

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5579546号
(P5579546)

(45) 発行日 平成26年8月27日 (2014. 8. 27)

(24) 登録日 平成26年7月18日 (2014. 7. 18)

(51) Int. Cl.

G03G 9/087 (2006.01)

F 1

G03G 9/08 331

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2010-199205 (P2010-199205)
(22) 出願日 平成22年9月6日 (2010. 9. 6)
(65) 公開番号 特開2012-58337 (P2012-58337A)
(43) 公開日 平成24年3月22日 (2012. 3. 22)
審査請求日 平成25年9月3日 (2013. 9. 3)

(73) 特許権者 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
〇号
(74) 代理人 100095832
弁理士 細田 芳徳
(72) 発明者 白井 英治
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研
究所内

審査官 高松 大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素数9～14の , -脂肪族ジオールを70モル%以上含むアルコール成分とフマル酸化合物及び / 又はマレイン酸化合物を70モル%以上含むカルボン酸成分を縮重合させて得られる結晶性ポリエステルと、炭素数2～5の脂肪族ジオールを70モル%以上含有するアルコール成分とカルボン酸成分を縮重合させて得られる非晶質ポリエステルとを含有してなるトナー用結着樹脂組成物。

【請求項 2】

非晶質ポリエステルのカルボン酸成分が、炭素数9～18のアルキル基を有するコハク酸化合物及び / 又は炭素数9～18のアルケニル基を有するコハク酸化合物を3～60モル%含む、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の100 での損失弾性率が50～100,000Paであり、結晶性ポリエステルの損失弾性率の比の値 (100 での損失弾性率 / 140 での損失弾性率) が1～15である、請求項1又は2記載のトナー用結着樹脂組成物。

【請求項 4】

結晶性ポリエステルの100 の tan (損失弾性率 / 貯蔵弾性率) が3～50である、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いずれか記載の結着樹脂組成物を含有してなる、電子写真用トナー。

10

20

【請求項 6】

炭素数 $9 \sim 14$ の、 α -脂肪族ジオールを70モル%以上含むアルコール成分とフマル酸化合物及び/又はマレイン酸化合物を70モル%以上含むカルボン酸成分を縮重合して得られる、結晶性ポリエステルからなるトナー用結着樹脂。

【請求項 7】

100 の損失弾性率が50～100,000Paであり、損失弾性率の比の値(100 の損失弾性率/140 の損失弾性率)が1～15である、請求項 6 記載のトナー用結着樹脂。

【請求項 8】

炭素数 $9 \sim 14$ の、 α -脂肪族ジオールを70モル%以上含むアルコール成分とフマル酸化合物及び/又はマレイン酸化合物を70モル%以上含むカルボン酸成分を縮重合させて得られる結晶性ポリエステルと、炭素数2～5の脂肪族ジオールを70モル%以上含有するアルコール成分とカルボン酸成分を縮重合させて得られる非晶質ポリエステルとを含有してなる、電子写真用トナー。

10

【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電子写真用トナー、該トナーに用いられるトナー用結着樹脂及び該結着樹脂に用いられるトナー用結晶性ポリエステルに関する。

【背景技術】

20

【0002】

特許文献 1 には、結着樹脂として結晶性ポリエステル樹脂及び無定形高分子を少なくとも含み、連続したマトリックスからなり、前記結晶性ポリエステル樹脂を含むコア層と、前記コア層を完全に被覆し、前記無定形高分子を含むシェル層と、を含む静電荷像現像用トナーにおいて、形状係数SF1の平均値が、110以上である静電荷像現像用トナーが開示されており、結晶性ポリエステルのアルコール成分に長鎖アルコールが用いられている。

【0003】

特許文献 2 には、170 における貯蔵弾性率が10～10000Pa、融解熱の最大ピーク温度が55～150、軟化点と融解熱の最大ピーク温度の比(軟化点/ピーク温度)が0.6～1.3である結晶性樹脂が開示されており、結晶性ポリエステルの酸成分にフマル酸が用いられている。

30

【0004】

特許文献 3 には、炭素数が2～10の脂肪族ジオールと芳香族ジカルボン酸と3価以上の多価単量体を縮重合して得られるポリエステルを用いたトナーが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2005 - 215298 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 197051 号公報

【特許文献 3】特開平 2 - 285361 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

炭素数2～5の脂肪族ジオールを70モル%以上含有する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をトナー用の結着樹脂として用いた場合、低温定着性に優れてはいるものの、さらなる低温定着性の向上、着色剤の分散性及び加圧保存性の改善が求められている。

【0007】

本発明の課題は、トナーの低温定着性、着色剤の分散性及び加圧保存性に優れる、電子写真用トナー、該トナーに用いられるトナー用結着樹脂及び該結着樹脂に用いられるトナ

50

ー用結晶性ポリエステルを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、

〔1〕 炭素数8～14の α 、 ω -脂肪族ジオールを70モル％以上含むアルコール成分とフマル酸化合物及び／又はマレイン酸化合物を70モル％以上含むカルボン酸成分を縮重合させて得られる結晶性ポリエステルと、炭素数2～5の脂肪族ジオールを70モル％以上含有するアルコール成分とカルボン酸成分を縮重合させて得られる非晶質ポリエステルとを含有してなるトナー用結着樹脂、

〔2〕 前記〔1〕記載の結着樹脂を含有してなる、電子写真用トナー、並びに

〔3〕 炭素数8～14の α 、 ω -脂肪族ジオールを70モル％以上含むアルコール成分とフマル酸化合物及び／又はマレイン酸化合物を70モル％以上含むカルボン酸成分を縮重合して得られる、トナー用結晶性ポリエステル

に関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明のトナー用結着樹脂を含有する電子写真用トナーは、低温定着性及び加圧保存性が良好であり、着色剤の分散性にも優れた効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明者らは、炭素数2～5の脂肪族ジオールを70モル％以上含有するアルコール成分とカルボン酸成分を重合して得られる非晶質ポリエステルの、炭素数8～14の α 、 ω -脂肪族ジオールを70モル％以上含むアルコール成分とフマル酸化合物及び／又はマレイン酸化合物を70モル％以上含むカルボン酸成分を縮重合させて得られる結晶性ポリエステルとともに用いた場合、該結晶性ポリエステルの該非晶質ポリエステル中に微分散させることができるとともに、混練した後の結晶性ポリエステルの再結晶化が容易になるため、トナーの低温定着性及び加圧保存性、着色剤の分散性の向上に効果があることを見出した。

【0011】

これは、結晶性ポリエステルが非晶質ポリエステルとの相溶性が適度に制御されているため、非晶質ポリエステル中の結晶性ポリエステルの分散性と冷却後の結晶性ポリエステルの再結晶性とが両立しているものと考えられる。結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとの相溶性が高すぎる場合、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルとの熔融混練後に、結晶性ポリエステルが再結晶化しにくく、トナーの加圧保存性が低下すると考えられる。一方、前記相溶性が低すぎる場合、結晶性ポリエステルの分散性が低下し、同時に着色剤の分散性も低下し、その結果、着色に有効に働く着色剤量が減少して、トナーの着色性も低下すると考えられる。

