

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5346460号  
(P5346460)

(45) 発行日 平成25年11月20日(2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月23日(2013.8.23)

(51) Int.Cl.

F 1

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 3 1

G 0 3 G 9/08 3 8 1

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-290859 (P2007-290859)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成19年11月8日 (2007.11.8)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2009-116175 (P2009-116175A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成21年5月28日 (2009.5.28)		〇号
審査請求日	平成22年9月27日 (2010.9.27)	(74) 代理人	100095832
			弁理士 細田 芳徳
		(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	栄田 朗宏
			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
			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】

結晶性ポリエステル及び非晶質樹脂を主成分として含有する結着樹脂を熔融混練する工程、及び前記工程で得られた熔融混練物を粉碎可能な硬度となる温度まで一旦冷却した後、加熱処理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、前記結晶性ポリエステルが下記(A)～(C)を満たす、静電荷像現像用トナーの製造方法。

(A) 数平均分子量が5,000～10,000、

重量平均分子量が40,000～150,000、

示差走査熱量計における吸熱の最高ピーク温度が110～140、及び

軟化点と前記吸熱の最高ピーク温度の比(軟化点/ピーク温度)が0.8～1.2

10

である

(B) 結着樹脂中の含有量が1～35重量%である

(C) , - 直鎖アルカンジオールと脂肪族ジカルボン酸化合物との縮重合物である

【請求項 2】

加熱処理する工程を50～80 の温度で3～80時間行う、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】

加熱処理後の熔融混練物の結晶化率 Y が、加熱処理前の熔融混練物の結晶化率よりも大きく、かつ、結着樹脂中の結晶性ポリエステルの含有量を X (重量%)とした場合、下記式

20

(i)を満たす、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。

14/5 × X Y

(i)

【請求項 4】

非晶質樹脂が、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物を 90 ~ 100 モル % 含有するアルコール成分と、芳香族カルボン酸化合物を 90 ~ 100 モル % 含有するカルボン酸成分との縮重合により得られるポリエステルである、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】

さらに、加熱処理する工程で得られた処理物を粉碎する工程を含む、請求項 1 ~ 4 いずれか記載の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 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。

【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、及び該方法により得られる静電荷像現像用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとを熔融混練し、その熔融混練物に特定の温度、時間で加熱処理を行うことにより、低温定着性、粉碎性及び保存性が改良されたトナーの製造方法が開示されている。

【0003】

特許文献 2 には、結着樹脂、着色剤、及び離型剤を含有するトナー組成物を熔融混練し、その熔融混練物に加熱処理を行うことにより、熔融混練物の示差走査熱量計による 40 ~ 75 の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が加熱処理後に特定温度上昇し、低温定着性、耐熱保存性等が改良されたトナーが開示されている。

【特許文献 1】特開 2005 - 308995 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 72333 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとを併用するトナーは、低温定着性が向上する反面、印刷時に帯電ブレードや感光体などに融着を起こしやすくなり、連続印刷時の耐久性が問題となる。

【0005】

また、静電荷像現像装置の高速化、多量現像化に伴い、特許文献 1 や特許文献 2 に開示された技術では、トナーの熱的耐久性が不十分となっている。

【0006】

本発明の課題は、結晶性ポリエステルと非晶質樹脂とを併用する静電荷像現像用トナーであって、広範囲な定着温度領域を有し、さらに熱的耐久性(以下、単に耐久性ともいう)にも優れる静電荷像現像用トナーの製造方法、及び該方法により得られる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決する為に検討を重ねた結果、非晶質樹脂に、分子量の大きな結晶性ポリエステルを特定量併用させた結着樹脂を含むトナー原料を熔融混練し、その混練物を加熱処理することによって広範囲な定着温度領域を有し、さらに耐久性にも優れる静電荷像現像用トナーが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 8 】

即ち、本発明は、

〔 1 〕 結晶性ポリエステル及び非晶質樹脂を主成分として含有する結着樹脂を溶融混練する工程、及び前記工程で得られた溶融混練物を加熱処理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、前記結晶性ポリエステルが下記 ( A ) ~ ( C ) を満たす、静電荷像現像用トナーの製造方法、

( A ) 数平均分子量が 5,000 ~ 10,000、

重量平均分子量が 40,000 ~ 150,000、

示差走査熱量計における吸熱の最高ピーク温度が 110 ~ 140 、及び

軟化点と前記吸熱の最高ピーク温度の比 ( 軟化点 / ピーク温度 ) が 0.8 ~ 1.2

10

である

( B ) 結着樹脂中の含有量が 1 ~ 35 重量 % である

( C ) , - 直鎖アルカンジオールと脂肪族ジカルボン酸化合物との縮重合物である  
ならびに

〔 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 】

## 【 0 0 0 9 】

本発明の方法により、結晶性ポリエステルと非晶質樹脂とを併用する静電荷像現像用トナーであっても、広範囲な定着温度領域を有し、耐久性にも優れる静電荷像現像用トナーを得ることができる。

20

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 0 】

本発明は、結晶性ポリエステル及び非晶質樹脂を主成分として含有する結着樹脂を溶融混練する工程、及び前記工程で得られた溶融混練物を加熱処理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、前記結着樹脂が特定の分子量を有する結晶性ポリエステルの特定量含有することに大きな特徴を有する。なお、本明細書において「結晶化率」とは、後述の「結晶化率」の測定方法で定義される値であり、使用する結晶性ポリエステルが結晶部分を有する割合に対して、溶融混練物等の系における結晶部分が占める割合のことを意味すると考えられる。また、本明細書において「主成分」とは、結着樹脂中の含有量が 95 重量 % 以上である成分のことをいう。

