

(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2015-114649

(P2015-114649A)

(43) 公開日 平成27年6月22日(2015.6.22)

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
G03G 9/08 (2006.01)	G03G	9/08	365	2H500
G03G 9/087 (2006.01)	G03G	9/08	331	
G03G 9/097 (2006.01)	G03G	9/08	381	
	G03G	9/08	346	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2013-259111 (P2013-259111)	(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25年12月16日 (2013.12.16)	(74) 代理人	100095832 弁理士 細田 芳徳
		(72) 発明者	日高 安啓 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内
		Fターム(参考)	2H500 AA01 AA07 AA08 BA03 CA05 CA06 EA04C EA13C EA14B EA36B EA41C EA42B EA42C EA44B FA07

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】低温定着性、耐高温オフセット性に優れ、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生が抑制されるトナーに関すること。

【解決手段】結着樹脂、着色剤、離型剤、及び荷電制御剤を含有してなるトナーであって、前記結着樹脂が、軟化点の異なる樹脂Hと樹脂Lを含有し、該樹脂Hが、軟化点が140

以上170 以下である非線状ポリエステルであり、
該樹脂Lが、軟化点が85 以上95 以下、ピークトップ分子量が6000以上8000以下である線状ポリエステルであり、該樹脂Hと樹脂Lの質量比(樹脂H/樹脂L)が50/50~80/20であり、前記離型剤が、炭素数26以上28以下の -オレフィンを95モル%以上含有するモノマーを重合して得られる -オレフィン系重合体を含有し、該 -オレフィン系重合体の含有量が、結着樹脂100質量部に対して0.5質量部以上10質量部以下である、トナー。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂、着色剤、離型剤、及び荷電制御剤を含有してなるトナーであって、前記結着樹脂が、軟化点の異なる樹脂 H と樹脂 L を含有し、該樹脂 H が、軟化点が 140 以上 170 以下である非線状ポリエステルであり、該樹脂 L が、軟化点が 85 以上 95 以下、ピークトップ分子量が 6000 以上 8000 以下である線状ポリエステルであり、該樹脂 H と樹脂 L の質量比（樹脂 H / 樹脂 L）が 50/50 ~ 80/20 であり、前記離型剤が、炭素数 26 以上 28 以下の α -オレフィン系重合体を含有し、該 α -オレフィン系重合体の含有量が、結着樹脂 100 質量部に対して 0.5 質量部以上 10 質量部以下である、トナー。

10

【請求項 2】

樹脂 H の軟化点が、145 以上 160 以下である、請求項 1 記載のトナー。

【請求項 3】

樹脂 L のピークトップ分子量が、6500 以上 7800 以下である、請求項 1 又は 2 記載のトナー。

【請求項 4】

α -オレフィン系重合体の融点が、60 以上 90 以下である、請求項 1 ~ 3 いずれか記載のトナー。

20

【請求項 5】

熔融混練法による粉碎トナーである、請求項 1 ~ 4 いずれか記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電荷像現像法、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トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真装置の小型化、高速化、高画質化の促進とともに、省資源、省エネルギーへの対応が強く求められている。

30

【0003】

この要求に応えるために、例えば特許文献 1 には、少なくとも結着樹脂及び離型剤を熔融混練する工程を含むトナーの製造方法であり、離型剤が特定の炭素数の α -オレフィン系重合体を含有し、熔融混練をオープンロール型混練機により行うトナーの製造方法が開示され、トナーカートリッジ内に残存するトナー量を低減することができるトナーが開示されている。

【0004】

特許文献 2 には、結着樹脂、着色剤及び α -オレフィンを少なくとも含有するトナーであって、該 α -オレフィンは、(1) 示差走査熱量計 (DSC) における最大吸熱ピークのピーク温度が 55 ~ 99 の範囲にあり、(2) 平均炭素数が 20 ~ 50 の範囲にあり、(3) 25 における針入度が 1 ~ 50 の範囲であることを特徴とするトナーが、ワックスをトナー中に均一に分散し、保存安定性が良好で、低温定着性に優れ、高精彩性を満足した画像を安定的に形成できると開示されている。

40

【0005】

また、特許文献 3 には、少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤、帯電制御剤を主成分とする母体着色粒子と、外添加剤からなるカラートナーにおいて、離型剤として、特定の物性値を有する、 $R'CH=CH_2$ (式中、 R' は炭素原子数 1 ~ 28 のアルキルである) で表わされる 1-オレフィンから誘導される単位からなる 1-オレフィンポリマーワックスを用いることを特徴とする電子写真用カラートナーが、長期の攪拌においても、良好で安定した

50

現像性を有し、かつ、定着装置に定着オイルを塗布することなく良好な定着性、光沢性、透明性、離型性を有すると開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2013-92626号公報

【特許文献2】特開2006-154624号公報

【特許文献3】特開2000-352838号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

しかしながら、依然として、高速化、小型化に伴い、機械的又は熱的なストレスをより多く受けると、耐久性の低下に関わる課題が発生しており、省エネルギーの要求にこたえる低温定着性の向上と、高速化、小型化の要求にこたえる耐久性の向上の両立は不十分である。

【0008】

本発明は、低温定着性、耐高温オフセット性に優れ、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生が抑制されるトナーに関する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

20

本発明は、結着樹脂、着色剤、離型剤、及び荷電制御剤を含有してなるトナーであって、前記結着樹脂が、軟化点の異なる樹脂Hと樹脂Lを含有し、該樹脂Hが、軟化点が140 以上170 以下である非線状ポリエステルであり、該樹脂Lが、軟化点が85 以上95 以下、ピークトップ分子量が6000以上8000以下である線状ポリエステルであり、該樹脂Hと樹脂Lの質量比（樹脂H / 樹脂L）が50/50～80/20であり、前記離型剤が、炭素数26以上28以下の α -オレフィン系を95モル%以上含有するモノマーを重合して得られる α -オレフィン系重合体を含有し、該 α -オレフィン系重合体の含有量が、結着樹脂100質量部に対して0.5質量部以上10質量部以下である、トナーに関する。

30

【発明の効果】

【0010】

本発明のトナーは、低温定着性、耐高温オフセット性に優れ、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生が抑制され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形態】

