

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-113473

(P2006-113473A)

(43) 公開日 平成18年4月27日(2006.4.27)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08 365	2H005
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 331	
	G03G 9/08 381	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-303144 (P2004-303144)	(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16年10月18日(2004.10.18)	(74) 代理人	100095832 弁理士 細田 芳徳
		(72) 発明者	白井 英治 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内
		(72) 発明者	岡本 昌幸 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内
		Fターム(参考)	2H005 AA01 AA06 AB04 CA08 CA20 CA28 CA30 EA03 EA05 EA07 EA10

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】低温定着性及び保存性のいずれにも優れた電子写真用トナー及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】結晶性ポリエステル、非晶質ポリエステル、着色剤及び広角X線回折の2が14~26度の範囲にピークを有する結晶核剤を含有してなる電子写真用トナーであって、前記結晶核剤が結晶核剤(A)：融点が前記結晶性ポリエステルの融点以上、融点+100以下である脂肪酸アミド、結晶核剤(B)：平均粒径が1~200nmであるキナクリドン化合物、及び結晶核剤(C)：前記結晶性ポリエステルの原料モノマーにおいて、アルコール成分中の含有量が20モル%以上のアルコールの少なくとも1種に対する溶解度が、50において0.2重量%以上であり、融点が前記結晶性ポリエステルの融点+5以上である化合物(ただし、脂肪酸アミド及びキナクリドン化合物は除く)からなる群より選択された少なくとも1種である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶性ポリエステル、非晶質ポリエステル、着色剤及び広角 X 線回折の 2θ が 14 ~ 26 度の範囲にピークを有する結晶核剤を含有してなる電子写真用トナーであって、前記結晶核剤が

結晶核剤 (A) : 融点が前記結晶性ポリエステルの融点以上、融点 + 100℃ 以下である脂肪酸アミド、

結晶核剤 (B) : 平均粒径が 1 ~ 200 nm であるキナクリドン化合物、及び

結晶核剤 (C) : 前記結晶性ポリエステルの原料モノマーにおいて、アルコール成分中の含有量が 20 モル % 以上のアルコールの少なくとも 1 種に対する溶解度が、50℃ において 0.2 重量 % 以上であり、融点が前記結晶性ポリエステルの融点 + 5℃ 以上である化合物 (ただし、脂肪酸アミド及びキナクリドン化合物は除く)

からなる群より選択された少なくとも 1 種である、電子写真用トナー。

【請求項 2】

結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとが少なくとも 1 種の共通の化合物を原料モノマーとするものである請求項 1 記載の電子写真用トナー。

【請求項 3】

結晶性ポリエステルの含有量が、トナー中、3 ~ 40 重量 % である請求項 1 又は 2 記載の電子写真用トナー。

【請求項 4】

結晶核剤 (A) がアルキレン (炭素数 2 ~ 8) ビス脂肪酸アミドである請求項 1 ~ 3 いずれか記載の電子写真用トナー。

【請求項 5】

結晶核剤 (C) がソルビトール系化合物である請求項 1 ~ 3 いずれか記載の電子写真用トナー。

【請求項 6】

結晶核剤の含有量が、トナー中、0.2 ~ 7 重量 % である請求項 1 ~ 5 いずれか記載の電子写真用トナー。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 いずれか記載の電子写真用トナーの製造方法であって、少なくとも結晶性ポリエステル及び結晶核剤を、前記結晶性ポリエステルの融点 + 5℃ 以上の温度で熔融混練する工程を有する電子写真用トナーの製造方法。

【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電子写真用トナー及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

トナーに要求される特性として、大きく低温定着性・保存性が挙げられる。そこで、低温定着性に対する試みとして、結着樹脂として結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとを含有したトナーが多数検討されている (特許文献 1、2 参照)。

【特許文献 1】特開平 1 - 289971 号公報 (請求項 1)

【特許文献 2】特開 2000 - 222138 号公報 (請求項 1)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、低温定着性及び保存性のいずれにも優れた電子写真用トナー及びそ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】

10

20

30

40

50

【0004】

本発明は、

〔1〕 結晶性ポリエステル、非晶質ポリエステル、着色剤及び広角X線回折の2θが14～26度の範囲にピークを有する結晶核剤を含有してなる電子写真用トナーであって、前記結晶核剤が

結晶核剤(A)：融点が前記結晶性ポリエステルの融点以上、融点+100℃以下である脂肪酸アミド、

結晶核剤(B)：平均粒径が1～200nmであるキナクリドン化合物、及び

結晶核剤(C)：前記結晶性ポリエステルの原料モノマーにおいて、アルコール成分中の含有量が20モル%以上のアルコールの少なくとも1種に対する溶解度が、50℃において0.2重量%以上であり、融点が前記結晶性ポリエステルの融点+5℃以上である化合物(ただし、脂肪酸アミド及びキナクリドン化合物は除く)

