

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6205116号  
(P6205116)

(45) 発行日 平成29年9月27日(2017.9.27)

(24) 登録日 平成29年9月8日(2017.9.8)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	331
<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	365
			G03G	9/08	381

請求項の数 5 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2012-235643 (P2012-235643)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成24年10月25日(2012.10.25)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2014-85586 (P2014-85586A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成26年5月12日(2014.5.12)		〇号
審査請求日	平成27年9月9日(2015.9.9)	(74) 代理人	100095832
			弁理士 細田 芳徳
		(72) 発明者	渡辺 省伍
			和歌山市湊1334番地 花王株式会社研
			究所内
		(72) 発明者	芦沢 健
			和歌山市湊1334番地 花王株式会社研
			究所内
		(72) 発明者	久保 貴史
			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】 静電荷像現像用トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂及びワックスを含有する混合物を溶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、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、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、  
前記脂肪族ジオール(a)と前記脂肪族ジオール(b)のモル比(脂肪族ジオール(a)/脂肪族ジオール(b))が93/7~55/45であり、  
前記ワックスの融点が60~105であり、  
該ワックスの含有量が、前記結着樹脂100質量部に対して、0.2~13質量部である、静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項2】

脂肪族ジオール(a)と脂肪族ジオール(b)のアルコール成分中の合計含有量が80モル%以上である、請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】

脂肪族ジオール(b)が、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、及び1,8-オクタジオールからなる群より選ばれた少なくとも1種である、請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

## 【請求項 4】

溶融混練をオープンロール型混練機で行う、請求項 1 ~ 3 いずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

## 【請求項 5】

非晶質ポリエステル(A)の含有量が、結着樹脂中、80質量%以上である、請求項 1 ~ 4 いずれか記載の静電荷像現像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、静電荷像現像法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像 10  
に用いられる静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電子写真装置の小型化、高速化、高画質化の促進とともに、定着工程における消費エネルギーを低減するという省エネルギーの観点から、トナーの低温定着性の向上が強く求められている。

## 【0003】

この要求に応えるために、例えば、特許文献 1 には、2種以上のポリエステルを含有した原料の溶融混練工程、加熱処理工程、粉碎工程及び分級工程を含むトナーの製造方法であって、前記2種以上のポリエステルが少なくとも1種の非晶質ポリエステルを含有して 20  
なり、前記加熱処理工程を、特定の関係式を満足する温度及び時間で行うトナーの製造方法により、低温定着性に優れ、かつ良好な粉碎性及び保存性を有するトナーを製造できることが提案されている。

## 【0004】

特許文献 2 には、アルコール成分とカルボン酸成分に加えて、芳香環にビニレン基を有する特定の芳香族化合物と反応性不飽和基を有するカルボン酸とを反応させて得られる反応物を縮重合反応させて得られるトナー用ポリエステル系樹脂が、電子写真用トナーの結着樹脂として、トナーの低温定着性、保存性及び耐久性を維持しつつ、高温高湿下での帯電安定性を向上させることができると開示されている。

## 【0005】

さらに、特許文献 3 及び 4 には、脂肪族多価アルコールを含有したアルコール成分と、(メタ)アクリル酸変性ロジンやフマル酸変性ロジン含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られるトナー用ポリエステルを含有したトナーが、低温定着性、耐オフセット性及び保存性に優れ、臭気の発生も低減されることが開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献 1】特開 2005 - 308995 号公報

【特許文献 2】特開 2012 - 8371 号公報

【特許文献 3】特開 2007 - 292816 号公報

【特許文献 4】特開 2007 - 292820 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

結着樹脂として、非晶質樹脂に加えて結晶性ポリエステルを用いることで、その溶融特性から、トナーの低温定着性やグロスが向上することが知られている。しかしながら、結晶性ポリエステルの含有量を増やすと、樹脂強度が低下する場合があります。また、溶融混練時に結晶性ポリエステルと非晶質樹脂の相溶化により結晶性ポリエステルの一部が非晶質化し、その結果、高温保存時の安定性である耐熱保存性が低下するという課題がある。これに対し、溶融混練工程後に加熱処理を行いポリエステルの結晶性を再現させる(特許文 50

献1)、使用するモノマー成分を変える(特許文献2~4)、といった方法が提案されているが、十分な高速化及び高画質化に対応できる低温定着性、グロス及び耐高温オフセット性、耐熱保存性の両立という点で、改善の余地がある。

【0008】

本発明は、低温定着性及び耐熱保存性に優れた静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、

〔1〕 結着樹脂及びワックスを含有する混合物を溶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、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、-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、

前記脂肪族ジオール(a)と前記脂肪族ジオール(b)のモル比(脂肪族ジオール(a)/脂肪族ジオール(b))が95/5~55/45であり、

前記ワックスの融点が60~120 であり、

該ワックスの含有量が、前記結着樹脂100質量部に対して、0.2~13質量部である、静電荷像現像用トナーの製造方法、並びに

〔2〕 前記〔1〕記載の製造方法により得られる、静電荷像現像用トナーに関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の方法により、低温定着性及び耐熱保存性に優れた静電荷像現像用トナーが得られる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の方法は、結着樹脂及びワックスを含有する混合物を溶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、結着樹脂が、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、-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)を含有している点に1つの特徴を有しており、本発明の方法によって得られる電写真用トナーは、良好な低温定着性及び耐熱保存性を有するという効果を奏するものである。

【0012】

このような効果を奏する理由は定かではないが、以下のように考えられる。

非晶質ポリエステル(A)中の、-直鎖アルカンジオールからなる脂肪族ジオール(b)由来の成分は、秩序構造をとりやすく結晶化しやすいが、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)由来の成分を特定量含有させることにより、秩序構造の形成が融点を示さない程度に適度に緩められる。その結果、トナーの低温定着性が向上するとともに、耐熱保存性の低下を抑制することができる。

さらに、非晶質ポリエステル(A)とワックス等のトナー成分を溶融混練する際に、特定の融点のワックスを特定量含有することで、溶融混練時に加熱やシェアを過度に導入せずとも結着樹脂中へのワックス等の成分の分散が容易になり、低温定着性と耐熱保存性を両立させるポリエステルの秩序構造が維持されるとともに、トナー粒子中の組成が均質化される。その結果、さらに、低温定着性が向上するとともに、耐熱保存性が向上し両立できるものと考えられる。

【0013】

[結着樹脂]

10

20

30

40

50

本発明に用いられる結着樹脂は、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、-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)を含有する。

【0014】

非晶質ポリエステル(A)の含有量は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、結着樹脂中、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、結着樹脂として、非晶質ポリエステル(A)のみを用いることがさらに好ましいが、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる効果が損なわれない範囲において、非晶質ポリエステル(A)以外の樹脂が含有されていてもよい。他の結着樹脂としては、他のポリエステル、ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等が挙げられる。

10

【0015】

なお、本発明において、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。

20

【0016】

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)としては、1,2-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール及び2,3-ブタンジオールが挙げられ、これらの少なくとも1種を用いる。トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、1,2-プロパンジオール及び2,3-ブタンジオールが好ましく、1,2-プロパンジオールがより好ましい。

