

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4339710号
(P4339710)

(45) 発行日 平成21年10月7日(2009.10.7)

(24) 登録日 平成21年7月10日(2009.7.10)

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

請求項の数 2 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2004-24075 (P2004-24075)	(73) 特許権者	000005887
(22) 出願日	平成16年1月30日(2004.1.30)		三井化学株式会社
(65) 公開番号	特開2005-215492 (P2005-215492A)		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(43) 公開日	平成17年8月11日(2005.8.11)	(74) 代理人	100110928
審査請求日	平成18年11月24日(2006.11.24)		弁理士 速水 進治
		(74) 代理人	100127074
			弁理士 佐藤 浩司
		(72) 発明者	松村 健一
			滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	仁木 章博
			大阪府大阪市北区西天満2-4-4 積水化学工業株式会社内
		審査官	阿久津 弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 球状トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

融点が180～280であり、かつ、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した融点における吸熱量が25～150mJ/mgである結晶性ポリマーと、ガラス転移温度が30～80である非結晶性ポリエステルとを含有し、重量平均分子量が100万以上の樹脂成分を含有せず、前記結晶性ポリマーの含有量が3～10重量%である樹脂組成物からなり、

平均円形度が0.92以上であることを特徴とする球状トナー。

【請求項2】

融点が180～280であり、かつ、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した融点における吸熱量が25～150mJ/mgである結晶性ポリマーと、ガラス転移温度が30～80である非結晶性ポリエステルとを含有し、重量平均分子量が100万以上の樹脂成分を含有せず、前記結晶性ポリマーの含有量が3～10重量%である樹脂組成物からなる粉状体を調製する工程と、前記粉状体を球形化する工程とを有することを特徴とするポリエステル系球状トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低温定着性、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性、流動性及び転写効率に優れ、エッジが立ち極めて高精細な印字画像が得られる球状トナーに関する。

10

20

【背景技術】

【0002】

電子写真等において静電荷像を現像する方式として、乾式現像方式が多用されている。乾式現像方式において、通常、トナーはキャリアと呼ばれる鉄粉、ガラスビーズ等との摩擦によって帯電し、これが感光体上の静電潜像に電気的引力によって付着し、次に用紙上に転写され、加熱ローラ等によって定着されて永久可視像となる。

【0003】

電子写真装置に用いるトナーとしては、従来は樹脂組成物と着色剤、キャリア等とを混合してなる塊状体を粉碎機等の物理的手段で粉碎し、一定の粒子径に分級したものが用いられていた。このようなトナーは、安価かつ容易に製造できる一方で、その形状は非球状の不定形なものであった。

これに対して、近年、形状がほぼ球形である球状トナーが開発され、上市されるようになってきた。このような球状トナーは、エッジが立ち極めて高精細な印字画像が得られるという優れた性能を発揮する。また、装置内における流動性に優れ、転写効率にも優れることから、需要が拡大しつつある。

【0004】

このような球状トナーのうち、スチレン-アクリル系樹脂を主成分とするスチレン-アクリル系の球状トナーについては、樹脂組成物を重合する際に、重合液滴中に着色剤等を溶解させた懸濁重合法や乳化重合法を採ることにより、比較的容易に製造することができる。

しかし、ポリエステル系樹脂を主成分とするポリエステル系トナーの場合には、スチレン-アクリル系樹脂とは異なり、懸濁重合法や乳化重合法により重合することができないことから、球状トナーの製造は困難であると考えられていた。

【0005】

これに対して、熱風噴射ノズルから噴射される熱風中に熱可塑性粒子を噴射し、熱風との接触により熱可塑性粒子の表面を熔融して球形化处理する方法が提案されており、例えば、特許文献1には、造粒塔の天板に形成された流入口の上側に環状の原料供給ヘッドを設け、その原料供給ヘッド内に熱風噴射ノズルの先端部を挿入し、上記原料供給ヘッド内に供給された熱可塑性粒子と圧縮エアの固気混合流体を、その原料供給ヘッドの内周に設けられた原料噴射ノズルから前記熱風噴射ノズルより噴射される熱風中に噴射して熱可塑性粒子を球形化させるようにした球形化处理装置において、前記熱風噴射ノズルを昇降自在に支持し、その熱風噴射ノズルを昇降動させる昇降手段を設けた球形化处理装置が提案されている。また、このような球形化技術を利用して、特許文献2には、主成分としての樹脂と、着色剤と、副成分として、上記樹脂より結晶性の高い結晶ポリエステルを含む原料を用いてトナー製造用粉末を得る工程と、上記トナー製造用粉末を加熱して球形化する熱球形化工程とを有するトナーの製造方法が開示されている。これらの方法によれば、ポリエステル系樹脂からなる球状トナーを製造することも可能であるようにも思われた。

【0006】

一方、トナーには、一般的な性能として、耐高温オフセット性や耐ブロッキング性が求められる。オフセット現象とは、電子写真装置においてトナーを用紙上に転写し加熱ローラ等によって定着する際に、トナーの一部が熱定着ローラ表面に付着し、それが紙に再転写してしまう現象をいい、ブロッキング現象とは、様々な環境を通して受ける熱によってトナー同士が凝集してしまう現象をいう。このようなオフセット現象やブロッキング現象は、主に高温域におけるトナーの流動性の増大に起因することから、これまではトナーに重量平均分子量が100万以上の高分子量樹脂成分を添加することにより、高温域におけるトナーの流動性を低下させる方法で、耐高温オフセット性や耐ブロッキング性を付与していた。

【0007】

ところが、このような重量平均分子量が100万以上の高分子量樹脂成分を配合したポリエステル系トナーを、特許文献1記載の装置や特許文献2記載の方法で球形化しようとし

10

20

30

40

50

ても、いびつな形状のものしか得られず、十分な性能を発揮できる程度に球形度の高い球状トナーを得ることはできなかつた。即ち、現在までに、十分な耐高温オフセット性、耐ブロッキング性を実現したポリエステル系樹脂からなる球状トナーは存在していないのが現状であった。

【0008】

更に、近年、消費電力等の経済性を向上させるため、及び、複写速度を上げるため、より低温で定着可能な低温定着性に優れたトナーも求められている。しかし、低温定着性を改善しようとする、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性が劣ることから、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性と低温定着性との両立もトナーの重要な課題となっていた。

【0009】

【特許文献1】特開2000-52340号公報

【特許文献2】特開2003-270856号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記現状に鑑み、低温定着性、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性、流動性及び転写効率に優れ、エッジが立ち極めて高精細な印字画像が得られる球状トナーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、融点が180～280 であり、かつ、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した融点における吸熱量が25～150mJ/mgである結晶性ポリマーと、ガラス転移温度が30～80 である非結晶性ポリエステルとを含有し、重量平均分子量が100万以上の樹脂成分を含有せず、前記結晶性ポリマーの含有量が3～10重量%である樹脂組成物からなり、平均円形度が0.92以上である球状トナーである。

以下に本発明を詳述する。

【0012】

本発明の球状トナーは、一定の条件を満たす結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとを含有する樹脂組成物からなる。なお、本明細書において、結晶性ポリマーとは、示差走査熱量計により示差熱を測定したときに、鋭く明瞭な融点ピークを示し、結晶化度が10%を超えるポリマーを意味し、非結晶性ポリエステルとは、示差走査熱量計により示差熱を測定したときに、鋭く明瞭な融点ピークを示さず、結晶化度が10%以下であるポリエ

【0013】

テルを意味する。本発明者らは、鋭意検討の結果、このような樹脂組成物を用いれば、重量平均分子量が100万以上の高分子量樹脂成分を配合することなく、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れたトナーを作製することができることを見出し、更に、このような重量平均分子量が100万以上の高分子量樹脂成分が配合されていないトナーは、従来公知の球形化方法により容易に球形化でき、球形度の高い球状トナーとすることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

本発明の球状トナーにおいては、上記樹脂組成物中において、高融点の結晶性ポリマー中の結晶成分同士が非結晶性ポリエステル中で物理的架橋構造を形成し、一方、高融点の結晶性ポリマー中の非結晶成分と非結晶性ポリエステルとが絡まり合っ

