

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6777283号
(P6777283)

(45) 発行日 令和2年10月28日 (2020.10.28)

(24) 登録日 令和2年10月12日 (2020.10.12)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 9/087 (2006.01)

G03G 9/087 3 3 1

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/087 3 2 5

G03G 9/08 3 8 1

請求項の数 7 (全 24 頁)

(21) 出願番号

特願2016-195167 (P2016-195167)

(22) 出願日

平成28年9月30日 (2016.9.30)

(65) 公開番号

特開2018-59963 (P2018-59963A)

(43) 公開日

平成30年4月12日 (2018.4.12)

審査請求日

令和1年6月12日 (2019.6.12)

(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 100078732

弁理士 大谷 保

(74) 代理人 100089185

弁理士 片岡 誠

(74) 代理人 100118131

弁理士 佐々木 渉

(74) 代理人 100149250

弁理士 山下 耕一郎

(72) 発明者 伊知地 浩太

和歌山県和歌山市湊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】電子写真用トナー用結着樹脂組成物の製造方法

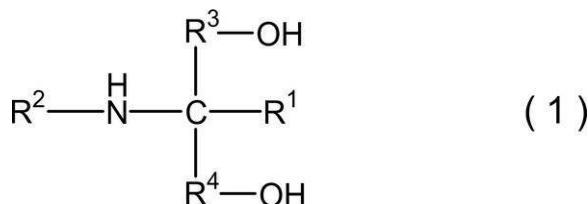
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合によりポリエステル部位を得る工程を含み

前記重縮合で前記アルコール成分の反応率が70%以上の時点から、全モノマー成分の合計100質量部に対して、0.001質量部以上5質量部以下の下記式(1)で表されるポリヒドロキシアミン化合物を添加する、電子写真用トナー用結着樹脂組成物の製造方法。

【化1】



10

[式中、R¹は、炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、R²は、水素原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、R³及びR⁴は、炭素数1以上5以下のアルカンジイル基を示す。R³及びR⁴は、同一でも異なつてもよい。]

【請求項2】

20

前記ポリヒドロキシアミン化合物が、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、及び2-アミノ-2-ヒドロキシエチル-1, 3-プロパンジオールから選ばれる1種以上である、請求項1に記載の電子写真用トナー用結着樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】

前記ポリヒドロキシアミン化合物が、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオールである、請求項1又は2に記載の電子写真用トナー用結着樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】

前記ポリヒドロキシアミン化合物を添加する温度が130以上、前記ポリヒドロキシアミン化合物の沸点よりも20低い温度以下である、請求項1～3のいずれかに記載の電子写真用トナー用結着樹脂組成物の製造方法。

10

【請求項5】

前記ポリヒドロキシアミン化合物を全量添加後、130以上、前記ポリヒドロキシアミン化合物の沸点よりも20低い温度以下で0.5時間以上3.0時間以下の時間、温度保持する、請求項1～4のいずれかに記載の電子写真用トナー用結着樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】

前記アルコール成分の反応率が、85%以上である、請求項1～5のいずれかに記載の電子写真用トナー用結着樹脂組成物の製造方法。

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載の電子写真用トナー用結着樹脂組成物の製造方法により得られる結着樹脂組成物を使用する、電子写真用トナーの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真用トナー、当該電子写真用トナーが得られる結着樹脂組成物、及び電子写真用トナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プリンターやコピー機の高速化及び省エネルギー化に伴い、これらの要望に応えられるトナーがますます必要となってきている。

特許文献1では、電子写真用トナーのバインダー成分の製造方法に関して記載されている。当該文献では、より低い温度で定着すること、より高温においてもオフセットしないこと、湿度等の環境条件が大きく変動しても安定した画像を形成できること、帯電の立ち上がりに優れること等の要求を満たすことが課題とされている。特許文献1では、ポリエステル樹脂(A)と、カルボジイミド基含有化合物(B)とを反応させることを特徴とするカルボジイミド変性ポリエステル樹脂の製造方法が記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2000-336163号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

プリンターやコピー機の省エネルギー化に伴い、低温であってもトナーが印刷媒体に定着できる低温定着性が求められる。しかしながら、特許文献1に記載された電子写真用トナーでは、低温定着性に優れた電子写真用トナーを得ようとすると、現像ローラにおいてフィルミングが発生するという現像性の観点から、さらなる改善が望まれている。

本発明においては、優れた低温定着性及び優れた現像性を有する電子写真用トナー、当該電子写真用トナーが得られる結着樹脂組成物、及び電子写真用トナーの製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

40

50

【0005】

特定のポリヒドロキシアミン化合物を、アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合時に、所定の反応率となる時点から、所定の量を添加することで、電子写真用トナーの低温定着性及び現像性が高まることを見出した。

【0006】

本発明は、下記〔1〕～〔3〕に関する。

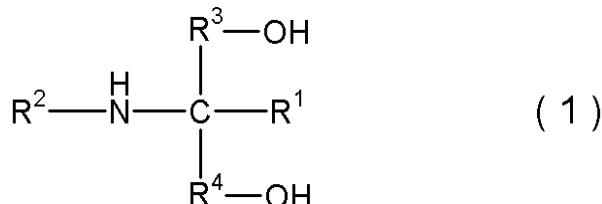
〔1〕ポリエステル部位を少なくとも有する樹脂を含む組成物を含有し、

前記組成物は、アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合によりポリエステル部位を得る工程を含む方法により得られ、

前記重縮合で前記アルコール成分の反応率が70%以上の時点から、全モノマー成分の合計100質量部に対して、0.001質量部以上5質量部以下の下記式(1)で表されるポリヒドロキシアミン化合物を添加する、電子写真用トナー。

10

【化1】



20

(式中、R¹は、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、R²は、水素原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、R³及びR⁴は、炭素数1以上5以下のアルカンジイル基を示す。R³及びR⁴は、同一でも異なっていてもよい。)

〔2〕ポリエステル部位を少なくとも有する樹脂を含む組成物を含有し、

前記組成物は、アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合によりポリエステル部位を得る工程を含む方法により得られ、

前記重縮合で前記アルコール成分の反応率が70%以上の時点から、全モノマー成分の合計100質量部に対して、0.001質量部以上5質量部以下の式(1)で表されるポリヒドロキシアミン化合物を添加する、電子写真トナー用接着樹脂組成物。

30

〔3〕アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合によりポリエステル部位を得る工程を含み、

前記重縮合で前記アルコール成分の反応率が70%以上の時点から、全モノマー成分の合計100質量部に対して、0.001質量部以上5質量部以下の式(1)で表されるポリヒドロキシアミン化合物を添加する、電子写真用トナーの製造方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、優れた低温定着性及び優れた現像性を有する電子写真用トナー、当該電子写真用トナーが得られる接着樹脂組成物、及び電子写真用トナーの製造方法を提供することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0008】

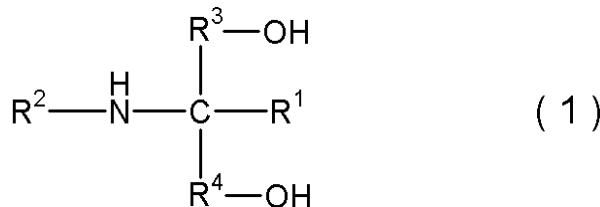
[電子写真用トナー]

