

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5376591号  
(P5376591)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int.Cl.

G03G 9/087 (2006.01)

F 1

G03G 9/08 381  
G03G 9/08 325  
G03G 9/08 331

請求項の数 5 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2009-219070 (P2009-219070)  
 (22) 出願日 平成21年9月24日 (2009.9.24)  
 (65) 公開番号 特開2011-69887 (P2011-69887A)  
 (43) 公開日 平成23年4月7日 (2011.4.7)  
 審査請求日 平成24年7月2日 (2012.7.2)

(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1  
 O号  
 (74) 代理人 100095832  
 弁理士 細田 芳徳  
 (72) 発明者 亀山 幸嗣  
 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研  
 究所内  
 (72) 発明者 栄田 朗宏  
 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研  
 究所内  
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナーの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

結晶性樹脂と非晶質樹脂からなる結着樹脂を含有するトナー原料を、オープンロール型混練機を用いて溶融混練する工程を含むトナーの製造方法であって、前記結晶性樹脂が炭素数2~10の脂肪族ジオールを含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸化合物を含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる縮重合系樹脂成分と、スチレン系樹脂成分とを含む複合樹脂を含有してなり、該縮重合系樹脂成分と該スチレン系樹脂成分との重量比(縮重合系樹脂成分/スチレン系樹脂成分)が50/50~95/5である、トナーの製造方法。

## 【請求項 2】

複合樹脂が、(イ)炭素数2~10の脂肪族ジオールを含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸化合物を含有したカルボン酸成分とを含む、縮重合系樹脂成分の原料モノマー、(ロ)スチレン系樹脂成分の原料モノマー、及び(ハ)縮重合系樹脂成分の原料モノマー及びスチレン系樹脂成分の原料モノマーのいずれとも反応し得る両反応性モノマーを重合させることにより得られる樹脂である、請求項1記載のトナーの製造方法。

## 【請求項 3】

両反応性モノマーの使用量が、スチレン系樹脂成分の原料モノマーの合計100モルに対して、2~30モルである、請求項2記載のトナーの製造方法。

## 【請求項 4】

縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分との重量比(縮重合系樹脂成分/スチレン系樹

10

20

脂成分)が、70/30～90/10である、請求項1～3いずれか記載のトナーの製造方法。

【請求項5】

複合樹脂のガラス転移点と、複合樹脂中のスチレン系樹脂成分のFox式で計算されたガラス転移点との差の絶対値が10以上である、請求項1～4いずれか記載のトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、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の製造方法に関する。 10

【背景技術】

【0002】

近年の高速化、小型化等の要求に対し、より低温定着可能なトナーが求められている。この要求に応えるために、結着樹脂に結晶性樹脂と非晶質樹脂を用いるトナーが提案されている。このような結晶性樹脂と非晶質樹脂を用いたトナーは、低温定着性は向上するが、樹脂強度が低下する傾向がある。その結果、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、現像ブレードへの固着や感光体へのフィルミングが発生する等の耐久性の低下に関わる課題や、現像ローラーからトナーがこぼれ落ちるトナー漏れの課題等、さまざまな課題が発生しやすくなっている。現像ブレードとの摩擦によりトナーを帯電させる非磁性一成分現像装置に用いる場合や、トナーに離型剤を多く含有させる必要があるオイルレス非磁性一成分現像装置に用いる場合は、特に、これらの問題が大きな課題となっている。 20

【0003】

これらの課題に対して、例えば、結晶性ポリエステル3～50重量部と、イオン架橋した無定形ビニル重合体97～50重量部とが化学的に結合されてなり、クロロホルム不溶分が3～10重量%であるブロック共重合体又はグラフト共重合体をバインダー樹脂として含有するトナーが耐オフセット性と低温定着性に優れていることが示されている（特許文献1参照）。

【0004】

また、顔料等の着色剤の成分を結着樹脂中に高分散化するために、あるいはトナーの粉碎分級収率を向上させるために、溶融混練工程において、オープンロール型混練機が用いられている。 30

【0005】

しかしながら、結晶性樹脂と非晶質樹脂を溶融混練する場合、結晶性樹脂の結晶性のために、冷却ロールに樹脂が張り付いて十分に混練されず、生産性が劣るという問題がある。冷却ロールへの樹脂の張り付きを改善するために、結晶性樹脂の溶融粘度を上げると、トナー原料を供給する際にロールから原料がこぼれ落ち、生産性が劣り、また、低温定着性も低下するという問題がある。

【0006】

そこで、オープンロール型混練機を用いたトナーの生産において、排出側のロール間のギャップを供給側のロール間のギャップよりも広くすることにより、生産性を向上させる方法が提案されている（特許文献2参照）。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平4-81770号公報

【特許文献2】特開2005-13780号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

50

しかしながら、特許文献 1 に示されているトナーでは、低温定着性と耐久性を両立することは不十分である。

#### 【0009】

また、特許文献 2 に示されているトナーの製造方法では、十分に混練されず、トナー原料の分散が不十分であり、得られたトナーは耐久性が不十分である。

#### 【0010】

本発明の課題は、低温定着性に優れ、感光体へのフィルミングを抑制し、溶融混練工程において生産性が高いトナーの製造方法を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

本発明は、結晶性樹脂と非晶質樹脂からなる結着樹脂を含有するトナー原料を、オープンロール型混練機を用いて溶融混練する工程を含むトナーの製造方法であって、前記結晶性樹脂が炭素数2~10の脂肪族ジオールを含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸化合物を含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる縮重合系樹脂成分と、スチレン系樹脂成分とを含む複合樹脂を含有してなり、該縮重合系樹脂成分と該スチレン系樹脂成分との重量比(縮重合系樹脂成分 / スチレン系樹脂成分)が50/50~95/5である、トナーの製造方法に関する。

10

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明のトナーの製造方法は、溶融混練工程において、供給する際のロールからの原料のこぼれ落ちや冷却ロールの後部における樹脂の張り付きが抑制されて生産性が高く、かつ十分に混練され、低温定着性に優れ、感光体のフィルミングを抑制するトナーの製造方法である。

20

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0013】

本発明のトナーの製造方法は、結晶性樹脂と非晶質樹脂からなる結着樹脂を含有するトナー原料を、オープンロール型混練機を用いて溶融混練する工程を含むトナーの製造方法であって、該結晶性樹脂が炭素数2~10の脂肪族ジオールを含有したアルコール成分と、芳香族ジカルボン酸化合物を含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分とを含む複合樹脂を含有している点に大きな特徴を有する。

30

#### 【0014】

本発明における結晶性樹脂は、縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分とを含む複合樹脂であるために、溶融粘度が低い結晶性ポリエステルを混練する際に見られる冷却ロールへの張り付きが抑えられ、また、縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分のバランスにより、混練機に供給される際に加熱ロール上で適度に軟化することによりトナー原料のこぼれ落ちが抑えられ、生産性が向上する。さらに、前記結晶性樹脂が冷却ロールに張り付かないために十分混練され、トナー原料が分散されることにより、感光体へのフィルミングが抑制され、耐久性が向上するものと考えられる。

#### 【0015】

40

本発明において、結着樹脂は、トナーの低温定着性を向上させ、感光体へのフィルミングを抑制する観点から、結晶性樹脂と非晶質樹脂からなるものであり、結晶性樹脂として、炭素数2~10の脂肪族ジオールを含有したアルコール成分と、芳香族ジカルボン酸化合物を含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分とを含む複合樹脂を主成分とすることが好ましい。

#### 【0016】

ここで、樹脂の結晶性は、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 ] の値で定義される結晶性指数によって表わされる。結晶性樹脂は、結晶性指数が0.6~1.4、好ましくは0.7~1.2、より好ましくは0.9~1.2であり、非晶質樹脂は1.4を超えるか、0.6未満の樹脂である。樹脂の結晶性は、原料モ