【0015】

て、一種のネットワーク構造を形成しており、このようなネットワーク構造が形成されることによって、高温での粘度低下が少なく、低温定着性や保存性を低下させることなく、良好な耐オフセット性が発現することができると考えられる。このようなネットワーク構造を形成することによりはじめて、単に複数の樹脂を混合しただけでは得られない、優れた効果が発現する。

即ち、本発明の球状トナーでは、物理的架橋構造を形成しうる高融点の結晶性ポリマーと

10

20

30

40

50

、物理的架橋構造を形成せずガラス転移温度が30～80 である非結晶性ポリエステルとを混合した樹脂組成物を用いることによって、高温域での粘度が上昇して耐高温オフセット性、耐ブロッキング性が向上し、しかも、定着ロールによる加圧時には粘度が低下するために印字表面の平滑性が増し、光沢が良くなると同時に低温定着性も向上する。このような性質を従来のように重量平均分子量が100万以上の高分子量樹脂成分を配合することなく実現できることから、容易に球形化することができ、流動性、転写効率、エッジが立ち極めて高精細な印字画像が得られる等の優れた球状トナーを製造することができる。

【0016】

上記樹脂組成物中において上述のようなナノオーダーでの均一な微分散構造を発現させ、ネットワーク構造を形成させるためには、結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとの相溶性が高いことが非常に重要であるとともに、結晶性ポリマーの結晶化度が高いことが重要である。

10

【0017】

上記樹脂組成物は、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した融点における吸熱量の好ましい下限が1mJ/mg、好ましい上限が20mJ/mgである。1mJ/mg未満であると、上述のネットワーク構造が形成されず耐高温オフセット等の所期の効果が得られないことがあり、20mJ/mgを超えると、定着ロールによる加圧時にポリマーの粘度が十分に低下せず、定着後の印字表面に凹凸が生じて光沢が劣ったり、低温定着性が劣ったりすることがある。より好ましい下限は2mJ/mg、より好ましい上限は15mJ/mgである。

20

【0018】

上記物理的架橋構造を形成した結晶は、5μm以下の大きさで上記樹脂組成物中に均一に微分散していることが好ましい。より好ましくは1μm以下の大きさである。微小な結晶が微分散していることにより、上記ネットワーク構造がより安定になり、優れた効果を発現する。具体的には、本発明の球状トナーを偏光顕微鏡により観察したときに観察される結晶粒子の平均粒子径が5μm以下であることが好ましい。なお、本明細書において結晶粒子とは、上記結晶性ポリマー中の結晶成分同士が物理的架橋構造を形成することにより形成された粒子状の構造のことを意味する。

30

【0019】

上記結晶粒子の平均粒子径を測定する方法としては特に限定されず、例えば、以下の方法により求めることができる。即ち、本発明の球状トナーをプレパラート上に載せ、ホットプレート等を用いて100 程度に加熱して軟化させた後、カバーガラスを被せて軽く押さえつける。その後、150 まで加熱して非晶状態にある樹脂を再結晶化させてから室温に戻す。これを200倍の倍率の偏光顕微鏡を用いて観察し、判別可能な結晶粒子の粒子径を測定し、その平均を求める。

【0020】

上記樹脂組成物は、JIS K 7105に準拠した方法により測定したヘーズ値が60%以上であることが好ましい。ヘーズ値が60%以上にある場合には、上記物理的架橋構造を形成した結晶は、5μm以下の大きさで均一に微分散しており、このような樹脂組成物からなる本発明の球状トナーは、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができる。ヘーズ値が60%未満であると、結晶同士が凝集して均一に分散しておらず上述のネットワーク構造を形成することができない。なお、上記ヘーズ値は、JIS K 7105に準拠した方法により、全光線透過率Ti(%)と拡散透過率Td(%)とを測定し、下記式(1)により算出することができる。

40

【0021】

【数1】

$$H(\%) = Td(\%) / Ti(\%) \times 100 \quad (1)$$

50

上記樹脂組成物は、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定した再結晶開始温度 T_{ic} と再結晶ピーク温度 T_{pc} との差が 30 以下であることが好ましい。本発明者らは、鋭意検討の結果、上記樹脂組成物内の上記物理的架橋構造を形成した結晶の分散の状態が、樹脂組成物の再結晶温度と相間していることを見出した。即ち、樹脂微粒子中の結晶成分が偏在している場合には、結晶成分の濃度が高い部分では比較的低い温度で再結晶化が始まり、結晶成分の濃度が低い部分では比較的高い温度まで再結晶化が始まらないと考えられ、一方、樹脂微粒子中の結晶成分が均一である場合には、このような再結晶化の温度の差異は生じないと考えられる。従って、再結晶開始温度 T_{ic} と再結晶ピーク温度 T_{pc} との差は、樹脂組成物中における結晶成分の分散の度合いを反映するものと考えられ、この差が小さいほど結晶成分が均一に分散しているものと考えられる。示差走査熱量計（DSC）を用いて測定した再結晶開始温度 T_{ic} と再結晶ピーク温度 T_{pc} との差が 30 以下である場合には、上記物理的架橋構造を形成した結晶は、樹脂組成物中に均一に微分散しており、このような樹脂組成物からなる本発明の球状トナーは、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を行うことができる。再結晶開始温度 T_{ic} と再結晶ピーク温度 T_{pc} との差が 30 を超えると、結晶成分が均一に分散していないため、ネットワーク構造を形成することができず上述の効果を得ることができない。

10

【0022】

なお、本明細書において上記再結晶開始温度 T_{ic} とは、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定したときに観察される再結晶化を示す発熱ピークの立ち上がりの点の温度を意味し、上記再結晶ピーク温度 T_{pc} とは、再結晶化を示す吸熱ピークの頂点の温度を意味する。また、示差走査熱量計（DSC）の測定条件については特に限定されないが、例えば、JIS K 7121 に準拠して、試料 10 mg を昇温速度 10 / 分で加熱する方法により測定することができる。

20

【0023】

上記再結晶開始温度 T_{ic} は 80 以上であることが好ましい。80 未満であると、本発明の球状トナーの保存時に結晶状態が変化してしまうことがある。また、上記再結晶開始温度 T_{ic} は 80 以上であると、混練状態で結晶化が起こることから、結晶成分をより均一に分散させることができる。

【0024】

上記樹脂組成物は、190 の条件下で 5% の剪断ひずみを与えたときに、下記式（2）で表される緩和弾性率の変化率 D が 15 ~ 90 であることが好ましい。

30

【0025】

【数2】

$$D = (1 - G_{5\%}(0.1) / G_{5\%max}) \times 100 \quad (2)$$

式中、 $G_{5\%}(0.1)$ は、5% の剪断ひずみを与えて 0.1 秒後の緩和弾性率を表し、 $G_{5\%max}$ は、剪断ひずみを与えてからの時間を横軸に、緩和弾性率を縦軸にとり緩和弾性率曲線を描いた場合の緩和弾性率曲線ピーク位置の緩和弾性率を表す。

40

【0026】

緩和弾性率の変化率 D が 15 未満であると、定着ロールによる加圧時にトナーの粘度が十分に低下せず定着後の印字表面に凹凸が生じて光沢が劣ったり、低温定着性が劣ったりすることがあり、90 を超えると、上述のネットワーク構造を形成しにくいことから、十分な耐高温オフセット性が得られないことがある。

【0027】

上記樹脂組成物は、190 の条件下で 450% の剪断ひずみを与えたときに、下記式（3）で表される前記剪断ひずみを与えて 0.02 秒後から 0.1 秒後の緩和弾性率曲線の勾配 K が -27 以上であることが好ましい。

【0028】

50

【数3】

$$K = \{ \text{Log} (G (0.1)) - \text{Log} (G (0.02)) \} / (0.1 - 0.02) \quad (3)$$

式(3)中、 $G(0.02)$ は、剪断ひずみを与えて0.02秒後の緩和弾性率を表し、 $G(0.1)$ は、剪断ひずみを与えて0.1秒後の緩和弾性率を表す。

【0029】

緩和弾性率曲線の勾配 K は、物質の弾性挙動を表し、0に近づくほどゴム弾性に近い性質を有することを示す。上記緩和弾性率曲線の勾配 K が-27以上であることは、上記樹脂組成物内において上述のネットワーク構造が形成されており、均一に分散した上記物理的架橋構造を形成した結晶を中心に高融点の結晶性ポリマー中の非結晶成分と非結晶性ポリエステルとが絡まり合った構造によりゴムライクな性質が発現していることを意味すると考えられる。従って、上記緩和弾性率曲線の勾配 K が-27以上である樹脂組成物からなる本発明の球状トナーは、低温定着性、耐高温オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、良好な発色を奏することができる。上記緩和弾性率曲線の勾配 K が-27未満であると、上述のネットワーク構造は形成されておらず、このような効果は得られない。