【0017】

脂肪族ジオール(a)の含有量は、トナーの耐熱保存性を向上させる観点から、非晶質ポリエステル(A)のアルコール成分中、55モル%以上が好ましく、60モル%以上がより好ましく、65モル%以上がさらに好ましく、70モル%以上がさらに好ましい。また、脂肪族ジオール(a)の含有量は、トナーの低温定着性を向上させる観点から、95モル%以下が好ましく、93モル%以下がより好ましく、90モル%以下がさらに好ましく、85モル%以下がさらに好ましい。

30

【0018】

これらの観点を総合すると、脂肪族ジオール(a)の含有量は、非晶質ポリエステル(A)のアルコール成分中、55~95モル%が好ましく、60~93モル%がより好ましく、65~90モル%がさらに好ましく、65~85モル%がさらに好ましく、70~85モル%がさらに好ましい。

40

【0019】

なお、結着樹脂が複数の非晶質ポリエステル(A)を含有する場合の上記脂肪族ジオール(a)の含有量は、各非晶質ポリエステル(A)のアルコール成分中の脂肪族ジオール(a)の含有量と各非晶質ポリエステル(A)の質量分率の積の和で求めることができる。

【0020】

結着樹脂が非晶質ポリエステル(A)以外のポリエステルを含有する場合、脂肪族ジオール(a)の含有量は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、結着樹脂に含まれるすべてのポリエステルのアルコール成分中、55~95モル%が好ましく、60~93モル%がより好ましく、65~90モル%がさらに好ましく、65~85モル%がさらに好ましく、70~85モル%がさらに好ましい。

50

## 【 0 0 2 1 】

なお、すべてのポリエステルアルコール成分中の脂肪族ジオール(a)の含有量は、各ポリエステルアルコール成分中の脂肪族ジオール(a)の含有量と各ポリエステルの質量分率の積の和で求めることができる。

## 【 0 0 2 2 】

炭素数が2、4、6又は8の、 $\alpha$ -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)としては、エタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール及び1,8-オクタンジオールが挙げられ、これらの少なくとも1種を用いる。トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、及び1,8-オクタンジオールが好ましく、1,4-ブタンジオールがより好ましい。

10

## 【 0 0 2 3 】

脂肪族ジオール(b)の含有量は、トナーの低温定着性を向上させる観点から、非晶質ポリエステル(A)のアルコール成分中、5モル%以上が好ましく、7モル%以上がより好ましく、10モル%以上がさらに好ましく、15モル%以上がさらに好ましい。また、脂肪族ジオール(b)の含有量は、トナーの耐熱保存性を向上させる観点から、45モル%以下が好ましく、40モル%以下がより好ましく、35モル%以下がさらに好ましく、30モル%以下がさらに好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

これらの観点を総合すると、脂肪族ジオール(b)の含有量は、非晶質ポリエステル(A)のアルコール成分中、5~45モル%が好ましく、7~40モル%がより好ましく、10~35モル%がさらに好ましく、15~35モル%がさらに好ましく、15~30モル%がさらに好ましい。

20

## 【 0 0 2 5 】

なお、結着樹脂が複数の非晶質ポリエステル(A)を含有する場合、上記脂肪族ジオール(b)の含有量は、各非晶質ポリエステル(A)のアルコール成分中の脂肪族ジオール(b)の含有量と各非晶質ポリエステル(A)の質量分率の積の和で求めることができる。

## 【 0 0 2 6 】

結着樹脂が非晶質ポリエステル(A)以外のポリエステルを含有する場合、脂肪族ジオール(b)の含有量は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、結着樹脂に含まれるすべてのポリエステルのアルコール成分中、5~45モル%が好ましく、7~40モル%がより好ましく、10~35モル%がさらに好ましく、15~35モル%がさらに好ましく、15~30モル%がさらに好ましい。

30

## 【 0 0 2 7 】

なお、すべてのポリエステルのアルコール成分中の脂肪族ジオール(b)の含有量は、各ポリエステルのアルコール成分中の脂肪族ジオール(b)の含有量と各ポリエステルの質量分率の積の和で求めることができる。

## 【 0 0 2 8 】

アルコール成分中の脂肪族ジオール(a)と脂肪族ジオール(b)の合計含有量は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、非晶質ポリエステル(A)のアルコール成分中、80モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましく、95モル%以上がさらに好ましく、実質的に100モル%がさらに好ましい。

40

## 【 0 0 2 9 】

非晶質ポリエステル(A)のアルコール成分中の脂肪族ジオール(a)と脂肪族ジオール(b)のモル比(脂肪族ジオール(a)/脂肪族ジオール(b))は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、95/5~55/45であり、93/7~60/40が好ましく、90/10~65/35がより好ましく、85/15~65/35がさらに好ましく、85/15~70/30がさらに好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

結着樹脂が非晶質ポリエステル(A)以外のポリエステルを含有する場合、すべてのポリエステルのアルコール成分中の脂肪族ジオール(a)と脂肪族ジオール(b)のモル比(脂肪族ジオール(a)/脂肪族ジオール(b))は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、95/5~55/45であり、93/7~60/40が好ましく、90/10~65/35がより好ましく、

50

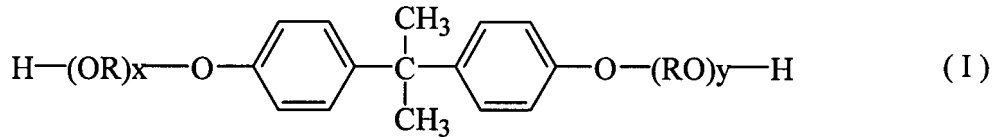
85/15 ~ 65/35がさらに好ましく、85/15 ~ 70/30がさらに好ましい。

【0031】

上記以外のアルコール成分として、2価のアルコールとしては、炭素数3~20、好ましくは炭素数3~15のジオールや、式(1)：

【0032】

【化1】



10

【0033】

(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が挙げられる。

【0034】

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

20

【0035】

本発明において、非晶質ポリエステル(A)のカルボン酸成分は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、2価以上のカルボン酸化合物を含有する。

【0036】

2価のカルボン酸化合物としては、例えば、炭素数3~30、好ましくは炭素数3~20、より好ましくは炭素数3~10のジカルボン酸、及びそれらの酸無水物、炭素数1~3のアルキルエステル等の誘導体等が挙げられる。具体的には、芳香族ジカルボン酸化合物及び脂肪族ジカルボン酸化合物が好ましく、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、芳香族ジカルボン酸化合物がより好ましい。芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられ、これらの中ではテレフタル酸が好ましい。脂肪族ジカルボン酸としては、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、炭素数1~20のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸等が挙げられ、トナーの耐熱保存性を向上させる観点から、フマル酸が好ましい。

30

【0037】

2価のカルボン酸化合物の含有量は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、非晶質ポリエステル(A)のカルボン酸成分中、60~100モル%が好ましく、70~100モル%がより好ましく、80~100モル%がさらに好ましく、85~100モル%がさらに好ましい。

【0038】

なお、結着樹脂が複数の非晶質ポリエステル(A)を含有する場合、上記2価のカルボン酸化合物の含有量は、各非晶質ポリエステル(A)のカルボン酸成分中の2価のカルボン酸化合物の含有量と各非晶質ポリエステル(A)の質量分率の積の和で求めることができる。

40

【0039】

結着樹脂が非晶質ポリエステル(A)以外のポリエステルを含有する場合、2価のカルボン酸化合物の含有量は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、結着樹脂に含まれるすべてのポリエステルのカルボン酸成分中、60~100モル%が好ましく、70~100モル%がより好ましく、80~100モル%がさらに好ましく、85~100モル%がさらに好ましい。