50

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。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の温度を指す。最高ピーク温度は、軟化点との差が20以内であれば融点とし、軟化点との差が20を超える場合はガラス転移に起因するピークとする。

#### 【0017】

本発明において、複合樹脂を構成する縮重合系樹脂成分は、トナーの低温定着性を向上させ、感光体へのフィルミングを抑制する観点から、炭素数2~10の脂肪族ジオールを含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸化合物を含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる樹脂である。

10

#### 【0018】

縮重合系樹脂成分としては、ポリエステル、ポリエステル・ポリアミド等が挙げられるが、トナーの低温定着性の観点から、ポリエステルが好ましい。

#### 【0019】

本発明において、縮重合系樹脂のアルコール成分は、複合樹脂の結晶性を高める観点から、炭素数2~10、好ましくは炭素数4~8、より好ましくは炭素数4~6の脂肪族ジオールを含有する。

#### 【0020】

炭素数2~10の脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、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、ネオペンチルグリコール、及び1,4-ブテンジオール等が挙げられ、特に複合樹脂の結晶性を高める観点から、-, -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く、1,6-ヘキサンジオールがさらに好ましい。

20

#### 【0021】

炭素数2~10の脂肪族ジオールの含有量は、複合樹脂の結晶性を高める観点から、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80~100モル%、さらに好ましくは90~100モル%である。特に、その炭素数2~10の脂肪族ジオールのなかの1種のアルコール成分中に占める割合が、好ましくは50モル%以上、より好ましくは60~100モル%である。

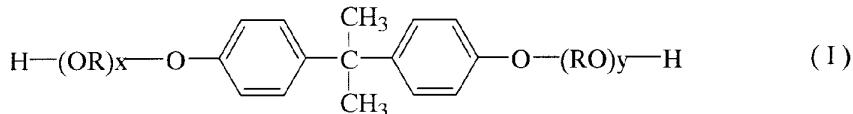
30

#### 【0022】

アルコール成分には、炭素数2~10の脂肪族ジオール以外の多価アルコール成分が含有されていてもよく、式(I)：

#### 【0023】

#### 【化1】



40

#### 【0024】

(式中、R O 及び O R はオキシアルキレン基であり、R はエチレン及び/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1~16が好ましく、1~8がより好ましく、1.5~4がさらに好ましい)

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、ペニタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトール、1,4-ソルビタン等の3価以上のアルコールが挙げられる。

#### 【0025】

本発明において、縮重合系樹脂のカルボン酸成分は、複合樹脂の結晶性を高める観点か

50

ら、芳香族ジカルボン酸化合物を含有する。

【0026】

芳香族ジカルボン酸化合物としては、炭素数8~12のものが好ましく、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及びこれらの酸の無水物、並びにそれらのアルキル（炭素数1~8）エステルが挙げられる。なお、ジカルボン酸化合物とは、ジカルボン酸、その無水物及びそのアルキル（炭素数1~8）エステルを指すが、これらの中では、ジカルボン酸が好ましい。また、好ましい炭素数とは、ジカルボン酸化合物のジカルボン酸部分の炭素数を意味する。

【0027】

芳香族ジカルボン酸化合物の含有量は、複合樹脂の結晶性を高める観点から、カルボン酸成分中、好ましくは70~100モル%、より好ましくは90~100モル%である。

【0028】

カルボン酸成分には、芳香族ジカルボン酸化合物以外の多価カルボン酸化合物が含有されていてもよく、該多価カルボン酸化合物としては、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、炭素数が1~30のアルキル基又は炭素数2~30のアルケニル基で置換された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、トリメリット酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等の3価以上の芳香族多価カルボン酸、及びこれらの酸無水物、アルキル（炭素数1~8）エステル等が挙げられる。

【0029】

なお、本明細書においては、後述する両反応性モノマーは、アルコール成分やカルボン酸成分の含有量の計算には含まれないものとする。

【0030】

縮重合系樹脂成分の原料成分であるカルボン酸成分とアルコール成分との合計モル数中、芳香族ジカルボン酸化合物と炭素数2~10の脂肪族ジオールとの合計モル数の割合は、複合樹脂の結晶性を高める観点から、好ましくは75~100モル%、より好ましくは85~100モル%、さらに好ましくは95~100モル%である。

【0031】

縮重合系樹脂成分におけるカルボン酸成分とアルコール成分とのモル比（カルボン酸成分 / アルコール成分）において、複合樹脂の高分子量化を図る際には、カルボン酸成分よりもアルコール成分が多い方が好ましく、前記モル比は0.50~0.89が好ましく、0.70~0.85がさらに好ましい。

【0032】

縮重合系樹脂成分の原料モノマーの縮重合反応は、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、180~250程度の温度で縮重合させて製造することができる。エステル化触媒としては、酸化ジブチル錫、2-エチルヘキサン酸錫(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ネート等のチタン化合物等が挙げられ、エステル化助触媒としては、没食子酸等が挙げられる。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と両反応性モノマー成分の総量100重量部に対して、0.01~1.5重量部が好ましく、0.1~1.0重量部がより好ましい。エステル化助触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分と両反応性モノマー成分の総量100重量部に対して、0.001~0.5重量部が好ましく、0.01~0.1重量部がより好ましい。

【0033】

スチレン系樹脂成分の原料モノマーとしては、スチレン、又は-メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体（以下、スチレンとスチレン誘導体をまとめて「スチレン誘導体」という）が用いられる。

【0034】

スチレン誘導体の含有量は、トナーの低温定着性を向上させ、感光体へのフィルミングを抑制する観点から、スチレン系樹脂成分の原料モノマー中、70重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましく、90重量%以上がさらに好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0035】

スチレン誘導体以外に用いられるスチレン系樹脂成分の原料モノマーとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル；エチレン、プロピレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等のジオレフィン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル等のエチレン性モノカルボン酸エステル；ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニリデンクロリド等のビニリデンハロゲン化物；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類等が挙げられる。

## 【0036】

スチレン誘導体以外に用いられるスチレン系樹脂成分の原料モノマーは2種以上を組み合わせて使用することができる。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸及び/又はメタクリル酸を意味する。

## 【0037】

スチレン誘導体以外に用いられるスチレン系樹脂成分の原料モノマーの中では、トナーの低温定着性を向上させる観点から、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルにおけるアルキル基の炭素数は、上記の観点から1~22が好ましく、8~18がより好ましい。なお、該アルキルエステルの炭素数は、エステルを構成するアルコール成分由来の炭素数をいう。

## 【0038】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(イソ)プロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(イソ又はターシャリー)ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(イソ)オクチル(メタ)アクリレート、(イソ)デシル(メタ)アクリレート、(イソ)ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。ここで、「(イソ又はターシャリー)」、「(イソ)」は、これらの基が存在している場合とそうでない場合の双方を含むことを意味し、これらの基が存在していない場合には、ノルマルであることを示す。また、「(メタ)アクリレート」は、アクリレートとメタクリレートの双方の場合を含むことを示す。

## 【0039】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量は、トナーの感光体へのフィルミングを抑制する観点から、スチレン系樹脂成分の原料モノマー中、30重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましく、10重量%以下がさらに好ましい。

## 【0040】

なお、スチレン誘導体と(メタ)アクリル酸アルキルエステルとを含む原料モノマーを付加重合させて得られる樹脂をスチレン-(メタ)アクリル樹脂ともいう。

## 【0041】

スチレン系樹脂成分の原料モノマーの付加重合反応は、例えば、ジクミルパーオキサイド等の重合開始剤、架橋剤等の存在下、有機溶媒存在下又は無溶媒下で、常法により行うことができるが、温度条件としては、110~200 が好ましく、140~170 がより好ましい。

## 【0042】

付加重合反応の際に有機溶媒を使用する場合、キシレン、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン等を用いることができる。有機溶媒の使用量は、スチレン系樹脂成分の原料モノマー100重量部に対して、10~50重量部程度が好ましい。

