

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7171358号
(P7171358)

(45)発行日 令和4年11月15日(2022.11.15)

(24)登録日 令和4年11月7日(2022.11.7)

(51)国際特許分類 F I
G 0 3 G 9/087(2006.01) G 0 3 G 9/087 3 3 1

請求項の数 4 (全20頁)

(21)出願番号	特願2018-195233(P2018-195233)	(73)特許権者	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番 10号
(22)出願日	平成30年10月16日(2018.10.16)	(74)代理人	110002620弁理士法人大谷特許事務所
(65)公開番号	特開2020-64154(P2020-64154A)	(74)代理人	100118131 弁理士 佐々木 渉
(43)公開日	令和2年4月23日(2020.4.23)	(74)代理人	100154885 弁理士 広瀬 久美
審査請求日	令和3年9月6日(2021.9.6)	(72)発明者	林 寛人 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	久保 貴史 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】 静電荷像現像用トナー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

非晶質ポリエステル樹脂と、結晶性ポリエステル樹脂とを含有し、
前記非晶質ポリエステル樹脂が、アルコール成分と、炭素数16以上18以下の直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物を含むカルボン酸成分との重縮合物であり、

前記非晶質ポリエステル樹脂のカルボン酸成分における、炭素数16の直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物と炭素数18の直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物のモル比率が、30/70以上70/30以下であり、

前記結晶性ポリエステル樹脂が、炭素数4以上6以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分と、炭素数4の脂肪族ジカルボン酸を含むカルボン酸成分との重縮合物である、静電荷像現像用トナー。

【請求項2】

前記結晶性ポリエステル樹脂におけるアルコール成分が、炭素数4以上6以下の脂肪族ジオールを含む、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】

前記炭素数16以上18以下の直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物の割合が、前記非晶質ポリエステル樹脂のアルコール成分100モル部に対して1モル部以上30モル部以下である、請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】

10

20

前記非晶質ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂との質量比率〔非晶質ポリエステル樹脂／結晶性ポリエステル樹脂〕が、80／20以上99／1以下である、請求項1～3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【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静電荷像現像用トナー等に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真の分野においては、電子写真システムの発展に伴い、高画質化及び高速化に対応した電子写真用トナーの開発が求められている。

【0003】

特許文献1では、ホスホン酸系イオン封鎖剤を含む静電荷像現像用トナーであって、当該トナーの結着樹脂として結晶性樹脂と共に非結晶性樹脂を含み、非結晶性樹脂として高分子量成分と低分子量成分とを含み、実施例1では、非結晶性ポリエステル樹脂である高分子量成分及び低分子量成分の構成モノマーとして、n-オクタデセニルコハク酸を含むトナーが記載されている。当該トナーによれば、長期に亘って高品質な画像を形成できると記載されている。

【0004】

特許文献2では、ポリエステル、離型剤及び着色剤を含有し、炭素数8以上20以下のアルキル基を有するジカルボン酸を重合成分として用いて作製されたポリエステルを含有する芯部と、前記芯部を被覆する、ビニル系単量体の重合体を含有する被覆部と、を有するトナー粒子、を含む静電荷像現像用トナーが記載されている。当該トナーによれば、画像抜けが発生しにくいと記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2009-271173号公報
特開2014-38177号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1及び2に記載のトナーでは、優れた低温定着性を示しながら、優れた耐熱保存性を示す静電荷像現像用トナーは得られにくく、さらに優れた光沢性を示すことも求められていた。

そこで、本発明は、低温定着性、及びトナーの耐熱保存性に優れ、且つ、光沢性に優れる、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】

【0007】

本発明者らは、非晶質ポリエステル樹脂と、結晶性ポリエステル樹脂とを含有するトナーを用い、非晶質ポリエステル樹脂のカルボン酸成分として、炭素数16以上18以下の直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物を含み、結晶性ポリエステル樹脂のアルコール成分として、炭素数4以上8以下の脂肪族ジオールを含み、結晶性ポリエステル樹脂のカルボン酸成分として、炭素数4以上6以下の脂肪族ジカルボン酸を含むことで、低温定着性、及びトナーの耐熱保存性に優れ、且つ、光沢性に優れる、静電荷像現像用トナーが得られることを見出した。

本発明は、非晶質ポリエステル樹脂と、結晶性ポリエステル樹脂とを含有し、

前記非晶質ポリエステル樹脂が、アルコール成分と、炭素数16以上18以下の直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物を含むカルボン酸成分との重縮合物で

10

20

30

40

50

あり、

前記結晶性ポリエステル樹脂が、炭素数4以上8以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分と、炭素数4以上6以下の脂肪族ジカルボン酸を含むカルボン酸成分との重縮合物である、静電荷像現像用トナーに関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、低温定着性、及びトナーの耐熱保存性に優れ、且つ、光沢性に優れる、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】

【0009】

[静電荷像現像用トナー]

本発明の静電荷像現像用トナー（以下、「トナー」ともいう）は、非晶質ポリエステル樹脂（以下、単に「樹脂A」ともいう）と、結晶性ポリエステル樹脂（以下、単に「樹脂C」ともいう）とを含有し、

前記非晶質ポリエステル樹脂が、アルコール成分と、炭素数16以上18以下の直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物を含むカルボン酸成分との重縮合物であり、

前記結晶性ポリエステル樹脂が、炭素数4以上8以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分と、炭素数4以上6以下の脂肪族ジカルボン酸を含むカルボン酸成分との重縮合物である。

以上の構成によれば、低温定着性、及びトナーの耐熱保存性に優れ、且つ、光沢性に優れる、静電荷像現像用トナーが得られる。

【0010】

本発明のトナーが、低温定着性、及びトナーの耐熱保存性に優れ、且つ、光沢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。

本発明のトナーは、非晶質ポリエステル樹脂におけるカルボン酸成分として、炭素数16以上18以下の直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物を含有する非晶質ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステルを含有する。

非晶質ポリエステル樹脂のポリマー鎖中に、結晶性ポリエステルと親和性の高い直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物由来の単位を含むことで、トナー中の結晶性ポリエステルの分散性が向上する結果、低温定着性が優れると考えられる。

