

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5132913号
(P5132913)

(45) 発行日 平成25年1月30日 (2013. 1. 30)

(24) 登録日 平成24年11月16日 (2012. 11. 16)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 G 9/087 (2006. 01)
C 0 8 L 67/00 (2006. 01)G 0 3 G 9/08 3 3 1
C 0 8 L 67/00

請求項の数 3 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2006-279702 (P2006-279702)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成18年10月13日 (2006. 10. 13)		三菱レイヨン株式会社
(65) 公開番号	特開2007-133391 (P2007-133391A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43) 公開日	平成19年5月31日 (2007. 5. 31)	(72) 発明者	田村 陽子
審査請求日	平成21年9月30日 (2009. 9. 30)		愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
審判番号	不服2012-1817 (P2012-1817/J1)		菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
審判請求日	平成24年1月31日 (2012. 1. 31)	(72) 発明者	夏井 大助
(31) 優先権主張番号	特願2005-298810 (P2005-298810)		愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
(32) 優先日	平成17年10月13日 (2005. 10. 13)		菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	杉浦 将
			愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
			菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
		(72) 発明者	藤井 秀幸
			愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
			菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー用バインダー樹脂、その製造方法、およびトナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルボキシル基、水酸基より選ばれる少なくとも1種の官能基 (f) が炭素数30以上の長鎖アルキル基 (r) の末端炭素に結合している化合物 (X) の存在下で、

(A) 芳香族ジカルボン酸を全酸成分 (ただし、化合物 (X) は除く。) 100モル部中70モル部以上、および

(B) アルコール成分 (ただし、化合物 (X) は除く。) 105～150モル部を重合して得られたトナー用ポリエステルバインダー樹脂であって、前記化合物 (X) を0.5～5.0質量%含み、

樹脂厚50μmにおける波長400～800nmの領域での光線透過率が全領域で90%以上であるトナー用ポリエステルバインダー樹脂。

10

【請求項 2】

カルボキシル基、水酸基より選ばれる少なくとも1種の官能基 (f) が炭素数30以上の長鎖アルキル基 (r) の末端炭素に結合している化合物 (X) の存在下で、

(A) 芳香族ジカルボン酸を全酸成分 (ただし、化合物 (X) は除く。) 100モル部中70モル部以上、および

(B) アルコール成分 (ただし、化合物 (X) は除く。) 105～150モル部を重合する、請求項1記載のトナー用ポリエステルバインダー樹脂を製造する方法。

【請求項 3】

請求項1に記載のトナー用ポリエステルバインダー樹脂を含有するトナー。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法や静電印刷法等において、静電荷像または磁気潜像の現像に用いられるトナーおよびトナー用バインダー樹脂に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真印刷法および静電荷現像法により画像を得る方法においては、感光体上に形成された静電荷像をあらかじめ摩擦により帯電させたトナーによって現像したのち、定着が行われる。定着方式については、現像によって得られたトナー像を加圧および加熱されたローラーを用いて定着するヒートローラー方式と、電気オープンまたはフラッシュビーム光を用いて定着する非接触定着方式とがある。これらのプロセスを問題なく通過するためには、トナーは、まず安定した帯電量を保持することが必要であり、次に紙への定着性が良好である必要がある。また、装置は加熱体である定着部を有し、装置内での温度が上昇するため、トナーがブロッキングしないことが必要である。また、連続印刷時においても装置の汚れや印刷面へのカブリなどが見られないこと、すなわちトナーの耐久性が必要である。

10

【0003】

さらに、ヒートローラー方式においては、省エネ化の観点から定着部の低温化が進み、トナーにはより低い温度で紙に定着する性能、つまり低温定着性が強く求められるようになってきた。加えて、装置のコンパクト化が進み、離型剤を塗布しないローラーが用いられるようになっており、トナーにはヒートローラーとの剥離性、すなわち非オフセット性への要求が高まっている。

20

トナー用バインダー樹脂は、上述のようなトナー特性に大きな影響を与えるものであり、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂等が知られているが、最近では、強靱性、低温での定着性等に優れ、性能バランスの良いポリエステル樹脂が特に注目されている。

【0004】

しかしながら、ポリエステル樹脂は非オフセット性が低位である傾向がある。定着時の剥離性を付与するためにトナー中にワックスなどの離型成分を混合しているが、ポリエステル樹脂とワックスとは相溶性が悪く、トナー中のワックス成分の分散状態が悪いために、ワックスの剥離効果を十分に得られないばかりか、画像の安定性や耐久性等の性能にも弊害を及ぼしていた。そのため、従来からポリエステル樹脂とワックスとの相溶性についてはさまざまな検討がなされてきた（例えば、特許文献1～4参照）。

30

【0005】

特許文献1には、特定の物質を用いてポリエステル樹脂を変性することにより、低温定着性およびワックス分散性が比較的良好なトナーが開示されている。しかしながら、特許文献1に記載のトナーは、ワックス分散性がまだ不十分であり、より高いレベルの定着性が必要となる省エネルギー対応機、高速機等での使用が困難であるといった問題があった。

40

【0006】

一方、特許文献2には、特定の物質を用いてポリエステル樹脂を変性することにより、低温定着性およびワックスの分散性に優れ、かつ環境安定性に優れるポリエステル系トナーが開示されている。しかしながら、特許文献2に記載されているトナーは、磁性トナーや非磁性黒色トナー用として使用した場合には、優れた定着特性、画像の安定性、および耐久性が得られるものの、これをカラートナーに用いた場合には、トナーの発色性および色再現性が損なわれるといった問題があった。

【0007】

さらに、特許文献3、4には、変性ポリプロピレン重合体をポリエステル樹脂の重合体成分として含むことにより、低温定着性、耐ブロッキング性、耐オフセット性に優れるト

50

ナー用ポリエステル樹脂が開示されている。しかしながら、特許文献 3, 4 に記載されているポリエステル樹脂は、樹脂厚 50 μm での 400 ~ 800 nm の光線の透過率が全領域で 90 % 以上となっておらず、発色性、色再現性が不良であるという問題があった。また、特許文献 3, 4 記載のポリエステル樹脂を使用したトナーは、いずれもワックス分散性が十分でないため、連続印刷時に部材へのトナーの融着や印字面にカブリが発生するといった耐久性の問題があり、トナーバインダー樹脂として利用価値の低いものであった。

【特許文献 1】特開平 11 - 295919 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 175263 号公報

【特許文献 3】特開平 7 - 114209 号公報

【特許文献 4】特開平 7 - 114208 号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、このような状況を鑑み、良好な定着性能、非オフセット性、画像安定性、耐久性を有するとともに、カラー用として使用可能な優れた発色性および色再現性を有するトナーを提供できるトナー用バインダー樹脂およびこれを用いたトナーを提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、カルボキシ基、水酸基より選ばれる少なくとも 1 種の官能基 (f) が炭素数 30 以上の長鎖アルキル基 (r) の末端炭素に結合している化合物 (X) の存在下で、(A) 芳香族ジカルボン酸を全酸成分 (ただし、化合物 (X) は除く。) 100 モル部中 70 モル部以上、および (B) アルコール成分 (ただし、化合物 (X) は除く。) 105 ~ 150 モル部を重合して得られたトナー用ポリエステルバインダー樹脂であって、前記化合物 (X) を 0.5 ~ 5.0 質量% 含み、樹脂厚 50 μm における波長 400 ~ 800 nm の領域での光線透過率が全領域で 90 % 以上であるトナー用 ポリエステルバインダー樹脂に関するものであり、また、このトナー用 ポリエステルバインダー樹脂 を含有するトナーに関するものである。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明のトナー用 ポリエステルバインダー樹脂 を用いることによって、定着性、非オフセット性、画像安定性、耐久性、発色性および色再現性の良好なトナーを提供することができ、特にカラー用トナーとして良好な性能を発現する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明のトナー用 ポリエステルバインダー樹脂 は、酸またはアルコールと反応しうる官能基 (f) と炭素数 30 以上の長鎖アルキル基 (r) とを有する化合物 (X) の存在下で重合する。

