

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2024-76646
(P2024-76646A)

(43)公開日 令和6年6月6日(2024.6.6)

(51)国際特許分類	F I			テーマコード (参考)	
G 0 3 G 9/08 (2006.01)	G 0 3 G	9/08	3 8 1	2 H 5 0 0	
G 0 3 G 9/087(2006.01)	G 0 3 G	9/087	3 3 1		
G 0 3 G 9/097(2006.01)	G 0 3 G	9/097	3 6 5		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全22頁)					
(21)出願番号	特願2022-188309(P2022-188309)	(71)出願人	000000918		
(22)出願日	令和4年11月25日(2022.11.25)		花王株式会社		
			東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号		
		(74)代理人	100095832		
			弁理士 細田 芳徳		
		(74)代理人	100187850		
			弁理士 細田 芳弘		
		(72)発明者	林 寛人		
			和歌山県和歌山市湊1334 花王株式		
			会社研究所内		
		(72)発明者	村田 将一		
			和歌山県和歌山市湊1334 花王株式		
			会社研究所内		
		F ターム (参考)	2H500 AA01 AA08 BA04 CA06	最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法

(57)【要約】

【課題】 粉碎性及び帯電安定性に優れた静電荷像現像用トナーの製造方法に関すること。

【解決手段】 結晶性ポリエステル樹脂C、非晶質ポリエステル樹脂A、及び離型剤を含有する静電荷像現像用トナーの製造方法であって、前記結晶性ポリエステル樹脂Cが炭素数が8以上14以下の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分と炭素数が4の脂肪族ジカルボン酸系化合物を含有するカルボン酸成分との重縮合物であり、前記非晶質ポリエステル樹脂Aが炭素数が2以上6以下の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物であり、前記結晶性ポリエステル樹脂C、前記非晶質ポリエステル樹脂A、及び離型剤を含有する混合物を、オープンロール型二軸混練機を用いて熔融混練する工程を含み、該オープンロール型二軸混練機の周速度が高い方の高回転ロールの原料供給側の設定温度が150℃以下である、静電荷像現像用トナーの製造方法。

【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樹脂 C、非晶質ポリエステル樹脂 A、及び離型剤を含有する静電荷像現像用トナーの製造方法であって、前記結晶性ポリエステル樹脂 C が炭素数が 8 以上 14 以下の脂肪族ジオールを 80 モル % 以上含有するアルコール成分と炭素数が 4 の脂肪族ジカルボン酸系化合物を 80 モル % 以上含有するカルボン酸成分との重縮合物であり、前記非晶質ポリエステル樹脂 A が炭素数が 2 以上 6 以下の脂肪族ジオールを 80 モル % 以上含有するアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物であり、前記結晶性ポリエステル樹脂 C、前記非晶質ポリエステル樹脂 A、及び離型剤を含有する混合物を、周速度の異なる 2 本のロールを備えたオープンロール型二軸混練機を用いて熔融混練する工程を含み、該オープンロール型二軸混練機の周速度が高い方の高回転ロールの原料供給側の設定温度が 150℃ 以下である、静電荷像現像用トナーの製造方法。

10

【請求項 2】

結晶性ポリエステル樹脂 C の非晶質ポリエステル樹脂 A に対する質量比が、3/97 以上 30/70 以下である、請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

炭素数が 4 の脂肪族ジカルボン酸系化合物がフマル酸又はコハク酸である、請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】

結晶性ポリエステル樹脂 C のアルコール成分及び／又はカルボン酸成分が 1 官能のモノマーを含有する、請求項 1～3 いずれか記載の製造方法。

20

【請求項 5】

オープンロール型二軸混練機の、高回転ロールの設定温度が低回転ロールの設定温度よりも高い、請求項 1～4 いずれか記載の製造方法。

【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静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

【背景技術】

30

【0002】

トナーの結着樹脂として、結晶性ポリエステル樹脂がトナーの低温定着性向上に有効であることが知られており、非晶質樹脂との併用も検討されている。

【0003】

特許文献 1 には、結着樹脂及びワックスを含有する混合物を熔融混練する工程を含む、静電荷像現像用トナーの製造方法であって、前記結着樹脂が、非晶質樹脂と結晶性樹脂を含有してなり、前記非晶質樹脂が第二級炭素原子に結合したヒドロキシ基を有する炭素数 3 又は 4 の脂肪族ジオール(a)と炭素数が 2、4、6 又は 8 の α, ω -直鎖アルカンジオールのいずれか 1 種以上からなる脂肪族ジオール(b)を含むアルコール成分と、カルボン酸成分とを縮重合させて得られる非晶質ポリエステル(A)を含有し、前記非晶質樹脂と前記結晶性樹脂の質量比(非晶質樹脂/結晶性樹脂)が 55/45～95/5 である、静電荷像現像用トナーの製造方法が開示されている。

40

【0004】

特許文献 2 には、少なくとも結晶性ポリエステル及び離型剤を含有するトナーであって、トナー内部に、体積平均粒子径が 50 nm 以下である第 1 のシリカ微粒子を含有し、またトナー表面にゾルゲル法で作製され、体積平均粒子径が 50 nm 以上 200 nm 以下である第 2 のシリカ微粒子を含有することを特徴とするトナーが開示されている。

【0005】

特許文献 3 には、非晶質ポリエステル A と、結晶性ポリエステル C とを含有する、熔融混練法による粉碎トナーであって、前記非晶質ポリエステル A が、炭素数 3 以上 5 以下の

50

第二級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオールを含むアルコール成分と、芳香族ジカルボン酸系化合物を含むカルボン酸成分との重縮合物であり、前記結晶性ポリエステルCが、脂肪族ジオールを含むアルコール成分と、脂肪族ジカルボン酸系化合物を含むカルボン酸成分との重縮合物であるトナーに関する発明が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2014-85587号公報

【特許文献2】特開2019-159022号公報

【特許文献3】特開2018-59964号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、結晶性ポリエステル樹脂と非晶質樹脂を用いてトナーを製造する場合、比較的炭素鎖の短い脂肪族ジオールを用いて得られた非晶質ポリエステル樹脂は、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を用いて得られた樹脂に比べて結晶性ポリエステル樹脂との相溶性が高いものの、混練物の粉碎性と帯電安定性についてはさらなる改善が求められる。

【0008】

本発明は、粉碎性及び帯電安定性に優れた静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、結晶性ポリエステル樹脂C、非晶質ポリエステル樹脂A、及び離型剤を含有する静電荷像現像用トナーの製造方法であって、前記結晶性ポリエステル樹脂Cが炭素数が8以上14以下の脂肪族ジオールを80モル%以上含有するアルコール成分と炭素数が4の脂肪族ジカルボン酸系化合物を80モル%以上含有するカルボン酸成分との重縮合物であり、前記非晶質ポリエステル樹脂Aが炭素数が2以上6以下の脂肪族ジオールを80モル%以上含有するアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物であり、前記結晶性ポリエステル樹脂C、前記非晶質ポリエステル樹脂A、及び離型剤を含有する混合物を、周速度の異なる2本のロールを備えたオープンロール型二軸混練機を用いて熔融混練する工程を含み、該オープンロール型二軸混練機の周速度が高い方の高回転ロールの原料供給側の設定温度が150℃以下である、静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