10

【0030】

上記樹脂組成物は、190の条件下で450%の剪断ひずみを与えたときに、上記剪断ひずみを与えてから0.1秒後の緩和弾性率 $G(0.1)$ が30~3000Paであることが好ましい。本発明者らは、鋭意検討の結果、トナーのオフセット現象は、溶融したトナーの凝集力がトナーと熱定着ローラの接着力よりも小さい場合に発生し、トナーの耐高温オフセット性は、樹脂組成物の凝集力の大きさと大変形下での樹脂組成物の緩和弾性率に関係があることを見出した。更に鋭意検討した結果、一定の緩和弾性率を有する樹脂組成物を用いれば、トナーの耐高温オフセット性を維持したまま低温定着性を改善できることを見出した。緩和弾性率 $G(0.1)$ が30Pa未満であると、得られるトナーの耐高温オフセット性が不十分となることがあり、十分に広い定着温度域を得ることができない。3000Paを超えると、得られるトナーの低温定着性が不十分になることがある。なお、上記緩和弾性率は、例えば、本発明の球状トナーを溶融した後、所定の大きさの円盤状に成形したものを試験用試料とし、緩和弾性率測定装置(例えば、レオメトリックス社製RMS-800等)を用いて測定することができる。

20

30

【0031】

上記樹脂組成物は、角周波数62.8rad/sec、歪み振幅1%で測定した120の弾性正接 $\tan(120)$ の好ましい下限が0.5、好ましい上限が2であり、160の弾性正接 $\tan(160)$ の好ましい下限が0.5、好ましい上限が5である。弾性正接 $\tan(120)$ が0.5未満であると、得られるトナーの低温定着性が不十分となることがあり、2を超えると、得られるトナーの耐高温オフセット性が不十分になることがある。また、弾性正接 $\tan(160)$ が0.5未満であると、得られるトナーの低温定着性が不十分となることがあり、5を超えると、得られるトナーの耐高温オフセット性が不十分になることがある。

なお、上記弾性正接 \tan は、本発明の球状トナーを所定の大きさの円盤状に圧縮成形したものを試験用試料とし、粘弾性測定装置(例えば、レオメトリックス社製RMS-800等)を用いて測定することができる。

40

【0032】

上記樹脂組成物は、60における針入度が10未満(単位0.1mm)であることが好ましい。針入度が10を超えると、得られるトナーの耐ブロッキング性が不十分になることがある。

なお、上記針入度は、ASTM D1321に準拠した方法により測定することができる。

【0033】

次に、本発明の球状トナーを構成する樹脂組成物の配合成分について説明する。

50

本発明の球状トナーを構成する樹脂組成物は結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとを含有する。

上記結晶性ポリマーは、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した融点における吸熱量が25~150mJ/mgである。25mJ/mg未満であると、上述のネットワーク構造を形成しにくいことから耐高温オフセット等の所期の効果が得られず、150mJ/mgを超えると、定着ロールによる加圧時にポリマーの粘度が十分に低下せず、定着後の印字表面に凹凸が生じて光沢が劣り、低温定着性が劣る。好ましくは40~100mJ/mgである。

なお、示差走査熱量計(DSC)の測定条件については特に限定されないが、例えば、JIS K 7121に準拠して、試料10mgを昇温速度10 /分で加熱する方法により測定することができる。

【0034】

上記結晶性ポリマーの融点は180~280 である。180 未満であると、高温耐ホットオフセット性が不十分となったり、フィルミングが発生しやすくなり耐久性が不十分となったりする。280 を超えると、非結晶性ポリエステルとの混合時に280 を超える高温で溶融させる必要があることから、生産性が格段に悪化してしまう。好ましくは200 ~240 であり、より好ましい下限は221 である。

【0035】

複写機やプリンターにおけるスイッチオン後の立ち上がり時間(ウォームアップ時間)の短縮のためには、定着ローラを所定の定着温度まで急速に昇温する必要があるが、このときオーバーシュートのため定着ローラは所定の定着温度よりも初めは高温にぶれる。従って、この状態においても良好な印字を行うためには、トナーは、高温における耐ホットオフセット性が良好でなければならない。定着温度が低く、耐ホットオフセット温度が高い程、ウォームアップ時間の短縮が可能となる。通常、ハードウェアの設計幅を十分に大きくするためには、耐ホットオフセット温度は180 以上であることが要求される。上記結晶性ポリマーの融点が180 以上であると、結晶性ポリマーの結晶部が高温においても溶融しないで、上述のネットワーク構造が保持されるため高温耐ホットオフセット性が向上するものと考えられる。また、複写機やプリンターの高速化に伴い、高速運転下においても微粉が発生せず、フィルミングの生じないトナーが望まれている。特にブレードへの機械的接触において帯電化を行う非磁性一成分系のトナーでは耐久性への要望が一段と高い。上記結晶性ポリマーの融点が180 であると、結晶性ポリマーの結晶部の凝集力が高くなり、上述のネットワーク構造が強化されるため耐久性が向上するものと考えられる。

【0036】

上記結晶性ポリマーは、重量平均分子量の好ましい下限が3万、好ましい上限が30万である。3万未満であると、得られるトナーの耐オフセット性及び耐久性が不十分となることがあり、30万を超えると、低温定着性及び光沢が劣ることがある。これは、この範囲外であると上述のネットワーク構造が十分に形成できないためと考えられる。より好ましい下限は5万、より好ましい上限は20万であり、更に好ましい下限は8万、更に好ましい上限は15万である。

【0037】

上記結晶性ポリマーとしては特に限定されないが、結晶性ポリエステル又は結晶性ポリアミドが好適である。これらの結晶性ポリエステル、結晶性ポリアミドは単独で用いてもよいし、併用してもよい。併用する場合には、2種の結晶性ポリマーの相乗効果によって、耐高温オフセット性をより向上させることができる。また、上記結晶性ポリマーは、全体として上述の吸熱量等の諸条件を満たすものであれば、非結晶性ポリマーとの共重合体であってもよい。

【0038】

上記結晶性ポリエステルは、ジカルボン酸とジオールとを縮重合させることにより得ることができる。

10

20

30

40

50

上記ジカルボン酸としては、例えば、*o*-フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、デカメチレンカルボン酸、これらの無水物及び低級アルキルエステル等が挙げられる。なかでも、結晶性を付与するために、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、及び、これらの無水物及び低級アルキルエステルが好適に用いられる。

上記ジオールとしては、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、ジエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-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(2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール)、1,2-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール等の脂肪族ジオール類；2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

【0039】

上記結晶性ポリエステルとしては、なかでも、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)が好適である。ポリブチレンテレフタレート(PBT)は、結晶化速度が速く、結晶化度も高いことから、これを含有した樹脂組成物からなるトナーは耐オフセット性に優れる。また、非結晶性ポリエステルとの相溶性に優れることから、これを含有した樹脂組成物からなるトナーは、低温定着性や光沢にも優れたものとなる。

ポリエチレンテレフタレート(PET)は、結晶融点が高いことから、これを含有した樹脂組成物からなるトナーは特に高温での耐オフセット性に優れる。なお、ポリエチレンテレフタレート(PET)は、ポリブチレンテレフタレート(PBT)よりも結晶化速度、結晶化度の点で劣るものの、結晶核剤を添加することによりこれらの点を改善することも可能である。

これらの結晶性ポリエステルは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0040】

上記結晶性ポリアミドとしては、6-ナイロン、6,6-ナイロン、4,6-ナイロン、11-ナイロン、12ナイロン等が挙げられる。なかでも、6-ナイロン、6,6-ナイロンは結晶の凝集力が高く、耐高温オフセット性の向上効果に優れることから好適である。また、これらの結晶性ポリアミドにポリエステルを共重合させたポリアミド-ポリエステル共重合体も非結晶性ポリエステルとの相溶性に優れることから好ましい。これらの結晶性ポリアミドは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記結晶性ポリアミドは分子間の凝集力が強いいため、ポリエステルに対して少量用いるだけで耐高温オフセット性を発現させることができ、樹脂自体の強度を増大することができる。

