

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6055152号
(P6055152)

(45) 発行日 平成28年12月27日(2016.12.27)

(24) 登録日 平成28年12月9日(2016.12.9)

(51) Int.Cl.

F I

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 3 1

C 0 8 G 63/672 (2006.01)

C 0 8 G 63/672

C 0 8 G 63/91 (2006.01)

C 0 8 G 63/91

請求項の数 9 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2016-150380 (P2016-150380)
 (22) 出願日 平成28年7月29日(2016.7.29)
 審査請求日 平成28年11月1日(2016.11.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-167828 (P2015-167828)
 (32) 優先日 平成27年8月27日(2015.8.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(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 久保 貴史
 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研
 究所内

審査官 本田 博幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー用結着樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエチレンテレフタレート、カルボン酸成分、及びアルコール成分の重縮合物である
 ポリエステル樹脂を含有し、前記ポリエチレンテレフタレートが、実質的にI V値が0.40
 以上0.68以下のポリエチレンテレフタレートからなる、トナー用結着樹脂組成物。

【請求項2】

I V値が0.40以上0.68以下のポリエチレンテレフタレートの含有量が、ポリエチレンテ
 レフタレートの総量中、90質量%以上である、請求項1記載のトナー用結着樹脂組成物。

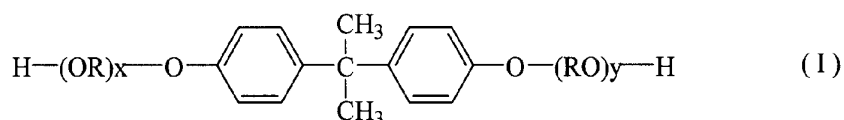
【請求項3】

ポリエチレンテレフタレートの量が、カルボン酸成分とアルコール成分の合計100モル
 に対して、テレフタル酸 - エチレングリコ - ルのユニットが5モル以上90モル以下となる
 量である、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】

アルコール成分が、式(1)：

【化1】



(式中、RO及びORはオキシアルキレン基であり、Rはエチレン及びノ又はプロピレン

20

基であり、 x 及び y はアルキレンオキシドの平均付加モル数を示し、それぞれ正の数であり、 x と y の和の値は、1以上16以下である)

で表されるビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物を含む、請求項 1 ~ 3 いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

【請求項 5】

カルボン酸成分が、芳香族ジカルボン酸系化合物、脂肪族ジカルボン酸系化合物、及び 3 価以上のカルボン酸系化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 4 いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

【請求項 6】

脂肪族ジカルボン酸系化合物が、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基で置換されたコハク酸を含有している、請求項 5 記載のトナー用結着樹脂組成物。

10

【請求項 7】

軟化点が 150 以上異なる 2 種のポリエステル樹脂を含有し、該 2 種のポリエステル樹脂が、軟化点が 110 以上 170 以下のポリエステル樹脂 H と軟化点が 80 以上 120 以下のポリエステル樹脂 L であり、少なくとも一方が、ポリエチレンテレフタレート、カルボン酸成分、及びアルコール成分の重縮合物であるポリエステル樹脂であり、前記ポリエチレンテレフタレートが実質的に IV 値が 0.40 以上 0.68 以下のポリエチレンテレフタレートからなるポリエステル樹脂である、請求項 1 ~ 6 いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

【請求項 8】

エステル化触媒の存在下、ポリエチレンテレフタレート、カルボン酸成分、及びアルコール成分を重縮合反応させる工程を含む、ポリエステル樹脂の製造方法であって、前記ポリエチレンテレフタレートが、実質的に IV 値が 0.40 以上 0.68 以下のポリエチレンテレフタレートからなる、ポリエステル樹脂の製造方法。

20

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物を含有する、電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられるトナー用結着樹脂組成物、該結着樹脂組成物に含まれるポリエステル樹脂の製造方法、及び該結着樹脂組成物を含有した電子写真用トナーに関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、プリンターやコピー機の高速度化及び省エネ化に伴い、低温定着性に優れたトナーがますます必要となっている。また、高速印刷時には帯電の立ち上がりの速さも必要となる。

【0003】

そこで、耐久性改善のための手段として、原料としてポリエチレンテレフタレート (PET) を用い、エステル交換により反応させることが知られている (特許文献 1 参照)。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2009 - 276791 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来の PET を用いたトナー用結着樹脂組成物では、優れた耐久性を有するものの、帯電の立ち上がり性の点で必ずしも十分に満足のいくものではなかった。

【0006】

これは、PET の分子量がトナーの結着樹脂に用いられるポリエステル樹脂と比較する

50

と大幅に高いことから、ポリマー内に、解重合が不十分な大きなPETユニットが残留し、ポリマー構造が不均一になるためと推察される。さらに、不均一構造になることで、顔料のような着色剤の分散性が低下する点でも満足のいくものではなかった。

【0007】

本発明は、低温定着性、帯電の立ち上がり性、及び着色剤の分散性に優れたトナー用結着樹脂組成物、該結着樹脂組成物に含まれるポリエステル樹脂の製造方法、及び該結着樹脂組成物を含有する電子写真用トナーに関する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、

〔1〕 ポリエチレンテレフタレート、カルボン酸成分、及びアルコール成分の重縮合物であるポリエステル樹脂を含有し、前記ポリエチレンテレフタレートが、実質的にIV値が0.40以上0.75以下のポリエチレンテレフタレートからなる、トナー用結着樹脂組成物、

〔2〕 エステル化触媒の存在下、ポリエチレンテレフタレート、カルボン酸成分、及びアルコール成分を重縮合反応させる工程を含む、ポリエステル樹脂の製造方法であって、前記ポリエチレンテレフタレートが、実質的にIV値が0.40以上0.75以下のポリエチレンテレフタレートからなる、ポリエステル樹脂の製造方法、並びに

〔3〕 前記〔1〕記載のトナー用結着樹脂組成物を含有する、電子写真用トナーに関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明の結着樹脂組成物を含有した電子写真用トナーは、低温定着性、帯電の立ち上がり性、及び着色剤の分散性において優れた効果を奏するものである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明のトナー用結着樹脂組成物は、ポリエチレンテレフタレート(PET)、カルボン酸成分及びアルコール成分の重縮合物であるポリエステル樹脂を含み、前記ポリエチレンテレフタレートが実質的にIV値が0.40以上0.75以下のポリエチレンテレフタレートからなる点に大きな特徴を有する。ここで、「実質的に」とは、本願発明の効果を損なわない範囲内であれば、IV値が0.40未満のポリエチレンテレフタレート又は0.75を超えるポリエチレンテレフタレートを含んでいてもよいことが意味する。アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合に供されるポリエチレンテレフタレートの総量中、IV値が0.40以上0.75以下のポリエチレンテレフタレートの含有量は、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上、さらに好ましくは100質量%である。

【0011】

通常、トナー用結着樹脂として用いられるポリエステル樹脂に導入されるPETは、IV値が0.80~1.10程度であり、IV値が0.40以上0.75以下のPETは、従来用いられているPETに比べて低IV値、即ち低分子量のPETである。このため、PETの解重合がより均一に進行する。その結果、ポリマー中に極性の高いPET骨格を残しつつ均一に分散できるので、従来のPET導入樹脂よりも帯電の立ち上がり性が格段に向上するだけでなく、着色剤の分散性も向上するものと推察される。また、柔軟な骨格であるPET骨格が樹脂中に均一に分散できることで、低温定着性も向上するものと推察される。

【0012】

PETは、エチレングリコールとテレフタル酸、テレフタル酸ジメチル等との重縮合により、常法に従って製造されたものを用いることができる。

【0013】

PETのIV値は、着色剤の分散性の観点から、0.40以上、好ましくは0.50以上、より好ましくは0.55以上であり、そして、解重合の均一化の観点から、0.75以下、好ましくは0.72以下、より好ましくは0.68以下、さらに好ましくは0.65以下、さらに好ましくは0.62