30

【発明の効果】

【0010】

本発明の方法により、粉碎性及び帯電安定性に優れた静電荷像現像用トナーを製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明は、結晶性ポリエステル樹脂と非晶質樹脂を含有する静電荷像現像用トナーを製造する際に、所定の原料モノマーを用いて得られた結晶性ポリエステル樹脂と非晶質樹脂を用い、熔融混練工程で、高回転ロールを所定の温度に調整したオープンロール型二軸混練機を用いる点に大きな特徴を有する。本発明の方法により、粉碎性及び帯電安定性に優れた静電荷像現像用トナーが得られる理由は定かではないが、以下のように推察される。

40

【0012】

アルコール成分の主成分として炭素数が2以上6以下の脂肪族ジオールを用いて得られた非晶質ポリエステル樹脂（非晶質ポリエステル樹脂A）を二軸押出機で熔融混練した場合、非晶質ポリエステル樹脂Aの低分子量成分が揮発しやすく、その結果、混練物の粉碎性が低下する。これは、二軸押出機が密閉型の混練機であり、混練中の温度制御が困難なため温度が非常に高くなり、混練直後の冷却中に低分子量成分が揮発するものと考えられる。

50

これに対し、高回転ロールを所定の温度に調整したオープンロール型二軸混練機を用いることで、開放型の混練機ではあるものの、低回転ロールによる冷却を同時に行うことも可能であるため、混練中及び混練直後の冷却時に過度の温度上昇を抑制することができる。さらに、カルボン酸成分の主成分として炭素数が4の脂肪族ジカルボン酸系化合物を用いて得られた結晶性ポリエステル樹脂（結晶性ポリエステル樹脂C）を用いることで、結晶性ポリエステル樹脂Cのカルボン酸成分と非晶質ポリエステル樹脂Aのアルコール成分の炭素数が近いため、即ちエステル基間距離が近いため、両者の相互作用が強く働き、非晶質ポリエステル樹脂A中の低分子量成分を補足するとともに、非晶質ポリエステル樹脂A中での結晶性ポリエステル樹脂Cの分散性が向上する。その結果、低分子量成分の揮発抑制により、混練物の粉碎性が向上するものと考えられる。

10

また、アルコール成分の主成分として炭素数が2以上6以下の脂肪族ジオールを含有する非晶質ポリエステル樹脂Aはエステル基濃度が高いため、疎水的な離型剤の分散性が不足するところ、結晶性ポリエステル樹脂Cは、アルコール成分として炭素数8以上14以下の脂肪族ジオールが用いられていることで、疎水的な部位も導入されているため、結晶性ポリエステル樹脂Cを介して離型剤も非晶質ポリエステル樹脂A中への分散性が向上することにより、得られるトナー粒子中の離型剤の表面露出量が低減し、帯電安定性に優れたものと考えられる。

【0013】

本発明において、結晶性ポリエステル樹脂Cとしては、炭素数が8以上14以下の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分と炭素数が4の脂肪族ジカルボン酸系化合物を含有するカルボン酸成分との重縮合物である。

20

【0014】

なお、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大ピーク温度との比、即ち「軟化点／吸熱の最大ピーク温度」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以上、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.9以上であり、そして、1.4以下、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.1以下の樹脂である。

一方、非晶質樹脂は、吸熱ピークが観測されないか、観測される場合は、結晶性指数が1.4を超える、好ましくは1.5を超える、より好ましくは1.6以上の樹脂であるか、または、0.6未満、好ましくは0.5以下の樹脂である。

樹脂の結晶性は、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、吸熱の最大ピーク温度とは、観測される吸熱ピークのうち、ピーク面積が最大のピークの温度を指す。結晶性樹脂においては、吸熱の最大ピーク温度を融点とする。

30

【0015】

炭素数8以上14以下の脂肪族ジオールとしては、1,8-オクタジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール等が挙げられる。

【0016】

脂肪族ジオールの炭素数は、疎水性の観点から、8以上であり、そして、低温定着性の観点から、14以下であり、好ましくは12以下、より好ましくは10以下である。

40

【0017】

炭素数8以上14以下の脂肪族ジオールの含有量は、アルコール成分中、80モル%以上であり、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、アルコール成分がモノアルコールを含む場合は、好ましくは98モル%以下、より好ましくは95モル%以下である。

【0018】

他のアルコール成分としては、炭素数7以下又は炭素数15以上の脂肪族ジオール、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノールA等の芳香族ジオール、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、ペンタエリスリトール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の3価以上のアルコール等が挙げられる。

50

【0019】

カルボン酸成分は、炭素数4の脂肪族ジカルボン酸系化合物としては、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、これらの酸の無水物、これらの酸の炭素数が1以上3以下のアルキルエステル等が挙げられ、これらの中では、フマル酸又はコハク酸が好ましく、これらの酸の無水物、これらの酸の炭素数が1以上3以下のアルキルエステルであってもよい。なお、脂肪族ジカルボン酸系化合物がアルキルエステルである場合のアルキル基の炭素数は、上記炭素数（4）には含めない。

【0020】

炭素数4の脂肪族ジカルボン酸系化合物の含有量は、カルボン酸成分中、粉碎性及び帯電安定性の観点から、80モル%以上であり、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、カルボン酸成分がモノカルボン酸系化合物を含む場合は、好ましくは98モル%以下、より好ましくは95モル%以下である。

10

【0021】

他のカルボン酸成分としては、炭素数3以下又は炭素数5以上の脂肪族ジカルボン酸系化合物、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系化合物、トリメリット酸、ピロメリット酸等の等の3価以上のカルボン酸系化合物等が挙げられる。

【0022】

さらに、結晶性ポリエステル樹脂Cのアルコール成分及び／又はカルボン酸成分は、1官能のモノマーを含有することが好ましい。

20

【0023】

アルコール成分に含まれる1官能のモノマーとしては、カプリンアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の脂肪族モノアルコール等が挙げられる。

【0024】

カルボン酸成分に含まれる1官能のモノマーとしては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸等の脂肪族モノカルボン酸、これらの酸のアルキル基の炭素数が1以上3以下であるアルキルエステル等の脂肪族モノカルボン酸系化合物等が挙げられる。

【0025】

1官能のモノマーは、疎水性を向上する観点から、脂肪族モノカルボン酸系化合物及び／又は脂肪族モノアルコールを含有することが好ましい。

30

【0026】

脂肪族モノアルコールの炭素数は、疎水性の観点から、好ましくは10以上、より好ましくは12以上、さらに好ましくは14以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは22以下、より好ましくは20以下、さらに好ましくは18以下である。