30

## 【 0 0 1 1 】

本発明では、熱的耐久性 ( 以下、単に耐久性ともいう ) を向上する観点から、特定の分子量を有する結晶性ポリエステルの特定量含有する結着樹脂を加熱処理に供する。一般的に、加熱処理する工程は、結晶性ポリエステルと非晶質樹脂との相分離構造を形成させ、個々の樹脂を安定化し、それぞれの樹脂の特性を十分に発揮させることができるという効果がある。本発明においては、理由は不明なるも、加熱処理に供する溶融混練物における結晶性ポリエステルの含有量が特定量である場合に前記相分離構造を安定して形成させることができ、また、加熱処理に供する溶融混練物における結晶性ポリエステルの含有量と、加熱処理後の溶融混練物の結晶化率とがある関係を満たす場合に、結晶性を有するポリエステルにより構成される部分を前記相分離構造中に特定の関係で存在させることが可能となり、熱的な安定性がより向上し、より耐久性に優れるトナーが得られると推定される。また、使用する結晶性ポリエステルが特定の分子量である場合に、その効果がより顕著に表れ、広範囲な定着温度領域を確保しつつ、耐久性の向上効果をより強化することが出来ると推定される。

40

## 【 0 0 1 2 】

本発明の製造方法の溶融混練工程においては、結晶性ポリエステルと非晶質樹脂とを主成分として含有する結着樹脂を溶融混練する。

## 【 0 0 1 3 】

樹脂の結晶性は、軟化点と示差走査熱量計における吸熱の最高ピーク温度との比、即ち

50

〔軟化点/吸熱の最高ピーク温度〕によって表わされ、一般にこの値が1.5を超えると樹脂は非晶質であり、0.6未満の時は結晶性が低く非晶部分が多い。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。本発明において、「結晶性ポリエステル」とは、〔軟化点/吸熱の最高ピーク温度〕が0.6~1.5、好ましくは0.8~1.2であるポリエステルをいい、「非晶質樹脂」とは、〔軟化点/吸熱の最高ピーク温度〕が1.5より大きいか、0.6未満、好ましくは1.5より大きい樹脂をいう。なお、吸熱の最高ピーク温度とは、観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの温度を指す。最高ピーク温度が軟化点と20 以内の差であれば融点とし、軟化点との差が20 を超えるピークはガラス転移に起因するピークとする。

10

#### 【0014】

本発明における結晶性ポリエステルは、 $\text{C}_1\text{--}\text{C}_{10}$  - 直鎖アルカンジオールと脂肪酸ジカルボン酸化合物とを縮重合させて得られる。

#### 【0015】

$\text{C}_1\text{--}\text{C}_{10}$  - 直鎖アルカンジオールとしては、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール等が挙げられ、なかでも1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールが好ましい。

#### 【0016】

脂肪酸ジカルボン酸化合物としては、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸等の脂肪酸ジカルボン酸及びこれらの酸の無水物、アルキル(炭素数1~3)エステル等が挙げられ、これらの中ではフマル酸が好ましい。なお、脂肪酸ジカルボン化合物とは、前記の如く、脂肪酸ジカルボン酸、その無水物及びそのアルキル(炭素数1~3)エステルを指すが、これらの中では、脂肪酸ジカルボン酸が好ましい。

20

#### 【0017】

なお、本発明の結晶性ポリエステルにおける脂肪酸ジカルボン酸化合物と  $\text{C}_1\text{--}\text{C}_{10}$  - 直鎖アルカンジオールのモル比(脂肪酸ジカルボン酸化合物/ $\text{C}_1\text{--}\text{C}_{10}$  - 直鎖アルカンジオール)は、製造安定性の観点から、さらに  $\text{C}_1\text{--}\text{C}_{10}$  - 直鎖アルカンジオールが多い場合には、真空反応時に蒸発により樹脂の分子量を容易に調整できる観点から、0.9以上1.0未満が好ましく、0.95以上1.0未満がより好ましい。

30

#### 【0018】

$\text{C}_1\text{--}\text{C}_{10}$  - 直鎖アルカンジオールと脂肪酸ジカルボン酸化合物は、不活性ガス雰囲気中にて、要すればエステル化触媒、重合禁止剤等を用いて、120~230 の温度で反応させること等により縮重合させることができる。具体的には、樹脂の強度を上げるために全単量体を一括仕込みしたり、低分子量成分を少なくするために2価の単量体を先ず反応させた後、3価以上の単量体を添加して反応させる等の方法を用いてもよい。また、重合の後半に反応系を減圧することにより、反応を促進させてもよい。

#### 【0019】

エステル化触媒の反応系における存在量は、 $\text{C}_1\text{--}\text{C}_{10}$  - 直鎖アルカンジオールと脂肪酸ジカルボン酸化合物の総量100重量部に対して、0.03~1重量部が好ましく、0.05~0.8重量部がより好ましい。

40

#### 【0020】

結晶性ポリエステルの数平均分子量は、低すぎるとトナーの保存性に、高すぎるとトナーの生産性にそれぞれ悪影響を及ぼすため、5,000~10,000、好ましくは6,000~9,000である。本明細書において、樹脂の数平均分子量及び重量平均分子量は、後述の実施例に記載の方法により測定される。数平均分子量を調整する方法として、例えば脂肪酸ジカルボン酸化合物と  $\text{C}_1\text{--}\text{C}_{10}$  - 直鎖アルカンジオールのモル比を調整する方法や、反応温度、触媒の量、減圧下で長時間脱水反応を行う等のエステル化の反応条件を調整する方法が挙げられる。具体的には、脂肪酸ジカルボン酸化合物の割合を増加させたり、反応温度の上昇、