10

20

30

40

50

以下である。I V 値とは固有粘度であり、分子量の指標となる。P E T の I V 値は、重縮合時間等により調整することができる。

【 0 0 1 4 】

I V 値が0.40以上0.75以下の P E T の市販品としては、RAMAPET L1 (Indorama Ventures社製、I V 値 : 0.6)、RAMAPET N2G (Indorama Ventures社製、I V 値 : 0.75)、TRN-NT J (帝人株式会社製、IV値 : 0.53)、TRN-RTJC (帝人株式会社製、IV値 : 0.64) 等が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

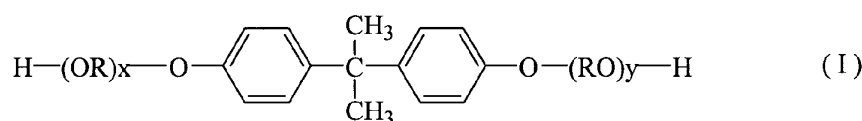
P E T は、テレフタル酸 - エチレングリコ - ルのユニット (Mw:192) が、カルボン酸成分とアルコール成分の合計100モルに対して、好ましくは5モル以上、より好ましくは10モル以上、さらに好ましくは20モル以上であり、そして、好ましくは90モル以下、より好ましくは80モル以下、さらに好ましくは70モル以下、さらに好ましくは60モル以下となる量で、カルボン酸成分及びアルコール成分と重縮合させることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

アルコール成分としては、低温定着性の観点から、式 (I) :

【 0 0 1 7 】

【 化 1 】



【 0 0 1 8 】

(式中、R O 及び O R はオキシアルキレン基であり、R はエチレン及びノ又はプロピレン基であり、x 及び y はアルキレンオキシドの平均付加モル数を示し、それぞれ正の数であり、x と y の和の値は、1以上、好ましくは1.5以上であり、16以下、好ましくは8以下、より好ましくは4以下である)

で表されるビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物を含むことが好ましい。式 (I) で表されるビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物としては、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が挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いることが好ましい。

【 0 0 1 9 】

式 (I) で表されるビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物の含有量は、アルコール成分中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは100モル%である。

【 0 0 2 0 】

他のアルコール成分としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、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、1,4-ブテンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、グリセリン等の3価以上のアルコール等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

カルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸系化合物、脂肪族ジカルボン酸系化合物、3価以上のカルボン酸系化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種が好ましく、帯電立ち上がり性の観点から、芳香族ジカルボン酸系化合物を含んでいることがより好ましい。

【 0 0 2 2 】

芳香族ジカルボン酸系化合物としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸 ; それらの酸の無水物又は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。これらの中では、低温定着性の観点から、テレフタル酸又はイソフタル酸がより好ましく、テレフタル酸がさらに好ましい。

【 0 0 2 3 】

芳香族ジカルボン酸系化合物の含有量は、カルボン酸成分中、低温定着性の観点から、好ましくは20モル%以上、より好ましくは40モル%以上であり、そして、好ましくは95モル%以下、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは85モル%以下、さらに好ましくは70モル%以下である。

【 0 0 2 4 】

脂肪族ジカルボン酸系化合物としては、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、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルケニル基で置換されていてもよいコハク酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸；これらの酸の無水物又はこ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が、これらの酸の無水物又はこ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が、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸を含有していることが好ましい。当該コハク酸としては、好ましくは炭素数6~14のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸であり、より好ましくは炭素数8~12のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸である。具体的には、オクチルコハク酸やドデセニルコハク酸（テトラプロペニルコハク酸）等が挙げられる。

10

【 0 0 2 5 】

3価以上のカルボン酸系化合物としては、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、ピロメリット酸又はこれらの酸無水物、低級アルキル（炭素数1~3）エステル等が挙げられ、これらの中では、トリメリット酸系化合物が好ましい。

20

【 0 0 2 6 】

アルコール成分には1価のアルコールが、カルボン酸成分には1価のカルボン酸系化合物が、適宜含有されていてもよい。

【 0 0 2 7 】

ポリエステル樹脂の原料（PET、アルコール成分及びカルボン酸成分）におけるCOOH基とOH基の当量比は、得られるポリエステル樹脂の軟化点を高める観点からは、COOH基が過剰であることが好ましい。また、得られるポリエステル樹脂の軟化点を低下させる観点からは、OH基が過剰であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

PET、アルコール成分、及びカルボン酸成分の重縮合反応は、例えば、不活性ガス雰囲気中にて、好ましくはエステル化触媒の存在下、さらに必要に応じて、エステル化助触媒、重合禁止剤等の存在下、180℃以上250℃以下の温度で行うことができる。エステル化触媒としては、酸化ジブチル錫、2-エチルヘキサン酸錫(II)等の錫化合物、チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミネート等のチタン化合物等が挙げられる。エステル化触媒とともに用い得るエステル化助触媒としては、没食子酸等が挙げられる。エステル化触媒の使用量は、PET、アルコール成分、及びカルボン酸成分の総量100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上であり、そして、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.6質量部以下である。エステル化助触媒の使用量は、PET、アルコール成分、及びカルボン酸成分の総量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。

30

40

【 0 0 2 9 】

本発明におけるポリエステル樹脂は、例えば、前記ポリエステル樹脂をポリイソシアネートでウレタン伸長したウレタン変性ポリエステル樹脂のような変性ポリエステル樹脂であってもよいが、低温定着性の向上、帯電の立ち上がり性の向上、及び/又は着色剤の分散性の向上の観点から、未変性ポリエステル樹脂であることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

また、本発明におけるポリエステル樹脂は、前記PETを使用したポリエステル樹脂を含む複合樹脂、例えば、前記PETを使用したポリエステル樹脂とスチレン系樹脂とを含有する複合樹脂等であってもよい。

50

【0031】

スチレン系樹脂としては、スチレン化合物を含む原料モノマーの付加重合により得られるスチレン系樹脂が好ましい。

【0032】

スチレン化合物としては、少なくとも、スチレン、又は - メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体（以下、スチレンとスチレン誘導体をまとめて単に「スチレン化合物」という）が用いられる。

【0033】

スチレン化合物の含有量は、スチレン系樹脂の原料モノマー中、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。

10

【0034】

スチレン化合物以外に用いられるスチレン系樹脂の原料モノマーとしては、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）アクリル酸ジメチルアミノエチル等のエチレン性モノカルボン酸エステル；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。

【0035】

スチレン系樹脂の原料モノマーの付加重合反応は、例えば、ジクミルパーオキサイド等の重合開始剤、架橋剤等の存在下、有機溶媒存在下又は無溶媒下で、常法により行うことができるが、温度条件としては、好ましくは110℃以上、より好ましくは120℃以上、より好ましくは130℃以上であり、そして、好ましくは250℃以下、より好ましくは200℃以下、より好ましくは170℃以下である。

20

【0036】

付加重合反応の際に有機溶媒を使用する場合、キシレン、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン等を用いることができる。有機溶媒の使用量は、スチレン系樹脂の原料モノマー100質量部に対して、10質量部以上50質量部以下が好ましい。

【0037】

複合樹脂は、低温定着性を向上させる観点から、ポリエステル樹脂の原料モノマーとスチレン系樹脂の原料モノマーに加えて、さらにポリエステル樹脂の原料モノマー及びスチレン系樹脂の原料モノマーのいずれとも反応し得る、両反応性モノマーを用いて得られる複合樹脂であることが好ましい。したがって、ポリエステル樹脂の原料モノマー及びスチレン系樹脂の原料モノマーを重合させて複合樹脂を得る際に、重縮合反応及び/又は付加重合反応は、両反応性モノマーの存在下で行うことが好ましい。これにより、複合樹脂は、両反応性モノマー由来の構成単位を介してポリエステル樹脂とスチレン系樹脂とが結合した複合樹脂となり、ポリエステル樹脂とスチレン系樹脂とがより微細に、かつ均一に分散したものとなる。