【0027】

脂肪族モノカルボン酸系化合物の炭素数は、疎水性の観点から、好ましくは10以上、より好ましくは12以上、さらに好ましくは14以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは22以下であり、より好ましくは20以下、さらに好ましくは18以下である。ここで、脂肪族モノカルボン酸系化合物がアルキルエステルである場合のアルキル基の炭素数は、上記炭素数には含めない。

40

【0028】

1官能のモノマーの含有量は、原料モノマー中（アルコール成分とカルボン酸成分の合計量中）、好ましくは1モル%以上、より好ましくは3モル%以上、さらに好ましくは5モル%以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは30モル%以下、より好ましくは20モル%以下、さらに好ましくは15モル%以下である。

【0029】

なお、本明細書において、マクロモノマーやヒドロキシカルボン酸は、アルコール成分及びカルボン酸成分には含めない。

50

【0030】

カルボン酸成分のカルボキシ基のアルコール成分の水酸基に対する当量比（COOH基／OH基）は、帯電安定性の観点から、好ましくは0.8以上、より好ましくは0.9以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.1以下である。

【0031】

結晶性ポリエステル樹脂C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、好ましくはエステル化触媒の存在下、さらに必要に応じて、エステル化助触媒、重合禁止剤等の存在下、好ましくは120℃以上230℃以下の温度で重縮合させて製造することができる。

10

【0032】

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、そして、好ましくは1.5質量部以下、より好ましくは1質量部以下である。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、そして、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。重合禁止剤としては、tert-ブチルカテコール等が挙げられる。重合禁止剤の使用量は、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、そして、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。

20

【0033】

なお、本発明において、ポリエステル樹脂は、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樹脂であってもよい。変性されたポリエステル樹脂としては、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樹脂が挙げられるが、変性されたポリエステル樹脂のなかでは、ポリエステル樹脂をポリイソシアネート化合物でウレタン伸長したウレタン変性ポリエステル樹脂が好ましい。

30

【0034】

結晶性ポリエステル樹脂Cの軟化点は、帯電安定性の観点から、好ましくは50℃以上、より好ましくは65℃以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは120℃以下、より好ましくは110℃以下、さらに好ましくは100℃以下である。

【0035】

結晶性ポリエステル樹脂Cの融点は、帯電安定性の観点から、好ましくは60℃以上、より好ましくは65℃以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは130℃以下、より好ましくは120℃以下、さらに好ましくは110℃以下、さらに好ましくは95℃以下である。

40

【0036】

結晶性ポリエステル樹脂Cの酸価は、低温定着性の観点から、好ましくは1mgKOH/g以上、より好ましくは3mgKOH/g以上であり、そして、帯電安定性の観点から、好ましくは20mgKOH/g以下、より好ましくは15mgKOH/g以下である。

【0037】

結晶性ポリエステル樹脂Cの含有量は、結晶性ポリエステル樹脂Cと非晶質ポリエステル樹脂Aの合計量中、低温定着性の観点から、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは8質量%以上であり、そして、帯電安定性の観点から、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下である。

50

【0038】

非晶質ポリエステル樹脂 A は、炭素数が 2 以上 6 以下の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物である。

【0039】

炭素数が 2 以上 6 以下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、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール等が挙げられる。

【0040】

炭素数が 2 以上 6 以下の脂肪族ジオールの含有量は、粉碎性の観点から、アルコール成分中、80 モル % 以上であり、好ましくは 90 モル % 以上、より好ましくは 95 モル % 以上であり、そして、100 モル % 以下であり、アルコール成分が 3 価以上のアルコールを含む場合は、好ましくは 95 モル % 以下、より好ましくは 90 モル % 以下である。なお、非晶質ポリエステル樹脂として 2 種以上の樹脂が併用されている場合の脂肪族ジオールの含有量は、それぞれの樹脂に用いられた脂肪族ジオールのアルコール成分中の含有量を、樹脂の質量比に合わせて算出した加重平均値とする。

【0041】

他のアルコール成分としては、炭素数が 7 以上の脂肪族ジオール、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノール A 等の芳香族ジオール、水素添加ビスフェノール A、ソルビトール、ペンタエリスリトール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の 3 価以上のアルコール等が挙げられる。

【0042】

カルボン酸成分は、粉碎性及び帯電安定性の観点から、芳香族ジカルボン酸系化合物を含むことが好ましい。

【0043】

芳香族ジカルボン酸系化合物としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、これらの酸の無水物、これらの酸の炭素数が 1 以上 3 以下のアルキルエステル等が挙げられる。

【0044】

芳香族ジカルボン酸系化合物の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは 70 モル % 以上、より好ましくは 80 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 95 モル % 以上であり、そして、100 モル % 以下であり、カルボン酸成分が 3 価以上のカルボン酸系化合物を含む場合は、好ましくは 98 モル % 以下、より好ましくは 95 モル % 以下である。

【0045】

芳香族ジカルボン酸系化合物以外のカルボン酸成分としては、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、炭化水素基で置換されたコハク酸誘導体、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の 3 価以上のカルボン酸、これらの酸の無水物、これらの酸の炭素数が 1 以上 3 以下のアルキルエステル等が挙げられる。

【0046】

なお、アルコール成分とカルボン酸成分とともに、ポリエチレンテレフタレート (PET) を用いてもよい。PET、又はその一部の解重合により生成するエチレングリコールとテレフタル酸が原料モノマーとして、重縮合反応に供されポリエステル樹脂に取り込まれる。PET は、エチレングリコールとテレフタル酸の等モル重縮合物として、PET を構成するエチレングリコールとテレフタル酸をそれぞれアルコール成分とカルボン酸成分としてみなす。

【0047】

PET は新品の Virgin PET であっても、再生 PET であってもよい。

再生 PET は、使用済みの PET を回収し、必要に応じて洗浄や他の材料との選別等を行った後粉碎され、粉碎物を解重合によりモノマー単位まで分解し、これを原料として再合成して得られたものをいう。

10

20

30

40

50

【0048】

PETのIV値は、好ましくは0.40以上、より好ましくは0.45以上、さらに好ましくは0.50以上、さらに好ましくは0.55以上であり、そして、低温定着性及び解重合の均一化の観点から、好ましくは0.85以下、より好ましくは0.80以下、さらに好ましくは0.75以下、さらに好ましくは0.70以下である。IV値とは固有粘度であり、分子量の指標となる。

【0049】

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価のカルボン酸系化合物が、適宜含有されていてもよい。

【0050】

カルボン酸成分のカルボキシ基のアルコール成分の水酸基に対する当量比(COOH基/OH基)は、ポリエステル樹脂の軟化点を調整する観点から、好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上、さらに好ましくは0.75以上であり、そして、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.15以下である。

【0051】

非晶質ポリエステル樹脂のアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合反応条件は、好適な反応温度が好ましくは130℃以上、より好ましくは170℃以上、そして、好ましくは250℃以下、より好ましくは240℃以下であること以外は、前記結晶性ポリエステル樹脂の反応条件と同様である。