また、結晶性ポリエステル樹脂は、炭素数4以上8以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分と、炭素数4以上6以下の脂肪族ジカルボン酸を含むカルボン酸成分との重縮合物である。このため、カルボン酸成分として、炭素数16以上18以下の直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物を含有する非晶質ポリエステル樹脂との局所的な相互作用が発現し、該相互作用により、結晶化が促進される結果、トナーの耐熱保存性も優れると考えられる。さらに、結晶性ポリエステルによる非晶質ポリエステルの可塑化が促進され、定着時のトナーの粘度が低下しやすくなり平滑な印字面が得られる結果、光沢性にも優れると考えられる。

【0011】

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質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ピークの最高温度との比（軟化点（ ） / 吸熱ピークの最高温度（ ））で定義される。結晶性樹脂とは、結晶性指数が0.6以上1.4以下のものである。非晶質樹脂とは、結晶性指数が0.6未満又は1.4超のものである。結晶性指数は、原料モノマー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。

なお、吸熱ピークの最高温度とは、観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの温度を指す。結晶性指数は、実施例に記載の樹脂の軟化点と吸熱ピークの最高温度の測定方法により得られた値から算出される。

10

20

30

40

50

明細書中、ポリエステル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。

明細書中、「結着樹脂」とは、非晶質ポリエステル樹脂及び結晶性ポリエステル樹脂を含むトナー中に含まれる樹脂成分の総称である。

【 0 0 1 2 】

〔トナー粒子〕

トナーは、例えば、トナー粒子を含む。トナー粒子は、好ましくは、後述の非晶質ポリエステル樹脂、及び結晶性ポリエステル樹脂を含有する。トナー粒子は、離型剤、着色剤、荷電制御剤、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、離型剤、着色剤、荷電制御剤を含有する。

10

【 0 0 1 3 】

<非晶質ポリエステル樹脂>

非晶質ポリエステル樹脂は、低温定着性、及び耐熱保存性に優れ、且つ、光沢性に優れるトナーを得る観点から、アルコール成分と、炭素数 16 以上 18 以下の直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物を含むカルボン酸成分との重縮合物である。なお、本明細書中で非晶質ポリエステル樹脂におけるアルコール成分を、「アルコール成分 (A - a 1)」、非晶質ポリエステル樹脂におけるカルボン酸成分を、「カルボン酸成分 (A - a c)」ということがある。

20

【 0 0 1 4 】

(アルコール成分 (A - a 1))

アルコール成分 (A - a 1) としては、例えば、芳香族ジオール、直鎖又は分岐の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、3 価以上の多価アルコールが挙げられる。これらの中でも、芳香族ジオール又は直鎖若しくは分岐の脂肪族ジオールが好ましく、芳香族ジオールがより好ましい。

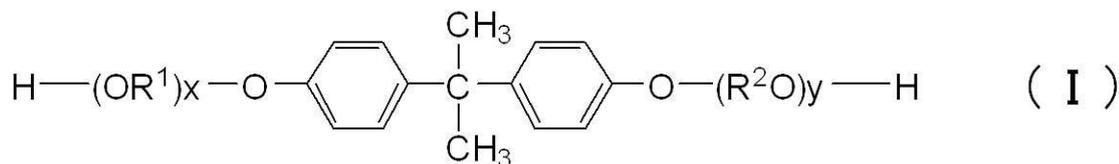
芳香族ジオールの量は、アルコール成分 (A - a 1) 中、好ましくは 70 モル% 以上、より好ましくは 90 モル% 以上、更に好ましくは 95 モル% 以上であり、そして、100 モル% 以下であり、更に好ましくは 100 モル% である。

芳香族ジオールは、好ましくはビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物であり、より好ましくは式 (I) :

30

【 0 0 1 5 】

【化 1】



【 0 0 1 6 】

(式中、OR¹ 及び R²O はオキシアルキレン基であり、R¹ 及び R² はそれぞれ独立にエチレン基又はプロピレン基であり、x 及び y はアルキレンオキシドの平均付加モル数を示し、それぞれ正の数であり、x と y の和の値は、1 以上、好ましくは 1.5 以上であり、16 以下、好ましくは 8 以下、より好ましくは 4 以下である) で表されるビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物である。これらは、1 種又は 2 種以上を用いてもよい。

40

ビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物としては、ビスフェノール A のプロピレンオキシド付加物及びビスフェノール A のエチレンオキシド付加物が好ましい。

ビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物の量は、アルコール成分中、好ましくは 60 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、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、更に好ましくは 10

50

0 モル%である。

【0017】

直鎖又は分岐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、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、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、1,12-ドデカンジオールが挙げられる。

これらの中でも、分岐の脂肪族ジオールが好ましい。分岐の脂肪族ジオールとしては、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、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールが挙げられる。これらの中でも1,2-プロパンジオールがより好ましい。

10

アルコール成分(A-a1)として分岐の脂肪族ジオールを含む場合、分岐の脂肪族ジオールの量は、アルコール成分中、好ましくは70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、更に好ましくは100モル%である。

【0018】

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〕、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、ソルビトールが挙げられる。

20

これらのアルコール成分(A-a1)は、1種又は2種以上を用いてもよい。

【0019】

(カルボン酸成分(A-ac))

カルボン酸成分(A-ac)は、低温定着性、及び耐熱保存性に優れ、且つ、光沢性に優れるトナーを得る観点から、炭素数16以上18以下の直鎖脂肪族炭化水素基が置換されたコハク酸又はその無水物を含む。

直鎖脂肪族炭化水素基は、不飽和、飽和のいずれであってもよい。これらの中でも、直鎖不飽和脂肪族炭化水素基が好ましい。

直鎖脂肪族炭化水素基の炭素数は、入手の容易性の観点から、好ましくは16又は18である。

30

炭素数16以上18以下の直鎖脂肪族炭化水素基で置換されたコハク酸又はその無水物としては、例えば、ヘキサデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸又はそれらの無水物が挙げられる。

【0020】

カルボン酸成分(A-ac)は、炭素数16の直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物と炭素数18の直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物とを含むことが好ましい。

カルボン酸成分(A-ac)における、炭素数16の直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物と炭素数18の直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物のモル比率〔(C16/C18)モル比率〕は、耐熱保存性及び光沢性により優れるトナーを得る観点から、好ましくは30/70以上であり、より好ましくは35/65以上、更に好ましくは40/60以上、より更に好ましくは50/50以上であり、そして、好ましくは70/30以下であり、より好ましくは65/35以下、更に好ましくは60/40以下である。

40

【0021】

カルボン酸成分(A-ac)における、炭素数16以上18以下の直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物の割合は、アルコール成分(A-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3モル部以上、更に好ましくは5モル部以上、更に好ましくは8モル部以上であり、そして、好ましくは50モル部以下、