30

【0038】

本発明において、両反応性モノマーは、低温定着性、帯電立ち上がり性、及び画像濃度の観点から、アルキル基の炭素数が2以上6以下の（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含有することが好ましい。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸、メタクリル酸、又はその両者を示す。

40

【0039】

（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、具体的には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸（イソ）プロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸（イソ又はターシャリー）ブチル、（メタ）アクリル酸（イソ）ヘキシル等が挙げられ、これらの中では、（メタ）アクリル酸ブチルが好ましい。アルキル基は、水酸基等の置換基を有していてもよく、「（イソ又はターシャリー）」、「（イソ）」は、これらの基が存在している場合とそうでない場合の双方を含むことを意味し、これらの基が存在していない場合には、ノルマルであることを示す

50

。

【0040】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素数は、2以上、好ましくは3以上、より好ましくは4であり、そして、6以下、好ましくは4以下である。

【0041】

アルキル基の炭素数が2以上6以下の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量は、両反応性モノマー中、好ましくは85モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは100モル%である。

【0042】

他の両反応性モノマーとしては、分子内に、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、第1級アミノ基及び第2級アミノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種の官能基、好ましくは水酸基及び/又はカルボキシ基、より好ましくはカルボキシ基と、エチレン性不飽和結合とを有する化合物、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等が挙げられる。ただし、重合禁止剤と共に用いた場合は、フマル酸等のエチレン性不飽和結合を有する多価カルボン酸系化合物は、ポリエステル樹脂の原料モノマーとして機能する。この場合、フマル酸等は両反応性モノマーではなく、ポリエステル樹脂の原料モノマーである。

【0043】

なお、カルボキシ基とエチレン性不飽和結合とを有する両反応性モノマーの使用量は、使用していないか、少ないことが好ましく、使用していても、その含有量は、すべての両反応性モノマー中、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下である。

【0044】

スチレン系樹脂の原料モノマーと両反応性モノマーの合計量中の両反応性モノマーの含有量は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上であり、そして、保存性の観点から、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、さらに好ましくは60質量%以下である。

【0045】

本発明における複合樹脂は、スチレン系樹脂の原料モノマーと両反応性モノマーとを付加重合させる工程A、及びポリエステル樹脂の原料モノマーとPETとを重縮合させる工程Bを含み、前記工程Aと前記工程Bを同一反応容器中で行う方法により得られるものが好ましい。

【0046】

工程Aと工程Bは、それぞれ順次行っても、同時に進行させてもよいが、本発明では、工程Aを行った後に、工程Bを行うことが好ましい。これにより、重縮合反応を付加重合反応の前に行う方法ではエステル交換反応に用いられるアルコール成分量が減少するのに対し、両反応性モノマーとアルコール成分の末端水酸基とを効率よくエステル交換することができ、架橋構造が生じるものと考えられる。

【0047】

なお、重縮合反応は、スチレン系樹脂の原料モノマー及び/又は両反応性モノマーの存在下で、付加重合反応は、ポリエステル樹脂の原料モノマー及び/又はPETの存在下で、それぞれ行ってもよく、工程Aの後に工程Bを行う方法では、生成するスチレン系樹脂の分子量分布が均一になる観点から、好ましくはPETの存在下で、より好ましくは3価以上のモノマー以外のポリエステル樹脂の原料モノマーの存在下で、工程Aを行うことが望ましい。3価以上のカルボン酸系化合物、3価以上のアルコール等の3価以上のモノマーは、ポリエステルの粘度を上昇させ生成するスチレン系樹脂の分子量分布が不均一になってしまうため、工程Aの後に反応系に添加することが好ましい。

【0048】

複合樹脂におけるポリエステル樹脂とスチレン系樹脂との質量比(ポリエステル樹脂/スチレン系樹脂)は、低温定着性の観点から、好ましくは60/40以上、より好ましくは70/30以上、さらに好ましくは75/25以上であり、そして、耐久性の観点から、好ましくは95/

10

20

30

40

50

5以下、より好ましくは90/10以下、さらに好ましくは85/15以下である。なお、上記の計算において、ポリエステル樹脂の質量は、用いられるポリエステル樹脂の原料モノマーの質量から、重縮合反応により脱水される反応水の量（計算値）を除いた量である。また、スチレン系樹脂の量は、スチレン系樹脂の原料モノマーと両反応性モノマーと重合開始剤の合計量である。

【0049】

ポリエステル樹脂の軟化点は、保存安定性の観点から、好ましくは80 以上、より好ましくは85 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは170 以下、より好ましくは150 以下である。

【0050】

ポリエステル樹脂は非晶質樹脂であることが好ましい。樹脂の結晶性は、軟化点と示差走査熱量計による吸熱の最高ピーク温度との比、即ち〔軟化点/吸熱の最高ピーク温度〕の値で定義される結晶性指数によって表わされる。結晶性樹脂は、結晶性指数が0.6以上、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.9以上であり、そして、1.4以下、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.1以下の樹脂である一方、非晶質樹脂は、結晶性指数が1.4を超える、好ましくは1.5を超える、より好ましくは1.6以上の樹脂であるか、または、0.6未満、好ましくは0.5以下の樹脂である。樹脂の結晶性は、原料モノマーの種類とその比率、及び製造条件（例えば、反応温度、反応時間、冷却速度）等により調整することができる。なお、吸熱の最高ピーク温度とは、観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの温度を指す。

【0051】

ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、保存安定性の観点から、好ましくは40 以上、より好ましくは50 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは80 以下、より好ましくは70 以下、さらに好ましくは60 以下である。

【0052】

ポリエステル樹脂の酸価は、帯電の立ち上がり性の観点から、好ましくは10mgKOH/g以上、より好ましくは15mgKOH/g以上、さらに好ましくは20mgKOH/g以上であり、そして、吸湿性の観点から、好ましくは40mgKOH/g以下、より好ましくは30mgKOH/g以下である。

【0053】

ポリエステル樹脂の数平均分子量は、耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは1,500以上、より好ましくは2,000以上、さらに好ましくは2,500以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは6,000以下、より好ましくは4,000以下である。

【0054】

ポリエステル樹脂の上記物性は、ポリエステル樹脂が2種以上のポリエステルからなる場合は、それらの加重平均値が上記範囲内となることが好ましい。

【0055】

本発明の結着樹脂組成物は、低温定着性と耐ホットオフセット性の観点から、軟化点が15 以上異なる2種のポリエステル樹脂を含むことが好ましく、少なくとも一方が前記PETを用いたポリエステル樹脂であることがより好ましく、いずれもが前記PETを用いたポリエステル樹脂であることがさらに好ましい。いずれか一方が前記PETを用いたポリエステル樹脂である場合は、着色剤の分散性の観点から、軟化点が高い方のポリエステル樹脂がPETを用いたポリエステル樹脂であることが好ましい。

【0056】

軟化点の高い方のポリエステル樹脂Hの軟化点は、耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは110 以上、より好ましくは130 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは170 以下、より好ましくは150 以下である。

【0057】

軟化点の低い方のポリエステル樹脂Lの軟化点は、耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは80 以上、より好ましくは90 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは120 以下、より好ましくは110 以下である。

【0058】

ポリエステル樹脂Hとポリエステル樹脂Lの軟化点の差は、低温定着性と耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは15以上、より好ましくは20以上であり、そして、低温定着性と耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは60以下、より好ましくは50以下である。

【0059】

ポリエステル樹脂の軟化点は、架橋度等により調整することができる。かかる観点から、ポリエステル樹脂Hはトリメリット酸系化合物を含有することが好ましく、カルボン酸成分中のトリメリット酸系化合物の含有量は、好ましくは10モル%以上、より好ましくは15モル%以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは35モル%以下、より好ましくは30モル%以下である。また、ポリエステル樹脂Hは、低温定着性の観点から、脂肪族ジカルボン酸系化合物を含有していることが好ましい。脂肪族ジカルボン酸系化合物の含有量は、カルボン酸成分中、低温定着性の観点から、好ましくは3モル%以上、より好ましくは5モル%以上であり、そして、帯電立ち上がり性の観点から、好ましくは50モル%以下、より好ましくは40モル%以下である。