【0052】

非晶質ポリエステル樹脂Aの軟化点は、帯電安定性の観点から、好ましくは90℃以上、より好ましくは100℃以上であり、そして、低温定着性及び粉碎性の観点から、好ましくは150℃以下、より好ましくは140℃以下である。

【0053】

なお、非晶質ポリエステル樹脂Aは、低温定着性及び定着幅の観点から、軟化点の異なる樹脂からなるものであってもよい。2種の樹脂の軟化点の差は、好ましくは10℃以上、より好ましくは12℃以上であり、そして、好ましくは60℃以下、より好ましくは30℃以下、さらに好ましくは20℃以下である。

【0054】

軟化点が高い方の非晶質樹脂(樹脂AH)の軟化点は、定着幅の観点から、好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上、さらに好ましくは120℃以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは180℃以下、より好ましくは160℃以下、さらに好ましくは140℃以下である。

【0055】

また、軟化点が高い方の非晶質樹脂(樹脂AL)の軟化点は、帯電安定性の観点から、好ましくは70℃以上、より好ましくは90℃以上、さらに好ましくは100℃以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは130℃以下、より好ましくは125℃以下、さらに好ましくは120℃以下である。

【0056】

樹脂AHの樹脂ALに対する質量比(樹脂AH/樹脂AL)は、好ましくは10/90以上、より好ましくは20/80以上、さらに好ましくは30/70以上であり、そして、好ましくは90/10以下、より好ましくは80/20以下、さらに好ましくは70/30以下である。

【0057】

非晶質ポリエステル樹脂Aのガラス転移温度は、帯電安定性の観点から、好ましくは40℃以上、より好ましくは50℃以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは80℃以下、より好ましくは70℃以下、さらに好ましくは68℃以下である。

【0058】

非晶質ポリエステル樹脂Aの酸価は、低温定着性の観点から、好ましくは1mgKOH/g以上、より好ましくは3mgKOH/g以上であり、そして、帯電安定性の観点から、好ましくは20mgKOH/g以下、より好ましくは18mgKOH/g以下である。

10

20

30

40

50

【0059】

非晶質ポリエステル樹脂Aの数平均分子量は、帯電安定性の観点から、好ましくは1,000以上、より好ましくは1,500以上、さらに好ましくは2,000以上であり、そして、低温定着性及び粉碎性の観点から、好ましくは6,000以下、より好ましくは5,000以下、さらに好ましくは4,000以下である。

【0060】

非晶質ポリエステル樹脂Aの重量平均分子量は、帯電安定性の観点から、好ましくは4,000以上、より好ましくは6,000以上、さらに好ましくは8,000以上であり、そして、低温定着性及び粉碎性の観点から、好ましくは500,000以下、より好ましくは200,000以下、さらに好ましくは150,000以下である。

10

【0061】

非晶質ポリエステル樹脂Aの含有量は、結晶性ポリエステル樹脂Cと非晶質ポリエステル樹脂Aの合計量中、帯電安定性の観点から、好ましくは70質量%以上、より好ましくは75質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上であり、そして、粉碎性及び帯電安定性の観点から、好ましくは97質量%以下、より好ましくは95質量%以下、さらに好ましくは92質量%以下である。

【0062】

結晶性ポリエステル樹脂Cの非晶質ポリエステル樹脂Aに対する質量比（結晶性ポリエステル樹脂C／非晶質ポリエステル樹脂A）は、低温定着性及び粉碎性の観点から、好ましくは3/97以上、より好ましくは5/95以上、さらに好ましくは8/92以上であり、そして、帯電安定性の観点から、好ましくは30/70以下、より好ましくは25/75以下、さらに好ましくは20/80以下である。

20

【0063】

トナーにおいて、結晶性ポリエステル樹脂Cと非晶質ポリエステル樹脂Aは結着樹脂として含有されている。

【0064】

他の結着樹脂としては、スチレンアクリル樹脂等のビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、これらの樹脂を2種以上含む複合樹脂等が挙げられる。

【0065】

結晶性ポリエステル樹脂Cと非晶質ポリエステル樹脂Aの合計含有量は、結着樹脂中、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは100質量%である。

30

【0066】

また、結着樹脂の含有量は、トナー中、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上であり、そして、好ましくは100質量%未満、より好ましくは98質量%以下、さらに好ましくは95質量%以下である。

【0067】

離型剤としては、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンポリエチレン共重合体ワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュートロブ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、これらは単独で又は2種以上を用いることができる。

40

【0068】

離型剤の融点は、帯電安定性の観点から、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは160℃以下、より好ましくは140℃以下、さらに好ましくは120℃以下、さらに好ましくは110℃以下である。

【0069】

離型剤の含有量は、トナーの低温定着性と帯電安定性の観点及び結着樹脂中への分散性の観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは

50

1質量部以上、さらに好ましくは1.5質量部以上であり、そして、好ましくは10質量部以下、より好ましくは8質量部以下、さらに好ましくは7質量部以下である。

【0070】

トナーは、結着樹脂及び離型剤以外に、着色剤、荷電制御剤、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、クリーニング性向上剤等の添加剤を含んでいてもよい。

【0071】

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、磁性体等を使用することができる。例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントレッド122、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挙げられる。なお、本発明において、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

【0072】

着色剤の含有量は、トナーの画像濃度及び低温定着性を向上させる観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上であり、そして、好ましくは40質量部以下、より好ましくは20質量部以下、さらに好ましくは10質量部以下である。

【0073】

荷電制御剤は、特に限定されず、正帯電性荷電制御剤及び負帯電性荷電制御剤のいずれを含有していてもよい。

20

【0074】

正帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、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」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-04」、「ボントロンN-07」、「ボントロンN-09」、「ボントロンN-11」（以上、オリエント化学工業（株）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（株）製）、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、「COPY CHARGE PX VP435」（クラリアント社製）等；ポリアミン樹脂、例えば「AFP-B」（オリエント化学工業（株）製）等；イミダゾール誘導体、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」（以上、四国化成工業（株）製）等；スチレン-アクリル系樹脂、例えば「FCA-701PT」、「FCA-201-PS」（藤倉化成（株）製）等が挙げられる。

30

【0075】

また、負帯電性荷電制御剤としては、含金属アゾ染料、例えば「バリファーストブラック3804」、「ボントロンS-31」、「ボントロンS-32」、「ボントロンS-34」、「ボントロンS-36」（以上、オリエント化学工業（株）製）、「アイゼンスピロンブラックTRH」、「T-77」（保土谷化学工業（株）製）等；ベンジル酸化合物の金属化合物、例えば、「LR-147」、「LR-297」（以上、日本カーリット（株）製）等；サリチル酸化合物の金属化合物、例えば、「ボントロンE-81」、「ボントロンE-84」、「ボントロンE-88」、「ボントロンE-304」（以上、オリエント化学工業（株）製）、「TN-105」（保土谷化学工業（株）製）等；銅フタロシアニン染料；4級アンモニウム塩、例えば「COPY CHARGE NX VP434」（クラリアント社製）、ニトロイミダゾール誘導体等；有機金属化合物等が挙げられる。