## 【0043】

スチレン系樹脂成分のガラス転移点( $T_g$ )は、トナーの低温定着性を向上させ、感光体へのフィルミングを抑制する観点から、好ましくは60~130、より好ましくは80~120、さらに好ましくは90~110 である。

## 【0044】

スチレン系樹脂成分の $T_g$ は、高分子の場合は熱加成性式という $T_g$ を予測する経験式

10

20

30

40

50

、Fox式(T.G.Fox、Bull.Am.Physics Soc.、第1巻、第3号、123ページ(1956))に従って、各ポリマーを構成する各々の単量体の単独重合体のT<sub>g</sub>nより、下記式(1)から計算により求められる値を使用する。

$$1 / T_g = (W_n / T_g n) \quad (1)$$

(式中、T<sub>g</sub>nは、各成分の単独重合体の絶対温度で表したT<sub>g</sub>であり、W<sub>n</sub>は各成分の重量分率である。)

#### 【0045】

なお、本明細書において、後述する両反応性モノマーは、スチレン系樹脂成分の含有量の計算に含まれないものとし、スチレン系樹脂成分のT<sub>g</sub>の計算に用いない。

#### 【0046】

本発明の実施例で用いられるFoxの式のガラス転移点(T<sub>g</sub>)の計算には、スチレンのT<sub>g</sub>n:373K(100)、アクリル酸2-エチルヘキシルのT<sub>g</sub>n:223K(-50)を用いる。

#### 【0047】

複合樹脂において、縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分とは、直接に又は連結基を介して結合していることが好ましい。連結基としては、後述する両反応性モノマーや連鎖移動剤等由来の化合物、他の樹脂等が挙げられる。

#### 【0048】

複合樹脂は、前記縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分とが相互に分散している状態が好ましく、前記分散状態は、以下のような、実施例で述べる方法で測定した複合樹脂のT<sub>g</sub>と前記Fox式の計算値との差で評価することができる。

#### 【0049】

すなわち、本発明における複合樹脂は結晶性樹脂であるが、スチレン系樹脂成分と縮重合系樹脂成分とに由来する非晶質部分とを有しており、スチレン系樹脂成分に由来するT<sub>g</sub>と縮重合系樹脂成分に由来するT<sub>g</sub>を持つ。複合樹脂中のスチレン系樹脂成分のT<sub>g</sub>と縮重合系樹脂成分のT<sub>g</sub>とは、別個に測定される値であるが、縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分との分散度が高まるにつれて、両T<sub>g</sub>が相互に近づき、縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分とがほぼ均一な状態にまで分散すると、両T<sub>g</sub>は重複し、測定値はほぼ一つになる。

#### 【0050】

従って、スチレン系樹脂成分と縮重合系樹脂成分とが相互に分散している状態では、後述する測定条件で測定した複合樹脂のT<sub>g</sub>が、前記スチレン系樹脂成分のFox式で計算したT<sub>g</sub>と異なった値となる。具体的には、複合樹脂のガラス転移点と、複合樹脂中のスチレン系樹脂成分のFox式で計算されたガラス転移点との差の絶対値は、10以上が好ましく、30以上がより好ましく、50以上がさらに好ましく、70以上がよりさらに好ましい。一般に、縮重合系樹脂成分のT<sub>g</sub>は、スチレン系樹脂成分のT<sub>g</sub>より低いことから、スチレン系樹脂成分のT<sub>g</sub>の測定値は、計算値のT<sub>g</sub>より低くなることが多い。

#### 【0051】

このような複合樹脂は、例えば、(1)カルボキシ基や水酸基を有するスチレン系樹脂の存在下で、縮重合系樹脂成分の原料モノマーを縮重合させる方法(カルボキシ基や水酸基は後述する両反応性モノマーや連鎖移動剤など由来のものを用いることができる)、(2)反応性不飽和結合を有する縮重合系樹脂の存在下で、スチレン系樹脂成分の原料モノマーを付加重合させる方法などで得ることができる。

#### 【0052】

複合樹脂は、トナーの低温定着性を向上させ、感光体へのフィルミングを抑制する観点から、縮重合系樹脂成分の原料モノマーとスチレン系樹脂成分の原料モノマーに加えて、さらに縮重合系樹脂成分の原料モノマー及びスチレン系樹脂成分の原料モノマーのいずれとも反応し得る、両反応性モノマーを用いて得られる樹脂(ハイブリッド樹脂)であることが好ましい。従って、縮重合系樹脂成分の原料モノマー及びスチレン系樹脂成分の原料モノマーを重合させて複合樹脂を得る際に、縮重合反応及び/又は付加重合反応は、両反応性モノマーの存在下で行うことが好ましい。これにより、複合樹脂は、両反応性モノマ

10

20

30

40

50

—由来の構成単位を介して縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分とが結合した樹脂(ハイブリッド樹脂)となり、縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分とがより微細に、かつ均一に分散したものとなる。

#### 【0053】

これらから、複合樹脂は、(イ)炭素数2~10の脂肪族ジオールを含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸化合物を含有したカルボン酸成分とを含む、縮重合系樹脂成分の原料モノマー、(ロ)スチレン系樹脂成分の原料モノマー、及び(ハ)縮重合系樹脂成分の原料モノマー及びスチレン系樹脂成分の原料モノマーのいずれとも反応し得る両反応性モノマーを重合させることにより得られる樹脂であることが好ましい。

#### 【0054】

両反応性モノマーとしては、分子内に、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、第1級アミノ基及び第2級アミノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種の官能基、好ましくは水酸基及び/又はカルボキシル基、より好ましくはカルボキシル基と、エチレン性不飽和結合とを有する化合物が好ましく、このような両反応性モノマーを用いることにより、分散相となる樹脂の分散性をより向上させることができる。両反応性モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸及び無水マレイン酸からなる群より選ばれた少なくとも1種であることが好ましいが、縮重合反応及び付加重合反応の反応性の観点から、アクリル酸、メタクリル酸又はフマル酸がより好ましい。但し、重合禁止剤と共に用いた場合は、フマル酸等の多価カルボン酸は、縮重合系樹脂成分の原料モノマーとして機能する場合がある。

10

#### 【0055】

両反応性モノマーの使用量は、スチレン系樹脂成分と縮重合系樹脂成分との分散性を高め、トナーの低温定着性を向上させ、感光体へのフィルミングを抑制する観点から、縮重合系樹脂成分のアルコール成分の合計100モルに対して、1~30モルが好ましく、2~25モルがより好ましく、2~20モルがよりさらに好ましく、スチレン系樹脂成分の原料モノマーの合計(重合開始剤を含めない)100モルに対して、2~30モルが好ましく、5~25モルがより好ましく、10~20モルがさらに好ましい。

20

#### 【0056】

複合樹脂は、具体的には、以下の方法により製造することが好ましい。両反応性モノマーは、トナーの低温定着性、転写性を向上させる観点から、スチレン系樹脂成分の原料モノマーとともに付加重合反応に用いることが好ましい。

30

#### 【0057】

(i) 縮重合系樹脂成分の原料モノマーによる縮重合反応の工程(A)の後に、スチレン系樹脂成分の原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合反応の工程(B)を行う方法

この方法では、縮重合反応に適した反応温度条件下で工程(A)を行い、反応温度を低下させ、付加重合反応に適した温度条件下で工程(B)を行う。スチレン系樹脂成分の原料モノマー及び両反応性モノマーは、付加重合反応に適した温度で反応系内に添加にすることが好ましい。両反応性モノマーは付加重合反応と共に縮重合系樹脂成分とも反応する。

工程(B)の後に、再度反応温度を上昇させ、必要に応じて架橋剤となる3価以上等の縮重合系樹脂成分の原料モノマー等を重合系に添加し、工程(A)の縮重合反応や両反応性モノマーとの反応をさらに進めることができる。

40

#### 【0058】

(ii) スチレン系樹脂成分の原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合反応の工程(B)の後に、縮重合系樹脂成分の原料モノマーによる縮重合反応の工程(A)を行う方法