【0012】

本発明の結着樹脂は、それぞれ特定の原料モノマーを用いて得られる結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルを含むものである。

【0013】

ここで、ポリエステル等の樹脂の結晶性は、軟化点と示差走査熱量計(DSC)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」で定義される結晶性指数によって表される。一般に、この結晶性指数が1.4を超えると樹脂は非晶質であり、0.6未満では結晶性が低く非晶質部分が多い。本発明において、「結晶性ポリエステル」とは、結晶性指数が0.6～1.4、好ましくは0.8～1.2、さらに好ましくは0.9～1.1であるポリエステルをいい、「非晶質ポリエステル」とは、結晶性指数が1.4を超えるか、0.6未満のポリエステルのいう。

【0014】

「吸熱の最高ピーク温度」とは、実施例に記載する測定方法の条件下で観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの温度のことを指す。最高ピーク温度が軟化点と

10

20

30

40

50

20 以内の差であれば、最高ピーク温度を結晶性樹脂(結晶性ポリエステル)の融点とし、軟化点との差が20 を超えるピークは非晶質ポリエステルのガラス転移に起因するピークとする。

【0015】

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。

【0016】

本発明の結晶性ポリエステルは、炭素数8~14の α , ω -脂肪族ジオールを70モル%以上含むアルコール成分とフマル酸化合物及び/又はマレイン酸化合物を70モル%以上含むカルボン酸成分を縮重合させて得られる結晶性ポリエステルである。

10

【0017】

本発明の結晶性ポリエステルのアルコール成分は、結晶性ポリエステルの結晶性をさらに高め、トナーの加圧保存性を高める観点から、炭素数8~14の α , ω -脂肪族ジオールを含む。かかる脂肪族ジオールの具体例としては、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール等が挙げられ、トナーの低温定着性、加圧保存性及び着色剤の分散性を高める観点から、これらの中では、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール及び1,12-ドデカンジオールが好ましい。

【0018】

炭素数8~14の α , ω -脂肪族ジオールの含有量は、トナーの低温定着性、加圧保存性及び着色剤の分散性の観点から、アルコール成分中、70モル%以上であり、好ましくは80~100モル%、より好ましくは90~100モル%である。

20

【0019】

炭素数8~14の α , ω -脂肪族ジオール以外のアルコール成分としては、非晶質ポリエステルとの相溶性とポリエステルの結晶性を高める観点から、炭素数2~7の脂肪族ジオールが好ましい。具体的には、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、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-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール等が挙げられる。

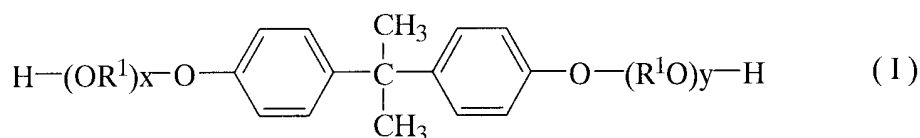
【0020】

脂肪族ジオール以外のアルコール成分としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシプロピレン付加物、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシエチレン付加物等を含む下記式(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等の芳香族ジオール;グリセリン、ペンタエリスリトール、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。

30

【0021】

【化1】



40

【0022】

(式中、 R^1O 及び OR^1 はオキシアルキレン基であり、 R^1 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)

【0023】

結晶性ポリエステルのカルボン酸成分は、トナーの低温定着性、加圧保存性、及び着色剤の分散性の観点から、フマル酸化合物及び/又はマレイン酸化合物を含む。フマル酸

50

合物及び／又はマレイン酸化合物を用いて得られた結晶性ポリエステルは、炭素数2～5の脂肪族ジオールを用いた非晶質ポリエステルとの相溶性が高くなるために、非晶質ポリエステル中の分散性と該結晶性ポリエステルの再結晶性とが両立できると考えられる。

【0024】

なお、本発明においては、フマル酸並びにその酸無水物及びそのアルキル(炭素数1～3)エステル等の誘導体等を、フマル酸化合物と総称する。他のカルボン酸についても同じである。

【0025】

フマル酸化合物もしくはマレイン酸化合物の含有量、又は両者を併用する場合は、フマル酸化合物とマレイン酸化合物の総含有量は、カルボン酸成分中、70モル％以上であり、好ましくは80～100モル％、より好ましくは90～100モル％、さらにより好ましくは実質的に100モル％である。当該含有量が、カルボン酸成分中、70モル％未満であると、トナーの低温定着性及び着色剤の分散性が低下する。

【0026】

フマル酸化合物及びマレイン酸化合物以外のカルボン酸成分としては、フマル酸化合物及びマレイン酸化合物以外の脂肪族ジカルボン酸化合物、芳香族ジカルボン酸化合物、3価以上の芳香族多価カルボン酸化合物等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0027】

フマル酸化合物及びマレイン酸化合物以外の脂肪族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、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,10-デカンジカルボン酸；ドデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸等のコハク酸誘導体；それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル(炭素数1～3)エステル等が挙げられる。

【0028】

芳香族ジカルボン酸化合物の具体例としては、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及びこれらの酸の無水物、並びにそれらのアルキル(炭素数1～3)エステルが好ましく挙げられる。

【0029】

3価以上の多価カルボン酸化合物としては、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、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸、及びこれらの酸無水物、アルキル(炭素数1～3)エステル等の誘導体が挙げられる。

【0030】

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、樹脂の分子量調整の観点から、適宜含有されていてもよい。

【0031】

本発明の結晶性ポリエステルのアルコール成分とカルボン酸成分とのモル比(カルボン酸成分/アルコール成分)は、好ましくは0.95～1.10であり、より好ましくは0.98～1.05である。

【0032】

本発明の結晶性ポリエステルの軟化点は、トナーの低温定着性、加圧保存性、及び着色剤の分散性の観点から、60～160 が好ましく、60～120 がより好ましく、65～100 がさらに好ましい。軟化点は、縮重合の反応温度を高めたり、反応時間を長くすることで高めることができる。

【0033】

本発明の結晶性ポリエステルの融点は、トナーの低温定着性、加圧保存性、及び着色剤の分散の観点から、好ましくは60～130、より好ましくは65～110、さらに好ましくは65～98 である。

【0034】

本発明の結晶性ポリエステルの数平均分子量は、トナーの低温定着性、加圧保存性、及

10

20

30

40

50

び着色剤の分散性を向上させる観点から、好ましくは1,000以上、より好ましくは5,000以上、さらに好ましくは6,000以上である。ただし、結晶性ポリエステル生産性を考慮すると、数平均分子量は10,000以下が好ましく、8,000以下がより好ましい。これらの観点から1,000~10,000が好ましく、5,000~10,000がさらに好ましく、6,000~8,000がよりさらに好ましい。