本発明の電子写真用トナー(以下、単に「トナー」ともいう)は、ポリエステル部位を少なくとも有する樹脂(以下、「樹脂A」ともいう)を含む組成物(以下、「組成物A」ともいう)を含有する。

前記組成物は、アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合によりポリエステル部位を得る工程を含む方法により得られ、前記重縮合で前記アルコール成分の反応率が70%以上の時点から、全モノマー成分の合計100質量部に対して、0.001質量部以上5質量部以下の下記式(1)で表されるポリヒドロキシアミン化合物を添加する。

50

【化2】



[式中、R¹は、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、R²は、水素原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、R³及びR⁴は、炭素数1以上5以下のアルカンジイル基を示す。R³及びR⁴は、同一でも異なっていてもよい。]

10

【0009】

本発明によれば、優れた低温定着性及び優れた現像性を有するトナーが得られる。

その理由は定かではないが、以下のように考えられる。

本発明のトナーは、樹脂の重縮合でアルコール成分の反応率が70%以上の時点から、所定構造を有するポリヒドロキシアミン化合物を所定量添加して得られる。当該ポリヒドロキシアミン化合物は極性が高く、ポリエステル樹脂中の特に低分子量成分と優先的に水素結合し、低分子量成分の運動性が低下し、結果、ポリエステル樹脂の低分子量成分が起因で発生していた定着ローラでのフィルミングが改善し、現像性が向上したものと考えられる。ポリエステルの重縮合が進行し、アルコール成分の反応率が70%以上の時点から、ポリヒドロキシアミン化合物を添加することで、ポリヒドロキシアミン化合物が高分散で適度に残存するため、反応終了後に残存する低分子量成分を水素結合により補足しやすくなり、上記効果が顕著に得られると考えられる。

20

【0010】

[結着樹脂]

<樹脂Aを含む組成物A>

本発明のトナーは、結着樹脂として、ポリエステル部位を少なくとも有する樹脂Aを含む組成物Aを含有する。

組成物Aは、優れた低温定着性及び優れた現像性を有するトナーを得る観点から、アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合によりポリエステル部位を得る工程を含む方法により得られ、前記重縮合でアルコール成分の反応率が70%以上の時点から、全モノマー成分の合計100質量部に対して、0.001質量部以上5質量部以下の式(1)で表されるポリヒドロキシアミン化合物を添加する。すなわち、ポリヒドロキシアミン化合物は、上記反応率が70%以上のある時点から添加を開始する。

30

【0011】

「アルコール成分の反応率」とは、アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合により消費されたアルコール成分の転化率を意味する。「アルコール成分の反応率」は、下記の計算式(A)により求められる。

[アルコール成分の反応率(%)] = [重縮合系から取り除かれた水の量] / [原料のアルコール成分の使用量から算出される理論脱水量] × 100 (A)

40

【0012】

ポリヒドロキシアミン化合物が添加される時点は、アルコール成分の反応率が、優れた低温定着性及び優れた現像性を有するトナーを得る観点から、好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上、更に好ましくは85%以上、更に好ましくは90%以上であり、そして、100%以下であり、好ましくは95%以下である。

【0013】

ポリヒドロキシアミン化合物の添加量は、優れた低温定着性及び優れた現像性を有するトナーを得る観点から、全モノマー成分の合計100質量部に対して、0.001質量部以上5質量部以下であり、トナーの現像性を向上させる観点から、好ましくは0.01質量部以上、よ

50

り好ましくは0.03質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.3質量部以上であり、そして、トナーの現像性を向上させる観点から、好ましくは4質量部以下、より好ましくは3質量部以下、更に好ましくは1質量部以下である。

【0014】

ポリヒドロキシアミン化合物は、溶液として添加してもよい。その場合、使用される溶媒としては、水、アルコール、メチルエチルケトン等の公知の溶媒を用いることができる。

ポリヒドロキシアミン化合物の添加速度は、全モノマー成分の合計100質量部に対して、好ましくは0.05質量部/min以上、より好ましくは0.1質量部/min以上、更に好ましくは0.2質量部/min以上であり、そして、好ましくは1.0質量部/min以下、より好ましくは0.5質量部/min以下、更に好ましくは好ましくは0.3質量部/min以下である。

【0015】

ポリヒドロキシアミン化合物を添加する温度は、トナーの低温定着性及び現像性を向上させる観点から、好ましくは130 以上、より好ましくは150 以上、更に好ましくは180

以上であり、そして、ポリヒドロキシアミン化合物の沸点よりも、好ましくは20 低い温度以下、より好ましくは30 低い温度以下、更に好ましくは35 低い温度以下である。

なお、添加する温度とは、重縮合反応系中の温度を意味する。上記ポリヒドロキシアミン化合物の沸点とは、添加するポリヒドロキシアミン化合物の常圧(0.1MPa)における沸点を意味する。

【0016】

ポリヒドロキシアミン化合物を全量添加後、130 以上、前記ポリヒドロキシアミン化合物の沸点よりも20 低い温度以下で温度保持することが好ましい。

保持温度は、トナーの低温定着性及び現像性を向上させる観点から、好ましくは150 以上、好ましくは180 以上であり、そして、ポリヒドロキシアミン化合物の沸点よりも、好ましくは20 低い温度以下、より好ましくは30 低い温度以下、更に好ましくは35 低い温度以下である。

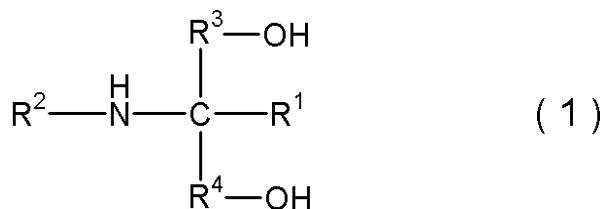
保持時間は、トナーの低温定着性及び現像性を向上させる観点から、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは0.75時間以上、更に好ましくは1時間以上であり、そして、好ましくは3時間以下、より好ましくは2.5時間以下、更に好ましくは2時間以下である。

【0017】

〔ポリヒドロキシアミン化合物〕

ポリヒドロキシアミン化合物は、優れた低温定着性及び優れた現像性を有するトナーを得る観点から、下記式(1)で表される化合物である。

【化3】



〔式中、R¹は、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、R²は、水素原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、R³及びR⁴は、炭素数1以上5以下のアルカンジイル基を示す。R³及びR⁴は、同一でも異なっていてもよい。〕

【0018】

R¹のアルキル基の炭素数は、トナーの低温定着性及び現像性を向上させる観点から、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、更に好ましくは2以下、更に好ましくは1である。

R¹のアルキル基は、直鎖又は分岐鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エ

10

20

30

40

50

チル基、n-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基が挙げられ、好みしくはメチル基及びエチル基から選ばれる少なくとも1種であり、より好みしくはメチル基である。

【0019】

R¹のヒドロキシアルキル基の炭素数は、トナーの低温定着性及び現像性を向上させる観点から、好みしくは4以下、より好みしくは3以下、更に好みしくは2以下、更に好みしくは1である。