この方法では、付加重合反応に適した反応温度条件下で工程(B)を行い、反応温度を上昇させ、縮重合反応に適した温度条件下で、工程(A)の縮重合反応を行う。両反応性モノマーは付加重合反応と共に縮重合反応にも関与する。

縮重合系樹脂成分の原料モノマーは、付加重合反応時に反応系内に存在してもよく、縮重合反応に適した温度条件下で反応系内に添加してもよい。前者の場合は、縮重合反応に適した温度でエステル化触媒を添加することで縮重合反応の進行を調節できる。

50

## 【0059】

(iii) 縮重合系樹脂成分の原料モノマーによる縮重合反応の工程(A)とスチレン系樹脂成分の原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合反応の工程(B)とを並行して行う方法

この方法では、付加重合反応に適した反応温度条件下で工程(A)と工程(B)とを行い、反応温度を上昇させ、縮重合反応に適した温度条件下で、必要に応じて架橋剤となる3価以上の縮重合系樹脂成分の原料モノマーを重合系に添加し、工程(A)の縮重合反応をさらに行なうことが好ましい。その際、縮重合反応に適した温度条件下では、ラジカル重合禁止剤を添加して縮重合反応だけを進めることもできる。両反応性モノマーは付加重合反応と共に縮重合反応にも関与する。

10

## 【0060】

上記(i)の方法においては、縮重合反応を行う工程(A)の代わりに、予め重合した縮重合系樹脂を用いててもよい。上記(iii)の方法において、工程(A)と工程(B)を並行して行なう際には、縮重合系樹脂成分の原料モノマーを含有した混合物中に、スチレン系樹脂成分の原料モノマーを含有した混合物を滴下して反応させることもできる。

## 【0061】

上記(i)～(iii)の方法は、同一容器内で行なうことが好ましい。

## 【0062】

複合樹脂において、縮重合系樹脂成分のスチレン系樹脂成分に対する重量比(本発明においては、縮重合系樹脂成分の原料モノマーのスチレン系樹脂成分の原料モノマーに対する重量比とする、スチレン系樹脂成分の原料モノマーに重合開始剤を含めない)、すなわち[縮重合系樹脂成分の原料モノマーの合計量/スチレン系樹脂成分の原料モノマーの合計量]は、連続相が縮重合系樹脂であり、分散相がスチレン系樹脂であることが好ましく、トナーの低温定着性を向上させ、感光体へのフィルミングを抑制する観点、オープンロール型混練機による溶融混練工程の生産性を向上させる観点から、前記重量比は50/50～95/5であり、60/40～95/5が好ましく、70/30～90/10がより好ましい。なお、上記の計算において、両反応性モノマーの量は、縮重合系樹脂成分の原料モノマーに含める。

20

## 【0063】

高分子量化した複合樹脂を得るためにには、前記のようにカルボン酸成分とアルコール成分のモル比を調整したり、反応温度を上げる、触媒量を増やす、減圧下長時間脱水反応を行う等の反応条件を選択すればよい。なお、高出力のモーターを用いて、反応原料混合物を攪拌し、高分子量化した結晶性樹脂を製造することもできるが、製造設備を特に選択せずに製造する際には、原料モノマーを非反応性低粘度樹脂や溶媒とともに反応させる方法も有効な手段である。

30

## 【0064】

複合樹脂の軟化点は、冷却ロールへの複合樹脂の張り付きを防止し、トナー原料が十分混練され、トナーの感光体へのフィルミングを抑制する観点から、80以上が好ましく、90以上がより好ましく、100以上がさらに好ましい。また、トナーの低温定着性を向上させる観点、オープンロール型混練機にトナー原料を供給する際のロールからのこぼれ落ちを抑制し、溶融混練工程の生産性を向上させる観点から、160以下が好ましく、140

40

以下がより好ましく、130以下がさらに好ましく、120以下がよりさらに好ましい。これらの観点を総合すると、80～160が好ましく、80～140がより好ましく、90～130がさらに好ましく、100～120がさらに好ましい。

## 【0065】

また、複合樹脂の融点(=吸熱の最高ピーク温度)は、冷却ロールへの複合樹脂の張り付きを防止し、トナー原料が十分混練され、トナーの感光体へのフィルミングを抑制する観点から、70以上が好ましく、90以上が好ましく、100以上がさらに好ましい。また、トナーの低温定着性を向上させる観点、オープンロール型混練機にトナー原料を供給する際のロールからのこぼれ落ちを抑制し、溶融混練工程の生産性を向上させる観点から、140以下が好ましく、130以下が好ましく、120以下がさらに好ましい。これらの

50

観点を総合すると、好ましくは70～140、より好ましくは90～130、さらに好ましくは100～120である。

#### 【0066】

軟化点及び融点は、原料モノマー組成、重合開始剤、分子量、触媒量等の調整又は反応条件の選択により調整することができる。

#### 【0067】

また、複合樹脂のTgは、冷却ロールへの複合樹脂の張り付きを防止し、トナー原料が十分混練され、トナーの感光体へのフィルミングを抑制する観点から、-10以上が好ましく、-5以上が好ましく、0以上がさらに好ましい。また、トナーの低温定着性を向上させる観点、オープンロール型混練機にトナー原料を供給する際のロールからのこぼれ落ちを抑制し、溶融混練工程の生産性を向上させる観点から、50以下が好ましく、40以下が好ましく、30以下がさらに好ましい。これらの観点を総合すると、好ましくは-10～50、より好ましくは-5～40、さらに好ましくは0～30である。10

#### 【0068】

本発明において、結晶性樹脂は、結晶性ポリエステル等を含有していてもよいが、トナーの低温定着性を向上させ、感光体へのフィルミングを抑制する観点から、結晶性樹脂中の前記複合樹脂の含有量が、80重量%以上が好ましく、90重量%以上がより好ましく、95重量%以上がさらに好ましい。

#### 【0069】

接着樹脂中の複合樹脂の含有量は、トナーの低温定着性を向上させる観点から、5重量%以上が好ましく、7重量%以上がより好ましく、8重量%以上がさらに好ましい。また、トナーの感光体へのフィルミングを抑制する観点から、40重量%以下が好ましく、30重量%以下がより好ましく、25重量%以下がさらに好ましく、15重量%以下がよりさらに好ましい。これらの観点を総合すると、5～40重量%であり、好ましくは5～30重量%、より好ましくは7～25重量%、さらに好ましくは8～15重量%である。20

#### 【0070】

本発明における非晶質樹脂は、ポリエステル、ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等が用いられる。トナーの低温定着性と転写性を向上させる観点から、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ポリエステルが好ましい。30

#### 【0071】

本発明の非晶質ポリエステルは、冷却ロールへの複合樹脂の張り付きを防止し、トナー原料が十分混練され、トナーの感光体へのフィルミングを抑制する観点から、前記式(I)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を70モル%以上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ポリエステルであることが好ましい。

#### 【0072】

式(I)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、冷却ロールへの複合樹脂の張り付きを防止し、トナー原料が十分混練され、トナーの感光体へのフィルミングを抑制する観点から、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80～100モル%、さらに好ましくは90～100モル%である。40

#### 【0073】

ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物以外のアルコール成分としては、前記結晶性樹脂に用いられるのと同様の多価アルコールを例示することができる。

#### 【0074】

カルボン酸成分中には、前述の芳香族ジカルボン酸を含有することが好ましく、より好ましくはテレフタル酸を含有する。芳香族ジカルボン酸の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは30～100モル%、より好ましくは50～100モル%、さらに好ましくは60～100モル%である。

