

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2024-18642
(P2024-18642A)

(43)公開日 令和6年2月8日(2024.2.8)

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

G 0 3 G 9/087(2006.01) G 0 3 G 9/087 3 3 1 2 H 5 0 0

C 0 8 G 63/16 (2006.01) C 0 8 G 63/16 4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全23頁)

(21)出願番号	特願2022-122091(P2022-122091)	(71)出願人	000000918
(22)出願日	令和4年7月29日(2022.7.29)		花王株式会社
			東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
		(74)代理人	100095832
			弁理士 細田 芳徳
		(74)代理人	100187850
			弁理士 細田 芳弘
		(72)発明者	相馬 央登
			和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
		(72)発明者	平井 丈士
			和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
		(72)発明者	野本 昌吾
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トナー用結着樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】画像の耐擦過性と光沢性に優れ、また、良好な粉砕性を有するトナー用結着樹脂組成物及び該結着樹脂組成物を含有した静電荷像現像用トナーに関すること。

【解決手段】結晶性ポリエステル樹脂と非晶質ポリエステル樹脂とを含有するトナー用結着樹脂組成物であって、前記結晶性ポリエステル樹脂が、エチレングリコールを含有するアルコール成分と炭素数12以上16以下の脂肪族ジカルボン酸系化合物、及び炭素数16以上24以下の脂肪族モノカルボン酸系化合物を含有するカルボン酸成分との重縮合物であり、前記非晶質ポリエステル樹脂が、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物及びエチレングリコールを含有するアルコール成分とジカルボン酸系化合物を含有するカルボン酸成分との重縮合物である、トナー用結着樹脂組成物及び該結着樹脂組成物を含有した静電荷像現像用トナー。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

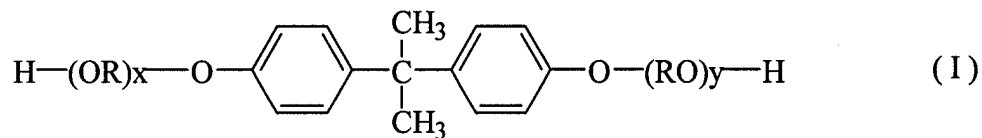
結晶性ポリエステル樹脂と非晶質ポリエステル樹脂とを含有するトナー用結着樹脂組成物であって、

前記結晶性ポリエステル樹脂が、エチレングリコールを85モル%以上含有するアルコール成分と炭素数12以上16以下の脂肪族ジカルボン酸系化合物、及び炭素数16以上24以下の脂肪族モノカルボン酸系化合物を含有するカルボン酸成分との重縮合物であり、該脂肪族モノカルボン酸系化合物の含有量が、アルコール成分とカルボン酸成分の合計量中、1.5モル%以上20モル%以下であり、

前記非晶質ポリエステル樹脂が、式(I)：

10

【化 1】



(式中、OR及びROはオキシアルキレン基であり、Rはエチレン基及び/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16以下である)

20

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及びエチレングリコールを含有するアルコール成分とジカルボン酸系化合物を含有するカルボン酸成分との重縮合物であり、エチレングリコールの含有量が、アルコール成分中、10モル%以上60モル%以下である、トナー用結着樹脂組成物。

【請求項 2】

炭素数12以上16以下の脂肪族ジカルボン酸系化合物が、テトラデカン二酸である、請求項1記載のトナー用結着樹脂組成物。

【請求項 3】

結晶性ポリエステル樹脂の酸価が、10mgKOH/g以下である、請求項1又は2記載のトナー用結着樹脂組成物。

30

【請求項 4】

非晶質ポリエステル樹脂のアルコール成分中のビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の含有量が、アルコール成分中、40モル%以上90モル%以下である、請求項1～3いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項1～4いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物及び着色剤を含有する、静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、例えば、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トナー用結着樹脂組成物及び該結着樹脂組成物を含有した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、非晶質樹脂及び結晶性樹脂を含有するトナー用結着樹脂組成物であって、前記非晶質樹脂が、第二級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオールを含むアルコール成分とカルボン酸成分とポリエチレンテレフタレートとの重縮合物であるポリエステル系樹脂Aを含み、前記結晶性樹脂が、エチレングリコールを50モル%以上100

50

モル%以下含むアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物であるポリエステル系樹脂Cを含み、前記非晶質樹脂と前記結晶性樹脂との質量比（非晶質樹脂／結晶性樹脂）が65/35以上95/5以下である、トナー用結着樹脂組成物が開示されている。

【0003】

特許文献2には、非晶質ポリエステルAと結晶性ポリエステルCを含有するトナー用結着樹脂組成物であって、前記非晶質ポリエステルAが、芳香族ジオール及び炭素数3以上6以下の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合して得られる非晶質ポリエステルであり、前記結晶性ポリエステルCが、炭素数2以上9以下の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合して得られる結晶性ポリエステルである、トナー用結着樹脂組成物が開示されている。

10

【0004】

特許文献3には、アルコール成分（X）とカルボン酸成分（Y）とを必須構成単量体とする結晶性樹脂（A）を含有するトナーバインダーであって、カルボン酸成分（Y）の合計モル数に基づいて、カルボン酸成分（Y）が炭素数2～12の直鎖脂肪族ジカルボン酸（y1）を90～99.49モル%、炭素数20の脂肪族モノカルボン酸（y2）を0.01～1.0モル%及び炭素数22の脂肪族モノカルボン酸（y3）を0.5～9.0モル%含有し、トナーバインダーが示差走査熱量計（DSC）による第2回目の昇温過程において結晶性樹脂（A）由来の吸熱ピークのピークトップ温度を40～100の範囲に少なくとも1個有することを特徴とするトナーバインダーが開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2019-66536号公報

【特許文献2】特開2016-90628号公報

【特許文献3】特開2019-159315号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

結晶性ポリエステル樹脂は結晶構造を有するため滑り性が高く耐擦過性の向上が期待できるが、トナーの結着樹脂として非晶質ポリエステル樹脂と混合して使用する際に、互いの相溶性が高すぎると、印字物の中の結晶性ポリエステル樹脂が非晶化してしまい、期待される滑り性を発現することができなくなる。また、非晶化した結晶性部位は軟らかく柔軟な構造となってしまうため、トナーの粉砕性が低下してしまう。一方、相溶性が低い場合、結晶性ポリエステル樹脂は非晶質ポリエステル樹脂中でも結晶性が維持されるため、耐擦過性や粉砕性は比較的良好となるが、結晶構造部位は非晶性部位との屈折率差が大きいため、得られる印字物の光沢が低下してしまう。