R¹のヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等が挙げられ、好みしくはヒドロキシメチル基及び2-ヒドロキシエチル基から選ばれる少なくとも1種であり、より好みしくはヒドロキシメチル基である。

【0020】

これらの中でもR¹は、好みしくは、炭素数1以上3以下のアルキル基、又は炭素数1以上3以下のヒドロキシアルキル基であり、より好みしくは、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基及びヒドロキシエチル基から選ばれる少なくとも1種、更に好みしくはヒドロキシメチル基である。

【0021】

R²のアルキル基の炭素数は、好みしくは3以下、より好みしくは2以下であり、そして好みしくは1以上である。

R²のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

R²のヒドロキシアルキル基の炭素数は、好みしくは3以下、より好みしくは2以下であり、そして、好みしくは1以上である。R²のヒドロキシアルキル基の例としては、上述のR¹と同様のものが挙げられる。

これらの中でもR²は、好みしくは、水素原子、炭素数1以上3以下のアルキル基、又は炭素数1以上3以下のヒドロキシアルキル基であり、より好みしくは水素原子である。

【0022】

R³及びR⁴のアルカンジイル基の炭素数は、好みしくは4以下、より好みしくは3以下、より好みしくは2以下、より好みしくは1である。

R³及びR⁴のアルカンジイル基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロパン-1, 2-ジイル基、テトラメチレン基等が挙げられ、好みしくはメチレン基である。

【0023】

ポリヒドロキシアミン化合物の具体例としては、例えば、2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシエチル-1, 3-プロパンジオール、4-アミノ-4-ヒドロキシプロピル-1, 7-ヘプタンジオール、2-(N-エチル)アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-(N-エチル)アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2-(N-デシル)アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-(N-デシル)アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール等が挙げられる。

これらの中では、トナーの低温定着性及び現像性を向上させる観点から、好みしくは、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシエチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、及び2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオールから選ばれる少なくとも1種、より好みしくは2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシエチル-1, 3-プロパンジオール、及び2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオールから選ばれる少なくとも1種、より好みしくは、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオールである。

10

20

30

40

50

上記のポリヒドロキシアミン化合物は、1種又は2種以上を用いることができる。なお、ポリヒドロキシアミン化合物は、常法により製造することができる。

【0024】

樹脂Aは、例えば、ポリエステル、並びに、ポリエステルセグメントを有する複合樹脂から選ばれる少なくとも1種であり、ポリエステル、並びに、ポリエステルセグメント及びスチレン系樹脂セグメントを有する複合樹脂から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0025】

〔ポリエステル〕

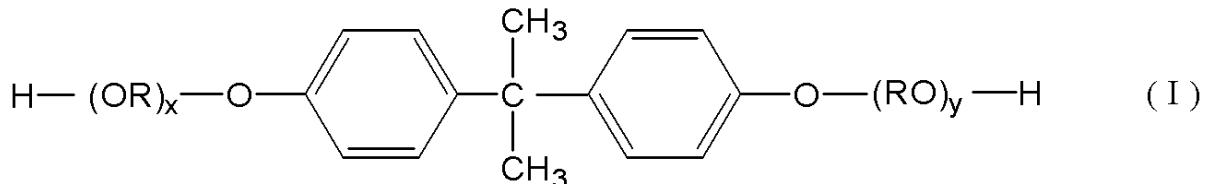
ポリエステルは、アルコール成分と、カルボン酸成分との重縮合により得られる。

(アルコール成分)

アルコール成分としては、芳香族ポリオール化合物であっても、脂肪族ポリオール化合物であってもよい。

芳香族ポリオール化合物としては、トナーの低温定着性及び現像性を向上させる観点から、好ましくはビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物であり、より好ましくは式(I)：

【化4】



10

20

〔式中、 RO 及び OR はオキシアルキレン基であり、 R はエチレン基及びプロピレン基から選ばれる少なくとも1種であり、 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 の和の値は、1以上であり、好ましくは1.5以上であり、そして、16以下であり、好ましくは8以下、より好ましくは4以下である。〕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である。

【0026】

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としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのプロピレンオキサイド付加物、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いることが好ましい。

【0027】

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、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上、更に好ましくは100モル%である。

【0028】

脂肪族ポリオール化合物としては、炭素数2以上20以下の脂肪族ジオール、グリセリン等の3価以上の脂肪族アルコール等が挙げられ、これらの中でも、脂肪族ジオールが好ましい。

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、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-ブテンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール等が挙げられる。

【0029】

アルコール成分として脂肪族ジオールを含有する場合、脂肪族ジオールの含有量は、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90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上、更に好ましくは100モル%である。

【0030】

(カルボン酸成分)

30

40

50

一方、カルボン酸成分において、2価のカルボン酸としては、保存性の観点から、芳香族ジカルボン酸が好ましい。また、トナーの低温定着性を向上させる観点からは、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

【0031】

芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸；それらの酸の無水物又はそれらの酸のアルキル（炭素数1～3）エステル等が挙げられ、これらの中では、テレフタル酸又はイソフタル酸が好ましく、テレフタル酸がより好ましい。これらは1種又は2種以上を用いることができる。なお、本発明において、カルボン酸成分には、遊離酸だけでなく、反応中に分解して酸を生成する無水物、及びアルキル基の炭素数が1～3のアルキルエステルも含まれる。

10

【0032】

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10モル%以上、より好ましくは30モル%以上、更に好ましくは50モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、好ましくは95モル%以下である。

【0033】

脂肪族ジカルボン酸としては、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、ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸等の炭素数1～20のアルキル基又は炭素数2～20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；それらの酸の無水物又はそれらの酸のアルキル（炭素数1～3）エステル等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、アジピン酸が好ましい。

20

【0034】

脂肪族ジカルボン酸の含有量は、トナーの低温定着性を向上させる観点から、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8モル%以上であり、そして、トナーの現像性を向上させる観点から、好ましくは90モル%以下、より好ましくは50モル%以下、更に好ましくは30モル%以下、更に好ましくは15モル%以下である。

【0035】

また、カルボン酸成分は、生産性の観点から、3価以上のカルボン酸を含有していることが好ましい。

【0036】

30

3価以上のカルボン酸としては、3価のカルボン酸が好ましく、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸又はこれらの酸無水物、低級アルキル（炭素数1～3）エステル等が挙げられ、これらの中では、トリメリット酸又はその酸無水物が好ましい。

【0037】

3価以上のカルボン酸の含有量、好ましくはトリメリット酸の含有量は、生産性の観点から、カルボン酸成分中、好ましくは3モル%以上、より好ましくは5モル%以上、更に好ましくは8モル%以上であり、そして、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは50モル%以下、より好ましくは40モル%以下、より好ましくは30モル%以下、更に好ましくは20モル%以下である。

40

【0038】

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、分子量調整の観点から、適宜含有されていてもよい。

【0039】

カルボン酸成分とアルコール成分との当量比（COOH基/OH基）は、末端基を調整する観点から、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.8以上であり、そして、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.2以下、より好ましくは1以下である。