【0035】

なお、本発明において、結晶性ポリエステルの数平均分子量は、クロロホルム可溶分を測定した値をいう。

【0036】

なお、結晶性ポリエステルの軟化点、融点、数及び重量平均分子量は、原料モノマー組成、重合開始剤、分子量、触媒量等の調整又は反応条件の選択により容易に調整することができる。

【0037】

本発明の結晶性ポリエステルの100 での損失弾性率(G'')は、低温定着性の観点から、好ましくは50~100,000Paであり、より好ましくは100~50,000Pa、さらに好ましくは1,000~10,000Paである。損失弾性率は粘性の指標として有効であり、トナーの定着温度よりもやや低い温度である100 での G'' の測定値は、定着性の評価に最も適している。100

での G'' は、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルの熔融粘度差が小さくなるため、非晶質ポリエステル中に結晶性ポリエステルが分散し易く、低温定着性が向上する観点から、50Pa以上であり、100Pa以上がより好ましく、1,000Pa以上がさらに好ましい。また、トナー全体の粘度を定着可能粘度に下げることができ、低温定着性が向上する観点から、100,000Pa以下であり、50,000Pa以下がより好ましく、10,000Pa以下がさらに好ましい。結晶性ポリエステルの G'' は縮重合の反応温度を高めたり、反応時間を長くすることで大きくすることができ、またアルコール成分として長鎖のアルコールを用い、結晶性を高めることも大きくすることができる。

【0038】

さらに、本発明の結晶性ポリエステルは、混練シェアがかかりやすく、着色剤の分散性が高く、かつ、冷却時の再凝集による着色剤の分散性の低下を抑制する観点から、損失弾性率の比の値(100 での G'' /140 での G'')が、1~15が好ましく、1~10がより好ましく、2~5がさらに好ましい。140 はトナーの熔融混練時の温度を想定しており、140 での G'' の測定値は熔融工程での物性に対応し、100 はトナーの定着温度よりもやや低い温度であり、100 での G'' の測定値は、定着工程での物性に対応している。従って、140 での G'' が高い方が、熔融混練工程での混練シェアが高いため、着色剤の分散性が高くなり、定着工程では、100 での G'' 値を前記の範囲とすることで、定着性を高めることができる。

【0039】

損失弾性率の比の値(100 での G'' /140 での G'')は、縮重合の反応温度を高めたり、反応時間を長くしたり、触媒量を増加させたり、助触媒を併用したりすることで小さくすることができ、逆に、3価以上のカルボン酸成分やアルコール成分を用いて、結晶性を低下させることで、大きくすることができる。

【0040】

上記の低温定着性と着色剤の分散性の両立の観点から、結晶性ポリエステルの100 での損失弾性率が50~100,000Paであり、損失弾性率の比の値(100 での G'' /140 での G'')が1~15であることが好ましく、結晶性ポリエステルの100 での損失弾性率が100~50,000Paであり、損失弾性率の比の値(100 での G'' /140 での G'')が1~10であることがより好ましく、結晶性ポリエステルの100 での損失弾性率が1000~10,000Paであり、損失弾性率の比の値(100 での G'' /140 での G'')が2~5であることがさらに好ましい。

【0041】

また、本発明の結晶性ポリエステルの100 での $\tan \delta$ は、定着時の圧力で印字表面が平滑になり、結果として低温定着性が向上する観点から、3以上が好ましく、5以上がより好

10

20

30

40

50

ましく、トナーが定着ローラーからの剥離に優れる観点から、50以下が好ましく、30以下がより好ましく、25以下がさらに好ましい。これらの観点から、100 での \tan は、3~50が好ましく、3~30がより好ましく、5~25がさらに好ましい。 \tan は、粘性の指標である損失弾性率(G'')と弾性の指標である貯蔵弾性率(G')との比(G''/G')である。100 での \tan (100 の $G''/100$ の G')は、前記と同様、定着工程での物性を意味している。100 での \tan は、縮重合の反応温度を高めたり、反応時間を長くしたり、触媒量を増加させたり、助触媒を併用したりすることで大きくすることができ、またアルコール成分のモノマー種の数を増加させたり、3価以上のカルボン酸成分やアルコール成分を用いて、結晶性を低下させることで、 \tan を小さくすることができる。

【0042】

10

非晶質ポリエステルは、炭素数2~5の脂肪族ジオールを70モル%以上含有するアルコール成分とカルボン酸成分を縮重合させて得られる非晶質ポリエステルである。

【0043】

非晶質ポリエステルのアルコール成分は、トナーの低温定着性の観点から、炭素数2~5の脂肪族ジオールを含む。炭素数2~5の脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール等が挙げられる。これらの中では、トナーの低温定着性の観点から、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール及びネオペンチルグリコールからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、トナーの低温定着性と加圧保存性の観点から、1,2-プロパンジオール及び2,3-ブタンジオールがより好ましい。

20

【0044】

炭素数2~5の脂肪族ジオールの含有量は、トナーの低温定着性の観点から、アルコール成分中、70モル%以上であり、好ましくは80~100モル%、さらに好ましくは90~100モル%である。

【0045】

炭素数2~5の脂肪族ジオール以外のアルコール成分としては、芳香族ジオール、炭素数6~10の脂肪族ジオール、3価以上の多価アルコール等が挙げられる。

30

【0046】

芳香族ジオールとしては、前述のビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられ、炭素数6~10の脂肪族ジオールとしては、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール等が挙げられる。3価以上の多価アルコールとしては、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

【0047】

非晶質ポリエステルのカルボン酸成分は、結晶性ポリエステルとの相溶性を向上させ、着色剤の分散性を向上させる観点から、炭素数9~18のアルキル基を有するコハク酸(以下、単にアルキルコハク酸ともいう)化合物及び炭素数9~18のアルケニル基を有するコハク酸(以下、単にアルケニルコハク酸ともいう)化合物から選ばれる少なくとも1種のコハク酸化合物を含有することが好ましい。ここでいう「種類」は、アルキル基又はアルケニル基に由来するもので、アルキル基又はアルケニル基の炭素数の鎖長が異なるものや構造異性体は異なる種類のアルキルコハク酸又はアルケニルコハク酸として扱う。なお、コハク酸化合物には、アルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸の無水物や炭素数1~3の低級アルキルエステルも含まれる。

40

【0048】

アルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸におけるアルキル基又はアルケニル基の炭素数は、トナーの低温定着性、加圧保存性及び着色剤の分散性の観点から、9~18が好ましく、9~14がより好ましく、10~12がさらに好ましい。それらのアルキル基及びアルケニル基は、直鎖であっても分岐鎖であってもよいが、分岐鎖であることが好ましい。

50

【0049】

分岐鎖を有する炭素数9~18のアルキル基及びアルケニル基としては、具体的には、イソドデセニル基、イソドデシル基等が挙げられる。

【0050】

アルキルコハク酸化合物もしくはアルケニルコハク酸化合物の含有量、又は両者を併用する場合は、アルキルコハク酸化合物及びアルケニルコハク酸化合物の総含有量は、トナーの低温定着性、保存性及び高温高湿下での帯電安定性の観点から、カルボン酸成分中、3~60モル%が好ましく、5~45モル%がより好ましく、10~40モル%がさらに好ましい。