30

【0007】

本発明は、画像の耐擦過性と光沢性に優れ、また、良好な粉砕性を有するトナー用結着樹脂組成物及び該結着樹脂組成物を含有した静電荷像現像用トナーに関する。

【課題を解決するための手段】

40

【0008】

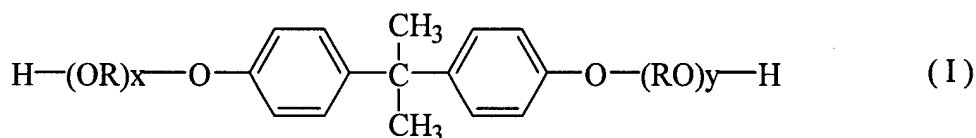
本発明は、

〔1〕 結晶性ポリエステル樹脂と非晶質ポリエステル樹脂とを含有するトナー用結着樹脂組成物であって、
前記結晶性ポリエステル樹脂が、エチレングリコールを85モル%以上含有するアルコール成分と炭素数12以上16以下の脂肪族ジカルボン酸系化合物、及び炭素数16以上24以下の脂肪族モノカルボン酸系化合物を含有するカルボン酸成分との重縮合物であり、該脂肪族モノカルボン酸系化合物の含有量が、アルコール成分とカルボン酸成分の合計量中、1.5モル%以上20モル%以下であり、
前記非晶質ポリエステル樹脂が、式（I）：

50

【 0 0 0 9 】

【 化 1 】



【 0 0 1 0 】

10

(式中、OR及びROはオキシアルキレン基であり、Rはエチレン基及び/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16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及びエチレングリコールを含有するアルコール成分とジカルボン酸系化合物を含有するカルボン酸成分との重縮合物であり、エチレングリコールの含有量が、アルコール成分中、10モル%以上60モル%以下である、トナー用結着樹脂組成物、並びに

〔2〕 前記〔1〕記載のトナー用結着樹脂組成物及び着色剤を含有する、静電荷像現象用トナーに関する。

20

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 1 1 】

本発明のトナー用結着樹脂組成物は、画像の耐擦過性と光沢性に優れ、また、良好な粉砕性を有するという優れた効果を奏するものである。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 形 態 】

【 0 0 1 2 】

本発明のトナー用結着樹脂組成物は、結晶性ポリエステル樹脂及び非晶質ポリエステル樹脂がエチレングリコールを含む原料モノマーの重縮合物であり、詳細は不明なるも、これらの原料モノマーの相互作用により本発明の効果が奏されるものと推察される。

結晶性ポリエステル樹脂にエチレングリコールを用いることで、2つの近接したエステル基を配置でき、これにより凝集力が高く結晶成長しやすいことに加え、非晶質ポリエステルのエチレングリコール部位に結晶性ポリエステルのエチレングリコール部位が集まることによって結晶成長を促進させることができる。そのため、定着後に結晶性ポリエステル樹脂をすばやく再結晶化させることが可能となり、さらに、極性の低い長鎖脂肪族ジカルボン酸由来部位と末端に配置される長鎖脂肪族モノカルボン酸によっても結晶核の生成を促進させることができる。また、結晶性ポリエステル樹脂は末端に極性の低い長鎖脂肪族構造を有するため印字物表面に結晶性ポリエステル樹脂が存在しやすくなり、結晶由来の滑り性が発現し、耐擦過性が良好となる。

30

また、形成される結晶は非晶質ポリエステル樹脂のエチレングリコール部位により高微分散化した状態となり、結晶性部位と非晶性部位の異種界面が多くなり、この異種界面を起点に樹脂が割れるため粉砕性が向上するとともに、結晶性ポリエステル樹脂が微分散していることで、非晶性部位の屈折率に対する影響が抑制されるため、得られる画像の光沢性が阻害されない。

40

【 0 0 1 3 】

結晶性ポリエステル樹脂は、エチレングリコールを含有するアルコール成分と長鎖脂肪族ジカルボン酸系化合物、及び長鎖脂肪族モノカルボン酸系化合物を含有するカルボン酸成分との重縮合物である。

【 0 0 1 4 】

エチレングリコールの含有量は、アルコール成分中、85モル%以上であり、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは98モル%以上、さ

50

らに好ましくは100モル%である。

【0015】

他のアルコール成分としては、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール等のエチレングリコール以外の脂肪族ジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族ジオール、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、ペンタエリスリトール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の3価以上のアルコール、脂肪族モノアルコール等が挙げられる。

【0016】

長鎖脂肪族ジカルボン酸系化合物としては、ドデカン二酸（炭素数：12）、テトラデカン二酸（炭素数：14）、ヘキサデカン二酸（炭素数：16）、側鎖にアルキル基又はアルケニル基を有するコハク酸、これらの酸の無水物及びアルキル基の炭素数が1以上3以下であるアルキルエステル等が挙げられ、これらの中では、テトラデカン二酸が好ましい。

10

【0017】

長鎖脂肪族ジカルボン酸系化合物の炭素数は、耐擦過性、粉碎性及び光沢性の観点から、12以上であり、好ましくは14以上であり、そして、耐擦過性、光沢性及び低温定着性の観点から、16以下である。ここで、長鎖脂肪族ジカルボン酸系化合物がアルキルエステルである場合のアルキル基の炭素数は、上記炭素数には含めない。

【0018】

長鎖脂肪族ジカルボン酸系化合物の含有量は、光沢性及び低温定着性の観点から、カルボン酸成分中、好ましくは75モル%以上、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは85モル%以上であり、そして、好ましくは98モル%以下、より好ましくは96モル%以下、さらに好ましくは94モル%以下である。

20

【0019】

長鎖脂肪族モノカルボン酸系化合物としては、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸等の脂肪族モノカルボン酸、これらの酸のアルキル基の炭素数が1以上3以下であるアルキルエステル等が挙げられ、これらの中では、ステアリン酸及びノ又はベヘン酸が好ましい。

【0020】

長鎖脂肪族モノカルボン酸系化合物の炭素数は、耐擦過性、粉碎性及び光沢性の観点から、16以上であり、好ましくは18以上、より好ましくは20以上であり、そして、耐擦過性、光沢性及び低温定着性の観点から、24以下であり、好ましくは22以下である。ここで、長鎖脂肪族モノカルボン酸系化合物がアルキルエステルである場合のアルキル基の炭素数は、上記炭素数には含めない。

30

【0021】

長鎖脂肪族モノカルボン酸系化合物の含有量は、アルコール成分とカルボン酸成分の合計量中、耐擦過性、粉碎性及び光沢性の観点から、1.5モル%以上であり、好ましくは2モル%以上、より好ましくは3モル%以上であり、そして、耐擦過性、光沢性及び低温定着性の観点から、20モル%以下であり、好ましくは15モル%以下、より好ましくは13モル%以下である。

40

【0022】

他のカルボン酸成分としては、コハク酸（炭素数：4）、フマル酸（炭素数：4）、アジピン酸（炭素数：6）、スベリン酸（炭素数：8）、アゼライン酸（炭素数：9）、セバシン酸（炭素数：10）等の前記脂肪族ジカルボン酸系化合物以外の脂肪族ジカルボン酸系化合物、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸系化合物、トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上のカルボン酸系化合物、これらの酸の無水物及びアルキル基の炭素数が1以上3以下であるアルキルエステル等が挙げられる。