【0040】

アルコール成分とカルボン酸成分の重縮合において、ポリヒドロキシアミン化合物が添加される。添加の条件は上述のとおりである。

50

アルコール成分とカルボン酸成分の重縮合は、例えば、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、上述のとおり、130 以上ポリヒドロキシアミン化合物の沸点よりも20 低い温度の温度で行うことができる。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、チタンジイソブ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。エステル化触媒とともに用い得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、ポリヒドロキシアミン化合物と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質量部以下、より好ましくは0.6質量部以下である。エステル化助触媒の使用量は、ポリヒドロキシアミン化合物とアルコール成分とカルボン酸成分の総量10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。

【0041】

〔複合樹脂〕

複合樹脂は、好ましくはポリエステルセグメント及びスチレン系樹脂セグメントを有する。

ポリエステルセグメントは、ポリエステルよりなり、当該ポリエステルとしては上述のポリエステルと同様のものが好ましい例として挙げられる。

【0042】

〔スチレン系樹脂セグメント〕

スチレン系樹脂セグメントは、スチレン系樹脂よりなり、当該スチレン系樹脂としては、スチレン化合物を含む原料モノマーの付加重合により得られるものが好ましい。

スチレン化合物としては、少なくとも、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単に「スチレン化合物」という）が用いられる。

【0043】

スチレン化合物の含有量は、スチレン系樹脂の原料モノマー中、耐久性の観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは65質量%以上であり、そして、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは80質量%以下である。

【0044】

スチレン化合物以外に用いられるスチレン系樹脂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、プロピオニ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。

【0045】

スチレン化合物以外に用いられるスチレン系樹脂の原料モノマーは2種以上を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、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる少なくとも1種を意味する。

【0046】

スチレン化合物以外に用いられるスチレン系樹脂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、上記の観点から好ましくは1以上、より好ましくは2以上、より好ましくは3以上、より好ましくは5以上、より好ましくは7以上であり、そして、好ましくは22以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは12以下、更に好ましくは8以下である。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。

10

20

30

40

50

【0047】

(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、これらの接頭辞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、これらの接頭辞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。

10

【0048】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量は、スチレン系樹脂セグメントの原料モノマー中、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下である。

【0049】

なお、スチレン化合物と(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。

【0050】

20

スチレン系樹脂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、好ましくは110 以上、より好ましくは120 以上、より好ましくは130 以上であり、そして、好ましくは250 以下、より好ましくは200 以下、より好ましくは170 以下である。

【0051】

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、スチレン系樹脂の原料モノマー100質量部に対して、10質量部以上50質量部以下程度が好ましい。

【0052】

30

(両反応性モノマー)

複合樹脂は、トナーの低温定着性及び現像性を向上させる観点から、ポリエステルセグメントの原料モノマーとスチレン系樹脂セグメントの原料モノマーに加えて、更にポリエステルセグメントの原料モノマー及びスチレン系樹脂セグメント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複合樹脂であることが好ましい。したがって、ポリエステルセグメントの原料モノマー及びスチレン系樹脂セグメントの原料モノマーを重合させて複合樹脂を得る際に、重縮合反応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、両反応性モノマー由來の構成単位を介してポリエステルセグメントとスチレン系樹脂セグメントとが結合した複合樹脂となり、ポリエステルセグメントとスチレン系樹脂セグメントとがより微細に、かつ均一に分散したものとなる。

40

【0053】

即ち、複合樹脂は、トナーの低温定着性及び現像性を向上させる観点から、(i)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含有するアルコール成分と、芳香族ジカルボン酸を含有するカルボン酸成分とを含む、ポリエステルセグメントの原料モノマー、(ii)スチレン系樹脂セグメントの原料モノマー、及び(iii)ポリエステルセグメントの原料モノマー及びスチレン系樹脂セグメント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】

50

両反応性モノマーとしては、分子内に、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、第1級アミノ基及び第2級アミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基、好ましくは水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1種の官能基、より好ましくはカルボキシ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選ばれる少なくとも1種であることが好ましいが、重縮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く、アクリル酸又はメタクリル酸が更に好ましい。但し、重合禁止剤と共に用いた場合は、フマル酸等のエチレン性不飽和結合を有する多価カルボン酸は、ポリエステルセグメントの原料モノマーとして機能する。この場合、フマル酸等は両反応性モノマーではなく、ポリエステルセグメントの原料モノマーである。
10

【0055】

両反応性モノマーの使用量は、トナーの低温定着性を向上させる観点から、ポリエステルセグメントのアルコール成分の合計100モルに対して、好ましくは1モル以上、より好ましくは2モル以上、更に好ましくは3モル以上であり、そして、トナーの現像性を向上させる観点から、好ましくは20モル以下、より好ましくは10モル以下、更に好ましくは7モル以下である。

【0056】

複合樹脂におけるポリエステルセグメントとスチレン系樹脂セグメントとの質量比（ポリエステルセグメント／スチレン系樹脂セグメント）は、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは60/40以上、より好ましくは70/30以上、更に好ましくは75/25以上であり、そして、トナーの現像性を向上させる観点から、好ましくは95/5以下、より好ましくは90/10以下、更に好ましくは85/15以下である。なお、上記の計算において、ポリエステルセグメントの質量は、用いられる重縮合系樹脂の原料モノマーの質量から、重縮合反応により脱水される反応水の量（計算値）を除いた量であり、両反応性モノマーの量は、ポリエステルセグメントの原料モノマー量に含める。また、スチレン系樹脂セグメントの量は、スチレン系樹脂セグメントの原料モノマー量であるが、重合開始剤の量はスチレン系樹脂セグメントの原料モノマー量に含める。
20

樹脂Aが、複合樹脂である場合も、トナーの低温定着性及び現像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の重縮合において、上述の条件に示されるとおり、ポリヒドロキシアミン化合物が添加される。
30

【0057】

樹脂Aの軟化点は、トナーの低温定着性及び現像性を向上させる観点から、好ましくは90以上、より好ましくは95以上、更に好ましくは100以上であり、そして、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは150以下、より好ましくは145以下、更に好ましくは140以下である。

【0058】

樹脂Aのガラス転移温度は、トナーの低温定着性及び現像性を向上させる観点から、好ましくは45以上、より好ましくは50以上、更に好ましくは55以上であり、そして、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、より好ましくは70以下、更に好ましくは65以下である。
40

【0059】

樹脂Aの酸価は、トナーの低温定着性及び現像性を向上させる観点から、好ましくは40mgKOH/g以下、より好ましくは30mgKOH/g以下、更に好ましくは20mgKOH/g以下であり、そして、好ましくは1mgKOH/g以上、より好ましくは5mgKOH/g以上、より好ましくは10mgKOH/g以上である。

【0060】

樹脂Aの水酸基価は、トナーの低温定着性及び現像性を向上させる観点から、好ましくは50mgKOH/g以下、より好ましくは40mgKOH/g以下、更に好ましくは25mgKOH/g以下であり
50

、そして、好ましくは1mgKOH/g以上、より好ましくは8mgKOH/g以上、より好ましくは15mgKOH/g以上である。

【0061】

樹脂Aの数平均分子量は、トナーの低温定着性及び現像性を向上させる観点から、好ましくは1,000以上、より好ましくは1,500以上、更に好ましくは2,000以上であり、そして、好ましくは7,000以下、より好ましくは6,000以下、更に好ましくは5,000以下である。

