

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年12月16日(16.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/143385 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/087 (2006.01) G03G 9/097 (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/003735
- (22) 国際出願日: 2010年6月4日(04.06.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-141531 2009年6月12日(12.06.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 前田真一 (MAEDA, Shinichi) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 笹田信也 (SASADA, Shinya) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 林博史 (HAYASHI, Hiroshi); 〒6048175 京都府京都市中京区室町御池下ル円福寺町34

2-1 VOICE 21ビル 402号室林
特許事務所 Kyoto (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: TONER BINDER AND TONER COMPOSITION

(54) 発明の名称: トナーバインダーおよびトナー組成物

(57) Abstract: Disclosed is a toner binder in which a wax can be dispersed with good dispersibility and which has good electrostatic properties and blocking resistance. The toner binder is characterized by comprising a polyester resin (A) which is produced by the polycondensation of an alcohol component (x) and a carboxylic acid component (y), has a moisture content of 4000 ppm or less after being stored in an environment having a temperature of 28°C and a humidity of 85% for six hours, and also has a glass transition temperature [T_g] (°C) of 45 to 75 (°C), wherein at least one component selected from an aliphatic monool (x1) having 9 to 30 carbon atoms and an aliphatic monocarboxylic acid (y1) having 9 to 30 carbon atoms is contained in the alcohol component (x) and/or the carboxylic acid component (y) in an amount of 2 to 15 mol% relative to the total amount of the components (x) and (y).

(57) 要約: ワックスの分散性に優れ、かつ帯電特性と耐ブロッキング性が良好なトナーバインダーを提供する。本発明は、アルコール成分 (x) とカルボン酸成分 (y) とが重縮合されてなるポリエステル樹脂 (A) であって、アルコール成分 (x) および/またはカルボン酸成分 (y) 中に、炭素数9~30の脂肪族モノオール (x1) および炭素数9~30の脂肪族モノカルボン酸 (y1) から選ばれる1種以上を、(x) と (y) の合計に対して2~15モル%含有し、温度28°C、湿度85%の環境下で6時間保存後の水分量が4000ppm以下であり、かつ、ガラス転移温度 [T_g] (°C) が45~75 (°C) であるポリエステル樹脂 (A) を含有することを特徴とするトナーバインダーである。

WO 2010/143385 A1

明 細 書

発明の名称： トナーバインダーおよびトナー組成物

技術分野

[0001] 本発明は電子写真、静電記録、静電印刷等に用いられるトナーバインダーおよびトナー組成物に関する。

背景技術

[0002] トナーには、定着する際に、定着ロールからの離型性と、紙への定着性を付与するために、ワックスが添加される。しかし、トナーバインダー中のワックスが分散不良であると、トナーの耐ブロッキング性が悪化し、さらに性能の偏りが発生する。トナーバインダー中のワックスの分散性を向上させる目的で、結着樹脂、ワックス、ワックス分散剤からなるトナーバインダーが提案されている（特許文献1等）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2007-264621号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、ワックス分散剤を用いれば、トナーバインダー中のワックスの分散性は改善されるが、帯電特性（飽和帯電量、帯電立ち上がり性、帯電安定性）などが悪化する。

本発明の目的は、トナーバインダー中のワックスの分散性に優れ、かつ帯電特性（飽和帯電量、帯電立ち上がり性、帯電安定性）と耐ブロッキング性が良好なトナーバインダーを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、本発明に至った。

すなわち、本発明は、アルコール成分（x）とカルボン酸成分（y）とが

重縮合されてなるポリエステル樹脂（Ａ）であって、アルコール成分（ x ）およびカルボン酸成分（ y ）中に、炭素数 9～30 の脂肪族モノオール（ x_1 ）および炭素数 9～30 の脂肪族モノカルボン酸（ y_1 ）から選ばれる 1 種以上を、（ x ）と（ y ）の合計に対して 2～15 モル％含有し、温度 28℃、湿度 85％の環境下で 6 時間保存後の水分量が 4000 ppm 以下であり、かつ、ガラス転移温度〔 T_g 〕が 45～75（℃）であるポリエステル樹脂（Ａ）を含有することを特徴とするトナーバインダー；並びに、このトナーバインダーと着色剤と、必要により離型剤、荷電制御剤、および流動化剤から選ばれる 1 種以上のトナー用添加剤とを含有するトナー組成物；である。

発明の効果

- [0006] 本発明のトナーバインダーを用いることにより、トナーのワックス分散性を向上させるとともに、帯電特性（飽和帯電量、帯電立ち上がり性、帯電安定性）と耐ブロッキング性を良好とすることが可能となる。

発明を実施するための形態

- [0007] 以下、本発明を詳述する。

本発明におけるポリエステル樹脂（Ａ）は、アルコール成分（ x ）とカルボン酸成分（ y ）とが重縮合されて得られる。

アルコール成分（ x ）としては、モノオール、ジオール、および 3 価～8 価もしくはそれ以上のポリオールが挙げられ、カルボン酸成分（ y ）としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸、および 3 価～8 価もしくはそれ以上のポリカルボン酸が挙げられる。

- [0008] アルコール成分（ x ）およびカルボン酸成分（ y ）中には、炭素数 9～30 の脂肪族モノオール（ x_1 ）および炭素数 9～30 の脂肪族モノカルボン酸（ y_1 ）から選ばれる 1 種以上を、（ x ）と（ y ）の合計に対して 2～15 モル％含有する必要がある、好ましくは 3～14 モル％、さらに好ましくは 3～13 モル％である。2 モル％未満であるとワックス分散性が不十分であり、また 15 モル％を超えると、 T_g が低下して耐ブロッキング性が悪化

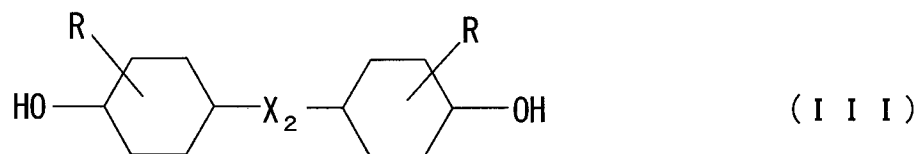
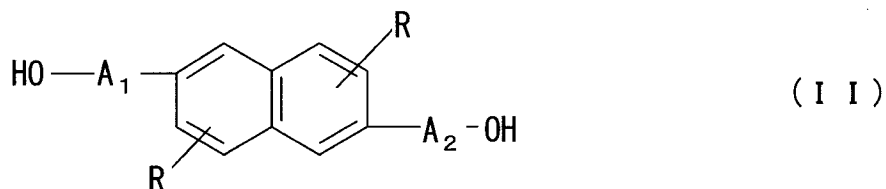
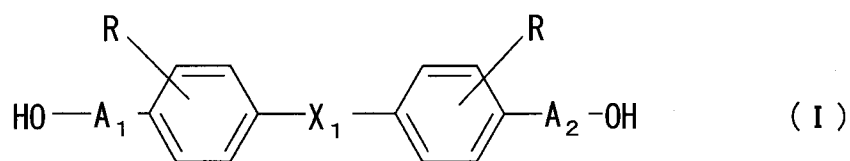
する。(x 1) と (y 1) としては、トナーの保存性の観点から (y 1) が好ましい。

[0009] 上記炭素数 9 ～ 30 の脂肪族モノオール (x 1) としては、炭素数 9 ～ 30 のアルカノール (ドデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等)、炭素数 9 ～ 30 のアルケノール (オレイルアルコール、リノリルアルコール等) が挙げられる。