【0011】

本発明のトナーは、結着樹脂として、軟化点が140 以上170 以下である非線状ポリエステルである樹脂Hと、軟化点が85 以上95 以下、ピークトップ分子量が6000以上8000 以下である線状ポリエステルである樹脂Lを、50/50～80/20の質量比（樹脂H / 樹脂L）で含有し、さらに離型剤として、炭素数26以上28以下の α -オレフィン系を95モル%以上含有するモノマーを重合して得られる α -オレフィン系重合体を結着樹脂100質量部に対して0.5質量部以上10質量部以下含有するものであり、低温定着性、耐高温オフセット性に優れ、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生が抑制される。

40

【0012】

このような効果を奏する理由は定かではないが、以下のように考えられる。

高軟化点の樹脂は、耐高温オフセット性を向上させ、溶融混練時に適度なシエアがかかり離型剤の分散性を向上させることができるが、低温定着性に不利になる。一方、低軟化点の樹脂は低温定着性が向上するものの、混練粘度の低下を招き高軟化点樹脂及び離型剤

50

との混合性が低下する。これに対し、本発明においては、離型剤として特定炭素数の α -オレフィン系重合体を含有する。 α -オレフィン系重合体は、極性基を持たず側鎖の結晶性が高いため、他の離型剤と比べて低融点ながら高硬度であるが、結着樹脂中では分散させにくい。しかしながら、この側鎖が特定の炭素数で揃った櫛型構造を取るために、特定の分子量範囲にある線状の低軟化点樹脂とはむしろ混合性が向上する。そして、高軟化点樹脂が混合性の向上した低軟化点樹脂と α -オレフィン系重合体の混合物を捕捉し混合するため、さらに3成分間の混合性が向上することになる。その結果、低軟化点樹脂や離型剤のトナー表面への露出が抑制され、トナーの耐久性が向上し、それにより、低温低湿下での印刷時においても現像ローラー上のスジの発生が抑制されるものと考えられる。

10

【0013】

また、 α -オレフィン系重合体が、炭素数26以上28以下の α -オレフィンを95モル%以上含有するモノマーを重合して得られる極めて側鎖長の揃った構造であることから、熔融混練時にシエアが樹脂間に均等にかかるよう作用して粘度を均等に保ち、離型剤とともに着色剤や荷電制御剤がトナー中へ均一に分散する。その結果、トナー粒子間の帯電特性のばらつきが低減されることで、トナー粒子の帯電量が向上するとともに、高温高湿下という過酷な条件においてもカブリの抑制に優れるトナーとなるものと考えられる。

【0014】

本発明のトナーは、結着樹脂として、軟化点の異なる2種の樹脂、高軟化点の樹脂（樹脂H）と低軟化点の樹脂（樹脂L）を含有する。

20

【0015】

樹脂Hの軟化点は、トナーの耐高温オフセット性を向上させる観点、及び低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、140℃以上であり、好ましくは145℃以上、より好ましくは150℃以上である。また、トナーの低温定着性を向上させる観点から、170℃以下であり、好ましくは160℃以下、より好ましくは155℃以下である。

【0016】

樹脂Hは、トナーの耐高温オフセット性を向上させる観点、樹脂の軟化点を高める観点、及び低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、非線状ポリエステルである。非線状ポリエステルとは、架橋点として作用しうる多価のモノマー成分、すなわち、3価以上の多価アルコール及び3価以上の多価カルボン酸成分の含有量が、アルコール成分及びカルボン酸成分の総量中、1モル%以上のものをいう。3価以上の多価アルコール及び3価以上の多価カルボン酸成分の含有量は、アルコール成分及びカルボン酸成分の総量中、好ましくは3モル%以上、より好ましくは5モル%以上である。また、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは25モル%以下、より好ましくは20モル%以下である。

30

【0017】

樹脂Lの軟化点は、トナーの耐高温オフセット性を向上させる観点、及び低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、85℃以上であり、好ましくは88℃以上である。また、トナーの低温定着性を向上させる観点、及び低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、95℃以下であり、好ましくは93℃以下、より好ましくは92℃以下である。

40

【0018】

樹脂Lは、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性を向上させる観点、離型剤、着色剤及び荷電制御剤の結着樹脂中での分散性を向上させる観点、及び低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、線状ポリエステルである。線状ポリエステルとは、架橋点として作用しうる多価のモノマー成分、すなわち、3価以上の多価アルコール及び3価以上の多価カルボン酸成分の含有量が、アルコール成分及びカルボン酸成分の総量中、1モル%未満のものをいい、3価以上の多価モノマーは実質的に含まれないことが好ましい。

50

【0019】

樹脂Lのピークトップ分子量は、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、6000以上であり、好ましくは6500以上である。また、同様の観点から、8000以下であり、好ましくは7800以下である。

【0020】

ピークトップ分子量とは、樹脂の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した際に得られるGPCプロファイルの、最高ピークのピークトップにおける分子量であり、実施例に記載の方法にて測定される。

本発明は、低軟化点の樹脂Lの軟化点を特定の範囲にしなから、同時にピークトップ分子量も特定の範囲に維持することに特徴がある。一般に樹脂の軟化点と分子量は相関しているが、これは平均分子量で考えた場合であり、分子量の主成分を示すピークトップ分子量を指標とすれば、樹脂の軟化点と分子量とは、アルコール成分やカルボン酸成分の種類や組成比等により独立に調整することができる。そして、本発明は、トナーの耐久性が平均分子量よりもピークトップ分子量により制御され、軟化点とともにピークトップ分子量が特定の範囲にあるものとする事で、トナーの耐久性が向上し、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生が抑制されるトナーとすることができたものである。

10

【0021】

ポリエステルは、アルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合することにより得られる。

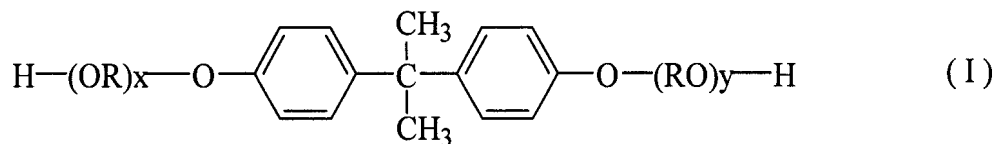
【0022】

2価のアルコールとしては、炭素数2以上20以下、好ましくは炭素数2以上15以下のジオールや、式(1)：

20

【0023】

【化1】



【0024】

（式中、R O及びORはオキシアルキレン基であり、Rはエチレン及びノ又はプロピレン基であり、x及びyはアルキレンオキサイ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の和の平均値は好ましくは1以上、より好ましくは1.5以上であり、また、好ましくは16以下、より好ましくは8以下、さらに好ましくは4以下である。）