【0041】

上記非結晶性ポリエステルのガラス転移温度は30~80である。30未満であると、高温耐オフセット性や耐ブロッキング性が十分に得られず、80を超えると、低温定着性が劣る。好ましくは50~65である。

上記非結晶性ポリエステルは、ジカルボン酸とジオールとを縮重合させることにより得ることができる。

【0042】

非結晶性ポリエステルのガラス転移温度は、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸はガラス転移温度を向上させる働きがあり、セバシン酸やアジピン酸等の長鎖の脂肪族ジカルボン酸はガラス転移温度を低下させる働きがあるのでこれらのジカルボン酸を適宜組み合わせ

10

20

30

40

50

せることにより目的のガラス転移温度を達成することができる。しかし、芳香族ジカルボン酸と長鎖の脂肪族ジカルボン酸とを適宜組み合わせることによって目的のガラス転移温度を達成することができたとしても、軟化温度が高くなりすぎる傾向がある。

そこで、上記非結晶性ポリエステルは、屈曲した分子構造を分子鎖中に導入できる2価の屈曲モノマー又は分岐鎖を有する2価のモノマーのいずれかを少なくとも含有する多価カルボン酸と多価アルコールを含むモノマー混合物を重合させてなることが好ましい。

これら2価の屈曲モノマーや分岐鎖を有する2価のモノマーを含有するモノマー混合物を重合してなるポリマーは、目的のガラス転移温度と低い軟化温度をより容易に両立させることができ、結晶化を効果的に抑制することができる。

【0043】

上記2価の屈曲モノマーとしては、オルト位又はメタ位がカルボキシル基で置換された芳香族ジカルボン酸、オルト位又はメタ位がヒドロキシル基で置換された芳香族ジオール、非対称位置にカルボキシル基を有する多環芳香族ジカルボン酸、非対称位置にヒドロキシル基を有する多環芳香族ジオール等ポリマーの分子鎖に屈曲した分子構造を導入できるモノマーであればジカルボン酸やジオールに限定されず、例えば、ジカルボン酸の無水物や低級エステル、モノヒドロキシモノカルボン酸等であってもよく、例えば、無水フタル酸、*o*-フタル酸、イソフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸及びこれらの無水物や低級エステル；サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸等のモノヒドロキシモノカルボン酸；カテコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等のジオールが挙げられる。

【0044】

また、分岐鎖を有する2価のモノマーは、分岐鎖の立体障害によりポリマーの結晶化を効果的に抑制する。結晶化を効果的に抑制できる分岐鎖を有するモノマーとしては、分岐アルキル鎖を有する脂肪族ジオールや、分岐アルキル鎖を有する脂環式ジオール等が挙げられる。なお、脂環式ジオールとしては、複数の脂環式ジオールが分岐アルキレン鎖により連結された脂環式ジオールが好ましい。

【0045】

上記分岐鎖を有する2価のモノマーとしては特に限定されず、例えば、1,2-プロパンジオール、1,3-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(2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール)、1,2-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール等の脂肪族ジオール；2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

なかでも、テレフタル酸、ネオペンチルグリコール、並びに、エチレングリコール及び/又は1,4-ブタンジオールを主成分とするモノマー混合物を重合してなる非結晶性ポリエステルは、低温定着性、透明性に優れることから好適である。

【0046】

上記非結晶性ポリエステルは、平均分子量の異なる2種の非結晶性ポリエステルを含有することが好ましい。非結晶性ポリエステルの熔融粘度はその分子量により決まる。上記非結晶性ポリエステルとして分子量の小さなものを用いれば、得られるトナーは熔融粘度が低くなることから優れた低温定着性が得られる。しかしながら、分子量の小さな非結晶性ポリエステルを用いると、得られるトナーは耐高温オフセット性、保存安定性に劣るほか、上記結晶性ポリマーとの混練も困難になる。本発明者らは、鋭意検討の結果、平均分子量の小さな非結晶性ポリエステルと平均分子量の大きな非結晶性ポリエステルとを併用することにより、優れた低温定着性を有したまま、耐高温オフセット性、保存安定性及び結晶性ポリマーとの混練性を大幅に改善できることを見出した。

【0047】

上記重量平均分子量の異なる2種の非結晶性ポリエステルを組み合わせとしては特に限定されないが、平均分子量の小さなものとして重量平均分子量が3000～2万である非結晶性ポリエステルを、平均分子量の大きなものとして重量平均分子量が3万～30万である非結晶性ポリエステルを用いることが好ましい。平均分子量の小さな非結晶性ポリエステルの重量平均分子量が3000未満であると、トナー用樹脂組成物の強度が低くなり得られるトナーの耐久性が不十分になり、2万を超えると、優れた低温定着性を発現することができないことがある。より好ましい上限は8000である。平均分子量の大きな非結晶性ポリエステルの重量平均分子量が3万未満であると、得られるトナーの耐高温オフセット性、保存安定性及び結晶性ポリマーとの混練性が不十分となることがあり、30万を超えると、得られるトナーの低温定着性が不十分となることがある。

10

【0048】

重量平均分子量が3000～2万である非結晶性ポリエステルと重量平均分子量が3万～30万である非結晶性ポリエステルとの配合比としては、重量平均分子量が3000～2万である非結晶性ポリエステルが40～90重量%に対して、重量平均分子量が3万～30万である非結晶性ポリエステルが10～60重量%であることが好ましい。重量平均分子量が3000～2万である非結晶性ポリエステルの配合量が40重量%未満であると、得られるトナーの低温定着性が不十分となることがあり、90重量%を超えると、得られるトナーの耐高温オフセット性、保存安定性及び結晶性ポリマーとの混練性が不十分となることがある。

【0049】

上記非結晶性ポリエステルは、分子量が1000～30万であるものの含有率が90重量%以上であって、該分子量が1000～30万である非結晶性ポリエステルのうち、分子量が1000～2万であるものの含有率が40～90重量%、分子量が2万～30万であるものの含有量が10～60重量%であることが好ましい。

20

【0050】

上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとは相溶するものであることが好ましい。上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとが相溶することにより、上述のネットワーク構造を安定して形成することができる。また、上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとが相溶する場合には、上記樹脂組成物は無色透明となり、良好な発色を行うことができるカラートナーを得ることができ、また、高い樹脂強度を有しているので、耐久性及び耐高温オフセット性に優れたトナーを得ることができる。

30

【0051】

なお、本明細書において相溶とは、上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとが、均一に混和する状態をいい、これらは、完全に相溶しても、また一部が相溶してもよい。

このように上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとが相溶するためには、上記結晶性ポリマーのガラス転移温度をA()、上記非結晶性ポリエステルのガラス転移温度をB()としたときに、上記樹脂組成物のガラス転移温度C()が下記式(4)を満たすことが好ましい。

【0052】

【数4】

$$sA + tB - 2 \leq C \leq sA + tB + 2 \quad (4)$$

式(4)中、sは樹脂組成物中の結晶性ポリマーの重量分率を表し、tは樹脂組成物中の非結晶性ポリマーの重量分率を表す。

【0053】

上記樹脂組成物のガラス転移温度が上記式(4)を満たす場合には、上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとが極めて良好に相溶する。

【0054】

40

50

上記結晶性ポリマーとして結晶性ポリエステルを用い、更に、結晶性ポリエステルと非結晶性ポリエステルとが構成モノマーとして、例えばテレフタル酸等の共通のモノマー成分を有するようにすれば、相溶性を向上させることができる。例えば、上記結晶性ポリエステルが、ポリブチレンテレフタレート（PBT）又はポリエチレンテレフタレート（PET）であり、非結晶性ポリエステルが、テレフタル酸、ネオペンチルグリコール、並びに、エチレングリコール及び/又は1,4-ブタンジオールとを主成分とするモノマー混合物を重合してなるものであるときには、両者はよく相溶する。