これら (x 1) のうち好ましいものは、炭素数 9 ～ 30 のアルカノールであり、さらに好ましくは、炭素数 10 ～ 24 のアルカノールであり、特に好ましくは、ドデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ステアリルアルコール、およびこれらの併用である。

[0010] アルコール成分 (x) 中に、さらに下記一般式 (I) ～ (I I I) で表される 1 種以上のジオール (x 2) を含有するのが好ましい。(x) 中の (x 2) の含有量は、好ましくは 5 モル%以上、さらに好ましくは 7 ～ 90 モル%、とくに好ましくは 10 ～ 80 モル%である。ジオール (x 2) を 5 モル%以上含有すると、T_g が上がり、耐ブロッキング性が良好となる。

[0011] [化1]



[0012] [式 (I) ～ (I I I) 中、X₁は、単結合、-CH=N-、-N=N(O)-

、 $-N=N-$ 、 $-COO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-C\equiv C-$ ； X_2 は、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-SO_2-$ ； R は、 H 、ハロゲン、またはアルキル基（炭素数：1～5）； A_1 、 A_2 は、互いに独立なオキシアルキレン単位の数1～10の（ポリ）オキシアルキレンエーテル（アルキレン基の炭素数：2～3）を表す。]

[0013] 上記一般式（I）で表される化合物としては、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルのポリオキシアルキレンエーテル〔アルキレン基の炭素数2～3（ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン）、以下のポリオキシアルキレン基も同じ；オキシアルキレン単位（以下AO単位と略記）の数2～20（好ましくは2～10）、以下の式（I）および（I I）の化合物も同様〕、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ケトンのポリオキシアルキレンエーテル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィドのポリオキシアルキレンエーテル、およびビスフェノールSのポリオキシアルキレンエーテル等が挙げられる。

一般式（I I）で表される化合物としては、2, 6-ジヒドロキシナフタレンのポリオキシアルキレンエーテル等が挙げられる。

一般式（I I I）で表される化合物としては、水素添加ビスフェノールF、水素添加ビスフェノールA、および水素添加ビスフェノールS等が挙げられる。

これらジオール（x 2）は、単独でも2種以上組み合わせて用いてもよい。これらのうち、入手のし易さとコストの観点から、好ましいものは、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルのポリオキシアルキレンエーテル、ビスフェノールSのポリオキシアルキレンエーテル、2, 6-ジヒドロキシナフタレンのポリオキシアルキレンエーテル、および水素添加ビスフェノールAであり、さらに好ましくは、ビスフェノールSのポリオキシアルキレンエーテルと水素添加ビスフェノールAである。

[0014] アルコール成分（x）中には、（x 1）、（x 2）以外の他のアルコール（モノオール、ジオールおよび3価～8価もしくはそれ以上のポリオール）

を含有してもよい。

(x 1) 以外のモノオールとしては、炭素数 1～8 のアルカノール（メタノール、エタノール、およびイソプロパノール等）、炭素数 3～8 のアルケノール（アリルアルコール、プロペニルアルコール等）、および炭素数 7～36 の芳香族アルコール（ベンジルアルコール等）等が挙げられる。

これらのうち、耐ブロッキング性の観点から、好ましいものは、炭素数 7～36 の芳香族アルコール（ベンジルアルコール等）である。

[0015] (x 2) 以外のジオールとしては、炭素数 2～36 のアルキレングリコール（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、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、および 1, 12-ドデカンジオール等）；炭素数 4～36 のアルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびポリテトラメチレンエーテルグリコール等）；炭素数 6～9 の脂環式ジオール（1, 4-シクロヘキサジメタノール等）；上記脂環式ジオールの（ポリ）オキシアアルキレンエーテル〔AO 単位の数 1～30〕；および 2 価フェノール〔単環 2 価フェノール（例えばヒドロキノン）、およびビスフェノール〔単環 2 価フェノール（例えばヒドロキノン）、およびビスフェノール類（ビスフェノール A、およびビスフェノール F 等）〕のポリオキシアアルキレンエーテル（AO 単位の数 2～30）；等が挙げられる。

これらのうち、好ましいものは、炭素数 2～5 のアルキレングリコール（エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール等）、およびビスフェノール類（ビスフェノール A、およびビスフェノール F 等）のポリオキシアアルキレンエーテル（AO 単位の数 2～30）である。

[0016] 3 価～8 価もしくはそれ以上のアルコールとしては、炭素数 3～36 の 3 価～8 価もしくはそれ以上の脂肪族多価アルコール（アルカンポリオールおよびその分子内もしくは分子間脱水物、例えばグリセリン、トリメチロール

エタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、ポリグリセリン、およびジペンタエリスリトール；糖類およびその誘導体、例えばショ糖およびメチルグルコシド）；上記脂肪族多価アルコールの（ポリ）オキシアルキレンエーテル（AO単位の数1～30）；トリスフェノール類（トリスフェノールPA等）のポリオキシアルキレンエーテル（AO単位の数2～30）；ノボラック樹脂（フェノールノボラックおよびクレゾールノボラック等、平均重合度3～60）のポリオキシアルキレンエーテル（AO単位の数2～30）等が挙げられる。

これらのうち好ましいものは、3～8価もしくはそれ以上の脂肪族多価アルコール、およびノボラック樹脂のポリオキシアルキレンエーテル（AO単位の数2～30）であり、とくに好ましいものはノボラック樹脂のポリオキシアルキレンエーテル（AO単位の数2～30）である。

[0017] 上記脂肪族炭素数9～30のモノカルボン酸（y1）としては、炭素数9～30のアルカンモノカルボン酸（カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、セロチン酸、モニタン酸、およびメリシン酸等）、炭素数9～30のアルケンモノカルボン酸（オレイン酸、およびリノール酸等）などが挙げられる。

これら（y1）のうち好ましいものは、炭素数9～30のアルカンモノカルボン酸であり、さらに好ましくは、炭素数10～24のアルカンモノカルボン酸であり、特に好ましくは、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、およびこれらの併用である。

[0018] カルボン酸成分（y）中に、さらにテレフタル酸、イソフタル酸、（無水）フタル酸、および／またはそれらの低級アルキルエステル（アルキル基の炭素数：1～4）（y2）を含有するのが好ましい。なお、低級アルキルエステルは、ヒドロキシアルキルエステルを含む意味で用いる。

低級アルキルエステルの具体例としては、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、フタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジブチル、テレフタル酸エチレングリコールジエステル、テレフタル酸1，

2-プロピレングリコールジエステル等が挙げられる。

これらの中では、反応速度およびコストの点で、テレフタル酸、イソフタル酸、（無水）フタル酸、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸エチレングリコールジエステル、テレフタル酸 1, 2-プロピレングリコールジエステル、およびこれらの 2 種以上の併用が好ましい。

（y 2）は、得られるポリエステル樹脂のガラス転移温度（ T_g ）を上げて、トナーの耐ブロッキング性を向上させる効果があるため、カルボン酸成分（y）に対して、50モル%以上含有するのが好ましく、さらに好ましくは55モル%以上、とくに好ましくは60～95モル%である。

[0019] カルボン酸成分（y）中には、（y 1）、（y 2）以外の他のカルボン酸（モノカルボン酸、ジカルボン酸および3価～8価もしくはそれ以上のポリカルボン酸）を含有してもよい。