からなる群より選択された少なくとも1種である、電子写真用トナー、並びに

〔2〕 前記〔1〕記載の電子写真用トナーの製造方法であって、少なくとも結晶性ポリエステル及び結晶核剤を、前記結晶性ポリエステルの融点+5℃以上の温度で熔融混練する工程を有する電子写真用トナーの製造方法

に関する。

【発明の効果】

【0005】

本発明の電子写真用トナーは、低温定着性及び保存性のいずれにも優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最良の形態】

【0006】

結晶性ポリエステルは、トナー中に高分散されるほど低温定着性に対する効果が大きくなる。しかしながら一方で、結晶性ポリエステルは、非晶質ポリエステル等と混合し、分散させる過程で結晶構造が崩れやすく、結晶構造の崩れはトナーの保存性を低下させる原因となり得る。

【0007】

そこで、本発明者らが、結晶性ポリエステルの効果を十二分に発揮させるために、結晶構造を崩れさせることなく、結晶性ポリエステルを高分散させる手段について検討した結果、広角X線回折の2θがある特定の範囲内にピークを有する結晶性化学物質が、結晶核剤として作用し、結晶性ポリエステルの結晶化促進及びトナー化時の結晶性低下抑制に顕著な効果を奏することを見出した。

【0008】

従って、本発明の電子写真用トナーは、結晶核剤を含有している点に大きな特徴を有する。

【0009】

本発明における結晶核剤は、広角X線回折の2θが、14～26度、好ましくは20～25度の範囲にピークを有するものである。かかる領域は、結晶性ポリエステルの主たる信号が現れる領域であり、この領域に信号が現れる物質は、結晶性ポリエステルと結晶構造が類似していると考えられるため、結晶性ポリエステルの結晶化を促進する結晶核剤として効果的に作用するものと推定される。

【0010】

さらに、結晶性ポリエステルの結晶化を促進する機能をより高める観点から、結晶核剤は、

要件1：結晶性ポリエステルに近い結晶構造を有すること、

要件2：結晶性の数を増加させる観点から、結晶性ポリエステル中に微細に分散すること、及び

要件3：結晶性ポリエステルよりも高い凝固点(融点)を有すること

を備えていることが好ましい。そこで、これらの観点から、本発明においては、

10

20

30

40

50

結晶核剤 (A) : 融点が結晶性ポリエステル融点以上、融点 + 100 以下である脂肪酸アミド、

結晶核剤 (B) : 平均粒径が1~200nmであるキナクリドン化合物、及び

結晶核剤 (C) : 結晶核剤 (C) : 前記結晶性ポリエステルの原料モノマーにおいて、アルコール成分中の含有量が20モル%以上のアルコールの少なくとも1種に対する溶解度が、50 において0.2重量%以上であり、融点が前記結晶性ポリエステルの融点 + 5 以上である化合物(ただし、脂肪酸アミド及びキナクリドン化合物は除く)

からなる群より選択された少なくとも1種が結晶核剤として用いられる。

【0011】

結晶核剤 (A) は、結晶性ポリエステルに近い結晶構造を有する脂肪酸アミドであり、溶融混練時に溶融しやすいため結晶性ポリエステル中への微分散化が可能となる。また、融点が結晶性ポリエステル以上であり、結晶性ポリエステルよりも結晶核剤の方が早く結晶化するため、結晶核剤としての役割を果たしやすい。

10

【0012】

脂肪酸アミドとしては、ポリエステルとの相溶性の観点から、アルキレンビス脂肪酸アミドが好ましい。アルキレン基の炭素数は、2~8が好ましく、2~6がより好ましい。また、脂肪酸アミドにおける脂肪酸基の炭素数は6~30が好ましく、8~24がより好ましい。本発明において好適な脂肪酸アミドとしては、エチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスラウリン酸アミド、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が挙げられ、結晶性の高さの観点から、エチレンビスエチレンビスステアリン酸アミドがより好ましい。

20

【0013】

脂肪酸アミドの融点は、結晶性ポリエステルの融点 (T_m) 以上、($T_m + 100$) 以下であり、結晶核剤の分散性と効果の発現の観点から、($T_m + 5$) ~ ($T_m + 70$) が好ましい。さらに、核剤分散性の観点からは、($T_m + 5$) ~ ($T_m + 40$) がより好ましく、($T_m + 5$) ~ ($T_m + 30$) がさらに好ましい。一方、結晶核剤の効果の発現(核剤の固まり易さ)の観点からは、($T_m + 20$) ~ ($T_m + 70$) がより好ましく、($T_m + 30$) ~ ($T_m + 60$) がさらに好ましい。