【0055】

上記樹脂組成物における上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとの含有量としては、上記結晶性ポリマーの含有量の好ましい下限が2重量%、好ましい上限が30重量%であり、上記非結晶性ポリエステルの含有量の好ましい上限が98重量%、好ましい下限が70重量%である。上記結晶性ポリマーの含有量が2重量%未満であると、耐高温オフセット性が劣ることがあり、30重量%を超えると、低温定着性が劣ることがある。より好ましい下限は3重量%、より好ましい上限は20重量%であり、更に好ましい下限は5重量%、更に好ましい上限は15重量%である。

10

【0056】

上記樹脂組成物に含有される樹脂成分は上述の通りであるが、上記樹脂組成物における重量平均分子量が100万以上の樹脂成分の含有量の上限は5重量%である。本発明においては、重量平均分子量が100万以上の樹脂成分を配合することなく、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性に優れたトナーを得ることができる。また、このように重量平均分子量が100万以上の樹脂成分を配合しないことにより、後述する方法により容易に球形化することが可能である。従って、ここで、重量平均分子量が100万以上の樹脂成分の含有量の上限が5重量%であるとは、上記結晶性ポリマーや非結晶性ポリエステルの製造工程において生成し混入してくる高分子量成分の割合が5重量%以下であるならば許容されることを意味し、積極的に高分子量成分を配合することを意味するものではない。5重量%を超えると、球形化処理を施しても十分な球形度の球状トナーが得られないことがある。好ましい上限は1重量%であり、全く含有されないことが理想的である。

20

【0057】

上記樹脂組成物は、結晶核剤を含有することが好ましい。上記結晶核剤を含有することにより、上記結晶性ポリマー成分の結晶化を促進することができる。上記結晶核剤としては特に限定されないが、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化鉄（ Fe_2O_3 ）、酸化チタン等の金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸鉛、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、チタン酸カリウム等の無機塩；シュウ酸カルシウム、シュウ酸ナトリウム等の有機酸塩；タルク、カオリン、クレイマイカ、ウオラストナイト等の粘土類等が挙げられる。また、上記結晶核剤の形状としては特に限定されず、板状、球状の他、無定形であってもよい。

30

上記樹脂組成物の酸価としては特に限定されないが、1~30であることが好ましい。このような酸価は、上記結晶性ポリマー又は上記非結晶性ポリエステルの主鎖末端の酸性の官能基、具体的には例えばカルボキシル基等、に起因するものである。酸価がこの範囲にあると、得られるトナーが低温定着性に優れることに加え、紙との親和性も向上する。

40

【0058】

上記樹脂組成物を調製する方法としては特に限定されず、例えば、別々に上記結晶性ポリマーと上記非結晶性ポリエステルとを調整し、得られた結晶性ポリマーと非結晶性ポリエステルとを結晶性ポリマーの融点以上の温度下で混合する方法等が挙げられる。

【0059】

本発明の球状トナーは、上記樹脂組成物の他に、必要に応じて、更に、着色剤、電荷制御剤、磁性体、ゴム状ポリマー、スチレン-アクリル酸エステル共重合体からなるトナー用樹脂、キャリア、クリーニング性向上剤等を含有してもよい。

【0060】

50

上記着色剤としては特に限定されず、例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、アニリンブラック、フタロシアニンブルー、キノリンイエローランプブラック、ローダミン-B、アゾ系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、スレン系顔料、インジコ系顔料、キノフタロン、ジケトピロロピロール、キナクリドン等が挙げられる。これらの着色剤の配合量の好ましい下限は、上記樹脂組成物100重量部に対して1重量部、好ましい上限は10重量部である。

【0061】

上記電荷制御剤には、正帯電用と負帯電用との2種類がある。上記正帯電用電荷制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、アジン等が挙げられ、負帯電用電荷制御剤としては、例えば、クロム錯体、鉄錯体等が挙げられる。なかでも、酸変性荷電制御剤が好適であり、サリチル酸変性であるとトナー用樹脂組成物と架橋してゴム弾性を発現する。ジ-tert-ブチルサリチル酸クロム錯体ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛錯体等のアルキル置換サリチル酸の金属錯体は、無色又は淡色であるためトナーの色調に影響を与えないので好ましい。また、上記電荷制御剤としては、荷電制御樹脂(CCR)も好適に用いることができる。上記荷電制御樹脂としては、例えば、4級アンモニウム塩を含むモノマー、有機フッ素系モノマー、スルホン酸基含有モノマー、フェニルマレイミド系モノマー等を共重合したスチレンアクリルポリマー等が挙げられる。これらの電荷制御剤の配合量の好ましい下限は、上記樹脂組成物100重量部に対して0.1重量部、好ましい上限は10重量部である。

【0062】

上記磁性体としては、例えば、商品名「TAROX BLシリーズ」(チタン工業社製)、商品名「EPTシリーズ」、商品名「MATシリーズ」、商品名「MTSシリーズ」(いずれも戸田工業社製)、商品名「DCMシリーズ」(同和鉄粉社製)、商品名「KBCシリーズ」、商品名「KBIシリーズ」、商品名「KBFシリーズ」、商品名「KBPシリーズ」(いずれも関東電化工業社製)、商品名「Bayoxide Eシリーズ」(Bayer AG社製)等が挙げられる。

【0063】

上記ゴム状ポリマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、ニトリルゴム(アクリロニトリル-ブタジエン共重合体)、クロロプレンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、ポリウレタンエラストマー、シリコーンゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、クロロスルフィン化ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、塩素化ポリエチレン、エピクロロヒドリンゴム、ニトリルイソプレンゴム等の合成ゴム、ポリエステルエラストマー、ウレタンエラストマー等のエラストマー、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレンプロピレン-スチレンブロック共重合体等の芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とのブロック共重合体が挙げられる。なお、ブロック共重合体にはスチレン-ブタジエンブロック共重合体やスチレン-イソプレンブロック共重合体等が混合されてあってもよく、これらの水素添加物が混合されてあってもよい。

【0064】

また、末端に水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン基等の極性基を有する芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体からなるゴム状ポリマーは、トナーとの親和性に優れるので好ましい。これら末端に極性基を有するブロック共重合体はリビング重合により得ることができる。

ゴム状ポリマーは、トナーに含まれる樹脂の樹脂強度を向上させることができる。よって、ゴム状ポリマーを含有するトナーは、トナーのフィルミング現象を防止することができ、また、高い樹脂強度が必要な非磁性1成分トナーに好適なトナーが得られる。

【0065】

上記キャリアとしては、例えば、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属単体、合金、酸化物、フェライト等が挙げられる。キャリアは表面が酸化されていてもよい。また、キャリア表面がポリテトラフルオロエチレン、モノクロトリフルオロエチレンポリマー、ポリフッ化ビニリデン、シリコーンポリマー、ポリエステル、ジ-tert-ブチルサリチル酸の金属錯体、スチレン系ポリマー、アクリル系ポリマー、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ニグロシン塩基性染料、シリカ粉末、アルミナ粉末等で被覆されていてもよい。キャリアを被覆することにより好ましい摩擦帯電性をキャリアに付与することができる。

【0066】

上記クリーニング性向上剤としては、トナー粒子と混合することによりトナーの流動性が向上するものであれば特に限定されない。トナーの流動性が向上するとトナーがクリーニングブレードに付着しにくくなる。例えば、フッ化ビニリデンポリマー等のフッ系ポリマー粉末、アクリル酸エステルポリマー等のアクリル系ポリマー粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の脂肪酸金属塩粉末、酸化亜鉛粉末、酸化チタン粉末等の金属酸化物粉末、微粉末シリカ粉末、シランカップリング剤やチタンカップリング剤やシリコンオイル等により表面処理が施されたシリカ粉末、ヒュームドシリカ等が挙げられる。また、上記クリーニング性向上剤としては、アクリル系ポリマーやスチレン系ポリマー等からなる粒径0.05~0.5 μ mの球体も好適に用いることができる。

【0067】

本発明の球状トナーは、更に、融点が70~120である低融点化合物を含有することが好ましい。70未満であると、得られるトナーの保存性、流動性が劣ることがある、120を超えると、低温定着性の向上が不十分となることがある。上記融点が70~120である低融点化合物としては特に限定されないが、結晶性ポリエステル又はワックスが好適である。