30

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が挙げられる。炭素数2以上20以下の2価のアルコールとして、具体的には、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、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【0025】

アルコール成分としては、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、式(1)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が好ましい。式(1)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の含有量は、アルコール成分中、好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは実質的に100モル%、さらに好ましくは100モル%である。

40

【0026】

3価以上のアルコールとしては、炭素数3以上20以下、好ましくは炭素数3以上10以下の3価以上の多価アルコール等が挙げられる。具体的には、ソルビトール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、グリセロール、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

【0027】

50

2価のカルボン酸化合物としては、例えば、炭素数3以上30以下、好ましくは炭素数3以上20以下、より好ましくは炭素数3以上10以下のジカルボン酸、及びそれらの酸無水物、炭素数1以上3以下のアルキルエステル等の誘導体等が挙げられる。具体的には、芳香族ジカルボン酸化合物、脂肪族ジカルボン酸化合物等が挙げられる。芳香族ジカルボン酸化合物としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸化合物としては、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、炭素数1以上20以下のアルキル基又は炭素数2以上20以下のアルケニル基で置換されたコハク酸等が挙げられる。炭素数1以上20以下のアルキル基又は炭素数2以上20以下のアルケニル基で置換されたコハク酸の具体例としては、ドデシルコハク酸、オクテニルコハク酸、テトラプロペニルコハク酸等が挙げられる。

10

【0028】

3価以上のカルボン酸化合物としては、例えば、炭素数4以上30以下、好ましくは炭素数4以上20以下、より好ましくは炭素数4以上10以下の3価以上の多価カルボン酸、及びそれらの酸無水物、炭素数1以上3以下のアルキルエステル等の誘導体等が挙げられる。具体的には、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸(ピロメリット酸)等が挙げられる。なかでも、反応性の観点から、トリメリット酸及びその酸無水物が好ましく、トリメリット酸無水物がより好ましい。

【0029】

樹脂Hに使用される非線状ポリエステルにおけるカルボン酸成分としては、前記のように、トナーの耐高温オフセット性を向上させる観点、樹脂の軟化点を高める観点、及び低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、3価以上のカルボン酸化合物を含有することが好ましく、なかでも、反応性の観点から、トリメリット酸及びその酸無水物がより好ましく、トリメリット酸無水物がさらに好ましい。3価以上のカルボン酸化合物の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、さらに好ましくは15モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上であり、また、好ましくは50モル%以下、より好ましくは45モル%以下、さらに好ましくは40モル%以下である。

20

【0030】

樹脂Hに使用される非線状ポリエステルにおける、前記3価以上のカルボン酸化合物以外のカルボン酸成分としては、前記の芳香族ジカルボン酸化合物、脂肪族ジカルボン酸化合物が適宜使用できる。樹脂Lとの混合性を向上させ低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、テレフタル酸、フマル酸、アジピン酸、炭素数1以上20以下のアルキル基又は炭素数2以上20以下のアルケニル基で置換されたコハク酸、及びそれらの酸無水物、炭素数1以上3以下のアルキルエステル等の誘導体が好ましい。

30

【0031】

樹脂Lに使用される線状ポリエステルにおけるカルボン酸成分としては、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性を向上させる観点から、芳香族ジカルボン酸化合物を含有することが好ましい。なかでも、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、テレフタル酸、及びそれらの酸無水物、炭素数1以上3以下のアルキルエステル等の誘導体がより好ましい。芳香族ジカルボン酸化合物の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは50モル%以上、より好ましくは55モル%以上、さらに好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは65モル%以上であり、また、好ましくは90モル%以下、より好ましくは85モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

40

【0032】

樹脂Lに使用される線状ポリエステルにおいては、トナーの軟化点及びピークトップ分子量を調整する観点から、前記芳香族ジカルボン酸化合物に加えて、脂肪族ジカルボン酸化合物を含有することが好ましい。脂肪族ジカルボン酸化合物を含有する場合、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、フタル酸、アジピン酸、炭素数1以上20以下のアルキル基又は炭素数2以上20以下のアルケニル基で置換されたコハク酸、及びそれらの酸無水物、炭素数1以上3以下のアルキルエステル等の誘導体が

50

好ましく、炭素数1以上20以下のアルキル基又は炭素数2以上20以下のアルケニル基で置換されたコハク酸、及びそれらの酸無水物、炭素数1以上3以下のアルキルエステル等の誘導体がより好ましい。脂肪族ジカルボン酸化合物の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは8モル%以上、より好ましくは15モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上であり、また、好ましくは50モル%未満、より好ましくは45モル%以下、さらに好ましくは43モル%以下である。

【0033】

なお、アルコール成分には1価のアルコールが、カルボン酸成分には1価のカルボン酸化合物が、ポリエステル軟化点を調整する観点から、適宜含有されていてもよい。

【0034】

アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合反応は、不活性ガス雰囲気中にて、必要に応じて、エステル化触媒、重合禁止剤等の存在下、180 以上250 以下の温度で行うことができる。エステル化触媒としては、ジブチル錫オキシド、2-エチルヘキサノ酸錫(II)等の錫化合物、チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミン等チタン化合物等が挙げられる。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、また、好ましくは1.5質量部以下、より好ましくは1.0質量部以下である。重合禁止剤としてはターシャリーブチルカテコールが好ましく、重合禁止剤を使用する場合の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量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、また、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。

【0035】

ポリエステルのガラス転移温度は、樹脂Hの場合、トナーの耐高温オフセット性を向上させる観点から、好ましくは55 以上、より好ましくは60 以上、さらに好ましくは65 以上である。また、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは80 以下、より好ましくは75 以下、さらに好ましくは73 以下である。

【0036】

また、樹脂Lの場合、ポリエステルのガラス転移温度は、トナーの耐高温オフセット性を向上させる観点から、好ましくは40 以上、より好ましくは45 以上である。また、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは55 未満、より好ましくは50 以下である。

【0037】

ポリエステルのガラス転移温度は、アルコール成分やカルボン酸成分の種類や組成比等によって制御することができる。

【0038】

ポリエステルの酸価は、トナーの帯電安定性を向上させる観点から、好ましくは1mgKOH/g以上である。また、好ましくは40mgKOH/g以下、より好ましくは35mgKOH/g以下である。