【0014】

結晶核剤 (B) は、結晶性ポリエステルに近い結晶構造を有し、また結晶性ポリエステルよりも高い凝固点を有するキナクリドン化合物である。キナクリドン化合物は結晶性ポリエステルに溶解しないが、粒径が小さいため結晶性ポリエステル中に微細に分散する。

30

【0015】

キナクリドン化合物としては、型キナクリドン、型キナクリドン等が好ましく、型キナクリドンがより好ましい。

【0016】

キナクリドン化合物の平均粒径は、1~200nmであり、好ましくは5~150nm、より好ましくは10~120nm、さらに好ましくは30~100nmである。ここで、平均粒径とは、数平均粒子径をいい、例えば、透過型電子顕微鏡を用いて求めることができる。

【0017】

結晶核剤 (C) は、結晶性ポリエステルの原料モノマーの少なくとも1種に特定量以上の溶解性を示すため結晶性ポリエステル中に微細に分散し、融点が前記結晶性ポリエステルの融点よりも高く、結晶性ポリエステルよりも結晶核剤の方が早く結晶化するため、結晶核剤としての役割を果たしやすい。

40

【0018】

結晶核剤 (C) は、アルコール成分中の含有量が20モル%以上、好ましくは40モル%以上、より好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは60モル%以上のアルコールの少なくとも1種に対して、50 において、0.2重量%以上、好ましくは0.5~5重量%の溶解度を示す。なお、本明細書における溶解度とは、溶液100g中の溶質の重量分率をいう。

【0019】

50

結晶核剤(C)の融点は、結晶性ポリエステル融点+5(T_m+5)以上であり、(T_m+10)~(T_m+200)が好ましく、(T_m+20)~(T_m+150)がより好ましい。

【0020】

結晶核剤(C)としては、ソルビトール系化合物が好ましく、結晶性ポリエステルとの相溶性の観点から、ビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールがより好ましい。

【0021】

ソルビトール系化合物の粒径は、1mm以下が好ましく、0.5mm以下がより好ましい。

【0022】

結晶核剤の含有量は、トナー中、十分な効果を発揮する観点から、0.2重量%以上が好ましく、トナー中の樹脂濃度を高い値に保ち、優れた定着性を得る観点から、7重量%以下が好ましく、0.4~5重量%がより好ましく、0.6~4重量%がさらに好ましい。

10

【0023】

本発明のトナーは、結着樹脂として、少なくとも結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルを含有するものである。

【0024】

本発明において、「結晶性ポリエステル」とは、結晶性指数が0.6~1.5、好ましくは0.8~1.2であるポリエステルをいい、「非晶質ポリエステル」とは、結晶性指数が1.5より大きいか、0.6未満、好ましくは1.5より大きいポリエステルのことをいう。ここで、結晶性指数とは、樹脂の結晶化の度合いの指標となる物性であり、軟化点と吸熱の最高ピーク温度との比(軟化点/吸熱の最高ピーク温度)により定義されるものである。結晶性指数が1.5を超える樹脂は非晶質であり、0.6未満の樹脂は結晶性が低く、非晶質部分が多い。結晶化の度合いは、原料モノマーの種類とその比率、及び製造条件(例えば、反応温度、反応時間、冷却速度)等により調整することができる。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。最高ピーク温度が軟化点と20以内の差であれば融点とし、軟化点との差が20を超えるピークはガラス転移に起因するピークとする。

20

【0025】

結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルは、いずれも原料モノマーとしてアルコール成分とカルボン酸成分とを用い、それらを縮重合させて得られる。

30

【0026】

結晶性ポリエステルにおいて、アルコール成分には炭素数2~8の脂肪族ジオール等の樹脂の結晶性を促進させるモノマーが含有されていることが好ましい。

【0027】

炭素数2~8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-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール等が挙げられ、特に、直鎖アルカンジオールが好ましい。

【0028】

炭素数2~8の脂肪族ジオールの含有量は、結晶性の高さの観点から、アルコール成分中、80モル%以上が好ましく、85モル%以上がより好ましく、90モル%以上がさらに好ましい。さらに、その中の1種の脂肪族ジオールが、アルコール成分中の70モル%以上、好ましくは80~95モル%を占めているのが望ましい。なかでも、1,4-ブタンジオールが、アルコール成分中、好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上含有されているのが望ましい。