50

より好ましくは40モル部以下、更に好ましくは30モル部以下、更に好ましくは20モル部以下、更に好ましくは12モル部以下である。

カルボン酸成分(A - a c)における、炭素数16以上18以下の直鎖脂肪族炭化水素基で置換されたコハク酸又はその無水物の量は、カルボン酸成分(A - a c)中、好ましくは1モル%以上、より好ましくは3モル%以上、更に好ましくは5モル%以上、更に好ましくは8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、更に好ましくは20モル%以下、更に好ましくは12モル%以下である。

【0022】

カルボン酸成分(A - a c)として、例えば、その他のジカルボン酸、3価以上の多価カルボン酸が含まれていてもよい。

10

その他のジカルボン酸としては、例えば、芳香族ジカルボン酸、炭素数16以上18以下の直鎖脂肪族炭化水素基で置換されたコハク酸又はその無水物以外の直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸(以下「その他の直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸」ともいう)、脂環式ジカルボン酸が挙げられる。これらの中でも、芳香族ジカルボン酸、及び、その他の直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸から選ばれる少なくとも1種が好ましく、芳香族ジカルボン酸がより好ましい。

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

20

芳香族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分(A - a c)中、好ましくは20モル%以上、より好ましくは30モル%以上、更に好ましくは40モル%以上であり、そして、好ましくは90モル%以下、より好ましくは80モル%以下、更に好ましくは75モル%以下である。

【0023】

その他の直鎖又は分岐の脂肪族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。

その他の直鎖又は分岐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、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、ドデカン二酸、アゼライン酸が挙げられる。これらの中でも、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸が好ましい。

30

その他の直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分(A - a c)中、好ましくは1モル%以上、より好ましくは10モル%以上であり、そして、好ましくは40モル%以下、より好ましくは30モル%以下である。

【0024】

非晶質ポリエステル樹脂は、カルボン酸成分として、好ましくは3価以上の多価カルボン酸を含むことが好ましい。3価以上の多価カルボン酸としては、好ましくは3価のカルボン酸であり、より好ましくはトリメリット酸又はその無水物である。

3価以上の多価カルボン酸の量は、カルボン酸成分(A - a c)中、好ましくは1モル%以上、より好ましくは5モル%以上、更に好ましくは8モル%以上であり、そして、好ましくは40モル%以下、より好ましくは30モル%以下、更に好ましくは20モル%以下である。

40

これらのカルボン酸成分(A - a c)は、1種又は2種以上を用いてもよい。

【0025】

アルコール成分(A - a l)の水酸基に対するカルボン酸成分(A - a c)のカルボキシ基の当量比〔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。

【0026】

(非晶質ポリエステル樹脂の製造)

非晶質ポリエステル樹脂は、例えば、アルコール成分(A - a l)及びカルボン酸成分

50

(A - a c) による重縮合反応を行う工程を含む方法により製造してもよい。

当該工程において、必要に応じて、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)、酸化ジブチル錫、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エステル化触媒を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0.01質量部以上5質量部以下；没食子酸(3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸と同じ。)等のエステル化助触媒を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0.001質量部以上0.5質量部以下用いて重縮合してもよい。

また、重縮合反応にフマル酸等の不飽和結合を有するモノマーを使用する際には、必要に応じて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0.5質量部以下のラジカル重合禁止剤を用いてもよい。ラジカル重合禁止剤としては、例えば、4-tert-ブチルカテコールが挙げられる。

重縮合反応の温度は、好ましくは120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以下である。なお、重縮合は、不活性ガス雰囲気中に行ってもよい。

【0027】

(非晶質ポリエステル樹脂の物性)

非晶質ポリエステル樹脂の軟化点は、好ましくは70以上、より好ましくは90以上、更に好ましくは100以上、更に好ましくは110以上、更に好ましくは112以上であり、そして、好ましくは140以下、より好ましくは130以下、更に好ましくは125以下である。

非晶質ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、好ましくは30以上、より好ましくは40以上、更に好ましくは50以上であり、そして、好ましくは80以下、より好ましくは70以下、更に好ましくは60以下である。

【0028】

非晶質ポリエステル樹脂の酸価は、好ましくは5mg KOH/g以上、より好ましくは8mg 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40mg KOH/g以下、より好ましくは35mg KOH/g以下、更に好ましくは30mg KOH/g以下である。

【0029】

非晶質ポリエステル樹脂の数平均分子量は、好ましくは3,000以上、より好ましくは3,500以上、更に好ましくは4,000以上であり、そして、好ましくは8,000以下、より好ましくは6,000以下、更に好ましくは5,000以下である。

【0030】

非晶質ポリエステル樹脂の重量平均分子量は、好ましくは10,000以上、より好ましくは20,000以上、更に好ましくは30,000以上であり、そして、好ましくは1,000,000以下、より好ましくは800,000以下、更に好ましくは100,000以下である。

【0031】

非晶質ポリエステル樹脂の軟化点、ガラス転移温度、酸価、数平均分子量及び重量平均分子量は、原料モノマーの種類及びその使用量、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、非晶質ポリエステル樹脂を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。

【0032】

<結晶性ポリエステル樹脂>

トナーは、低温定着性、光沢性を向上させる観点から、結晶性ポリエステル樹脂を含有する。

結晶性ポリエステル樹脂は、炭素数4以上8以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分と、炭素数4以上6以下の脂肪族ジカルボン酸を含むカルボン酸成分との重縮合物であ

10

20

30

40

50

る。なお、本明細書中で結晶性ポリエステル樹脂におけるアルコール成分を、「アルコール成分(C - a 1)」、結晶性ポリエステル樹脂におけるカルボン酸成分を、「カルボン酸成分(C - a c)」ということがある。

【0033】

(アルコール成分(C - a 1))

アルコール成分(C - a 1)は、炭素数4以上8以下の脂肪族ジオールを含み、好ましくは炭素数4以上8以下の、
- 脂肪族ジオールを含む。炭素数4以上8以下の脂肪族ジオールは、1種又は2種以上を用いてもよい。

炭素数4以上8以下の脂肪族ジオールの炭素数は、好ましくは4以上であり、そして、好ましくは6以下である。

10

炭素数4以上8以下の脂肪族ジオールとしては、例えば、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-オクタンジオール等の、
- 脂肪族ジオール；ネオペンチルグリコール等の、
- 脂肪族ジオール以外の脂肪族ジオールが挙げられる。これらの中でも、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオールが好ましく、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールがより好ましく、1,6-ヘキサジオールが更に好ましい。