【0023】

なお、本明細書において、マクロモノマーやヒドロキシカルボン酸は、アルコール成分

50

及びカルボン酸成分には含めない。

【0024】

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

【0025】

結晶性ポリエステル樹脂は、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分を不活性ガス雰囲気中、好ましくはエステル化触媒の存在下、さらに必要に応じて、エステル化助触媒、重合禁止剤等の存在下、好ましくは130 以上、より好ましくは170 以上、そして、
10
好ましくは250 以下、より好ましくは240 以下の温度で重縮合させて製造することができる。

【0026】

エステル化触媒としては、錫化合物、チタン化合物が挙げられ、本発明においては、画像耐熱性及び帯電安定性の観点から、錫化合物が好ましい。

【0027】

錫化合物としては、 $S_n - C$ 結合を有していない錫(II)化合物が好ましい。

【0028】

$S_n - C$ 結合を有していない錫(II)化合物としては、 $S_n - C$ 結合を有しておらず、 $S_n - O$ 結合を有する錫(II)化合物、 $S_n - X$ (X はハロゲン原子を示す)結合を有する錫
20
(II)化合物等が好ましく、 $S_n - O$ 結合を有する錫(II)化合物がより好ましい。

【0029】

$S_n - O$ 結合を有する錫(II)化合物としては、シュウ酸錫(II)、酢酸錫(II)、オクタン酸錫(II)、2-エチルヘキサン酸錫(II)、ラウリル酸錫(II)、ステアリン酸錫(II)、オレイン酸錫(II)等の炭素数2~28のカルボン酸基を有するカルボン酸錫(II)；オクチロキシ錫(II)、ラウロキシ錫(II)、ステアロキシ錫(II)、オレイロキシ錫(II)等の炭素数2以上28以下のアルコキシ基を有するアルコキシ錫(II)；酸化錫(II)；硫酸錫(II)等が、 $S_n - X$ (X はハロゲン原子を示す)結合を有する錫(II)化合物としては、塩化錫(II)、臭化錫(II)等のハロゲン化錫(II)等が挙げられ、これらの中では、触媒能の点から、 $(R^1COO)_2S_n$ (ここで R^1 は炭素数5以上19以下のアルキル基又はアルケニル基を示す)で表される脂肪酸錫(II)、 $(R^2O)_2S_n$ (ここで R^2 は炭素数6~20のアルキル基又はアルケニル基を示す)で表されるアルコキシ錫(II)又は S_nO で表される酸化錫(II)が好ましく、 $(R^1COO)_2S_n$ で表される脂肪酸錫(II)又は酸化錫(II)がより好ましく、オクタン酸錫(II)、2-エチルヘキサン酸錫(II)、ステアリン酸錫(II)又は酸化錫(II)がさらに好ましい。
30

【0030】

エステル化触媒、好ましくは錫化合物の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の合計量100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上であり、そして、好ましくは1.5質量部以下、より好ましくは1質量部以下である。

【0031】

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合計量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。重合禁止剤としては、tert-ブチルカテコール等が挙げられる。重合禁止剤の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の合計量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。
40

【0032】

なお、本発明において、ポリエステル樹脂は、実質的にその特性を損なわない程度に変性されたポリエステル樹脂であってもよい。変性されたポリエステル樹脂としては、例えば、特開平11-133668号公報、特開平10-239903号公報、特開平8-2
50

0636号公報等に記載の方法によりフェノール、ウレタン、エポキシ等によりグラフト化やブロック化したポリエステル樹脂が挙げられる。

【0033】

結晶性ポリエステル樹脂の軟化点は、保存性の観点から、好ましくは50 以上、より好ましくは60 以上、さらに好ましくは65 以上、さらに好ましくは75 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは100 以下、より好ましくは98 以下である。

【0034】

なお、樹脂の結晶性は、軟化点と示差走査熱量計による吸熱の最大ピーク温度との比、即ち[軟化点/吸熱の最大ピーク温度]の値で定義される結晶性指数によって表わされる。結晶性樹脂は、結晶性指数が0.6以上、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.9以上であり、そして、1.4以下、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.1以下の樹脂である。

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

樹脂の結晶性は、原料モノマーの種類とその比率、及び製造条件（例えば、反応温度、反応時間、冷却速度）等により調整することができる。なお、吸熱の最大ピーク温度とは、観測される吸熱ピークのうち、ピーク面積が最大のピークの温度を指す。結晶性樹脂においては、吸熱の最大ピーク温度を融点とする。

【0035】

結晶性ポリエステル樹脂の融点は、保存性の観点から、好ましくは50 以上、より好ましくは60 以上、さらに好ましくは65 以上、さらに好ましくは75 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは100 以下、より好ましくは95 以下である。

【0036】

結晶性ポリエステル樹脂の酸価は、結晶化を制御する観点から、低く制御しておくことが好ましく、好ましくは10mgKOH/g以下、より好ましくは8mgKOH/g以下、さらに好ましくは6mgKOH/g以下であり、そして、好ましくは1mgKOH/g以上である。

【0037】

結晶性ポリエステル樹脂の水酸基価は、結晶化を制御する観点から、低く制御しておくことが好ましく、好ましくは10mgKOH/g以下、より好ましくは8mgKOH/g以下、さらに好ましくは6mgKOH/g以下であり、そして、好ましくは1mgKOH/g以上である。

【0038】

結晶性ポリエステル樹脂の酸価と水酸基価の合計は、結晶化を制御する観点から、低く制御しておくことが好ましく、好ましくは15mgKOH/g以下、より好ましくは12mgKOH/g以下であり、そして、好ましくは2mgKOH/g以上である。

【0039】

結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量は、保存安定性の観点から、好ましくは5,000以上、より好ましくは6,000以上、さらに好ましくは7,000以上であり、そして、結晶化を制御する観点から、好ましくは25,000以下、より好ましくは20,000以下である。

【0040】

ポリエステル樹脂の分子量は、1価の長鎖脂肪族モノマーの使用量や、3価以上の原料モノマー（3価以上のカルボン酸系化合物及び3価以上のアルコール）の使用量によって調整することができる。

【0041】

結晶性ポリエステル樹脂の含有量は、結着樹脂組成物中、好ましくは2質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは8質量%以上であり、そして、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

【0042】

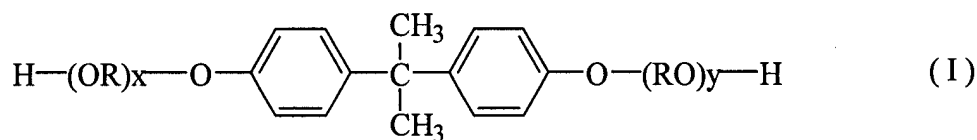
非晶質ポリエステル樹脂としては、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物及びエチレングリコールを含むアルコール成分とジカルボン酸系化合物を含むカルボン酸成分との重縮合物である。

【 0 0 4 3 】

ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物は、式 (I) :

【 0 0 4 4 】

【 化 2 】



10

【 0 0 4 5 】

(式中、OR 及び RO はオキシアルキレン基であり、R はエチレン基及び / 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、好ましくは 1.5 以上であり、そして、16 以下、好ましくは 8 以下、より好ましくは 6 以下、さらに好ましくは 4 以下である)