ここで、得られた反応物中には、化合物 (X) を構成単位として有するポリエステル樹脂 (P1) のほかに、化合物 (X) を構成単位として有しないポリエステル樹脂 (P0) や、未反応の化合物 (X) を含有していてもよい。

40

【0012】

また、酸またはアルコールと反応しうる官能基 (f) とは、酸またはアルコールと反応して共有結合を生成する基のことである。酸またはアルコールと反応して共有結合を生成する反応としては、特に制限されないが、例えば、縮合反応、付加反応、エステル交換反応等が挙げられる。これらの反応によって、化合物 (X) の官能基 (f) とポリエステル樹脂の原料成分である酸またはアルコールとが反応することにより、化合物 (X) の残基がポリエステル樹脂中に構成単位として取り込まれる。

このような反応をする官能基 (f) としては、特に制限されないが、カルボキシ基またはその無水物、水酸基、グリシジル基、アルコキシ基、イソシアネート基、およびエス

50

テル基等が挙げられる。中でも、カルボキシル基またはその無水物、水酸基、エステル基が好ましい。

【 0 0 1 3 】

炭素数 30 以上の長鎖アルキル基 (r) は、化合物 (X) がポリエステル樹脂の構成単位として取り込まれた場合に、トナーのワックス分散性を良好にする作用を奏する。化合物 (X) がポリエステル樹脂の構成成分として取り込まれない場合には、トナー中に炭素数 30 以上の長鎖アルキル基 (r) を有する化合物 (X) が含有されていても、この作用を奏さない。

長鎖アルキル基 (r) の炭素数は、ワックス分散性の点から 35 以上が好ましい。

また、長鎖アルキル基 (r) の炭素数の上限値は、特に制限されないが、ポリエステル樹脂への取り込まれやすさの点から、100 以下が好ましく、80 以下がより好ましい。

また、長鎖アルキル基 (r) としては、特に制限されず、直鎖のアルキル基 (r 1) でもよく、分岐を有するアルキル基 (r 2) でもよい。例えば、直鎖のアルキル基 (r 1) としては炭素数 30 以上のポリエチレン構造が挙げられ、分岐を有するアルキル基としては炭素数 30 以上のポリプロピレン構造が挙げられる。なかでも、長鎖アルキル基 (r) は、直鎖のアルキル基 (r 1) であることが好ましい。長鎖アルキル基 (r) が直鎖のアルキル基 (r 1) である場合に、得られるバインダー樹脂の透明性が良好となり、発色の良いトナーを得られる傾向にある。化合物 (X) 中の官能基の結合位置は、特に限定されないが、トナーの定着特性を考慮すると、長鎖アルキル基 (r) の片末端炭素に結合していることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

化合物 (X) の官能基 (f) の数は、特に限定されないが、1 ~ 3 ($\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$) の範囲であることが好ましい。官能基 (f) の数が 1 ($\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$) 以上の場合に、化合物 (X) がポリエステル樹脂中に取り込まれやすくなり、ワックス分散性が良好となる傾向にあるとともに、得られるバインダー樹脂の透明性が良好となり、発色の良いトナーを得られる傾向にある。また、官能基 (f) の数が 3 ($\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$) 以下の場合に、化合物 (X) がポリエステル樹脂中に取り込まれた際のトナーのワックス分散性が良好となる傾向にある。官能基 (f) の数の下限値は 1 . 1 ($\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$) 以上がより好ましく、1 . 15 ($\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$) 以上が特に好ましい。また、官能基 (f) の数の上限値は、2 . 8 ($\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$) 以下がより好ましく、2 . 5 ($\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$) 以下が特に好ましい。

【 0 0 1 5 】

化合物 (X) の好ましい形態の具体例としては、以下のものが挙げられ、いずれも工業的に入手することができる。

(1) 炭素数 30 以上のポリエチレンの片末端に水酸基を有する化合物。例えば、東洋ペトロライト社製ユニリンシリーズのうち数平均分子量が 438 以上のもの、

(2) 炭素数 30 以上のポリエチレンの片末端にカルボキシル基を有する化合物。例えば東洋ペトロライト社製ユニシッドシリーズのうち数平均分子量が 438 以上のもの。

【 0 0 1 6 】

化合物 (X) の含有量は、特に限定されないが、ポリエステル樹脂 (P) 全量 (ポリエステル樹脂 (P 1) 、ポリエステル樹脂 (P 0) 、および未反応の化合物 (X) の合計量) 中 0 . 5 ~ 5 質量 % であることが好ましい。化合物 (X) の含有量が、0 . 5 質量 % 以上の場合に、トナー化時に添加するワックスの分散が良好となる傾向にあり、5 質量 % 以下の場合に、耐ブロッキング性が良好となったり、得られるバインダー樹脂の透明性が良好となり発色の良いトナーを得られる傾向にある。化合物 (X) の含有量の下限値は 1 質量 % 以上がより好ましく、また、上限値は 4 質量 % 以下がより好ましい。

なお、化合物 (X) の含有量とは、ポリエステル樹脂 (P 1) 中の化合物 (X) と未反応の化合物 (X) の合計量である。

【 0 0 1 7 】

また、未反応の化合物 (X) がポリエステル樹脂中に残存している場合、未反応の化合

10

20

30

40

50

物 (X) の含有量はポリエステル樹脂 (P) 全量 (ポリエステル樹脂 (P1)、ポリエステル樹脂 (P0)、および未反応の化合物 (X) の合計量) 中 4.5 質量% 以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂中に残存する未反応の化合物 (X) の含有量が 4.5 質量% 以下の場合に、得られるバインダー樹脂の透明性が良好となり、発色の良いトナーを得られる傾向にある。未反応の化合物 (X) の含有量は、4 質量% 以下がより好ましい。

未反応の化合物 (X) の含有量は、ポリエステル樹脂中に含有された状態での化合物 (X) の吸熱量を測定することにより、以下の式から求めることができる。

樹脂中の未反応の化合物 (X) の含有量 (質量%) = {ポリエステル樹脂中に含有された化合物 (X) の吸熱量 (J/g)} / {化合物 (X) 自身の吸熱量 (J/g)} × 100 (質量%)

10

【0018】

ポリエステル樹脂 (P) のガラス転移温度 (以下、T_g という。) は、特に制限されないが、45 ~ 65 であることが好ましい。T_g が 45 以上である場合に、トナーの耐ブロッキング性が良好となる傾向にあり、また、65 以下である場合にトナーの定着性が良好となる傾向にある。T_g の下限値は 50 以上がより好ましい。