軟化点、ガラス転移温度、酸価、水酸基価、数平均分子量の測定方法は、実施例に記載の方法による。2種以上の樹脂を含有する場合は、軟化点、ガラス転移温度、酸価、水酸基価、数平均分子量は、それぞれの加重平均値が上記範囲にあることが好ましい。

【0062】

トナー中に含まれる結着樹脂は、その他のポリエステルを含むことが好ましい。

その他のポリエステルとしては、上述のポリエステルで例示したアルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合させて得られるポリエステルが挙げられる。

【0063】

結着樹脂中の樹脂Aの合計含有量は、好ましくは3質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは70質量%以下である。

【0064】

トナーの結着樹脂は、軟化点や結晶性の相違する複数種の樹脂が配合されていてよい。

具体的には、下記の樹脂H及び樹脂Lを含有していてもよいし、下記の樹脂H、樹脂L及び樹脂Cを含有していてもよい。

【0065】

<樹脂H, L>

上述の樹脂の中でも、トナーは、耐高温オフセット性及び低温定着性の向上の観点から、軟化点が20 以上異なる2種の樹脂を含む結着樹脂を含有することが好ましい。

【0066】

軟化点の高い方の樹脂Hの軟化点は、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは170 以下、より好ましくは160 以下であり、そして、耐高温オフセット性の観点から、好ましくは110 以上、より好ましくは120 以上、より好ましくは130 以上である。

【0067】

軟化点の低い方の樹脂Lの軟化点は、耐久性の観点から、好ましくは80 以上、より好ましくは95 以上であり、そして、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは125 以下、より好ましくは115 以下である。

【0068】

樹脂Hと樹脂Lの軟化点の差は、耐高温オフセット性と低温定着性を向上させる観点から、好ましくは10 以上、より好ましくは20 以上、より好ましくは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、より好ましくは40 以下である。

【0069】

樹脂Hと樹脂Lの質量比（樹脂H/樹脂L）は、耐久性及び生産性の観点から、好ましくは20/80以上、より好ましくは40/60以上、より好ましくは50/50以上、より好ましくは60/40以上であり、そして、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは90/10以下、より好ましくは80/20以下、更に好ましくは75/25以下である。

【0070】

樹脂H及び樹脂Lは、好ましくは非晶質樹脂である。

本発明において、「非晶質樹脂」とは、示差走査熱量計（DSC）による吸熱の最高ピーク温度（ ）に対する軟化点（ ）の比、すなわち [（軟化点） / (吸熱の最高ピーク温度)] で定義される結晶性指数の値が1.4以上、又は0.6未満の樹脂をいう。なお、吸熱の最高ピーク温度とは、実施例に記載する測定方法の条件下で観測される吸熱ピークのうち

10

20

30

40

50

、最も高温側にあるピークの温度を指す。

樹脂H及び樹脂Lが非晶質樹脂である場合、上述の樹脂の中でも、アルコール成分として、芳香族ポリオール化合物を含む樹脂が好ましい。なお、芳香族ポリオール化合物の好ましい例、及びその他の好ましい例は上述の例示と同様である。

【0071】

<樹脂C>

上述の樹脂の中でも、トナーは、結晶性樹脂C（以下単に「樹脂C」ともいう）を更に含有することが好ましい。

「結晶性樹脂」とは、前記結晶性指数の値が0.6以上1.4未満、好ましくは0.8以上1.2以下である樹脂をいう。

10

結晶性樹脂Cは、上述の樹脂の中でも、アルコール成分として、脂肪族ポリオール化合物を含む樹脂が好ましい。なお、脂肪族ポリオール化合物の好ましい例、及びその他の好ましい例は上述の例示と同様である。

【0072】

樹脂Cの軟化点は、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは100以下、より好ましくは90以下であり、そして、トナーの現像性を向上させる観点から、好ましくは60以上、より好ましくは70以上、より好ましくは80以上である。

樹脂Cの融点は、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは100以下、より好ましくは90以下であり、そして、トナーの現像性を向上させる観点から、好ましくは60以上、より好ましくは70以上、より好ましくは80以上である。

20

【0073】

樹脂Cの含有量は、結着樹脂中、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは3質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは8質量%以下である。

【0074】

以上の中でも結着樹脂は、

好ましくは、(i)非晶質樹脂、及び結晶性樹脂を含み、前記非晶質樹脂、及び結晶性樹脂から選ばれる少なくとも1種が、前記樹脂Aであり、

より好ましくは、(ii)非晶質樹脂H、非晶質樹脂L、及び結晶性樹脂Cを含み、非晶質樹脂H、非晶質樹脂L、及び結晶性樹脂Cから選ばれる少なくとも1種が、前記樹脂Aであり、

30

更に好ましくは、(iii)非晶質樹脂H、非晶質樹脂L、及び結晶性樹脂Cを含み、非晶質樹脂Hが、前記樹脂Aである。

【0075】

結着樹脂中のポリエステル部位を少なくとも有する樹脂の合計含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、そして、好ましくは100質量%以下である。

【0076】

<荷電制御剤>

トナーは、好ましくは荷電制御剤を含有する。

40

荷電制御剤は、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よい。

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式会社製）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株式会社製）、セチルトリメチルアンモニウムプロミド、「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式会社製）等；イミダゾール誘導体、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」（以上、四国化成工業株式会社製）等

50

；スチレン-アクリル系樹脂、例えば「FCA-701PT」（藤倉化成株式会社製）等が挙げられる。

【0077】

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」、「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株式会社製）、「アイゼンスピロンブラックTRH」、「T-77」（保土谷化学工業株式会社製）等；ベンジル酸化合物の金属化合物、例えば、「LR-147」、「LR-297」（以上、日本カーリット株式会社製）等；サリチル酸化合物の金属化合物、例えば、「ポントロンE-81」、「ポントロンE-84」、「ポントロンE-88」、「ポントロンE-304」（以上、オリエント化学工業株式会社製）、「TN-105」（保土谷化学工業株式会社製）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 V P434」（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。
10

荷電制御剤の中でも、負帯電性荷電制御剤が好ましく、サリチル酸化合物の金属化合物がより好ましい。

【0078】

荷電制御剤の含有量は、トナーのカブリ抑制性の観点から、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、同様の観点から、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、更に好ましくは3質量部以下、更に好ましくは2質量部以下である。
20

【0079】

<着色剤>

トナーは、着色剤を含有していてもよい。

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用いることができ、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。
30

【0080】

着色剤の含有量は、トナーの画像濃度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、更に好ましくは10質量部以下である。

【0081】

<離型剤>

トナーは、離型剤を含有していてもよい。

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、フィッシャートロブッシュワックス、サゾールワックス等の炭化水素系ワックス又はそれらの酸化物；カルナウバワックス、モンタンワックス又は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1種又は2種以上を用いることができる。
40

【0082】

離型剤の融点は、トナーの転写性の観点から、好ましくは60以上、より好ましくは70以上であり、そして、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは160以下、より好ましくは150以下、より好ましくは140以下である。

【0083】

離型剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、トナーの低温定着性の向上と耐オフセット性の観点から、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1.0質量部以上、更に好ましくは1.5質量部以上であり、そして、結着樹脂中への分散性の観点から、好ましくは1
50