で表される化合物であり、粉碎性の観点から、ビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物がより好ましい。

20

【 0 0 4 6 】

ビスフェノール A のプロピ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 30 モル % 以上、より好ましくは 40 モル % 以上、さらに好ましくは 45 モル % 以上であり、そして、好ましくは 90 モル % 以下、より好ましくは 80 モル % 以下、さらに好ましくは 70 モル % 以下である。

【 0 0 4 7 】

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、低温定着性の観点から、アルコール成分中、好ましくは 40 モル % 以上、より好ましくは 50 モル % 以上、さらに好ましくは 60 モル % 以上であり、そして、好ましくは 90 モル % 以下、より好ましくは 85

30

【 0 0 4 8 】

エチレングリコールの含有量は、アルコール成分中、10 モル % 以上であり、好ましくは 15 モル % 以上、より好ましくは 20 モル % 以上であり、そして、60 モル % 以下であり、好ましくは 50 モル % 以下、よりさらに好ましくは 40 モル % 以下である。

【 0 0 4 9 】

他のアルコール成分としては、エチレングリコール以外の脂肪族ジオール、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、グリセリン、トリメチロールプロパン等の 3 価以上のアルコール等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

ジカルボン酸系化合物としては、芳香族ジカルボン酸系化合物、脂肪族ジカルボン酸系化合物等が挙げられ、これらの中では、粉碎性、保存安定性及び帯電安定性の観点から、芳香族ジカルボン酸系化合物が好ましい。

40

【 0 0 5 1 】

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

【 0 0 5 2 】

芳香族ジカルボン酸系化合物の含有量は、カルボン酸成分中、帯電安定性の観点から、好ましくは 80 モル % 以上、より好ましくは 90 モル % 以上、さらに好ましくは 95 モル % 以上、さらに好ましくは 98 モル % 以上、さらに好ましくは 100 モル % である。

50

【 0 0 5 3 】

脂肪族ジカルボン酸系化合物としては、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、炭化水素基で置換されたコハク酸誘導体、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、これらの酸の無水物、これらの酸の炭素数が1以上3以下のアルキルエステル等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

他のカルボン酸成分としては、3価以上のカルボン酸系化合物等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

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、ポリエステル樹脂の分子量及び軟化点を調整する観点から、適宜含有されていてよい。

10

【 0 0 5 6 】

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

【 0 0 5 7 】

非晶質ポリエステル樹脂は、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中、好ましくはエステル化触媒の存在下、さらに必要に応じて、エステル化助触媒、重合禁止剤等の存在下、好ましくは130 以上、より好ましくは170 以上、そして、好ましくは250 以下、より好ましくは240 以下の温度で重縮合させて製造することができる。

20

【 0 0 5 8 】

エステル化触媒としては、酸化ジブチル錫、2-エチルヘキサン酸錫(II)等の錫化合物、チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミネート等のチタン化合物等が挙げられ、錫化合物が好ましい。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合計量100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上であり、そして、好ましくは1.5質量部以下、より好ましくは1質量部以下である。エステル化助触媒としては、没食子酸等が挙げられる。エステル化助触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の合計量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。重合禁止剤としては、tert-ブチルカテコール等が挙げられる。重合禁止剤の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の合計量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。

30

【 0 0 5 9 】

非晶質ポリエステル樹脂の軟化点は、保存性の観点から、好ましくは70 以上、より好ましくは90 以上、さらに好ましくは95 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは130 以下、より好ましくは125 以下、さらに好ましくは120 以下である。

【 0 0 6 0 】

非晶質ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、帯電安定性の観点から、好ましくは40 以上、より好ましくは45 以上、さらに好ましくは50 以上であり、そして、結晶化を制御する観点から、好ましくは70 以下、より好ましくは65 以下、さらに好ましくは60 以下である。

40

【 0 0 6 1 】

非晶質ポリエステル樹脂の酸価は、結晶化を制御する観点から、好ましくは10mgKOH/g以下、より好ましくは8mgKOH/g以下、さらに好ましくは5mgKOH/g以下であり、そして、好ましくは1mgKOH/g以上である。

【 0 0 6 2 】

非晶質ポリエステル樹脂の水酸基価は、結晶性ポリエステル樹脂との相溶性を制御する

50

観点から、好ましくは55mgKOH/g以下、より好ましくは50mgKOH/g以下である。

【0063】

非晶質ポリエステル樹脂の重量平均分子量は、耐擦過性及び帯電安定性の観点から、好ましくは4,000以上、より好ましくは4,500以上、さらに好ましくは5,000以上であり、そして、粉碎性及び光沢性の観点から、好ましくは10,000以下、より好ましくは8,000以下、さらに好ましくは7,000以下である。

【0064】

前記非晶質ポリエステル樹脂の含有量は、結着樹脂組成物中、好ましくは35質量%以上、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは45質量%以上であり、そして、好ましくは98質量%以下、より好ましくは95質量%以下、さらに好ましくは92質量%以下である。

10

【0065】

トナー用結着樹脂組成物は、定着幅の観点から、さらに、前記非晶質ポリエステル樹脂よりも軟化点が高い非晶質ポリエステル樹脂AHを含有していることが好ましい（非晶質ポリエステル樹脂AHを併用する場合、前記非晶質ポリエステル樹脂を「非晶質ポリエステル樹脂AL」ともいう）。

【0066】

非晶質ポリエステル樹脂AHは、前記式(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カルボン酸成分との重縮合物が好ましい。

20

【0067】

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80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは98モル%以上、さらに好ましくは100モル%である。

【0068】

他のアルコール成分としては、脂肪族ジオール、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、グリセリン、トリメチロールプロパン等の3価以上のアルコール等が挙げられる。

【0069】

なお、非晶質ポリエステル樹脂AHには、エチレングリコールは用いられていないことが好ましく、エチレングリコールの含有量は、アルコール成分中、好ましくは30モル%以下、より好ましくは20モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下、さらに好ましくは0モル%である。

30

【0070】

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

【0071】

非晶質ポリエステル樹脂AHは、非晶質ポリエステル樹脂ALと同様にして製造することができる。

40

【0072】

非晶質ポリエステル樹脂ALと非晶質ポリエステル樹脂AHの軟化点の差は、好ましくは10℃以上、より好ましくは20℃以上、さらに好ましくは30℃以上であり、そして、好ましくは55℃以下、より好ましくは50℃以下、さらに好ましくは45℃以下である。

【0073】

非晶質ポリエステル樹脂AHの軟化点は、定着幅の観点から、好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上、さらに好ましくは120℃以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは180℃以下、より好ましくは160℃以下、さらに好ましくは150℃以下である。

50

【 0 0 7 4 】

非晶質ポリエステル樹脂 A H のガラス転移温度は、帯電安定性の観点から、好ましくは 40 以上、より好ましくは 45 以上、さらに好ましくは 50 以上であり、そして、結晶化を制御する観点から、好ましくは 70 以下、より好ましくは 65 以下、さらに好ましくは 60 以下である。