40

【0076】

荷電制御剤の含有量は、トナーの帯電安定性の観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上であり、そして、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下である。

【0077】

本発明では、結晶性ポリエステル樹脂C、非晶質ポリエステル樹脂A及び離型剤、さら

50

に必要な応じて、着色剤、荷電制御剤等の添加剤を含む混合物を、オープンロール型二軸混練機を用いて溶融混練する工程に供する。

【0078】

溶融混練に供する混合物は、一度に混練に供しても、分割して混練に供してもよいが、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、オープンロール型二軸混練機に供給することが好ましい。

【0079】

オープンロール型二軸混練機とは、2本のロールを備え、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混練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二軸混練機は、ロールの軸方向に沿って設けられた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、連続式のオープンロール型二軸混練機であることが好ましい。

【0080】

本発明に用いられるオープンロール型二軸混練機は、周速度の異なる2本のロール、即ち、周速度の高い高回転ロールと周速度の低い低回転ロールの2本のロールを備えた混練機である。本発明においては、結晶性ポリエステル樹脂の分散性を向上させる観点から、高回転ロールは加熱ロール、低回転ロールは冷却ロールとして機能することが好ましく、即ち、高回転ロールの設定温度が低回転ロールの設定温度よりも高いことが好ましい。原料投入側と混練物排出側でロールの設定温度が異なる場合は、少なくとも原料投入側において、高回転ロールの設定温度が低回転ロールの設定温度よりも高いことが好ましく、原料投入側と混練物排出側の両方において、高回転ロールの設定温度が低回転ロールの設定温度よりも高いことがより好ましい。

【0081】

ロールの温度は、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もよい。

【0082】

高回転ロールの原料投入側の温度は、低分子量成分の揮発抑制の観点から、150℃以下であり、好ましくは145℃以下、より好ましくは140℃以下であり、そして、結晶性ポリエステル樹脂を溶融させる観点から、好ましくは80℃以上、より好ましくは85℃以上、さらに好ましくは90℃以上である。

【0083】

一方、高回転ロールの混練物排出側の温度は、結晶性ポリエステル樹脂の分散性を向上させる観点から、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上、さらに好ましくは70℃以上であり、そして、好ましくは130℃以下、より好ましくは125℃以下、さらに好ましくは120℃以下である。

【0084】

低回転ロールの原料投入側の温度は、溶融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点から、好ましくは25℃以上、より好ましくは40℃以上であり、そして、好ましくは80℃以下、より好ましくは70℃以下である。

【0085】

低回転ロールの混練物排出側の温度は、結晶性ポリエステル樹脂の分散性を向上させる観点から、好ましくは25℃以上、より好ましくは30℃以上であり、そして、好ましくは80℃以下、より好ましくは50℃以下である。

【0086】

高回転ロールと低回転ロールはいずれも、混練物排出側よりも原料投入側の温度の方が高いことが好ましく、高回転ロールの、原料投入側と混練物排出側の温度の差は、混練物のロールからの脱離防止の観点、及び溶融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点から、好ましくは5℃以上、より好ましくは20℃以上、さらに好ましくは25℃以上であり、そして、好ましくは60℃以下、より好ましくは50℃以下、さらに好ましくは35℃以下である。低回転ロールの、原料投入側と混練物排出側の温度の差は、結晶性ポリエ

テル樹脂の分散性を向上させる観点、及び熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点から、好ましくは5℃以上であり、そして、好ましくは50℃以下である。

【0087】

高回転ロールと低回転ロールの原料投入側の温度は、原料投入側端部の設定温度を、混練物排出側の温度は、混練物排出側端部の設定温度を、それぞれ指す。

【0088】

高回転ロールの周速度は、結晶性ポリエステル樹脂の分散性を向上させる観点、及び熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点から、好ましくは2m/min以上、より好ましくは10m/min以上、さらに好ましくは25m/min以上であり、そして、好ましくは100m/min以下、より好ましくは75m/min以下、さらに好ましくは50m/min以下である。低回転ロールの周速度は、同様の観点から、好ましくは1m/min以上、より好ましくは5m/min以上、さらに好ましくは15m/min以上であり、そして、好ましくは90m/min以下、より好ましくは60m/min以下、さらに好ましくは30m/min以下である。また、2本のロールの周速度の比（低回転ロール／高回転ロール）は、好ましくは1/10以上、より好ましくは3/10以上であり、そして、好ましくは9.9/10以下、より好ましくは8/10以下である。

【0089】

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い。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。

【0090】

熔融混練の後、混練物を粉碎可能な硬度に達するまで適宜冷却し、必要に応じて、粉碎工程及び分級工程を行ってトナー粒子を得ることが好ましい。ここで、冷却とは、混練物を0℃以上50℃以下まで冷却すること、または、混練物中の結着樹脂のガラス転移温度以下まで冷却することを行う。

【0091】

混練物の粉碎においては、混練物を、所望の粒径まで一度に粉碎しても、段階的に粉碎してもよいが、効率よく、かつより均一に粉碎する観点から、粗粉碎と微粉碎の2段階で行うことが好ましい。

【0092】

粗粉碎に用いられる粉碎機としては、ハンマーミル、カッターミル、アトマイザー、ロートプレックス等が挙げられる。

【0093】

粗粉碎では、最大径が3mm以下になるまで粉碎することが好ましい。例えば、最大径が3mm以下の粉碎物は、混練物を、粒径が0.05mm以上3mm以下程度になるまで適宜粗粉碎した後、目開きが3mmの篩に通し、篩を通過した粉碎物として得ることができる。

【0094】

微粉碎に用いられる粉碎機としては、流動層式ジェットミル、衝突板式ジェットミル等のジェットミル、機械式ミル等が挙げられる。

【0095】

微粉碎の程度は、目的とするトナー粒子の粒径に応じて、適宜調整することが好ましい。

【0096】

分級に用いられる分級機としては、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、粉碎が不十分で除去された粉碎物は再度粉碎工程に供してもよく、必要に応じて粉碎工程と分級工程を繰り返してもよい。

【0097】

本発明では、得られたトナー粒子を、さらに、外添剤と混合する外添工程を有することが好ましい。

【0098】

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、2種以上が併用されていてもよい。これらの中では、シリカが好ましく、トナーの帯電安定性の観点から、疎水化処理された疎水性シリカであることがより好ましい。

【0099】

シリカ粒子の表面を疎水化するための疎水化処理剤としては、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、ジメチルジクロロシラン(DMDS)、環状シラザン、シリコンオイル、アミノシラン、オクチルトリエトキシシラン(OTES)、メチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

10

【0100】

外添剤の平均粒子径は、トナーの帯電性や流動性の観点から、好ましくは5nm以上、より好ましくは10nm以上、さらに好ましくは15nm以上であり、そして、好ましくは250nm以下、より好ましくは200nm以下、さらに好ましくは90nm以下である。

【0101】

外添剤の含有量は、トナーの帯電性や流動性の観点から、外添剤で処理する前のトナー粒子100質量部に対して、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上、さらに好ましくは0.3質量部以上であり、そして、好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量部以下である。