【0039】

ポリエステルの酸価は、アルコール成分やカルボン酸成分の種類や組成比、触媒量等の調整、反応温度や反応時間、反応圧力等の反応条件の選択によって制御することができる。

【0040】

なお、本発明において、ポリエステルは、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であってもよい。変性されたポリエステルとしては、例えば、特開平11-133668号公報、特開平10-239903号公報、特開平8-20636号公報等に記載の方法によりフェノール、ウレタン、エポキシ等によりグラフト化やブロック化したポリエステルのいう。

【0041】

ポリエステル以外の他の結着樹脂としては、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。

10

20

30

40

50

【0042】

樹脂Hと樹脂Lの質量比(樹脂H/樹脂L)は、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性を向上させる観点、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、50/50~80/20であり、好ましくは55/45~75/25、より好ましくは60/40~70/30である。

【0043】

樹脂Hと樹脂Lの総量は、結着樹脂中、90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、実質的に100質量%がさらに好ましく、100質量%がさらに好ましい。

【0044】

離型剤は、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、炭素数26以上28以下の α -オレフィンを含むモノマーを重合して得られる α -オレフィン系重合体を含む。 10

【0045】

α -オレフィン系重合体の原料モノマー中の炭素数26以上28以下の α -オレフィンの含有量は、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、95モル%以上であり、97モル%以上が好ましい。

【0046】

炭素数26以上28以下の α -オレフィンを95モル%以上含有するモノマーとしては、炭素数18以上の α -オレフィンの混合体、例えば、「リニアレン26+」(出光興産社製、主として炭素数26以上の α -オレフィンの混合体)を、蒸留及び/又は炭化水素溶媒に50以下、好ましくは15~50の温度で溶解させた後、均一上澄み溶液を抽出することにより得られたモノマーを用いることができる。 20

【0047】

上記炭化水素系溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素溶媒、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等を用いることができる。これらの溶媒は1種又は2種以上用いてもよい。

【0048】

α -オレフィン系重合体は、国際公開第2007/063885号に記載された方法により合成することができる。具体的には、 α -オレフィンモノマーをトルエン等の芳香族炭化水素系溶媒に溶解し、メタロセン触媒、水素を添加し、常圧~10MPa下、0~180の条件にて重合させることにより得られる。 30

【0049】

本発明における α -オレフィン系重合体の融点は、トナーの耐高温オフセット性を向上させる観点、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、好ましくは60以上、より好ましくは64以上、さらに好ましくは68以上、さらに好ましくは72以上であり、また、トナーの低温定着性を向上させる観点、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、好ましくは90以下、より好ましくは85以下、さらに好ましくは80以下である。 α -オレフィン系重合体の融点は、後述する実施例に記載されている方法により求めることができる。 40

【0050】

α -オレフィン系重合体の100における溶融粘度は、トナーの耐高温オフセット性を向上させる観点、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、好ましくは100mPa·s以上、より好ましくは120mPa·s以上、さらに好ましくは150mPa·s以上、さらに好ましくは180mPa·s以上、さらに好ましくは190mPa·s以上であり、また、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、好ましくは300mPa·s以下、より好ましくは250mPa·s以下、さらに好ましくは220mPa·s以下である。

【0051】

α -オレフィン系重合体の含有量は、トナーの耐高温オフセット性を向上させる観点、 50

低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、結着樹脂100質量部に対して、0.5質量部以上であり、1質量部以上が好ましく、1.5質量部以上がより好ましく、2質量部以上がさらに好ましい。また、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、結着樹脂100質量部に対して、10質量部以下であり、8質量部以下が好ましく、6質量部以下がより好ましく、5質量部以下がさらに好ましく、4質量部以下がさらに好ましい。

【0052】

- オレフィン系重合体以外の離型剤としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、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、フィッシュアトロブッシュワックス等の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等のエステル系ワックス、脂肪酸アミド類、脂肪酸類、高級アルコール類、脂肪酸金属塩等が挙げられる。

10

【0053】

離型剤中の - オレフィン系重合体の含有量は、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生を抑制する観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは65質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。

【0054】

荷電制御剤としては、負帯電性荷電制御剤、正帯電性荷電制御剤のいずれも用いることができる。

20

【0055】

負帯電性荷電制御剤としては、含金属アゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体、ニトロイミダゾール誘導体、ベンジル酸ホウ素錯体等が挙げられる。含金属アゾ染料としては、例えば「パリファーストブラック3804」、「ポントロンS-28」、「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社製）、「T-77」、「アイゼンスピロンブラックTRH」（以上、保土谷化学工業社製）等が挙げられる。サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体としては、例えば「ポントロンE-81」、「ポントロンE-82」、「ポントロンE-84」、「ポントロンE-85」、「ポントロンE-304」（以上、オリエント化学工業社製）等が挙げられる。ベンジル酸ホウ素錯体としては、例えば、「LR-147」（日本カーリット社製）等が挙げられる。

30

【0056】

正帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、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等が挙げられる。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-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社製）等が挙げられる。トリフェニルメタン系染料としては、例えば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」、「ポントロンP-52」（以上、オリエント化学工業社製）、「TP-415」（保土谷化学工業社製）、セチルトリメチルアンモニウムプロミド、「COPY CHARGE PXVP435」、「COPY CHARGE PSY」（以上、クラリアント社製）等が挙げられる。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社製）等が挙げられる。イミダゾール誘導体としては、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」（以上、四国化成社製）等が挙げられる。

40

【0057】

荷電制御剤の含有量は、トナーの帯電安定性を向上させる観点から、結着樹脂100質量部に対して、0.2質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましく、また、5質量部以下が好ましく、3質量部以下がより好ましい。

【0058】

50

着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等のすべてを使用することができ、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、ブ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、イソインドリン、ジスアゾエロー等を用いることができ、本発明のトナーは、黒トナー、カラートナーのいずれであってもよい。

【0059】

着色剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、トナーの画像濃度を向上させる観点から、1質量部以上が好ましく、2質量部以上がより好ましい。また、トナーの生産性を向上させる観点から、20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましく、5質量部以下がさらに好ましい。

10

【0060】

本発明のトナーは、さらに、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、クリーニング性向上剤等の添加剤が適宜含有していてもよい。

【0061】

本発明のトナーは、溶融混練法、乳化凝集法、重合法等の従来より公知のいずれの方法によって得られたトナーであってもよいが、生産性の観点から、溶融混練法による粉砕トナーが好ましい。従って、本発明のトナーの製造方法は、結着樹脂、離型剤及び荷電制御剤を含むトナー成分を、溶融混練して溶融混練物を得る工程を含む方法が好ましく、具体的には、結着樹脂、離型剤、荷電制御剤及び必要に応じて着色剤等の添加剤を含むトナー成分をヘンシェルミキサー等の混合機で均一に混合した後、溶融混練し、冷却後、粉砕、分級を行ってトナーを製造することができる。