40

【0029】

カルボン酸成分としては、フマル酸、アジピン酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フタル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、セバシン酸、アゼライン酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸等の炭素数2~30、好ましくは2~8の脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボ

50

ン酸；シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸等が挙げられる。これらの中では、結晶化度の観点から、脂肪族ジカルボン酸が好ましく、炭素数2～8の脂肪族ジカルボン酸が好ましい。なお、カルボン酸成分には、カルボン酸、その無水物及びそのアルキル（炭素数1～3）エステルが含まれるが、これらの中では、カルボン酸が好ましい。

【0030】

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、70モル%以上が好ましく、80～100モル%がより好ましく、90～100モル%がさらに好ましい。

【0031】

なお、結晶性ポリエステルにおけるカルボン酸成分とアルコール成分のモル比（カルボン酸成分/アルコール成分）は、結晶性ポリエステル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、さらに減圧反応時、アルコール成分の留去によりポリエステルの分子量を容易に調整できる観点からは、0.9以上1未満が好ましく、0.95以上1未満がより好ましい。

10

【0032】

結晶性ポリエステルの製造する際のアルコール成分とカルボン酸成分との縮重合は、例えば、不活性ガス雰囲気中にて、要すればエステル化触媒を用いて、120～230の温度で行うことができる。樹脂の強度を上げるために全単量体を一括仕込みしたり、低分子量成分を少なくするために2価の単量体を先ず反応させた後、3価以上の単量体を添加して反応させる等の方法を用いてもよい。また、重合の後半に反応系を減圧することにより、反応を促進させてもよい。

20

【0033】

さらに高分子量化した結晶性ポリエステルを得るためには、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、高い攪拌所要動力下では、高分子量化した高粘度の結晶性ポリエステルの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。

【0034】

結晶性ポリエステルの軟化点は、低温定着性の観点から、70～140が好ましく、105～130がより好ましい。

30

【0035】

結晶性ポリエステルの融点は、定着性の観点から、60～140が好ましく、70～130がより好ましく、80～120がさらに好ましい。

【0036】

非晶質ポリエステルも、結晶性ポリエステルと同様に、原料モノマーとしてアルコール成分とカルボン酸成分とを用い、それらを縮重合させて得られる。

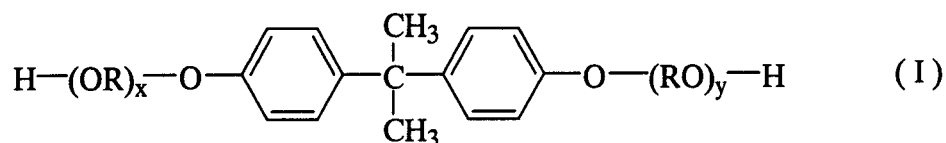
【0037】

非晶質ポリエステルにおけるアルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の式(I)：

40

【0038】

【化1】



【0039】

50

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

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

【0040】

前記アルコール成分の中では、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等の樹脂の非晶質化を促進するモノマーが好ましく、さらに帯電性の観点から、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、アルコール成分中、50モル%以上が好ましく、70モル%以上がより好ましく、90モル%以上がさらに好ましい。

【0041】

また、カルボン酸成分としては、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；シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸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、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸；及びこれらの酸の無水物、アルキル(炭素数1~3)エステル等が挙げられ、これらの中では、帯電性の観点からは、芳香族系のカルボン酸化合物が好ましく、結晶性ポリエステル分散性の観点からは、脂肪族系のカルボン酸化合物が好ましく、フマル酸がより好ましい。なお、本発明において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1~3)エステルを指す。

【0042】

さらに、アルコール成分及びカルボン酸成分には、分子量調整等の観点から、1価のアルコール及び1価のカルボン酸化合物が適宜含有されていてもよい。

【0043】

非晶質ポリエステルを製造する際のアルコール成分とカルボン酸成分との縮重合は、例えば、不活性ガス雰囲気中にて、要すればエステル化触媒を用いて、180~250の温度で行うことができる。

【0044】

非晶質ポリエステルの軟化点は、80~150が好ましく、85~145がより好ましく、90~140がさらに好ましい。

【0045】

非晶質ポリエステルは、低温定着性と耐オフセット性の両立の観点から、軟化点が好ましくは10以上、より好ましくは20~60異なる2種類の非晶質ポリエステルからなることが好ましい。低軟化点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80~120、より好ましくは85~110であり、高軟化点ポリエステルの軟化点は、耐オフセット性の観点から、好ましくは120~150、より好ましくは130~145である。高軟化点ポリエステルの低軟化点ポリエステルに対する重量比(高軟化点ポリエステル/低軟化点ポリエステル)は、20/80~80/20が好ましい。