10

【0060】

一方、ポリエステル樹脂Lは、耐ホットオフセット性の観点からトリメリット酸系化合物を含有することが好ましいが、そして、カルボン酸成分中のトリメリット酸系化合物の含有量は、好ましくは20モル%以下、より好ましくは10モル%以下、さらに好ましくは8モル%以下である。

20

【0061】

ポリエステル樹脂Hとポリエステル樹脂Lの質量比（ポリエステル樹脂H / ポリエステル樹脂L）は、耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは20/80以上、より好ましくは40/60以上、さらに好ましくは55/45以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは90/10以下、より好ましくは80/20以下、さらに好ましくは70/30以下である。

【0062】

前記PETを用いたポリエステル樹脂の含有量は、結着樹脂組成物中、好ましくは40質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは100質量%である。

30

【0063】

本発明の樹脂組成物には、前記PETを用いたポリエステル樹脂以外の樹脂が含有されていてもよい。

【0064】

前記PETを用いたポリエステル樹脂以外の結着樹脂としては、結晶性ポリエステル樹脂等が挙げられる。結晶性ポリエステル樹脂としては、例えば、炭素数2以上16以下の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分と炭素数4以上14以下の脂肪族ジカルボン酸系化合物を含有するカルボン酸成分との重縮合物が好ましい。

【0065】

アルコール成分に含まれる炭素数2以上16以下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、1,4-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、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、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-ドデカンジオール等が挙げられ、1種であっても、2種以上が併用されていてもよい。

40

【0066】

炭素数2以上16以下の脂肪族ジオールは、低温定着性の観点から、水酸基を炭素鎖の末端に有している、 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ - 脂肪族ジオールであることが好ましく、 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ - 直鎖アルカンジオールであることがより好ましい。

【0067】

50

脂肪族ジオールの炭素数は、低温定着性の観点から、2以上、好ましくは4以上、より好ましくは6以上であり、そして、保存性の観点から、16以下、好ましくは14以下、より好ましくは12以下、さらに好ましくは8以下である。

【0068】

炭素数2以上16以下の脂肪族ジオールの含有量は、低温定着性の観点から、結晶性ポリエステル樹脂のアルコール成分中、95モル%以上、好ましくは98モル%以上、より好ましくは100モル%である。

【0069】

他のアルコール成分としては、炭素数17以上の脂肪族ジオール、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、ソルビトール、ペンタエリスリトール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の3価以上のアルコール等が挙げられる。

10

【0070】

カルボン酸成分に含まれる炭素数4以上14以下の脂肪族ジカルボン酸系化合物としては、コハク酸（炭素数：4）、フマル酸（炭素数：4）、アジピン酸（炭素数：6）、スベリン酸（炭素数：8）、アゼライン酸（炭素数：9）、セバシン酸（炭素数：10）、ドデカン二酸（炭素数：12）、テトラデカン二酸（炭素数：14）、側鎖にアルキル基又はアルケニル基を有するコハク酸、これらの酸の無水物、これらの酸の炭素数1以上3以下のアルキルエステル等が挙げられる。

【0071】

脂肪族ジカルボン酸系化合物の炭素数は、低温定着性の観点から、4以上、好ましくは6以上、より好ましくは8以上であり、そして、保存性の観点から、14以下、好ましくは12以下である。

20

【0072】

炭素数4以上14以下の脂肪族ジカルボン酸系化合物の含有量は、低温定着性の観点から、結晶性ポリエステル樹脂のカルボン酸成分中、95モル%以上、好ましくは98モル%以上、さらに好ましくは100モル%である。

【0073】

他のカルボン酸成分としては、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系化合物、炭素数15以上の脂肪族ジカルボン酸系化合物、トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上のカルボン酸系化合物、これらの酸の無水物、それらの炭素数1～3のアルキルエステル等が挙げられる。

30

【0074】

結晶性ポリエステル樹脂のカルボン酸成分とアルコール成分の当量モル比（COOH基/OH基）は、保存性の観点から、好ましくは0.8以上、より好ましくは0.9以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.1以下である。

【0075】

アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合反応条件は、140 以上250 以下の温度で行うこと以外は、上述のポリエステル樹脂の反応条件の同様である。

【0076】

結晶性ポリエステル樹脂の軟化点は、保存性の観点から、好ましくは50 以上、より好ましくは65 以上、さらに好ましくは70 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは120 以下、より好ましくは110 以下、さらに好ましくは100 以下、さらに好ましくは85 以下である。

40

【0077】

結晶性ポリエステル樹脂の融点は、保存性の観点から、好ましくは40 以上、より好ましくは60 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは110 以下、より好ましくは100 以下、さらに好ましくは80 以下である。

【0078】

結晶性ポリエステル樹脂の酸価は、帯電立ち上がり性の観点から、好ましくは5mgKOH/g以上、より好ましくは8mgKOH/g以上であり、そして、保存性の観点から、好ましくは30mg

50

KOH/g以下、より好ましくは25mgKOH/g以下である。

【0079】

前記PETを用いたポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂の質量比（PETを用いたポリエステル樹脂／結晶性ポリエステル樹脂）は、保存性の観点から、好ましくは75/25以上、より好ましくは80/20以上、さらに好ましくは85/15以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは99/1以下、より好ましくは95/5以下である。

【0080】

なお、本発明の結着樹脂組成物が2種以上の樹脂を含有する場合、それらの樹脂の混合物を結着樹脂として用いてもよく、トナーを製造する際に、それらの樹脂を直接原料の混合に供してもよい。

【0081】

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

【0082】

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6 B、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。

【0083】

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

【0084】

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

【0085】

離型剤の融点は、トナーの転写性の観点から、好ましくは60 以上、より好ましくは70 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは160 以下、より好ましくは140 以下、さらに好ましくは120 以下、さらに好ましくは110 以下である。

【0086】

離型剤の含有量は、トナーの低温定着性と耐オフセット性の観点及び結着樹脂中への分散性の観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1.0質量部以上、さらに好ましくは1.5質量部以上であり、そして、好ましくは10質量部以下、より好ましくは8質量部以下、さらに好ましくは7質量部以下である。

【0087】

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

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-04」、「ボントロンN-07」、「ボントロンN-09」、「ボントロンN-11」（以上、オリエント化学工業（株）製）等；3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料、4級ア

10

20

30

40

50

ンモニウム塩化合物、例えば「ボントロンP-51」（オリエント化学工業（株）製）、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、「COPY CHARGE PX VP435」（クラリアント社製）等；ポリアミン樹脂、例えば「AFP-B」（オリエント化学工業（株）製）等；イミダゾール誘導体、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」（以上、四国化成工業（株）製）等；スチレン-アクリル系樹脂、例えば「FCA-701PT」（藤倉化成（株）製）等が挙げられる。

【0088】

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

10

【0089】

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

20

【0090】

本発明のトナーは、熔融混練法、乳化転相法、重合法等の公知のいずれの方法により得られたトナーであってもよいが、生産性や着色剤の分散性の観点から、熔融混練法による粉碎トナーが好ましい。熔融混練法による粉碎トナーの場合、例えば、結着樹脂、着色剤、離型剤、荷電制御剤等の原料をヘンシェルミキサー等の混合機で均一に混合した後、密閉式ニーダー、1軸もしくは2軸の押出機、オープンロール型混練機等で熔融混練し、冷却、粉碎、分級して製造することができる。