【0068】

上記融点が70~120である低融点化合物として結晶性ポリエステルを用いる場合には、上記結晶性ポリエステルとしては特に限定されないが、脂肪族ポリエステルが好適に用いられる。脂肪族ポリエステルは上記樹脂組成物との相溶性に優れ、トナー粉碎時の低融点化合物の脱落が起こらないため、低温定着性の向上効果に優れる。また、脂肪族ポリエステルはワックスに比較して、分子量が大きいため、トナーからのブリードが起こりにくく、トナーの保存性、流動性に優れる。なお、上記融点が70~120である低融点化合物として結晶性ポリエステルを用いる場合には、融点が70~120である低融点化合物はトナー用樹脂組成物に配合されていてもよい。

上記融点が70~120である低融点化合物としてワックスを用いる場合には、上記ワックスは離型剤としての役割も果たし得る。

【0069】

上記ワックスとしては、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、酸化ポリエチレンワックス等のオレフィン系ワックスやパラフィン系ワックス；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックス等の脂肪族エステル系ワックス；脱酸カルナバワックス；バルチミン酸、ステアリン酸、モンタン酸等の飽和脂肪族酸系ワックス；プラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸等の不飽和脂肪族酸系ワックス；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の飽和アルコール系ワックスや脂肪族アルコール系ワックス；ソルビトール等の多価アルコール系ワックス；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド系ワックス；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド系ワックス；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイ

10

20

30

40

50

ン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和酸アミド系ワックス；m キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' ジステアリルイソフタル酸アミド等の芳香族ビスアミド系ワックス；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の脂肪酸金属塩；スチレンやアクリル酸等のビニル系モノマーをポリオレフィンにグラフト重合させたグラフト変性ワックス；ベヘニン酸モノグリセリド等の脂肪酸と多価アルコールとを反応させた部分エステルワックス；植物性油脂を水素添加して得られるヒドロキシル基を有するメチルエステルワックス；エチレン成分の含有割合が高いエチレン - 酢酸ビニル共重合体ワックス；アクリル酸等の飽和ステアリルアクリレートワックス等の長鎖アルキルアクリレートワックス；ベンジルアクリレートワックス等の芳香族アクリレートワックス等が挙げられる。なかでも、長鎖アルキルアクリレートワックスや芳香族アクリレートワックスは、上記樹脂組成物との相溶性に優れ透明性の高いトナーが得られることから好適である。これらのワックスは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよいが、特に融点が30以上異なる2種以上のワックスを併用することが好ましい。また、上記ワックスのトナー中における大きさとしては特に限定されないが、長径が2 μm以下であることが好ましい。

10

【0070】

上記融点が70～120である低融点化合物は、上記樹脂組成物とのSP値の差の好ましい下限が0.2、好ましい上限が3.0である。0.2未満であると、樹脂組成物のガラス転移温度の低下が著しく、保存性に劣ることがあり、3.0を超えると樹脂組成物との相溶性が不十分なため、トナー粉碎時に低融点化合物が脱落しやすくなり、低温定着性が劣る。

20

なお、SP値は、物質の表面の親和性を示す指標であり、異なったSP値の溶剤に対する溶解性から評価することができる。

【0071】

上記融点が70～120である低融点化合物の本発明の球状トナー中における分散径の好ましい下限は0.2 μm、好ましい上限は3 μmである。0.2 μm未満であると、樹脂組成物のガラス転移点温度の低下が著しく、保存性に劣ることがあり、3 μmを超えると、樹脂組成物との相溶性が不十分となり、トナー粉碎時に低融点化合物が脱落しやすくなり低温定着性が劣ることがある。より好ましい下限は0.5 μm、より好ましい上限は2.0 μmである。

30

【0072】

本発明の球状トナーにおける上記融点が70～120である低融点化合物の配合量の好ましい下限は0.2重量%、好ましい上限は10重量%である。0.2重量%未満であると、低温定着性の向上効果が不十分となることがあり、10重量%を超えると、保存性に劣ることがある。より好ましい下限は0.5重量%、より好ましい上限は4重量%である。

【0073】

本発明の球状トナーは、上記樹脂組成物からなる。

本発明の球状トナーは、平均円形度が0.92以上である。0.92未満であると、流動性、転写効率、エッジが立ち極めて高精細な印字画像が得られる等の球状であることに起因する各種の優れた性能が十分に発揮されない。好ましくは0.95以上である。

40

なお、平均円形度Rは、測定対象である粒子がどの程度真球に近いのかを表すパラメータの一つであり、下記式(5)により算出することができる。

【0074】

【数5】

$$R = L_0 / L_1 \quad (5)$$

式(5)中、L₁は、測定対象である粒子の投影像の周囲長、L₀は、測定対象である粒

50

子の投影像の面積に等しい面積の真円（完全な幾何学的円）の周囲長を表す。

【0075】

本発明の球状トナーの粒子径としては特に限定されないが、 $10\ \mu\text{m}$ 以下である場合には特に高い画質が得られる。より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下である。

【0076】

本発明の球状トナーの含水分量としては特に限定されないが、好ましい下限は 0.01 重量%、好ましい上限は 0.2 重量%である。 0.01 重量%未満であると、製造上の問題から製造が困難となり、 0.2 重量%を超えると、十分な帯電安定性が得られないことがある。

【0077】

本発明の球状トナーの安息角としては特に限定されないが、 23 、湿度 60% における安息角の好ましい下限は 1 度、好ましい上限は 30 度である。 1 度未満であると、トナーのハンドリングが困難となることがあり、 30 度を超えると、トナーの流動性が不足することがある。なお、上記トナーの安息角は、例えば、パウダーテスター（例えば、ホソカワミクロン社製PT-N型等）等により測定することができる。

【0078】

本発明の球状トナーの表面粗さとしては特に限定されないが、好ましい下限は $0.01\ \mu\text{m}$ 、好ましい上限は $2\ \mu\text{m}$ である。 $0.01\ \mu\text{m}$ 未満であると、印字を行うことが困難となることがあり、 $2\ \mu\text{m}$ を超えると得られる画像の表面光沢が不十分となることがある。なお、上記表面粗さは、本発明の球状トナーを用いて印字した画像の印字部をJIS B 0601に算術平均粗さ（Ra）の測定方法として規定される方法により測定することができる。

【0079】

本発明の球状トナーを、特に表面光沢に優れることが要求される用途に用いる場合には、本発明の球状トナーの粘度としては、 150 における熔融粘度の好ましい下限が $100\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 、好ましい上限が $5\ \text{万}\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ である。 $100\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満であると、保存性が劣ることがあり、 $5\ \text{万}\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ を超えると、十分な表面光沢が得られないことがある。より好ましい上限は $1\ \text{万}\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ である。

【0080】

本発明の球状トナーは、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定したときに、重量平均分子量が 2000 以下の位置にピークが認められることが好ましい。これにより定着性が向上する。また、上記樹脂組成物は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーで測定したときに、重量平均分子量が 1 万以上の位置にピークが認められることが好ましい。これにより耐水性が向上する。

【0081】

本発明の球状トナーを製造する方法としては特に限定されないが、例えば、融点が $180\sim 280$ であり、かつ、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定した融点における吸熱量が $25\sim 150\ \text{mJ}/\text{mg}$ である結晶性ポリマーと、ガラス転移温度が $30\sim 80$ である非結晶性ポリエステルとを含有し、重量平均分子量が 100 万以上の樹脂成分の含有量が 5 重量%以下である樹脂組成物からなる粉状体を調製する工程と、得られた粉状体を球形化する工程とを有する方法が好適である。

このようなポリエステル系球状トナーの製造方法もまた、本発明の1つである。

【0082】

上記粉状体を調製する方法としては特に限定されず、例えば、上記樹脂組成物と必要に応じて配合する成分とからなる塊状体を粉碎機等で粉碎し、分級する方法が挙げられる。また、上記粉状体を球形化する方法としては特に限定されず、例えば、上記粉状体を窒素ガス等の不活性ガスの気流下で、又は、貧溶媒中に分散させた状態で、加熱する方法等が挙げられる。加熱の温度としては含有する樹脂成分の種類等により適宜選択すればよいが、通常 $200\sim 500$ 、好ましくは $300\sim 450$ を選択する。