【0040】

50

なお、すべてのポリエステルのカルボン酸成分中の2価のカルボン酸化合物の含有量は、各ポリエステルのカルボン酸成分中の2価のカルボン酸化合物の含有量と各ポリエステルの質量分率の積の和で求めることができる。

【0041】

3価以上のカルボン酸化合物としては、例えば、炭素数4~30、好ましくは炭素数4~20、より好ましくは炭素数4~10の3価以上のカルボン酸、及びそれらの酸無水物、炭素数1~3のアルキルエステル等の誘導体等が挙げられる。具体的には、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸(ピロメリット酸)等が挙げられ、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)及びその酸無水物が好ましく、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸の無水物(無水トリメリット酸)がより好ましい。

10

【0042】

3価以上のカルボン酸化合物の含有量は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、カルボン酸成分中、40モル%以下が好ましく、30モル%以下がより好ましく、20モル%以下がさらに好ましく、15モル%以下がさらに好ましい。

【0043】

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

【0044】

非晶質ポリエステル(A)における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、ポリエステルの酸価を低減する観点から、0.70~1.15が好ましく、0.75~1.10がより好ましい。

20

【0045】

アルコール成分とカルボン酸成分との縮重合反応は、不活性ガス雰囲気中にて、必要に応じて、エステル化触媒、エステル化助触媒、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ン等チタン化合物等が挙げられる。エステル化触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100質量部に対して、0.01~1.5質量部が好ましく、0.1~1.0質量部がより好ましい。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、0.001~0.5質量部が好ましく、0.01~0.1質量部がより好ましい。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、0.001~0.5質量部が好ましく、0.01~0.1質量部がより好ましい。

30

【0046】

非晶質ポリエステル(A)の軟化点は、トナーの耐高温オフセット性を向上させる観点から、80以上が好ましく、100以上がより好ましく、110以上がさらに好ましく、120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から、170以下が好ましく、160以下がより好ましく、150以下がさらに好ましく、140以下がさらに好ましい。

40

【0047】

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

【0048】

非晶質ポリエステル(A)の吸熱の最高ピーク温度は、トナーの耐高温オフセット性及び耐熱保存性を向上させる観点から、50以上が好ましい。そして、トナーのグロス、低温定着性を向上させ、カブリを抑制する観点から、90以下が好ましく、85以下がより好

50

ましく、80 以下がさらに好ましい。

【0049】

非晶質ポリエステル(A)の吸熱の最高ピーク温度は、アルコール成分やカルボン酸成分の種類や組成比等によって制御することができる。

【0050】

非晶質ポリエステル(A)のガラス転移温度は、トナーの耐熱保存性及び耐高温オフセット性を向上させる観点から、50 以上が好ましく、60 以上がより好ましく、65 以上がさらに好ましい。そして、トナーの低温定着性を向上させる観点から、90 以下が好ましく、85 以下がより好ましく、80 以下がさらに好ましい。なお、ガラス転移温度は、非晶質樹脂に特有の物性である。

10

【0051】

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

【0052】

非晶質ポリエステル(A)の酸価は、トナーの耐高温オフセット性及び帯電性を向上させる観点から、60mgKOH/g以下が好ましく、50mgKOH/g以下がより好ましい。

【0053】

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

20

【0054】

本発明では、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点、及び生産性を向上させる観点から、結着樹脂として非晶質ポリエステルを2種以上用いてもよい。

【0055】

なお、本発明において、ポリエステルは、実質的にその特性を損なわない程度に変性されたポリエステルであってもよい。変性されたポリエステルとしては、例えば、特開平11-133668号公報、特開平10-239903号公報、特開平8-20636号公報等に記載の方法によりフェノール、ウレタン、エポキシ等によりグラフト化やブロック化したポリエステルをいう。

【0056】

30

[ワックス]

ワックスとしては、融点が60~120 のワックスを、結着樹脂100質量部に対して、0.2~13質量部含有する。

【0057】

ワックスの融点は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、60 以上であり、65 以上が好ましく、68 以上がより好ましく、70 以上がさらに好ましい。そして、溶融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、120 以下であり、100 以下が好ましく、90 以下がより好ましく、85 以下がさらに好ましく、80 以下がさらに好ましい。また、ワックスの融点は、60~120 であり、65~100 が好ましく、68~90 がより好ましく、70~85 がさらに好ましく、70~80 がさらに好ましい。

40

【0058】

ワックスとしては、融点が上述の範囲にあるものであればよく、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、フィッシュアトロブシ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、合成エステルワックス、カルナウバワックス、モンタンワックス、サゾールワックス及びそれらの脱酸ワックス等のエステル系ワックス、脂肪酸アミド類、脂肪酸類、高級アルコール類、脂肪酸金属塩等が挙げられ、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い。これらの中でも、トナーの低温定着性、耐高温オフセット性及び耐熱保存性を向上させる観点から、脂肪族炭化水素系ワッ

50



クス及びエステル系ワックスが好ましく、パラフィンワックス、合成エステルワックス、及びカルナウバワックスがより好ましく、パラフィンワックス及び合成エステルワックスがさらに好ましい。

【0059】

ワックスの含有量は、溶融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、結着樹脂100質量部に対して、0.2質量部以上であり、0.8質量部以上が好ましく、1.0質量部がより好ましく、1.5質量部以上がさらに好ましく、2.0質量部以上がさらに好ましい。そして、トナーの耐熱保存性を向上させる観点から、13質量部以下であり、10質量部以下が好ましく、8.0質量部以下がより好ましく、6.0質量部以下がさらに好ましく、4.0質量部以下がさらに好ましい。また、ワックスの含有量は、結着樹脂100質量部に対して、0.2～13質量部であり、0.8～10質量部が好ましく、1.0～8.0質量部がより好ましく、1.5～6.0質量部がさらに好ましく、2.0～4.0質量部がさらに好ましい。

10

【0060】

ワックスは2種類以上含有してもよい。複数のワックスを含有する場合、最も融点の低いワックスの融点及び全ワックスの加重平均による融点が、いずれも前記ワックスの融点の好適範囲であることが好ましい。全ワックスの加重平均による融点は、それぞれのワックスの融点と含有割合の積の和により求めることができる。

【0061】

また、含有量についても、最も融点の低いワックスの含有量及び全ワックスの総含有量が、いずれも前記ワックスの含有量の好適範囲であることが好ましい。

20

【0062】

[着色剤]

本発明において、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、パーマントブラウンFG、プリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、イソインドリン、ジスアゾエロー等を用いることができ、本発明のトナーは、黒トナー、カラートナーのいずれであってもよい。着色剤としては、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、フタロシアニンブルー15:3、フタロシアニンブルー15:4、及びカーボンブラックが好ましく、フタロシアニンブルー15:3及びカーボンブラックがより好ましい。

30

【0063】

着色剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、トナーの印字濃度を向上させる観点から、1質量部以上が好ましく、2質量部以上がより好ましい。また、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましく、5質量部以下がさらに好ましい。

【0064】

本発明の方法により得られるトナーは、さらに、荷電制御剤等を含有していてもよい。

【0065】

[荷電制御剤]