【0034】

炭素数4以上8以下の脂肪族ジオールの量は、アルコール成分(C - a 1)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、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、更に好ましくは100モル%である。

20

【0035】

アルコール成分(C - a 1)は、炭素数4以上8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、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロピレングリコール、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の炭素数が2以上3以下又は9以上14以下の脂肪族ジオール；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、トリメチロールプロパン等の3価以上のアルコール等が挙げられる。これらのアルコール成分(C - a 1)は、1種又は2種以上を用いてもよい。

30

【0036】

(カルボン酸成分(C - a c))

カルボン酸成分(C - a c)は、炭素数4以上6以下の脂肪族ジカルボン酸を含む。炭素数4以上6以下の脂肪族ジカルボン酸は、1種又は2種以上を用いてもよい。

炭素数4以上6以下の脂肪族ジカルボン酸の炭素数は、好ましくは4である。

炭素数4以上6以下の脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、フマル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸が挙げられる。これらの中でも、フマル酸、コハク酸が好ましい。

【0037】

炭素数4以上6以下の脂肪族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分(C - a c)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、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、更に好ましくは100モル%である。

40

【0038】

カルボン酸成分(C - a c)は、炭素数4以上6以下の脂肪族ジカルボン酸とは異なる他のカルボン酸成分を含有していてもよい。他のカルボン酸成分としては、例えば、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸等の炭素数7以上14以下の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；3価以上の多価カルボン酸が挙げられる。これらのカルボン酸成分(C - a c)は、1種又は2種以上を用いてもよい。

50

【 0 0 3 9 】

アルコール成分 (C - a 1) の水酸基に対するカルボン酸成分 (C - a c) のカルボキシ基の当量比 (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 . 3 以下、より好ましくは 1 . 2 以下である。

【 0 0 4 0 】

(結晶性ポリエステル樹脂の物性)

結晶性ポリエステル樹脂の軟化点は、耐熱保存性をより向上させる観点から、好ましくは 6 0 以上、より好ましくは 7 0 以上、更に好ましくは 7 5 以上、更に好ましくは 8 0 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 1 5 0 以下、より好ましくは 1 4 0 以下である。

10

【 0 0 4 1 】

結晶性ポリエステル樹脂の融点は、耐熱保存性をより向上させる観点から、好ましくは 5 0 以上、より好ましくは 6 0 以上、更に好ましくは 7 0 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 1 5 0 以下、より好ましくは 1 4 0 以下である。

【 0 0 4 2 】

結晶性ポリエステル樹脂の酸価は、好ましくは 5 m g K O H / g 以上、より好ましくは 1 0 m g K O H / g 以上であり、そして、好ましくは 3 5 m g K O H / g 以下、より好ましくは 3 0 m g K O H / g 以下、更に好ましくは 2 5 m g K O H / g 以下である。

【 0 0 4 3 】

結晶性ポリエステル樹脂の軟化点、融点、及び酸価は、原料モノマー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、結晶性ポリエステル樹脂を 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、融点、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。

20

【 0 0 4 4 】

結晶性ポリエステル樹脂は、例えば、アルコール成分 (C - a 1) 及びカルボン酸成分 (C - a c) の重縮合により得られる。重縮合の条件は、例えば、前述の非晶質ポリエステル樹脂における重縮合で示した条件を適用することができる。

【 0 0 4 5 】

非晶質ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂との質量比率 [樹脂 A / 樹脂 C] は、好ましくは 8 0 / 2 0 以上、より好ましくは 8 5 / 1 5 以上、より好ましくは 8 7 / 1 3 以上であり、そして、好ましくは 9 9 / 1 以下、より好ましくは 9 5 / 5 以下、更に好ましくは 9 2 / 8 以下である。

30

【 0 0 4 6 】

トナーの樹脂成分において、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合計含有量 [樹脂 A + 樹脂 C] は、好ましくは 8 0 質量% 以上、より好ましくは 9 0 質量% 以上、更に好ましくは 9 5 質量% 以上であり、そして、1 0 0 質量% 以下であり、そして、好ましくは 1 0 0 質量% である。

【 0 0 4 7 】

< 離型剤 >

離型剤としては、ワックスが好ましい。

ワックスとしては、例えば、炭化水素ワックス、エステルワックス、シリコンワックス、脂肪酸アミドワックスが挙げられる。

炭化水素ワックスとしては、例えば、パラフィンワックス、フィッシュートロブシュワックス等の鉱物又は石油系炭化水素ワックス；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、ポリブテンワックス等のポリオレフィンワックス等の合成炭化水素ワックスが挙げられる。

エステルワックスとしては、例えば、モンタンワックス等の鉱物又は石油系エステルワックス；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス等の植物系エステ

40

50

ルワックス；ミツロウ等の動物系エステルワックスが挙げられる。

脂肪酸アミドワックスとしては、例えば、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミドが挙げられる。離型剤は、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。

これらの中でも、定着幅を広げ、耐熱安定性をより向上させる観点から、炭化水素ワックスが好ましく、パラフィンワックスがより好ましい。

【0048】

離型剤の融点は、好ましくは60以上、より好ましくは70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、更に好ましくは140以下である。

離型剤の融点の測定方法は、実施例に記載の方法による。

10

【0049】

離型剤の量は、樹脂A及び樹脂Cの合計量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1質量部以上、更に好ましくは3質量部以上であり、そして、好ましくは30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。

【0050】

<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、ローダミン-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。

20

着色剤は、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。

トナーは、黒トナー、黒以外の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、樹脂A及び樹脂Cの合計量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20質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。

【0051】

<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。

30

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」、「ポントロンN-01」、「ポントロンN-04」、「ポントロンN-07」、「ポントロンN-09」、「ポントロン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「ポントロン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。

40

【0052】

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」、「ポントロンS-31」、「ポントロンS-32」、「ポントロンS-34」、「ポントロン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」、「

50

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、「ポントロンE - 81」、「ポントロンE - 84」、「ポントロンE - 88」、「ポントロン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。

荷電制御剤の中でも、負帯電性荷電制御剤が好ましく、サリチル酸化合物の金属化合物がより好ましい。

10

荷電制御剤は、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。

【0053】

荷電制御剤の含有量は、樹脂A及び樹脂Cの合計量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0.3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。