（y 1）以外のモノカルボン酸としては、炭素数1～8のアルカンモノカルボン酸（ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、イソブタン酸等）、炭素数3～8のアルケンモノカルボン酸（アクリル酸、メタクリル酸等）、炭素数7～36の芳香族モノカルボン酸（安息香酸、メチル安息香酸、フェニルプロピオン酸、およびナフトエ酸等）等が挙げられる。

これらのうち、耐ブロッキング性の観点から、好ましいものは、炭素数7～36の芳香族モノカルボン酸（安息香酸、メチル安息香酸、およびp-tert-ブチル安息香酸）である。

[0020] （y 2）以外のジカルボン酸としては、炭素数4～36のアルカンジカルボン酸（例えばコハク酸、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、1, 12-ドデカン二酸および1, 18-オクタデカンジカルボン酸）；炭素数6～40の脂環式ジカルボン酸〔例えばダイマー酸（2量リノール酸）〕；炭素数4～36のアルケンジカルボン酸（例えばドデセニルコハク酸等のアルケニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、およびメサコン酸）；（y 2）以外の炭素数8～36の芳香族ジカルボン酸（ナフタレンジカルボン酸等）；およびこれ

らのエステル形成性誘導体；等が挙げられる。

上記エステル形成性誘導体としては、酸無水物、アルキル（炭素数 1 ～ 24：メチル、エチル、ブチル、ステアシル等）エステル、および部分アルキル（上記と同様）エステル等が挙げられる。以下のエステル形成性誘導体についても同様である。これらを単独でまたは 2 種以上を併用して用いることができる。

[0021] 3 ～ 6 価もしくはそれ以上のポリカルボン酸としては、炭素数 9 ～ 20 の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット、およびピロメリット酸等）、およびこれらのエステル形成性誘導体〔例えば、無水物、低級アルキル（炭素数 1 ～ 4）エステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル等）等〕である。

これらのうち好ましいものはトリメリット酸およびピロメリット酸並びにこれらのエステル形成性誘導体である。

これらの（y 1）、（y 2）以外の他のカルボン酸の中で、好ましいものは、炭素数 4 ～ 22 のアルカンジカルボン酸、および 3 ～ 6 価の炭素数 9 ～ 20 の芳香族ポリカルボン酸もしくはその酸無水物から選ばれる 1 種以上である。

カルボン酸成分（y）中の（y 1）、（y 2）以外の他のカルボン酸の合計含有量は、好ましくは 40 モル%以下、さらに好ましくは 1 ～ 20 モル%である。

[0022] 本発明におけるポリエステル樹脂（A）は、通常のパリエステル製造法と同様にして製造することができる。例えば、不活性ガス（窒素ガス等）雰囲気中で、反応温度が好ましくは 150 ～ 280℃、さらに好ましくは 170 ～ 260℃、とくに好ましくは 190 ～ 240℃で反応させることにより行うことができる。また反応時間は、重縮合反応を確実に行う観点から、好ましくは 30 分以上、とくに 2 ～ 40 時間である。反応末期の反応速度を向上させるために減圧することも有効である。

このとき必要に応じてエステル化触媒を使用することができる。エステル

化触媒の例には、スズ含有触媒（例えばジブチルスズオキシド）、三酸化アンチモン、チタン含有触媒〔例えばチタンアルコキシド、シュウ酸チタン酸カリウム、テレフタル酸チタン、特開2006-243715号公報に記載の触媒〔チタニウムジヒドロキシビス（トリエタノールアミネート）、チタニウムモノヒドロキシトリス（トリエタノールアミネート）、およびそれらの分子内重縮合物等〕、および特開2007-11307号公報に記載の触媒（チタントリブトキシテレフタレート、チタントリイソプロポキシテレフタレート、およびチタンジイソプロポキシジテレフタレート等）〕、ジルコニウム含有触媒（例えば酢酸ジルコニル）、および酢酸亜鉛等が挙げられる。これらの中で好ましくはチタン含有触媒である。

[0023] 温度28℃、湿度85%の環境下で6時間保存後のポリエステル樹脂（A）の水分量は、通常4000ppm以下、好ましくは3800ppm以下、さらに好ましくは500～3500ppmである。

上記水分量が4000より高いと、環境条件の影響を受けやすくなり、T_gが低下し、耐ブロッキング性が悪化するとともに、帯電特性（飽和帯電量）が悪化する。

ポリエステル樹脂（A）の水分量を低減する手段としては、炭素数9～30の脂肪族モノオール（x1）および／または炭素数9～30の脂肪族モノカルボン酸（y1）の含有量を増やす、もしくは（x1）および／または（y1）の炭素数が大きいものを用いる、等が挙げられる。

[0024] 本発明において、ポリエステル樹脂の水分量は、JIS K7251（2002年版）に規定の方法で測定される。

なお、試料は、実験用の小型粉砕機で粉砕し、メッシュ（42メッシュおよび83メッシュ）を用いて粒径180μm～355μmに揃えたものを40℃、4時間減圧乾燥機で処理した後、温度28℃、湿度85%の環境下で6時間暴露させて水分量の測定を行う。

[0025] ポリエステル樹脂（A）の酸価は、好ましくは0～60（mg KOH/g、以下同じ）、さらに好ましくは0～50、とくに好ましくは1～40であ

る。酸価が60以下であるとトナー化時の帯電特性が低下しない。

また、(A)の水酸基価は、好ましくは0~100 (mg KOH/g、以下同じ)、さらに好ましくは0~70、とくに好ましくは0~50である。水酸基価が100以下であるとトナー化時の耐ホットオフセット性がより良好となる。

[0026] 本発明において、ポリエステル樹脂の酸価および水酸基価は、JIS K 0070 (1992年版)に規定の方法で測定される。

なお、試料に架橋にともなう溶剤不溶解分がある場合は、以下の方法で溶融混練後のものを試料として用いる。

混練装置：東洋精機(株)製 ラボプラストミル MODEL 4M150

混練条件：130℃、70rpmにて30分

[0027] ポリエステル樹脂(A)のテトラヒドロフラン(THF)可溶分のピークトップ分子量(以下Mpと記載)は、2,000~10,000が好ましく、さらに好ましくは2,500~9,000、とくに好ましくは3,000~8,000である。

[0028] 本発明において、ポリエステル樹脂の分子量[Mp、数平均分子量(Mn)、および重量平均分子量(Mw)]は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて以下の条件で測定される。

装置(一例)：東ソー(株)製 HLC-8120

カラム(一例)：TSK GEL GMH6 2本 [東ソー(株)製]

測定温度：40℃

試料溶液：0.25%のTHF(テトラヒドロフラン)溶液

溶液注入量：100μl

検出装置：屈折率検出器

基準物質：東ソー製 標準ポリスチレン(TSK standard POLYSTYRENE) 12点(分子量 500 1050 2800 5970 9100 18100 37900 96400 19000)

00 355000 1090000 2890000)

得られたクロマトグラム上最大のピーク高さを示す分子量をピークトップ分子量 (M_p) と称する。また、分子量の測定は、ポリエステル樹脂を THF に溶解し、不溶解分をグラスフィルターでろ別したものを試料溶液とする。

上記および以下において、% は特に断りの無い場合、重量% を意味する。

[0029] 本発明に用いるポリエステル樹脂 (A) のガラス転移温度 (T_g) は、定着性、保存性および耐久性等の観点から、 $45 \sim 75^\circ\text{C}$ が好ましく、さらに好ましくは $50 \sim 70^\circ\text{C}$ である。

なお、上記および以下において、 T_g はセイコー電子工業 (株) 製 DSC 20、SSC/580 を用いて、ASTM D3418-82 に規定の方法 (DSC 法) で測定される。