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

40

【0066】

負帯電性荷電制御剤としては、含金属アゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体、ニトロイミダゾール誘導体、ベンジル酸ホウ素錯体等が挙げられる。含金属アゾ染料としては、例えば「パリファーストブラック3804」、「ポントロンS-28」、「ポントロンS-31」、「ポントロンS-32」、「ポントロンS-34」、「ポントロンS-36」（以上、オリエント化学工業社製）、「T-77」、「アイゼンスピロンブラックTRH」（保土谷化学工業社製）等が挙げられる。サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体と

50

しては、例えば「ボントロンE-81」、「ボントロンE-82」、「ボントロンE-84」、「ボントロンE-85」、「ボントロンE-304」（以上、オリエント化学工業社製）等が挙げられる。ベンジル酸ホウ素錯体としては、例えば、「LR-147」（日本カーリット社製）等が挙げられる。

【0067】

正帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩化合物、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体等が挙げられる。ニグロシン染料としては、例えば「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックBS」、「オイルブラックS0」、「ボントロンN-01」、「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社製）等が挙げられる。トリフェニルメタン系染料としては、例えば3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料が挙げられる。4級アンモニウム塩化合物としては、例えば「ボントロンP-51」、「ボントロンP-52」（以上、オリエント化学工業社製）、「TP-415」（保土谷化学工業社製）、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、「COPY CHARGE PXVP435」、「COPY CHARGE PSY」（以上、クラリアント社製）等が挙げられる。ポリアミン樹脂としては、例えば「AFP-B」（オリエント化学工業社製）等が挙げられる。イミダゾール誘導体としては、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」（以上、四国化成社製）等が挙げられる。

10

【0068】

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

20

【0069】

本発明では、トナー材料として、さらに、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、クリーニング性向上剤等の添加剤を適宜使用してもよい。

【0070】

<トナーの製造方法>

本発明のトナーは、少なくとも、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方法により製造する。

【0071】

結着樹脂及びワックス、さらに必要に応じて着色剤、荷電制御剤等を含む混合物の熔融混練は、密閉式ニーダー、1軸もしくは2軸の押出機、オープンロール型混練機等の公知の混練機を用いて行うことができる。熔融混練時の温度を低減し、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点、及び混練の繰り返しや分散助剤の使用をしなくても、結着樹脂にワックス、着色剤、荷電制御剤等のトナー成分を効率よく高分散させることができる観点から、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。

30

【0072】

結着樹脂、ワックス、着色剤、荷電制御剤等のトナー成分は、あらかじめヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機で混合した後、混練機に供給することが好ましい。

40

【0073】

混合物をオープンロール型混練機に供する際には、1箇所の供給口から混練機に供給してもよく、複数の供給口から分割して混練機に供給してもよいが、操作の簡便性及び装置の簡略化の観点からは、1箇所の供給口から混練機に供給することが好ましい。

【0074】

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開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

50

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、ワックス、着色剤、荷電制御剤等のトナー成分の結着樹脂への分散性を向上させる観点、熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点、及びトナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、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。

【0075】

ロールの温度は、例えば、ロール内部に通ず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じてよい。

【0076】

高回転側ロールの原料投入側端部温度は、熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点、及びトナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、100 以上、160 以下が好ましく、同様の観点から、低回転側ロールの原料投入側端部温度は30 以上、100 以下が好ましい。

10

【0077】

高回転側ロールは、原料投入側端部と混練物排出側端部の設定温度の差が、混練物のロールからの脱離防止の観点、熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点、及びトナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、20 以上であることが好ましく、30 以上がより好ましい。そして、60 以下であることが好ましく、50 以下がより好ましい。

【0078】

20

低回転側ロールは、原料投入側端部と混練物排出側端部の設定温度の差が、ワックス、着色剤、荷電制御剤等のトナー成分の結着樹脂への分散性を向上させる観点、熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点、及びトナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、0 以上であることが好ましく、10 以上がより好ましく、20 以上がさらに好ましい。そして、50 以下であることが好ましい。

【0079】

高回転側ロールの周速度は、ワックス、着色剤、荷電制御剤等のトナー成分の結着樹脂への分散性を向上させる観点、熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点、及びトナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、2m/min以上であることが好ましく、10m/min以上がより好ましく、25m/min以上がさらに好ましい。そして、100m/min以下であることが好ましく、75m/min以下がより好ましく、50m/min以下がさらに好ましい。

30

【0080】

低回転側ロールの周速度は、同様の観点から、1m/min以上が好ましく、5m/min以上がより好ましく、15m/min以上がさらに好ましい。そして、90m/min以下が好ましく、60m/min以下がより好ましく、30m/min以下がさらに好ましい。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。

【0081】

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、ワックス、着色剤、荷電制御剤等のトナー成分の結着樹脂への分散性を向上させる観点、熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点、及びトナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点から、各ロールの表面には複数の螺旋状の溝が刻んであることが好ましい。

40

【0082】

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

【0083】

2軸混練機での熔融混練は、バレル設定温度（押出機内部壁面の温度）、2軸の軸回転の

50

周速、及び原料供給速度を調整することで行う。バレル設定温度は、ワックス、着色剤、及び荷電制御剤等の結着樹脂中での分散性を向上させる観点、熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点、及びトナーの生産性を向上させる観点から、80 以上が好ましく、90 以上がより好ましい。そして、140 以下が好ましく、120 以下がより好ましい。

【0084】

2軸の軸回転の周速は、ワックス、着色剤、及び荷電制御剤等の結着樹脂中での分散性を向上させる観点、熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を向上させる観点、及びトナーの生産性を向上させる観点から0.1m/sec以上、1m/sec以下が好ましい。

10

【0085】

2軸混練機への原料供給速度は、使用する混練機の許容能力と、上記のバレル設定温度及び軸回転の周速に応じて適宜調整する。

【0086】

得られた樹脂混練物は、粉碎が可能な程度に冷却した後、粉碎し、分級することが好ましい。

【0087】

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

【0088】

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、衝突板式ジェットミルを用いることがより好ましい。

20

【0089】

分級工程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。

30

【0090】

本発明のトナーの製造方法において、トナーの帯電性や流動性、及び転写性を向上させる観点から、粉碎、分級工程後、得られたトナー粒子(トナー母粒子)をさらに外添剤と混合する工程を含むことが好ましい。具体的には、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化錫、及び酸化亜鉛等の無機粒子や、メラミン系樹脂微粒子、ポリテトラフルオロエチレン樹脂微粒子等の樹脂粒子等の有機微粒子が挙げられる。2種以上を併用してもよい。これらの中では、シリカが好ましく、トナーの転写性を向上させる観点から、疎水化処理された疎水性シリカであるのがより好ましい。

【0091】

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

40

【0092】

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

【0093】

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

50

エルミキサーがより好ましい。

【0094】

本発明のトナーの体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) は、トナーの画像品質を向上させる観点から、 $3\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $4\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $6\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。また、 $15\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $12\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $9\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。なお、本明細書において、体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して50%になる粒径を意味する。なお、また、トナーを外添剤で処理している場合には、トナー母粒子の体積中位粒径をトナーの体積中位粒径とする。

【0095】

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。

10

【0096】

上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の静電荷像現像用トナーの製造方法及び静電荷像現像用トナーを開示する。