【0054】

トナーは、乳化凝集法で得られるケミカルトナーであってもよいし、溶融混練法で得られる粉砕トナーであってもよい。

ケミカルトナーである場合、トナーは、好ましくはコアと、コアの表面に位置するシェルを有するコアシェル型トナー粒子を含む。

20

コアは、樹脂A、樹脂C及び離型剤を含有することが好ましく、必要に応じて、添加剤を含有していてもよい。

シェルは、樹脂Aを含有することが好ましい。また、シェルは、好ましくは、コアの表面を被覆する。

シェルに含まれる樹脂Aの含有量は、コアに含まれる樹脂A及び樹脂Cの合計含有量100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは8質量部以上、更に好ましくは10質量部以上であり、そして、好ましくは30質量部以下、より好ましくは25質量部以下、更に好ましくは20質量部以下、更に好ましくは15質量部以下である。

【0055】

<トナー粒子の物性>

トナー粒子の体積中位粒径(D_{50})は、高画質の画像を得る観点、トナーのクリーニング性をより向上させる観点から、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 $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下である。

30

トナー粒子の体積中位粒径(D_{50})は、実施例に記載の方法により測定できる。

【0056】

[外添剤]

トナー粒子をトナーとしてそのまま用いることもできるが、流動化剤等を外添剤としてトナー粒子表面に添加処理したものをトナーとして使用することが好ましい。

40

外添剤としては、例えば、疎水性シリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化セリウム、カーボンブラック等の無機材料微粒子、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、シリコーン樹脂等のポリマー微粒子が挙げられる。これらの中でも、疎水性シリカが好ましい。

外添剤を用いてトナー粒子の表面処理を行う場合、外添剤の添加量は、トナー粒子100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上、更に好ましくは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4.5質量部以下、更に好ましくは4質量部以下である。

【0057】

トナーは、電子写真方式の印刷において、静電荷像現像に用いられる。トナーは、例えば、一成分系現像剤として、又はキャリアと混合して二成分系現像剤として使用すること

50

ができる。

【 0 0 5 8 】

〔 製造方法 〕

トナーは、溶融混練法、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、凝集融着法によるケミカルトナー、溶融混練法による粉砕トナーが好ましく、溶融混練法による粉砕トナーがより好ましい。

【 0 0 5 9 】

〔 凝集融着法 〕

凝集融着法によるケミカルトナーの場合、トナーの製造方法は、例えば、

同一又は異なる粒子内に樹脂 A を含有する樹脂粒子、必要に応じて、樹脂 C を含有する樹脂粒子、及び離型剤粒子を凝集させて凝集粒子 (1) を得る工程 (以下、「工程 1 」ともいう)、

同一又は異なる粒子内に樹脂 A を含有する樹脂粒子を凝集粒子 (1) に付着させて凝集粒子 (2) を得る工程 (以下「工程 2 」ともいう) 及び

凝集粒子 (2) を水系媒体内で融着させる工程 (以下、「工程 3 」ともいう) を含む。

【 0 0 6 0 】

工程 1 において使用する各種樹脂粒子は、樹脂 A、樹脂 C 等の樹脂をあらかじめ水性媒体に分散した分散液を使用する。分散方法は特に限定されないが、例えば、転相乳化法により分散することが好ましい。転相乳化法としては、例えば、樹脂の有機溶媒溶液又は溶融した樹脂に水性媒体を添加して転相乳化する方法が挙げられる。水性媒体としては、水を主成分とするものが好ましく、水性媒体中の水の含有量は、例えば、80 質量%以上100 質量%以下である。なお、水性媒体には、水に可溶な有機溶媒が含まれていてもよい。

工程 1 において使用する離型剤粒子は、公知の方法により離型剤をあらかじめ分散した分散液を使用してもよい。工程 1 においては、上述の各種添加剤を凝集させてもよい。

工程 1 では、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩等の界面活性剤の存在下で、分散液を混合し、硫酸アンモニウム等の凝集剤を添加して凝集させて、必要に応じて、界面活性剤等の凝集停止剤を添加することで、凝集粒子 (1) が得られる。

【 0 0 6 1 】

工程 2 では、樹脂 A を含む樹脂粒子分散液を、上記凝集粒子 (1) を含む系内に添加することで、凝集粒子 (1) に、樹脂 A を含有する樹脂粒子を付着させて、凝集粒子 (2) が得られる。凝集させる方法は、工程 1 と同様の方法で行うことができる。

工程 3 では、凝集粒子 (2) を水系媒体内で融着させる。融着によって、凝集粒子に含まれる各粒子を融着し、融着粒子が得られる。

工程 3 の後に、後処理を行ってもよく、例えば、水系媒体中に存在する融着粒子を固液分離し、乾燥することでトナー粒子が得られる。更に、トナー粒子に、上述の外添剤を添加してもよい。

【 0 0 6 2 】

〔 溶融混練法 〕

溶融混練法による粉砕トナーの場合、例えば、樹脂 A、樹脂 C、離型剤、着色剤、荷電制御剤等の原料をヘンシェルミキサー、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、1 軸若しくは 2 軸の押出機、オープンロール型混練機等で溶融混練し、冷却、粉砕、分級して製造することができる。

溶融混練法によるトナーの製造方法は、好ましくは、結着樹脂として樹脂 A、及び樹脂 C 等の樹脂を含有する混合物を 80 以上 160 以下の範囲内の温度で溶融混練する工程を含む。溶融混練温度は、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 145 以下である。

樹脂 A、及び樹脂 C 等の樹脂を含有する結着樹脂組成物は、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

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 6 3 】

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、粉碎が可能な程度に冷却した後、粉碎及び分級しトナー粒子を得る工程を含む。粉碎は、多段階に分けて行ってもよい。例えば、熔融混練により得られた混合物を 1 mm 以上 5 mm 以下に粗粉碎した後、更に所望の粒径に微粉碎してもよい。

粗粉碎に好適に用いられる粉碎機としては、例えば、ハンマーミル、アトマイザー、ロープレックスが挙げられる。微粉碎に好適に用いられる粉碎機としては、例えば、流動層式ジェットミル、衝突板式ジェットミル、回転型機械式ミルが挙げられる。粉碎効率の観点から、流動層式ジェットミル、及び衝突板式ジェットミルを用いることが好ましい。

分級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。

【実施例】

【 0 0 6 4 】

樹脂、樹脂粒子、トナー等の各性状等については次の方法により測定、評価した。

【 0 0 6 5 】

[樹脂の酸価]