[0030] (A) のフロー軟化点 [T_m] は、 $90 \sim 150^\circ\text{C}$ が好ましく、さらに好ましくは $95 \sim 145^\circ\text{C}$ 、とくに好ましくは $100 \sim 140^\circ\text{C}$ である。この範囲であると、この範囲では耐ホットオフセット性と低温定着性の両立が良好となる。本発明において、 T_m は以下の方法で測定される。

< フロー軟化点 [T_m] >

降下式フローテスター {たとえば、(株) 島津製作所製、CFT-500D} を用いて、1 g の測定試料を昇温速度 $6^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら、プランジャーにより 1.96 MPa の荷重を与え、直径 1 mm、長さ 1 mm のノズルから押し出して、「プランジャー降下量 (流れ値)」と「温度」とのグラフを描き、プランジャーの降下量の最大値の $1/2$ に対応する温度をグラフから読み取り、この値 (測定試料の半分が流出したときの温度) をフロー軟化点 [T_m] とする。

[0031] 本発明のトナーバインダー中には、その特性を損なわない範囲で、トナーバインダーとして通常用いられる他の樹脂を含有してもよい。他の樹脂としては、例えば、 M_n が $1000 \sim 100$ 万の (A) 以外のポリエステル樹脂、スチレン系重合体、スチレン-アクリル系共重合体、スチレン-ブタジエ

ン共重合体、ポリオレフィン樹脂にビニル樹脂がグラフトした構造を有する樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂が挙げられる。他の樹脂は（A）とブレンドしてもよいし、一部反応させてもよい。他の樹脂の含有量は、好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下である。

[0032] 本発明のトナー組成物は、バインダー樹脂となる本発明のトナーバインダーと、着色剤、および必要により、離型剤、荷電制御剤、流動化剤等から選ばれる1種以上の添加剤を含有する。

[0033] 着色剤としては、トナー用着色剤として使用されている染料、顔料等のすべてを使用することができる。具体的には、カーボンブラック、鉄黒、スーダンブラックSM、ファーストイエローG、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、パラニトロアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミンFB、ピグメントオレンジR、レーキレッド2G、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、ブリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、カヤセットYG、オラゾールブラウンBおよびオイルピンクOP等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。また、必要により磁性粉（鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の化合物）を着色剤としての機能を兼ねて含有させることができる。

着色剤の含有量は、本発明のトナーバインダー100部に対して、好ましくは1～40部、さらに好ましくは3～10部である。なお、磁性粉を用いる場合は、好ましくは20～150部、さらに好ましくは40～120部である。

上記および以下において、部は、特に断りの無い場合、重量部を意味する。

[0034] 離型剤としては、フロー軟化点〔T_m〕が50～170℃のものが好ましく、ポリオレフィンワックス、天然ワックス、炭素数30～50の脂肪族ア

ルコール、炭素数 30～50 の脂肪酸およびこれらの混合物等が挙げられる。

ポリオレフィンワックスとしては、オレフィン（例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセン、1-ドデセン、1-オクタデセンおよびこれらの混合物等）の（共）重合体〔（共）重合により得られるものおよび熱減成型ポリオレフィンを含む〕、オレフィンの（共）重合体の酸素および／またはオゾンによる酸化物、オレフィンの（共）重合体のマレイン酸変性物〔例えばマレイン酸およびその誘導体（無水マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチルおよびマレイン酸ジメチル等）変性物〕、オレフィンと不飽和カルボン酸〔（メタ）アクリル酸、イタコン酸および無水マレイン酸等〕および／または不飽和カルボン酸アルキルエステル〔（メタ）アクリル酸アルキル（アルキルの炭素数 1～18）エステルおよびマレイン酸アルキル（アルキルの炭素数 1～18）エステル等〕等との共重合体、およびサゾールワックス等が挙げられる。

[0035] 天然ワックスとしては、例えばカルナウバワックス、モンタンワックス、パラフィンワックスおよびライスワックスが挙げられる。炭素数 30～50 の脂肪族アルコールとしては、例えばトリアコンタノールが挙げられる。炭素数 30～50 の脂肪酸としては、例えばトリアコンタンカルボン酸が挙げられる。

[0036] 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、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸金属塩、ベンジル酸のホウ素錯体、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマー、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体、セチルトリメチルアンモニウムブロミド等が挙げられる。

[0037] 流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸

カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム等が挙げられる。

[0038] 本発明のトナー組成物の組成比は、トナー重量に基づき、本発明のトナーバインダーが、好ましくは30～97%、さらに好ましくは40～95%、とくに好ましくは45～92%；着色剤が、好ましくは0.05～60%、さらに好ましくは0.1～55%、とくに好ましくは0.5～50%；添加剤のうち、離型剤が、好ましくは0～30%、さらに好ましくは0.5～20%、とくに好ましくは1～10%；荷電制御剤が、好ましくは0～20%、さらに好ましくは0.1～10%、とくに好ましくは0.5～7.5%；流動化剤が、好ましくは0～10%、さらに好ましくは0～5%、とくに好ましくは0.1～4%である。また、添加剤の合計含有量は、好ましくは3～70%、さらに好ましくは4～58%、とくに好ましくは5～50%である。トナーの組成比が上記の範囲であることで帯電性が良好なものを容易に得ることができる。

[0039] 本発明のトナー組成物は、混練粉碎法、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ものであってもよい。例えば、混練粉碎法によりトナーを得る場合、流動化剤を除くトナーを構成する成分を乾式ブレンドした後、溶融混練し、その後粗粉碎し、最終的にジェットミル粉碎機等を用いて微粒化して、さらに分級することにより、体積平均粒径（D50）が好ましくは5～20 μm の微粒とした後、流動化剤を混合して製造することができる。なお、粒径（D50）はコールターカウンター〔例えば、商品名：マルチサイザーⅠⅠⅠ（コールター社製）〕を用いて測定される。

また、乳化転相法によりトナーを得る場合、流動化剤を除くトナーを構成する成分を有機溶剤に溶解または分散後、水を添加する等によりエマルジョン化し、次いで分離、分級して製造することができる。トナーの体積平均粒径は、3～15 μm が好ましい。

[0040] 本発明のトナー組成物は、必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト、および樹脂（アクリル樹脂、シリコン樹脂等）により表面をコーティングしたフェライト等のキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。トナーとキャリア粒子との重量比は、通常1/99～100/0である。また、キャリア粒子の代わりに帯電ブレード等の部材と摩擦し、電氣的潜像を形成することもできる。

[0041] 本発明のトナー組成物は、複写機、プリンター等により支持体（紙、ポリエステルフィルム等）に定着して記録材料とされる。支持体に定着する方法としては、公知の熱ロール定着方法、フラッシュ定着方法等が適用できる。

実施例

[0042] 以下実施例、比較例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0043] 実施例 1

[ポリエステル樹脂（A1）の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド（以下POと記載）2モル付加物654部（1.12モル部）、ビスフェノールSのエチレンオキサイド（以下EOと記載）2モル付加物72部（0.13モル部）、テレフタル酸278部（1.00モル部）、ステアリン酸40部（0.08モル部）、重合触媒としてテトラブトキシチタネート0.5部を入れ、230℃に昇温した。230℃にて1時間攪拌した後、5～20mmHgの減圧下に水を留去しながら同温度で反応させ、酸価が2以下になった時点で180℃まで冷却し、無水トリメリット酸17部（0.05モル部）を加え、密閉下2時間反応後、220℃、20～40mmHgの減圧下で反応させ所定の軟化点で取り出した。得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル樹脂（A1）とする。