【0097】

< 1 > 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、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、 $\text{-直鎖アルカンジオールのいずれか1種以上からなる脂肪族ジオール(b)を含むアルコール成分と、カルボン酸成分とを縮重合させて得られる非晶質ポリエステル(A)}$ を含有し、前記脂肪族ジオール(a)と前記脂肪族ジオール(b)のモル比(脂肪族ジオール(a)/脂肪族ジオール(b))が95/5~55/45であり、前記ワックスの融点が60~120 であり、該ワックスの含有量が、前記結着樹脂100質量部に対して、0.2~13質量部である、静電荷像現像用トナーの製造方法。

20

【0098】

< 2 > 非晶質ポリエステル(A)の含有量が、結着樹脂中、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、結着樹脂として、非晶質ポリエステル(A)のみを用いることがさらに好ましい、前記< 1 >に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

30

【0099】

< 3 > 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)が、1,2-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール及び2,3-ブタンジオールからなる群より選ばれた少なくとも1種であり、1,2-プロパンジオール及び2,3-ブタンジオールからなる群より選ばれた少なくとも1種が好ましく、1,2-プロパンジオールがより好ましい、前記< 1 >又は< 2 >に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0100】

< 4 > 脂肪族ジオール(a)の含有量が、非晶質ポリエステル(A)のアルコール成分中、55モル%以上が好ましく、60モル%以上がより好ましく、65モル%以上がさらに好ましく、70モル%以上がさらに好ましく、95モル%以下が好ましく、93モル%以下がより好ましく、90モル%以下がさらに好ましく、85モル%以下がさらに好ましく、55~95モル%が好ましく、60~93モル%がより好ましく、65~90モル%がさらに好ましく、65~85モル%がさらに好ましく、70~85モル%がさらに好ましい、前記< 1 >~< 3 >のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

40

【0101】

< 5 > 脂肪族ジオール(a)の含有量が、結着樹脂に含まれるすべてのポリエステルのアルコール成分中、55~95モル%が好ましく、60~93モル%がより好ましく、65~90モル%がさらに好ましく、65~85モル%がさらに好ましく、70~85モル%がさらに好ましい、前

50

記< 1 > ~ < 4 > のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【 0 1 0 2 】

< 6 > 炭素数が2、4、6又は8の、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)が、エタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール及び1,8-オクタンジオールからなる群より選ばれた少なくとも1種であり、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、及び1,8-オクタンジオールからなる群より選ばれた少なくとも1種が好ましく、1,4-ブタンジオールがより好ましい、前記< 1 > ~ < 5 > のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【 0 1 0 3 】

< 7 > 脂肪族ジオール(b)の含有量が、非晶質ポリエステル(A)のアルコール成分中、5モル%以上が好ましく、7モル%以上がより好ましく、10モル%以上がさらに好ましく、15モル%以上がさらに好ましく、45モル%以下が好ましく、40モル%以下がより好ましく、35モル%以下がさらに好ましく、30モル%以下がさらに好ましく、5~45モル%が好ましく、7~40モル%がより好ましく、10~35モル%がさらに好ましく、15~35モル%がさらに好ましく、15~30モル%がさらに好ましい、前記< 1 > ~ < 6 > のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

10

【 0 1 0 4 】

< 8 > 脂肪族ジオール(b)の含有量が、結着樹脂に含まれるすべてのポリエステルのアルコール成分中、5~45モル%が好ましく、7~40モル%がより好ましく、10~35モル%がさらに好ましく、15~35モル%がさらに好ましく、15~30モル%がさらに好ましい、前記< 1 > ~ < 7 > のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

20

【 0 1 0 5 】

< 9 > 脂肪族ジオール(a)と脂肪族ジオール(b)の合計含有量が、非晶質ポリエステル(A)のアルコール成分中、80モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましく、95モル%以上がさらに好ましく、実質的に100モル%がさらに好ましい、前記< 1 > ~ < 8 > のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【 0 1 0 6 】

< 10 > 非晶質ポリエステル(A)のアルコール成分中の脂肪族ジオール(a)と脂肪族ジオール(b)のモル比(脂肪族ジオール(a)/脂肪族ジオール(b))が、93/7~60/40が好ましく、90/10~65/35がより好ましく、85/15~65/35がさらに好ましく、85/15~70/30がさらに好ましい、前記< 1 > ~ < 9 > のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

30

【 0 1 0 7 】

< 11 > 結着樹脂に含まれるすべてのポリエステルのアルコール成分中の脂肪族ジオール(a)と脂肪族ジオール(b)のモル比(脂肪族ジオール(a)/脂肪族ジオール(b))が、95/5~55/45であり、93/7~60/40が好ましく、90/10~65/35がより好ましく、85/15~65/35がさらに好ましく、85/15~70/30がさらに好ましい、前記< 1 > ~ < 10 > のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【 0 1 0 8 】

< 12 > 非晶質ポリエステル(A)のカルボン酸成分が、2価以上のカルボン酸化合物を含有する、前記< 1 > ~ < 11 > のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

40

【 0 1 0 9 】

< 13 > 2価のカルボン酸化合物の含有量が、非晶質ポリエステル(A)のカルボン酸成分中、60~100モル%が好ましく、70~100モル%がより好ましく、80~100モル%がさらに好ましく、85~100モル%がさらに好ましい、前記< 12 > に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【 0 1 1 0 】

< 14 > 非晶質ポリエステル(A)のカルボン酸成分が、3価以上のカルボン酸化合物を含み、該3価以上のカルボン酸化合物は、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)及び/又はその酸無水物が好ましく、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸の無水物(無水トリメリット酸)がより好ましい、前記< 12 > 又は< 13 > に記載の静電荷像現像用ト

50

ナーの製造方法。

【0111】

<15> 3価以上のカルボン酸化合物の含有量が、カルボン酸成分中、40モル%以下が好ましく、30モル%以下がより好ましく、20モル%以下がさらに好ましく、15モル%以下がさらに好ましい、前記<14>に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0112】

<16> 非晶質ポリエステル(A)の軟化点が、80以上が好ましく、100以上がより好ましく、110以上がさらに好ましく、120以上がさらに好ましく、170以下が好ましく、160以下がより好ましく、150以下がさらに好ましく、140以下がさらに好ましい、前記<1>～<15>のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

10

【0113】

<17> 非晶質ポリエステル(A)の吸熱の最高ピーク温度が、50以上が好ましく、90以下が好ましく、85以下がより好ましく、80以下がさらに好ましい、前記<1>～<16>のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0114】

<18> 非晶質ポリエステル(A)のガラス転移温度が、50以上が好ましく、60以上がより好ましく、65以上がさらに好ましく、90以下が好ましく、85以下がより好ましく、80以下がさらに好ましい、前記<1>～<17>のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0115】

<19> 非晶質ポリエステル(A)の酸価が、60mgKOH/g以下が好ましく、50mgKOH/g以下がより好ましい、前記<1>～<18>のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

20

【0116】

<20> ワックスの融点が、65以上が好ましく、68以上がより好ましく、70以上がさらに好ましく、100以下が好ましく、90以下がより好ましく、85以下がさらに好ましく、80以下がさらに好ましく、65～100が好ましく、68～90がより好ましく、70～85がさらに好ましく、70～80がさらに好ましい、前記<1>～<19>のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0117】

<21> ワックスが、パラフィンワックス、合成エステルワックス、及びカルナウバワックスからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、パラフィンワックス及び/又は合成エステルワックスがより好ましい、前記<1>～<20>のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