0質量部以下、より好ましくは8質量部以下、更に好ましくは7質量部以下である。

【0084】

トナーの原料には、更に、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、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用いられていてよい。

【0085】

トナーの体積中位粒径 (D_{50}) は、好ましくは2 μm 以上、より好ましくは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20 μm 以下、より好ましくは15 μm 以下、より好ましくは10 μm 以下である。

【0086】

10 [電子写真用トナーの製造方法]

トナーの製造方法としては、

(1) 組成物Aを含有する結着樹脂を含むトナー用原料混合物を溶融混練し、得られた溶融混練物を粉碎してトナーを製造する方法、

(2) 組成物Aを含有する結着樹脂を水溶性媒体中に分散させた分散液を含むトナー用原料混合物中で、結着樹脂粒子を凝集及び融着させてトナー粒子を得ることによりトナーを製造する方法、

(3) 組成物Aを含有する結着樹脂を水溶性媒体中に分散させた分散液とトナー用原料を高速攪拌させてトナー粒子を得ることによりトナーを製造する方法

等が挙げられる。

トナーの生産性を向上させる観点、及びトナーの定着性を向上させる観点から、(1)の溶融混練法が好ましい。また、(2)の凝集及び融着法によりトナーを得てもよい。なお、本願発明の効果を損なわない範囲内であれば、いずれの工程においても、ポリヒドロキシアミン化合物を更に添加してもよい。

【0087】

前記のいずれの方法でトナーを製造する場合においても、結着樹脂の使用量は、トナー中、好ましくは5質量%以上、より好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、好ましくは99質量%以下である。

【0088】

30 (1) 組成物Aを含むトナー用原料混合物を溶融混練し、得られた溶融混練物を粉碎してトナーを製造する方法(溶融混練法)

(1) の方法は、好ましくは下記工程1及び工程2を含む。

工程1：組成物Aを含有する結着樹脂を含むトナー用原料混合物を溶融混練する工程

工程2：工程1で得られた溶融混練物を粉碎し、分級する工程

【0089】

また、工程1では、着色剤も溶融混練することがより好ましく、他の樹脂、離型剤、荷電制御剤等の添加剤も、ともに溶融混練することが好ましい。なお、本願発明の効果を損なわない範囲内であれば、ポリヒドロキシアミン化合物を溶融混練の際に更に添加してもよい。

【0090】

溶融混練には、密閉式ニーダー、1軸又は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。混練の繰り返しや分散助剤の使用をしなくても、トナー中に着色剤、荷電制御剤、離型剤等の添加剤を効率よく高分散させることができると観点から、オープンロール型混練機を用いることが好ましく、該オープンロール型混練機には、ロールの軸方向に沿って供給口と混練物排出口が設けられていることが好ましい。

【0091】

結着樹脂、着色剤、荷電制御剤、及び、離型剤等のトナー原料は、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。

50

【0092】

オープンロール型混練機とは、混練部が密閉されておらず解放されているものをいい、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。また、連続式オープンロール型混練機は、少なくとも2本のロールを備えた混練機であることが好ましく、本発明に用いられる連続式オープンロール型混練機は、周速度の異なる2本のロール、即ち、周速度の高い高回転側ロールと周速度の低い低回転側ロールとの2本のロールを備えた混練機である。本発明においては、着色剤、荷電制御剤、離型剤等の添加剤のトナー中の分散性を向上させる観点、溶融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点、及び溶融混練時の温度を低減させる観点から、高回転側ロールは加熱ロール、低回転側ロールは冷却ロールであることが好ましい。

10

【0093】

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る。

ロール内の加熱温度は、添加剤の分散性の観点から、好ましくは20以上、より好ましくは30以上であり、そして、好ましくは150以下、より好ましくは130以下である。

【0094】

ロール回転周速度は、着色剤、荷電制御剤、離型剤等の添加剤のトナー中の分散性を向上させる観点、溶融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点から、同方向回転二軸押出機の場合、好ましくは5m/min以上、より好ましくは10m/min以上、より好ましくは20m/min以上であり、そして、好ましくは50m/min以下、より好ましくは40m/min以下、より好ましくは30m/min以下である。

20

【0095】

高回転側ロールの周速度は、離型剤、着色剤、荷電制御剤等の添加剤のトナー中の分散性を向上させる観点、溶融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点、及びトナーの耐久性及び低温定着性を向上させる観点から、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、また、好ましくは100m/min以下、より好ましくは75m/min以下であり、さらに好ましくは50m/min以下である。

【0096】

低回転側ロールの周速度は、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、また、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。

30

【0097】

ロールの構造、大きさ、材料等は特に限定されず、ロール表面も、平滑、波型、凸凹型等のいずれであってもよいが、混練シェアを高め、着色剤、荷電制御剤、離型剤等の添加剤のトナー中の分散性を向上させる観点、溶融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点から、各ロールの表面に複数の螺旋状の溝を有することが好ましい。

【0098】

工程1で得られた溶融混練物を、粉碎が可能な程度に冷却した後、続く工程2に供する。

40

【0099】

工程2では、工程1で得られた溶融混練物を粉碎し、分級する。

【0100】

粉碎工程は、多段階に分けて行ってもよい。例えば、溶融混練物を硬化させて得られた樹脂混練物を、1~5mm程度に粗粉碎した後、更に所望の粒径に微粉碎してもよい。

【0101】

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、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、微粉碎に好適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

50

トミル、回転型機械式ミル等が挙げられる。粉碎効率の観点から、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。

【0102】

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。

【0103】

(1) の方法は、更に下記工程3を含んでいてもよい。

工程3：分級し得られた粉体と外添剤を混合する工程

10

外添剤としては、疎水性シリカ、酸化チタン微粒子、アルミナ微粒子、酸化セリウム微粒子、カーボンブラック等の無機微粒子及びポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、シリコーン樹脂等のポリマー微粒子等が挙げられ、これらの中でも、疎水性シリカが好ましい。

外添剤を用いてトナー粒子の表面処理を行う場合、外添剤の添加量は、トナー粒子100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1.0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4質量部以下、更に好ましくは3質量部以下である。

【実施例】

【0104】

樹脂等の各物性値については次の方法により測定、評価した。

【0105】

[樹脂の酸価、及び水酸基価]

樹脂の酸価、及び水酸基価は、JIS K0070の方法に基づき測定した。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））に変更した。

【0106】

[樹脂の軟化点及びガラス転移温度]

(1) 軟化点

フローテスター「CFT-500D」（株式会社島津製作所製）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のノズルから押し出した。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した。

(2) 吸熱の最高ピーク温度

示差走査熱量計「Q-100」（ティー エイ インスツルメント ジャパン株式会社製）を用いて、室温（20）から降温速度10/分で0まで冷却した試料をそのままの温度で1分間維持し、その後、昇温速度10/分で180まで昇温しながら測定した。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した。

(3) 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 ジャパン株式会社製）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/分で0まで冷却した。次に昇温速度10/分で150まで昇温しながら測定した。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温度とした。

【0107】

[樹脂の数平均分子量、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)法により分子量分布を測定し、樹脂の数平均分子量Mn及び重量平均分子量Mwを求めた。