50

触媒量の増加、脱水反応時間の延長等を行ったりすることにより数平均分子量を大きくすることができる。また、前記記載の逆にすると数平均分子量が小さくなる傾向がある。

【0021】

また、トナーの耐久性の観点から、結晶性ポリエステルは高分子量成分をある程度含有しているのが好ましいことから、結晶性ポリエステルの重量平均分子量は、40,000～150,000、好ましくは50,000～120,000である。重量平均分量を調整する方法は前述の数平均分子量の調整方法と同様な方法が挙げられる。

【0022】

結晶性ポリエステルの示差走査熱量計における吸熱の最高ピーク温度は、トナーの定着性、保存性及び耐久性の観点から、110～140℃、好ましくは110～130℃、より好ましくは110～120℃である。本明細書において、吸熱の最高ピーク温度は、後述の実施例に記載の方法により測定される。吸熱の最高ピーク温度を調整する方法としては、例えば数平均分子量を調整する方法が挙げられ、数平均分子量を大きくすると吸熱の最高ピーク温度が大きくなる傾向があり、数平均分子量を小さくすると小さくなる傾向がある。

【0023】

結晶性ポリエステルの軟化点は、トナーの低温定着性の観点から、70～140℃が好ましく、90～130℃がより好ましく、90～110℃がさらに好ましい。本明細書において、軟化点は、後述の実施例に記載の方法により測定される。軟化点を調整する方法としては、例えば脂肪族ジカルボン酸化合物と、直鎖アルカンジオールのモル比を調整する方法、反応温度、触媒の量、減圧下で長時間脱水反応を行う等のエステル化の反応条件を変更する方法が挙げられる。具体的には、脂肪族ジカルボン酸化合物の割合を増加させたり、反応温度の上昇、触媒量の増加、脱水反応時間の延長等を行ったりすることにより数平均分子量を大きくすることができる。また、前記記載の逆にすると小さくなる傾向がある。また、前述した通り、軟化点と吸熱最高ピーク温度の比を調整するには、脂肪族ジカルボン酸化合物と、直鎖アルカンジオールのモル比を調整したり、反応温度を上げる、触媒量を増やす、減圧下、長時間脱水反応を行う等の反応条件を調整したりすることにより達成できる。

【0024】

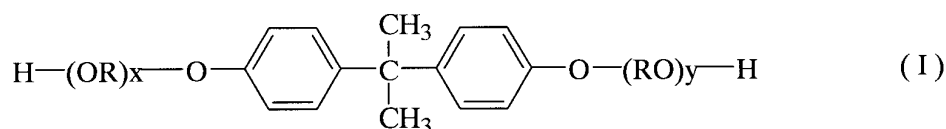
本発明における非晶質樹脂は、好ましくは、ビスフェノールAのアルキレンオキシサイド付加物を含有するアルコール成分と芳香環を有する芳香族カルボン酸化合物を含有するカルボン酸成分とを縮重合させて得られるものであり、例えば、非晶質ポリエステルが例示される。

【0025】

アルコール成分には、トナーの帯電性と耐久性の観点から、式(I)：

【0026】

【化1】



【0027】

(式中、RO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はアルキレンオキシ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のアルキレンオキシサイド付加物が、アルコール成分中、好ましくは90～100モル%、より好ましくは95～100モル%、さらに好ましくは実質的に100モル%含有されている。なお、本明細書において、結着樹脂が2種以上の非晶質樹脂を含有する場合、ビスフェノールAのアルキレンオキシサイド付加物のアルコール成分中の含有量とは加重平均含有量を意味し、上記範囲内であることが望ましい。

## 【0028】

式(1)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、ポリオキシプロピレン-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレン(炭素数2~3)オキサイド(平均付加モル数1~16)付加物等が挙げられる。

## 【0029】

ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物以外のアルコール成分としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールA、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、グリセロール、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

10

## 【0030】

カルボン酸成分には、フマル酸等の前記結晶性ポリエステル原料に例示された脂肪族ジカルボン酸化合物や、芳香環を有する芳香族カルボン酸化合物を含むジカルボン酸化合物を用いることができるが、剛直な構造により溶融混練物の結晶化率を高く保持する観点から、芳香環を有する芳香族カルボン酸化合物をカルボン酸成分中、50モル%以上含有することが好ましく、より好ましくは90~100モル%、さらに好ましくは95~100モル%、さらに好ましくは実質的に100モル%含有される。なお、本明細書において、結着樹脂が2種以上の非晶質樹脂を含有する場合、芳香族カルボン酸化合物のカルボン酸成分中の含有量とは、加重平均含有量を意味し、上記範囲内であることが望ましい。

20

## 【0031】

芳香族カルボン酸化合物としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、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、ピロメリット酸等の3価以上の芳香族カルボン酸化合物、これらの酸の無水物、及びこれらの酸のアルキル(炭素数1~3)エステル等のカルボン酸化合物が挙げられる。これらのなかでは、環境安定性及び耐久性の観点から、テレフタル酸が好ましい。

## 【0032】

芳香族カルボン酸化合物以外の他のカルボン酸成分としては、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、セバシン酸、アゼライン酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸等の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；及びこれらの酸の無水物、アルキル(炭素数1~3)エステル等が挙げられる。上記のような酸、これらの酸の無水物、及び酸のアルキルエステルを、本明細書では総称してカルボン酸化合物と呼ぶ。

30

## 【0033】

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、分子量調整や耐オフセット性向上の観点から、適宜含有されていてもよい。

## 【0034】

非晶質樹脂におけるアルコール成分とカルボン酸成分との縮重合は、例えば、不活性ガス雰囲気中にて、180~250 の温度で行うことができるが、本発明の効果がより顕著に奏される観点から、エステル化触媒、例えば、オクチル酸錫の存在下で行うことが好ましい。