#### 【0075】

10

20

30

40

50

芳香族ジカルボン酸化合物以外の使用し得る多価カルボン酸化合物としては、結晶性樹脂に用いられるのと同様の多価カルボン酸化合物を例示することができる。

#### 【0076】

非晶質ポリエステルは、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分とを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、180～250程度の温度で縮重合させて製造することができる。エステル化触媒としては、酸化ジブチル錫、2-エチルヘキサン酸錫(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ネート等のチタン化合物等が挙げられる。エステル化助触媒としては、没食子酸等が挙げられる。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重量部に対して、0.01～1重量部が好ましく、0.1～0.6重量部がより好ましい。エステル化助触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100重量部に対して、0.001～0.5重量部が好ましく、0.01～0.1重量部がより好ましい。10

#### 【0077】

非晶質ポリエステルの酸価は、トナーの感光体へのフィルミングを抑制する観点から、30mgKOH/g以下が好ましく、25mgKOH/g以下がより好ましく、20mgKOH/g以下がさらに好ましい。

#### 【0078】

本発明において、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ポリエステル成分を有する非晶質ポリエステルには、ポリエステルのみならず、その変性樹脂も含まれる。20

#### 【0079】

ポリエステルの変性樹脂としては、例えば、ポリエステルがウレタン結合で変性されたウレタン変性ポリエステル、ポリエステルがエポキシ結合で変性されたエポキシ変性ポリエステル、ポリエステル成分とそれ以外の樹脂成分が複合したハイブリッド樹脂等が挙げられる。

#### 【0080】

非晶質樹脂の軟化点は、冷却ロールへの複合樹脂の張り付きを防止し、トナー原料が十分混練され、トナーの感光体へのフィルミングを抑制する観点から、70以上が好ましく、90以上がより好ましい。また、トナーの低温定着性を向上させる観点、オープンロール型混練機にトナー原料を供給する際のロールからのこぼれ落ちを抑制し、溶融混練工程の生産性を向上させる観点から、180以下が好ましく、150以下がより好ましい。これらの観点を総合すると、好ましくは70～180、より好ましくは90～150である。30

#### 【0081】

非晶質樹脂は、トナーの低温定着性を向上させる観点と、トナーの感光体へのフィルミングを抑制する観点から、軟化点が好ましくは5以上、より好ましくは10～50異なる2種のポリエステルからなることが好ましい。低軟化点のポリエステルの軟化点は、低温定着性の観点から、好ましくは80～125、より好ましくは85～120であり、高軟化点のポリエステルの軟化点は、トナーの感光体へのフィルミングを抑制する観点から、好ましくは110～150、より好ましくは115～145である。高軟化点樹脂の低軟化点樹脂に対する重量比(高軟化点樹脂/低軟化点樹脂)は、10/90～90/10が好ましく、20/80～80/20がより好ましい。40

#### 【0082】

非晶質樹脂のTgは、冷却ロールへの複合樹脂の張り付きを防止し、トナー原料が十分混練され、トナーの感光体へのフィルミングを抑制する観点から、45以上が好ましく、55以上がより好ましい。また、低温定着性の観点、オープンロール型混練機にトナー原料を供給する際のロールからのこぼれ落ちを抑制し、溶融混練工程の生産性を向上させる観点から、80以下が好ましく、75以下がさらに好ましい。これらの観点を総合すると、好ましくは45～80、より好ましくは55～75である。なお、Tgは非晶質相に特有の物性であり、吸熱の最高ピーク温度とは区別される。

#### 【0083】

10

20

30

40

50

結晶性樹脂と非晶質樹脂の重量比(結晶性樹脂 / 非晶質樹脂)は、トナーの低温定着性を向上させる観点及びトナーの感光体へのフィルミングを抑制する観点から、5/95~50/50が好ましく、5/95~40/60がより好ましく、5/95~20/80がさらに好ましい。

#### 【0084】

本発明のトナーには、結着樹脂以外のトナー原料として、着色剤、離型剤、荷電制御剤等が、適宜用いられていてもよい。

#### 【0085】

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、ジスアゾエロー等が用いることができる。着色剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、1~40重量部が好ましく、2~10重量部がより好ましい。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

10

#### 【0086】

離型剤としては、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンポリエチレン共重合体、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュショットロップシュワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス及びそれらの酸化物、カルナウバワックス、モンタンワックス、サゾールワックス及びそれらの脱酸ワックス、脂肪酸エステルワックス等のエステル系ワックス、脂肪酸アミド類、脂肪酸類、高級アルコール類、脂肪酸金属塩等が挙げられる。これらのなかでは、トナーの低温定着性及び保存安定性を向上させる観点から、脂肪族炭化水素系ワックス及びエステル系ワックスが好ましく、同様の観点から、エステル系ワックスではカルナウバワックスが好ましく、脂肪族炭化水素系ワックスではパラフィンワックスが好ましい。これらは単独で又は2種以上を混合して用いられていてもよく、脂肪族炭化水素系ワックス及びエステル系ワックスを併用するのが好ましい。

20

#### 【0087】

離型剤の融点は、トナーの低温定着性と耐オフセット性の観点から、60~160 が好ましく、60~150 がより好ましい。

#### 【0088】

30

離型剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、トナーの感光体へのフィルミングを防止する観点から、10重量部以下が好ましく、8重量部以下がより好ましく、7重量部以下がさらに好ましい。また、耐高温オフセット性を向上させる観点から、0.5重量部以上が好ましく、1.0重量部以上がより好ましく、1.5重量部以上がさらに好ましい。したがって、これらの観点を総合すると、0.5~10重量部が好ましく、1.0~8重量部より好ましく、1.5~7重量部がさらに好ましい。また、オイルレス定着させる観点からは、3重量部以上が好ましく、3.5重量部以上がより好ましく、4重量部以上がさらに好ましい。したがって、これらの観点を総合すると、3~10重量部が好ましく、3.5~8重量部より好ましく、4~7重量部がさらに好ましい。

40

#### 【0089】

荷電制御剤としては、特に限定されないが、負帯電性荷電制御剤としては、含金属アゾ染料、例えば「ボントロンS-28」(オリエント化学工業社製)、「T-77」(保土谷化学工業社製)、「ボントロンS-34」(オリエント化学工業社製)、「アイゼンスピロンブラックTRH」(保土谷化学工業社製)等；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、例えば「ボントロンE-81」、「ボントロンE-84」、「ボントロンE-304」(以上、オリエント化学工業社製)等；ニトロイミダゾール誘導体；ベンジル酸ホウ素錯体、例えば、「LR-147」(日本カリット社製)等；無金属系荷電調整剤、例えば「ボントロンF-21」、「ボントロンE-89」(以上、オリエント化学工業社製)、「T-8」(保土ヶ谷化学工業社製)、「FCA-2521NJ」、「FCA-2508N」(以上、藤倉化成社製)等が挙げられる。

#### 【0090】

50

正帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、例えば「ボントロンN-01」、「ボントロンN-04」、「ボントロンN-07」(以上、オリエント化学工業社製)、「CHUO CCA-3」(中央合成社製)等；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、例えば「ボントロンP-51」(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、「COPYCHARGE PXP435」(ヘキスト社製)等が挙げられる。

#### 【0091】

荷電制御剤の含有量は、カブリを抑制する観点から、結着樹脂100重量部に対して、0.1重量部以上が好ましく、より好ましくは0.2重量部以上である。また、トナーの帯電量を適性にして現像性を向上させる観点から、結着樹脂100重量部に対して、5重量部以下が好ましく、より好ましくは3重量部以下である。すなわち、これらの観点を総合すると、荷電制御剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、0.1～5重量部が好ましく、0.2～3重量部がより好ましい。10

#### 【0092】

本発明のトナーには、さらに、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、体质顔料、纖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されていてもよい。

#### 【0093】

本発明のトナーの製造方法において、溶融混練工程は、トナーの粉碎分級収率を向上させる観点、トナーの画像形成装置内飛散を防止する観点から、オープンロール型混練機を用いて行う。オープンロール型混練機とは、溶融混練部が密閉されておらず開放されているものをいい、溶融混練の際に発生する熱を容易に放熱することができる。本発明で使用するオープンロール型混練機は、ロールの軸方向に沿って設けられた複数の原料供給口と混練物排出口を備えており、生産効率の観点から、連続式オープンロール型混練機であることが好ましい。20