【0091】

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

30

【0092】

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

【0093】

外添剤の平均粒子径は、トナーの帯電性や流動性、転写性の観点から、好ましくは10nm以上、より好ましくは15nm以上であり、そして、好ましくは250nm以下、より好ましくは200nm以下、より好ましくは150nm以下、さらに好ましくは90nm以下である。

40

【0094】

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

【0095】

本発明のトナーの体積中位粒径(D_{50})は、好ましくは3 μ m以上、より好ましくは4 μ m以

50

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

【0096】

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。

【0097】

上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下のトナー用結着樹脂組成物及び電子写真用トナーを開示する。

10

【0098】

<1> ポリエチレンテレフタレート、カルボン酸成分、及びアルコール成分の重縮合物であるポリエステル樹脂を含有し、前記ポリエチレンテレフタレートが、実質的にIV値が0.40以上0.75以下のポリエチレンテレフタレートからなる、トナー用結着樹脂組成物。

【0099】

<2> ポリエチレンテレフタレートのIV値が、0.50以上、好ましくは0.55以上であり、そして、0.72以下、好ましくは0.68以下、より好ましくは0.65以下、さらに好ましくは0.62以下である、前記<1>記載のトナー用結着樹脂組成物。

<3> IV値が0.40以上0.75以下のポリエチレンテレフタレートの含有量が、ポリエチレンテレフタレートの総量中、90質量%以上、好ましくは95質量%以上、より好ましくは98質量%以上、さらに好ましくは100質量%である、前記<1>又は<2>記載のトナー用結着樹脂組成物。

20

<4> ポリエチレンテレフタレートの量が、カルボン酸成分とアルコール成分の合計100モルに対して、テレフタル酸-エチレングリコールのユニットが、5モル以上、好ましくは10モル以上、より好ましくは20モル以上であり、そして、90モル以下、好ましくは80モル以下、より好ましくは70モル以下、さらに好ましくは60モル以下となる量である、前記<1>~<3>いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

<5> アルコール成分が、式(1)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキシサイド付加物を含む、前記<1>~<4>いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

<6> 式(1)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキシサイド付加物の含有量が、アルコール成分中、70モル%以上、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは100モル%である、前記<5>記載のトナー用結着樹脂組成物。

30

<7> カルボン酸成分が、芳香族ジカルボン酸系化合物、脂肪族ジカルボン酸系化合物、及び3価以上のカルボン酸系化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種であり、芳香族ジカルボン酸系化合物を含んでいることが好ましい、前記<1>~<6>いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

<8> 芳香族ジカルボン酸系化合物が、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸；それらの酸の無水物又はそれらの酸のアルキル(炭素数1~3)エステルである、前記<7>記載のトナー用結着樹脂組成物。

<9> 芳香族ジカルボン酸系化合物の含有量が、カルボン酸成分中、20モル%以上、好ましくは40モル%以上であり、そして、95モル%以下、好ましくは90モル%以下、より好ましくは85モル%以下、さらに好ましくは70モル%以下である、前記<7>又は<8>記載のトナー用結着樹脂組成物。

40

<10> 脂肪族ジカルボン酸系化合物が、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、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルケニル基で置換されていてもよいコハク酸、アジピン酸；それらの酸の無水物又はそれらの酸のアルキル(炭素数1~3)エステルであり、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸を含有していることが好ましい、前記<7>~<9>いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

<11> ポリエステル樹脂の軟化点が、80以上、好ましくは85以上であり、そして

50

、170 以下、好ましくは150 以下である、前記< 1 > ~ < 1 0 > いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

< 1 2 > ポリエステル樹脂のガラス転移温度が、40 以上、好ましくは50 以上であり、そして、80 以下、好ましくは70 以下、より好ましくは60 以下である、前記< 1 > ~ < 1 1 > いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

< 1 3 > ポリエステル樹脂の酸価が、10mgKOH/g以上、好ましくは15mgKOH/g以上、より好ましくは20mgKOH/g以上であり、そして、40mgKOH/g以下、好ましくは30mgKOH/g以下である、前記< 1 > ~ < 1 2 > いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

< 1 4 > ポリエステル樹脂の数平均分子量が、1,500以上、好ましくは2,000以上、より好ましくは2,500以上であり、そして、6,000以下、好ましくは4,000以下である、前記< 1 > ~ < 1 3 > いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

10

< 1 5 > 軟化点が15 以上、好ましくは20 以上異なる2種のポリエステル樹脂を含有し、該2種のポリエステル樹脂が、軟化点が110 以上、好ましくは130 以上であり、170 以下、好ましくは150 以下であるポリエステル樹脂Hと軟化点が80 以上、好ましくは90 以上であり、120 以下、好ましくは110 以下であるポリエステル樹脂Lであり、少なくとも一方が、ポリエチレンテレフタレート、カルボン酸成分、及びアルコール成分の重縮合物であるポリエステル樹脂であり、前記ポリエチレンテレフタレートが実質的にI V値が0.40以上0.75以下のポリエチレンテレフタレートからなるポリエステル樹脂である、前記< 1 > ~ < 1 4 > いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

< 1 6 > ポリエステル樹脂Hとポリエステル樹脂Lの質量比（ポリエステル樹脂H / ポリエステル樹脂L）が、20/80以上、好ましくは40/60以上、より好ましくは55/45以上であり、そして、90/10以下、好ましくは80/20以下、より好ましくは70/30以下である、前記< 1 5 > 記載のトナー用結着樹脂組成物。

20

< 1 7 > 前記< 1 > ~ < 1 6 > いずれか記載のポリエステル樹脂を含む複合樹脂である、前記< 1 > ~ < 1 6 > いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

< 1 8 > 複合樹脂が、前記< 1 > ~ < 1 6 > いずれか記載のポリエステル樹脂とスチレン系樹脂とを含有する複合樹脂である、前記< 1 7 > 記載のトナー用結着樹脂組成物。

< 1 9 > スチレン系樹脂が、スチレン化合物を含む原料モノマーの付加重合により得られるスチレン系樹脂である、前記< 1 8 > 記載のトナー用結着樹脂組成物。

< 2 0 > 前記< 1 > ~ < 1 6 > いずれか記載のポリエステル樹脂が非晶質ポリエステル樹脂であり、さらに、結晶性ポリエステル樹脂を含有する、前記< 1 > ~ < 1 6 > いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

30

< 2 1 > 結晶性ポリエステル樹脂が、炭素数2以上16以下の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分と炭素数4以上14以下の脂肪族ジカルボン酸系化合物を含有するカルボン酸成分との重縮合物である、前記< 2 0 > 記載のトナー用結着樹脂組成物。

< 2 2 > エステル化触媒の存在下、ポリエチレンテレフタレート、カルボン酸成分、及びアルコール成分を重縮合反応させる工程を含む、ポリエステル樹脂の製造方法であって、前記ポリエチレンテレフタレートが、実質的にI V値が0.40以上0.75以下のポリエチレンテレフタレートからなる、ポリエステル樹脂の製造方法。

< 2 3 > 前記< 1 > ~ < 2 1 > いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物を含有する、電子写真用トナー。

40

【実施例】

【0100】

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

【0101】

〔PETのI V値〕

フェノール/テトラクロロエタン（質量比）が60/40の混合溶媒に、4g/Lの濃度にて溶解し、ウペローデ型粘度計にて測定を行い、下記式に従って算出することで求めることが

50

できる。

$$IV = (-1 + (1 + 4k)) / (2kC)$$

〔式中、 $k=0.33$ 、 $C=0.004\text{g/mL}$ であり、 $= (t_1/t_0) - 1$ (t_0 : 溶媒のみの落下秒数、 t_1 : 試料溶液の落下秒数)である。〕

【0102】

〔樹脂の軟化点〕

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

10

【0103】

〔樹脂の吸熱の最高ピーク温度〕

示差走査熱量計「Q-100」(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン (株) 製) を用いて、試料0.01~0.02gをアルミパンに計量し、室温(25) から降温速度10 /minで0 まで冷却し、0 にて1分間維持する。その後、昇温速度10 /minで測定する。観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの温度を吸熱の最高ピーク温度とする。