30

【0118】

<22> ワックスの含有量が、結着樹脂100質量部に対して、0.8質量部以上が好ましく、1.0質量部がより好ましく、1.5質量部以上がさらに好ましく、2.0質量部以上がさらに好ましく、10質量部以下が好ましく、8.0質量部以下がより好ましく、6.0質量部以下がさらに好ましく、4.0質量部以下がさらに好ましく、0.8～10質量部が好ましく、1.0～8.0質量部がより好ましく、1.5～6.0質量部がさらに好ましく、2.0～4.0質量部がさらに好ましい、前記<1>～<21>のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

40

【0119】

<23> 溶融混練をオープンロール型混練機で行う、前記<1>～<22>のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0120】

<24> 溶融混練を2軸混練機で行う、前記<1>～<22>のいずれか記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0121】

<25> 前記<1>～<24>のいずれか記載の製造方法により得られる、静電荷像現像用トナー。

50

## 【実施例】

## 【0122】

## 〔樹脂の軟化点〕

フローテスター「CFT-500D」（島津製作所社製）を用い、1gの試料を昇温速度6 /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。

## 【0123】

## 〔樹脂の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・ジャパン社製）を用いて、試料0.01～0.02gをアルミパンに計量し、室温から降温速度10 /分で0 まで冷却し、0 にて1分間保持した。その後、昇温速度50 /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。

10

## 【0124】

## 〔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 /分で0 まで冷却する。次に試料を昇温速度10 /分で昇温し測定する。吸熱の最高ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移温度とする。

20

## 【0125】

## 〔樹脂の酸価〕

JIS K0070の方法に基づき測定する。但し、測定溶媒のみJIS K0070の規定のエタノールとエーテルの混合溶媒から、アセトンとトルエンの混合溶媒（アセトン：トルエン＝1:1（容量比））に変更する。

## 【0126】

## 〔ワックスの融点〕

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、DSC Q20）を用いて、試料0.01～0.02gをアルミパンに計量し、昇温速度10 /分で200 まで昇温し、その温度から降温速度5 /分で-10 まで冷却する。次に試料を昇温速度10 /分で180 まで昇温し測定する。そこで得られた融解吸熱カーブから観察される吸熱の最高ピーク温度をワックスの融点とする。

30

## 【0127】

## 〔外添剤の個数平均粒径〕

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

## 【0128】

## 〔トナーの体積中位粒径〕

測定機：コールターマルチサイザーII（ベックマンコールター社製）

アパチャー径：100 μm

40

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

分散条件：前記分散液5mlに測定試料10mgを添加し、超音波分散機にて1分間分散させ、その後、前記電解液25mlを添加し、さらに、超音波分散機にて1分間分散させて、試料分散液を調製する。

測定条件：前記電解液100mlに、3万個の粒子の粒径を20秒間で測定できる濃度となるように、前記試料分散液を加え、3万個の粒子を測定し、その粒度分布から体積中位粒径(D<sub>50</sub>)

50



)を求める。

【0129】

樹脂製造例1〔樹脂A～H、樹脂J～L、樹脂N～W〕

表1～3に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5L容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、200 に昇温して6時間反応させた。さらに210 に昇温した後、無水トリメリット酸を添加し、常圧(101.3kPa)にて1時間反応させ、さらに40kPaにて所望の軟化点に達するまで反応させた。得られた樹脂の物性を表1～3に示す。

【0130】

樹脂製造例2〔樹脂I〕

表1に示す原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5L容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、200 に昇温して6時間反応させた。さらに210 に昇温した後、常圧(101.3kPa)にて1時間反応させ、さらに40kPaにて軟化点が130 に達するまで反応させた。得られた樹脂の物性を表1に示す。

【0131】

樹脂製造例3〔樹脂M〕

表2に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー、エステル化触媒及び重合禁止剤を、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5L容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、200 に昇温して6時間反応させた。さらに210 に昇温した後、無水トリメリット酸を添加し、常圧(101.3kPa)にて1時間反応させ、さらに40kPaにて軟化点が131 に達するまで反応させた。得られた樹脂の物性を表2に示す。

【0132】

10

20

【表 1】

表 1

アルコール成分		樹脂A	樹脂B	樹脂C	樹脂D	樹脂E	樹脂F	樹脂G	樹脂H	樹脂I	樹脂J	樹脂K
脂肪酸 ジオール(a)	1,2-プロパンジオール	913g (60)	1065g (70)	1217g (80)	1370g (90)	1446g (95)	1522g (100)	761g (50)	609g (40)	1065g (70)	1065g (70)	1065g (70)
脂肪酸 ジオール(b)	1,4-ブタンジオール	721g (40)	541g (30)	360g (20)	180g (10)	90g (5)	—	901g (50)	1081g (60)	541g (30)	541g (30)	541g (30)
アルコール成分中の脂肪酸ジオール(a)と脂肪酸ジオール(b)の合計含有量(モル%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
脂肪酸ジオール(a)/脂肪酸ジオール(b)(モル比)		60/40	70/30	80/20	90/10	95/5	100/0	50/50	40/60	70/30	70/30	70/30
カルボン酸成分												
カルボン酸 化合物	テレフタル酸	2725g (82)	2725g (82)	2725g (82)	2725g (82)	2725g (82)	2725g (82)	2725g (82)	2725g (82)	3223g (97)	2226g (67)	1728g (52)
	無水トリメリット酸	384g (10)	384g (10)	384g (10)	384g (10)	384g (10)	384g (10)	384g (10)	384g (10)	—	769g (20)	1153g (30)
エステル化触媒	酸化ジブチル錫	9g	9g	9g	9g	9g	9g	10g	10g	10g	9g	9g
樹脂の物性												
軟化点(°C)		130	130	129	132	130	134	131	130	130	132	132
吸熱の最高ヒートアップ温度(°C)		66	69	75	79	80	81	63	60	72	68	67
軟化点/吸熱の最高ヒートアップ温度		2.0	1.9	1.7	1.7	1.6	1.7	2.1	2.2	1.8	2.0	2.0
ガラス転移温度(°C)		63	67	73	77	78	79	60	58	69	65	63
酸価(mgKOH/g)		49.4	46.5	43.9	43.1	41.9	37.8	49.2	49.5	44.1	51.3	52.1

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

【表2】

表2

		樹脂L	樹脂M	樹脂N	樹脂O	樹脂P	樹脂Q	
原料モノマー	アルコール成分							
	脂肪族ジオール(a)	1,2-プロパンジオール	--	1065g (70)	1217g (80)	1370g (90)	913g (60)	913g (60)
		2,3-ブタンジオール	1262g (70)	--	--	--	--	--
	脂肪族ジオール(b)	エタンジオール	--	--	--	--	497g (40)	--
		1,4-ブタンジオール	541g (30)	541g (30)	--	--	--	--
		1,6-ヘキサンジオール	--	--	473g (20)	--	--	--
		1,8-オクタンジオール	--	--	--	180g (10)	--	--
	その他のジオール	1,3-プロパンジオール	--	--	--	--	--	609g (40)
	アルコール成分中の脂肪族ジオール(a)と脂肪族ジオール(b)の合計含有量(モル%)		100	100	100	100	100	60
	脂肪族ジオール(a)/脂肪族ジオール(b)(モル比)		70/30	70/30	80/20	90/10	60/40	60/0
カルボン酸成分								
カルボン酸化合物	テレフタル酸	2725g (82)	--	2725g (82)	2725g (82)	2725g (82)	2725g (82)	
	フマル酸	--	1904g (82)	--	--	--	--	
	無水トリメリット酸	384g (10)	384g (10)	384g (10)	384g (10)	384g (10)	384g (10)	
エステル化触媒	酸化ジブチル錫	10g	8g	10g	10g	9g	9g	
重合禁止剤	tert-ブチルカテコール	--	1.9g	--	--	--	--	
樹脂の物性	軟化点(°C)	129	131	132	130	132	131	
	吸熱の最高ヒートク温度(°C)	81	63	59	57	75	63	
	軟化点/吸熱の最高ヒートク温度	1.6	2.1	2.2	2.3	1.8	2.1	
	ガラス転移温度(°C)	78	61	56	54	72	60	
	酸価(mgKOH/g)	47.9	45.3	38.9	37.5	33.4	26.4	