【0046】

非晶質ポリエステルの酸価は、1~50mgKOH/gが好ましく、10~30mgKOH/gがより好ましい。また、ガラス転移点は、粉碎性及び保存性の観点から、40~80が好ましく、50~70がより好ましい。

【0047】

結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとは、結晶性ポリエステルの分散性の観点から、少なくとも1種の共通の化合物を原料モノマーとするものであることが好ましい。かかる共通の化合物は、カルボン酸成分であることが好ましく、結晶性ポリエステルの結晶化度を高める観点から、フマル酸及びフタル酸がより好ましく、フマル酸がさらに好ましい。

10

20

30

40

50

【0048】

結晶性ポリエステル含有量は、トナー中、低温定着性及び保存性の観点から、3~40重量%が好ましく、5~30重量%がより好ましい。

【0049】

また、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルの重量比（結晶性ポリエステル/非晶質ポリエステル）は、3/97~50/50が好ましく、5/95~35/65がより好ましい。

【0050】

本発明では、結着樹脂として、ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等のポリエステル以外の結着樹脂が用いられていてもよいが、ポリエステルの総含有量は、結着樹脂総量中、80重量%以上が好ましく、90重量%以上がより好ましい。

10

【0051】

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、ジスアゾエロー等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができ、本発明のトナーは、黒トナー、カラートナー、フルカラートナーのいずれであってもよい。着色剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、1~40重量部が好ましく、3~10重量部がより好ましい。

【0052】

さらに、本発明のトナーの原料には、離型剤、荷電制御剤、磁性粉、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤等の添加剤が、適宜用いられていてもよい。

20

【0053】

本発明のトナーは、混練粉砕法、乳化転相法、重合法等の従来より公知のいずれの方法により得られたものであってもよいが、製造が容易であり、本発明の効果が顕著に発揮されることから、混練粉砕法により得られた粉砕トナーが好ましい。なお、混練粉砕法によりトナーを得る場合は、例えば、結晶性ポリエステル、非晶質ポリエステル等の結着樹脂、着色剤、さらに必要に応じて用いられる荷電制御剤等の添加剤等の原料を密閉式ニーダー又は1軸もしくは2軸の押出機等で熔融混練し、冷却、粉砕、分級して製造することができ、乳化転相法では、例えば、原料等を有機溶剤に溶解又は分散後、水を添加する等によりエマルジョン化し、次いで分離、分級して製造することができる。さらに、トナーの表面には、必要に応じて疎水性シリカ等の流動性向上剤等が外添されていてもよい。

30

【0054】

なお、本発明のトナーを混練粉砕法により製造する場合には、結晶核剤の分散性を向上させる観点から、少なくとも結晶性ポリエステル及び結晶核剤を、前記結晶性ポリエステルの融点+5(T_m+5)以上、より好ましくは(T_m+10)以上、さらに好ましくは(T_m+20)以上、(T_m+100)以下の温度で熔融混練する工程を有することが好ましい。

【0055】

また、結晶性ポリエステル、非晶質ポリエステル等の結着樹脂、結晶核剤、着色剤、さらに必要に応じて用いられる荷電制御剤等の添加剤等の原料は、熔融混練前に、ヘンシェルミキサー等の混合機で均一に予備混合することが好ましい。結晶核剤の添加時期は特に限定されないが、結晶核剤の分散性を向上させる観点から、結晶核剤も原料の予備混合時に添加することが好ましい。

40

【0056】

本発明のトナーの体積中位粒径(D_{50})は、3~15 μm が好ましい。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。

【0057】

50

本発明のトナーは、磁性体微粉末を含有するときは単独で現像剤として、また磁性体微粉末を含有しないときは非磁性一成分系現像剤として、もしくはキャリアと混合して二成分系現像剤として使用することができる。

【実施例】

【0058】

〔吸熱の最高ピーク温度及び融点〕

示差走査熱量計(セイコー電子工業社製、DSC210)を用いて200℃まで昇温し、その温度から降温速度10℃/分で0℃まで冷却した試料を昇温速度10℃/分で測定する。観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの温度を吸熱の最高ピーク温度とする。最高ピーク温度が軟化点と20℃以内の差であれば融点とし、軟化点との差が20℃を超えるピークはガラス転移に起因するピークとする。