（A1）のT_gは58℃、T_mは102℃、M_pは5900、酸価は8、水分量は3500ppmであった。

なお、（ ）内のモル部は相対的なモル比を意味する（以下同様）。

[0044] 実施例 2

[ポリエステル樹脂（A 2）の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A の PO₂ モル付加物 386 部（0.69 モル部）、ビスフェノール S の PO₂ モル付加物 309 部（0.56 モル部）、テレフタル酸 269 部（1.00 モル部）、ステアリン酸 80 部（0.17 モル部）、重合触媒としてテトラブトキシチタネート 0.5 部を入れ、230℃に昇温した。230℃にて 1 時間攪拌した後、5～20 mmHg の減圧下に水を留去しながら同温度で反応させ、酸価が 2 以下になった時点で 180℃まで冷却し、無水トリメリット酸 17 部（0.05 モル部）を加え、密閉下 2 時間反応後、220℃、20～40 mmHg の減圧下で反応させ所定の軟化点で取り出した。得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル樹脂（A 2）とする。

（A 2）の T_g は 56℃、T_m は 105℃、M_p は 6000、酸価は 13、水分量は 2800 ppm であった。

[0045] 実施例 3

[ポリエステル樹脂（A 3）の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A の PO₂ モル付加物 360 部（0.73 モル部）、4、4'-ジヒドロキシビフェニルの EO₂ モル付加物 322 部（0.84 モル部）、テレフタル酸 259 部（1.00 モル部）、ステアリン酸 74 部（0.16 モル部）、重合触媒としてテトラブトキシチタネート 0.5 部を入れ、230℃に昇温した。230℃にて 1 時間攪拌した後、5～20 mmHg の減圧下に水を留去しながら同温度で反応させ、酸価が 2 以下になった時点で 180℃まで冷却し、無水トリメリット酸 19 部（0.05 モル部）を加え、密閉下 2 時間反応後、220℃、20～40 mmHg の減圧下で反応させ所定の軟化点で取り出した。得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリ

エステル樹脂（A3）とする。

（A3）の T_g は 57°C 、 T_m は 108°C 、 M_p は5800、酸価は12、水分量は2600ppmであった。

[0046] 実施例4

[ポリエステル樹脂（A4）の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAのPO2モル付加物435部（0.72モル部）、2,6-ジヒドロキシナフタレンのEO2モル付加物237部（0.55モル部）、テレフタル酸259部（1.00モル部）、ステアリン酸80部（0.16モル部）、重合触媒としてテトラブトキシタネート0.5部を入れ、 230°C に昇温した。 230°C にて1時間攪拌した後、 $5\sim 20\text{mmHg}$ の減圧下に水を留去しながら同温度で反応させ、酸価が2以下になった時点で 180°C まで冷却し、無水トリメリット酸17部（0.05モル部）を加え、密閉下2時間反応後、 220°C 、 $20\sim 40\text{mmHg}$ の減圧下で反応させ所定の軟化点で取り出した。得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル樹脂（A4）とする。

（A4）の T_g は 57°C 、 T_m は 106°C 、 M_p は5900、酸価は13、水分量は2700ppmであった。

[0047] 実施例5

[ポリエステル樹脂（A5）の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAのPO2モル付加物434部（0.69モル部）、水素添加ビスフェノールA235部（0.54モル部）、テレフタル酸302部（1.00モル部）、ステアリン酸80部（0.16モル部）、重合触媒としてテトラブトキシタネート0.5部を入れ、 230°C に昇温した。 230°C にて1時間攪拌した後、 $5\sim 20\text{mmHg}$ の減圧下に水を留去しながら同温度で反応させ、酸価が2以下になった時点で 180°C まで冷却し、無水トリメリット酸17部（0.05モル部）を加え、密閉下2時間反応後、 220°C 、 $20\sim 40$

mmHgの減圧下で反応させ所定の軟化点で取り出した。得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル樹脂（A5）とする。

（A5）のT_gは62℃、T_mは110℃、Mpは5700、酸価は13、水分量は2600ppmであった。

[0048] 実施例6

[ポリエステル樹脂（A6）の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAのPO2モル付加物376部（0.69モル部）、ビスフェノールSのEO2モル付加物301部（0.56モル部）、ステアリルアルコール66部（0.15モル部）、テレフタル酸304部（1.16モル部）、重合触媒としてテトラブトキシタネート0.5部を入れ、230℃に昇温した。230℃にて1時間攪拌した後、5～20mmHgの減圧下に水を留去しながら同温度で反応させ、酸価が2以下になった時点で180℃まで冷却し、無水トリメリット酸17部（0.06モル部）を加え、密閉下2時間反応後、220℃、20～40mmHgの減圧下で反応させ所定の軟化点で取り出した。得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル樹脂（A6）とする。

（A6）のT_gは55℃、T_mは104℃、Mpは6100、酸価は10、水分量は3000ppmであった。

[0049] 実施例7

[ポリエステル樹脂（A7）の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAのPO2モル付加物654部（1.12モル部）、ビスフェノールSのEO2モル付加物72部（0.13モル部）、ステアリン酸40部（0.08モル部）、テレフタル酸194部（0.70モル部）、イソフタル酸83部（0.3モル部）、重合触媒としてテトラブトキシタネート0.5部を入れ、230℃に昇温した。230℃にて1時間攪拌した後、5～20mmHg

の減圧下に水を留去しながら同温度で反応させ、酸価が2以下になった時点で180℃まで冷却し、無水トリメリット酸17部(0.05モル部)を加え、密閉下2時間反応後、220℃、20~40mmHgの減圧下で反応させ所定の軟化点で取り出した。得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル樹脂(A7)とする。

(A7)のT_gは53℃、T_mは103℃、M_pは5500、酸価は11、水分量は3500ppmであった。

[0050] 実施例8

[ポリエステル樹脂(A8)の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAのPO2モル付加物276部(0.51モル部)、水素添加ビスフェノールA382部(1.01モル部)、ミリスチン酸66部(0.17モル部)、テレフタル酸285部(1.00モル部)、重合触媒としてテトラブトキシチタネート0.5部を入れ、230℃に昇温した。230℃にて1時間攪拌した後、5~20mmHgの減圧下に水を留去しながら同温度で反応させ、酸価が2以下になった時点で180℃まで冷却し、無水トリメリット酸22部(0.10モル部)を加え、密閉下2時間反応後、220℃、20~40mmHgの減圧下で反応させ所定の軟化点で取り出した。得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル樹脂(A8)とする。

(A8)のT_gは55℃、T_mは105℃、M_pは6200、酸価は12、水分量は2600ppmであった。

[0051] 実施例9

[ポリエステル樹脂(A9)の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAのPO2モル付加物270部(0.51モル部)、水素添加ビスフェノールA373部(1.01モル部)、ベヘン酸92部(0.17モル部)、テレフタル酸278部(1.00モル部)、重合触媒としてテトラブトキシチタ

ネート 0.5 部を入れ、230℃に昇温した。230℃にて1時間攪拌した後、5～20 mmHg の減圧下に水を留去しながら同温度で反応させ、酸価が2以下になった時点で180℃まで冷却し、無水トリメリット酸22部（0.10モル部）を加え、密閉下2時間反応後、220℃、20～40 mmHg の減圧下で反応させ所定の軟化点で取り出した。得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル樹脂（A9）とする。