【 0 0 7 5 】

非晶質ポリエステル樹脂 A H の酸価は、結晶化を制御する観点から、好ましくは 30 mg KOH/g 以下、より好ましくは 25 mg KOH/g 以下、さらに好ましくは 20 mg KOH/g 以下であり、そして、好ましくは 10 mg KOH/g 以上である。

【 0 0 7 6 】

非晶質ポリエステル樹脂 A H の水酸基価は、結晶性ポリエステル樹脂との相溶性を制御する観点から、好ましくは 35 mg KOH/g 以下、より好ましくは 30 mg KOH/g 以下であり、そして、好ましくは 15 mg KOH/g 以上、より好ましくは 20 mg KOH/g 以上である。

【 0 0 7 7 】

非晶質ポリエステル樹脂 A H の重量平均分子量は、耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは 30,000 以上、より好ましくは 50,000 以上、さらに好ましくは 60,000 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは 150,000 以下、より好ましくは 120,000 以下、さらに好ましくは 100,000 以下である。

【 0 0 7 8 】

非晶質ポリエステル樹脂 A H の含有量は、結着樹脂組成物中、好ましくは 10 質量 % 以上、より好ましくは 20 質量 % 以上、さらに好ましくは 25 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 40 質量 % 以下、より好ましくは 35 質量 % 以下、さらに好ましくは 30 質量 % 以下である。

【 0 0 7 9 】

非晶質ポリエステル樹脂 A H を含有する場合の非晶質ポリエステル樹脂 A L の含有量は、結着樹脂組成物中、好ましくは 35 質量 % 以上、より好ましくは 45 質量 % 以上、さらに好ましくは 50 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 88 質量 % 以下、より好ましくは 80 質量 % 以下、さらに好ましくは 75 質量 % 以下である。

【 0 0 8 0 】

非晶質ポリエステル樹脂 A L と非晶質ポリエステル樹脂 A H の合計含有量は、結着樹脂組成物中、好ましくは 75 質量 % 以上、より好ましくは 80 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 98 質量 % 以下、より好ましくは 95 質量 % 以下、さらに好ましくは 92 質量 % 以下である。

【 0 0 8 1 】

結晶性ポリエステル樹脂の非晶質ポリエステル樹脂の合計量に対する質量比（結晶性ポリエステル樹脂 / 非晶質ポリエステル樹脂）は、耐擦過性及び画像濃度の観点から、好ましくは 2/98 以上、より好ましくは 5/95 以上、さらに好ましくは 8/92 以上であり、そして、帯電安定性の観点から、好ましくは 25/75 以下、より好ましくは 20/80 以下である。

【 0 0 8 2 】

結着樹脂組成物には、前記の結晶性ポリエステル樹脂と非晶質ポリエステル樹脂以外の樹脂が本発明の効果を損なわない範囲で含有されていてもよく、他の樹脂としては、前記結晶性ポリエステル樹脂及び前記非晶質ポリエステル樹脂以外のポリエステル樹脂、スチレンアクリル樹脂等のビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、これらの樹脂を 2 種以上含む複合樹脂等が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

前記の結晶性ポリエステル樹脂と非晶質ポリエステル樹脂の合計含有量は、結着樹脂組成物中、好ましくは 80 質量 % 以上、より好ましくは 90 質量 % 以上、さらに好ましくは 95 質量 % 以上、さらに好ましくは 98 質量 % 以上、さらに好ましくは 100 質量 % である。

【 0 0 8 4 】

10

20

30

40

50

さらに、本発明においては、結着樹脂として本発明のトナー用結着樹脂組成物を含むトナー、具体的には、本発明のトナー用結着樹脂組成物及び着色剤を含有する静電荷像現象用トナーを提供する。

【0085】

結着樹脂組成物の含有量は、トナー中、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上であり、そして、好ましくは100質量%未満、より好ましくは98質量%以下、さらに好ましくは95質量%以下である。

【0086】

着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料、磁性体等を使用することができる。本発明において、トナーは、黒トナー、カラートナーのいずれであってもよい。

【0087】

本発明において、着色剤は、着色剤の分散性向上による画像濃度向上の効果がより顕著であることから、疎水性の顔料が好ましい。疎水性の顔料としては、フタロシアニン顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ナフトール系顔料、レーキ顔料等が挙げられ、これらの中では、フタロシアニン顔料、キナクリドン系顔料又はナフトール系顔料が好ましく、フタロシアニン顔料がより好ましく、C.I.ピグメントブルー15:3等の銅フタロシアニン顔料がさらに好ましい。

【0088】

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

【0089】

本発明の静電荷像現象用トナーには、結着樹脂組成物及び着色剤以外に、離型剤、荷電制御剤、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、クリーニング性向上剤等の添加剤が含有されていてもよく、離型剤及び荷電制御剤が含有されることが好ましい。

【0090】

離型剤としては、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンポリエチレン共重合体ワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックス等の炭化水素系ワックス及びそれらの酸化物；カルナウバワックス、モンタンワックス及びそれらの脱酸ワックス、脂肪酸エステルワックス等のエステル系ワックス；脂肪酸アミド類、脂肪酸類、高級アルコール類、脂肪酸金属塩等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を用いることができる。

【0091】

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、低温定着性の観点から、好ましくは160℃以下、より好ましくは140℃以下、さらに好ましくは120℃以下、さらに好ましくは110℃以下である。

【0092】

離型剤の含有量は、トナーの低温定着性と耐オフセット性の観点及び結着樹脂組成物中の分散性の観点から、結着樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは1質量部以上であり、そして、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、さらに好ましくは3質量部以下である。

【0093】

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

【0094】

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」、「

10

20

30

40

50

オイルブラックBS」、「オイルブラックSO」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-04」、「ボントロンN-07」、「ボントロンN-09」、「ボントロンN-11」（以上、オリエント化学工業（株）製）等；3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料；4級アンモニウム塩化合物、例えば「ボントロンP-51」（オリエント化学工業（株）製）、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、「COPY CHARGE PX VP435」（クラリアント社製）等；ポリアミン樹脂、例えば「AFP-B」（オリエント化学工業（株）製）等；イミダゾール誘導体、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」（以上、四国化成工業（株）製）等；スチレン-アクリル系樹脂、例えば「FCA-701PT」、「FCA-201-PS」（藤倉化成（株）製）等が挙げられる。

【0095】

10

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

20

【0096】

荷電制御剤の含有量は、トナーの帯電安定性の観点から、結着樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上であり、そして、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、さらに好ましくは3質量部以下、さらに好ましくは2質量部以下である。

【0097】

本発明のトナーは、熔融混練法、乳化転相法、重合法等の従来より公知のいずれの方法により得られたトナーであってもよいが、生産性や着色剤の分散性の観点から、熔融混練法による粉砕トナーが好ましい。熔融混練法による粉砕トナーの場合、例えば、結着樹脂（結着樹脂組成物）及び着色剤、必要に応じて、離型剤、荷電制御剤等の原料をヘンシェルミキサー等の混合機で均一に混合した後、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で熔融混練し、冷却、粉砕、分級して製造することができる。