10

【0059】

〔ガラス転移点〕

示差走査熱量計(セイコー電子工業社製、DSC210)を用いて200℃まで昇温し、その温度から降温速度10℃/分で0℃まで冷却した試料を昇温速度10℃/分で測定する。結着樹脂が結晶性ポリエステル他に非晶質樹脂を含むか、あるいは結晶性ポリエステルが非晶質部分を含む場合は、吸熱の最高ピーク温度より低い温度で観測されるピーク温度を、あるいは吸熱の最高ピーク温度以下のベースラインの延長線と、該ピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移点として読み取る。

20

【0060】

〔結晶性指数〕

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

結晶性指数 = 軟化点 / 吸熱の最高ピーク温度

【0061】

〔軟化点〕

高化式フローテスター((株)島津製作所製、CFT-500D)を用い、1gの試料を昇温速度6℃/分で加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルを押し出すようにし、これによりフローテスターのプランジャー降下量(流れ値)-温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとするとときh/2に対応する温度(樹脂の半分が流出した温度)を軟化点とする。

30

【0062】

〔酸価〕

JIS K0070の方法により測定する。

【0063】

〔広角X線回折〕

測定装置：理学電機工業(株)製、広角X線回折装置

X線管球：Cu管球 40kV-120mA

取り込み条件：0.01°/step, スキャン速度1°/min.

【0064】

結晶性ポリエステルの製造例1

表1に示す原料モノマーを、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、200℃でテレフタル酸の粒が観測されなくなるまで反応させた後、8.3kPaにてさらに3時間反応させて、樹脂aを得た。

40

【0065】

結晶性ポリエステルの製造例2

表1に示す原料モノマー、酸化ジブチル錫4g及びハイドロキノン1gを、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、160℃で5時間かけて反応させた後、200℃に昇温して1時間反応させ8.3kPaにてさらに所望の結晶性指数に達するまで反応させて、樹脂bを得た。

50

【 0 0 6 6 】

【 表 1 】

結晶性ポリエステル	樹脂 a	樹脂 b
アルコール成分 1, 6-ヘキサンジオール	1416g (100)	826g (100)
カルボン酸成分 テレフタル酸	1693g (85)	---
アジピン酸	259g (15)	---
フマル酸	---	812g (100)
樹脂の物性 軟化点 (°C)	116.6	108.6
吸熱の最高 ΔT 温度 (°C)	119.5	112.5
結晶性指数	0.98	0.97

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

注2) 吸熱の最高 ΔT 温度を融点とみなす。

【 0 0 6 7 】

非晶質ポリエステルの製造例 1

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

【 0 0 6 8 】

非晶質ポリエステルの製造例 2

表 2 に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー、酸化ジブチル錫 4 g 及びハイドロキノン 1 g を窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、200 で 8 時間かけて反応させた後、8.3kPaにて 1 時間反応させた。さらに 210 にて無水トリメリット酸を添加し、軟化点に達するまで反応させて、樹脂 C を得た。

【 0 0 6 9 】

非晶質ポリエステルの製造例 3

表 2 に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー及び酸化ジブチル錫 4 g を窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、230 で 20 時間かけて反応させた後、8.3kPaにて 1 時間反応させた。さらに、210 にて無水トリメリット酸を添加し、軟化点に達するまで反応させた。さらに、樹脂 b 912 g を添加し、1 時間攪拌した後、8.3kPaにて 1 時間反応させて、樹脂 D を得た。

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

【表 2】

非晶質ポリエステル	樹脂A	樹脂B	樹脂C	樹脂D
アルコール成分				
BPA-PO ¹⁾	1225g (70)	1750g (100)	873g (50)	1050g (100)
BPA-EO ²⁾	488g (30)	---	813g (50)	---
カルボン酸成分				
テレフタル酸	481g (58)	706g (85)	---	423g (85)
アラル無水コハク酸	161g (12)	---	---	---
フマル酸	---	---	435g (75)	---
無水トリメリット酸	154g (16)	---	240g (25)	---
樹脂の物性				
酸価 (mgKOH/g)	4.2	11.6	29.6	14.3
軟化点 (°C)	148.3	100.2	144.8	105.6
ガラス転移点 (°C)	63.6	63.3	59.1	48.6
吸熱の最高比-ク温度 (°C)	66.5	67.0	63.0	51.2
結晶性指数	2.23	1.5	2.3	2.06