また、ポリエステル樹脂 (P) の軟化温度は、特に制限されないが、90 ~ 200 であるのが好ましい。軟化温度が 90 以上の場合に、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にあり、200 以下の場合にトナーの定着性が良好となる傾向にある。軟化温度の下限値は、100 以上がより好ましく、上限値は 180 以下がより好ましい。

【0019】

20

ポリエステル樹脂 (P) の酸価は、特に制限されないが、20 mg KOH/g 以下が好ましい。酸価が 20 mg KOH/g 以下の場合にトナーの画像濃度が安定する傾向にある。ポリエステル樹脂 (P) の酸価の上限値は、15 mg KOH/g 以下がより好ましく、12 mg KOH/g 以下が特に好ましい。

【0020】

本発明のトナー用 ポリエステルバインダー 樹脂は、樹脂厚 50 μm における波長 400 ~ 800 nm の光線透過率が全領域で 90% 以上である。可視光である波長 400 ~ 800 nm の全領域において、バインダー樹脂の光線透過率が 90% 以上の場合に、これを用いて得られるトナーの発色性、色再現性が良好となる傾向にある。

なお、本発明の効果であるトナーの発色性、色再現性は、印刷対象画像の色を忠実に再現できるか否かの指標の一つであり、カラートナーとしての適正を判断するものである。例えば、OHP 用シートに印刷したテストパターンをオーバーヘッドプロジェクターにて投影し、投影像の鮮明さ、色のくすみの有無等を目視にて評価し、発色性、色再現性の良、不良を判断することができる。

30

【0021】

以下、本発明のトナー用 ポリエステルバインダー 樹脂の製造方法について説明する。

本発明のトナー用 ポリエステルバインダー 樹脂は、酸またはアルコールと反応しうる官能基 (f) と炭素数 30 以上の長鎖アルキル基 (r) とを有する化合物 (X) の存在下で、

(A) 酸成分 (ただし、化合物 (X) は除く。) 100 モル部、および

40

(B) アルコール成分 (ただし、化合物 (X) は除く。) 105 ~ 150 モル部を重合することによって製造することができる。

【0022】

(A) 酸成分としては、特に制限されないが、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジブチル、イソフタル酸ジブチル、またはこれらのエステルもしくは酸無水物等の芳香族ジカルボン酸成分；フタル酸、セバシン酸、イソデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、またはこれらのエステルもしくは酸無水物等の脂肪族ジカルボン酸成分；トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフ

50

タレントリカルボン酸、1, 2, 5 - ヘキサントリカルボン酸、1, 2, 7, 8 - オクタンテトラカルボン酸またはこれらのエステルもしくは酸無水物等の3価以上の多価カルボン酸成分等が挙げられる。

【0023】

芳香族ジカルボン酸としては、ハンドリング性およびコストの点でテレフタル酸やイソフタル酸が好ましい。また、3価以上の多価カルボン酸としては、トリメリット酸またはその酸無水物が好ましい。

なお、化合物(X)の酸またはアルコールと反応しうる官能基(f)が、カルボキシル基またはその無水物もしくはエステルである場合には、化合物(X)は酸成分に該当するが、ここでいう(A)酸成分とは、化合物(X)以外の酸成分をいうものとする。

10

【0024】

芳香族ジカルボン酸成分の使用量は、特に制限されないが、全酸成分(ただし、化合物(X)は除く。)100モル部中、70モル部以上用いることが好ましい。芳香族ジカルボン酸成分の使用量が70モル部以上である場合に、トナーの保存安定性が良好となったり、樹脂強度が向上したりする傾向にある。芳香族ジカルボン酸成分の使用量の下限値は、75モル部以上がより好ましい。

【0025】

3価以上の多価カルボン酸成分を使用する場合は、全酸成分(ただし、化合物(X)は除く。)100モル部に対して0.1~30モル部使用することが好ましい。3価以上の多価カルボン酸成分の使用量が、0.1モル部以上の場合にトナーの非オフセット性が良好となる傾向にあり、30モル部以下の場合にトナーの耐ブロッキング性や定着性が良好となる傾向にある。3価以上の多価カルボン酸成分の使用量の下限値は、1モル部以上がより好ましく、また上限値は28モル部以下がより好ましい。

20

【0026】

(B)アルコール成分としては、特に制限されず、脂肪族ジオール成分、芳香族ジオール成分を用いることができる。

脂肪族ジオール成分としては、特に制限されないが、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。

30

【0027】

芳香族ジオール成分としては、特に制限されないが、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、ポリオキシプロピレン - (2.0) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2) - 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、ポリオキシプロピレン(6) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、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、ポリオキシプロピレン - (2.4) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン等の芳香族ジオール成分等が挙げられる。

40

これらは、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができ、また、脂肪族ジオール成分と芳香族ジオール成分を組み合わせ使用することもできる。

【0028】

また、(B)アルコール成分としては、これらのジオール成分以外にも、3価以上の多価アルコール成分を使用することもできる。3価以上の多価アルコール成分としては、特に制限されないが、ソルビトール、1, 2, 3, 6 - ヘキサテトラロール、1, 4 - ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 5 - ペンタントリオール、グリセロール、2 - メチル - 1, 2, 3 - プロパントリオール、2 - メチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールプロパン、1, 3, 5 - トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる

50

。これらは単独でまたは２種以上を組み合わせで使用することができる。これらの中では、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンが特に好ましい。

【００２９】

なお、化合物（Ｘ）の酸またはアルコールと反応しうる官能基（ｆ）が、水酸基である場合には、化合物（Ｘ）はアルコール成分に該当するが、ここでいう（Ｂ）アルコール成分とは、化合物（Ｘ）以外のアルコール成分をいうものとする。

本発明において、脂肪族ジオール成分の使用量は、特に限定されないが、全酸成分（ただし、化合物（Ｘ）は除く。）１００モル部に対して１０モル部以上が好ましい。脂肪族ジオールの使用量が１０モル部以上の場合に、重合度が上がりトナーの非オフセット性が良好となる傾向にあるとともに、多量の重合触媒を使用せずとも、また長時間の重合を実施しなくても重合度を高めることができる傾向にあり、コスト面、環境面で好ましい。脂肪族ジオール成分の使用量は、１５モル部以上がより好ましい。

10

【００３０】

３価以上の多価アルコール成分を使用する場合は、全酸成分（ただし、化合物（Ｘ）は除く。）１００モル部に対して０．１～３０モル部含有することが好ましい。これは、０．１モル部以上含有することでトナーの非オフセット性が良好となる傾向にあるためであり、３０モル部以下とすることでトナーの耐ブロッキング性や定着性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは１～２８モル部の範囲である。

３価以上の多価カルボン酸成分を使用する場合は、全酸成分（ただし、化合物（Ｘ）は除く。）１００モル部に対して０．１～３０モル部使用することが好ましい。３価以上の多価アルコール成分の使用量が、０．１モル部以上の場合にトナーの非オフセット性が良好となる傾向にあり、３０モル部以下の場合にトナーの耐ブロッキング性や定着性が良好となる傾向にある。３価以上の多価アルコール成分の使用量の下限値は、１モル部以上がより好ましく、また上限値は２８モル部以下がより好ましい。