30

【0098】

なお、トナーの製造においては、結晶性ポリエステル樹脂と非晶質ポリエステル樹脂とを予め混合した結着樹脂組成物を用いてもよいが、トナーを製造する際に、それらの樹脂を直接原料の混合に供してもよい。

【0099】

本発明のトナーには、転写性を向上させるために、外添剤を用いることが好ましい。外添剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化錫、酸化亜鉛等の無機微粒子や、メラミン系樹脂微粒子、ポリテトラフルオロエチレン樹脂微粒子等の樹脂粒子等の有機微粒子が挙げられ、2種以上が併用されていてもよい。これらの中では、シリカが好ましく、トナーの転写性の観点から、疎水化処理された疎水性シリカであることがより好ましい。

40

【0100】

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

【0101】

外添剤の平均粒子径は、トナーの帯電性や流動性、転写性の観点から、好ましくは10

50

nm以上、より好ましくは15nm以上であり、そして、好ましくは250nm以下、より好ましくは200nm以下、さらに好ましくは90nm以下である。

【0102】

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

【0103】

本発明のトナーの体積中位粒径(D_{50})は、好ましくは3 μm 以上、より好ましくは4 μm 以上であり、そして、好ましくは15 μm 以下、より好ましくは10 μm 以下である。なお、本明細書において、体積中位粒径(D_{50})とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して50%になる粒径を意味する。また、トナーを外添剤で処理している場合には、外添剤で処理する前のトナー粒子の体積中位粒径をトナーの体積中位粒径とする。

10

【0104】

本発明のトナーは、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。

【実施例】

【0105】

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

20

【0106】

〔樹脂の軟化点〕

フローテスター「CFT-500D」((株)島津製作所製)を用い、1gの試料を昇温速度6 /minで加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押し出す。温度に対し、フローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度を軟化点とする。

【0107】

〔樹脂の吸熱の最大ピーク温度〕

示差走査熱量計「Q-100」(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン(株)製)を用いて、試料0.01~0.02gをアルミパンに計量し、室温(20)から降温速度10 /minで0 まで冷却した試料をそのままの温度で1分間維持する。その後、昇温速度10 /minで180 まで昇温しながら吸熱ピークを測定する。観測される吸熱ピークのうち、ピーク面積が最大のピークの温度を吸熱の最大ピーク温度とする。

30

【0108】

〔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、室温(20)から昇温速度10 /minで200 まで昇温し、その温度から降温速度10 /minで0 まで冷却する。次に、試料を昇温速度10 /minで180 まで昇温し、吸熱ピークを測定する。吸熱の最大ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移温度とする。

40

【0109】

〔結晶性ポリエステル樹脂の酸価及び水酸基価〕

JIS K0070:1992の方法に基づき測定する。但し、測定溶媒のみJIS K0070:1992に規定のエタノールとエーテルの混合溶媒から、テトラヒドロフランに変更する。

【0110】

〔非晶質ポリエステル樹脂の酸価〕

50

JIS K0070:1992の方法に基づき測定する。但し、測定溶媒のみJIS K0070:1992に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。

【0111】

〔非晶質ポリエステル樹脂の水酸基価〕

JIS K0070:1992の方法に基づき測定する。但し、測定溶媒のみJIS K0070:1992に規定のエタノールとエーテルの混合溶媒から、テトラヒドロフランに変更する。

【0112】

〔樹脂の重量平均分子量〕

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、試料をテトラヒドロフラン（非晶質樹脂）又はクロロホルム（結晶性樹脂）に、40℃で溶解させる。次いで、この溶液を孔径0.20μmのPTFEタイプメンブレンフィルター「DISMIC-25JP」（東洋濾紙（株）製）を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とする。

(2) 分子量測定

下記の測定装置と分析カラムを用い、溶離液としてテトラヒドロフラン（非晶質樹脂）又はクロロホルム（結晶性樹脂）を、毎分1mLの流速で流し、40℃の恒温槽中でカラムを安定させる。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（東ソー（株）製のA-500（ 5.0×10^2 ）、A-1000（ 1.01×10^3 ）、A-2500（ 2.63×10^3 ）、A-5000（ 5.97×10^3 ）、F-1（ 1.02×10^4 ）、F-2（ 1.81×10^4 ）、F-4（ 3.97×10^4 ）、F-10（ 9.64×10^4 ）、F-20（ 1.90×10^5 ）、F-40（ 4.27×10^5 ）、F-80（ 7.06×10^5 ）、F-128（ 1.09×10^6 ））を標準試料として作成したものを用いる。括弧内は分子量を示す。

測定装置：HLC-8220GPC（東ソー（株）製）

分析カラム：TSKgel GMHXL+TSKgel G3000HXL（東ソー（株）製）

【0113】

〔離型剤の融点〕

示差走査熱量計「DSC Q-100」（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン（株）製）を用いて、試料0.01～0.02gをアルミパンに計量し、昇温速度10℃/minで200℃まで昇温し、その温度から降温速度5℃/minで-10℃まで冷却する。次に試料を昇温速度10℃/min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大ピーク温度をワックスの融点とする。

【0114】

〔外添剤の平均粒子径〕

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

【0115】

〔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III（ベックマン・コールター（株）製）
・アパチャー径：50μm
・解析ソフト：マルチサイザーIII バージョン 3.51（ベックマン・コールター（株）製）
・電解液：「アイソトン（登録商標）II」（ベックマン・コールター（株）製）
・分散液：電解液に、ポリオキシエチレンラウリルエーテル「エマルゲン（登録商標）109P」（花王（株）製、HLB（グリフィン）＝13.6）を溶解して5質量％に調整したもの
・分散条件：前記分散液5mLに測定試料10mgを添加し、超音波分散機（機械名：（株）エスエヌディー製US-1、出力：80W）にて1分間分散させ、その後、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。

10

20

30

40

50

・測定条件：前記試料分散液を前記電解液100mLに加えることにより、3万個の粒子の粒径を20秒で測定できる濃度に調整した後、3万個の粒子を測定し、その粒径分布から体積中位粒径（ D_{50} ）を求める。

【0116】

樹脂製造例1

表1、2に示す原料モノマーを温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、200℃まで8時間かけて昇温を行った。その後、エステル化触媒及びエステル化助触媒を添加し、210℃まで1時間かけて昇温後8.0kPaにて表1、2に示す軟化点に達するまで反応を行い、結晶性ポリエステル樹脂（樹脂C1～C10）を得た。