40

## 【0035】

エステル化触媒の反応系における存在量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100重量部に対して、0.05~1重量部が好ましく、0.1~0.8重量部がより好ましい。

## 【0036】

また、本発明において、非晶質樹脂は、トナーの低温定着性及び耐オフセット性の観点から、軟化点が好ましくは10 以上、より好ましくは10~60 異なる2種類の非晶質ポリエステルからなることが好ましい。低軟化点ポリエステルの軟化点は、トナーの低温定着性の観点から、好ましくは80~120 、より好ましくは90~120 であり、高軟化点ポリエステルの軟化点は、耐オフセット性の観点から、好ましくは120~150 、より好ましくは

50

120～140 である。なお、3 種以上の樹脂からなる場合は、含有量が多い方から 2 種が上記を満たすことが好ましく、例えば、多い順における 2 番目と 3 番目が同じ含有量の時は 1 番多いものと 2 番目のどちらかが上記を満たすことが好ましい。

【0037】

高軟化点ポリエステルと低軟化点ポリエステルとの重量比(高軟化点ポリエステル/低軟化点ポリエステル)は、1/9～9/1が好ましく、2/8～8/2がより好ましい。また、高軟化点ポリエステル/低軟化点ポリエステルは、トナーの耐久性をさらに向上させる場合は、8/2～5/5が好ましく、トナーの低温定着性をさらに向上させる場合は、4/6～2/8が好ましい。

【0038】

非晶質樹脂が 2 種以上の非晶質ポリエステルからなる場合、トナーの低温定着性の観点から、平均軟化点は100～140 であることが好ましく、110～130 であることがより好ましい。本明細書において、平均軟化点とは加重平均軟化点のことをいい、各軟化点は、後述の実施例に記載の方法により測定される。

【0039】

非晶質樹脂のガラス転移点は、トナーの低温定着性と耐久性の観点から、40～70 が好ましく、50～70 がより好ましい。酸価は、5～25mgKOH/gが好ましく、5～20mgKOH/gがより好ましい。本明細書において、ガラス転移点及び酸価は、後述の実施例に記載の方法により測定される。

【0040】

なお、本発明において、非晶質樹脂は、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や、ポリエステルユニットを含む 2 種以上の樹脂ユニットを有する複合樹脂が挙げられる。

【0041】

本発明において結着樹脂は、結晶性ポリエステル及び非晶質樹脂を主成分として含有するが、結晶性ポリエステルの含有量は、トナーの低温定着性及び耐久性の観点から、結着樹脂中、1～35重量%であり、5～35重量%が好ましく、15～30重量%がより好ましい。

【0042】

非晶質樹脂の総含有量は、トナーの低温定着性及び耐久性の観点から、結着樹脂中、65～99重量%が好ましく、65～95重量%が好ましく、70～85重量%がより好ましい。

【0043】

結晶性ポリエステルと非晶質樹脂の重量比(結晶性ポリエステル/非晶質樹脂)は、トナーの低温定着性及び耐久性の観点から、5/95～35/65が好ましく、15/85～30/70がより好ましい。

【0044】

本発明における結着樹脂には、結晶性ポリエステル及び非晶質樹脂以外に、他の結着樹脂が本発明の効果を損なわない範囲で適宜含有されていてもよい。他の結着樹脂としては、ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等のポリエステル以外の結着樹脂等が挙げられる。結晶性ポリエステル及び非晶質樹脂の総含有量は、特に限定されないが、トナーの低温定着性の観点から、結着樹脂中、95重量%以上が好ましく、99重量%以上がより好ましい。

【0045】

さらに、本発明における結着樹脂以外のトナー原料として、着色剤、離型剤、荷電制御剤、磁性粉、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤等の添加剤が、適宜用いられていてもよい。

【0046】

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

10

20

30

40

50

ることができ、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、イソインドリン、ジスアゾイエロー等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができ、本発明のトナーは、黒トナー、カラートナー、フルカラートナーのいずれであってもよい。着色剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、1~40重量部が好ましく、3~10重量部がより好ましい。

#### 【0047】

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、フィッシュアトロプッシュ等の合成ワックス、モンタンワックス等の石炭系ワックス、パラフィンワックス等の石油ワックス、アルコール系ワックス等のワックス、カルナバワックス、ライスワックスなどの天然エステル系ワックスが挙げられ、これらのワックスは単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。離型剤の含有量は、定着性の観点から、結着樹脂100重量部に対して、1~20重量部が好ましく、2~10重量部がより好ましい。

#### 【0048】

荷電制御剤としては、正帯電性荷電制御剤及び負帯電性荷電制御剤のいずれであってもよく、これらが併用されていてもよい。正帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、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、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体等が挙げられる。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、ベンジル酸のホウ素錯体等が挙げられる。荷電制御剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、0.1~5.0重量部が好ましく、0.2~4.0重量部がより好ましい。

#### 【0049】

溶融混練においては、結着樹脂等のトナー原料を均一に混合した後、溶融混練することが好ましく、トナー原料の混合は、結着樹脂等の全ての原料を一度に混合する方法であっても、分割して混合する方法であってもよい。

#### 【0050】

トナー原料の混合に用いられる混合機としては、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等が挙げられるが、分散性の観点から、ヘンシェルミキサーが好ましい。

#### 【0051】

トナー原料の溶融混練は、密閉式ニーダー、1軸もしくは2軸の押出機、連続式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が、混練の繰り返しや分散助剤の使用をしなくても、結着樹脂に添加剤を効率よく高分散させることができることから、ロールの軸方向に沿って設けられた供給口と混練物排出口を備えた連続式オープンロール型混練機を用いることが好ましい。