（A9）のT_gは54℃、T_mは106℃、M_pは6300、酸価は12、水分量は2000 ppmであった。

[0052] 実施例 10

[ポリエステル樹脂（A10）の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAのPO2モル付加物225部（0.46モル部）、水素添加ビスフェノールA348部（1.04モル部）、ステアリン酸180部（0.45モル部）、テレフタル酸232部（1.00モル部）、重合触媒としてテトラブトキシタネート0.5部を入れ、230℃に昇温した。230℃にて1時間攪拌した後、5～20 mmHg の減圧下に水を留去しながら同温度で反応させ、酸価が2以下になった時点で180℃まで冷却し、無水トリメリット酸51部（0.18モル部）を加え、密閉下2時間反応後、220℃、20～40 mmHg の減圧下で反応させ所定の軟化点で取り出した。得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル樹脂（A10）とする。

（A10）のT_gは56℃、T_mは107℃、M_pは3500、酸価は30、水分量は900 ppmであった。

[0053] 実施例 11

[ポリエステル樹脂（A11）の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAのPO2モル付加物410部（0.69モル部）、ビスフェノールSのEO2モル付加物265部（0.45モル部）、ステアリン酸87部（0.18

モル部)、テレフタル酸286部(1.00モル部)、重合触媒としてテトラブトキシチタネート0.5部を入れ、230℃に昇温した。230℃にて1時間攪拌した後、5~20mmHgの減圧下に水を留去しながら同温度で反応させ、酸価が2以下になった時点で180℃まで冷却し、無水トリメリット酸17部(0.05モル部)を加え、密閉下2時間反応後、220℃、20~40mmHgの減圧下で反応させ所定の軟化点で取り出した。得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル樹脂(A11)とする。

(A11)のT_gは56℃、T_mは107℃、Mpは7500、酸価は10、水分量は1700ppmであった。

[0054] 実施例12

[ポリエステル樹脂(A12)の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、エチレングリコール247部(1.50モル部)、ビスフェノールSのEO2モル付加物409部(0.45モル部)、ステアリン酸121部(0.18モル部)、テレフタル酸220部(0.50モル部)、イソフタル酸220部(0.50モル部)、重合触媒としてテトラブトキシチタネート0.5部を入れ、180℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら12時間反応させた。次いで230℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水を除去しながら4時間反応させ、さらに5~20mmHgの減圧下に反応させ、軟化点が99℃になった時点で冷却した。回収されたエチレングリコールは133部(0.81モル部)であった。次いで、180℃まで冷却し、無水トリメリット酸17部(0.03モル部)を加え、密閉下2時間反応後、220℃、20~40mmHgの減圧下で反応させ所定の軟化点で取り出した。得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル樹脂(A12)とする。

(A12)のT_gは53℃、T_mは115℃、Mpは6300、酸価は11、水分量は2700ppmであった。

[0055] 実施例 1 3

[ポリエステル樹脂 (A 1 3) の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、1, 2-プロピレングリコール 2 9 4 部 (1. 5 0 モル部)、ビスフェノール S の EO 2 モル付加物 3 9 5 部 (0. 4 5 モル部)、ステアリン酸 1 2 0 部 (0. 1 6 モル部)、テレフタル酸 1 9 2 部 (0. 4 5 モル部)、イソフタル酸 1 9 2 部 (0. 4 5 モル部)、アジピン酸 3 8 部 (0. 1 0 モル部)、重合触媒としてテトラブトキシチタネート 0. 5 部を入れ、1 8 0 °C で窒素気流下に生成する水を留去しながら 1 2 時間反応させた。次いで 2 3 0 °C まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水を除去しながら 4 時間反応させ、さらに 5 ~ 2 0 mm H g の減圧下に反応させ、軟化点が 9 9 °C になった時点で冷却した。回収された 1, 2-プロピレングリコールは 1 5 7 部 (0. 8 0 モル部) であった。次いで、1 8 0 °C まで冷却し、無水トリメリット酸 2 6 部 (0. 0 5 モル部) を加え、密閉下 2 時間反応後、2 2 0 °C、2 0 ~ 4 0 mm H g の減圧下で反応させ所定の軟化点で取り出した。得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル樹脂 (A 1 3) とする。

(A 1 3) の T_g は 5 5 °C、 T_m は 1 1 3 °C、 M_p は 6 2 0 0、酸価は 1 5、水分量は 2 5 0 0 p p m であった。

[0056] 比較例 1

[ポリエステル樹脂 (R A 1) の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A の PO 2 モル付加物 5 1 2 部 (0. 9 0 モル部)、ビスフェノール A の PO 3 モル付加物 2 3 8 部 (0. 3 6 モル部)、ステアリン酸 1 9 部 (0. 0 4 モル部)、テレフタル酸 2 7 1 部 (1. 0 0 モル部)、重合触媒としてテトラブトキシチタネート 0. 5 部を入れ、2 3 0 °C に昇温した。2 3 0 °C にて 1 時間攪拌した後、5 ~ 2 0 mm H g の減圧下に水を留去しながら同温度で反応させ、酸価が 2 以下になった時点で 1 8 0 °C まで冷却し、無水トリメリット酸 1 7 部 (0. 0 5 モル部) を加え、密閉下 2 時間反応後、2 2 0 °C、

20～40 mmHg の減圧下で反応させ所定の軟化点で取り出した。得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル樹脂（RA1）とする。

（RA1）の T_g は 50℃、 T_m は 100℃、 M_p は 6000、酸価は 9、水分量は 3800 ppm であった。

[0057] 比較例 2

[ポリエステル樹脂（RA2）の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A の PO2 モル付加物 402 部（0.69 モル部）、ビスフェノール S の EO2 モル付加物 322 部（0.56 モル部）、ステアリン酸 40 部（0.08 モル部）、テレフタル酸 280 部（1.00 モル部）、重合触媒としてテトラブトキシチタネート 0.5 部を入れ、230℃ に昇温した。230℃ にて 1 時間攪拌した後、5～20 mmHg の減圧下に水を留去しながら同温度で反応させ、酸価が 2 以下になった時点で 180℃ まで冷却し、無水トリメリット酸 17 部（0.05 モル部）を加え、密閉下 2 時間反応後、220℃、20～40 mmHg の減圧下で反応させ所定の軟化点で取り出した。得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル樹脂（RA2）とする。

（RA2）の T_g は 56℃、 T_m は 113℃、 M_p は 6100、酸価は 8、水分量は 5300 ppm であった。

[0058] 比較例 3

[ポリエステル樹脂（RA3）の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A の PO2 モル付加物 362 部（0.69 モル部）、ビスフェノール S の EO2 モル付加物 290 部（0.56 モル部）、ステアリン酸 141 部（0.33 モル部）、テレフタル酸 252 部（1.00 モル部）、重合触媒としてテトラブトキシチタネート 0.5 部を入れ、230℃ に昇温した。230℃ にて 1 時間攪拌した後、5～20 mmHg の減圧下に水を留去しながら同温度

で反応させ、酸価が2以下になった時点で180℃まで冷却し、無水トリメリット酸17部(0.06モル部)を加え、密閉下2時間反応後、220℃、20～40mmHgの減圧下で反応させ所定の軟化点で取り出した。得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル樹脂(RA3)とする。