#### 【0094】

本発明で用いるオープンロール型混練機は、トナー原料、特に結晶性樹脂の分散性を向上させ、トナーの感光体へのフィルミングを抑制する観点から、少なくとも温度の異なる2本の混練用ロールを有していることが好ましい。ロール温度は、例えば、ロール内部に通す熱媒体の温度により調整することができ、各ロールには、ロール内部を2以上に分割して温度の異なる熱媒体を通しててもよい。30

#### 【0095】

本発明において、混練機の混練物排出部の温度は、トナー原料の分散性を向上させ、トナーの感光体へのフィルミングを抑制する観点、単位時間あたり混練物の切り出し量を高める、即ち、生産性を向上させる観点から、いずれのロールにおいても、結晶性樹脂の軟化点よりも低く設定することが好ましく、結晶性樹脂の軟化点より5℃以上低い温度に設定することがより好ましく、室温以上で結晶性樹脂の軟化点より5℃以上低い温度以下に設定することがさらに好ましい。さらに混練機の複数のロールの中で最も高温のロール(加熱ロールともいう)の混練物排出部の温度は、結晶性樹脂の軟化点より5～40℃低い温度に設定することが好ましく、5～30℃低い温度に設定することがより好ましい。40

#### 【0096】

加熱ロールにおける混練の上流側と混練の下流側の設定温度は、上流側で混練物のロールへの張り付きを良好にして、下流側で強く混練する観点から、上流側の設定温度が下流側よりも高いことが好ましい。

#### 【0097】

混練の上流側の設定温度が低い方のロール(冷却ロールともいう)において、混練の上流側の設定温度は、混練の下流側の設定温度と同じであっても異なっていてもよい。

#### 【0098】

オープンロール型混練機のロールは、トナー原料の分散性を向上させ、トナーの感光体へのフィルミングを抑制する観点、溶融混練工程の生産性を高める観点から、互いに周速50

度が異なっていることが好ましく、前記の加熱ロールと冷却ロールを備えたオープンロール型混練機においては、加熱ロールが周速度の高い方のロール(高回転側ロール)、冷却ロールが周速度の低い方のロール(低回転側ロール)であることが好ましい。

#### 【0099】

高回転側ロールの周速度は、2~100m/minであることが好ましく、5~75m/minがより好ましい。低回転側ロールの周速度は2~100m/minが好ましく、4~60m/minがより好ましく、4~50m/minがさらに好ましい。また、2本のロールの周速度の比(低回転側ロール / 高回転側ロール)は、1/10~9/10が好ましく、3/10~8/10がより好ましい。

#### 【0100】

2本のロールの間隙(クリアランス)は、トナー原料の分散性を向上させ、トナーの感光体へのフィルミングを抑制する観点、溶融混練工程の生産性を高める観点から、混練の上流側端部で好ましくは0.05~3mm、より好ましくは0.1~1mmである。10

#### 【0101】

また、各ロールの構造、大きさ、材料等について特に限定はなく、ロール表面は、混練に用いられる溝を有しており、この形状は直線状、螺旋状、波型、凸凹型等が挙げられる。。

#### 【0102】

原料混合物の供給速度及び平均滞留時間は、用いるロールのサイズや原料の組成等により異なるので、これらの条件により最適な条件を選択すればよい。

#### 【0103】

オープンロール型混練機による溶融混練工程以外は、得られた溶融混練物を粉碎が可能な程度に冷却した後、粉碎工程、分級工程等の通常の方法を経て、本発明に係るトナーを得ることができる。20

#### 【0104】

粉碎工程では、粉碎後の分級工程で微粉が除去され、平均粒径がやや大きくなるので、目標とするトナーの体積中位粒径よりも、粉碎工程後の体積中位粒径が例えば0.5~1.0 μm程度小さくなるように粉碎することが望ましい。

#### 【0105】

粉碎工程は、多段階に分けて行ってもよい。例えば、溶融混練物を、1~5mm程度に粗粉碎した後、さらに微粉碎してもよい。また、粉碎、分級工程時の生産性を向上させるために、溶融混練物を疎水性シリカ等の無機微粒子と混合した後、粉碎してもよい。30

#### 【0106】

粉碎工程に用いられる粉碎機は特に限定されないが、例えば、粗粉碎に好適に用いられる粉碎機としては、アトマイザー、ロートブレックス等が挙げられるが、ハンマーミル等を用いてもよい。また、微粉碎に好適に用いられる粉碎機としては、流動層式カウンタージェットミル、衝突板式ジェットミル、機械式ミル等が挙げられる。

#### 【0107】

分級工程に用いられる分級機としては、風力分級機、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と繰り返してもよい。40

#### 【0108】

溶融混練工程の後、粉碎工程及び分級工程を経て得られたトナー母粒子をそのままトナーとして用いても、外添剤をトナー母粒子表面に外添してトナーとして用いてもよい。トナー、トナー母粒子の体積中位粒径( $D_{50}$ )は、画像品質を向上させる観点から、3~10 μmが好ましく、4~9 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。

#### 【0109】

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、酸化亜鉛等の無機微粒子等が挙げられ、これらの中では、トナーの帶電量を向上させる観点から、比重の50

小さいシリカが好ましい。

**【0110】**

シリカは、環境安定性の観点から、疎水化処理された疎水性シリカであるのが好ましい。疎水化の方法は特に限定されず、疎水化処理剤としては、ヘキサメチルジシラザン(HMD S)、ジメチルジクロロシラン(DMDS)、シリコーンオイル、メチルトリエトキシシラン等が挙げられる。疎水化処理剤の処理量は、無機微粒子の表面積当たり $1\sim7\text{mg}/\text{m}^2$ が好ましい。

**【0111】**

外添剤の含有量は、トナー母粒子100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましく、0.3~5重量部がより好ましい。

10

**【0112】**

外添剤を添加する工程は、外添剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の高速攪拌機、V型ブレンダー等を用いる乾式混合法が好ましい。外添剤は、あらかじめ混合して高速攪拌機やV型ブレンダーに添加してもよく、また別々に添加してもよい。

**【0113】**

本発明の方法により得られるトナーは、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。

**【0114】**

20

本発明の方法により得られるトナーは、耐久性に優れる観点から、機械的、熱的ストレスをより多く受ける非磁性一成分現像方式の画像形成装置に好適に用いることができる。従って、本発明は、本発明のトナーを非磁性一成分現像装置に用いる画像形成方法を提供する。さらに、本発明のトナーは、同様の観点から、オイルレス非磁性一成分現像装置にも好適に用いることができる。なお、オイルレス定着とは、オイル供給装置を備えていないヒートロール定着装置を有する定着器を用いる方法である。オイル供給装置とは、オイルタンクを有し、定量的にオイルをヒートロール表面に塗布する機構を有する装置の他、オイルを予め含浸させたロールをヒートロールに接触させるような機構を有する装置等を含む。

**【実施例】**

30

**【0115】**

**[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 $6^\circ/\text{分}$ で加熱しながら、プランジャーにより $1.96\text{MPa}$ の荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押出す。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。

**【0116】**

**[樹脂の吸熱の最高ピーク温度及び融点]**

示差走査熱量計(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、Q-100)を用いて、試料 $0.01\sim0.02\text{g}$ をアルミパンに計量し、室温から降温速度 $10^\circ/\text{分}$ で $0^\circ$ まで冷却しそのまま1分間静止させた。その後、昇温速度 $50^\circ/\text{分}$ で測定した。観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの温度を吸熱の最高ピーク温度とする。最高ピーク温度が軟化点と $20^\circ$ 以内の差であれば融点とする。