#### 【0052】

トナー原料の混合物は、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。

#### 【0053】

連続式オープンロール型混練機とは、溶融混練部がオープン型であるものをいい、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。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望ましく、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、分散性の観点から、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望ましい。

#### 【0054】

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じてもよい。



## 【 0 0 5 5 】

高回転側ロールの原料投入側端部温度は100～160 が好ましく、低回転側ロールの原料投入側端部温度は35～100 が好ましい。

## 【 0 0 5 6 】

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から、20～60 であることが好ましく、20～50 であることがより好ましく、30～50 であることがさらに好ましい。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、離型剤分散性の観点から、0～50 であることが好ましく、0～40 であることがより好ましく、0～20 であることがさらに好ましい。

## 【 0 0 5 7 】

高回転側ロールの周速度は、2～100m/minであることが好ましく、4～50m/minがより好ましい。低回転側ロールの周速度は1～90m/minが好ましく、2～60m/minがより好ましく、2～50m/minがさらに好ましい。また、2本のロールの周速度の比(低回転側ロール/高回転側ロール)は、1/10～9/10が好ましく、3/10～8/10がより好ましい。

## 【 0 0 5 8 】

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、混練シェアを高めるために、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。

## 【 0 0 5 9 】

かくして、結晶性ポリエステル及び非晶質樹脂を含有する結着樹脂を含むトナー原料の熔融混練物が得られる。

## 【 0 0 6 0 】

上記で得られた熔融混練物は、粉碎してトナーとする粉碎トナーや、溶媒に粒子として分散させて得られる重合トナーに用いることができるが、本発明は、熔融混練する工程後の加熱処理する工程以外に熱処理を行う工程を含まないため、粉碎トナーの製造に用いることが好ましい。

## 【 0 0 6 1 】

粉碎トナーの一般的なトナーの製造方法では、得られた熔融混練物を粉碎可能な硬度に達するまで冷却し、粉碎工程に供するが、本発明では、熔融混練する工程後、得られた熔融混練物を加熱処理する工程に供してから、粉碎工程を行うことが好ましい。

## 【 0 0 6 2 】

本発明において、加熱処理する工程は、トナー添加剤の分散維持と結着樹脂分子の再配列性によるトナーの耐久性向上の観点から、好ましくは50～80 、より好ましくは50～70 の温度で、好ましくは3～80時間、より好ましくは3～72時間行うことが望ましい。なお、この時間は当該温度範囲内となる累計の時間である。また、トナー添加剤の分散維持と結着樹脂分子の再配列性の観点から、加熱処理する工程の開始から終了までに当該温度範囲の上限値を超えないことが好ましい。

## 【 0 0 6 3 】

本発明では、加熱処理する工程を、前記温度で、かつ前記時間行うことにより、熔融混練物中の樹脂の再配列を促し、一旦低下したガラス転移温度の回復によりトナーの耐久性が向上するものと推定される。さらに、可塑部分、即ち低ガラス転移温度の部分は、粉碎の際、衝撃を吸収しやすく、粉碎効率の低下の原因となるが、本発明では、粉碎工程前の加熱処理する工程において可塑化が抑制されるため、粉碎性も向上させることができる。

## 【 0 0 6 4 】

加熱処理する工程には、オープン等を用いることができる。例えば、オープンを用いる場合、熔融混練物をオープン内で、一定温度に保持することにより、加熱処理する工程を行うことができる。

## 【 0 0 6 5 】

加熱処理する工程を行う態様は特に限定されないが、例えば、  
態様1：熔融混練する工程後、得られた熔融混練物を冷却する際に、熔融混練物を前記加

10

20

30

40

50

熱処理条件下に保持し、次いで粉碎可能な硬度に達するまで冷却し、粉碎工程等の次の工程に供する態様

態様2：溶融混練する工程後、得られた溶融混練物を粉碎可能な硬度まで一旦冷却した後、冷却した溶融混練物を前記加熱処理する工程に供し、次いで溶融混練物を再び冷却し、粉碎工程等の次の工程に供する態様

がある。本発明ではいずれの態様で加熱処理する工程を行ってもよいが、トナー中の添加剤の分散性の観点から、態様2が好ましい。

【0066】

結着樹脂中の結晶性ポリエステルの含有量が多くなるに従い、溶融混練物の結晶化率は増加する傾向にある。しかし、結晶性ポリエステル中にも結晶構造を有さない部分、即ち、溶融混練では結晶化しない部分が存在し、かかる部分が溶融混練物中に多く存在すると耐久性に劣る傾向がある。そこで、加熱処理する工程により溶融混練物全体における結晶化を促進し結晶化率を大きくすることで耐久性が向上する。

【0067】

かくして、溶融混練物の加熱処理物が得られるが、加熱処理する工程後の溶融混練物の結晶化率Yは、耐久性の観点から、加熱処理前の溶融混練物の結晶化率よりも大きいことが好ましく、また、結晶性ポリエステルの結着樹脂中の含有量X(重量%)との間に以下の関係：

好ましくは、 $14/5 \times X < Y$

より好ましくは、 $16/5 \times X < Y$

さらに好ましくは、 $7/2 \times X < Y$

を満たすことが望ましい。ただしYの上限値は100である。

【0068】

加熱処理する工程後の加熱処理物は、粉碎トナーにおいては、粉碎可能な硬度まで冷却した後、粉碎工程及び分級工程に供する。

【0069】

粉碎工程は、多段階に分けて行ってもよい。例えば、加熱処理する工程後の加熱処理物を、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。

【0070】

粉碎工程に用いられる粉碎機は特に限定されないが、例えば、粗粉碎に好適に用いられる粉碎機としては、アトマイザー、ロープレックス等が、微粉碎に好適に用いられる粉碎機としては、ジェットミル、衝突板式ミル、回転型機械ミル等が挙げられる。