【0117】

10

20

30

40

50

表 1

		樹脂C1		樹脂C2		樹脂C3		樹脂C4		樹脂C5	
		比	g	比	g	比	g	比	g	比	g
原料モノマー	ジオール	100	1272	100	1293	100	1380	100	1431	100	1198
	ジカルボン酸	--	--	--	--	95	4863	97.5	5176	--	--
	テトラデカン二酸	95	5030	95	5114	--	--	--	--	90	4488
	モノカルボン酸	--	--	10	593	--	--	--	--	--	--
	ヘン酸	10	698	--	--	10	757	5	392	20	1314
エステル化触媒	2-エチルヘキサン酸錫(II)	0.2	14	0.2	14	0.2	14	0.2	14	0.2	14
エステル化助触媒	没食子酸	0.02	1.4	0.02	1.4	0.02	1.4	0.02	1.4	0.02	1.4
原料モノマー中の1価モノマー含有量(モル%)		5	5	5	5	5	5	2	2	10	10
物性	軟化点(℃)	92	92	89	87	98	90	89	89	89	89
	吸熱の最大ピーク温度[融点](℃)	90	90	89	84	91	91	91	91	91	91
	結晶性指数	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0
	酸価(mgKOH/g)	3	3	3	4	5	5	5	5	3	3
	水酸基価(mgKOH/g)	3	3	2	4	5	5	5	5	3	3
	重量平均分子量	14,700	14,700	14,500	13,200	19,500	19,500	19,500	19,500	9,900	9,900

注)原料モノマーの比はアルコール成分の総量100モルに対するモル比を、触媒の比は原料モノマー100質量部に対する質量比を示す。

【表 2】

表 2		樹脂C6		樹脂C7		樹脂C8		樹脂C9		樹脂C10	
		比	g	比	g	比	g	比	g	比	g
原料モノマー	ジオール	--	--	100	1508	100	1356	100	1327	75	917
	エチングリコール	100	2080	--	--	--	--	--	--	25	582
	1,6-ヘキサジオール	--	--	95	4666	--	--	--	--	--	--
	ジカルボン酸	95	4321	--	--	100	5644	95	5245	95	4832
	テトラカルボン酸	--	--	--	--	--	--	10	428	--	--
エステル化触媒	モノカルボン酸	10	599	10	827	--	--	--	--	10	670
	ベヘン酸	0.2	14	0.2	14	0.2	14	0.2	14	0.2	14
エステル化助触媒	2-エチルヘキサ酸錫(II)	0.02	1.4	0.02	1.4	0.02	1.4	0.02	1.4	0.02	1.4
原料モノマー中の1価モノマー含有量(モル%)		5	5	5	5	0	0	5	5	5	5
物性	軟化点(℃)	79	77	77	77	98	98	91	91	77	77
	吸熱の最大ピーク温度[融点](℃)	76	74	74	74	91	91	90	90	75	75
	結晶性指数	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0
	酸価(mgKOH/g)	3	3	3	3	6	6	2	2	4	4
	水酸基価(mgKOH/g)	4	4	4	4	5	5	3	3	3	3
重量平均分子量		16,300	13,000	21,000	21,000	14,000	14,000	15,100	15,100	15,100	15,100

注)原料モノマーの比はアルコール成分の総量100モルに対するモル比を、触媒の比は原料モノマー100質量部に対する質量比を示す。

【0119】

樹脂製造例 2

表 3 に示す、原料モノマー、エステル化触媒及びエステル化助触媒を温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下にてマントルヒーター中で235℃まで昇温した後、235℃で6時間重縮合させた。その後、210℃まで降温し、210℃で8.0kPaの減圧下にて表 3 に記載の軟化点に達するまで反応を行って、非晶質ポリエステル樹脂（樹脂 A L 1 ～ A L 4 ）を得た。

【0120】

樹脂製造例 3

表 3 に示す、アジピン酸及び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エステル化助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、235℃まで昇温した後、235℃で6時間重縮合させた。その後、210℃まで降温しアジピン酸及び無水トリメリット酸を添加し、210℃で2時間反応させた後、210℃で10kPaの減圧下にて表 3 に記載の軟化点に達するまで反応を行って、非晶質ポリエステル樹脂（樹脂 A H 1 ）を得た。

【 0 1 2 1 】
【表 3】

表 3

	樹脂AL1		樹脂AL2		樹脂AL3		樹脂AL4		樹脂AH1	
	比	g	比	g	比	g	比	g	比	g
原料モノマー	アルコール成分	BPA-PO ¹⁾	65	3947	50	3529	75	4126	95	4752
		BPA-EO ²⁾	5	282	--	--	10	511	5	232
		エチレングリコール	30	323	50	625	15	146	--	--
	カルボン酸成分	テレフタル酸	85	2448	85	2846	85	2218	37	2016
		アジピン酸	--	--	--	--	--	--	32.5	672
エステル化触媒	エステル化助触媒	無水トリメリット酸	--	--	--	--	--	--	19	517
		2-エチルヘキサン酸錫(II)	0.5	35	0.5	35	0.5	35	0.2	14
		没食子酸	0.05	3.5	0.05	3.5	0.05	3.5	0.02	1.4
物性	軟化点(℃)		101	100	101	103	138			
	吸熱の最大ピーク温度(℃)		64	64	65	65	57			
	結晶性指数		1.6	1.6	1.6	1.6	2.4			
	ガラス転移温度(℃)		60	59	61	61	55			
	酸価(mgKOH/g)		5	3	6	7	18			
	水酸基価(mgKOH/g)		49	47	50	51	24			
	重量平均分子量		5,800	6,000	5,700	5,800	65,900			

注) 原料モノマーの比はアルコール成分の総量100モルに対するモル比を、触媒の比は原料モノマー100質量部に対する質量比を示す。

- 1) 2,2-ビス(4-ヒドロキシエチル)プロパンのプロピレンサイト^{*}(2.2)付加物
2) 2,2-ビス(4-ヒドロキシエチル)プロパンのエチレンサイト^{*}(2.2)付加物

10

20

30

40

50

【0122】

実施例1～7及び比較例1～6

結着樹脂として、表4に示す樹脂C 15質量部、樹脂AL60質量部、及び樹脂AH 25質量部と、着色剤「ECB-301」（大日精化工業（株）製、銅フタロシアニン顔料）5質量部、荷電制御剤「LR-147」（日本カーリット（株）製）1質量部、及び離型剤「HNP-9」（日本精蠟（株）製、パラフィンワックス、融点：75℃）2質量部を、ヘンシェルミキサーでよく撹拌した後、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した。スクリューの回転速度は200r/min、スクリュー内の加熱設定温度は90℃であり、混練物の温度は140℃、混練物の供給速度は10kg/h、平均滞留時間は約18秒であった。得られた混練物を140℃から50℃まで1.5時間で冷却し、50℃で、冷却ローラーで圧延冷却した後、ジェットミルで粉碎、分級し、体積中位粒径（ D_{50} ）5.5μmのトナー粒子を得た。

【0123】

得られたトナー粒子100質量部に対し、外添剤として、「アエロジル R-972」（疎水性シリカ、日本アエロジル社製、疎水化処理剤：DMDS、平均粒子径：16nm）1.5質量部及び「RY-50」（疎水性シリカ、日本アエロジル社製、疎水化処理剤：シリコーンオイル、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、トナーを得た。