【0051】

また、トナーの帯電性の観点から、カルボン酸成分は、芳香族ジカルボン酸化合物を含有することが好ましい。芳香族ジ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、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。カルボン酸成分中、芳香族ジカルボン酸化合物の含有量は、トナーの低温定着性及び帯電性の観点から、好ましくは30~90モル%、より好ましくは40~90モル%、さらに好ましくは50~85モル%である。

【0052】

前記コハク酸化合物及び芳香族ジカルボン酸以外のカルボン酸成分としては、その他のジカルボン酸化合物や、3価以上の多価カルボン酸化合物等が挙げられる。

【0053】

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。

【0054】

3価以上の多価カルボン酸化合物としては、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、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸、及びこれらの酸無水物、アルキル(炭素数1~3)エステル等の誘導体が挙げられる。

【0055】

その他のカルボン酸化合物として、ロジン；フマル酸、マレイン酸、アクリル酸等で変性されたロジン等も挙げられる。

【0056】

非晶質ポリエステルのカルボン酸成分は、樹脂の分子量を上げ、トナーの保存性を高める観点から、3価以上の多価カルボン酸化合物、好ましくはトリメリット酸化合物、より好ましくは無水トリメリット酸を含有していることが好ましい。3価以上の多価カルボン酸化合物の含有量は、カルボン酸成分中、0.1~30モル%が好ましく、1~25モル%がより好ましく、5~25モル%がさらに好ましい。

【0057】

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、樹脂の分子量調整の観点から、適宜含有されていてもよい。

【0058】

本発明において、非晶質ポリエステルは、ポリエステルのみならず、その変性樹脂も含まれる。変性樹脂としては、例えば、ポリエステルがウレタン結合で変性されたウレタン変性ポリエステル、ポリエステルがエポキシ結合で変性されたエポキシ変性ポリエステル、及びポリエステル成分を含む2種以上の樹脂成分を有するハイブリッド樹脂等が挙げられる。

【0059】

ポリエステル成分とビニル系樹脂成分とを有するハイブリッド樹脂は、それぞれの樹脂を必要に応じて開始剤等の存在下に熔融混練する方法、それぞれの樹脂を溶剤に溶解させ混合する方法、それぞれの樹脂の原料モノマー混合物を重合させる方法等の、いずれの方法により製造されたものでもよい。好ましくは、前記ポリエステル成分の原料モノマー及

10

20

30

40

50

びビニル系樹脂成分の原料モノマーを用いて、縮重合反応と付加重合反応とを行う方法により得られる樹脂（特開平7-98518号公報）である。

【0060】

ビニル系樹脂成分の原料モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン化合物；エチレン、プロピレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等のジオレフィン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；（メタ）アクリル酸のアルキル（炭素数1～18）エステル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル等のエチレン性モノカルボン酸のエステル；ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニリデンクロリド等のビニリデンハロゲン化物；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類等が挙げられる。スチレン、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、及びメタクリル酸メチルが好ましく、スチレン及び/又は（メタ）アクリル酸のアルキルエステルが、ビニル系樹脂成分中、50重量%以上含有されていることが好ましく、より好ましくは80～100重量%である。

10

【0061】

なお、ビニル系樹脂成分の原料モノマーを重合させる際には、重合開始剤、架橋剤等を必要に応じて使用してもよい。

【0062】

ビニル系樹脂成分の原料モノマーに対するポリエステル成分の原料モノマーの重量比（ポリエステル成分の原料モノマー/ビニル系樹脂成分の原料モノマー）は、ポリエステル成分により連続相を形成する観点から、好ましくは55/45～95/5、より好ましくは60/40～95/5、70/30～90/10がさらに好ましい。

20

【0063】

非晶質ポリエステルのガラス転移点は、トナーの低温定着性、加圧保存性及び着色剤の分散性の観点から、好ましくは45～80℃、より好ましくは55～75℃である。

【0064】

非晶質ポリエステルの軟化点は、トナーの低温定着性、加圧保存性、及び着色剤の分散性の観点から、好ましくは70～180℃、より好ましくは90～150℃である。なお、本発明に用いられる非晶質ポリエステルは、軟化点の高い樹脂（以下、高軟化点樹脂と称する）と軟化点の低い樹脂（以下、低軟化点樹脂と称する）とを併用することで、トナーの低温定着性、加圧保存性、及び着色剤の分散性の点においてより優れるものとなる。高軟化点樹脂と低軟化点樹脂とを併用する場合、一方又は両者を2種以上用いてもよい。

30

【0065】

具体的には、高軟化点樹脂の軟化点は、好ましくは110～150℃であり、低軟化点樹脂の軟化点は、好ましくは90℃以上、110℃未満である。併用する高軟化点樹脂の軟化点と低軟化点樹脂の軟化点は、10℃以上異なることが好ましく、15～40℃異なることがより好ましい。

【0066】

高軟化点樹脂と低軟化点樹脂を併用する場合、高軟化点樹脂の低軟化点樹脂に対する重量比（高軟化点樹脂/低軟化点樹脂）は、1/3～3/1が好ましく、1/3～2/1がより好ましく、1/2～1/1がさらに好ましい。

40

【0067】

非晶質ポリエステルの酸価は、低温定着性の観点より、1～40mgKOH/gが好ましく、2～35mgKOH/gがより好ましく、3～30mgKOH/gがさらに好ましい。

【0068】

非晶質ポリエステルの数平均分子量は、トナーの低温定着性、着色剤の分散性及び加圧保存性の観点から、2000～7000が好ましく、3000～6000がより好ましい。なお、非晶質ポリエステルの数平均分子量は、テトラヒドロフラン可溶分を測定した値をいう。

【0069】

結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルのいずれの製造においても、アルコール成分とカルボン酸成分との縮重合反応は、例えば、錫化合物、チタン化合物等の後述するエ

50

ステル化触媒等の存在下、不活性ガス雰囲気中で行うことができ、温度条件は、130～250 が好ましく、昇温後の最終到達温度としては、180～250 が好ましく、190～230 がより好ましい。

【0070】

エステル化触媒として用いられる錫化合物としては、例えば、酸化ジブチル錫が知られているが、本発明では、ポリエステル系樹脂中での分散性を良好にする観点から、Sn-C結合を有していない錫(II)化合物が好ましい。

【0071】

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

10

【0072】

Sn-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2～28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、Sn-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、 $(R^2COO)_2Sn$ (ここで R^2 は炭素数5～19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)、 $(R^3O)_2Sn$ (ここで R^3 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)及び SnO で表される酸化錫(II)が好ましく、 $(R^2COO)_2Sn$ で表される脂肪酸錫(II)及び酸化錫(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)及び酸化錫(II)がさらに好ましい。