【0071】

分級工程に用いられる分級機としては、風力分級機、慣性式分級機、篩式分級機等が挙げられる。分級工程の際、粉碎が不十分で除去された粉碎物は再度粉碎工程に供してもよい。

【0072】

以上の工程によりトナーが得られるが、さらに得られたトナー表面に疎水性シリカ等の無機微粒子や樹脂微粒子を外添してもよい。

【0073】

本発明により得られるトナーの体積中位粒径( $D_{50}$ )は、画質及び帯電性の観点から、4.5~6.5 $\mu\text{m}$ が好ましく、5.5~6 $\mu\text{m}$ がより好ましい。なお、本明細書において、体積中位粒径( $D_{50}$ )とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して50%になる粒径を意味する。

【0074】

本発明により得られたトナーは、一成分現像用トナー及びキャリアと混合して用いられる二成分現像用トナーのいずれにも用いることができるが、耐熱性がより要求される一成分現像用トナーとしてより好適に用いられる。

【実施例】

【0075】

## 〔樹脂の軟化点〕

フローテスター(島津製作所、CFT-500D)を用い、1gの試料を昇温速度6 /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のノズルから押出する。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。

## 【0076】

## 〔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))に変更した。

## 【0077】

## 〔樹脂の吸熱の最高ピーク温度及び融点〕

示差走査熱量計(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、Q-100)を用いて、室温から降温速度10 /分で0 /分まで冷却した試料をそのまま1分間静止させ、その後昇温速度50 /分で測定する。観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの温度を吸熱の最高ピーク温度とする。最高ピーク温度が軟化点と20 /度以内の差であれば融点とし、軟化点との差が20 /度を超えるピークはガラス転移に起因するピークとする。

## 【0078】

## 〔樹脂のガラス転移点〕

示差走査熱量計(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、Q-100)を用いて、室温から降温速度10 /分で0 /分まで冷却した試料をそのまま1分間静止させ、その後昇温速度50 /分で測定する。吸熱の最高ピーク温度と軟化点との差が20 /度以内のときは、吸熱の最高ピーク温度以下のベースラインの延長線と、該ピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移点として読み取る。吸熱の最高ピーク温度と軟化点との差が20 /度を超えるときは、吸熱の最高ピーク温度より低い温度で観測されるピークの温度以下のベースラインの延長線と、該ピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移点として読み取る。

## 【0079】

## 〔樹脂の平均分子量〕

以下の方法により得られる、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布を示すチャートから、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クロロホルム中に溶解する。次いで、この溶液をポアサイズ2μmのフッ素樹脂フィルター(住友電気工業社製、F P - 2 0 0 )を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とする。

## (2) 分子量分布測定

下記の測定装置と分析カラムを用い、溶解液としてクロロホルムを毎分1mLの流速で流し、40 /度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う。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、数種類の単分散ポリスチレンを標準試料として作成したものをを用いる。

測定装置：C O - 8 0 1 0 (東ソー社製)

分析カラム：G M H L X + G 3 0 0 0 H X L (東ソー社製)

## 【0080】

## 〔結晶化率〕

示差走査熱量計(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、Q-100)を用いて、室温から降温速度10 /分で0 /分まで冷却した試料(約10mg)をそのまま1分間静止させ、その後昇温速度50 /分で180 /度まで測定する。次に、得られた熱曲線上の90~120 /度付近に現れる結晶融解に起因する吸熱ピークについて、該ピークの開始点温度以下のベースライン上の最もピークに近い点と該ピークの終点温度以上のベースライン上の最もピークに近

10

20

30

40

50

い点とを結ぶ直線を引くことにより、ピーク面積を算出して、結晶融解に要する吸熱量とする。試料として、溶融混練物及びその原料の結晶性ポリエステルを用い、結晶性ポリエステルの結晶融解に要する吸熱量を求め、原料の結晶性ポリエステルの含有量(重量%)当たりの結晶融解に要する吸熱量を算出することにより、以下の式に従って、試料の結晶化率を算出する。

結晶化率(%) = 溶融混練物の吸熱量 / 溶融混練物の原料の結晶性ポリエステルの含有量(重量%) 当たりの吸熱量 × 100

吸熱ピークの例を図 1 に示した。

【 0 0 8 1 】

〔トナーの体積中位粒径( $D_{50}$ )〕

10

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：50  $\mu$ m

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 重量% の濃度となるよう前記電解液に溶解させて分散液を得る。

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

20

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、その粒度分布から体積中位粒径( $D_{50}$ )を求める。

【 0 0 8 2 】

結晶性ポリエステルの製造例 1

表 1 に示す原料モノマー及びターシャルブチルカテコール(TBC) 4.2g ( , - 直鎖アルカンジオールと脂肪族ジカルボン酸化合物の総量 100 重量部に対して 0.05 重量部) を、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 20 リットル容の四つ口フラスコに入れ、160 で 5 時間かけて反応させた後、200 に昇温して 1 時間反応させた。さらに、8.3 kPa にて所望の分子量の樹脂が得られるまで反応させて、樹脂 a、b、c を得た。

30

【 0 0 8 3 】

非晶質ポリエステルの製造例 1

表 1 に示す原料モノマー及びオクチル酸錫 18.6g (アルコール成分とカルボン酸成分の総量 100 重量部に対して 0.2 重量部) を窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 20 リットル容の四つ口フラスコに入れ、220 で 8 時間かけて反応させた後、8.3 kPa にて 1 時間反応させた。さらに 210 で、所望の軟化点に達するまで反応させて、樹脂 A を得た。