20

【0102】

本発明の方法により得られるトナーの体積中位粒径(D_{50})は、好ましくは3 μm 以上、より好ましくは4 μm 以上であり、そして、好ましくは15 μm 以下、より好ましくは10 μm 以下である。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、外添剤で処理する前のトナー粒子の体積中位粒径をトナーの体積中位粒径とする。

【0103】

本発明の方法により得られたトナーは、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。

30

【実施例】

【0104】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。樹脂等の物性は、以下の方法により測定することができる。

【0105】

〔樹脂の軟化点〕

フローテスター「CFT-500D」((株)島津製作所製)を用い、1gの試料を昇温速度6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 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。

40

【0106】

〔樹脂の吸熱の最大ピーク温度〕

示差走査熱量計「Q-100」(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン(株)製)を用いて、試料0.01~0.02gをアルミパンに計量し、室温(25 $^{\circ}\text{C}$)から降温速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で0 $^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、0 $^{\circ}\text{C}$ にて1分間維持する。その後、昇温速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定する。観測される吸熱ピークのうち、ピーク面積が最大のピークの温度を吸熱の最大ピーク温度とする。結晶性樹脂においては、吸熱の最大ピーク温度を融点とする。

【0107】

50

〔非晶質樹脂のガラス転移温度〕

示差走査熱量計「Q-100」（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製）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で昇温し、吸熱ピークを測定する。吸熱の最大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。

【0108】

〔樹脂の酸価〕

JIS K 0070:1992の方法に基づき測定する。ただし、測定溶媒のみJIS K 0070の規定のエタノールとエーテルの混合溶媒から、非晶質樹脂は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、結晶性樹脂はクロロホルムとジメチルホルムアミドの混合溶媒（クロロホルム：ジメチルホルムアミド＝7:3（容量比））に、それぞれ変更する。

【0109】

〔樹脂の数平均分子量及び重量平均分子量〕

以下の方法により、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法により数平均分子量及び重量平均分子量を求める。

(1) 試料溶液の調製

濃度が0.5g/100mLになるように、樹脂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2μmのフッ素樹脂フィルター（住友電気工業（株）製、商品名：FP-200）を用いて濾過して不溶成分を除き、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て、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化させる。そこに試料溶液100μLを注入して測定を行った。試料の分子量は、あらかじめ作成した検量線に基づき算出する。このときの検量線には、数種類の分子量が既知の単分散ポリスチレン（東ソー（株）製； 2.63×10^3 、 2.06×10^4 、 1.02×10^5 、ジーエルサイエンス（株）製； 2.10×10^3 、 7.00×10^3 、 5.04×10^4 ）を標準試料として作成したものを用いる。

測定装置：CO-8010（商品名、東ソー（株）製）

分析カラム：GMH_{XL} + G3000H_{XL}（いずれも商品名、東ソー（株）製）

【0110】

〔PETのIV値〕

フェノール／テトラクロロエタン（質量比）が60/40の混合溶媒に、4g/Lの濃度にて溶解し、ウベローデ型粘度計にて測定を行い、下記式に従って算出することで求めることができる。

$$IV = (-1 + \sqrt{1 + 4k\eta}) / (2kC)$$

〔式中、 $k = 0.33$ 、 $C = 0.004 \text{ g/mL}$ であり、 $\eta = (t_1 / t_0) - 1$ （ t_0 ：溶媒のみの落下秒数、 t_1 ：試料溶液の落下秒数）である。〕

【0111】

〔離型剤の融点〕

示差走査熱量計「Q-100」（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン（株）製）を用いて、試料0.02gをアルミパンに計量し、200℃まで昇温した後、200℃から降温速度10℃/minで0℃まで冷却する。次いで、試料を昇温速度10℃/minで昇温し、熱量を測定し、吸熱の最大ピーク温度を融点とする。

【0112】

〔外添剤の平均粒子径〕

平均粒子径は、個数平均粒子径を指し、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、それらの数平均値とする。

【0113】

〔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（登録商標）III」（ベックマン・コールター（株）製）
- ・アパチャー径：50 μm
- ・解析ソフト：「マルチサイザー（登録商標）IIIバージョン3.51」（ベックマン・コールター（株）製）
- ・電解液：「アイソトン（登録商標）II」（ベックマン・コールター（株）製）
- ・分散液：電解液に、ポリオキシエチレンラウリルエーテル「エマルゲン（登録商標）109P」（花王（株）製、HLB（グリフィン）=13.6）を溶解して5質量%に調整したもの
- ・分散条件：前記分散液5 mLに測定試料10 mgを添加し、超音波分散機（機械名：（株）エスエヌディー製US-1、出力：80 W）にて1分間分散させ、その後、電解液25 mL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：前記試料分散液を前記電解液100 mLに加えることにより、3万個の粒子の粒径を20秒で測定できる濃度に調整した後、3万個の粒子を測定し、その粒径分布から体積中位粒径 (D_{50}) を求める。

【0114】

樹脂製造例 1

表1に示すアルコール成分、カルボン酸成分及び重合禁止剤を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、200℃まで8時間かけて昇温を行った。その後、表1に示すエステル化触媒を添加し、8.0 kPaにて表1に示す軟化点に達するまで反応を行い、結晶性ポリエステル樹脂（樹脂C1、C2、C5、C6）を得た。物性を表1に示す。

【0115】

樹脂製造例 2

表1に示すアルコール成分及びカルボン酸成分を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、200℃まで8時間かけて昇温を行った。その後、表1に示すエステル化触媒を添加し、8.0 kPaにて表1に示す軟化点に達するまで反応を行い、結晶性ポリエステル樹脂（樹脂C3、C4）を得た。物性を表1に示す。

【0116】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

	樹脂C1		樹脂C2		樹脂C3		樹脂C4		樹脂C5		樹脂C6	
	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g
アルコール成分		--	--	--	--	--	--	--	--	--	70	1362
	1, 4-ブタンジオール[BD]											
	1, 6-ヘキサンジオール[HD]	--	--	--	--	--	--	--	--	--	30	766
	1, 9-ノナンジオール[ND]	100	2732	--	--	100	2716	--	100	2961	--	--
カルボン酸成分	1, 12-ドデカンジオール[DD]	--	--	100	3017	--	--	100	3001	--	--	--
	コハク酸[SA]	--	--	--	--	90	1802	90	1578	--	--	--
	フマル酸[FA]	90	1783	90	1559	--	--	--	95	2039	90	2258
	スベアリン酸	10	485	10	424	10	482	10	421	--	10	614
エステル化触媒		10g		10g		10g		10g		10g		10g
重合禁止剤		5g		5g		--		--		5g		5g
物 性	tert-ブチルアルコール											
	軟化点 (°C)		69		92		67		78		69	
	吸熱の最大ピーク温度 [融点] (°C)		67		90		66		77		67	
	結晶性指数		1.0		1.0		1.0		1.0		1.0	
	酸価 (mgKOH/g)		6		6		6		6		7	