【0124】

実施例8

結着樹脂として、樹脂C 1 15質量部及び樹脂AL 1 85質量部と、着色剤「ECB-301」（大日精化工業（株）製、銅フタロシアニン顔料）5質量部、荷電制御剤「LR-147」（日本カーリット（株）製）1質量部、及び離型剤「HNP-9」（日本精蠟（株）製、パラフィンワックス、融点：75℃）2質量部を、ヘンシェルミキサーでよく撹拌した後、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した。スクリューの回転速度は200r/min、スクリュー内の加熱設定温度は90℃であり、混練物の温度は125℃、混練物の供給速度は10kg/h、平均滞留時間は約18秒であった。得られた混練物を125℃から50℃まで1.5時間で冷却し、50℃で、冷却ローラーで圧延冷却した後、ジェットミルで粉碎、分級し、体積中位粒径（ D_{50} ）5.5μmのトナー粒子を得た。

【0125】

得られたトナー粒子100質量部に対し、実施例1と同様にして外添処理を行い、トナーを得た。

【0126】

試験例1〔耐擦過性〕

コート紙「OKトップコート+」（王子製紙（株）製）に市販のプリンタ「Microline」（登録商標）5400」（（株）沖データ製）を用いて、600dpiの解像度において、2ドット分の印字部（点）と、同じく2ドット分の非印字部（空白）を並べたハーフトーン画像（2dots 2spacesのハーフトーン画像）を印字した。得られた印字物をセルローズ製不織布「ベンコットM3-II」（旭化成（株）製）に2kg荷重（接触面積900mm²）をかけて100往復の擦過性試験を行った。擦過前後の印字物の反射画像濃度を、測色計「SpectroEye」（GretagMacbeth社製、光射条件；標準光源D₅₀、観察視野2°、濃度基準DINNB、絶対白基準）を用いて測定した。それぞれ画像上の任意の3点を測定した値の平均値を画像濃度とし、擦過前後の画像濃度の変化量〔（擦過前の画像濃度－擦過後の画像濃度）〕を算出した。結果を表4に示す。擦過前後の画像濃度の変化量が小さいほど耐擦過性に優れる。

【0127】

試験例2〔粉碎性〕

トナーの製造過程において、溶融混練物（約3cm四方板片）1kgを採取し、ロートプレックス（ホソカワミクロン（株）製、型式R20/10）に目開き3mmのスクリーンをつ

けたものに投入し、粉碎を行った。粉碎した熔融混練物をJIS Z 8801-1:2000に規定の目開き1000μmと850μmの金網篩い（（株）飯田製作所製）を使用し粒径が850μm以上1000μm以下の粒子に分級した。分級した粒子20gをコーヒーマル（PHILIPS社製、HR-2170タイプ）で10秒間粉碎した後、150μmの篩いかけ、通過したトナー重量A（g）を精秤した。秤量した重量から次式により粉碎性を算出し、この操作を3回行って平均値を求めた。結果を表4に示す。値が大きいほど粉碎性に優れる。

粉碎性（％）＝（A〔g〕／20.0〔g〕）×100

【0128】

試験例3〔光沢性〕

複写機「AR-505」（シャープ（株）製）の定着機を装置外での定着が可能のように改良した装置にトナーを実装し、未定着の状態で印刷物を得た（印刷面積：2cm×12cm、付着量：0.3mg/cm²）。その後、総定着圧が40kgfになるように調整した定着機（定着速度300mm/sec）を用い、定着ロールの温度を最低定着温度＋20に設定し未定着状態の印刷物の定着を行った。なお、印刷に用いた紙はコート紙「OKトップコート＋」（王子製紙（株）製）を使用した。得られた印字物を45の温度下に1日放置後、光沢度計「IG-330」（（株）堀場製作所製）を用いて、該画像の下に厚紙を敷き、光射条件を60°として光沢度を測定した。結果を表4に示す。値が高い程、光沢性が高いことを示す。

【0129】

【表4】

表4

	結晶性 ポリエステル樹脂	非晶質 ポリエステル樹脂		トナー評価		
	種類C	種類AL	種類AH	耐擦過性	粉碎性	光沢性
実施例1	樹脂C1	樹脂AL1	樹脂AH1	0.03	54%	59
実施例2	樹脂C2	樹脂AL1	樹脂AH1	0.20	46%	48
実施例3	樹脂C3	樹脂AL1	樹脂AH1	0.25	42%	45
実施例4	樹脂C4	樹脂AL1	樹脂AH1	0.07	51%	58
実施例5	樹脂C5	樹脂AL1	樹脂AH1	0.14	50%	50
実施例6	樹脂C1	樹脂AL2	樹脂AH1	0.12	53%	55
実施例7	樹脂C1	樹脂AL3	樹脂AH1	0.17	47%	52
実施例8	樹脂C1	樹脂AL1	—	0.23	52%	50
比較例1	樹脂C6	樹脂AL1	樹脂AH1	0.50	36%	28
比較例2	樹脂C7	樹脂AL1	樹脂AH1	0.55	24%	54
比較例3	樹脂C8	樹脂AL1	樹脂AH1	0.45	28%	52
比較例4	樹脂C9	樹脂AL1	樹脂AH1	0.42	35%	54
比較例5	樹脂C10	樹脂AL1	樹脂AH1	0.55	25%	38
比較例6	樹脂C1	樹脂AL4	樹脂AH1	0.35	26%	27

【0130】

以上の結果より、実施例1～8のトナーは、製造過程での粉碎性が良好であり、耐擦過性及び光沢性にも優れることが分かる。

これに対し、エチレングリコールの代わりに1,6-ヘキサンジオールを用いた結晶性ポリエステル樹脂を含む比較例1のトナー、エチレングリコールの使用量が少ない結晶性ポ

リエステル樹脂を含む比較例 5 のトナー、及びエチレングリコールを用いていない非晶質ポリエステル樹脂を含む比較例 6 のトナーは、粉碎性、耐擦過性及び光沢性のいずれも不十分であることが分かる。また、脂肪族ジカルボン酸系化合物として、炭素数が 10 のセバシン酸を用いた結晶性ポリエステル樹脂を含む比較例 2 のトナー、脂肪族モノカルボン酸系化合物を用いていない結晶性ポリエステル樹脂を含む比較例 3 のトナー、及び脂肪族モノカルボン酸系化合物として、炭素数が 12 のラウリン酸を用いた結晶性ポリエステル樹脂を含む比較例 4 のトナーは、光沢は良好であるが、粉碎性及び耐擦過性に欠けていることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 3 1 】

10

本発明のトナー用結着樹脂組成物を含有した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。

20

30

40

50

フロントページの続き

和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

F ターム (参考) 2H500 AA01 CA06 EA32B EA39B EA41B EA44B
 4J029 AA03 AB07 AC01 AC02 AD02 AE11 BA03 BB13A BF03 BF24
 CA06 CB06A JF371 KB13 KB22 KD01 KD07 KE06