル酸スズ4gを窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、230 で20時間かけて反応させた後、200 まで冷却し、フマル酸及びヒドロキノン1gを添加し5時間かけて反応、さらに無水トリメリット酸を加えて100 で1時間反応させた後、8.3kPaにて所望の軟化点に達するまで反応させて、樹脂Lを得た。

30

【0045】

非晶質ポリエステル製造例3

表3に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー及びヒドロキノン1gを窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、200 で8時間かけて反応させた後、8.3kPaにて1時間反応させた。さらに210 にて無水トリメリット酸を加え所望の軟化点に達するまで反応させて、樹脂M～Oを得た。

40

【0046】

【表 1】

		樹脂A	樹脂B	樹脂C	樹脂D	樹脂E	樹脂F
原料モノマー	BPA-P0	1630g(100)	1630g(100)	978g(60)	815g(50)	1141g(70)	1659g(100)
	BPA-E0	---	---	596g(40)	745g(50)	460g(30)	---
	テレフタル酸	498g(60)	681g(82)	540g(65)	623g(75)	457g(55)	415g(50)
	フジピン酸	94g(13)	---	---	---	144g(20)	180g(25)
	無水トリメット酸	202g(21)	---	211g(22)	67g(7)	192g(20)	144g(15)
樹脂の物性	軟化点(℃)	143.6	97.2	138.5	105.6	151.1	137.3
	吸熱の最高ピーク温度(℃)	71.9	64.1	68.9	63.0	62.2	59.0
	ガラス転移点(℃)	69.2	61.5	66.3	60.7	59.6	56.5
	酸価(mgKOH/g)	32.3	24.5	23.1	15.4	33.6	23.5
	結晶性指数	2.0	1.5	2.0	1.7	2.4	2.3

注1) 括弧内の数値は、アルコール成分の総量を100モルとするときのモル比を示す。

注2) BPA-P0 : ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物

注3) BPA-E0 : ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物

10

20

【 0 0 4 7 】

【表 2】

		樹脂G	樹脂H	樹脂I	樹脂J	樹脂K	樹脂L
原料モノマー	BPA-P0	1659g(100)	652g(40)	1688g(100)	1688g(100)	1920g(100)	498g(30)
	BPA-E0	---	894g(60)	---	---	---	1058g(70)
	テレフタル酸	581g(70)	664g(80)	581g(70)	581g(70)	540g(65)	291g(35)
	アジピン酸	---	---	---	---	---	---
	フタル酸	---	---	---	---	---	232g(40)
	無水トリメット酸	144g(15)	48g(5)	192g(20)	96g(10)	192g(20)	211g(22)
樹脂の物性	軟化点(℃)	98.3	102.6	147.3	100.6	98.1	138.6
	吸熱の最高ピーク温度(℃)	64.0	64.5	69.0	63.1	64.1	65.6
	ガラス転移点(℃)	61.5	62.1	66.5	60.7	61.5	63.1
	酸価(mgKOH/g)	27.7	12.3	25.3	23.6	36.6	28.5
	結晶性指数	1.5	1.6	2.1	1.6	1.5	2.1

注1) 括弧内の数値は、アルコール成分の総量を100モルとするときのモル比を示す。

注2) BPA-P0：ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物

注3) BPA-E0：ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物

10

20

【0048】

【表 3】

		樹脂M	樹脂N	樹脂O
原料モノマー	BPA-P0	1630g(100)	1630g(100)	1304g(80)
	BPA-E0	---	---	307g(20)
	フマル酸	348g(60)	563g(97)	522g(90)
	無水トリメリット酸	288g(30)	---	96g(10)
樹脂の物性	軟化点(°C)	143.0	101.5	103.6
	吸熱の最高ピーク温度(°C)	63.2	61.3	62.2
	ガラス転移点(°C)	60.7	59.4	59.8
	酸価(mgKOH/g)	20.5	24.7	32.4
	結晶性指数	2.3	1.7	1.7