20

【0073】

チタン化合物としては、Ti-O結合を有するチタン化合物が好ましく、総炭素数1～28のアルコキシ基、総炭素数2～28のアルケニルオキシ基又は総炭素数1～28のアシルオキシ基を有する化合物がより好ましい。

【0074】

チタン化合物の具体例としては、チタンジソプロピレートビストリエタノールアミンート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_3H_7O)_2]$ 、チタンジソプロピレートビスジエタノールアミンート $[Ti(C_4H_{10}O_2N)_2(C_3H_7O)_2]$ 、チタンジペンチレートビストリエタノールアミンート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_5H_{11}O)_2]$ 、チタンジエチレートビストリエタノールアミンート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_2H_5O)_2]$ 、チタンジヒドロキシオクチレートビストリエタノールアミンート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(OHC_8H_{16}O)_2]$ 、チタンジステアレートビストリエタノールアミンート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_{18}H_{37}O)_2]$ 、チタントリイソプロピレートトリエタノールアミンート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)(C_3H_7O)_3]$ 、チタンモノプロピレートトリス(トリエタノールアミンート) $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_3(C_3H_7O)]$ 等が挙げられ、これらの中ではチタンジソプロピレートビストリエタノールアミンート、チタンジソプロピレートビスジエタノールアミンート及びチタンジペンチレートビストリエタノールアミンートが好ましく、これらは、例えばマツモト交商(株)の市販品としても入手できる。

30

40

【0075】

他の好ましいチタン化合物の具体例としては、テトラ-n-ブチルチタネート $[Ti(C_4H_9O)_4]$ 、テトラプロピルチタネート $[Ti(C_3H_7O)_4]$ 、テトラステアリルチタネート $[Ti(C_{18}H_{37}O)_4]$ 、テトラミリスチルチタネート $[Ti(C_{14}H_{29}O)_4]$ 、テトラオクチルチタネート $[Ti(C_8H_{17}O)_4]$ 、ジオクチルジヒドロキシオクチルチタネート $[Ti(C_8H_{17}O)_2(OHC_8H_{16}O)_2]$ 、ジミリスチルジオクチルチタネート $[Ti(C_{14}H_{29}O)_2(C_8H_{17}O)_2]$ 等が挙げられ、これらの中ではテトラステアリルチタネート、テトラミリスチルチタネート、テトラオクチルチタネート及びジオクチルジヒドロキシオ

50

クチルチタネートが好ましい。これらは、例えばハロゲン化チタンを対応するアルコールと反応させることにより得ることができ、又は、ニッソー社等の市販品としても入手できる。

【0076】

上記錫(II)化合物及びチタン化合物は、1種又は2種以上を併せて使用することができる。

【0077】

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使用量100重量部に対して、0.01～2.0重量部が好ましく、0.1～1.5重量部がより好ましく、0.2～1.0重量部がさらに好ましい。

【0078】

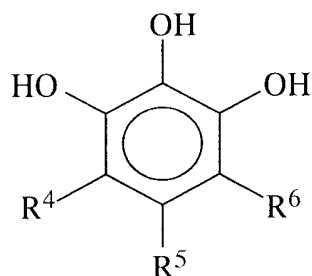
本発明において、互いに隣接する3個の炭素原子に結合した水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環を有するピロガロール化合物をエステル化触媒とともに助触媒として用いることが、トナーの耐久性を向上させる観点から好ましい。

【0079】

ピロガロール化合物としては、ピロガロール、没食子酸、没食子酸エステル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4-テトラヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、エピガロカテキン、エピガロカテキンガラート等のカテキン誘導体等が挙げられ、これらの中では、得られる樹脂の耐久性の観点から、式(II)：

【0080】

【化2】



(II)

【0081】

(式中、 $R^4 \sim R^6$ はそれぞれ独立して、水素原子又は $-COOR^7$ (R^7 は水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基、好ましくは炭素数1～12のアルキル基又は炭素数2～12のアルケニル基を示す)を示す)

で表される化合物が好ましい。式中、 R^7 の炭化水素基の炭素数は、1～8が好ましく、反応活性の観点から、炭素数1～4がより好ましい。式(II)で表される化合物のなかでは、 R^4 及び R^6 が水素原子、 R^5 が水素原子又は $-COOR^7$ である化合物がより好ましい。具体例としては、ピロガロール($R^4 \sim R^6$ ：水素原子)、没食子酸(R^4 及び R^6 ：水素原子、 R^5 ： $-COOH$)、没食子酸エチル(R^4 及び R^6 ：水素原子、 R^5 ： $-COOC_2H_5$)、没食子酸プロピル(R^4 及び R^6 ：水素原子、 R^5 ： $-COOC_3H_7$)、没食子酸ブチル(R^4 及び R^6 ：水素原子、 R^5 ： $-COOC_4H_9$)、没食子酸オクチル(R^4 及び R^6 ：水素原子、 R^5 ： $-COOC_8H_{17}$)、没食子酸ラウリル(R^4 及び R^6 ：水素原子、 R^5 ： $-COOC_{12}H_{25}$)等の没食子酸エステル等が挙げられる。トナーの保存性の観点からは、没食子酸及び没食子酸エステルが好ましい。

【0082】

縮重合反応におけるピロガロール化合物の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総使用量100重量部に対して、トナーの保存性の観点から、0.001～1.0重量部が好ましく、0.005～0.4重量部がより好ましく、0.01～0.2重量部がさらに好ましい。ここで、ピロガロール系化合物の使用量とは、縮重合反応に供したピロガロール系化合物の全配合量

を意味する。

【0083】

ピロガロール化合物は、エステル化触媒の助触媒として働いていると考えられる。ピロガロール化合物とともに用いられるエステル化触媒としては、錫化合物、チタン化合物、三酸化アンチモン、酢酸亜鉛、及び2酸化ゲルマニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属触媒が好ましい。

【0084】

ピロガロール化合物とエステル化触媒の重量比(ピロガロール化合物/エステル化触媒)は、トナーの保存性の観点から、0.01~0.5が好ましく、0.03~0.3がより好ましく、0.05~0.2がさらに好ましい。

10

【0085】

本発明の結着樹脂において、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルの重量比(非晶質ポリエステル/結晶性ポリエステル)は、トナーの低温定着性及び加圧保存性及び着色剤の分散性の観点から、95/5~50/50が好ましく、95/5~60/40がより好ましく、93/7~70/30がさらに好ましい。

【0086】

本発明の結着樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステル以外の公知の結着樹脂、例えば、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、ポリウレタン等の他の樹脂が併用されていてもよいが、前記結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルの総含有量は、結着樹脂中、70重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましく、90重量%以上がさらに好ましく、実質的に100重量%であることがさらに好ましい。

20

【0087】

本発明のトナーには、さらに、着色剤、離型剤、荷電制御剤、荷電制御樹脂、磁性粉、流動性向上剤、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、クリーニング性向上剤等の添加剤が適宜含有されていてもよい。