(1) 試料溶液の調製

濃度が0.5g/100mLになるように、樹脂をクロロホルムに溶解させた。ついで、この溶液

50

をポアサイズ2 μm のフッ素樹脂フィルター(住友電気工業株式会社製、商品名「FP-200」)を用いて濾過して不溶成分を除き、試料溶液とした。

(2) 分子量測定

下記装置を用いて、溶離液としてクロロホルムを、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た。そこに試料溶液100 μL を注入して測定を行った。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した。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(東ソー株式会社製； 2.63×10^3 、 2.06×10^4 、 1.02×10^5 、ジーエルサイエンス株式会社製； 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た。

測定装置：「CO-8010」(東ソー株式会社製)

10

分析カラム：「GMH_{XL}」+「G3000H_{XL}」(いずれも東ソー株式会社製)

【0108】

[トナーの体積中位粒径(D_{50})]

トナーの体積中位粒径(D_{50})は以下の方法で測定した。

測定機：コールターマルチサイザーアルファ(ベックマンコールター社製)

アパチャード：50 μm

解析ソフト：コールターマルチサイザーアルファコンピュータバージョン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(花王株式会社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、HLB：13.6)5%電解液

20

分散条件：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、電解液25mLを添加し、更に、超音波分散機にて1分間分散させる。

測定条件：ビーカーに電解液100mLと分散液を加え、3万個の粒子の粒径を20秒で測定できる濃度で、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。

【0109】

[低温定着性]

得られたトナーを複写機「AR-505」(シャープ株式会社製)に実装し、トナー付着量が0.7mg/cm²の未定着画像(2cm×12cm)を得た。複写機「AR-505」(シャープ株式会社製)の定着機をオフラインで定着可能なように改良した定着機(定着速度200mm/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、各定着温度で定着試験を行った。定着紙には、「CopyBond SF-70NA」(シャープ株式会社製、75g/m²)を使用した。

30

最低定着温度は500gの荷重をかけた底面が15mm×7.5mmの砂消しゴムで、定着機を通して定着された画像を5往復擦り、擦る前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(擦り後/擦り前)が最初に70%を越える定着ローラーの温度を最低定着温度とする。最低定着温度が低いほど、低温定着性に優れる。

【0110】

[現像性]

非磁性一成分現像装置「OKI MICROLINE 5400」(株式会社沖データ製)のIDカートリッジにトナーを実装し、温度30℃、相対湿度65%の条件下で、70r/min(36枚/分相当)で空回し運転を行い、現像ロール表面のスジムラ発生を目視にて観察し、スジムラが発生するまでの時間を測定した。スジムラが発生するまでの時間が長いほど現像性に優れる。なお、スジムラとは現像ロール上に付着しているトナー量にばらつきが発生している状態のことをいい、スジムラの発生により、印字の際に画像濃度に濃淡が発生する。

40

(評価基準)

A：スジムラが発生するまでの時間が1週間以上

B：スジムラが発生するまでの時間が3日以上、1週間未満

C：スジムラが発生するまでの時間が1日以上、3日未満

D：スジムラが発生するまでの時間が12時間以上、1日未満

50

E : スジムラが発生するまでの時間が12時間未満

【0111】

[樹脂の製造]

製造例1～8, 10～12 [樹脂H-1～H-8, H-10～H-12]

表1に示すアジピン酸、無水トリメリット酸以外のポリエステル樹脂の原料モノマー、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を入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、脱水管及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコ中、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で235℃で6時間重縮合させた後、200℃まで冷却した。その後、アジピン酸、無水トリメリット酸を添加した後、210℃に昇温し、重縮合反応を行い、反応率が表に示す値に達するまで反応させた後、表に示す添加温度でポリヒドロキシアミン化合物(2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、沸点219℃(0.1MPa))を投入し、表に示す温度、時間だけ保持し、非晶質ポリエステル(樹脂H-1～H-8, H-10～H-12)を得た。

【0112】

製造例9 [H-9]

表1に示すアジピン酸、無水トリメリット酸以外の原料を、窒素導入管を装備した脱水管、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、160℃まで昇温した。その後、アクリル酸(両反応性モノマー)、ビニル系樹脂の原料モノマー及び重合開始剤の混合物を滴下ロートにより1時間かけて滴下した。滴下後、160℃に保持したまま、1時間付加重合反応を熟成させた後、200℃まで上昇させ、表に示す触媒及び没食子酸2gを入れた後、235℃で6時間重縮合反応させ、さらに235℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。180℃まで冷却した後、アジピン酸、無水トリメリット酸を投入し、180℃から210℃まで10℃/時間で昇温し、210℃、10kPaにて表に示す反応率まで反応を行った後、表に示す添加温度でポリヒドロキシアミン化合物を投入し、表に示す温度、時間だけ保持し、非晶質の複合樹脂を得た。

【0113】

【表1 - 1】

表1 (1/3)

製造例			1		2		3		4		
樹脂			樹脂H-1		樹脂H-2		樹脂H-3		樹脂H-4		
ポリエステル樹脂の原料モノマー	アルコール成分	BPA-PO *6	モル部 *1	仕込量 (g)							
		BPA-EO *7	70	4043	70	4043	70	4043	70	4043	
		テレフタル酸	65	1780	65	1780	65	1780	65	1780	
	酸成分	アジピン酸	6	120	6	120	6	120	6	120	
		無水トリメリット酸	8	475	8	475	8	475	8	475	
両反応性モノマー	アクリル酸										
ビニル系樹脂の原料モノマー			質量部 *2	仕込量 (g)							
	スチレン										
	2-エチルヘキシルアクリレート										
重合開始剤			質量% *3	仕込量 (g)							
	ジブチルパーオキサイド										
触媒	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(質量部)*4	0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40		
ポリヒドロキシアミン化合物			質量部 *5	仕込量 (g)							
	2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-ブロパンジオール		0.5	40	5.0	401	0.001	0.08	0.5	40	
反応条件	添加時期:反応率(%)	90	90		90		70				
	添加温度(°C)	180	180		180		180				
	添加速度(添加時間)(質量部/min)	0.25	0.25		0.25		0.25				
	保持時間(hr)	1.0	1.0		1.0		1.0				
	保持温度	180	180		180		180				
ポリエステル樹脂部分/ビニル系樹脂部分 (質量比)*3			100/0	100/0		100/0		100/0			
物性	軟化点(°C)	130.4	131.7		130.1		130.5				
	ガラス転移温度(°C)	57.1	57.7		56.8		57.2				
	酸価(mgKOH/g)	15.2	14.2		15.0		14.8				
	水酸基価(mgKOH/g)	20.9	17.9		20.2		19.9				
	結晶性指數	2.10	2.09		2.08		2.09				
	数平均分子量(Mn)	2900	2900		2900		3000				

【0114】

10

20

30

【表1-2】

表1(2/3)