注1) 括弧内の数値は、アルコール成分の総量を100モルとするときのモル比を示す。

注2) BPA-P0：ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物

注3) BPA-E0：ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物

【0049】

樹脂A～Oで使用したBPA-P0（ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物）とBPA-E0（ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物）に含まれる付加モル数の内訳を表4、5に示す。各アルコールの内訳については、ガスクロマトグラフィーのピーク面積比より重量比を求めた。

【0050】

【表 4】

	樹脂A～E, H, M～O	樹脂F, G, L	樹脂I, J	樹脂K
BPA-P0 2モル付加体	99.5	90	81	32
BPA-P0 3モル付加体	0.5	9	17	42
BPA-P0 4モル付加体	---	1	2	20
BPA-P0 5モル付加体	---	---	---	6
平均付加モル数	2.01	2.11	2.21	3.00
3モル以上付加体の含有量(重量%)	0.5	10	19	68

【0051】

【表 5】

	樹脂C, D, H	樹脂L	樹脂E, O
BPA-E0 2ℓ付加体	99.7	89	82
BPA-E0 3ℓ付加体	0.3	10	15
BPA-E0 4ℓ付加体	---	2	3
平均付加モル数	2.00	2.16	2.21
3ℓ以上付加体の含有量(重量%)	0.3	12	18

10

【0052】

結晶性ポリエステル製造例 1

表 6 に示す原料モノマー、酸化ジブチル錫 4g 及びハイドロキノン 1g を窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、160 で 5 時間かけて反応させた後、200 に昇温して 1 時間反応させた。さらに 8.3kPa にて反応を進め、樹脂 a を得た。

20

【0053】

結晶性ポリエステル製造例 2

表 6 に示す原料モノマー及び酸化ジブチル錫 4 g を窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、160 で 5 時間かけて反応させた後、200 に昇温して 1 時間反応させた。さらに 8.3kPa にて反応を進め、樹脂 b を得た。

【0054】

【表 6】

		樹脂 a	樹脂 b
原料モノマー	1, 6-ヘキサンジオール	1180g(100)	1180g(100)
	フマル酸	1114g(96)	---
	テレフタル酸	---	1245g(75)
	アジピン酸	---	288g(20)
	ステアリン酸	228g(8)	---
樹脂の物性	軟化点(℃)	105.4	110.3
	吸熱の最高ピーク温度[融点](℃)	111.3	116.4
	結晶性指数	0.95	0.95

30

40

注) 括弧内の数値は、アルコール成分の総量を 100 モルとするときのモル比を示す。

【0055】

実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 3

表 7 に示す結着樹脂、着色剤「Regal 330R」(キャボット社製) 4 重量部、荷電制御剤

50

「ボントロン S-34」(オリエント化学工業社製)1重量部、ポリプロピレンワックス「SP-105」(サゾール社製)1重量部及びポリエチレンワックス「パラフrint C80」(サゾール社製)1重量部を、ヘンシェルミキサーで5分間攪拌した。

【0056】

得られた混合物を、混練部分の全長1560mm、スクリー径42mm、バレル内径43mmの同方向回転二軸押出機を用いて熔融混練した。ロール回転速度は200r/minであった。ロール内の設定温度は100℃であり、混練物の出口温度は約150℃、混合物の供給速度は10kg/h、平均滞留時間は、約18秒であった。

【0057】

得られた混練物を冷却、粗粉碎した後、ジェットミルにより微粉碎し、分級して、体積中位粒径(D_{50})が7.5 μ mの粉体を得た。 10

【0058】

粉体100重量部に、外添剤として、疎水性シリカ「R972」(日本アエロジル社製)0.7重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合し、トナーを得た。