【0088】

着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等のすべてを使用することができ、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、ジスアゾエロー等が用いることができ、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、2~10重量部がより好ましい。

30

【0089】

離型剤としては、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、シリコーン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；カルナバロウワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等の植物系ワックス；ミツロウ等の動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロブシュワックス等の鉱物・石油系ワックス等のワックスが挙げられ、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る。

40

【0090】

離型剤の融点は、トナーの低温定着性と耐オフセット性の観点から、60~160 が好ましく、60~150 がより好ましい。

【0091】

離型剤の含有量は、結着樹脂中への分散性の観点から、結着樹脂100重量部に対して、0.5~10重量部が好ましく、1~8重量部がより好ましく、1.5~7重量部がさらに好ましい。

【0092】

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

50

を含有していてもよい。

【0093】

正帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、例えば「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックBS」、「オイルブラック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；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社製)、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、「COPY CHARGE PX VP435」(ヘキスト社製)等；ポリアミン樹脂、例えば「AFP-B」(オリエント化学工業社製)等；イミダゾール誘導体、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」(以上、四国化成社製)等が挙げられる。

10

【0094】

また、負帯電性の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」(以上、オリエント化学工業社製)、「T-77」(保土谷化学工業社製)、「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社製)、「アイゼンスピロンブラックTRH」(保土谷化学工業社製)等；ベンジル酸化合物の金属化合物、例えば、「LR-147」、「LR-297」(以上、日本カーリット社製)；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」、「E-304」(以上、オリエント化学工業社製)、「TN-105」(保土谷化学工業社製)；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」(ヘキスト社製)、ニトロイミダゾール誘導体；有機金属化合物、例えば「TN105」(保土谷化学工業社製)等が挙げられる。

20

【0095】

荷電制御剤の含有量は、トナーの帯電立ち上がり性の観点から、結着樹脂100重量部に対して、0.01~10重量部が好ましく、0.01~5重量部がより好ましく、0.3~3重量部がさらに好ましく、0.5~3重量部がよりさらに好ましく、1~2重量部がよりさらに好ましい。

【0096】

本発明のトナーは、溶融混練法、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、溶融混練法による粉砕トナーが好ましい。溶融混練法による粉砕トナーの場合、例えば、結着樹脂、着色剤、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溶融混練し、冷却、粉砕、分級して製造することができる。一方、トナーの小粒径化の観点からは、重合法によるトナーが好ましい。

30

【0097】

本発明のトナーの体積中位粒径(D_{50})は、3~15 μm が好ましく、3~10 μm 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。

【0098】

本発明のトナーには、転写性を向上させるために、無機微粒子を外添剤として用いるのが好ましい。具体的には、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化錫、及び酸化亜鉛からなる群から選ばれる1種以上が好ましく挙げられ、これらの中では、シリカが好ましく、埋め込み防止の観点から、比重の小さいシリカが含有されているのがより好ましい。

40

【0099】

外添剤の含有量は、外添剤で処理する前のトナー粒子100重量部に対して、好ましくは0.05~5重量部であり、より好ましくは0.1~3重量部であり、さらに好ましくは0.3~3重量部である。

【0100】

本発明のトナーは、一成分現像用トナーとして、又はキャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。

50

【実施例】

【0101】

〔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。

【0102】

〔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、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℃まで冷却しそのまま1分間静止させた。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した。最高ピーク温度が軟化点と20℃以内の差であれば、そのピーク温度を融点とする。

10

【0103】

〔樹脂のガラス転移点〕

示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC210）を用いて、試料を0.01～0.02gをアルミパンに計量し、200℃まで昇温し、その温度から降温速度10 /分で0℃まで冷却したサンプルを昇温速度10 /分で昇温し、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とする。

20

【0104】

〔樹脂の酸価〕

JIS K0070の方法により測定する。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。

【0105】

〔樹脂の数平均分子量〕

以下の方法により、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法により分子量分布を測定し、数平均分子量を求める。

30

(1) 試料溶液の調製

濃度が0.5g/100mlになるように、試料をクロロホルム（結晶性ポリエステル）又はテトラヒドロフラン（非晶質ポリエステル）に、25℃で溶解させる。次いで、この溶液をポアサイズ0.2μmのフッ素樹脂フィルター（ADVANTEC社製、DISMIC-25JP）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、溶離液としてクロロホルム（結晶性ポリエステル）又はテトラヒドロフラン（非晶質ポリエステル）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（東ソー社製の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を用いる。

40

測定装置：HLC-8220GPC（東ソー社製）

分析カラム：GMHXL + G3000HXL（東ソー社製）

【0106】

〔樹脂の損失弾性率（ G'' ）及び貯蔵弾性率（ G' ）〕

粘弾性測定装置（レオメーター）ARES（TA社製）を用いて測定する。

【0107】

50

貯蔵弾性率 (G') 及び損失弾性率 (G'') をレオメーター (ARES、TAインスツルメント社製) により測定する (Strain: 0.05%、周波数: 6.28 rad/sec)。直径 25mm の平行プレート を 160 に加熱 / 放置し、試料 1g を 160 で平行プレート にのせ上下のプレート で挟んだ後、80 まで降温、その後、160 まで 2 /min で昇温し、100 及び 140 での貯蔵弾性率 及び損失弾性率を求める。

【0108】

〔離型剤の融点〕

示差走査熱量計 (セイコー電子工業社製、DSC210) を用いて 200 まで昇温し、その温度から降温速度 10 / 分で 0 まで冷却したサンプルを昇温速度 10 / 分で昇温し、融解熱の最大ピーク温度を融点とする。

10

【0109】

〔トナーの体積中位粒径 (D_{50})〕

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 μ 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) 5% 電解液

分散条件: 分散液 5ml に測定試料 10mg を添加し、超音波分散機にて 1 分間分散させ、その後、電解液 25ml を添加し、さらに、超音波分散機にて 1 分間分散させる。

20

測定条件: ビーカーに電解液 100ml と分散液を加え、3 万個の粒子の粒径を 20 秒で測定できる濃度で、3 万個の粒子を測定し、その粒度分布から体積中位粒径 (D_{50}) を求める。

【0110】

結晶性ポリエステル製造例 1〔樹脂 A、B、D、E、I、K、L、M、N〕

窒素導入管、脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した 10L 容の四つ口フラスコに、表 1、2 に示した原料モノマー及びターシャリブチルカテコール 5g を仕込んで 140 まで昇温し、4 時間反応させた。その後 200 まで 10 時間かけて反応させ、8.3kPa にて 30 分反応させた。常圧に戻した後、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 30g 及び没食子酸 1 水和物 3g を加え常圧で 30 分反応させた後、8.3kPa で表 1、2 に記載の数平均分子 30

【0111】

結晶性ポリエステル製造例 2〔樹脂 C、H〕

窒素導入管、脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した 10L 容の四つ口フラスコに、表 1、2 に示した原料モノマー及びターシャリブチルカテコール 5g を仕込んで 140 まで昇温し、4 時間反応させた。その後 200 まで 10 時間かけて反応させた後、8.3kPa にて表 1、2 に記載の数平均分子量に達するまで反応させた。