40

**【0117】**

**[非晶質樹脂のガラス転移点]**

示差走査熱量計(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、Q-100)を用いて、試料を $0.01\sim0.02\text{g}$ をアルミパンに計量し、 $200^\circ$ まで昇温し、その温度から降温速度 $10^\circ/\text{分}$ で $0^\circ$ まで冷却した。次に試料を昇温速度 $10^\circ/\text{分}$ で測定した。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点とした。

50

## 【0118】

## 〔結晶性樹脂（複合樹脂）のガラス転移点〕

示差走査熱量計（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、Q-100）を用いて、試料を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100／分で-80まで冷却した。次に試料を昇温速度1／分でモジュレーティッドモードにて測定した。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点とした。

## 【0119】

## 〔樹脂の酸価〕

JIS K0070の方法により測定する。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。10

## 【0120】

## 〔離型剤の融点〕

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まで冷却したサンプルを昇温速度10／分で昇温し、融解熱の最大ピーク温度を融点とする。

## 【0121】

〔トナーの体積中位粒径（ $D_{50}$ ）〕

測定機：コールターマルチサイザーII（ベックマンコールター社製）20  
アパチャーレ径：50 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重量%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、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。30

## 【0122】

## 〔結晶性樹脂（複合樹脂）A～Lの製造例〕

表1、2に示す両性反応モノマーであるアクリル酸以外の縮重合系樹脂成分の原料モノマーを所定量、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ160に加熱し、溶解させた。予め混合したスチレン、ジクミルパーオキサイド及びアクリル酸の溶液を滴下ロートにより1時間かけて滴下した。170に保持したまま1時間攪拌を続け、スチレン及びアクリル酸を重合させた後、8.3kPaにて1時間、未反応のスチレン及びアクリル酸の除去を行った。その後、2-エチルヘキサン酸錫（II）40g、没食子酸3gを加えて210に昇温し8時間反応を行った。さらに8.3kPaにて1時間反応を行い、結晶性樹脂A～Lを得た。得られた結晶性樹脂の樹脂物性を表1、2に示す。40

## 【0123】

## 〔結晶性樹脂Mの製造例〕

1,6-ヘキサンジオール 2974g、1,4-ブタンジオール 972g、テレフタル酸 5498g、及び2-エチルヘキサン酸錫（II）40g、没食子酸3gを、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180で4時間かけて反応させ、さらに210に昇温して10時間反応を行った。さらに8.3kPaにて1時間反応を行い、結晶性樹脂Mを得た。得られた結晶性樹脂Mの樹脂物性を表2に示す。

## 【0124】

【表1】

結晶性樹脂		A	B	C	D	E	F	G
原料モノマー	1, 6-ヘキサンジオール 1, 4-ブタンジオール テフタル酸 アクリル酸(両反応性モノマー) スチレン系樹脂成分の 原料モノマー(S) <sup>2)</sup>	70(2643g) 30(864g) 78(4143g) 7(161g) 100(1831g)	100(3540g) --- 78(3884g) 7(151g) 100(1782g)	70(233g) 30(756g) 72(3347g) 10(202g) 100(2593g)	100(3304g) --- 88(5259g) 2(52g) 100(2697g)	70(2974g) 30(972g) 88(5113g) 2(50g) 100(488g)	100(4130g) --- 88(5113g) 15(292g) 100(492g)	70(2230g) 30(729g) 60(2689g) 15(292g) 100(3610g)
Pの合計量/Sの合計量(重量比) <sup>3)</sup>		6(110g)	6(107g)	6(156g)	6(162g)	6(29g)	6(30g)	6(217g)
Sの合計モル数100モルあたりの両反応性モノマーのモル数 <sup>4)</sup>		81/19	81/19	72/28	72/28	95/5	95/5	62/38
結晶性樹脂のガラス転移点(℃)(Tg1) Tg1-Tg2 軟化点(℃) 吸熱の最高比-ク温度[融点](℃) 軟化点/吸熱の最高比-ク温度	100 13 100 15 85 108 110 0.98	100 12 100 16 84 130 129 1.01	100 11 100 21 79 101 105 0.96	100 11 100 20 80 115 122 0.94	100 15 100 4 96 122 118 1.03	100 15 100 4 96 122 118 1.02	100 15 100 4 96 122 118 1.02	100 12 100 26 74 95 103 0.92

- 1) 数値は添加量(アルコール成分の総量を100とした時のモル数)を示し、括弧内の値は重量を示す。  
 2) 数値は添加量(スチレン系樹脂成分の原料モノマーを100とした時の重量比)を示し、括弧内の値は重量を示す。  
 3) スチレン系樹脂成分の原料モノマーの合計量に、ジケミカル-オサイドは含まれない。  
 4) スチレン系樹脂成分の原料モノマーの合計モル数に、ジケミカル-オサイドは含まれない。

【表2】

結晶性樹脂		H	I	J	K	L	M
1, 6-ヘキサンジオール	100(2950g)	70(3056g)	100(4248g)	70(1652g)	100(2360g)	70(2974g)	
1, 4-ブタンジオール	---	30(999g)	---	30(540g)	---	30(972g)	
テレフタル酸	60(2490g)	90(5528g)	90(5378g)	48(1594g)	48(1594g)	92(5498g)	
アクリル酸(両反応性モノマー)	15(270g)	1(27g)	1(26g)	20(288g)	20(288g)	---	
スチレン	100(3486g)	100(162g)	100(163g)	100(5395g)	100(5643g)	---	
原料モノマー(S) <sup>2)</sup>	ジクミル <sup>®</sup> -オキサイド(重合開始剤)	6(209g)	6(10g)	6(324g)	6(339g)	---	
Pの合計量/Sの合計量(重量比) <sup>3)</sup>	62/38	98/2	98/2	43/57	43/57	100/0	
Sの合計モル数100モルあたりの両反応性モノマーのモル数 <sup>4)</sup>	11	24	23	8	7	---	
FoXの式によるスチレン系樹脂成分の ガラス転移点(℃)(Tg1)	100	100	100	100	100	100	---
結晶性樹脂のがラス転移点(℃)(Tg2)	25	0	2	43	46	1	---
Tg1-Tg2	75	100	98	57	54	---	
軟化点(℃)	105	125	140	86	92	126	
吸熱の最高ヒーク温度[融点](℃)	112	114	137	91	96	113	
軟化点/吸熱の最高ヒーク温度	0.94	1.10	1.02	0.95	0.96	1.12	

1) 数値は添加量(モノマー)成分の総量を100とした時のモル数を示し、括弧内の値は重量を示す。

2) 数値は添加量(スチレン系樹脂成分の原料モノマーを100とした時の重量比)を示し、括弧内の値は重量を示す。

3) スチレン系樹脂成分の原料モノマーの合計量に、ジクミル<sup>®</sup>-オキサイドは含まれない。

4) スチレン系樹脂成分の原料モノマーの合計モル数に、ジクミル<sup>®</sup>-オキサイドは含まれない。

表2

## [ 非晶質ポリエステルの製造例 1 ]

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1286g、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 2218g、テレフタル酸 160 3g、2-エチルヘキサン酸錫(II)10g及び没食子酸2gを、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、230 度で反応率が90%に達するまで反応させた後、8.3kPaにて軟化点が111 度に達するまで反応を行い、非晶質ポリエステル(樹脂a)を得た。樹脂aのガラス転移点は69 度、軟化点は111 度、吸熱の最高ピーク温度は71 度、[ 軟化点 / 吸熱の最高ピーク温度 ] の比は1.6、酸価は3.2mg KOH/gであった。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。

## 【 0 1 2 7 】

10

## [ 非晶質ポリエステルの製造例 2 ]

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 3486g、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 3240g、テレフタル酸 188 1g、テトラブロペニル無水コハク酸 269g、2-エチルヘキサン酸錫(II) 30g及び没食子酸 2gを、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、230 度で反応率が90%に達するまで反応させた後、8.3kPaにて1時間反応させた。次に、無水トリメリット酸789gを投入し、220 度にて軟化点が122 度に達するまで反応を行い、非晶質ポリエステル(樹脂b)を得た。樹脂bのガラス転移点は64 度、軟化点は122 度、吸熱の最高ピーク温度は65 度、[ 軟化点 / 吸熱の最高ピーク温度 ] の値は1.9、酸価は18.9mgKOH/gであった。