20

【0062】

トナー成分の溶融混練には、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の公知の混練機を用いて行うことができる。溶融混練時の温度を低減し、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点、及び混練の繰り返しや分散助剤の使用をしなくても、結着樹脂に離型剤及び荷電制御剤等のトナー成分を効率よく高分散させることができる観点から、2軸混練機を用いることが好ましい。

【0063】

2軸混練機とは、2本の混練軸をバレルが覆い隠す閉鎖型の混練機であり、軸の回転方向が同方向に回転できるタイプが好ましい。市販品としては、トナーの生産性を向上させる観点から高速での2軸の噛み合わせが良好な、池貝鉄工社製二軸押出機PCMシリーズが好ましい。

30

【0064】

結着樹脂、着色剤、荷電制御剤、必要に応じて用いられる離型剤等の添加剤を含むトナー成分は、あらかじめヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機で混合した後、混練機に供給することが好ましい。

【0065】

2軸混練機での溶融混練は、バレル設定温度（押出機内部壁面の温度）、2軸の軸回転の周速、及び原料供給速度を調整することで行う。バレル設定温度は、離型剤及び荷電制御剤等の結着樹脂中での分散性を向上させる観点、及びトナーの生産性を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、好ましくは140 以下、より好ましくは120 以下である。

40

【0066】

2軸の軸回転の周速は、離型剤及び荷電制御剤等の結着樹脂中での分散性を向上させる観点、及びトナーの生産性を向上させる観点から、0.1m/sec以上、1m/sec以下が好ましい。

【0067】

2軸混練機への原料供給速度は、使用する混練機の許容能力と、上記のバレル設定温度

50

及び軸回転の周速に応じて適宜調整する。

【0068】

得られた溶融混練物を、粉砕が可能な程度に冷却した後、粉砕し、分級することが好ましい。

【0069】

粉砕工程は、多段階に分けて行ってもよい。例えば、樹脂混練物を、1~5mm程度に粗粉砕した後、さらに所望の粒径に微粉砕してもよい。

【0070】

粉砕工程に用いられる粉砕機は特に限定されないが、例えば、粗粉砕に好適に用いられる粉砕機としては、ハンマーミル、アトマイザー、ロートプレックス等が挙げられる。また、微粉砕に好適に用いられる粉砕機としては、流動層式ジェットミル、衝突板式ジェットミル、回転型機械式ミル等が挙げられる。粉砕効率の観点から、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く、流動層式ジェットミルを用いることがより好ましい。

10

【0071】

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

【0072】

本発明のトナーには、トナーの帯電性や流動性、及び転写性を向上させる観点から、外添剤が添加されていてもよい。外添剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化錫、及び酸化亜鉛等の無機粒子や、メラミン系樹脂微粒子、ポリテトラフルオロエチレン樹脂微粒子等の樹脂粒子等の有機微粒子が挙げられる。2種以上を併用してもよい。これらの中では、シリカが好ましく、トナーの転写性を向上させる観点から、疎水化処理された疎水性シリカであるのがより好ましい。

20

【0073】

外添剤の個数平均粒径は、トナーの帯電性や流動性、及び転写性を向上させる観点から、10nm以上が好ましく、15nm以上がより好ましく、また、250nm以下が好ましく、200nm以下がより好ましく、90nm以下がさらに好ましい。

30

【0074】

外添剤の含有量は、トナーの帯電性や流動性、及び転写性を向上させる観点から、外添剤で処理する前のトナー粒子(トナー母粒子)100質量部に対して、0.05質量部以上が好ましく、0.1質量部以上がより好ましく、0.3質量部以上がさらに好ましい。また、5質量部以下が好ましく、4質量部以下がより好ましく、3質量部以下がさらに好ましい。

【0075】

トナー母粒子と外添剤との混合には、回転羽根等の攪拌具を備えた混合機を用いることが好ましく、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の高速混合機が好ましく、ヘンシェルミキサーがより好ましい。

【0076】

本発明のトナーの体積中位粒径(D_{50})は、トナーの画像品質を向上させる観点から、 $3\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $4\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $6\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。また、 $15\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $12\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $9\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。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。また、トナーを外添剤で処理している場合には、トナー母粒子の体積中位粒径をトナーの体積中位粒径とする。

40

【0077】

本発明のトナーは、そのまま一成分現像用トナーとして、又はキャリアと混合して用いられる二成分現像用トナーとして、それぞれ一成分現像方式又は二成分現像方式の画像形成装置に用いることができる。

50

【実施例】

【0078】

〔樹脂の軟化点〕

フローテスター「CFT-500D」（島津製作所社製）を用い、1gの試料を昇温速度6 /minで加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押し出す。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。

【0079】

〔樹脂のガラス転移温度〕

示差走査熱量計「DSC210」（セイコー電子工業社製）を用いて、試料0.01～0.02gをアルミパンに計量し、200 まで昇温し、その温度から降温速度10 /minで-10 まで冷却する。次に試料を昇温速度10 /minで昇温し測定する。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する。

10

【0080】

〔樹脂の酸価〕

JIS K0070の方法に基づき測定する。但し、測定溶媒のみJIS K0070の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））に変更する。

【0081】

〔樹脂のピークトップ分子量（Mpt）〕

以下に示す、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により樹脂の分子量を測定する。

20

（1）試料溶液の調製

濃度が0.04g/10mLになるように、トナーをテトラヒドロフランに溶解させる。ついで、この溶液をポアサイズ0.45 μmのフッ素樹脂フィルター「DISMIC-25JP」（アドバンテック社製）を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とする。

（2）分子量測定

下記の測定装置と分析カラムを用い、溶離液としてテトラヒドロフランを、毎分1mLの流速で流し、40 の恒温槽中でカラムを安定させる。そこに試料溶液100 μLを注入して測定を行う。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する。このときの検量線には、数種類の単分散ポリスチレン（東ソー社製のA-500(5.0 × 10²)、A-1000(1.01 × 10³)、A-2500(2.63 × 10³)、A-5000(5.97 × 10³)、F-1(1.02 × 10⁴)、F-2(1.81 × 10⁴)、F-4(3.97 × 10⁴)、F-10(9.64 × 10⁴)、F-20(1.90 × 10⁵)、F-40(4.27 × 10⁵)、F-80(7.06 × 10⁵)、F-128(1.09 × 10⁶)）を標準試料として作成したものを用いる。