【 0 0 8 4 】

非晶質ポリエステルの製造例 2

表 1 に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー及びオクチル酸錫 19.3g (アルコール成分とカルボン酸成分の総量 100 重量部に対して 0.2 重量部) を窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 20 リットル容の四つ口フラスコに入れ、220 で 8 時間かけて反応させた後、8.3 kPa にて 1 時間反応させた。さらに 210 にて表 1 に示す無水トリメリット酸を添加し、所望の軟化点に達するまで反応させて、樹脂 B を得た。

40

【 0 0 8 5 】

【表 1】

	結晶性ポリエステル				非晶質樹脂	
	樹脂 a	樹脂 b	樹脂 c		樹脂 A	樹脂 B
アルコール成分						
BPA-PO <sup>1)</sup>	---	---	---		2518g (35)	3391g (50)
BPA-EO <sup>2)</sup>	---	---	---		4342g (65)	3148g (50)
1,6-ヘキサジオール	5566g (102)	5566g (102)	5457g (98)		---	---
カルボン酸成分						
アクリル酸	5365g (100)	5365g (100)	5472g (100)		---	---
テレフタル酸	---	---	---		3412g (100)	2219g (69)
ドデセニル無水コハク酸	---	---	---		---	312g (6)
無水トリメリット酸	---	---	---		---	930g (25)
カルボン酸成分/アルコール成分 <sup>3)</sup>	100/102	100/102	100/98		100/100	100/100
樹脂の物性	軟化点 (°C)	117	115	111	112	124
	酸価 (mgKOH/g)	---	---	---	6	16
	融点 (°C)	110	111	112	---	---
	ガラス転移点 (°C)	---	---	---	---	---
	吸熱の最高ピーク温度 (°C)	110	111	112	64	68
	軟化点/ピーク温度	1.06	1.04	0.99	1.75	1.82
	数平均分子量	6,300	8,900	2,600	---	---
	重量平均分子量	53,000	112,000	9,500	---	---

注) 樹脂の原料モジュール内の数字は、カルボン酸成分の総量を100とするときのモル比を表す。

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

2) ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

3) カルボン酸成分とアルコール成分のモル比(カルボン酸成分/アルコール成分)

【0086】

実施例 1 ~ 5

表 2 に示す種類と量の結着樹脂、カルナバワックス「カルナウバワックス C1」(加藤洋行社製)3重量部、正帯電性荷電制御剤「BONTRON P-51」(オリエント化学社製)0.06重量部、負帯電性荷電制御剤「E304」(オリエント化学社製)0.25重量部及び着色剤「ECB-301」(フタロシアニンブルー-15:3,大日精化社製)4.5重量部を、予めヘンシェルミキサーを用い

10

20

30

40

50

て混合後、以下に示す条件で熔融混練した。

【 0 0 8 7 】

〔混練条件例：オープンロール〕

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：140cm、有効ロール長：80cm)を使用した。連続式二本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9m/min、低回転側ロール(バックロール)周速度6m/min、混練物供給口側端部のロール間隙0.1mmであった。ロール内の加熱媒体温度及び冷却媒体温度は、高回転側ロールの原料投入側が135 及び混練物排出側が90 であり、低回転側ロールの原料投入側が35 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4kg / 時間、平均滞留時間は約10分間であった。

10

【 0 0 8 8 】

上記で得られた熔融混練物を冷却ロールで圧延し、20 以下に冷却した後、オープン内にて、表 2 に示す温度、時間で加熱処理した。

【 0 0 8 9 】

加熱処理後の加熱処理物を冷却、粗粉碎した後、ジェットミル粉碎機及び気流分級機( I D S : 日本ニューマチック社製)にて粉碎、分級を行い、体積中位粒径( $D_{50}$ )5.5  $\mu\text{m}$ の実施例 1 ~ 5 のトナーを得た。

【 0 0 9 0 】

比較例 1 ~ 4

表 2 に示す種類と量の結着樹脂、カルナバワックス「カルナウバワックス C1」(加藤洋行社製)3.5重量部、パラフィンワックス「HNP-9」(日本精鐵社製)2.5重量部、正帯電性荷電制御剤「BONTRON P-51」(オリエント化学社製)0.06重量部、負帯電性荷電制御剤「E304」(オリエント化学社製)0.25重量部及び着色剤「ECB-301」(フタロシアニンプール5:3, 大日精化社製)4.5重量部を用いて、実施例 1 と同様にして、体積中位粒径( $D_{50}$ )5.5  $\mu\text{m}$ の比較例 1 ~ 4 のトナーを得た。

20

【 0 0 9 1 】

試験例 1〔定着性〕

非磁性一成分現像装置「Oki Microline 5400」(沖データ社製)に表 2 のトナーを実装し、未定着で画像出しを行った(印字面積：4.1cm $\times$ 13.0cm、付着量：0.45 $\pm$ 0.03mg / cm<sup>2</sup>)。得られた未定着画像について、「Microline3010」(沖データ社製)の外部定着機(定着速度：300mm / sec)を用いて、90 から240 へ5 ずつ順次定着温度を上昇させながら、600r / minで用紙に定着させた。オフセットの発生を目視にて観察し、オフセットが発生しない温度領域を調べた。結果を表 2 に示す。なお、定着紙には、富士ゼロックスオフィスサプライ社製の J 紙を使用した。

30

【 0 0 9 2 】

試験例 2〔耐久性〕

非磁性一成分現像装置「Oki Microline 5400」(沖データ社製)のIDカートリッジにトナーを実装し、70r/min(36ppm相当)でから回し運転を行い、現像ローラ表面のムラスジ発生を目視にて観察し、ムラスジが発生するまでの時間を測定した。結果を表 2 に示す。なお、ムラスジとは現像ローラ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、ムラスジの発生により、印字の際に画像濃度に濃淡が発生することになる。