【0083】

10

20

30

40

50

上記粉状体を球形化するための装置としては、例えば、特許文献1に記載されたような、造粒塔の天板に形成された流入口の上側に環状の原料供給ヘッドを設け、その原料供給ヘッド内に熱風噴射ノズルの先端部を挿入し、上記原料供給ヘッド内に供給された熱可塑性粒子と圧縮エアの固気混合流体を、その原料供給ヘッドの内周に設けられた原料噴射ノズルから前記熱風噴射ノズルより噴射される熱風中に噴射して熱可塑性粒子を球形化させるようにした球形化处理装置等が挙げられる。また、日本ニューマチック工業社製の「MR-3」等の市販の球形化处理装置を用いることもできる。

【0084】

本発明の球状トナーは、低温から高温にわたる広い範囲で良好な定着性を発現することができ、低温定着性と耐高温オフセット性、耐ブロッキング性との両方に優れることから、スイッチをいれてから印刷が可能になるまでの時間を短縮することができるので、経済的であり、また、ローラの温度が下がっても画像の鮮明性を維持することができるので、印刷の高速化を図ることができる。本発明の球状トナーでは原料となる樹脂組成物が無色透明であることから、着色剤等を選択することにより所望の色を容易に調整することができる。本発明の球状トナーは、画像再現性に優れる。更に、十分な球形度の球状であることから、流動性や転写効率に優れ、エッジが立ち極めて高精細な印字画像が得られる。

10

【発明の効果】

【0085】

本発明によれば、低温定着性、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性、流動性及び転写効率に優れ、エッジが立ち極めて高精細な印字画像が得られる球状トナーを提供することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0086】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0087】

(実施例1)

(1) ポリブチレンテレフタレート(PBT)の製造

60Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸100モル、ジオール成分として1,4-ブタンジオール120モルを加え、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TBB)0.05モルを仕込み、200で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

30

【0088】

エステル化反応終了後、60Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を5mmHg以下に減圧し、240、攪拌回転数60rpmで縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、ポリブチレンテレフタレートを得た。

【0089】

(2) 非結晶性ポリエステル(A)の製造

60Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸90モル、屈曲モノマー成分としてイソフタル酸5モル、無水フタル酸5モル、分岐モノマー成分としてネオペンチレングリコール60モル、他のジオールとしてエチレングリコール60モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TBB)0.05モルを仕込み、200で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反応を行った。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。

40

エステル化反応終了後、60Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポ

50

ンプからのラインを開き、反応系内を5 mmHg以下に減圧し、240、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル(A)を得た。

【0090】

(3) 非結晶性ポリエステル(B)の製造

60 Lの反応容器に蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌措置を常法に従い設置し、窒素ガス雰囲気下にて、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸100モル、ジオールとしてエチレングリコール100モルと1,4-シクロヘキサジメタノール20モル、エステル化縮合触媒としてチタンテトラブトキシド(TBB)0.05モルを仕込み、200で、生成する水及びメタノールを蒸留塔より留出させながらエステル化反

10

応を行った。蒸留塔より水及びメタノールが留出しなくなった時点でエステル化反応を終了した。エステル化反応終了後、60 Lの反応容器の蒸留塔への開口部を閉鎖すると共に、真空ポンプからのラインを開き、反応系内を5 mmHg以下に減圧し、240、攪拌回転数60 rpmで縮合反応を行うとともに縮合反応で生じた遊離ジオールを反応系外へ留出させて、非結晶性ポリエステル(B)を得た。

【0091】

(4) 樹脂組成物及び粉状体の調製

得られた高融点結晶性ポリエステル7.5重量部、非結晶性ポリエステル(A)57.5重量部及び非結晶性ポリエステル(B)35重量部を熔融混練して樹脂組成物を調製した。更に、得られた樹脂組成物100重量部に、荷電制御剤(ポントロンN-01:オリエント化学社製)1重量部、カーボンブラック5重量部、脂肪族ポリエステル(ポリライトODX-2555、大日本インキ化学工業社製:融点77)3重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、130で熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミル(ラボジェット:日本ニューマチック社製)で微粉碎して、平均粒径約8 µmの粉末を得た。更に、このトナー粉末を分級機(MDS-2:日本ニューマチック社製)で分級して、平均粒径約10 µmの粉状体を得た。

20

【0092】

(5) 球状トナーの製造

得られた粉状体を、球形化処理装置(MR-3、日本ニューマチック工業社製)を用いて、窒素気流下、350に加熱することにより球状化して、球状トナーを得た。この球状トナー100重量部に疎水性シリカ(RA200HS:日本アエロジル社製)1.0重量部を均一に混合(外添)してトナーを製造した。

30

【0093】

(実施例2~4及び比較例1、2)

表1に示した各成分を用いた以外は、実施例1と同様の方法により樹脂組成物及び球状トナーを製造した。

【0094】

(評価)

実施例1~4及び比較例1、2で作製した樹脂組成物又は球状トナーについて、以下の方法により評価を行った。

40

結果を表1に示した。

【0095】

[分子量及び分子量分布の測定]

(1) 結晶性ポリエステル及び結晶性ポリアミド

GPC測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製のHFIP-806M(2本)を直列につないで使用し、重量平均分子量を測定した。測定条件は、温度は40、試料は0.1重量%ヒドロキシフルオロイソプロパノール(HFIP)溶液(0.45 µmのフィルターを通過したもの)、注入量は100 µL、キャリアー溶媒としては1 L当たりTFAを0.68 g含むHFIPを用いた。校

50

正試料として標準ポリスチレンを用いた。

(2) 非結晶性ポリエステル

GPC測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製のKF-800P(1本)、KF-806M(2本)、KF-802.5(1本)を直列につないで使用し、重量平均分子量を測定した。測定条件は、温度は40、試料は0.2重量% THF溶液(0.45 μmのフィルターを通過したもの)、注入量は100 μLキャリアー溶媒はTHF、校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

(3) 樹脂組成物及び球状トナー

GPC測定装置として、日本ミリポアリミテッド社製のHTR-Cを用い、カラムには昭和電工社製のKF-800P(1本)、KF-806M(2本)、KF-802.5(1本)を直列につないで使用し、分子量及び分子量分布を測定した。測定条件は、温度は40、試料は0.2重量% THF溶液(0.45 μmのフィルターを通過したもの)、注入量は100 μLキャリアー溶媒はTHF、校正試料として標準ポリスチレンを用いた。得られたGPCデータより、樹脂組成物中の重量平均分子量が100万以上の樹脂成分の含有量を求めた。

【0096】

[ガラス転移温度(Tg)の測定]

樹脂組成物を融点以上の温度でしばらく保持した後、急冷を行い、結晶化を完全に抑制したサンプルを作製した。このサンプルについて、示差走査熱量計(セイコー電子工業社製、DSC-6200R)を用いて、昇温速度10 /分で、JIS K 7121に準拠して測定し、該規格(9.3「ガラス転移温度の求め方」)に記載されている中間ガラス転移温度を求めた。

【0097】

[結晶融点(Tm)及び吸熱量の測定]

示差走査熱量計(セイコー電子工業社製、DSC-6200R)を用いて、昇温速度10 /分で試料の10mgを加熱し、JIS K 7121に準拠して測定し、該規格(9.1「融解温度の求め方」)に記載されている融解ピーク値を求めてこれを結晶融点Tmとし、また、DSCチャートから結晶融点Tmにおける吸熱量を求めた。

【0098】

[酸価の測定]

エチルアルコールの代わりにテトラヒドロフラン(THF)を用いた以外は、JIS K 6751に準拠した方法により酸価を求めた。

【0099】

[色調の評価]

樹脂組成物の色を目視にて観察した。

【0100】

[緩和弾性率の変化率Dの測定]

トナー用樹脂組成物を熔融後、直径25mm、高さ1mmの円盤状に成形し、これを試験用試料とした。これを直径25mmの円盤-円盤治具に取り付け、緩和弾性率測定装置(レオメトリックス社製RMS-800)を用いて190、初期剪断ひずみ5%の条件で、剪断ひずみを与えてから0.1秒後の緩和弾性率G_{5%}(0.1)及び緩和弾性率曲線ピーク位置の緩和弾性率を測定し、上記式(2)により緩和弾性率曲線の勾配を算出した。