製造例			5		6		7		8	
樹脂			樹脂H-5		樹脂H-6		樹脂H-7		樹脂H-8	
ポリエステル樹脂の原料モノマー	アルコール成分	BPA-PO *6	モル部 *1	仕込量 (g)						
		BPA-EO *7	70	4043	70	4043	70	4043	70	4043
		テレフタル酸	30	1609	30	1609	30	1609	30	1609
	酸成分	アジピン酸	65	1780	65	1780	65	1780	65	1780
		無水トリメリット酸	6	120	6	120	6	120	6	120
	両反応性モノマー	アクリル酸	8	475	8	475	8	475	8	475
ビニル系樹脂の原料モノマー			質量部 *2	仕込量 (g)						
	スチレン									
	2-エチルヘキシリカルアクリレート									
重合開始剤			質量% *3	仕込量 (g)						
	ジブチルパーオキサイド									
触媒	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(質量部)*4		0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40
ポリヒドロキシアミン化合物			質量部 *5	仕込量 (g)						
	2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-ブロパンジオール		0.5	40	0.5	40	0.5	40	0.5	40
反応条件	添加時期:反応率(%)		90		90		90		90	
	添加温度(°C)		160		195		180		180	
	添加速度(添加時間)(質量部/min)		0.25		0.25		0.25		0.25	
	保持時間(hr)		1.0		1.0		0.5		3.0	
	保持温度		160		195		180		180	
ポリエステル樹脂部分/ビニル系樹脂部分 (質量比)*3			100/0		100/0		100/0		100/0	
物性	軟化点(°C)		130.7		137.8		130.0		130.0	
	ガラス転移温度(°C)		57.0		56.9		56.6		57.8	
	酸価(mgKOH/g)		15.5		14.9		16.1		15.4	
	水酸基価(mgKOH/g)		21.0		21.4		20.5		21.1	
	結晶性指數		2.08		2.14		2.11		2.08	
	数平均分子量(Mn)		3000		3600		3000		3100	

【0115】

10

20

30

【表1-3】

表1(3/3)

製造例		9		10		11		12	
樹脂		樹脂H-9		樹脂H-10		樹脂H-11		樹脂H-12	
ポリエステル樹脂の原料モノマー	アルコール成分	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)
		BPA-PO *6	70	4043	70	4043	70	4043	70
	酸成分	BPA-EO *7	30	1609	30	1609	30	1609	30
		テレフタル酸	65	1780	65	1780	65	1780	65
		アジピン酸	6	120	6	120	6	120	6
	無水トリメリット酸		8	475	8	475	8	475	8
両反応性モノマー	アクリル酸		5	50					
ビニル系樹脂の原料モノマー	質量部 *2		仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)
	スチレン		70	1666					
	2-エチルヘキシルアクリレート		30	714					
重合開始剤	質量% *3		仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)
	ジブチルパーオキサイド		6	143					
触媒	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(質量部)*4		0.5	40	0.5	40	0.5	40	40
ポリヒドロキシアミン化合物	質量部 *5		仕込量 (g)	質量部 *5	仕込量 (g)	質量部 *5	仕込量 (g)	質量部 *5	仕込量 (g)
	2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-ブロパンジオール		0.5	53	5.5	441	0.0005	0.04	0.5
反応条件	添加時期:反応率(%)		90	90		90	65		
	添加温度(°C)		180	180		180	180		
	添加速度(添加時間)(質量部/min)		0.25	0.25		0.25	0.25		
	保持時間(hr)		1.0	1.0		1.0	1.0		
	保持温度		180	180		180	180		
ポリエステル樹脂部分/ビニル系樹脂部分 (質量比)*3		75/25	100/0		100/0	100/0		100/0	
物性	軟化点(°C)		130.1	131.0		129.9	128.9		
	ガラス転移温度(°C)		54.4	57.7		58.0	57.8		
	酸価(mgKOH/g)		12.3	14.9		15.1	14.9		
	水酸基価(mgKOH/g)		18.2	20.2		21.0	22.3		
	結晶性指數		2.09	2.08		2.10	2.09		
	数平均分子量(Mn)		2600	2900		2800	3500		

【0116】

表1中、各注釈の意味は以下の取である

*1 アルコール成分の総量を100モルとしたときのモル数を示す。

*2 スチレン系樹脂セグメント原料モノマーの総量を100質量部としたときの質量部を示す。

*3 スチレン系樹脂セグメント原料モノマーの総量に対する質量%を示す。

*4 ポリエステル樹脂の原料モノマーの合計100質量部に対する添加量を示す。

*5 ポリエステル樹脂の原料モノマーの合計100質量部に対する質量部を示す。

*6 BPA-PO:2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシプロピレン(2.2)付加物

*7 BPA-EO:2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシエチレン(2.2)付加物

【0117】

[電子写真用トナーの製造]

実施例及び比較例

表2に示す樹脂を混合した結着樹脂100質量部、着色剤「ECB-301」(大日精化工業株式会社製、C.I.ビグメントブルー15:3)5質量部、負帯電性荷電制御剤「LR-147」(日本カーリット株式会社製)1質量部及び離型剤「NP-105」(三井化学株式会社製、ポリプロピレンワックス、融点:140)2質量部を、ヘンシェルミキサーによく攪拌した後、混練部分の全長1560mm、スクリュー径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

10

20

30

40

50

した。ロールの回転速度は200r/min、ロール内の加熱温度は120 °Cであり、混合物の供給速度は10kg/hr、平均滞留時間は約18秒であった。得られた混練物を冷却ローラで圧延冷却した後、ジェットミルで体積中位粒径(D_{50})6.5 μmの粉体を得た。

【0118】

得られた粉体100質量部に、外添剤「アエロジル R-972」(疎水性シリカ、日本アエロジル株式会社製、平均粒子径：16nm)1.0質量部及び「SI-Y」(疎水性シリカ、日本アエロジル株式会社製、平均粒子径：40nm)1.0質量部を添加し、ヘンシェルミキサーで3600r/min、5分間混合することにより、外添剤処理を行い、体積中位粒径(D_{50})6.5 μmのトナーを得た。上述の方法により評価を行い、その結果を表に示した。

【0119】

【表2】

表2

	樹脂	ポリヒドロキシアミン化合物添加条件					評価	
		添加量 (質量部)	添加時期 反応率 (%)	保持 温度 (°C)	保持 時間 (hr)	添加 温度 (°C)	低温 定着 (°C)	現像性
実施例1	H-1	0.5	90	180	1.0	180	130	A
実施例2	H-2	5.0	90	180	1.0	180	130	C
実施例3	H-3	0.001	90	180	1.0	180	130	C
実施例4	H-4	0.5	70	180	1.0	180	134	C
実施例5	H-5	0.5	90	160	1.0	180	130	B
実施例6	H-6	0.5	90	195	1.0	180	130	B
実施例7	H-7	0.5	90	180	0.5	180	130	B
実施例8	H-8	0.5	90	180	3.0	180	130	B
実施例9	H-9	0.5	90	180	1.0	180	134	B
比較例1	H-10	5.5	90	180	1.0	180	130	E
比較例2	H-11	0.0005	90	180	1.0	180	130	E
比較例3	H-12	0.5	65	180	1.0	180	142	E

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 久保 貴史
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 野田 定文

(56)参考文献 特開平04-273255 (JP, A)
特開平05-241374 (JP, A)
特開昭59-102922 (JP, A)
特開2004-131687 (JP, A)
特開2017-146419 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 03 G 9 / 00 - 9 / 16