樹脂の酸価は、J I S K 0 0 7 0 : 1 9 9 2 の方法に基づき測定した。ただし、測定溶媒のみ J I S K 0 0 7 0 : 1 9 9 2 に規定のエタノールとエーテルの混合溶媒から、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））に変更した。

【 0 0 6 6 】

[樹脂の軟化点、ガラス転移温度等]

(1) 軟化点

フローテスター「C F T - 5 0 0 D」（株式会社島津製作所製）を用い、1 g の試料を昇温速度 6 / 分で加熱しながら、プランジャーにより 1 . 9 6 M P a 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。

(2) 吸熱ピークの最高温度

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、室温（2 0 ）から降温速度 1 0 / 分で 0 まで冷却した試料をそのまま 1 分間静止させ、その後、昇温速度 1 0 / 分で 1 8 0 まで昇温しながら熱量を測定した。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温度を吸熱ピークの最高温度とした。

結晶性ポリエステル樹脂においては、吸熱ピークの最高温度を結晶性ポリエステル樹脂の融点とした。

(3) ガラス転移温度

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 1 ~ 0 . 0 2 g をアルミパンに計量し、2 0 0 まで昇温し、その温度から降温速度 1 0 / 分で 0 まで冷却した。次に昇温速度 1 0 / 分で 1 5 0 まで昇温しながら熱量を測定した。非晶質樹脂の場合に、吸熱ピークの最高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。

【 0 0 6 7 】

[ポリエステル樹脂の数平均分子量、重量平均分子量]

以下の方法により、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法により分子量分布を測定し、樹脂の数平均分子量 M_n 及び重量平均分子量 M_w を求めた。

(1) 試料溶液の調製

濃度が 0 . 5 g / 1 0 0 m L になるように、ポリエステル樹脂をクロロホルムに溶解さ

10

20

30

40

50

せた。ついで、この溶液をポアサイズ $2 \mu\text{m}$ のフッ素樹脂フィルター「FP-200」（住友電気工業株式会社製）を用いて濾過して不溶成分を除き、試料溶液とした。

(2) 分子量測定

下記装置を用いて、溶離液としてクロロホルムを、毎分 1 mL の流速で流し、 40 の恒温槽中でカラムを安定化させた。そこに試料溶液 $100 \mu\text{L}$ を注入して測定を行った。試料の分子量は、あらかじめ作製した検量線に基づき算出した。このときの検量線には、数種類の分子量が既知の単分散ポリスチレン（東ソー株式会社製； 2.63×10^3 、 2.06×10^4 、 1.02×10^5 、ジーエルサイエンス株式会社製； 2.10×10^3 、 7.00×10^3 、 5.04×10^4 ）を標準試料として作成したものをを用いた。

測定装置：「CO-8010」（東ソー株式会社製）

分析カラム：「GMHXL」+「G3000HXL」（東ソー株式会社製）

【0068】

[離型剤の融点]

示差走査熱量計「DSC Q20」（テイ・エイ・インストルメント・ジャパン株式会社製）を用いて、試料 $0.01 \sim 0.02 \text{ g}$ をアルミパンに計量し、昇温速度 $10 / \text{min}$ で 200 まで昇温し、その温度から降温速度 $5 / \text{min}$ で -10 まで冷却する。次に試料を昇温速度 $10 / \text{min}$ で 180 まで昇温し測定する。そこで得られた融解吸熱カーブから観察される吸熱の最高ピーク温度を離型剤の融点とする。

【0069】

[トナー粒子の体積中位粒径 (D_{50})]

トナー粒子の体積中位粒径は以下の通り測定した。

・測定機：「コールターマルチサイザーIII」（ベックマン・コールター株式会社製）

・アパチャー径： $50 \mu\text{m}$

・解析ソフト：「マルチサイザーIII パージョン 3.51」（ベックマン・コールター株式会社製）

・電解液：「アイソトンII」（ベックマン・コールター株式会社製）

・分散液：ポリオキシエチレンラウリルエーテル「エマルゲン109P」（花王株式会社製、HLB：13.6）を前記電解液に溶解させ、濃度5質量%の分散液を得た。

・分散条件：前記分散液 5 mL にトナー測定試料 10 mg 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 25 mL を添加し、更に、超音波分散機にて1分間分散させて、試料分散液を作製した。

・測定条件：前記試料分散液を前記電解液 100 mL に加えることにより、3万個の粒子の粒径を20秒で測定できる濃度に調整した後、3万個の粒子を測定し、その粒度分布から体積中位粒径 (D_{50}) を求めた。

【0070】

[トナーの低温定着性]

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、未定着の状態で印刷物を得た（印字面積： $2 \text{ cm} \times 12 \text{ cm}$ 、付着量： $0.5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ ）。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 $300 \text{ mm} / \text{sec}$ ）を用い、定着ロールの温度を 100 から 240 へと 5 ずつ順次上昇させながら、各温度で未定着状態の印刷物の定着試験を行った。得られた印刷物の画像部分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 Z1522：2009）を貼り付け、定着機の定着ロールとは別の、 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 $\times 100$ ）が最初に 90% を越える定着ロールの温度を最低定着温度とした。最低定着温度が低いほど、低温定着性が優れる。なお、定着紙には、「Copy Bond SF-70NA」（シャープ株式会社製、 $75 \text{ g} / \text{m}^2$ ）を使用した。

【0071】

[トナーの耐熱保存性]

トナー 10 g を 50 mL 容のポリカップに入れて、温度 50 °、相対湿度 60 % の環境下で 24 時間保持した。その後、パウダーテスター（ホソカワミクロン株式会社製）に、上から順に、篩い A（目開き 250 μm）、篩い B（目開き 150 μm）、篩い C（目開き 75 μm）の 3 つの篩を重ね合わせて設置し、篩い A 上にトナー 10 g を乗せて 60 秒間振動を与えた。次いで、下式から求められる α を算出して、流動性を評価した。 α の値が大きいほど耐熱性保存に優れる。

【 0072 】

$$\alpha = 100 - \{ (\text{篩い A 上に残存したトナー質量 (g)}) + (\text{篩い B 上に残存したトナー質量 (g)}) \times 0.6 + (\text{篩い C 上に残存したトナー質量 (g)}) \times 0.2 \} / 100 (\text{g}) \times 100$$

10

【 0073 】

[印刷物の光沢性]