(RA3)のT_gは40℃、T_mは95℃、M_pは6000、酸価は9、水分量は2300ppmであった。

[0059] 比較例4

[ポリエステル樹脂(RA4)の合成]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAのPO2モル付加物309部(0.69モル部)、ビスフェノールSのEO2モル付加物334部(0.76モル部)、ステアリン酸180部(0.49モル部)、テレフタル酸215部(1.00モル部)、重合触媒としてテトラブトキシチタネート0.5部を入れ、230℃に昇温した。230℃にて1時間攪拌した後、5～20mmHgの減圧下に水を留去しながら同温度で反応させ、酸価が2以下になった時点で180℃まで冷却し、無水トリメリット酸17部(0.07モル部)を加え、密閉下2時間反応後、220℃、20～40mmHgの減圧下で反応させ所定の軟化点で取り出した。得られた樹脂を室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル樹脂(RA4)とする。

(RA4)のT_gは50℃、T_mは102℃、M_pは3200、酸価は10、水分量は2200ppmであった。

以下の表1に、実施例1～13で得られたポリエステル樹脂(A1)～(A13)、および比較例1～4で得られたポリエステル樹脂(RA1)～(RA4)の分析値をまとめた。

[0060]

[表1]

	ポリエス テル樹脂	T _g (°C)	T _m (°C)	M _p	酸価	水分量 (p p m)	(x 1)、(y 1)	
							原料名	(x) と (y) の 合計に対する割合 (モル%)
実施例 1	(A 1)	58	102	5900	8	3500	ステアリン酸	3.4
実施例 2	(A 2)	56	105	6000	13	2800	ステアリン酸	6.9
実施例 3	(A 3)	57	108	5800	12	2600	ステアリン酸	5.8
実施例 4	(A 4)	57	106	5900	13	2700	ステアリン酸	6.5
実施例 5	(A 5)	62	110	5700	13	2600	ステアリン酸	6.6
実施例 6	(A 6)	55	104	6100	10	3000	ステアリン酸	5.7
実施例 7	(A 7)	53	103	5500	11	3500	ステアリン酸	3.4
実施例 8	(A 8)	55	105	6200	12	2600	ミリスチン酸	6.1
実施例 9	(A 9)	54	106	6300	12	2000	ベヘン酸	6.1
実施例 10	(A 10)	56	107	3500	30	900	ステアリン酸	14.4
実施例 11	(A 11)	56	107	7500	10	1700	ステアリン酸	7.6
実施例 12	(A 12)	53	115	6300	11	2700	ステアリン酸	7.7
実施例 13	(A 13)	55	113	6200	15	2500	ステアリン酸	6.8
比較例 1	(R A 1)	50	100	6000	9	3800	ステアリン酸	1.7
比較例 2	(R A 2)	56	113	6100	8	5300	ステアリン酸	3.4
比較例 3	(R A 3)	40	95	6000	9	2300	ステアリン酸	12.5
比較例 4	(R A 4)	50	102	3200	10	2200	ステアリン酸	16.3

[0061] 実施例 14～26、および比較例 5～8

ポリエステル樹脂（A1）～（A13）からなる本発明のトナーバインダー、およびポリエステル樹脂（RA1）～（RA4）からなる比較のトナーバインダーそれぞれ100部に対して、シアニンブルーKRO（山陽色素製）8部、カルナバワックス5部を加え下記の方法でトナー化した。

まず、ヘンシェルミキサ〔三井三池化工機（株）製 FM10B〕を用いて予備混合した後、二軸混練機〔（株）池貝製 PCM-30〕で混練した。ついで超音速ジェット粉砕機ラボジェット〔日本ニューマチック工業（株）製〕を用いて微粉砕した後、気流分級機〔日本ニューマチック工業（株）製 MDS-I〕で分級し、粒径D50が8 μ mのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ（アエロジルR972：日本アエロジル製）0.5部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー組成物（T1）～（T13）、および比較のトナー組成物（RT1）～（RT4）を得た。

下記評価方法で評価した評価結果を表2に示す。

[0062]

[表2]

	トナー 組成物	MFT (°C)	HOT (°C)	耐ブロッ キング性	飽和 帯電量	帯電立ち 上がり性	帯電 安定性	ワックス 分散性
実施例 14	(T1)	125	205	◎	◎	○	◎	○
実施例 15	(T2)	125	205	◎	◎	○	◎	◎
実施例 16	(T3)	125	205	◎	◎	○	◎	◎
実施例 17	(T4)	125	205	◎	◎	○	◎	◎
実施例 18	(T5)	125	205	◎	◎	○	◎	◎
実施例 19	(T6)	125	205	◎	◎	○	◎	◎
実施例 20	(T7)	125	205	◎	◎	○	◎	○
実施例 21	(T8)	125	205	◎	◎	○	◎	◎
実施例 22	(T9)	125	205	◎	◎	○	◎	◎
実施例 23	(T10)	125	205	◎	○	◎	◎	◎
実施例 24	(T11)	125	205	◎	◎	○	◎	◎
実施例 25	(T12)	125	205	◎	◎	○	◎	◎
実施例 26	(T13)	125	205	◎	◎	○	◎	◎
比較例 5	(RT1)	130	210	◎	○	○	○	×
比較例 6	(RT2)	135	215	◎	×	△	×	○
比較例 7	(RT3)	125	200	×	△	△	△	○
比較例 8	(RT4)	125	200	◎	×	○	△	◎

〔１〕最低定着温度（MFT）

市販複写機（AR5030；シャープ製）を用いて現像した未定着画像を、市販複写機（AR5030；シャープ製）の定着機を用いて評価した。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって最低定着温度とした。

〔２〕ホットオフセット発生温度（HOT）

上記MFTと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

[0064] 〔３〕耐ブロッキング性

トナー組成物をそれぞれポリエチレン製の瓶に入れ、45℃の高温水槽に8時間保持した後、42メッシュのふるいに移し、ホソカワミクロン（株）製パウダーテスターを用いて、振動強度5で10秒間振とうし、ふるいの上に残ったトナーの重量%を測定し、下記基準で判定し、耐ブロッキング性を評価した。

（判定） 残存トナー重量%

◎： 0%以上15%未満

○： 15%以上25%未満

△： 25%以上30%未満

×： 30%以上

判定が○以上のものが耐ブロッキング性良好と判断される。

〔飽和帯電量、帯電立ち上がり性、帯電安定性〕

トナーバインダー0.5gとフェライトキャリア（パウダーテック社製、F-150）20gとを50mlのガラス瓶に入れ、これを23℃、50% R. H. で8時間以上調湿した後、ターブラーシェーカーミキサーにて50rpm×1, 3, 5, 10, 20および60分間摩擦攪拌し、それぞれの時間毎に帯電量を測定した。測定にはブローオフ帯電量測定装置[東芝ケミカル（株）製]を用いた。摩擦時間10分の帯電量をもって飽和帯電量とした。ま

た、摩擦時間 1 分の帯電量／摩擦時間 10 分の帯電量を計算し、帯電の立ち上がり性とした。さらに、摩擦時間 60 分の帯電量／摩擦時間 10 分の帯電量を計算し、帯電安定性とした。

[0065] [4] 飽和帯電量の評価基準

- ◎：飽和帯電量の絶対値が $25 \mu\text{C}/\text{g}$ 以上
- ：飽和帯電量の絶対値が $20 \mu\text{C}/\text{g}$ 以上、 $25 \mu\text{C}/\text{g}$ 未満
- △：飽和帯電量の絶対値が $15 \mu\text{C}/\text{g}$ 以上、 $20 \mu\text{C}/\text{g}$ 未満
- ×：飽和帯電量の絶対値が $15 \mu\text{C}/\text{g}$ 未満