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

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

2) 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

【0071】

実施例 1 ~ 11、比較例 1 ~ 5

表 3 に示す結着樹脂、結晶核剤、カーボンブラック「Monarch 880」(キャボット社製) 4.0重量部、シアン顔料「ECB-301」(大日精化社製) 0.3重量部、荷電制御剤「ボントロン S-34」(オリエント化学工業社製) 1重量部、ポリプロピレンワックス「NP-055」(三井化学社製) 2.0重量部及び「カルナバワックス C1」(加藤洋行社製) 2.0重量部をヘンシェルミキサーで十分混合した後、混練部分の全長1560mm、スクリー径42mm、バレル内径43mmの同方向回転二軸押出機を用いて溶融混練した。バレル設定温度は100(混練温度 120~140)、スクリー回転速度は200回転/分、混合物の供給速度は10kg/時、平均滞留時間は約18秒であった。

【0072】

得られた溶融混練物を冷却、粗粉碎した後、ジェットミルにより粉碎し分級して、体積平均粒径8.5µmの粉体を得た。

【0073】

得られた粉体に外添剤として疎水性シリカ「R-972」(日本アエロジル社製) 0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合することにより、トナーを得た。

【0074】

なお、実施例 5 のみ、溶融混練後、得られた溶融混練物を50 で7日間保時した後、冷却、粗粉際した。

【0075】

試験例 1 [低温定着性]

複写機「AR-505」(シャープ(株)製)にトナーを実装し、2cm×12cmのベタ画像部(

10

20

30

40

50

トナー付着量：0.5mg/cm²)を有する未定着の画像を得た。複写機「AR-505」(シャープ(株)製)の定着機を装置外での定着が可能ないように改良した定着機(定着速度：100mm/sec)を用い、定着温度を90 から240 へと5 ずつ順次上昇させながら、未定着画像を定着させた。

【0076】

定着画像に「ユニセロハンテープ」(三菱鉛筆社製、幅：18mm、JIS Z-1522)を貼り付け、30 に設定した定着ローラーに通過させた後、テープを剥がした。テープを貼る前と剥がした後の光学反射密度を反射濃度計「RD-915」(マクベス社製)を用いて測定し、両者の比率(貼付前/剥離後)が最初に70%を超える定着ローラーの温度を最低定着温度として、以下の評価基準に従って低温定着性を評価した。結果を表3に示す。なお、定着試験に用いた紙は「CopyBond SF-70NA」(シャープ社製、75g/m²)である。 10

【0077】

〔評価基準〕

○：最低定着温度が140 未満

△：最低定着温度が140 以上、150 未満

×：最低定着温度が150 以上

【0078】

試験例2〔保存性〕

トナー4gを温度50 、湿度80%の環境下で48時間放置した。放置後のトナーの状態を観察し、以下の評価基準に従って、保存性を評価した。結果を表3に示す。 20

【0079】

〔評価基準〕

○：凝集が全く認められない。

△：凝集がほとんど認められない。

×：一塊になっている。

【0080】

【表 3】

	結着樹脂	結晶核剤	低温定着性	保存性
実施例1	樹脂 C/樹脂 B/樹脂 b =50/30/20	エチレンビスステアリン酸アミド =5	◎	◎
実施例2	樹脂 C/樹脂 B/樹脂 b =50/30/20	γ型キナクリドン=1	◎	◎
実施例3	樹脂 C/樹脂 B/樹脂 b =50/30/20	β型キナクリドン=1	◎	◎
実施例4	樹脂 C/樹脂 B/樹脂 b =50/30/20	ビス(p-メチルフェニル)ジメチルシリルトリメチル=1	◎	○
実施例5	樹脂 C/樹脂 B/樹脂 b =50/30/20	エチレンビスステアリン酸アミド =5	◎	◎
実施例6	樹脂 C/樹脂 b =80/20	エチレンビスステアリン酸アミド =5	○	◎
実施例7	樹脂 A/樹脂 B/樹脂 a =50/30/20	エチレンビスステアリン酸アミド =5	◎	◎
実施例8	樹脂 C/樹脂 B/樹脂 b =50/30/20	エチレンビスステアリン酸アミド =1	◎	○
実施例9	樹脂 C/樹脂 B/樹脂 b =50/40/10	エチレンビスステアリン酸アミド =5	◎	◎
実施例10	樹脂 C/樹脂 B/樹脂 b =50/20/30	エチレンビスステアリン酸アミド =5	◎	◎
実施例11	樹脂 C/樹脂 B/樹脂 b =50/20/30	ヘキサチンビススチレン酸アミド =1	◎	○
比較例1	樹脂 C/樹脂 B/樹脂 b =50/30/20	---	◎	×
比較例2	樹脂 A/樹脂 B/樹脂 a =50/30/20	---	◎	×
比較例3	樹脂 C/樹脂 D =50/50	エチレンビスステアリン酸アミド =5	×	×
比較例4	樹脂 C/樹脂 B/樹脂 b =50/30/20	リン酸2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-1-ブチルフェニル) ナトリウム=1	◎	×
比較例5	樹脂 C/樹脂 B/樹脂 b =50/30/20	シリカ=1	◎	×