20

【００３１】

本発明においては、前述の化合物（Ｘ）の存在下で、

（Ａ）酸成分（ただし、化合物（Ｘ）は除く。）１００モル部、および

（Ｂ）アルコール成分（ただし、化合物（Ｘ）は除く。）１０５～１５０モル部を重合する。

（Ｂ）アルコール成分（ただし、化合物（Ｘ）は除く。）の使用量が、（Ａ）酸成分（ただし、化合物（Ｘ）は除く。）１００モル部に対して１０５モル部以上である場合に反応性が良好となるため、反応時間が短くなり生産性が向上するとともに、樹脂中の残存モノマーを減少させることが出来る傾向にあり、さらには光線透過率が高い樹脂を得ることができ、その結果、発色の良いトナーを提供できる傾向にある。また得られる樹脂の画像の安定性が良好となり、帯電の環境依存性が小さくなる傾向にある。また、（Ｂ）アルコール成分（ただし、化合物（Ｘ）は除く。）の使用量が、１５０モル部以下である場合に樹脂の帯電性が良好となる傾向にある。（Ｂ）アルコール成分（ただし、化合物（Ｘ）は除く。）の使用量の下限値は、１２５モル部以上が好ましく、またこの上限値は１４５モル部以下が好ましい。

30

【００３２】

化合物（Ｘ）の添加時期は特に制限されないが、上述の（Ａ）酸成分および（Ｂ）アルコール成分とともに反応容器内に投入し、化合物（Ｘ）の存在下で重合してポリエステル樹脂を製造することが好ましい。このようにして重合することによって、化合物（Ｘ）の少なくとも一部は反応してポリエステル樹脂中に組み込まれる。化合物（Ｘ）は、必ずしも全てがポリエステル樹脂に取り込まれる必要はなく、その一部は反応せずにそのままポリエステル樹脂中に分散していてもよい。このように化合物（Ｘ）を（Ａ）成分および（Ｂ）成分とともに反応容器内に投入して重合することによって、外添ワックスの分散性がより効果的に向上する。また、化合物（Ｘ）がポリエステル樹脂中に組み込まれやすくなり、得られるバインダー樹脂の透明性が良好となり、発色の良いトナーを得られる。

40

【００３３】

50

本発明において、樹脂厚 50 μm における波長 400 ~ 800 nm の領域での光線透過率が全領域で 90 % 以上であるトナー用 ポリエステルバインダー樹脂 を得るための因子としては以下の 6 項目が挙げられる。(a - 1) ~ (a - 4) または (a' - 1) ~ (a' - 4) の 4 項目並びに (b - 1) および (b - 2) の 2 項目の 6 項目すべてを満たすことが最も好ましいが、必ずしも 6 項目すべてを満たす必要はない。いずれか 1 項目を満たしていなくても、その他の 5 項目を適宜調整することにより、樹脂厚 50 μm における波長 400 ~ 800 nm の領域での光線透過率が全領域で 90 % 以上であるトナー用 ポリエステルバインダー樹脂 を得ることができる。

【0034】

(a) 用いる化合物 (X) に関して、長鎖アルキル基 (r) が直鎖のアルキル基 (r1) である化合物 (X1) の場合には、

- (a - 1) 官能基数は 1 (mmol / g) 以上とする、
- (a - 2) 長鎖アルキル基 (r1) の炭素数は 100 以下とする、
- (a - 3) 化合物 (X1) の含有量は 5 質量% 以下とする、
- (a - 4) 未反応の化合物 (X1) の含有量は 4.5 質量% 以下とする。

(a) 用いる化合物 (X) に関して、長鎖アルキル基 (r) が分岐を有するアルキル基 (r2) である化合物 (X2) の場合には、

- (a' - 1) 官能基数は 1 (mmol / g) 以上とする、
- (a' - 2) 長鎖アルキル基 (r1) の炭素数は 100 以下とする、
- (a' - 3) 化合物 (X2) の含有量は 0.5 質量% 以下とする、
- (a' - 4) 未反応の化合物 (X2) の含有量は 0.45 質量% 以下とする。

(b) 製造処方に関して

(b - 1) 酸成分 (ただし、化合物 (X) は除く) 100 モル部に対し、アルコール成分 (ただし、化合物 (X) は除く) を 105 モル部以上とする、

(b - 2) 化合物 (X) を (A) 酸成分および (B) アルコール成分とともに反応容器内に投入する。

【0035】

本発明においては、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で上記の成分とともに離型剤成分を添加してポリエステル樹脂を重合することもできる。離型剤成分を添加して重合することにより、トナーの定着性、ワックス分散性が向上する傾向にある。離型剤成分としては、後述するトナー配合物として使用できるワックスと同様のものが適宜使用でき、例えばカルナバワックス、ライスワックス、蜜蝋、官能基 (f) を有さないポリプロピレン系ワックス、官能基 (f) を有さないポリエチレン系ワックス、合成エステル系ワックス、パラフィンワックス、脂肪酸アミド、シリコン系ワックス等を挙げることができる。

【0036】

本発明のバインダー樹脂の重合方法は、特に制限されず、上述の成分を反応容器内に投入して、エステル化反応又はエステル交換反応、及び縮合反応を経て重合する方法等が挙げられる。

ポリエステル樹脂の重合に際しては、例えば、チタンテトラブトキシド、ジブチルスズオキシド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、2 硫化スズ、3 酸化アンチモン、2 酸化ゲルマニウム等の重合触媒を用いることができる。

【0037】

重合温度は、特に制限されないが、180 ~ 280 の範囲とするのが好ましい。重合温度が 180 以上の場合に、生産性が良好となる傾向にあり、280 以下の場合に、樹脂の分解や、臭気の要因となる揮発分の副生成を抑制できる傾向にある。重合温度の下限値は 200 以上がより好ましく、220 以上が特に好ましい。重合温度の上限値は 270 以下がより好ましい。

【0038】

本発明のバインダー樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で前述のポリエステル樹脂

(P)以外にも、他の樹脂、例えば、ポリエステル樹脂(P)以外のポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、環状オレフィン樹脂、メタクリル酸系樹脂、エポキシ樹脂などと組み合わせて使用することもできる。これら他の樹脂の使用量は、ワックス分散性の観点から、バインダー樹脂中50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下が特に好ましい。

【0039】

本発明のバインダー樹脂を含有するトナーは、必要に応じて、着色剤、荷電制御剤、離型剤、流動改質剤等の添加剤、磁性体等を配合することができる。

着色剤としては、特に制限されないが、カーボンブラック、ニグロシン、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染料もしくは顔料などを挙げることができる。これらの染料や顔料はそれぞれ単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。フルカラートナーの場合には、イエローとしてベンジジンイエロー、モノアゾ系染料、縮合アゾ系染料など、マゼンタとしてキナクリドン、ローダミン系染料、モノアゾ系染料など、シアンとしてフタロシアニンブルーなどが挙げられる。

着色剤の含有量は、特に制限されないが、トナーの色調や画像濃度、熱特性の点から、トナー中2~10質量%であることが好ましい。

【0040】

荷電制御剤としては、特に制限されないが、正帯電制御剤として4級アンモニウム塩や、塩基性もしくは電子供与性の有機物質等が挙げられ、負帯電制御剤として金属キレート類、含金属染料、酸性もしくは電子求引性の有機物質等が挙げられる。カラートナーの場合、帯電制御剤が無色ないし淡色で、トナーへの色調障害がないことが重要であり、例としてはサリチル酸またはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウム等との金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物等が挙げられる。さらに、スチレン系、アクリル酸系、メタクリル酸系、スルホン酸基を有するビニル重合体を荷電制御剤として用いてもよい。