30

測定装置：HLC-8220GPC（東ソー社製）

分析カラム：GMHXL + G3000HXL（東ソー社製）

得られるGPCプロファイルの、最高ピークのピークトップにおける分子量をピークトップ分子量として算出する。

【0082】

〔離型剤の融点〕

示差走査熱量計「DSC210」（セイコー電子工業社製）を用いて、試料0.01～0.02gをアルミパンに計量し、200 まで昇温し、その温度から降温速度10 /minで0 まで冷却する。次に試料を昇温速度10 /minで180 まで昇温し測定する。そこで得られる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。

40

【0083】

〔離型剤の溶融粘度〕

ブルックフィールド法によりB型粘度計（日本S T ジョンソン社製 LVT）を用いて測定を行い、測定試料を加熱し、離型剤の溶融温度以上の温度である100 において測定する。

【0084】

50

〔外添剤の個数平均粒径〕

走査型電子顕微鏡(SEM)写真から500個の粒子の粒径(長径と短径の平均値)を測定し、それらの平均値を個数平均粒径とする。

【0085】

〔トナーの体積中位粒径〕

測定機：コールターマルチサイザーII(ベックマンコールター社製)

アパチャー径：100 μm

解析ソフト：コールターマルチサイザーアキュコンプバージョン 1.19(ベックマンコールター社製)

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(花王社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、HLB：13.6)を5質量%の濃度となるよう前記電解液に溶解させる。

分散条件：前記分散液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、前記電解液25mlを添加し、さらに、超音波分散機にて1分間分散させて、試料分散液を調製する。

測定条件：前記電解液100mlに、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、前記試料分散液を加え、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})を求める。

【0086】

樹脂製造例1〔樹脂A〕

表1に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー、及びターシャリーブチルカテコール5g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、窒素雰囲気下、180℃に昇温し、210℃まで10℃/hrの昇温速度にて段階昇温を行い、210℃にて3時間反応させた後、8kPaにて1時間反応を行った。次に、常圧(101.3kPa)に戻し、無水トリメリット酸を投入し、常圧で1時間反応させた後、20kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行い、樹脂を得た。得られた樹脂の物性を表1に示す。

【0087】

樹脂製造例2〔樹脂B、E、F、G、I、J、M、N、O〕

表1に示す原料モノマー、及び2-エチルヘキサン酸錫(II)40g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、窒素雰囲気下、235℃に昇温して反応率が80%に到達するまで反応を行った後、8kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行い、樹脂を得た。得られた樹脂の物性を表1に示す。なお、反応率とは、生成反応水量/理論生成水量×100の値をいう。

【0088】

樹脂製造例3〔樹脂C、D〕

表1に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー、及び2-エチルヘキサン酸錫(II)40g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、窒素雰囲気下、235℃に昇温して反応率が80%に到達するまで反応を行った後、8kPaにて1時間反応を行った。次に、210℃まで温度を下げて常圧(101.3kPa)に戻し、無水トリメリット酸を投入し、210℃、常圧で1時間反応させた後、15kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行い、樹脂を得た。得られた樹脂の物性を表1に示す。

【0089】

樹脂製造例4〔樹脂K〕

表1に示すフマル酸以外の原料モノマー、及び2-エチルヘキサン酸錫(II)40g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、窒素雰囲気下、235℃に昇温して反応率が80%に到達するまで反応を行った後、8kPaにて1時間反応を行った。次に、180℃に温度を下げて常圧(101.3kPa)に戻し、フマル酸及びターシャリーブチルカテコール5gを投入し、210℃まで10℃/hrの昇温速度にて段階昇温を行い、210℃、常圧で2時間反応させた後、8kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行い、樹脂を得た。得られた樹脂の物性を表1に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 0 】

【 表 1 】

表 1

	樹脂A	樹脂B	樹脂C	樹脂D	樹脂E	樹脂F	樹脂G	樹脂I	樹脂J	樹脂K	樹脂M	樹脂N	樹脂O
BPA-PO ¹⁾	5142g (90)	1362g (24)	2904g (50)	--	1362g (24)	1343g (24)	1426g (24)	1358g (24)	1349 (24)	603g (10)	1339g (24)	1373g (24)	1340g (24)
BPA-E0 ²⁾	531g (10)	4006g (76)	2697g (50)	5250g (100)	4006g (76)	3949g (76)	4193g (76)	3993g (76)	3967 (76)	5039g (90)	3937g (76)	4038g (76)	3941g (76)
フマル酸	1231g (65)	--	--	--	--	--	--	--	--	456g (23)	--	--	--
テトラブ ^o ニルコハク酸無水物	--	915g (21)	--	821g (19)	915g (21)	1449g (34)	--	862g (20)	1159g (27)	--	972g (23)	664g (15)	1378g (32)
テラフタル酸	--	1718g (64)	1970g (71.5)	1247g (46.5)	1718g (64)	1259g (47)	1885g (67)	1787g (67)	1525g (57)	1902g (67)	1752g (66)	1924g (71)	1340g (51)
アジヒ ^o ン酸	--	--	--	--	--	--	496g (20)	--	--	--	--	--	--
トリメリット酸無水物	1097g (35)	--	430g (13.5)	682g (22)	--	--	--	--	--	--	--	--	--
樹脂の物性													
軟化点(°C)	154	90	152	138	93	85	91	92	88	90	98	96	80
ガラス転移温度(°C)	68	48	70	57	48	44	48	47	45	50	50	52	41
ヒ ^o ク ^o ツ ^o 分子量 (Mpt)	6500	7000	8400	13000	7200	7000	7200	7800	6500	5000	9000	7000	7000
酸価(mgKOH/g)	33	2	8	22	2	2	2	2	2	12	2	3	2

注) 括弧内の数値はアルコール成分の総モル数を 100 とした時のモル比を示す。

1) BPA-PO : ポリオキシ^oポ^oリン(2.2)-2,2-ヒ^oス(4-ヒ^oト^oキシ^oエニル)フ^oロハ^oン2) BPA-E0 : ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ヒ^oス(4-ヒ^oト^oキシ^oエニル)フ^oロハ^oン

10

20

30

40

50

【0091】

〔 -オレフィン重合体製造例1 (離型剤1) 〕

「リニアレン26+」(出光興産社製、主として炭素数26以上の -オレフィンの混合体)を減圧下(0.1kPa)で蒸留し、留出温度200~300 の留分であるモノマーAを得た。この留分の組成比は、C(炭素数、以下同様)24:1モル%、C26:59モル%、C28:38モル%、C30:2モル%であった。