注) 使用量は重量部を示す。

10

20

30

40

50

【0081】

なお、実施例及び比較例で用いた結晶核剤は以下の通りである（広角X線回折の2θの値は表4に示す）。

エチレンビスステアリン酸アミド：Kao WAX EB（花王（株）製）、融点 152

型キナクリドン：

ピグメントヴァイオレット19番（大日精化社製）、平均粒径 60nm

型キナクリドン：

ピグメントヴァイオレット19番（大日精化社製）、平均粒径 60 nm
 ビス（p-メチルベンジリデン）ソルビトール：
 ゲルオールMD（新日本理化社製）、融点 260、
 1,6-ヘキサジオールへの溶解度 1.2重量%
 ヘキサメチレンビスラウリン酸アミド：後述の方法により製造、融点 152
 リン酸2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)ナトリウム：
 旭電化工業社製（アデカスタブNA-11）、融点 220、
 1,6-ヘキサジオールへの溶解度への溶解度 0.1重量%
 シリカ：アエロジル50（日本アエロジル社製）、平均粒径 30 nm
 【0082】
 【表4】

10

	2 θ (度)
エチレン [*] ステアリン酸アミド [*]	5.4, 6.4, 7.2, 9.0, 10.7, 14.4, 16.2, 18.1, 19.7, 20.6, 21.6, 23.1, 23.7, 24.7, 27.8, 29.6, 37.0, 44.0
γ 型キクリトン	6.5, 13.2, 13.8, 15.8, 17.1, 20.3, 22.0, 23.6, 25.1, 26.2, 27.7, 28.5, 30.2, 30.8, 31.8, 33.3, 36.3, 37.0, 38.2, 40.9, 43.1, 47.0, 54.1
β 型キクリトン	5.9, 11.8, 16.0, 17.7, 19.7, 21.4, 22.1, 23.7, 27.0, 29.7, 31.5, 31.9, 37.4, 39.0, 45.0, 47.4, 55.8, 56.1
ビス(p-メチルベンジリデン) ソルビトール	3.3, 4.1, 4.8, 5.1, 6.8, 7.2, 8.2, 8.5, 8.8, 9.2, 9.6, 10.2, 11.4, 12.3, 13.6, 14.5, 15.0, 16.0, 16.3, 17.3, 17.8, 18.3, 19.5, 20.1, 20.7, 22.2, 22.6, 23.5, 23.8, 24.2, 25.1, 25.5, 26.1, 27.3, 27.7, 28.1, 28.5, 29.0, 30.0, 30.4, 31.7, 32.3, 33.0, 34.0, 35.2, 36.7, 37.1, 37.6, 38.6, 39.4, 40.1, 41.1, 42.0, 42.5, 43.7, 44.3, 45.2, 46.5, 47.1, 47.6, 48.1, 49.1
ヘキサメチレン [*] ラウリン酸アミド [*]	6.3, 10.1, 13.2, 16.8, 20.3, 21.3, 21.7, 22.6, 24.7, 27.3, 30.9, 31.3, 33.4, 35.6
リン酸2,2'-メチレン [*] ビス(4,6-ジ- t-ブチルフェニル)ナトリウム	4.7, 6.7, 7.9, 8.4, 9.5, 11.2, 11.9, 13.4, 13.9, 14.4, 15.0, 15.9, 16.4, 17.6, 18.0, 19.0, 19.8, 20.3, 20.8, 21.7, 22.2, 23.9, 25.5, 26.7, 27.0, 28.0, 28.4, 29.7, 30.2, 31.3, 31.8, 32.4, 34.1, 35.6, 37.8, 39.7, 40.1, 41.9, 43.9
シリカ	2.7, 4.4

20

30

40

【0083】

ヘキサメチレンビスラウリン酸アミドの製造方法

ラウリン酸2288 gを窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の
 四つ口フラスコに入れ、80~120 でヘキサメチレンジアミン700 gを1時間かけて滴下し
 た。200 に昇温させながら、脱水反応させ、昇温後、4時間かけて脱水反応させた後、抜
 き出し、冷却を行い、ヘキサメチレンビスラウリン酸アミドを得た。

【0084】

以上の結果より、比較例のトナーと対比して、実施例のトナーはいずれも、保存性を損

50

なうことなく、結晶性ポリエステルによる定着性の効果が十分に発揮されていることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0085】

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