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

【0134】

10

20

30

【表3】

表3

			樹脂R	樹脂S	樹脂T	樹脂U	樹脂V	樹脂W	
原料モノマー	アルコール成分								
	脂肪族ジオール(a)	1,2-プロパンジオール	913g (60)	--	--	--	685g (50)	822g (60)	
	脂肪族ジオール(b)	エタンジオール	--	745g (60)	--	--	--	--	
		1,4-ブタンジオール	--	721g (40)	721g (40)	433g (40)	568g (35)	406g (25)	
	その他のジオール	1,5-ペンタンジオール	833g (40)	--	1250g (60)	--	--	--	
		BPA-PO <sup>1)</sup>	--	--	--	2520g (60)	945g (15)	945g (15)	
	アルコール成分中の脂肪族ジオール(a)と脂肪族ジオール(b)の合計含有量(モル%)			60	100	40	40	85	85
	脂肪族ジオール(a)/脂肪族ジオール(b)(モル比)			60/0	0/100	0/40	0/40	59/41	70/30
	カルボン酸成分								
	カルボン酸化合物	テレフタル酸		2725g (82)	2725g (82)	2725g (82)	1635g (82)	2452g (82)	2452g (82)
無水トリメリット酸		384g (10)	384g (10)	384g (10)	231g (10)	346g (10)	346g (10)		
エステル化触媒	酸化ジブチル錫		10g	9g	10g	10g	10g	10g	
樹脂の物性	軟化点(°C)		129	129	131	132	130	130	
	吸熱の最高ピーク温度(°C)		46	26	13	62	67	69	
	軟化点/吸熱の最高ピーク温度		2.8	4.9	9.9	2.1	1.9	1.9	
	ガラス転移温度(°C)		42	22	10	59	64	67	
	酸価(mgKOH/g)		26.3	29.4	27.6	32.5	40.1	38.8	

注)括弧内の数値はアルコール成分の総モル数を100とした時のモル比を示す。

1) BPA-PO: ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

## 【0135】

実施例及び比較例に用いたワックスの融点を表4に示す。

## 【0136】

【表4】

表4

	化学名	製造元及び販売名	融点(°C)
ワックスa	パラフィンワックス	日本精蠟社製 HNP-9	77
ワックスb	合成エステルワックス	日油社製 WEP-9	72
ワックスc	カルナバワックス	加藤洋行社製 WAX-C1	84
ワックスd	パラフィンワックス	日本精蠟社製 FNP-0090	90
ワックスe	フィッシュアトロプッシュワックス	加藤洋行社製 SP-105	105
ワックスf	ポリプロピレンワックス	三井化学社製 MITSUI HI WAX NP056	127
ワックスg	ポリプロピレンワックス	三井化学社製 MITSUI HI WAX NP105	140

## 【0137】

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 27、比較例 1 ~ 11 (実施例 5 は参考例である)

表 5、6 に示す所定量の結着樹脂、ワックス及び着色剤、及び荷電制御剤「ボントロン E-304」(オリアント化学工業社製)1.0質量部をヘンシェルミキサーにて混合後、以下に示す条件で熔融混練した。

【0138】

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：14 cm、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32.4m/min、低回転側ロール(バックロール)周速度21.7m/min、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145 及び混練物排出側が100 であり、低回転側ロールの原料投入側が75 及び混練物排出側が35 であった。また、原料混合物の供給速度は10kg/hr、平均滞留時間は約3分間であった。

10

【0139】

得られた樹脂混練物を冷却し、粉碎機「ロートブックス」(ホソカワミクロン社製)により粗粉碎し、目開きが2mmのふるいを用いて体積粒径が2mm以下の粗粉碎物を得た。得られた粗粉碎物をDS2型気流分級機(衝突板式、日本ニューマチック社製)を用いて体積中位粒径が8.0 $\mu$ mになるように粉碎圧を調整して微粉碎を行なった。得られた微粉碎物を、DSX2型気流分級機(日本ニューマチック社製)を用いて体積中位粒径が8.5 $\mu$ mになるように静圧(内部圧力)を調整して分級を行い、トナー母粒子を得た。

20

【0140】

得られたトナー母粒子100質量部と、外添剤として疎水性シリカ「R972」(日本アエロジル社製、個数平均粒径：16nm)1.0質量部、疎水性シリカ「NAX50」(日本アエロジル社製、個数平均粒径：30nm)1.0質量部をヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)にて2100r/min(周速度29m/sec)で3分間混合して、トナーを得た。

【0141】

実施例 28

実施例 2 において、トナー原料をヘンシェルミキサーにて混合後、以下に示す条件で熔融混練した。

【0142】

同方向回転二軸押出機PCM-30(池貝鉄工社製、軸の直径 2.9cm、軸の断面積 7.06cm<sup>2</sup>)を使用した。運転条件は、パレル設定温度 100 、軸回転数 200r/min(軸の回転の周速 0.30m/sec)、混合物供給速度 10kg/hr(軸の単位断面積あたりの混合物供給量 1.42kg/hr $\cdot$ cm<sup>2</sup>)であった。

30

【0143】

得られた樹脂混練物を実施例 2 と同様に粗粉碎、微粉碎を行い、分級処理してトナー母粒子を得た。

【0144】

得られたトナー母粒子を実施例 2 と同様に外添剤と混合して、トナーを得た。

【0145】

試験例 1〔低温定着性〕

40

未定着画像を取れる様に改造した、プリンター「OKI MICROLINE 5400」(沖データ社製)にトナーを充填し、2cm角のベタ画像の未定着画像を印刷した。「OKI MICROLINE 3010」(沖データ社製)を改造した外部定着装置を使用して、定着ロールの回転速度120mm/secにて、定着ロールの温度を100 から230 まで5 ずつ上昇させながら、各温度でこの未定着画像の定着処理を行い、定着画像を得た。各定着温度で得られた画像を、500gの荷重をかけた砂消しゴム(LION社製、ER-502R)で5往復擦り、擦り前後の画像濃度を画像濃度測定器「GREGSPM50」(Gretag社製)を用いて測定し、擦り前後の画像濃度比率([擦り後の画像濃度/擦り前の画像濃度]×100)が最初に90%を超える温度を最低定着温度とし、低温定着性の指標とした。値が小さいほど低温定着性に優れる。結果を表 5、6 に示す。