【0092】

次に、窒素雰囲気下で、モノマーA及びトルエンを、乾燥窒素及び活性アルミナにて脱水処理した後、室温(25)にて、均一な上澄み溶液を抽出し、モノマーAのトルエン溶液(濃度23質量%)を得た。

10

【0093】

加熱乾燥した内容積200mlのシュレンク瓶に、得られたモノマーAのトルエン溶液50mlを入れ、トリイソブチルアルミニウム0.5mmol、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド2 μ mol及びジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート8 μ molを加え、85 で水素を0.15MPa張り込み、60分間重合した。重合反応終了後、沈殿した反応物を室温(25)で分離し、トルエン及びアセトンにて洗浄した後、加熱・減圧下で、乾燥処理することにより、 -オレフィン共重合体(離型剤1)を得た。得られた離型剤1の融点は76 、100 における溶融粘度は200mPa \cdot sであった。

20

【0094】

〔 -オレフィン重合体製造例2 (離型剤2) 〕

「リニアレン26+」を減圧下(0.1kPa)で蒸留し、留出温度190~250 の留分であるモノマーBを得た。この留分の組成比は、C24:32モル%、C26:43モル%、C28:18モル%、C30:7モル%であった。

【0095】

次に、窒素雰囲気下で、モノマーB及びトルエンを、乾燥窒素及び活性アルミナにて脱水処理した後、室温(25)にて、均一な上澄み溶液を抽出し、モノマーBのトルエン溶液(濃度23質量%)を得た。

【0096】

加熱乾燥した内容積200mlのシュレンク瓶に、得られたモノマーBのトルエン溶液50mlを入れ、トリイソブチルアルミニウム0.5mmol、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド2 μ mol及びジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート8 μ molを加え、室温下で180分間重合した。重合反応終了後、沈殿した反応物を室温(25)で分離し、トルエン及びアセトンにて洗浄した後、加熱・減圧下で、乾燥処理することにより、 -オレフィン共重合体(離型剤2)を得た。得られた離型剤2の融点は65 、100 における溶融粘度は180mPa \cdot sであった。

30

【0097】

〔 -オレフィン重合体製造例3 (離型剤3) 〕

「リニアレン2024」(出光興産社製、主として炭素数18~26の -オレフィンの混合体)を減圧下(0.27~2.00kPa)で蒸留し、留出温度180~220 の留分であるモノマーCを得た。この留分の組成比は、C20:1モル%、C22:67モル%、C24:31モル%、C26:1モル%であった。

40

【0098】

加熱乾燥した1lのオートクレーブに、得られたモノマーCを2.8kg、ヘプタン4lを入れ、共重合温度60 まで昇温した後、トリイソブチルアルミニウム5mmol、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド20 μ mol及びジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート40 μ molを加え、水素0.1MPaを導入し、8時間共重合した。共重合反応終了後、反応物を室温(25)でアセトンにて沈殿させ分離し、加熱・減圧下で、乾燥処理すること

50

により、 α -オレフィン共重合体（離型剤3）を得た。得られた離型剤3の融点は62、100における溶融粘度は130mPa・sであった。

【0099】

【表2】

表2

	α -オレフィン モノマー	α -オレフィンモノマー蒸留品の組成* (モル%)							α -オレフィン重合体の 物性値	
		C18	C20	C22	C24	C26	C28	C30	融点 (°C)	溶融粘度 (100°C)
離型剤1	リニアレン26+	--	--	--	1	59	38	2	76	200mPa・s
離型剤2	リニアレン26+	--	--	--	32	43	18	7	65	180mPa・s
離型剤3	リニアレン2024	--	1	67	31	1	--	--	62	130mPa・s

* ガスクロマトグラフィーにより測定

【0100】

実施例1、3～11及び比較例1～12

表3に示す結着樹脂及び離型剤と、負帯電性荷電制御剤「T-77」（保土ヶ谷化学工業社製）1.0質量部、及びカーボンブラック「Mogul-L」（キャボット・スペシャリティイー・ケミカルズ・インク社製）4.0質量部をヘンシェルミキサーにて1分間攪拌混合後、以下に示す条件で溶融混練した。

【0101】

同方向回転二軸押出機PCM-30（池貝鉄工社製）を使用した。同方向回転二軸押出機の運転条件は、バレル設定温度100、軸回転数200r/min（軸の回転の周速0.30m/sec）、混合物供給速度10kg/hrであった。

得られた樹脂混練物を冷却し、IDS粉碎・分級機（日本ニューマチック社製）を用いて体積中位粒径（ D_{50} ）が7.5 μ mになるように粉碎・分級を行い、トナー母粒子を得た。

【0102】

得られたトナー母粒子100質量部と、外添剤として疎水性シリカ「RY50」（日本アエロジル社製、個数平均粒径40nm）1.0質量部、疎水性シリカ「R972」（日本アエロジル社製、個数平均粒径16nm）0.5質量部をヘンシェルミキサーにて3分間混合して、トナーを得た。

【0103】

実施例2

表3に示す結着樹脂及び離型剤と、負帯電性荷電制御剤「LR-147」（日本カーリット社製）1.0質量部、及び銅フタロシアニン顔料「ECB-301」（大日精化社製）4.0質量部をヘンシェルミキサーにて1分間攪拌混合後、実施例1と同様に溶融混練、粉碎・分級を行い、トナー母粒子を得た。

【0104】

得られたトナー母粒子100質量部と、外添剤として疎水性シリカ「RY50」（日本アエロジル社製、平均粒径40nm）1.0質量部、疎水性シリカ「R972」（日本アエロジル社製、平均粒径16nm）0.5質量部をヘンシェルミキサーにて3分間混合して、トナーを得た。

【0105】

試験例1〔低温定着性〕

非磁性一成分現像装置「OKI MICROLINE 5400」（沖データ社製）にトナーを実装し、トナー付着量を0.50mg/cm²に調整して、20mm×30mmのベタ画像を「Color Copy90紙」（富士ゼロックスオフィスサプライ社製）に印字した。定着機を通過する前にベタ画像を取りだして未定着画像を得た。得られた未定着画像を有する用紙を非磁性一成分現像装置「OKI COREFIDO B431dn」（沖データ社製）の定着機を改造した外部定着機にて、定着ロール温度を130に設定し、120mm/secの定着速度で定着させた。その後、定着ロール温度を135に設