荷電制御剤の含有量は、特に制限されないが、トナー中0.5~5質量%であるのが好ましい。荷電制御剤の含有量が0.5質量%以上の場合にトナーの帯電量が十分なレベルとなる傾向にあり、5質量%以下の場合に荷電制御剤の凝集による帯電量の低下が抑制される傾向にある。

【0041】

離型剤としては、特に制限されないが、カルナバワックス、ライスワックス、蜜蝋、ポリプロピレン系ワックス、ポリエチレン系ワックス、合成エステル系ワックス、パラフィンワックス、脂肪酸アミド、シリコン系ワックス等を挙げることができる。

離型剤の含有量は、特に制限されないが、トナーの離型効果、保存性、定着性、発色性等を左右することから、トナー中0.3~15質量%であることが好ましい。離型剤の含有量の下限値は、より好ましくは1質量%以上がより好ましく、2質量%以上が特に好ましい。また、離型剤の含有量の上限値は、13質量%以下がより好ましく、10質量%以下が特に好ましい。

【0042】

流動改質剤などの添加剤としては、特に制限されないが、微粉末のシリカ、アルミナ、チタニア等の流動性向上剤、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末、スチレン樹脂、アクリル樹脂などの抵抗調節剤、滑剤などが挙げられ、これらは内添剤または外添剤として使用される。

これらの添加剤の含有量は、特に制限されないが、トナー中0.05~10質量%であるのが好ましい。これらの添加剤の含有量が0.05質量%以上の場合にトナーの性能改質効果が十分に得られる傾向にあり、10質量%以下の場合にトナーの画像安定性が良好となる傾向にある。

【0043】

本発明のトナーは、磁性 1 成分現像剤、非磁性 1 成分現像剤、2 成分現像剤の何れの現像剤としても使用できる。

磁性 1 成分現像剤として用いる場合には磁性体を含有し、磁性体としては、例えば、フェライト、マグネタイト等をはじめとする、鉄、コバルト、ニッケル等を含む強磁性の合金の他、化合物や強磁性元素を含まないが、適当に熱処理することによって強磁性を表すようになる合金、例えば、マンガン - 銅 - アルミニウム、マンガン - 銅 - スズ等のマンガンを銅とを含む所謂ホイスラー合金、二酸化クロム等が挙げられる。

磁性体の含有量は、特に制限されないが、トナーの粉碎性に大きく影響を与えるため、トナー中 3 ~ 70 質量%であることが好ましい。磁性体の含有量が 3 質量%以上の場合にトナーの帯電量が充分なレベルとなる傾向にあり、70 質量%以下の場合にトナーの定着性や粉碎性が良好となる傾向にある。磁性体の含有量の下限値は、3 質量%以上がより好ましく、3 質量%以上が特に好ましい。また、磁性体の含有量の上限値は、60 質量%以下がより好ましく、50 質量%以下が特に好ましい。

【0044】

また、2 成分現像剤として用いる場合、キャリアと併用して用いられる。キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉などの磁性物質、それらの表面に樹脂コーティングを施したもの、磁性キャリア等の公知のものを使用することができる。樹脂コーティングキャリアのための被覆樹脂としては、一般に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル共重合系樹脂、シリコン系樹脂、変性シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、それらの樹脂の混合物などを使用することができる。

【0045】

本発明のバインダー樹脂を含有するトナーの製造方法については、特に制限されないが、前述のバインダー樹脂および配合物を混合した後、2 軸押出機などで熔融混練し、粗粉碎、微粉碎、分級を行い、必要に応じて無機粒子の外添処理等を行って製造する方法（粉碎法）、前述のバインダー樹脂および配合物を溶剤に溶解・分散させ、水系媒体中にて造粒したのち溶剤を除去し、洗浄、乾燥してトナー粒子を得て、必要に応じて無機粒子の外添処理等を行って製造する方法（ケミカル法）等が挙げられる。

【実施例】

【0046】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明の実施の態様がこれに限定されるものではない。また、本実施例で示される樹脂やトナーの評価方法は以下の通りである。

（1）化合物（X）の分析方法

1）吸熱量（J/g）

島津製作所（株）製示差走査熱量計 DSC - 60 を用い、昇温速度 5 / 分で測定し、DSC チャートにおける吸熱ピークのベースラインからの面積より、化合物（X）自身の吸熱量（J/g）を求めた。

【0047】

（2）バインダー樹脂の評価方法

1）可視光透過率

ヒートプレスを用いて厚さ 50 μ m の樹脂膜を作成し、島津製作所社製紫外可視分光光度計「UV - 2400」を用いて、波長 400 ~ 800 nm にて光線透過率を測定した。続いて測定結果から以下の基準で可視光透過率を評価した。

：すべての波長において光線透過率が 90 % 以上である。

×：すべてまたは一部の波長において光線透過率が 90 % 未満である。

2）ガラス転移温度（Tg）

島津製作所（株）製示差走査熱量計 DSC - 60 を用いて、昇温速度 5 / 分で測定した時のチャートのベースラインとガラス転移温度近傍にある吸熱カーブの接線との交点の温度を求めた。

【0048】

3）軟化温度

島津製作所（株）製フローテスター C F T - 5 0 0 を用い、1 mm × 1 0 mm のノズルにより、荷重 2 9 4 N (3 0 K g f)、昇温速度 3 / 分の等速昇温下で測定した時、サンプル 1 . 0 g 中の 1 / 2 が流出した温度を求めた。

4) 酸価 (A V)

サンプル約 0 . 2 g を枝付き三角フラスコ内に精秤し (A (g))、ベンジルアルコール 1 0 m l を加え、窒素雰囲気下として 2 3 0 のヒーターにて 1 5 分加熱し樹脂を溶解した。室温まで放冷後、ベンジルアルコール 1 0 m l、クロロホルム 2 0 m l、フェノールフタレイン数滴を加え、0 . 0 2 規定の K O H 溶液にて滴定した (滴定量 = B (m l))、K O H 溶液の力価 = p)。ブランク測定を同様にやり (滴定量 = C (m l))、以下の式に従って算出した。

$$\text{酸価 (mg KOH / g)} = (B - C) \times 0.02 \times 56.11 \times p \div A$$

5) ポリエステル樹脂中の未反応の化合物 (X) の吸熱量 (J / g)

2) と同様の装置を用い、同条件で測定を行い、D S C チャートにおける吸熱ピークの、ベースラインからの面積より求めた。

なお、樹脂中の未反応の化合物 (X) の含有量については、以下の式より求めることができる。

$$\text{樹脂中の未反応の化合物 (X) の含有量 (質量\%)} = \{ \text{ポリエステル樹脂中に含有された化合物 (X) の吸熱量 (J / g) } \} / \{ \text{化合物 (X) 自身の吸熱量 (J / g) } \} \times 100 \text{ (質量\%)}$$

【 0 0 4 9 】

(3) トナーの評価方法

1) 非オフセット性

シリコンオイルが塗布されていない定着ローラーを有し、ローラー速度 1 0 0 mm / s に設定した温度変更可能であるプリンターを用いて、テストパターンとして 0 . 5 m g / c m ² のトナー濃度にて 4 . 5 c m × 1 5 c m のベタ画像を印刷し、非オフセット性の評価を行った。また、定着時にホットオフセット現象により定着ローラーにトナーが移行するときの最低温度をオフセット発生温度と定め、以下の基準を用いて非オフセット性を判断した。