【0112】

結晶性ポリエステル製造例 3〔樹脂 F、G〕

窒素導入管、脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した 10L 容の四つ口フラスコに、表 1 に示した原料モノマーを仕込んで 140 まで昇温し、4 時間反応させた。その後 200 まで 10 時間かけて反応させた後、8.3kPa にて表 1 に記載の数平均分子量に達するまで反応させた。

40

【0113】

結晶性ポリエステル製造例 4〔樹脂 J〕

窒素導入管、脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した 10L 容の四つ口フラスコに、表 2 に示したトリメリット酸以外の原料モノマー及びターシャリブチルカテコール 5g を仕込んで 140 まで昇温し、4 時間反応させた。その後 200 まで 10 時間かけて反応させた。その後、トリメリット酸を加え、常圧で 2 時間反応させた後、8.3kPa にて表 2 記載の数平均分子 50

【 0 1 1 4 】

【 表 1 】

表 1

結晶性ポリエステル		樹脂A		樹脂B		樹脂C		樹脂D		樹脂E		樹脂F		樹脂G	
		使用量		使用量		使用量		使用量		使用量		使用量		使用量	
		g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比
原料モノマー	1,6-ヘキサジオール	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3304	100
	1,9-ナジオール	--	--	--	--	--	--	--	--	4809	100	--	--	--	--
	1,10-デカンジオール	5229	100	5229	100	5229	100	--	--	--	--	4358	100	--	--
	1,12-ドデカンジオール	--	--	--	--	--	--	6060	100	--	--	--	--	--	--
	セバシン酸	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	5058	100	5664	100
成分		3480	100	3480	100	3480	100	3480	100	3480	100	--	--	--	--
物性	軟化点(℃)	96.1		93.9		90.8		102		80.1		83.4		71	
	吸熱の最高ピーク温度[融点](℃)	91.2		90.8		90.5		96.1		72.6		79.4		69.7	
	軟化点/吸熱の最高ピーク温度	1.05		1.03		1.00		1.06		1.10		1.05		1.02	
	数平均分子量	8400		5100		2300		7900		8700		2200		2500	
	G'' (100℃)	4600		850		62		5300		5100		53		46	
	G'' (100℃)/G'' (140℃)	3.1		6.5		12.4		2.7		3.2		14.3		17.0	
	tan δ (G'' (100℃)/G' (100℃))	24		17		5.1		28		23		4.7		4.6	

注) アルコール成分の総量を 100 としたときのモル比を示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 5 】

【 表 2 】

表 2

結晶性ポリエステル		樹脂H		樹脂I		樹脂J		樹脂K		樹脂L		樹脂M		樹脂N	
		使用量		使用量		使用量		使用量		使用量		使用量		使用量	
		g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比
原料モノマー	アルコール	4720	100	--	--	--	--	--	--	--	--	708	20	--	--
	成分	--	--	5229	100	5050	100	5050	100	5050	100	4848	80	5050	100
	アジピン酸	1728	30	--	--	--	--	--	--	3600	100	--	--	720	20
	コハク酸	--	--	--	--	--	--	2950	100	--	--	--	--	--	--
	アクリル酸	3248	70	3480	100	2610	90	--	--	--	--	3480	100	2320	80
物性	トリメリット酸	--	--	--	--	480	10	--	--	--	--	--	--	--	--
	軟化点 (°C)	91.3		99.8		95.7		93.2		87.3		92.2		91.9	
	吸熱の最高ピーク温度 [融点] (°C)	94.3		91.5		89.7		86.4		81.9		86.3		85.7	
	軟化点/吸熱の最高ピーク温度	0.97		1.09		1.07		1.08		1.07		1.07		1.07	
	数平均分子量	2600		12400		5100		7400		7900		8000		8100	
	G'' (100°C)	50		74000		4300		4100		4300		4500		4600	
	G'' (100°C)/G'' (140°C)	16.1		1.5		3.5		4.7		4.1		3		3.2	
	tan δ (G'' (100°C)/G' (100°C))	3.7		48		6.7		19		22		22		25	

注) アルコール成分の総量を 100 としたときのモル比を示す。

【 0 1 1 6 】

非晶質ポリエステルの製造例 1 (樹脂 A 1、A 2、B 2)

10

20

30

40

50

窒素導入管、脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した10L容の四つ口フラスコに、表3に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー、チタンジイソプロピレートピストリエタノールアミネート40g及び没食子酸1水和物2gを入れ、230℃にて8時間反応させた。その後、180℃まで温度を下げ、トリメリット酸を加えて、180℃にて2時間反応させた。さらに、180℃から210℃までは4時間かけて昇温させながら反応を行い、さらに8.3kPaに減圧して210℃で表3に示す軟化点まで反応させた。

【0117】

非晶質ポリエステル製造例2〔樹脂B1〕

窒素導入管、100℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した10L容の四つ口フラスコに、表3に示す無水トリメリット酸、フマル酸以外の原料モノマー、チタンジイソプロピレートピストリエタノールアミネート50g及び没食子酸1水和物3gを入れ、180℃から210℃まで8時間かけて反応させた。さらに、230℃にて8時間反応させた。その後、180℃まで温度を下げ、フマル酸、トリメリット酸及びターシャリブチルカテコール5gを加えて、180℃にて2時間反応させた。さらに、180℃から210℃までは4時間かけて昇温させながら反応を行い、さらに8.3kPaに減圧して210℃で表3に示す軟化点まで反応させた。

【0118】

【表3】

表3

非晶質ポリエステル			樹脂A1		樹脂A2		樹脂B1		樹脂B2	
			使用量		使用量		使用量		使用量	
			g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比
原料単量体	アルコール成分	1,2-プロパンジオール	3040	100	3040	100	3420	100	3420	100
		テレフタル酸(g)	3984	60	4316	65	3735	50	5229	70
	カルボン酸成分	ドデセコハク酸	1072	10	1608	15	—	—	—	—
		フマル酸	—	—	—	—	887	17	—	—
		無水トリメリット酸	1536	20	768	10	1728	20	1296	15
物性	軟化点(℃)		138.5		106.3		139.3		102.3	
	吸熱の最高ピーク温度(℃)		62.2		61.8		66.9		63.4	
	軟化点/吸熱の最高ピーク温度		2.23		1.72		2.08		1.61	
	酸価(mgKOH/g)		27.3		25.3		24.2		24.6	
	ガラス転移点(℃)		60.9		59.7		65.1		61.8	
	数平均分子量		3100		2400		3400		2200	