複写機「AR-505」（シャープ株式会社製）にトナーを実装し、定着機を通過する前にベタ画像を取り出して未定着の状態での印刷物を得た（印字面積：2 cm × 12 cm、付着量：0.5 mg / cm²）。次いで、前記複写機の定着機をオフラインで、150、300 mm / sec で定着して印刷物を得た。なお、印字媒体には J 紙（富士ゼロックス株式会社製）を使用した。

得られた印字物を光沢度計「IG-330」（株式会社堀場製作所製）を用いて、該画像の下に厚紙を敷き、光射条件を 60 ° として光沢度を測定した。得られた値が高い程、光沢性が高いことを示す。

20

【 0074 】

[アルケニル無水コハク酸の製造]

製造例 a（アルケニル無水コハク酸（a）の製造）

1 L の日東高圧株式会社製オートクレーブに α -オレフィン「リニアレン 16」（出光興産株式会社製、C16 α -オレフィン）273.5 g、 β -オレフィン「リニアレン 18」（出光興産株式会社製、C18 β -オレフィン）253.9 g、無水マレイン酸 157.2 g、抗酸化剤「チレックス-O」（SC 有機化学株式会社製、トリイソオクチルフォスファイト）0.4 g、重合禁止剤としてブチルヒドロキノン 0.1 g を仕込み、加圧窒素置換（0.2 MPaG）を 3 回繰り返した。60 ° で攪拌開始後、230 ° まで 1 時間かけて昇温して 6 時間反応を行った。反応温度到達時の圧力は、0.3 MPaG であった。反応終了後、80 ° まで冷却し、常圧（101.3 kPa）に戻して 1 L の 4 つ口フラスコに反応物を移しかえた。180 ° まで攪拌しながら昇温し、1.3 kPa にて残存する内部オレフィンを 1 時間で留去した。引き続き、室温（25 °）まで冷却後、常圧（101.3 kPa）に戻して目的物のアルケニル無水コハク酸（a）406.1 g を得た。酸価より求めたアルケニル無水コハク酸（a）の平均分子量は 337 であった。

30

【 0075 】

製造例 b ~ e（アルケニル無水コハク酸 b ~ e の製造）

原料、抗酸化剤、重合禁止剤の種類及び量を表 1 に示すように変更した以外は、製造例 a と同様にして、アルケニル無水コハク酸 b ~ e を得た。酸価より、アルケニル無水コハク酸の平均分子量を求め、表 1 に示した。

40

【 0076 】

【表 1】

表1

製造例			a		b		c		d		e	
アルケニル無水コハク酸			a		b		c		d		e	
原料	α-オレフィン		モル量 (mol)	仕込量 (g)								
		リアレン16	1.2	273.5	1.4	309.7	0.9	206.5	2.3	516.2	-	-
		リアレン18	1.1	253.9	0.9	232.3	1.4	348.4	-	-	2.3	580.7
	C16/C18(モル比)	52/48		60/40		40/60		100/0		0/100		
	無水マレイン酸	1.6	157.2	1.6	157.2	1.6	157.2	1.6	157.2	1.6	157.2	
抗酸化剤		質量部 *1	仕込量 (g)	質量部 *1	仕込量 (g)	質量部 *1	仕込量 (g)	質量部 *1	仕込量 (g)	質量部 *1	仕込量 (g)	
	トリイソオクチルホスファイト	0.06	0.4	0.06	0.4	0.06	0.4	0.06	0.4	0.06	0.4	
重合禁止剤	ブチルヒドロキノン	0.01	0.1	0.01	0.1	0.01	0.1	0.01	0.1	0.01	0.1	
物性	平均分子量	337		336		342		325		353		

*1 α-オレフィン及び無水マレイン酸の合計量(100質量部)に対する量(質量部)

【 0 0 7 7 】

[非晶質ポリエステル樹脂の製造]

製造例 A 1 ~ A 5 (非晶質ポリエステル樹脂 A - 1 ~ A - 5 の製造)

表 2 に示す、トリメリット酸無水物以外のポリエステル原料モノマー、エステル化触媒及びエステル化助触媒を、窒素導入管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 L 容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、235℃まで昇温し、その後 235℃で 6 時間重縮合させた。その後、210℃まで降温し、トリメリット酸無水物を添加し、210℃で 1 時間反応させた。その後、210℃で 10 kPa の減圧下にて表 2 に記載の軟化点まで反応を行って、非晶質ポリエステル樹脂 A - 1 ~ A - 5 を得た。各種物性を測定し、物性を表 2 に示す。

【 0 0 7 8 】

製造例 A 6 (非晶質ポリエステル樹脂 A - 6 の製造)

表 2 に示す、セバシン酸及びトリメリット酸無水物以外のポリエステルの原料モノマー、エステル化触媒及びエステル化助触媒を、窒素導入管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 L 容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、235℃まで昇温し、その後 235℃で 6 時間重縮合させた。その後、180℃まで降温し、セバシン酸及びトリメリット酸無水物を添加し、210℃まで 10 / 時間で昇温し、その後 210℃で 1 時間反応させた。その後、210℃で 10 kPa の減圧下にて表 2 に記載の軟化点まで反応を行って、非晶質ポリエステル樹脂 A - 6 を得た。各種物性を測定し、物性を表 2 に示す。

【 0 0 7 9 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2

製造例		A1		A2		A3		A4		A5		A6	
非晶質ポリエステル樹脂		A-1		A-2		A-3		A-4		A-5		A-6	
原料モノマー	成分	モル比	仕込										
		*1	量(g)										
アルコール	BPA-PO *2	70	2313	70	2314	70	2311	70	2319	70	2307	70	2374
	BPA-EO *2	30	921	30	921	30	920	30	923	30	918	30	945
カルボン酸	アルケニル無水コハク酸a	10	318										
	アルケニル無水コハク酸b			10	317								
	アルケニル無水コハク酸c					10	323						
	アルケニル無水コハク酸d							10	308				
	アルケニル無水コハク酸e									10	332		
	セバシン酸											10	196
	テレフタル酸	75	1176	75	1176	75	1174	75	118	75	1172	75	1206
トリメリット酸無水物	15	272	15	272	15	272	15	272	15	271	15	279	
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) (g)	25		25		25		25		25		25	
エステル化助触媒	没食子酸 (g)	2.5		2.5		2.5		2.5		2.5		2.5	
C16/C18 モル比 *3		52/48		60/40		40/60		100/0		0/100		-	
物性	酸価(mgKOH/g)	20.2		21.5		22.5		23.1		18.8		19.9	
	軟化点(°C)	121.5		122.5		120.9		119.9		123.3		119.5	
	ガラス転移温度(°C)	57.9		58.1		57.5		58		56.8		58.8	
	吸熱ピークの最高温度(°C)	61.1		61.4		60.4		61.2		60		61.5	
	結晶性指数	1.99		2.00		2.00		1.96		2.06		1.94	
	数平均分子量	4000		4000		3900		3800		4200		3900	
	重量平均分子量	80000		83000		75000		75000		88000		72000	