(良好) : オフセット発生温度が 2 0 0 以上

(使用可能) : オフセット発生温度が 1 8 0 以上 2 0 0 未満

× (劣る) : オフセット発生温度が 1 8 0 未満

【 0 0 5 0 】

2) 定着性

非オフセット性の評価設備を用い、同一の定着速度で、定着ローラーの温度を 1 4 5 に設定して定着させた上述のテストパターン画像を、J I S 5 1 2 の砂消しゴムにて 9 回擦り、試験前後の画像濃度をマクベス社製画像濃度計にて測定し、定着率を以下の式で算出し、以下の基準により評価した。

$$\text{定着率} = \text{試験後の画像濃度} / \text{試験前の画像濃度} \times 100 \text{ (\%)}$$

(非常に良好) : 8 0 % 以上の定着率

(良好) : 7 5 % 以上 8 0 % 未満の定着率

(使用可能) : 7 0 % 以上 7 5 % 未満の定着率

× (劣る) : 7 0 % 未満の定着率または 1 4 5 でコールドオフセット現象が発生し測定不可

【 0 0 5 1 】

3) 耐ブロッキング性

トナーを約 5 g 秤量してサンプル瓶に投入し、これを 5 0 に保温された乾燥機に約 2 4 時間放置し、トナーの凝集程度を評価して耐ブロッキング性の指標とした。評価基準を以下の通りとした。

(良好) : サンプル瓶を逆さにするだけで分散する。

(使用可能) : サンプル瓶を逆さにし、2 ~ 3 回叩くと分散する。

×（劣る）：サンプル瓶を逆さにし、４～５回以上叩くと分散する。

【００５２】

４）画像安定性

非オフセット性の評価方法と同一条件で印刷を１万枚行った場合において、トナーの帯電量を基準として画像安定性を評価した。

（非常に良好）：初期の帯電量と最終の帯電量に変化がない。

（良好）：帯電量は若干変化があるが、画像濃度に影響が少ない。

（使用可能）：帯電量（画像濃度）に変化があるが、添加剤により改良可能である。

。

×（劣る）：画像濃度が大きく変化する。

10

【００５３】

５）耐久性

画像安定性と同様の方法にて印刷を一万枚行った後、部材への融着、印字面のカブリを基準として耐久性を評価した。

（非常に良好）：部材への融着やカブリは認められない。

（良好）：部材への融着やカブリはごくわずかに見られる程度。

（使用可能）：部材への融着やカブリは若干認められるが、添加剤などにより改良可能。

×（劣る）：部材への融着やカブリが大いに見られる。

20

【００５４】

６）発色性・色再現性

非オフセット性の評価設備を用いて、ＯＨＰ用シート上にテストパターン画像を印刷した。オーバーヘッドプロジェクターにて投光し、スクリーンに投影された像に対して鮮明さ、色のくすみに関する目視評価を行った。各色トナーが多層構造となるカラー用トナーとしての適正を判断するものである。

（良好）：投影像は鮮明で、色のくすみも見られない。発色性、色再現性は良好である。

（使用可能）：投影像はほぼ鮮明で、わずかに色のくすみが見られるのみである。発色性、色再現性は使用可能レベルである。

×（劣る）：投影像は不鮮明で、色のくすみが見られ、発色性、色再現性は使用不可レベルである。

30

【００５５】

実施例１

表１に示す仕込み組成の酸成分、アルコール成分、化合物（Ｘ）と、全酸成分（ただし、化合物（Ｘ）は除く。）に対して１５００ppmの三酸化アンチモンを蒸留塔備え付けの反応容器に投入した。次いで、反応容器中の攪拌翼の回転数を１２０rpmに保ち、昇温を開始し、反応系内の温度が２６５℃になるように加熱し、この温度を保持した。反応系から水が留出してエステル化反応が開始し、水の留出がなくなり反応を終了した。次いで、反応系内の温度を下げて２３５℃に保ち、反応容器内を約４０分かけて減圧し、真空度を１３３Paとし、反応系からジオール成分を留出させながら縮合反応を行った。反応とともに反応系の粘度が上昇し、粘度上昇とともに真空度を上昇させ、攪拌翼のトルクが所望の軟化温度を示す値となるまで縮合反応を実施した。そして、所定のトルクを示した時点で攪拌を停止し、反応系を常圧に戻し、窒素により加圧して約４０分かけて反応物を取り出し、ポリエステル樹脂１を得た。

40

エステル化反応の開始（水留出開始時点）から縮合反応の終了（攪拌停止時点）までに要した時間を総反応時間とし、表１に示す。得られた樹脂の特性値を同じく表１に示す。

【００５６】

次いで、上記で得られたポリエステル樹脂１を用いて、トナー化を行った。トナーの配合には、ポリエステル樹脂１を９３質量％、キナクリドン顔料（クラリアント社製HOSTAPARM PINK E、C.I.番号：Pigment Red 122）を３質

50

量%、ポリエチレンワックス（三洋化成工業社製、サンワックス171-P）3質量%、負帯電性の荷電制御剤（オリエント化学社製E-84）1質量%を使用し、ヘンシェルミキサーで5分間混合した。次いで、得られた混合物を2軸混練機で熔融混練した。熔融混練は内温を樹脂の軟化温度に設定して行った。混練後、冷却してトナー魂を得、ジェットミル微粉碎機で10 μm以下に微粉碎し、分級機にて3 μm以下の微粒子をカットして粒径を整えた。得られた微粉末100質量部に対して、0.25質量部のシリカ（日本アエロジル社製R-972）を加え、ヘンシェルミキサーで混合して付着させ、最終的にトナーを得た。

得られたトナーについて前述の評価方法を用いてトナー評価を行った。評価結果を表1に示す。

10

【0057】

実施例2～4並びに比較例1, 3, 4, および7

（A）酸成分、（B）アルコール成分、および化合物（X）を表1および表2に示すとおりに変更する以外は、実施例1と同様の方法でポリエステル樹脂2～4, ポリエステル樹脂A, ポリエステル樹脂C, ポリエステル樹脂D、およびポリエステル樹脂Fを得た。総反応時間および得られた樹脂の特性値を表1および表2に示す。

次いで、ポリエステル樹脂1に代えて、それぞれポリエステル樹脂2～4, ポリエステル樹脂A, ポリエステル樹脂C, ポリエステル樹脂D、およびポリエステル樹脂Fを用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナーを得た。

得られたトナーについて前述の評価方法を用いてトナー評価を行った。評価結果を表1または表2に示す。

20

【0058】

合成例1（ポリエステル樹脂aの製造例）

酸成分としてテレフタル酸75モル部、イソフタル酸20モル部、およびアジピン酸5モル部、アルコール成分としてシクロヘキサジメタノール15モル部、およびエチレングリコール125モル部、触媒として1500 ppmの三酸化アンチモンを蒸留塔備え付けの反応容器に投入した。次いで、反応容器中の攪拌翼の回転数を120 rpmに保ち、昇温を開始し、反応系内の温度が265 になるように加熱し、この温度を保持した。反応系から水が留出してエステル化反応が開始し、水の留出がなくなり反応を終了した。次いで、反応系内の温度を上げて280 に保ち、反応容器内を約40分かけて減圧し、真空度を133 Paとし、反応系からジオール成分を留出させながら縮合反応を行った。攪拌翼のトルクが所望の値を示した時点で攪拌を停止し、反応系を常圧に戻し、窒素により加圧して約40分かけて反応物を取り出し、ポリエステル樹脂aを得た。ポリエステル樹脂aの軟化温度は175 、Tgは58.1 、酸価は5.1 mg KOH / gであった。