50

## 【 0 1 4 6 】

## 試験例 2〔耐熱保存性〕

金属性の円筒（内径2.8cm）にトナー10gを充填し、上から直径約2.8cmのおもり(20g)をトナー上に載せ、温度50℃、相対湿度40%で72時間放置した。その後、おもりと円筒を取り除き、トナーの凝集の有無を確認した。トナーが凝集している時は、トナー上に所定の重さのおもりを載せ、トナー塊が崩れ、おもりが落下した時のおもりの重さを耐熱保存性の指標とした。重さ0gは円筒を取り除くだけでトナー塊が崩れた（すなわち、凝集していない）場合であり、値が小さいほど耐熱保存性に優れる。結果を表5、6に示す。

## 【 0 1 4 7 】

【表 5】

表 5

実施例	結着樹脂				ワックス (質量部*)	着色剤 <sup>2)</sup> (質量部*)	混練機	最低定着 温度(°C)	耐熱 保存性
	非晶質ポリエステル (A)(質量部)	アルコール成分中の 脂肪酸ジオール(a) 含有量(モル%) <sup>1)</sup>		脂肪酸ジオール(b) 含有量(モル%) <sup>1)</sup>					
		脂肪酸ジオール(a) 含有量(モル%) <sup>1)</sup>	脂肪酸ジオール(b) 含有量(モル%) <sup>1)</sup>						
実施例1	樹脂A (100)	60	40	60/40	ワックスa(3)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	130	400
実施例2	樹脂B (100)	70	30	70/30	ワックスa(3)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	130	30
実施例3	樹脂C (100)	80	20	80/20	ワックスa(3)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	135	20
実施例4	樹脂D (100)	90	10	90/10	ワックスa(3)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	140	0
実施例5	樹脂E (100)	95	5	95/5	ワックスa(3)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	145	0
実施例6	樹脂L (100)	70	30	70/30	ワックスa(3)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	135	0
実施例7	樹脂M (100)	70	30	70/30	ワックスa(3)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	130	200
実施例8	樹脂N (100)	80	20	80/20	ワックスa(3)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	135	500
実施例9	樹脂O (100)	90	10	90/10	ワックスa(3)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	135	500
実施例10	樹脂P (100)	60	40	60/40	ワックスa(3)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	145	0
実施例11	樹脂I (100)	70	30	70/30	ワックスa(3)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	130	20
実施例12	樹脂J (100)	70	30	70/30	ワックスa(3)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	130	100
実施例13	樹脂K (100)	70	30	70/30	ワックスa(3)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	130	500
実施例14	樹脂B (100)	70	30	70/30	ワックスb(3)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	130	50
実施例15	樹脂B (100)	70	30	70/30	ワックスc(3)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	125	200
実施例16	樹脂B (100)	70	30	70/30	ワックスd(3)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	130	400
実施例17	樹脂B (100)	70	30	70/30	ワックスe(3)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	135	500
実施例18	樹脂B (100)	70	30	70/30	ワックスa(1.5) ワックスg(1.5)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	130	200
実施例19	樹脂B (100)	70	30	70/30	ワックスa(0.5)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	135	700
実施例20	樹脂B (100)	70	30	70/30	ワックスa(1)	PB15:3(3.0)	オートンロル型	135	150

\* 結着樹脂100質量部に対する質量部

1) 結着樹脂中のすべてのポリエステルのアルコール成分中の含有量

2) PB15:3 : 7αロジニブール-15:3 (大日精化社製、ECB-301)

【 表 6 】

表 6

実施例	結着樹脂					ワックス (質量部*)	着色剤 <sup>2)</sup> (質量部*)	混練機	最低定着 温度(°C)	耐熱 保存性
	非晶質ポリエステル (A) (質量部)	アルコール成分中の 脂肪酸ジオール(a) 含有量 (モル%) <sup>1)</sup>	アルコール成分中の 脂肪酸ジオール(b) 含有量 (モル%) <sup>1)</sup>	脂肪酸ジオール(a) /脂肪酸ジオール(b) (モル比)						
				脂肪酸ジオール(a)	脂肪酸ジオール(b)					
実施例21	樹脂B (100)	70	30	70/30	70/30	ワックス(6)	PB15:3(3.0)	オーブノロール型	125	100
実施例22	樹脂B (100)	70	30	70/30	70/30	ワックス(12)	PB15:3(3.0)	オーブノロール型	125	600
実施例23	樹脂B (100)	70	30	70/30	70/30	ワックス(3)	PB15:4(3.0)	オーブノロール型	130	100
実施例24	樹脂B (100)	70	30	70/30	70/30	ワックス(3)	CB(3.0)	オーブノロール型	130	50
実施例25	樹脂V (100)	50	35	59/41		ワックス(3)	PB 15:3(3.0)	オーブノロール型	135	400
実施例26	樹脂W (100)	60	25	70/30	70/30	ワックス(3)	PB 15:3(3.0)	オーブノロール型	135	200
実施例27	樹脂B (85) 樹脂F (15)	74.5	25.5	74.5/25.5		ワックス(3)	PB 15:3(3.0)	オーブノロール型	135	20
実施例28	樹脂B (100)	70	30	70/30	70/30	ワックス(3)	PB15:3(3.0)	二軸押出機	140	400
比較例1	樹脂F (100)	100	--	100/0		ワックス(3)	PB15:3(3.0)	オーブノロール型	150	0
比較例2	樹脂G (100)	50	50	50/50		ワックス(3)	PB15:3(3.0)	オーブノロール型	130	800
比較例3	樹脂H (100)	40	60	40/60		ワックス(3)	PB15:3(3.0)	オーブノロール型	130	1000
比較例4	樹脂Q (100)	60	--	100/0		ワックス(3)	PB15:3(3.0)	オーブノロール型	145	8000
比較例5	樹脂R (100)	60	--	100/0		ワックス(3)	PB15:3(3.0)	オーブノロール型	125	20000<
比較例6	樹脂S (100)	--	100	0/100		ワックス(3)	PB15:3(3.0)	オーブノロール型	粉碎できなかつた	
比較例7	樹脂T (100)	--	40	0/100		ワックス(3)	PB15:3(3.0)	オーブノロール型	粉碎できなかつた	
比較例8	樹脂U (100)	--	40	0/100		ワックス(3)	PB15:3(3.0)	オーブノロール型	150	300
比較例9	樹脂B (100)	70	30	70/30		ワックスf(3)	PB15:3(3.0)	オーブノロール型	135	800
比較例10	樹脂B (100)	70	30	70/30		ワックスg(3)	PB15:3(3.0)	オーブノロール型	135	1000
比較例11	樹脂B (100)	70	30	70/30		ワックス(15)	PB15:3(3.0)	オーブノロール型	125	1000

\* 結着樹脂100質量部に対する質量部

1) 結着樹脂中のすべてのポリエステルのアルコール成分中の含有量

2) PB15:3 : フタロニオンブール-15:3 (大日精化社製、ECB-301)

PB15:4 : フタロニオンブール-15:4 (大日精化社製、ZCN-907)

CB : カーボンブラック (キャボット社製、REGAL330R)

【 0 1 4 9 】

以上の結果より、比較例1～11と対比して、実施例1～28のトナーは、低温定着性



に優れるとともに、耐熱保存性も良好であることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0150】

本発明の方法により得られる静電荷像現像用トナーは、静電荷像現像法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像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

(72)発明者 平井 規晋  
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 国際公開第2012/057233(WO, A1)  
特開平03-149567(JP, A)  
特開2004-341129(JP, A)  
特開平07-234541(JP, A)  
特開2008-129495(JP, A)  
特開2005-266753(JP, A)  
特開2013-114231(JP, A)  
特開2009-216755(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 9/00-9/113