*1 原料モノマーのアルコール成分を100モル部としたときの、原料モノマーを構成する各モノマーのモル部を意味する。

*2: BPA-POはビスフェノールAのプロピレンオキシド(2.2)付加物を意味する。

BPA-EOはビスフェノールAのエチレンオキシド(2.2)付加物を意味する。

*3 炭素数16の直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物と、炭素数18の直鎖脂肪族炭化水素基が置換したコハク酸又はその無水物とのモル比率

【 0 0 8 0 】

[結晶性ポリエステル樹脂の製造]

製造例 C 1 ~ C 5 (結晶性ポリエステル樹脂 C - 1 ~ C - 5 の製造)

表 3 に示す原料モノマーを、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 5 L 容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、200 まで 8 時間かけて昇温を行った。その後、エステル化触媒を添加し、8 . 0 k P a にて表 3 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。各種物性を測定し、物性を表 3 に示す。

【 0 0 8 1 】

10

20

30

40

50

【表 3】

表3

製造例		C1		C2		C3		C4		C5	
結晶性ポリエステル樹脂		C-1		C-2		C-3		C-4		C-5	
原料モノマー	成分	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)
		エチレングリコール							100	1062	
	1,4-ブタンジオール					100	2185				
	1,6-ヘキサンジオール	100	2521	100	2500						
	1,10-デカンジオール									100	2314
カルボン酸成分	コハク酸			100	2500						
	フマル酸	100	2479			100	2815				
	セバシン酸									100	2686
	ドデカン二酸							100	3938		
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(Ⅱ)(g)	10		10		10		10		10	
物性	軟化点(°C)	109.6		71.3		134.4		88.3		77.9	
	吸熱ピークの最高温度(融点)(°C)	114.8		73.5		137.2		83.5		72.8	
	結晶性指数	0.95		0.97		0.98		1.06		1.07	
	酸価 (mgKOH/g)	10.2		10.5		8.8		12.2		10.7	

*1 アルコール成分の総量を100モルとしたときのモル比を示す。

【0082】

実施例1 (トナー1の製造)

結着樹脂100質量部(非晶質ポリエステル樹脂A-1/結晶性ポリエステル樹脂C-1=90/10(質量比))、着色剤「ECB 301」(大日精化工業株式会社製)5質量部、荷電制御剤「LR-147」(日本カーリット株式会社製)1質量部、及び離型剤として、パラフィンワックス「HNP0190」(日本精蠟株式会社製、融点:85)2質量部を、ヘンシェルミキサーでよく攪拌した後、混練部分の全長1560mm、スクリー径42mm、パレル内径43mmの同方向回転二軸押出機を用いて熔融混練した。スクリーの回転速度は200r/min、スクリー内の加熱設定温度は90であり、混練物の温度は140、混練物の供給速度は10kg/h、平均滞留時間は約18秒であった。得られた混練物を140から50まで1.5時間で冷却し、50で、冷却ローラーで圧延冷却した後、45で4時間静置後、ジェットミルで粉碎、分級し、体積中位粒径(D₅₀)5.5μmのトナー粒子を得た。

【0083】

得られたトナー粒子100質量部に対し、外添剤として、疎水性シリカ「アエロジルR-972」(日本アエロジル株式会社製、疎水処理剤:DMDS、平均粒子径:16nm)1.5質量部、及び疎水性シリカ「RY-50」(日本アエロジル株式会社製、疎水処理剤:シリコンオイル、平均粒子径:40nm)1.0質量部を添加し、ヘンシェルミキサーで3600r/min、5分間混合することにより、外添処理を行い、トナー1を得た。各種評価を行いその結果を表4に示した。

【0084】

実施例2~7、比較例1~4(トナー2~7、81~84の製造)

実施例1において、結着樹脂として用いた樹脂A及び樹脂Cを、表4に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして、トナー2~7、及び81~84を得た。

【0085】

10

20

30

40

50

【表 4】

表4

	非晶質ポリエステル樹脂		結晶性ポリエステル樹脂					樹脂A/ 樹脂C 質量比率	評価		
	種類	C16/C18 モル比率	種類	アルコール成分		カルボン酸成分			低温 定着性 (°C)	耐熱 保存性 (α)	光沢性
				種類	炭素 数	種類	炭素 数				
実施例1	A-1	52/48	C-1	1,6-ヘキサジオール	6	フマル酸	4	90/10	115	96.6	28
実施例2	A-1	52/48	C-2	1,6-ヘキサジオール	6	コハク酸	4	90/10	120	92.1	25
実施例3	A-1	52/48	C-3	1,4-ブタンジオール	4	フマル酸	4	90/10	120	94.1	22
実施例4	A-2	60/40	C-1	1,6-ヘキサジオール	6	フマル酸	4	90/10	115	93.1	26
実施例5	A-3	40/60	C-1	1,6-ヘキサジオール	6	フマル酸	4	90/10	115	91.2	27
実施例6	A-4	100/0	C-1	1,6-ヘキサジオール	6	フマル酸	4	90/10	115	86.5	22
実施例7	A-5	0/100	C-1	1,6-ヘキサジオール	6	フマル酸	4	90/10	115	87.7	23
比較例1	A-1	52/48	C-4	エチレングリコール	2	ドデカン二酸	12	90/10	120	56.2	17
比較例2	A-1	52/48	C-5	1,10-デカジオール	10	セバシン酸	10	90/10	125	95.5	13
比較例3	A-1	52/48	—	—	—	—	—	100/0	150	98.7	7
比較例4	A-6	-	C-1	1,6-ヘキサジオール	6	フマル酸	4	90/10	120	45.5	21

【 0 0 8 6 】

以上、実施例及び比較例の結果から、本発明のトナーは、低温定着性、及びトナーの耐熱保存性に優れ、且つ、光沢性に優れることがわかる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開 2011 - 081355 (JP, A)

特開 2009 - 271173 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

G03G 9/08 - 9/097