30

【0059】

実施例5～7および比較例2

実施例1のポリエステル樹脂の製造に用いる（A）酸成分、（B）アルコール成分、および化合物（X）を表1または表2に示すとおりに変更する以外は、実施例1と同様の方法でポリエステル樹脂5～7およびポリエステル樹脂Bを得た。総反応時間および得られた樹脂の特性値を表1または表2に示す。

40

次いで、ポリエステル樹脂1に代えて、ポリエステル樹脂5～7、ポリエステル樹脂B、および合成例1で得たポリエステル樹脂aを用いて、表1または表2に示す比率で用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナーを得た。

得られたトナーについて前述の評価方法を用いてトナー評価を行った。評価結果を表1または表2に示す。

【0060】

実施例8

実施例1で得られたポリエステル樹脂1を45質量部、キナクリドン顔料（クラリアント社製HOSTAPARM PINK E、C.I.番号：Pigment Red 122）を1.5質量部、ポリエチレンワックス（三洋化成工業社製、サンワックス171

50

- P) 3 質量部、負帯電性の荷電制御剤 (オリエント化学社製 E - 84) 0.5 質量部をメチルエチルケトン 50 質量部に溶解・分散し、固形分 50 質量%の混合液を得た。ついで、該混合液 80 質量部、メチルエチルケトン 6 質量部、イソプロピルアルコール 5 質量部、1 規定水酸価ナトリウム水溶液 2.7 質量部を 1 L 丸底フラスコに仕込み、350 rpm にて攪拌しながら液温 30 とした。攪拌回転数、液温を保持しながら脱イオン水 30 質量部を 10 分かけて滴下し、転相乳化を行った。10 分間そのまま保持したのち、攪拌回転数を 150 rpm に減速し、50 質量部の脱イオン水を投入した。

次いで、液温を上昇させ、蒸留操作によりメチルエチルケトンを除去し、水系媒体のトナー粒子分散液を得た。

得られた分散液をろ過水洗した後、トナー湿粉を脱イオン水に再分散して 1 規定塩酸を加えて pH を約 3 とし、ろ過水洗を 2 回行って十分に洗浄して、トナーケーキを得た。得られたトナーケーキを 50 の真空乾燥機で十分に乾燥した。

得られた微粉末 100 質量部に対して、0.25 質量部のシリカ (日本アエロジル社製 R - 972) を加え、ヘンシェルミキサーで混合して付着させ、最終的にトナーを得た。

得られたトナーについて前述の評価方法を用いてトナー評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0061】

比較例 5

表 2 に示す仕込み組成の (A) 酸成分、(B) アルコール成分と、全酸成分 (ただし、化合物 (X) は除く。) に対して 1500 ppm の三酸化アンチモンを蒸留塔備え付けの反応容器に投入した。次いで、反応容器中の攪拌翼の回転数を 120 rpm に保ち、昇温を開始し、反応系内の温度が 265 になるように加熱し、この温度を保持した。反応系から水が留出してエステル化反応が開始し、水の留出がなくなり反応を終了した。次いで、反応系内の温度を下げて 235 に保ち、反応容器内を約 40 分かけて減圧し、真空度を 133 Pa とし、反応系からジオール成分を留出させながら縮合反応を行った。反応とともに反応系の粘度が上昇し、粘度上昇とともに真空度を上昇させ、攪拌翼のトルクが所望の軟化温度を示す値となるまで縮合反応を実施した。そして、所定のトルクを示した時点で反応系を常圧に戻し、化合物 (X) を添加した。30 分後、攪拌を停止し、窒素により加圧して約 40 分かけて反応物を取り出し、ポリエステル樹脂 E を得た。総反応時間および得られた樹脂の特性値を表 2 に示す。

次いで、ポリエステル樹脂 1 をポリエステル樹脂 E に変更する以外は、実施例 1 と同様の方法にてトナーを得た。

得られたトナーについて前述の評価方法を用いてトナー評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

【0062】

比較例 6

表 2 に示す仕込み組成の (A) 酸成分、(B) アルコール成分、その他の成分と、全酸成分に対して 1500 ppm の三酸化アンチモンを蒸留塔備え付けの反応容器に投入した。次いで、反応容器中の攪拌翼の回転数を 120 rpm に保ち、昇温を開始し、反応系内の温度が 265 になるように加熱し、この温度を保持した。反応系から水が留出してエステル化反応が開始したが、その他の成分として添加したポリエチレンが熱により分解し、油分が水とともに留出した。水の留出がなくなりエステル化反応を終了したが、分解物による反応容器内の汚染が著しく、次いで行う予定であった縮合反応を中止せざるを得ず、ポリエステル樹脂を得るに至らなかった。

【0063】

以上の実施例、比較例より、以下のことが判明した。

(1) 実施例 1 ~ 8 の化合物 (X) を含有するポリエステル樹脂 (P) を含有するバインダー樹脂を用いたトナーは、トナー化時添加ワックスの分散性が向上し、非オフセット性と定着性のバランスの良いトナーが得られ、かつ画像安定性、耐久性が良好で発色性、色再現性に優れたトナーが得られた。

10

20

30

40

50

(2) 炭素数が48の長鎖アルキル基を有する化合物(X)を含有するポリエステル樹脂(P)を用いた実施例1, 2, 8は、トナー化時添加ワックスの分散性がより良好となるため、これを単独で用いたトナーは非オフセット性、耐久性が特に優れていた。

(3) (A) 酸成分(ただし、化合物(X)を除く。)100モル部に対して、(B) アルコール成分(ただし、化合物(X)を除く。)を135モル部用いて重合した樹脂1, 2は、(B) アルコール成分(ただし、化合物(X)を除く。)を120モル部用いた樹脂3と比較して総反応時間が短く、かつこれらを用いたトナーは画像安定性が優れていた。

【0064】

(4) (A) 酸成分(ただし、化合物(X)を除く。)100モル部に対して50モル部の脂肪族ジオールを含んだアルコール成分を用いて重合した樹脂1, 2は、脂肪族ジオールを5モル部用いた樹脂4と比較して総反応時間が短く、かつこれらを用いたトナーは画像安定性が優れていた。

10

(5) 実施例5 ~ 7は、その他の樹脂との併用であるが、バランスの良いトナー性能を発現している。(B) アルコール成分(ただし、化合物(X)を除く。)を108モル部用いて重合した樹脂5, 6は、(B) アルコール成分(ただし、化合物(X)を除く。)を102モル部として重合した樹脂7と比較して総反応時間が短かった。

【0065】

(6) 化合物(X)を含有しない、あるいは化合物(X)より炭素数の小さいアルキル基を有する化合物を含有する樹脂より得たトナーは、トナー化時に添加するワックスの分散性が不十分であるため耐久性が劣っていた(比較例1, 4)。

20

(7) 可視光透過率の不良な樹脂を用いたトナーは、トナーの発色性、色再現性が劣っており、カラートナー用としては利用価値が低かった(比較例2, 3, 5, 7)。

(8) 化合物(X)に替えて、酸またはアルコールと反応しうる官能基(f)を有さない化合物(ポリエチレン)を使用した場合、ポリエステル樹脂を得ることができなかった(比較例6)。