40

【 0 0 9 3 】

【表 2】

	結着樹脂				加熱処理		結晶化率(%)		結晶性ポリエスチルの含有量と加熱後の溶融混練物の結晶化率の関係 <sup>3)</sup>			トテ特性		
	結晶性ポリエスチル 構成樹脂 (重量%) (X)	結着樹脂中の含有量 (重量%) (X)	非晶質樹脂			温度 (℃)	時間 (hour)	加熱前	加熱後 (Y)	14/5×X <sup>4)</sup>	16/5×X <sup>4)</sup>	7/2×X <sup>4)</sup>	定着温度 領域(℃)	耐久性 (hour)
			構成樹脂	BPA含有量 <sup>1)</sup> (wt%)	芳香族カルボン酸化合物含有量 <sup>2)</sup> (wt%)									
実施例 1	樹脂 a (5)	5	樹脂 A (65)	樹脂 B (30)	98.1	60	24	7	18	14	16	17.5	150～200	6.0
実施例 2	樹脂 a (10)	10	樹脂 A (60)	樹脂 B (30)	98.0	70	24	18	70	28	32	35	140～195	6.0
実施例 3	樹脂 a (15)	15	樹脂 A (55)	樹脂 B (30)	97.9	50	72	32	57	42	48	52.5	135～190	7.0
実施例 4	樹脂 b (15)	15	樹脂 A (55)	樹脂 B (30)	97.9	60	24	32	64	42	48	52.5	135～190	4.0
実施例 5	樹脂 a (25)	25	樹脂 A (45)	樹脂 B (30)	97.6	70	24	67	75	70	80	87.5	120～180	4.5
比較例 1	樹脂 c (15)	15	樹脂 A (55)	樹脂 B (30)	97.9	---	---	29	---	42	48	52.5	145～190	0.5
比較例 2	樹脂 c (15)	15	樹脂 A (55)	樹脂 B (30)	97.9	50	72	28	30	42	48	52.5	150～190	1.2
比較例 3	樹脂 c (15)	15	樹脂 A (55)	樹脂 B (30)	97.9	70	2	29	32	42	48	52.5	150～190	0.7
比較例 4	樹脂 a (15)	15	樹脂 A (55)	樹脂 B (30)	97.9	---	---	32	---	42	48	52.5	130～185	2.0

注) 結着樹脂の使用量は、重量部を示す。

1) 非晶質樹脂におけるアルコール成分中のビスフェノールAのポリヒドロキシ付加物含有量(wt%)を示す。

2) 非晶質樹脂におけるカルボン酸成分中の芳香族カルボン酸化合物含有量(wt%)を示す。

3) 結晶性ポリエチレンの結着樹脂中の含有量と加熱処理後の溶融混練物の結晶化率の関係。

4) Xは、結晶性ポリエチレンの結着樹脂中の含有量(重量%)である。

比較例 1 ~ 4 のトナーと対比して、実施例 1 ~ 5 のトナーは耐久性に優れることがわかる。なかでも、実施例 3 は、結着樹脂組成が同一で加熱処理のない比較例 4 と比べて耐久性に優れることがわかる。また、実施例 1 のトナーのように、結着樹脂中の結晶性ポリエステル含有量が低く、加熱処理前の熔融混練物の結晶化率が低いものであっても、加熱処理によって一定の結晶化率を有するようになると、耐久性に優れることがわかる。一方、比較例 1 ~ 3 のトナーは、結晶性ポリエステルの数平均分子量が 2600、重量平均分子量が 9500 と小さいものであることから、たとえ加熱処理によって結晶化率が増大しても、いずれも、定着温度領域も狭く、耐久性に劣る結果になっていると推察される。

【産業上の利用可能性】

【0095】

10

本発明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。

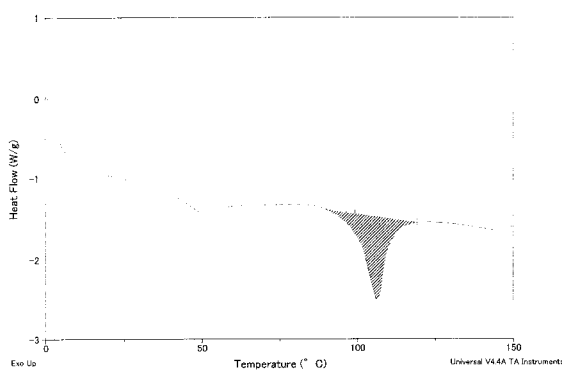
【図面の簡単な説明】

【0096】

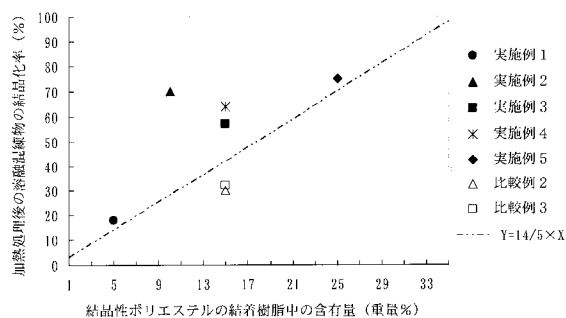
【図 1】図 1 は、示差走査熱量計測定における結晶融解に起因するピークを示す一例の図であり、斜線部は結晶融解に要する吸熱量を示す。

【図 2】図 2 は、実施例 1 ~ 5 及び比較例 2、3 のトナーにおける、結晶性ポリエステルの結着樹脂中の含有量(重量%)と加熱処理後の熔融混練物の結晶化率(%)の関係を示す図である。

【図 1】



【図 2】





---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-226904(JP,A)  
特開2005-308995(JP,A)  
特開2006-065015(JP,A)  
特開2005-300867(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 9/087