【0101】

[緩和弾性率及び緩和弾性率曲線の勾配の測定]

トナー用樹脂組成物を熔融後、直径25mm、高さ1mmの円盤状に成形し、これを試験用試料とした。これを直径25mmの円盤-円盤治具に取り付け、緩和弾性率測定装置(レオメトリックス社製RMS-800)を用いて190、初期剪断ひずみ450%の条件で、剪断ひずみを与えてから0.02秒後及び0.1秒後の緩和弾性率を測定し、上記式(3)により緩和弾性率曲線の勾配を算出した。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 2 】

[球状トナーの平均円形度の評価]

球状トナーの平均円形度は、球状トナーを含む分散液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知して解析する光学的検知方法を用いて測定した。

即ち、予め不純固形物を除去した水100mLに分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩0.2mLを加え、更に、球状トナー0.2gを加えた後、超音波分散器を用いて3分間分散処理を行った。得られた分散液をフロー式粒子像分析装置(FPIA-1000、東亜医用電子社製)を用いて分析し、トナーの投影像の周囲長 L_1 と、投影像の面積に等しい面積の真円(完全な幾何学的円)の周囲長 L_0 とを求め、上記式(5)により平均円形度を求めた。

10

【 0 1 0 3 】

[トナーのブロッキング性の評価]

トナー10gを100mLサンプル瓶に取り、50の恒温槽中に8時間放置した後、パウダーテスター(ホソカワミクロン社製)を用いて250 μ mのフィルターでふるいにかけてフィルター上に凝集物が残存するかを観察し、凝集物がある場合には、トナー重量に対する凝集物の重量(重量%)を求めた。

【 0 1 0 4 】

[トナーのフィルミング評価]

1万枚印刷を行い、定着ローラにトナーが付着していないかを目視で観察し、トナーの付着が見られないものをフィルミングなしと評価した。

20

【 0 1 0 5 】

[トナーのグロス評価]

グロスメータ(光沢度計、スガ試験機社製、UGV-50)を用い、トナーで黒く塗りつぶした試験紙をグロスメータに取りつけ反射角が75度となるよう光路を設定し光沢度を測定した。

【 0 1 0 6 】

[トナーの高温オフセット温度及び低温オフセット温度の測定]

トナー6.5重量部を平均粒径60 μ mのフェライトキャリア93.5重量部と混合して現像剤を作製した。電子写真複写機として京セラミタ社製のKM-4230を熱定着ローラの設定温度が最大220まで変えられるように改造したものをを用いた。

30

熱定着ローラの設定温度を段階的に変化させて、各設定温度の熱定着ローラによって未定着トナー像を転写紙に定着させた複写物を得た。

得られた複写物の余白部分や定着画像がトナーにより汚されているか否かを観察し、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とした。また、非オフセット温度領域の最大値を高温オフセット温度とし、最小値を低温オフセット温度とした。

【 0 1 0 7 】

[トナーの最低定着温度の測定]

電子写真複写機の熱定着ローラの設定温度を段階的に変えて複写を行ない、余白部分や定着画像にかぶりが発生することなく余白部分や定着画像がトナーにより汚されておらず、得られた複写物の定着画像をタイプライター用砂消しゴムで擦ったとき、定着画像の濃度の低下が10%未満である場合を定着良好と判定し、その時の最低温度を求めた。

40

なお、画像の濃度はマクベス光度計を用いて測定した。

【 0 1 0 8 】

[画像特性の評価]

定着画像を目視により観察し、以下の基準により評価した。なお、画像濃度の測定にはマクベス光度計を用いた。

E: 画像が高精細であり、カブリ、ムラが全くなき、画像濃度が1.6以上と十分に高く、解像度、転写性、階調性が非常に優れる。

G: 画像の高精細さにはやや劣るが、カブリ、ムラがなく、画像濃度が1.4~1.6

50

と高く、解像度、転写性、階調性が優れる。

F：画像の高精細さを欠き、カブリ、ムラが発生することがあり、画像濃度が1.4未満と不十分な場合もあるが、定着評価が可能な画像が得られる。

D：カブリ、ムラがあり、満足な画像が得られない。

【0109】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	
ポリ 結 晶 性 ポ リ エ ス テ ル	原料モノマー (モル)	テレフタル酸	100	100	100	100	—	100
		1,2-プロピレングリコール	—	—	—	—	—	120
		1,4-ブタンジオール	120	120	120	120	—	—
	評価	融点(°C)	230	230	230	230	—	84
		吸熱量(mJ/mg)	71.5	62.6	71.5	71.5	—	14.1
		重量平均分子量	82000	40000	82000	82000	—	12000
非 結 晶 性 ポ リ エ ス テ ル (A)	原料モノマー (モル)	テレフタル酸	90	90	90	90	90	90
		イソフタル酸	5	5	5	5	5	5
		無水フタル酸	5	5	5	5	5	5
		ネオペンチルグリコール	60	60	60	60	—	60
		エチレングリコール	60	60	60	60	—	60
		ビスフェノールAの プロピレノキサイド付加物	—	—	—	—	120	—
		トリメリット酸	—	—	—	—	3.0	—
	評価	ガラス転移温度(°C)	50	61	61	50	63	61
		重量平均分子量	4700	14000	14000	4700	18万	14000
非 結 晶 性 ポ リ エ ス テ ル (B)	原料モノマー (モル)	テレフタル酸	100	90	—	100	—	—
		イソフタル酸	—	10	—	—	—	—
		ネオペンチルグリコール	—	60	—	—	—	—
		エチレングリコール	100	60	—	100	—	—
		1,4-シクロヘキサジメタノール	20	—	—	20	—	—
	トリメリット酸	—	—	—	0.5	—	—	
評価	ガラス転移温度(°C)	73	67	—	73	—	—	
	重量平均分子量	51000	120000	—	71000	—	—	
樹脂組成物の配合 (重量部)	結晶性ポリエステル	7.5	3	10	7.5	—	7.5	
	非結晶性ポリエステル(A)	57.5	70	90	72.5	100	72.5	
	非結晶性ポリエステル(B)	35	27	—	20	—	—	
低融点化合物の配合 (重量部)	脂肪族ポリエステル	3	—	—	—	—	—	
	ライソワックス、融点84°C	—	3	3	3	3	3	
樹脂組成物の評価	重量平均分子量100万以上の 成分の含有量	0.0	0.0	0.0	0.0	9.8	0.0	
	樹脂の色調	無色半透明	無色半透明	無色半透明	無色半透明	黄色半透明	無色半透明	
	樹脂の酸価	4	0.2	4	4	4	4	
	樹脂の吸熱量(mJ・mg)	5.5	1.8	6.8	5.7	0.0	0.2	
	緩和弾性率G5%(0.1)(Pa)	—	2.92X10 ³	—	—	—	—	
	緩和弾性率G5%max(0.1)(Pa)	—	2.08X10 ⁴	—	—	—	—	
	緩和弾性率の変化率D	—	86.0	—	—	—	—	
	緩和弾性率(0.02)(Pa)	—	8.31X10 ³	—	—	—	—	
	緩和弾性率(0.1)(Pa)	—	2.28X10 ²	—	—	—	—	
緩和弾性率曲線の勾配K	—	-19.5	—	—	—	—		
球状トナーの評価	平均円形度	0.94	0.96	0.96	0.97	0.74	0.96	
	ブロッキング(重量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	フィルミング評価	なし	なし	なし	なし	ごく少しあり	少しあり	
	グロス評価	43	38	36	41	5	37	
	高温オフセット温度(°C)	220以上	200	210	220以上	210	150	
	低温オフセット温度(°C)	115	120	120	105	145	120	
	最低定着温度(°C)	120	125	125	110	150	125	
画像特性	E	E	E	E	F	G		

【産業上の利用可能性】

【0110】

本発明によれば、低温定着性、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性、流動性及び転写効率に優れ、エッジが立ち極めて高精細な印字画像が得られる球状トナーを提供することができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭56-065146(JP,A)
特開2003-270856(JP,A)
特開2002-357929(JP,A)
特開2002-062683(JP,A)
特開2001-215757(JP,A)
国際公開第02/084408(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08