10

20

30

40

50

定し、同様の操作を行った。これを230℃まで5℃ずつ上昇させながら、各温度で未定着画像の定着処理を行ない、定着画像を得た。

底面が50℃である1000gの重りに白紙「L紙」(Xerox社製)を巻き付け、このおもりを、各定着温度で得られた画像部分に置き、画像部分の幅にて5往復させ、擦り前後の画像濃度を画像濃度測定器「SPM-50」(Gretag社製)を用いて測定し、擦り前後の比率(〔擦り後の画像濃度/擦り前の画像濃度〕×100)が最初に90%を超える定着ロールの温度を最低定着温度とし、低温定着性の指標とした。値が小さいほど低温定着性に優れる。結果を表3に示す。

【0106】

試験例2〔耐高温オフセット性〕

非磁性一成分現像装置「OKI MICROLINE 5400」(沖データ社製)にトナーを実装し、トナー付着量を0.50mg/cm²に調整して、20mm×30mmのベタ画像を「Color Copy90紙」(富士ゼロックスオフィスサプライ社製)に印字した。定着機を通過する前にベタ画像を取りだして未定着画像を得た。得られた未定着画像を有する用紙を非磁性一成分現像装置「OKI COREFIDO B431dn」(沖データ社製)の定着機を改造した外部定着機にて、定着ロール温度を130℃に設定し、120mm/secの定着速度で定着させた。その後、定着ロール温度を135℃に設定し、同等の操作を行った。これを230℃まで5℃ずつ上昇させながら行った。

得られた130℃~230℃の定着画像を目視で確認し、ホットオフセットの発生が見られない定着ロールの最高温度を最高定着温度とした。結果を表3に示す。表中、「230℃」は、230℃の定着画像でも、ホットオフセットの発生が見られなかったことを示す。

【0107】

試験例3〔低温低湿環境(LL)でのスジ〕

非磁性一成分現像装置「OKI COREFIDO B431dn」を改造したプリンターにトナーを充填し、印字率2%の文字画像を、A4サイズ(210mm×297mm)の用紙に、低温低湿(10℃・20%)の環境下で9000枚連続印刷する際に、1000枚印刷毎に、現像ローラー表面のスジの発生状況を目視で観察し、初めてスジの発生が認められた枚数を1000で割り1引いた数値をスジ抑制の指標とした。すなわち、6000枚印刷した時に初めてスジの発生が認められた場合には、(6000/1000)-1=「5」となる。数値が大きいほどスジの抑制に優れる。結果を表3に示す。表中、「9」は、9000枚印刷してもスジの発生が認められなかったことを示す。

【0108】

試験例4〔高温高湿環境(HH)でのカブリ〕

非磁性一成分現像装置「OKI COREFIDO B431dn」を改造したプリンターにトナーを充填し、印字率2%の文字画像を、A4サイズ(210mm×297mm)の用紙に、高温高湿(32℃・85%)の環境下で9000枚連続印刷する際に、1000枚印刷毎に、白紙が通紙途中にある有機感光体(OPC)上のトナーをメンディングテープに付着させ、画像濃度測定器「SPM-50」(Gretag社製)を用いて着色濃度を測定し、トナーを付着させる前のメンディングテープ自身の着色濃度との差を求め、初めて着色濃度の差が0.05以上になる枚数を1000で割り1引いた数値をカブリ抑制の指標とした。すなわち、6000枚印刷した時に初めてカブリの発生が認められた場合には、(6000/1000)-1=「5」となる。数値が大きいほどカブリの抑制に優れる。結果を表3に示す。表中、「9」は、9000枚印刷してもカブリの発生が認められなかったことを示す。

【0109】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

	結着樹脂						低軟化点樹脂		離型剤		耐高温 オフセット性 (°C)	LL スジ	HH カブリ
	高軟化点樹脂			低軟化点樹脂			種類*	質量部	低温 定着性 (°C)				
	種類	質量部	Tm	種類	質量部	Tm				Mpt			
実施例1	A	60	154	B	40	90	7000	離型剤1		3	160	220	9
実施例2	A	60	154	B	40	90	7000	離型剤1	3	160	220	9	9
実施例3	A	80	154	B	20	90	7000	離型剤1	3	165	215	8	9
実施例4	A	50	154	B	50	90	7000	離型剤1	3	160	210	8	9
実施例5	A	60	154	E	40	93	7200	離型剤1	3	160	220	8	9
実施例6	A	60	154	F	40	85	7000	離型剤1	3	160	220	8	9
実施例7	A	60	154	G	40	91	7200	離型剤1	3	160	220	9	8
実施例8	A	60	154	I	40	92	7800	離型剤1	3	160	220	9	9
実施例9	A	60	154	J	40	88	6500	離型剤1	3	160	220	9	9
実施例10	A	60	154	B	40	90	7000	離型剤1	5	160	220	8	8
実施例11	C	60	152	B	40	90	7000	離型剤1	3	160	220	9	9
比較例1	A	90	154	B	10	90	7000	離型剤1	3	180	230<	5	5
比較例2	A	40	154	B	60	90	7000	離型剤1	3	160	200	6	6
比較例3	A	60	154	B	40	90	7000	離型剤1	12	160	220	5	5
比較例4	A	60	154	K	40	90	5000	離型剤1	3	160	220	5	5
比較例5	A	60	154	M	40	98	9000	離型剤1	3	160	220	6	7
比較例6	A	60	154	N	40	96	7000	離型剤1	3	170	200	5	5
比較例7	A	60	154	O	40	80	7000	離型剤1	3	160	210	5	5
比較例8	A	60	154	B	40	90	7000	HNP-9	3	160	220	5	5
比較例9	A	60	154	B	40	90	7000	PP	3	170	220	5	5
比較例10	D	60	138	B	40	90	7000	離型剤1	3	160	180	5	5
比較例11	A	60	154	B	40	90	7000	離型剤2	3	160	210	7	7
比較例12	A	60	154	B	40	90	7000	離型剤3	3	160	200	5	5

* HNP-9:パフアブックス、日本精蠟社製、融点:75°C PP:ポリアブックス、三井化学社製「MITSUI HI WAX NP056」、融点:127°C

【0110】

以上の結果より、実施例1～11のトナーは、比較例1～12のトナーと比べて、低温定着性、耐高温オフセット性のいずれにも優れ、低温低湿下でのスジの発生や高温高湿下でのカブリの発生が抑制されることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 1 1 】

本発明のトナーは、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。