【0104】

〔樹脂のガラス転移温度〕

示差走査熱量計「Q-100」(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン (株) 製) を用いて、試料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 /minで0 まで冷却する。次に試料を昇温速度10 /minで昇温し、吸熱ピークを測定する。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をガラス転移温度とする。

20

【0105】

〔樹脂の酸価〕

JIS K0070の方法に基づき測定する。ただし、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。

【0106】

〔樹脂の数平均分子量〕

30

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

(1) 試料溶液の調製

濃度が0.5g/100mLになるように、試料をテトラヒドロフランに、40 で溶解させる。次いで、この溶液を孔径0.20 μm のPTFEタイプメンブレンフィルター「DISMIC-25JP」(東洋濾紙(株)製)を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とする。

(2) 分子量測定

下記の測定装置と分析カラムを用い、溶離液としてテトラヒドロフランを、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100 μL を注入して測定を行う。試料の分子量は、あらかじめ作成した検量線に基づき算出する。このときの検量線には、数種類の単分散ポリスチレン(東ソー(株)製のA-500(5.0×10^2)、A-1000(1.01×10^3)、A-2500(2.63×10^3)、A-5000(5.97×10^3)、F-1(1.02×10^4)、F-2(1.81×10^4)、F-4(3.97×10^4)、F-10(9.64×10^4)、F-20(1.90×10^5)、F-40(4.27×10^5)、F-80(7.06×10^5)、F-128(1.09×10^6))を標準試料として作成したものをを用いる。括弧内は分子量を示す。

40

測定装置: HLC-8220GPC(東ソー(株)製)

分析カラム: TSKgeI GMH_{XL} + TSKgeI G3000H_{XL}(東ソー(株)製)

【0107】

〔離型剤の融点〕

示差走査熱量計「DSC Q-100」(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン (株) 製)

50

を用いて、試料0.01～0.02gをアルミパンに計量し、昇温速度10 /minで200 まで昇温し、その温度から降温速度5 /minで-10 まで冷却する。次に試料を昇温速度10 /minで180 まで昇温し測定する。そこで得られた融解吸熱カーブから観察される吸熱の最高ピーク温度を離型剤の融点とする。

【0108】

〔外添剤の平均粒子径〕

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

【0109】

〔トナーの体積中位粒径〕

10

測定機：コールターマルチサイザーII(ベックマンコールター(株)製)

アパチャー径：50 μm

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(株)製)

電解液：アイソトンII(ベックマンコールター(株)製)

分散液：電解液にエマルゲン109P(花王(株)製、ポリオキシエチレン라우リルエーテル、HLB(グリフィン)：13.6)を溶解して5質量%に調整したもの

分散条件：前記分散液5mLに測定試料10mgを添加し、超音波分散機(機械名：(株)エスエヌディー製US-1、出力：80W)にて1分間分散させ、その後、前記電解液25mLを添加し、さらに、超音波分散機にて1分間分散させて、試料分散液を調製する。

20

測定条件：前記電解液100mLに、3万個の粒子の粒径を20秒間で測定できる濃度となるように、前記試料分散液を加え、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】

樹脂製造例1〔樹脂H1～H5、H7、H8、H10及び樹脂L1～L4、L6〕

表1～3に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー、エステル化触媒、及び助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、235 まで昇温し、7時間反応を行い、反応率が80%以上に到達したのを確認し、210 まで冷却をし、無水トリメリット酸を添加し、1時間常圧で反応させた後、8kPaにて所望の軟化点まで反応を行い、ポリエステル樹脂を得た。なお、樹脂製造例において、反応率とは、生成反応水量/理論生成水量×100の値をいう。

30

【0111】

樹脂製造例2〔樹脂H6〕

表2に示すフマル酸及び無水トリメリット酸以外の原料モノマー、エステル化触媒、及び助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、235 まで昇温し、7時間反応を行い、反応率が80%以上に到達したのを確認し、180 まで冷却し、フマル酸及び無水トリメリット酸を添加し、3時間かけて210 に昇温した後、8kPaにて所望の軟化点まで反応を行い、ポリエステル樹脂を得た。

40

【0112】

樹脂製造例3〔樹脂H9及び樹脂L5〕

表2、3に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー、エステル化触媒、及び助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、185 まで昇温し、5時間反応を行った後、220 まで5 /hの速度で段階的に昇温した。その後、220 にて反応率が90%以上に到達したのを確認し、210 まで冷却した後、無水トリメリット酸を添加し、1時間常圧で反応させた後、8kPaにて所望の軟化点まで反応を行い、ポリエステル樹脂を得た。

【0113】

50

樹脂製造例 4〔樹脂 H 1 1 及び樹脂 L 7〕

表 4 に示す無水トリメリット酸以外のポリエステル樹脂の原料モノマーを、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、165℃まで昇温した。そこに、表 4 に示すスチレン系樹脂の原料モノマー、両反応性モノマー、及び重合開始剤を混合したものを滴下し、重合を行った。その後、エステル化触媒を添加し、235℃まで3時間かけて昇温を行い235℃到達後5時間保持した。その後210℃まで冷却後、無水トリメリット酸を投入し210℃で1時間保持し、8.0kPaにて減圧反応を行った後、表に示す軟化点に達するまで反応を行い、複合樹脂を得た

【 0 1 1 4 】

10

樹脂製造例 5〔樹脂 C 1〕

表 5 に示すアルコール成分、カルボン酸成分、及びエステル化触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、140℃まで昇温し、5時間反応を行った後、200℃まで10℃/hにて昇温を行い、200℃にて反応率が80%以上に到達したのを確認した後、8kPaにて所望の軟化点まで反応を行って、結晶性ポリエステル樹脂を得た。

【 0 1 1 5 】

【表 1】

表 1

		樹脂H1		樹脂H2		樹脂H3		樹脂H4		樹脂H5	
		モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g
原料 モノマー	アルコール成分										
	BPA-PO	40	1960	30	1470	50	2450	40	1960	40	1960
	BPA-EO	20	910	10	455	35	1592.5	20	910	20	910
	カルボン酸成分	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g
	テフタル酸	40	929.6	20	464.8	65	1510.6	50	1162	40	929.6
	テトラブ°ロハ°ニル無水コハク酸	10	375.2	10	375.2	5	187.6	--	--	10	375.2
エステル化触媒	無水トリメリット酸	10	268.8	10	268.8	10	268.8	10	268.8	10	268.8
	PET	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g
	PET1 (IV=0.6)	40	1075.2	60	1612.8	15	403.2	40	1075.2	--	--
	PET2 (IV=0.75)	--	--	--	--	--	--	--	--	40	1075.2
助触媒	2-エチルヘキサン酸錫(II)	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g
		0.5	27.6	0.5	23.2	0.5	32.1	0.5	26.9	0.5	22.2
没食子酸1水和物		質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g
		0.03	1.66	0.03	1.39	0.03	1.92	0.03	1.61	0.03	1.33
物性	軟化点 (°C)		138.6		133.6		144.8		146.7		140.3
	吸熱の最高ヒ°-ク温度 (°C)		64.8		61.2		68.0		69.7		66.3
	軟化点/吸熱の最高ヒ°-ク温度		2.14		2.18		2.13		2.10		2.12
	ガラス転移温度 (°C)		60.4		57.4		64.0		65.5		62.4
	酸価 (mgKOH/g)		20.4		16.9		25.4		27.8		22.6
	数平均分子量		3800		4100		3200		3400		3700

注1) 質量比は、アルコール成分、カルボン酸成分及びVPETの総量100質量部に対する質量比を示す。

注2) BPA-PO：ビスフェノールAのポリキエチレン(2.2)付加物 BPA-EO：ビスフェノールAのポリキエチレン(2.0)付加物

PET1：RAMAPET L1 (Indorama Ventures社製) PET2：RAMAPET N2G (Indorama Ventures社製)