[5] 帯電の立ち上がり性の評価基準

- ◎：0.7 以上
- ：0.6 以上、0.7 未満
- △：0.5 以上、0.6 未満
- ×：0.5 未満

[6] 帯電安定性の評価基準

- ◎：0.8 以上
- ：0.7 以上、0.8 未満
- △：0.6 以上、0.7 未満
- ×：0.6 未満

[0066] [7] ワックス分散性

トナー組成物を少量（ミクロスパチュラ 3 杯程度）とり、飽和ショ糖溶液 1 ml と混ぜてペースト状にする。これを凍結切削用試料ホルダーの平坦部につけて、ウルトラミクロトーム（LEICA 社製、EM FC6）で超薄切片化し、四酸化ルテニウムにより染色した後、透過型電子顕微鏡（日立製作所製、H-7100）により倍率 10000 倍で観察を行い、写真撮影を行った。この写真を画像評価することで、ワックスの分散状態を観察し、分散粒径を測定した。

下記基準で判定し、ワックス分散性を評価した。

（判定） ワックス分散性の評価基準

◎：ワックスの平均分散粒径が $0.3\mu\text{m}$ 未満

○：ワックスの平均分散粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以上、 $0.5\mu\text{m}$ 未満

△：ワックスの平均分散粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $0.7\mu\text{m}$ 未満

×：ワックスの平均分散粒径が $0.7\mu\text{m}$ 以上

[0067] 以上の通り、本発明のトナーバインダーを用いた本発明のトナー組成物（実施例14～26）は、比較例のトナー組成物（比較例5～8）と比べて、ワックス分散性、帯電特性、および耐ブロッキング性においていずれも著しく良好な結果が得られた。

産業上の利用可能性

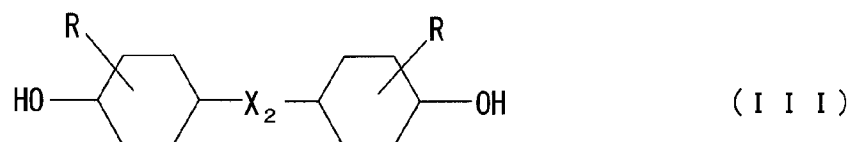
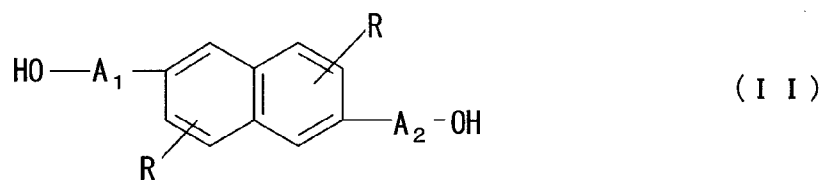
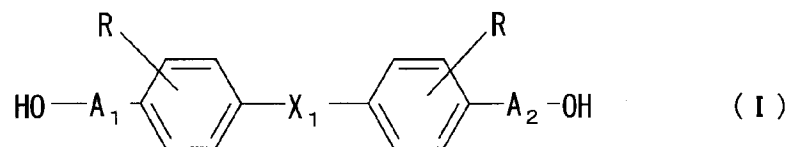
[0068] 本発明のトナーバインダーは、ワックス分散性、帯電特性、耐ブロッキング性に優れるので、電子写真、静電記録、静電印刷等に用いられるトナーとして有用である。

請求の範囲

[請求項1] アルコール成分（ x ）とカルボン酸成分（ y ）とが重縮合されてなるポリエステル樹脂（A）であって、アルコール成分（ x ）およびカルボン酸成分（ y ）中に、炭素数9～30の脂肪族モノオール（ x_1 ）および炭素数9～30の脂肪族モノカルボン酸（ y_1 ）から選ばれる1種以上を、（ x ）と（ y ）の合計に対して2～15モル%含有し、温度28℃、湿度85%の環境下で6時間保存後の水分量が4000ppm以下であり、かつ、ガラス転移温度〔 T_g 〕が45～75℃であるポリエステル樹脂（A）を含有することを特徴とするトナーバインダー。

[請求項2] ポリエステル樹脂（A）のアルコール成分（ x ）として、下記一般式（I）～（III）で表される1種以上のジオール（ x_2 ）を5モル%以上含有する請求項1記載のトナーバインダー。

[化1]



[式（I）～（III）中、 X_1 は、単結合、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ； X_2 は、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、または $-\text{SO}_2-$ ； R は、 H 、ハロゲン、

またはアルキル基（炭素数：1～5）； A_1 、 A_2 は、互いに独立なオキシアルキレン単位の数1～10の（ポリ）オキシアルキレンエーテル（アルキレン基の炭素数：2～3）を表す。]

[請求項3] ポリエステル樹脂（A）のカルボン酸成分（y）として、テレフタル酸、イソフタル酸、（無水）フタル酸、および／またはそれらの低級アルキルエステル（アルキル基の炭素数：1～4）を50モル%以上含有する請求項1または2記載のトナーバインダー。

[請求項4] カルボン酸成分（y）中に、さらに、炭素数4～22のアルカンジカルボン酸、および／または、3～6価の炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸もしくはその酸無水物を含有する請求項3記載のトナーバインダー。

[請求項5] ポリエステル樹脂（A）の酸価が0～60（mg KOH/g）である請求項1～4のいずれか記載のトナーバインダー。

[請求項6] ポリエステル樹脂（A）のピークトップ分子量が2000～10000である請求項1～5のいずれか記載のトナーバインダー。

[請求項7]

。請求項1～6のいずれか記載のトナーバインダーと着色剤と、必要により離型剤、荷電制御剤、および流動化剤から選ばれる1種以上のトナー用添加剤とを含有するトナー組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/087(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/097(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G9/087, G03G9/08, G03G9/097

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3798204 B2 (Mitsui Chemicals, Inc.), 28 April 2006 (28.04.2006), paragraphs [0011] to [0013], [0031] to [0038] & JP 2000-234011 A & US 6284423 B1 & US 2001/0051704 A1 & EP 1011031 A1 & DE 69922136 D & DE 69922136 T	1-7
Y	JP 2004-38027 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 05 February 2004 (05.02.2004), paragraphs [0035], [0036], [0039] to [0040], [0042], [0065], [0067], [0087], [0088] (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 June, 2010 (23.06.10)Date of mailing of the international search report
06 July, 2010 (06.07.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003735

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-178782 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 July 2007 (12.07.2007), claim 8; paragraphs [0024], [0081] (Family: none)	1-7
Y	JP 2006-119583 A (Kao Corp.), 11 May 2006 (11.05.2006), claim 7; paragraph [0038] & US 2006/0029875 A1 & DE 102005036539 A & CN 1731289 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03G9/087(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/097(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03G9/087, G03G9/08, G03G9/097

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 3798204 B2（三井化学株式会社）2006.04.28, 【0011】－【0013】、 【0031】－【0038】 & JP 2000-234011 A & US 6284423 B1 & US 2001/0051704 A1 & EP 1011031 A1 & DE 69922136 D & DE 69922136 T	1－7
Y	JP 2004-38027 A（東洋インキ製造株式会社）2004.02.05, 【0035】、 【0036】、【0039】－【0040】、【0042】、【0065】、【0067】、【0087】、【0088】 （ファミリーなし）	1－7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

福田 由紀

2 H

4 4 0 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-178782 A (日本ゼオン株式会社) 2007.07.12, 【請求項8】 【0024】【0081】 (ファミリーなし)	1 - 7
Y	JP 2006-119583 A (花王株式会社) 2006.05.11, 【請求項7】【0038】 & US 2006/0029875 A1 & DE 102005036539 A & CN 1731289 A	1 - 7