20

## 【 0 1 2 8 】

## [ 実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 8 ]

表3に示す所定量の樹脂a、樹脂b、結晶性樹脂(比較例8においては添加しなかった)、負帯電性荷電制御剤「BONTRON E-304」(オリエント化学社製、サリチル酸亜鉛錯体)0.25重量部、カルナウバワックスC1(加藤洋行社製、融点:88 度)3重量部、パラフィンワックス「HNP-9」(日本精鑑社製、融点:75 度)3重量部、及び着色剤「ECB-301」(大日精化社製、フタロシアニンブルー(P.B.15:3))4.5重量部を、ヘンシェルミキサーを用いて1分間混合後、以下に示す条件で溶融混練した。

## 【 0 1 2 9 】

30

連続式二本オープンロール型混練機「ニーデックス」(三井鉱山社製、ロール外径:14cm、有効ロール長:80cm)を使用した。連続式二本オープンロール型混練機の運転条件は、高回転側ロール(フロントロール)周速度75r/min(32.97m/min)、低回転側ロール(バックロール)周速度50r/min(21.98m/min)、混練物供給口側端部のロール間隙0.1mmであった。ロール内の加熱媒体温度及び冷却媒体温度は、高回転側ロールの原料投入側が135 度及び混練物排出側が90 度であり、低回転側ロールの原料投入側が35 度及び混練物排出側が35 度であった。

また、実施例1~8、比較例1~5、8については、供給する際のトナー原料のこぼれ落ちがなく、冷却ロール(低回転側ロール)の後部に張り付きのないように、原料混合物の供給速度を制御して、原料混合物を供給した。比較例6、7については、原料混合物の供給速度を10kg/hrにて供給した。供給する際のトナー原料のこぼれ落ちはなかったが、冷却ロールの後部に張り付きが見られた。

40

## 【 0 1 3 0 】

混練機の排出口で切り出された混練物の1時間あたりの重さを計量し、混練処理量とした。混練処理量が多いほど、生産性に優れる。

## 【 0 1 3 1 】

50

得られた溶融混練物を冷却ロールで圧延しながら20 度以下に冷却し、冷却された溶融混練物をロートプレックス(東亜機械社製)で3mmに粗粉碎し、その後、流動槽式ジェットミル「AFG-400」(アルピネ社製)で粉碎し、ローター式分級機「TTSP」(アルピネ社製)で分級して、体積中位粒径( $D_{50}$ )が8.0 μmのトナー母粒子を得た。そのトナー母粒子100重量部に疎水性シリカ「RY50」(日本エロジル社製)1.0重量部、疎水性シリカ「R972」(日本エロジル社製)0.5重量部をヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)にて1500r/minで1分間混

合し、トナーを得た。

#### 【 0 1 3 2 】

##### 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 $0.45 \pm 0.03\text{mg/cm}^2$ に調整して、 $4.1\text{cm} \times 13.0\text{cm}$ のベタ画像を富士ゼロックスオフィスサプライ社製のJ紙に印字した。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「Microline3010」(沖データ社製)の定着機を改造した外部定着機にて、定着ロールの温度を100 に設定し、 $240\text{mm/sec}$ の定着速度で定着させた。その後、定着ロール温度を105 に設定し、同様の操作を行った。これを200 まで5 ずつ上昇させながら行った。

10

#### 【 0 1 3 3 】

各温度で定着させた画像にメンディングテープ(住友スリーエム社製)を付着させた後、 $500\text{g}$ の円筒上の重石を載せることにより、十分にテープを定着画像に付着させた。その後、ゆっくりとメンディングテープを定着画像より剥がし、テープ剥離後の画像の光学反射密度を反射濃度計「RD-915」(マクベス社製)を用いて測定した。予めテープを貼る前の画像についても光学反射密度を測定しておき、その値との比(テープ剥離後 / テープ貼付前)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、低温定着性を評価した。結果を表3に示す。

#### 【 0 1 3 4 】

##### 試験例 2 [ 感光体フィルミング ]

20

非磁性一成分現像装置「OKI MICROLINE 710」(沖データ社製)を線速 $240\text{mm/sec}$ (A4縦40枚/分相当)に改造してトナーを実装し、 $25 / 50\%$ RH環境下にて5%の印字率で耐久試験を行った。500枚印字毎に全面ベタ画像を印字し、トナーの感光体へのフィルミングに起因する白点を目視で観察した。試験は、白点の発生が確認された時点で中止し、最高12000枚まで行った。評価は、10000枚以上を合格とした。結果を表3に示す。

#### 【 0 1 3 5 】

【表3】

	非晶質樹脂(重量部)		結晶性樹脂 樹脂a 樹脂b		樹脂成分の重量比率 <sup>1)</sup> 樹脂成分の重量比率 <sup>1)</sup>	低温定着性 (最低定着温度(℃))	感光体 フィルミング	混練処理量 (kg/hr)
	樹脂a	樹脂b	種類	重量部				
実施例1	60	30	A	10	81/19	150	12000<	9.9
実施例2	60	30	B	10	81/19	150	12000<	10.0
実施例3	60	30	C	10	72/28	150	12000<	9.7
実施例4	60	30	D	10	72/28	150	12000<	9.8
実施例5	60	30	E	10	95/5	150	12000<	9.4
実施例6	60	30	F	10	95/5	150	12000<	9.6
実施例7	60	30	G	10	62/38	150	12000<	9.1
実施例8	60	30	H	10	62/38	150	12000<	9.1
比較例1	60	30	I	10	98/2	150	12000<	7.4
比較例2	60	30	J	10	98/2	150	12000<	7.3
比較例3	60	30	K	10	43/57	150	12000<	6.2
比較例4	60	30	L	10	43/57	150	12000<	6.4
比較例5	60	30	M	10	100/0	150	12000<	4.2
比較例6	60	30	I	10	98/2	150	5000	10.0
比較例7	60	30	M	10	100/0	150	3000	10.0
比較例8	70	30	--	--	--	180	12000<	10.0

1) 縮合系樹脂成分の原料モノマーの合計重量/スチレン系樹脂成分の原料モノマーの合計重量

表3

## 【0136】

以上の結果から、実施例1～8のトナーは、トナー原料のこぼれ落ちや冷却ロールへの張り付きが起こりにくいので、供給量を多くすることができ、混練処理量が多くなり、生

産性に優れる。また、冷却ロールへの張り付きがないために十分に混練され、そのようにして製造されたトナーは、感光体へのフィルミングを抑制し、さらに、低温定着性に優れることがわかる。

これに対し、結晶性樹脂として用いた複合樹脂において、縮重合系樹脂成分とスチレン系樹脂成分の比が所定の範囲にない比較例1～4のトナーは、結晶性樹脂がスチレン系樹脂成分を持たない結晶性ポリエステルである比較例5のトナーは、トナー原料のこぼれ落ちや冷却ロールへの張り付きが起こりやすいために、供給量を多くすることができず、混練処理量が少なくなり、生産性が劣る。供給量を多くした比較例6、7は、冷却ロールへの張り付きが生じ、混練処理量は多くなるが、そのようにして製造したトナーは、感光体へのフィルミングが十分に抑制されない。また、結晶性樹脂を含まない比較例8のトナーは低温定着性が劣る。10

【産業上の利用可能性】

【0137】

本発明の方法により得られるトナーは、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。

---

フロントページの続き

審査官 中村 直子

(56)参考文献 特開2011-065129(JP,A)

特開2007-206540(JP,A)

特開2007-011257(JP,A)

特開2008-197288(JP,A)

特開2010-139659(JP,A)

特開2006-337943(JP,A)

特開2005-321747(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 087