注) モル比はアルコール成分を100モルとしたときのモル比を示す。

【 0 1 1 7 】
樹脂製造例 3

表 2、3 に示すアルコール成分、カルボン酸成分、エステル化触媒及びエステル化助触媒を、窒素導入管、98℃の熱水を通した分留管を装着した脱水管、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℃で1時間保温した後に180℃から230℃まで10℃/hで昇温し、その後230℃で5時間重縮合させた。さらに230℃で10kPaの減圧下にて表 2、3 に記載の軟化点に達するまで反応を行って、非晶質ポリエステル樹脂（樹脂AH1、AH2、AH6、AL1、AL2、AL5）を得た。物性を表 2、3 に示す。

【 0 1 1 8 】

樹脂製造例 4

表 2、3 に示すアルコール成分、カルボン酸成分、P E T、エステル化触媒及びエステル化助触媒を、窒素導入管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃で1時間保温した後に180℃から230℃まで10℃/hで昇温し、その後230℃で5時間重縮合させた。さらに230℃で10kPaの減圧下にて表 2、3 に記載の軟化点に達するまで反応を行って、非晶質ポリエステル樹脂（樹脂 A H 3、A H 4、A L 3、A L 4）を得た。物性を表 2、3 に示す。

【 0 1 1 9 】

樹脂製造例 5

表 2 に示すアルコール成分、無水トリメリット酸以外のカルボン酸成分、エステル化触媒及びエステル化助触媒を、窒素導入管、98℃の熱水を通した分留管を装着した脱水管、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℃で1時間保温した後に180℃から230℃まで10℃/hで昇温し、その後230℃で5時間重縮合させた。その後、210℃まで降温し表 2 に示す無水トリメリット酸を添加し、210℃で1時間反応させた後、さらに210℃で10kPaの減圧下にて表 2 に記載の軟化点に達するまで反応を行って、非晶質ポリエステル樹脂（樹脂 A H 5）を得た。物性を表に示す。

【 0 1 2 0 】

10

20

30

40

50

表 2

		樹脂AH1		樹脂AH2		樹脂AH3		樹脂AH4		樹脂AH5		樹脂AH6	
		モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g
アルコール成分	BPA-E0 ¹⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	52.4	2327
	1,2-ブ ^o ロハ ^o ンジ ^o オール	89	1436	--	--	59	1070	59	1070	100	1792	36.6	380
	ネオ ^o ンチルカ ^o リコール	--	--	89	1778	--	--	--	--	--	--	--	--
	ク ^o リセリン	11	215	11	194	11	176	11	176	--	--	11	138
PET	Virgin PET ²⁾	--	--	--	--	30	1004	--	--	--	--	--	--
	再生PET ³⁾	--	--	--	--	--	--	30	1004	--	--	--	--
カルボ ^o ン酸成分	テレフタル酸	95	3349	95	3028	65	2750	65	2750	75	2936	95	2155
	無水トリメリット酸	--	--	--	--	--	--	--	--	6	272	--	--
エステル化触媒	2-エチルヘキサン酸錫(II)	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g
	没食子酸	0.5	25	0.5	25	0.5	25	0.5	25	0.5	25	0.5	25
エステル化助触媒		0.05	2.5	0.05	2.5	0.05	2.5	0.05	2.5	0.05	2.5	0.05	2.5
物 性	軟化点(℃)	124	124	126	126	128	128	127	127	124	124	126	126
	吸熱の最大ピーク温度(℃)	68	68	68	68	66	66	65	65	69	69	69	69
	結晶性指数	1.8	1.8	1.9	1.9	1.9	1.9	2.0	2.0	1.8	1.8	1.8	1.8
	ガラス転移温度(℃)	65	65	65	65	63	63	62	62	66	66	66	66
	酸価(mgKOH/g)	15	15	14	14	15	15	16	16	16	16	12	12
	数平均分子量	3,200	3,200	3,300	3,300	3,600	3,600	3,500	3,500	3,100	3,100	3,000	3,000
	重量平均分子量	55,000	55,000	57,000	57,000	62,000	62,000	59,000	59,000	56,000	56,000	52,000	52,000

注1) モル比は、アルコール成分(PETに含まれるエチル^oリコール単位を含む)100%に対するモル比を示す。ただし、PETは、(エチル^oリコール-テラ^oリコール)単位を1%とする。

注2) 質量比は、アルコール成分、PET、及びカルボ^oン酸成分の合計を100質量部とした時の質量比を示す。

1) BPA-E0 : ポ^oリキソエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒト^oロキシフェニル)プロパ^oン

2) Virgin PET: RAMAPET L1(Indorama Ventures 社製、IV 値:0.60)

3) 再生 PET : UK-31(ウツミケイソウケミカルズ(株)製、IV 値:0.67)

【表 3】

表 3		樹脂AL1		樹脂AL2		樹脂AL3		樹脂AL4		樹脂AL5	
		モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g
アルコール成分	BPA-EO ¹⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	50	2322
	1,2-ブタンジオール	100	1686	20	307	70	1022	70	1022	50	543
	ネオペンチルグリコール	—	—	80	1679	—	—	—	—	—	—
	グリセリン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PET	Virgin PET ²⁾	—	—	—	—	30	1107	—	—	—	—
	再生PET ³⁾	—	—	—	—	—	—	30	1107	—	—
カルボン酸成分	テフタル酸	90	3314	90	3014	60	2871	60	2871	90	2135
		質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g
エステル化触媒	2-エチルヘキサン酸錫(II)	0.5	25	0.5	25	0.5	25	0.5	25	0.5	25
エステル化助触媒	没食子酸	0.05	2.5	0.05	2.5	0.05	2.5	0.05	2.5	0.05	2.5
物 性	軟化点(℃)	107	107	107	107	107	107	108	108	105	105
	吸熱の最大ピーク温度(℃)	67	67	67	67	65	65	66	66	64	64
	結晶性指数	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	ガラス転移温度(℃)	63	63	64	64	62	62	62	62	61	61
	酸価(mgKOH/g)	16	16	16	16	14	14	14	14	11	11
	数平均分子量	2,500	2,500	2,500	2,500	2,400	2,400	2,400	2,400	2,500	2,500
	重量平均分子量	5,100	5,100	5,000	5,000	4,800	4,800	4,900	4,900	5,000	5,000
		質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g

注1) モル比は、アルコール成分(PETに含まれるエチングリコール単位を含む)100モルに対するモル比を示す。ただし、PETは、(エチングリコールテフタル酸)単位を1モルとする。

注2) 質量比は、アルコール成分、PET、及びカルボン酸成分の合計を100質量部とした時の質量比を示す。

1) BPA-EO : ポリエチレングリコール(2,2')-2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

2) Virgin PET: RAMAPET L1(Indorama Ventures 社製、IV 値:0.60)

3) 再生PET : UK-31(ウツリイケムシステムズ(株)製、IV 値:0.67)