【0066】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
(A) 酸成分 (mol 部)	テレフタル酸	81	81	81	81	80	100	80	81
	イソフタル酸	1	1	1	1	20	—	20	1
	無水トリメリット酸	18	18	18	18	—	—	—	18
(B) アルコール 成分 (mol 部)	ジオール A	65	65	65	80	—	70	—	65
	ジオール B	20	20	15	50	—	20	—	20
	エチレングリコール	50	50	40	5	28	12	28	50
	ネオペンチル グリコール	—	—	—	—	80	—	80	—
モル比 ((B)成分/(A)成分)		1.35	1.35	1.20	1.35	1.08	1.08	1.02	1.35
化合物 (X)	種類	化合物 A	化合物 B	化合物 A	化合物 A	化合物 A	化合物 A	化合物 A	化合物 A
	ベース骨格	直鎖ポリ エチレン	直鎖ポリ エチレン	直鎖ポリ エチレン	直鎖ポリ エチレン	直鎖ポリ エチレン	直鎖ポリ エチレン	直鎖ポリ エチレン	直鎖ポリ エチレン
	炭素数	48	48	48	48	48	48	48	48
	官能基	OH	COOH	OH	OH	OH	OH	OH	OH
	官能基数 (mmol/g)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	官能基位置	片末端	片末端	片末端	片末端	片末端	片末端	片末端	片末端
	吸熱量 (J/g)	190	160	190	190	190	190	190	190
	添加量 (質量%)	3	2	2	2	3	3	5	3
	添加時期	原料と 同時期	原料と 同時期	原料と 同時期	原料と 同時期	原料と 同時期	原料と 同時期	原料と 同時期	原料と 同時期
総反応時間 (分)		397	375	430	515	408	419	503	397
樹脂 物性	可視光透過率	○	○	○	○	○	○	○	○
	Tg (°C)	57.2	60.2	63.7	63.1	49.8	63.5	47.9	57.2
	軟化温度 (°C)	117	136	121	135	104	108	103	117
	酸価 (mgKOH/g)	1.7	4.6	14.0	1.0	13.6	17.2	13.2	1.7
	未反応の化合物 (X) の吸熱量 (J/g)	3.8	2.2	2.0	1.9	4.2	4.0	6.5	3.8
	樹脂中の未反応の 化合物 (X) の含有量 (質量%)	2.0	1.4	1.1	1.0	2.2	2.1	3.4	2.0
		樹脂 1	樹脂 2	樹脂 3	樹脂 4	樹脂 5	樹脂 6	樹脂 7	樹脂 1
トナー中の バインダー 樹脂成分	上記の樹脂 使用量 (質量%)	100	100	100	100	70	70	70	100
	その他の樹脂 (種類: 使用量)	—	—	—	—	樹脂 a : 30	樹脂 a : 30	樹脂 a : 30	—
トナーの製造方法		粉碎法	粉碎法	粉碎法	粉碎法	粉碎法	粉碎法	粉碎法	ケミカル法
トナー 性能	非オフセット性	◎	◎	○	○	○	○	○	◎
	定着性	◎	○	○	○	◎	○	◎	◎
	耐ブロッキング性	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○
	画像安定性	◎	◎	○	○	○	○	○	◎
	耐久性	◎	◎	○	○	○	○	○	◎
	発色性・色再現性	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○

【表 2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
(A) 酸成分 (mol 部)	テレフタル酸	81	69.5	80	81	81	81	81
	イソフタル酸	1	—	—	1	1	1	1
	無水トリメリット酸	18	—	20	18	18	18	18
	ドデセニルコハク酸	—	30.5	—	—	—	—	—
(B) アルコール 成分 (mol 部)	ジオール A	65	115.4	70	65	65	65	65
	ジオール B	20	—	20	20	20	20	20
	エチレングリコール	50	—	—	50	50	50	50
	ネオペンチルグリコール	—	—	10	—	—	—	—
モル比 ((B)成分/(A)成分)		1.35	1.154	1.0	1.35	1.35	1.35	1.35
化合物 (X) または その他の 化合物	種類	—	化合物 A	化合物 A	化合物 D	化合物 A	—	化合物 E
	ベース骨格	—	直鎖ポリ エチレン	直鎖ポリ エチレン	炭化水素	直鎖ポリ エチレン	—	ポリ プロピレン
	炭素数	—	48	48	約 24	48	—	140
	官能基	—	OH	OH	エステル	OH	—	COOH
	官能基数 (mmol/g)	—	1.2	1.2	2.9	1.2	—	0.9
	官能基位置	—	片末端	片末端	片末端	片末端	—	片末端
	吸熱量 (J/g)	—	190	190	120	190	—	38
	添加量 (質量%)	—	17	13	2	5	—	3
その他の 成分	メーカー、商品名	—	—	—	—	—	三洋化成工業社 サックス 171P	—
	詳細	—	—	—	—	—	炭素数約 100 のポリエチレン	—
	添加量 (質量%)	—	—	—	—	—	2	—
総反応時間 (分)		340	601	980	358	375	—	407
樹脂物性	可視光透過率	○	×	×	○	×	—	×
	Tg (℃)	62	35.2	66.7	57.6	56.3	—	62.9
	軟化温度 (℃)	127	87	126	135	117	—	141
	酸価 (mgKOH/g)	6.3	1.6	16.7	4.1	5.2	—	5.5
	未反応の化合物 (X) の吸熱量 (J/g)	—	29.9	23.2	0	9.5	—	1.0
	樹脂中の未反応の 化合物 (X) の含有量 (質量%)	—	15.7	12.2	0	5.0	—	2.7
		樹脂 A	樹脂 B	樹脂 C	樹脂 D	樹脂 E	—	樹脂 F
トナー中の バインダー 樹脂成分	上記の樹脂使用量 (質量%)	100	70	100	100	100	—	100
	その他の樹脂 (種類：使用量)	—	樹脂 a ：30	—	—	—	—	—
トナーの製造方法		粉砕法	粉砕法	粉砕法	粉砕法	粉砕法	—	粉砕法
トナー 性能	非オフセット性	○	○	○	○	×	—	○
	定着性	○	△	△	○	◎	—	○
	耐ブロッキング性	◎	×	◎	○	○	—	◎
	画像安定性	△	○	×	○	△	—	○
	耐久性	×	×	△	×	×	—	△
	発色性・色再現性	◎	×	×	◎	×	—	×

【0068】

表 1 および表 2 に記載した実施例および比較例については、以下に記載した材料を用いた。

ジオール A：ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2.3 モル付加物

ジオール B：ビスフェノール A エチレンオキサイド 2.0 モル付加物

化合物 A：東洋ペトロライト社 ユニリン 700

化合物 B：東洋ペトロライト社 ユニシッド 700

化合物 D：エヌエスケミカル社 ライスワックス

化合物 E：炭素数 140 のポリプロピレンをベースとして、片末端をマレイン酸変性した

10

20

30

40

50

もの

フロントページの続き

合議体

審判長 長島 和子

審判官 菅野 芳男

審判官 瀬良 聡機

- (56)参考文献 特開2004-4806(JP,A)
特開平8-233187(JP,A)
特開平8-87131(JP,A)
特開平5-87131(JP,A)
特開2001-296696(JP,A)
特開2002-91082(JP,A)
特開平7-175263(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G9/08