【表 2】

表 2

	樹脂H6		樹脂H7		樹脂H8		樹脂H9		樹脂H10	
	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g
アルコール成分										
BPA-P0	40	1960	70	3430	40	1960	40	1960	40	1960
BPA-E0	20	910	30	1365	20	910	20	910	20	910
エチレングリコール	--	--	--	--	--	--	40	347.2	--	--
カルボン酸成分	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g
テレフタル酸	40	929.6	75	1743	40	929.6	75	1743	40	929.6
テトラフェノール無水コハク酸	--	--	10	375.2	10	375.2	10	375.2	10	375.2
フマル酸	10	165.2	--	--	--	--	--	--	--	--
無水トリメリット酸	10	268.8	10	268.8	10	268.8	10	268.8	10	268.8
PET	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g
PET1 (IV=0.6)	40	1075.2	--	--	--	--	--	--	--	--
PET3 (IV=0.84)	--	--	--	--	40	1075.2	--	--	--	--
PET4 (IV=0.78)	--	--	--	--	--	--	--	--	40	1075.2
エステル化触媒	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g
2-エチルヘキサノ酸錫(II)	0.5	26.5	0.5	35.9	0.5	22.2	0.5	28.0	0.5	22.2
助触媒	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g
没食子酸1水和物	0.03	1.59	0.03	2.15	0.03	1.33	0.03	1.68	0.03	1.33
物性	軟化点 (°C)	143.9	148.9	143.7	136.9	140.1				
	吸熱の最高ピーク温度 (°C)	67.4	70.6	65.7	64.9	64.2				
	軟化点/吸熱の最高ピーク温度	2.14	2.11	2.19	2.11	2.18				
	ガラス転移温度 (°C)	63.9	67.8	62.1	61.6	61.2				
	酸価 (mgKOH/g)	24.9	16.9	21.5	25.7	18.4				
	数平均分子量	3600	3300	2700	4000	3900				

注1) 質量比は、アルコール成分、カルボン酸成分及びPETの総量100質量部に対する質量比を示す。

注2) BPA-P0：ビスフェノールAのポリカーボネート(2.2)付加物 BPA-E0：ビスフェノールAのポリカーボネート(2.0)付加物

PET1：RAMAPET L1 (Indorama Ventures社製)

PET3：RAMAPET S1 (Indorama Ventures社製)

PET4：特開2009-276791で用いたPETと同様のPET

【表 3】

表 3

	樹脂L1		樹脂L2		樹脂L3		樹脂L4		樹脂L5		樹脂L6	
	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g
アルコール成分												
BPA-PO	40	1960	40	1960	80	3360	40	1960	40	1960	40	1960
BPA-EO	20	910	20	910	20	780	20	910	20	910	20	910
エチレングリコール	--	--	--	--	--	--	--	--	40	347.2	--	--
カルボン酸成分	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g
テレフタル酸	40	929.6	40	929.6	80	1593.6	40	929.6	80	1859.2	40	929.6
無水トリメリット酸	3	80.64	3	80.64	3	69.12	3	80.64	3	80.64	3	80.64
PET	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g
PET1 (IV=0.6)	40	1075.2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
PET2 (IV=0.75)	--	--	40	1075.2	--	--	--	--	--	--	--	--
PET3 (IV=0.84)	--	--	--	--	--	--	40	1075.2	--	--	--	--
PET4 (IV=0.78)	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	40	1075.2
エステル化触媒	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g
2-エチルヘキサノ酸錫(II)	0.5	24.8	0.5	24.8	0.5	29.0	0.5	24.8	0.5	25.8	0.5	19.4
助触媒	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g
没食子酸1水和物	0.03	1.49	0.03	1.49	0.03	1.74	0.03	1.49	0.03	1.55	0.03	1.16
物性	軟化点 (°C)	100.6	105.8	109.6	103.9	104.5	102.3					
	吸熱の最高ピーク温度 (°C)	57.6	58.8	63.4	55.3	55.1	57.3					
	軟化点/吸熱の最高ピーク温度	1.75	1.80	1.73	1.88	1.90	1.79					
	ガラス転移温度 (°C)	53.4	55.7	60.1	52.6	51.6	54.9					
	酸価 (mgKOH/g)	22.4	19.6	25.9	18.2	26.8	20.4					
	数平均分子量	2900	3100	2400	3100	2800	3100					

注1) 質量比は、アルコール成分、カルボン酸成分及びPETの総量100質量部に対する質量比を示す。

注2) BPA-PO：ビスフェノールAのポリオキシプロピレン(2.2)付加物
 BPA-EO：ビスフェノールAのポリオキシエチレン(2.0)付加物
 PET1：RAMAPET L1 (Indorama Ventures社製)
 PET2：RAMAPET N2G (Indorama Ventures社製)
 PET3：RAMAPET S1 (Indorama Ventures社製)
 PET4：特開2009-276791で用いたPETと同様のPET

【表 4】

表 4

		樹脂H11		樹脂L7	
ポリエステル樹脂の原料モノマー		g	モル比	G	モル比
アルコール成分	BPA-PO ¹⁾	2437	30	2515	30
	BPA-EO ²⁾	754	10	778	10
カルボン酸成分	テレフタル酸	771	20	795	20
	トメチル無水コハク酸	119	2	123	2
	無水トリメリット酸	446	10	230	5
PET	PET1 (IV=0.6) ³⁾	2674	60	2759	60
スチレン系樹脂の原料モノマー		g	質量比	G	質量比
スチレン		868	50	872	50
両反応性モノマー		g	質量比	G	質量比
アクリル酸ブチル		868	50	872	50
重合開始剤 ⁴⁾		g	質量比	G	質量比
ジブチルパーオキサイド		139	8	140	8
エステル化触媒 ⁵⁾		g	質量比	G	質量比
2-エチルヘキサン酸錫(II)		36	0.5	36	0.5
ポリエステル樹脂/スチレン系樹脂 ⁶⁾ (質量比)		80/20		80/20	
物性	軟化点(℃)	147.8		102.2	
	吸熱の最高ピーク温度(℃)	63.7		60.4	
	軟化点/吸熱の最高ピーク温度	2.32		1.69	
	ガラス転移温度(℃)	60.1		57.3	
	酸価(mgKOH/g)	17.4		23.7	
	数平均分子量	3400		2300	

1) BPA-PO: ビスフェノールAのポリオキシプロピレン(2.2)付加物

2) BPA-EO: ビスフェノールAのポリオキシエチレン(2.0)付加物

3) PET1: RAMAPET L1 (Indorama Ventures社製)

4) 重合開始剤の質量比は、スチレン系樹脂の原料モノマーと両反応性モノマーの合計量100質量部に対する質量比

5) エステル化触媒の質量比は、アルコール成分、カルボン酸成分及びPETの総量100質量部に対する質量比を示す。

6) ポリエステル樹脂の質量は、用いられたポリエステル樹脂の原料モノマーの質量から、重縮合反応により脱水される反応水の量(計算値)を除いた量である。また、スチレン系樹脂の量は、スチレン系樹脂の原料モノマーと両反応性モノマーと重合開始剤の合計量である。

【表 5】

表 5

	樹脂C1	
アルコール成分	モル比	g
1,6-ヘキサンジオール	100	1180
カルボン酸成分	モル比	g
セバシン酸	103	2080.6
エステル化触媒	質量比	g
2-エチルヘキサン酸錫(II)	0.5	16.3
COOH基/OH基 (当量モル比)	1.03	
軟化点 (°C)	71.2	
吸熱の最高ピーク温度[融点](°C)	70.4	
軟化点/吸熱の最高ピーク温度	1.01	
酸価 (mgKOH/g)	15.7	

注) エステル化触媒の質量比は、アルコール成分及びカルボン酸成分の総量100質量部に対する質量比を示す。

【0120】

実施例 1 ~ 12 及び比較例 1 ~ 4 (実施例 5 は参考例である)