【0122】

実施例 1 ～ 13 及び比較例 2、3

表 4 に示す結着樹脂100質量部、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))5質量部、離型剤「カルナウバワックスC1」(加藤洋行社製、融点:83℃)3質量部、離型剤「HNP-9」(日本精蠟社製、パラフィンワックス、融点:75℃)3質量部、及び荷電制御剤「ボントロンE-304」(オリエント化学工業社製)0.5質量部をヘンシェルミキサーにて混合した。

【0123】

得られた原料混合物をテーブルフィーダーにて、連続式オープンロール型二軸混練機「

10

20

30

40

50

ニーデックス」(三井鉱山社製)に供給して混練を行い、混練物を得た。この際に使用した連続式オープンロール型二軸混練機は、ロール外径が0.14m、有効ロール長が0.8mのものであり、運転条件は、高回転ロール(前ロール)の回転数が75r/min(周速度33m/min)、低回転ロール(後ロール)の回転数が50r/min(周速度22m/min)、ロール間隙が0.1mmであった。ロール内の加熱及び冷却媒体温度は、高回転ロールの原料投入側を表4に示す温度に設定し、混練物排出側の温度を80℃に設定し、低回転ロールの原料投入側の温度を65℃及び混練物排出側の温度を30℃に設定した。また、原料混合物の供給速度は10kg/h、平均滞留時間は約5分間であった。

【0124】

得られた混練物を25℃まで冷却し、粉碎機「ロートプレックス」(東亜機械社製)により粗粉碎し、目開きが2mmのふるいを用いて粒径が2mm以下の粗粉碎物を得た。得られた粗粉碎物をI-2型粉碎機(日本ニューマチック社製)により微粉碎し、分級して、体積中位粒径(D_{50})が6.5 μ mのトナー粒子を得た。

【0125】

ここで、I-2型粉碎機により微粉碎した際の粉碎圧(MPa)を測定し、混練物の粉碎性を評価した。結果を表4に示す。粉碎圧が低い方が、粉碎性が良好であることを示す。

【0126】

得られたトナー粒子100質量部と、外添剤として、疎水性シリカ「R972」(日本アエロジル社製、疎水化処理剤：DMDS、平均粒子径：16nm)1.0質量部、及び疎水性シリカ「RY-50」(日本アエロジル社製、疎水化処理剤：シリコンオイル、平均粒子径：40nm)1.0質量部を、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)にて回転数3000r/min(周速度32m/sec)で3分間混合して、トナーを得た。

【0127】

比較例1

連続式オープンロール型二軸混練機の代わりに、二軸押出機「PCM-30」(池貝鉄工社製)を使用して熔融混練を行った以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。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/hであった。

【0128】

試験例〔トナーの帯電安定性〕

温度25℃、相対湿度50%の高温高湿条件下にて、トナー0.6gとシリコンフェライトキャリア(関東電化工業(株)製、平均粒子径90 μ m)19.4gとを50mL容のポリエチレン製の容器に入れ、ボールミルを用いて250r/minで混合し、以下の方法により、トナーの帯電量をQ/Mメーター(EPPING社製)を用いて測定した。

所定の混合時間後、Q/Mメーター付属のセルに規定量のトナーとキャリアの混合物を投入し、目開き32 μ mのふるい(ステンレス製、綾織、線径：0.0035mm)を通してトナーのみを90秒間吸引した。そのとき発生するキャリア上の電圧変化をモニターし、〔90秒後の総電気量(μ C)/吸引されたトナー量(g)〕の値を帯電量(μ C/g)とした。混合時間60秒後における帯電量と混合時間600秒後における帯電量の比率(混合時間60秒後における帯電量/混合時間600秒後の帯電量)を算出し、帯電安定性を評価した。結果を表4に示す。数値が大きいほど、帯電安定性に優れることを示す。

【0129】

10

20

30

40

50

【表 4】

表 4	結着樹脂										高回転ロールの 原料投入側 温度(℃)	粉碎性 (MPa)	帯電 安定性
	非晶質ポリエステル樹脂					結晶性ポリエステル樹脂		AH/AL/C (質量比)					
	樹脂 AH	C2-C6 ジオール 含有量H (質量%)	樹脂 AL	C2-C6 ジオール 含有量L (質量%)	C2-C6 ジオール 含有量A* (質量%)	樹脂 C	アルコール 成分		ジカルボン 酸				
実施例1	AH1	89	AL1	100	94.5	C1	ND	FA	45/45/10	オートロール	140	0.48	0.88
実施例2	AH1	89	AL1	100	94.5	C1	ND	FA	45/45/10	オートロール	125	0.43	0.85
実施例3	AH1	89	AL1	100	94.5	C1	ND	FA	45/45/10	オートロール	100	0.42	0.83
実施例4	AH1	89	AL1	100	94.8	C1	ND	FA	45/50/5	オートロール	125	0.47	0.81
実施例5	AH1	89	AL1	100	93.8	C1	ND	FA	45/35/20	オートロール	125	0.42	0.75
実施例6	AH1	89	AL1	100	94.5	C2	DD	FA	45/45/10	オートロール	125	0.46	0.88
実施例7	AH1	89	AL1	100	94.5	C3	ND	SA	45/45/10	オートロール	125	0.51	0.84
実施例8	AH1	89	AL1	100	94.5	C4	DD	SA	45/45/10	オートロール	125	0.52	0.86
実施例9	AH1	89	AL1	100	94.5	C5	ND	FA	45/45/10	オートロール	125	0.48	0.78
実施例10	AH2	89	AL2	100	94.5	C1	ND	FA	45/45/10	オートロール	125	0.44	0.86
実施例11	AH3	89	AL3	100	94.5	C1	ND	FA	45/45/10	オートロール	125	0.43	0.82
実施例12	AH4	89	AL4	100	94.5	C1	ND	FA	45/45/10	オートロール	125	0.44	0.82
実施例13	AH5	100	AL1	100	100	C1	ND	FA	45/45/10	オートロール	125	0.44	0.87
比較例1	AH1	89	AL1	100	94.5	C1	ND	FA	45/45/10	二軸押出機	—	0.56	0.68
比較例2	AH1	89	AL1	100	94.5	C6	BD・HD	FA	45/45/10	オートロール	125	0.55	0.65
比較例3	AH6	36.6	AL5	50	43.3	C1	ND	FA	45/45/10	オートロール	125	0.58	0.79

* 含有量Aは、含有量Hと含有量Lの加重平均値である。

* 含有量Aは、含有量Hと含有量Lの加重平均値である。

【0130】

以上の結果より、熔融混練に二軸押出機を使用した比較例1、炭素数が8以上14以下の脂肪族ジオールを用いていない結晶性ポリエステル樹脂を含む比較例2、及び脂肪族ジオールの使用量が少ない非晶質ポリエステル樹脂を含む比較例3と対比して、実施例1～13のトナーは、混練物の粉碎性に優れ、帯電安定性も良好であることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0131】

本発明の方法により得られる静電荷像現像用トナーは、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。

フロントページの続き

F ターム (参考) EA39B EA42B