【0059】

試験例1〔吸熱量比〕

トナー0.1gを示差走査熱量計「Pyris6」(パーキンエルマー社製)を用いて、-50℃から10℃/分で160℃まで昇温(1st)、その後10℃/分で-50℃まで降温し、再び10℃/分で160℃まで昇温して(2nd)、-50℃から160℃まで昇温させた際(1st及び2nd)の吸熱量の比を算出した。吸熱量比が1.0に近いほど、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルの相互作用によるポリエステルの変性が小さく、結晶性ポリエステルの結晶性が維持されていることを示す。結果を表7に示す。 20

【0060】

試験例2〔低温定着性〕

複写機「AR-505」(シャープ(株)製)にトナーを実装し、普通紙(CopyBond SF-70NA、シャープ(株)製、75g/m²)に、トナー付着量が0.55mg/cm²の未定着のベタ画像(15cm×25cm)を得た。複写機「AR-505」(シャープ(株)製)の定着機をオフラインで定着可能なように改良した定着機(定着速度:150mm/sec)で、90℃から240℃へと5℃ずつ順次上昇させながら定着試験を行った。

【0061】

定着画像に「ユニセフゼロハン」(三菱鉛筆社、幅:18mm、JISZ-1522)を貼り付け、30℃に設定した定着ロールに通過させた後、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」(マクベス社製)を用いて測定し、両者の比率(剥離後/貼付前)が最初に70%を越える定着温度(恒温槽の温度)を最低定着温度として、以下の評価基準に従って低温定着性を評価した。結果を表7に示す。

【0062】

〔評価基準〕

○ : 最低定着温度が135℃以下

△ : 最定着温度が140~155℃

× : 最定着温度が160℃以上 40

【0063】

試験例3〔画像定着性〕

複写機「AR-505」(シャープ(株)製)にトナーを実装し、普通紙(CopyBond SF-70NA、シャープ(株)製、75g/m²)に、トナー付着量が0.55mg/cm²のベタ画像(15cm×25cm)を印刷した。ベタ画像上に、普通紙(CopyBond SF-70NA、シャープ(株)製、75g/m²)を1000枚載せて、温度50℃、相対湿度60%の恒温槽に10時間放置後、ベタ画像が上に重ねた紙に張り付いていないかを確認し、以下の評価基準に従って画像定着性を評価した。結果を表7に示す。

【0064】

〔評価基準〕 50

：全く張り付いていない。

：若干張り付いているが簡単に剥がれ、画像への損傷もない。

：若干張り付いており、簡単に剥がれるが画像に若干の損傷を与える。

×：強固に張り付いており、剥がすには画像に大幅な損傷を与える。

【0065】

【表7】

	結着樹脂	吸熱量比	低温定着性	画像定着性
実施例1	樹脂A/樹脂B/樹脂a=40/40/20	1.0	◎	◎
実施例2	樹脂A/樹脂B/樹脂b=40/40/20	1.0	◎	◎
実施例3	樹脂M/樹脂N/樹脂a=40/40/20	0.9	◎	○
実施例4	樹脂C/樹脂D/樹脂a=50/30/20	0.9	◎	○
実施例5	樹脂E/樹脂O/樹脂a=40/30/30	0.8	◎	○
実施例6	樹脂F/樹脂G/樹脂a=60/30/10	0.7	◎	○
実施例7	樹脂L/樹脂H/樹脂a=40/40/20	0.7	◎	△
実施例8	樹脂A/樹脂a=80/20	1.0	◎	○
実施例9	樹脂A/樹脂K/樹脂a=80/10/10	0.8	◎	○
比較例1	樹脂I/樹脂J/樹脂a=40/40/20	0.4	◎	×
比較例2	樹脂A/樹脂K/樹脂a=40/40/20	0.3	◎	×
比較例3	樹脂A/樹脂B=50/50	---	×	◎

注) 結着樹脂の使用量は重量部を示す。

【0066】

以上の結果より、実施例のトナーは、比較例のトナーと対比して、低温定着性に優れ、厳しい環境下においても比較例に比べて良好な画像定着性を維持することができることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明の電子写真用トナーは、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像等に好適に用いられるものである。