注) アルコール成分の総量を100としたときのモル比を示す。

【0119】

実施例1～10及び比較例1～5

表4に示す結着樹脂100重量部、着色剤「MOGUL L」(カーボンブラック、キャボット社製)3重量部、負帯電性荷電制御剤「T-77」(保土ヶ谷化学工業製)1重量部、及び離型剤「ポリワックス655」(東洋ベトロライト社製、融点:99℃)2重量部を、ヘンシェルミキサーでよく攪拌した後、混練部分の全長1560mm、スクリー径42mm、バレル内径43mmの同方向回転二軸押出機を用いて熔融混練した。ロールの回転速度は200r/min、ロール内の加熱温度は140℃であり、混合物の供給速度は10kg/hr、平均滞留時間は約18秒であった。得られた混練物を冷却ローラーで圧延冷却した後、50℃で4時間保持し、再度冷却後、ジェット

ミルで体積中位粒径(D_{50})が $8.0\mu\text{m}$ の粉体を得た。

【0120】

得られた粉体100重量部に対し、外添剤として、疎水性シリカ「アエロジル R-972」(日本アエロジル社製)1.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで3600r/min、5分間混合することにより、外添剤処理を行い、体積中位粒径(D_{50})が $8.0\mu\text{m}$ のトナーを得た。

【0121】

下記方法により、実施例及び比較例で得られた各トナーの着色剤の分散性を評価した。

【0122】

〔着色剤の分散性〕

1. 分光色差計(日本電色工業製、SE-2000)を、粉体を測定する項目に設定し、投光パイプ(30 mm)及び試料台を粉末・ペースト用、粉末用標準板で標準合わせを行い準備する。
2. 粉末測定容器(日本電色工業製、SE-2000の付属容器)に試料トナー3.0gを計量する。
3. 前記容器にキャップをし、平らな机上に5mmの高さから10回落下させる。
4. 測定容器を試料台にセットし、測定を行う。

得られた L^* 値が低いほど、着色剤の分散性が高いことを示す。

【0123】

試験例1〔低温定着性〕

複写機「AR-505」(シャープ社製)にトナーを実装し、未定着で画像出しを行った(印字面積： $2\text{cm} \times 12\text{cm}$ 、付着量： $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$)。前記複写機の定着機をオフラインで、90 から240 へ5 ずつ順次定着温度を上昇させながら、400mm/secで用紙に定着させた。なお、定着紙には、「CopyBond SF-70NA」(シャープ社製、 $75\text{g}/\text{m}^2$)を使用した。

定着画像に「ユニセフゼロハン」(三菱鉛筆社、幅：18mm、JISZ-1522)を貼り付け、30 に設定した定着ローラーに通過させた後、テープを剥がした。テープを貼る前と剥がした後の光学反射密度を反射濃度計「RD-915」(マクベス社製)を用いて測定し、両者の比率(剥離後/貼付前)が最初に90%を越える定着ローラーの温度を最低定着温度とし、以下の評価基準に従って、低温定着性を評価した。結果を表4に示す。

【0124】

〔評価基準〕

- A：最低定着温度が115 未満である。
 B：最低定着温度が115 以上、130 未満である。
 C：最低定着温度が130 以上である。

【0125】

試験例2〔加圧保存性〕

トナー10gを半径12mmの円筒型容器に入れ、上から100gの重りをのせて、温度45 、湿度90%の環境下で、24時間保持した。パウダーテスター(ホソカワミクロン株式会社製)に、上から順に、篩いA(目開き $250\mu\text{m}$)、篩いB(目開き $150\mu\text{m}$)、篩いC(目開き $75\mu\text{m}$)の3つの篩を重ね合わせて設置し、篩いA上にトナー10gを乗せて60秒間振動を与えた。

篩いA上に残存したトナー重量(T_A 、g)、篩いB上に残存したトナー重量(T_B 、g)、篩いC上に残ったトナー重量(T_C 、g)を測定した。下記式からXを算出し、以下の評価基準に従って加圧保存性を評価した。結果を表4に示す。

$$X = 100 - (T_A + T_B \times 0.6 + T_C \times 0.2) / 10 \times 100$$

【0126】

〔評価基準〕

- A：Xが90~100
 B：Xが80以上、90未満
 C：Xが60以上、80未満
 D：Xが60未満

【0127】

【表 4】

表 4

	結着樹脂					着色剤の 分散性	低温 定着性	加圧 保存性
	非晶質ポリエステル (90重量部) 樹脂の種類と重量比	結晶性ポリエステル(10重量部)						
		樹脂の 種類	G'' (100℃)	G'' (100℃) /G'' (140℃)	tan δ (G'' /G') (100℃)			
実施例1	樹脂A1/樹脂A2:50/40	樹脂A	4600	3.1	24	13.5	A	A
実施例2	樹脂A1/樹脂A2:50/40	樹脂D	5300	2.7	28	14.7	B	A
実施例3	樹脂A1/樹脂A2:50/40	樹脂E	5100	3.2	23	13.4	A	B
実施例4	樹脂A1/樹脂A2:50/40	樹脂B	850	6.5	17	15.2	A	B
実施例5	樹脂A1/樹脂A2:50/40	樹脂C	62	12.4	5.1	16.4	A	B
実施例6	樹脂A1/樹脂A2:50/40	樹脂I	74000	1.5	48	14.4	B	A
実施例7	樹脂B1/樹脂B2:50/40	樹脂A	4600	3.1	24	14.8	A	B
実施例8	樹脂A1/樹脂A2:50/40	樹脂J	4300	3.5	6.7	14.2	B	B
実施例9	樹脂A1/樹脂A2:50/40	樹脂M	4500	3	22	15.2	B	B
実施例10	樹脂A1/樹脂A2:50/40	樹脂N	4600	3.2	25	15.4	B	B
比較例1	樹脂A1/樹脂A2:50/40	樹脂F	53	14.3	4.7	23.8	C	B
比較例2	樹脂A1/樹脂A2:50/40	樹脂G	46	17.0	4.6	18.4	A	D
比較例3	樹脂A1/樹脂A2:50/40	樹脂H	50	16.1	3.7	16.6	C	D
比較例4	樹脂A1/樹脂A2:50/40	樹脂K	4100	4.7	19	16.3	B	D
比較例5	樹脂A1/樹脂A2:50/40	樹脂L	4300	4.1	22	15.7	B	D

注) 結着樹脂の使用量は重量比を示す。

【 0 1 2 8 】

以上の結果より、比較例 1 ~ 5 のトナーに比べて、実施例 1 ~ 10 のトナーは、着色剤の分散性が良好であり、低温定着性と加圧保存性のいずれにも優れていることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 2 9 】

本発明のトナー用結着樹脂は、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用いられるトナーの結着樹脂として好適に用いられる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2009 - 145572 (JP, A)
特開 2010 - 145929 (JP, A)
特開 2010 - 138225 (JP, A)
特開 2010 - 107673 (JP, A)
米国特許出願公開第 2006 / 0088779 (US, A1)
特開平 03 - 083067 (JP, A)
特開 2010 - 107671 (JP, A)
特開 2013 - 047702 (JP, A)
特開 2009 - 237098 (JP, A)
特開 2005 - 275146 (JP, A)
米国特許出願公開第 2011 / 0212395 (US, A1)
米国特許出願公開第 2009 / 0123862 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/087