表 6 に示す結着樹脂を合計100質量部、負帯電性荷電制御剤「ボントロン E-81」(オリエント化学工業(株)製)1質量部、着色剤「Pigment blue 15:3」(大日精化工業(株)製)5質量部、及び離型剤「HNP-9」(日本精蝋(株)製、パラフィンワックス、融点:80)2質量部をヘンシェルミキサーで十分混合した後、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し機を用い、ロール回転速度200r/min、ロール内の加熱温度100で溶融混練した。混合物の供給速度は20kg/h、平均滞留時間は約18秒であった。得られた溶融混練物を冷却、粗粉碎した後、ジェットミルにて粉碎し、分級して、体積中位粒径(D_{50})が8 μ mのトナー粒子を得た。

【0121】

得られたトナー粒子100質量部に、外添剤として疎水性シリカ「AEROSIL NAX 50」(日本アエロジル(株)製、疎水化処理剤:HMDS、平均粒子径:約30nm)1.0質量部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合することにより、トナーを得た。

【0122】

試験例 1〔低温定着性〕

非磁性一成分現像装置「OKI MICROLINE 5400」((株)沖データ製)にトナーを実装し、トナー付着量を 0.45 ± 0.03 mg/cm²に調整して、4.1cm×13.0cmのベタ画像を「J紙」(富士ゼロックス(株)製)に印字した。定着機を通過する前にベタ画像を取り出して未定着画像を得た。得られた未定着画像を「Microline3010」((株)沖データ製)の定着機を改造した外部定着機にて、定着ロールの温度を100に設定し、240mm/secの定着速度で定着させた。その後、定着ロール温度を105に設定し、同様の操作を行った。これを200

まで5ずつ上昇させながら、各温度で未定着画像の定着処理を行い、定着画像を得た。各温度で定着させた画像にメンディングテープ(スリーエムジャパン(株)製)を付着させた後、500gの円筒上の重石を載せることにより、十分にテープを定着画像に付着させた。その後、ゆっくりとメンディングテープを定着画像より剥がし、テープ剥離後の画像の光学反射密度を反射濃度計「RD-915」(マクベス社製)を用いて測定した。あらかじめテープを貼る前の画像についても光学反射密度を測定しておき、その値との比([テープ剥離後の反射密度/テープ貼付前の反射密度]×100)が最初に90%を超える定着ロー

ルの温度を最低定着温度とし、低温定着性を評価した。結果を表6に示す。最低定着温度が低いほど、低温定着性に優れていることを示す。

【0123】

試験例2〔帯電の立ち上がり性〕

温度25℃、相対湿度50%でトナー0.6gとシリコンフェライトキャリア（関東電化工業（株）製、平均粒子径90 μ m）19.4gとを50mL容のポリエチレン製の容器に入れ、ボールミルを用いて250r/minで混合し、帯電量をQ/Mメーター（EPPING社製）を用いて測定した。

所定の混合時間後、Q/Mメーター付属のセルに規定量の現像剤を投入し、目開き32 μ mのふるい（ステンレス製、綾織、線径：0.0035mm）を通してトナーのみを90秒間吸引した。そのとき発生するキャリア上の電圧変化をモニターし、〔90秒後の総電気量（ μ C）/吸引されたトナー量（g）〕の値を帯電量（ μ C/g）とした。混合時間60秒後における帯電量と混合時間600秒後における帯電量の比率（混合時間60秒後における帯電量/混合時間600秒後の帯電量）を計算し、帯電の立ち上がり性を評価した。結果を表6に示す。比率が1に近いほど、帯電の立ち上がり性に優れていることを示す。

【0124】

試験例3〔着色剤の分散性〕

上質紙（富士ゼロックス（株）製、J紙A4サイズ）に市販のプリンター（（株）沖データ製、商品名：ML5400）を用いて、トナーの紙上の付着量が0.42～0.48mg/cm²となるベタ画像を出力し、印刷物を得た。

印刷物の定着画像部分の反射画像濃度を、測色計（商品名：SpectroEye、GretagMacbeth社製、光射条件；標準光源D₅₀、観察視野2°、濃度基準DINNB、絶対白基準）を用いて測定し、着色剤の分散性を評価した。結果を表6に示す。反射画像濃度の値が大きいほど、画像濃度が高く、着色剤の分散性が優れていることを示す。

【0125】

【表6】

表6

	結着樹脂						低温 定着性	帯電の立ち 上がり性	着色剤の 分散性
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部			
実施例1	樹脂H1	60	樹脂L1	40	---	---	130	0.98	1.41
実施例2	樹脂H2	60	樹脂L1	40	--	--	130	0.94	1.32
実施例3	樹脂H3	60	樹脂L1	40	--	--	150	0.88	1.21
実施例4	樹脂H4	60	樹脂L1	40	--	--	140	0.87	1.36
実施例5	樹脂H5	60	樹脂L2	40	--	--	140	0.93	1.23
実施例6	樹脂H6	60	樹脂L1	40	--	--	130	0.94	1.26
実施例7	樹脂H1	60	樹脂L3	40	--	--	150	0.82	1.24
実施例8	樹脂H7	60	樹脂L1	40	--	--	150	0.80	1.18
実施例9	樹脂H1	80	樹脂L1	20	--	--	160	0.97	1.37
実施例10	樹脂H1	30	樹脂L1	70	--	--	120	0.95	1.39
実施例11	樹脂H11	60	樹脂L7	40	--	--	140	0.85	1.38
実施例12	樹脂H1	60	樹脂L1	30	樹脂C1	10	120	0.81	1.20
比較例1	樹脂H7	60	樹脂L3	40	--	--	170	0.42	0.65
比較例2	樹脂H8	60	樹脂L4	40	--	--	150	0.63	0.85
比較例3	樹脂H9	60	樹脂L5	40	---	---	150	0.57	0.78
比較例4	樹脂H10	60	樹脂L6	40	--	--	150	0.71	0.96

【0126】

以上の結果より、実施例1～12のトナーは、低温定着性、帯電の立ち上がり性、及び着色剤の分散性のいずれもが良好であることが分かる。

これに対し、PETを使用していないポリエステル樹脂を含有する比較例1のトナーは、低温定着性、帯電の立ち上がり性、及び着色剤の分散性のいずれもが不十分である。

IV値が0.75を超えるPETを用いたポリエステル樹脂を含有する比較例2、4のトナーは、帯電の立ち上がり性及び着色剤の分散性が不十分である。

PETの代わりに、エチレングリコールを用いたポリエステル樹脂を含有する比較例3のトナーは、帯電の立ち上がり性及び着色剤の分散性が不十分である。

【産業上の利用可能性】

【0127】

本発明のトナー用結着樹脂組成物は、静電荷像現像法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像等に用いられる電子写真用トナーに好適に用いられるものである。

10

【要約】

【課題】低温定着性、帯電の立ち上がり性、及び着色剤の分散性に優れたトナー用結着樹脂組成物、該結着樹脂組成物に含まれるポリエステル樹脂の製造方法、及び該結着樹脂組成物を含有する電子写真用トナーに関すること。

【解決手段】ポリエチレンテレフタレート、カルボン酸成分、及びアルコール成分の重縮合物であるポリエステル樹脂を含有し、前記ポリエチレンテレフタレートが、実質的にIV値が0.40以上0.75以下のポリエチレンテレフタレートからなる、トナー用結着樹脂組成物、該結着樹脂組成物に含まれるポリエステル樹脂の製造方法、及び該結着樹脂組成物を含有した電子写真用トナー。

20

【選択図】なし

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2015-063604(JP,A)
特開2004-163808(JP,A)
特開2008-129411(JP,A)
特開2015-066234(JP,A)
特開2005-343953(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 G	9 / 0 0	-	9 / 1 1 3
C 0 8 G	6 3 / 0 0	-	6 4 / 4 2