

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6547976号
(P6547976)

(45) 発行日 令和1年7月24日(2019.7.24)

(24) 登録日 令和1年7月5日(2019.7.5)

(51) Int.Cl.	F 1
G 03 G 9/087	(2006.01) G 03 G 9/087 3 3 1
C 08 G 63/02	(2006.01) G 03 G 9/087
C 08 G 81/02	(2006.01) C 08 G 63/02
C 08 L 67/00	(2006.01) C 08 G 81/02 C 08 L 67/00

請求項の数 13 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2017-124651 (P2017-124651)
(22) 出願日	平成29年6月26日(2017.6.26)
(65) 公開番号	特開2019-8185 (P2019-8185A)
(43) 公開日	平成31年1月17日(2019.1.17)
審査請求日	平成31年4月15日(2019.4.15)

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 0号
(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(74) 代理人	100089185 弁理士 片岡 誠
(74) 代理人	100118131 弁理士 佐々木 渉
(74) 代理人	100149250 弁理士 山下 耕一郎
(72) 発明者	若林 裕樹 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株 式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー用接着樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

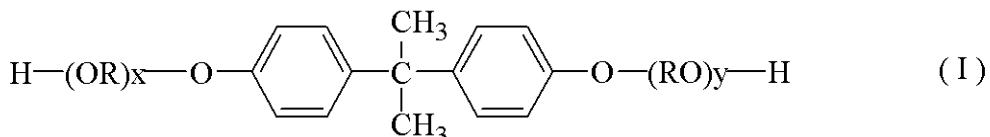
【請求項 1】

ポリエステル樹脂由来の構成部位、及び、カルボン酸基又は無水カルボン酸基を有する変性ポリプロピレン系重合体A由来の構成部位を有し、前記ポリエステル樹脂由来の構成部位と前記変性ポリプロピレン系重合体A由来の構成部位とが、共有結合を介して連結している、非晶性ポリエステル系樹脂を含有するトナー用接着樹脂組成物であって、

前記重合体Aは、不飽和結合を有するカルボン酸化合物又はその無水物により末端変性されたポリプロピレン系重合体であり、

前記ポリエステル樹脂が、式(I)：

【化1】



(式中、OR及びROはオキシアルキレン基であり、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x及びyはアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示し、それぞれ正の数であり、xとyの和の値は、1以上16以下である)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物を含むアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物であり、

アルコール成分中の式(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の含有量が90モル%以上であり、

前記ポリエステル系樹脂中、前記重合体A由来の構成単位の量が、ポリエステル樹脂由来の構成部位を形成するアルコール成分とカルボン酸成分の合計量100質量部に対して、8質量部以上30質量部以下である、トナー用接着樹脂組成物。

【請求項2】

前記ポリエステル樹脂由来の構成部位と前記変性ポリプロピレン系重合体A由来の構成部位とが、エステル結合を介して連結している、請求項1に記載の接着樹脂組成物。

【請求項3】

前記非晶性ポリエステル系樹脂が、10

(a)カルボン酸基又は無水カルボン酸基を有する変性ポリプロピレン系重合体Aの存在下、アルコール成分とカルボン酸成分とを含む原料モノマーを重縮合して得られる、又は

(b)ポリエステル樹脂に、カルボン酸基又は無水カルボン酸基を有する変性ポリプロピレン系重合体Aを反応させて得られる、請求項1又は2に記載の接着樹脂組成物。

【請求項4】

前記重合体Aが無水マレイン酸により変性されている、請求項1～3のいずれかに記載の接着樹脂組成物。

【請求項5】

前記重合体Aの酸価が20mgKOH/g以上100mgKOH/g以下である、請求項1～4のいずれかに記載の接着樹脂組成物。20

【請求項6】

前記重合体Aの数平均分子量が500以上8,000以下である、請求項1～5のいずれかに記載の接着樹脂組成物。

【請求項7】

接着樹脂中の前記非晶性ポリエステル系樹脂の含有量が20質量%以上80質量%以下である、請求項1～6のいずれかに記載の接着樹脂組成物。

【請求項8】

接着樹脂組成物が、軟化点が15以上異なる2種以上のポリエステル系樹脂を含有し、少なくとも一方が前記非晶性ポリエステル系樹脂である、請求項1～7のいずれかに記載の接着樹脂組成物。30

【請求項9】

軟化点が低い方のポリエステル系樹脂が、前記非晶性ポリエステル系樹脂である、請求項8に記載の接着樹脂組成物。

【請求項10】

高軟化点のポリエステル系樹脂と、低軟化点のポリエステル樹脂との質量比が、20/80以上80/20以下である、請求項8又は9に記載の接着樹脂組成物。

【請求項11】

高軟化点のポリエステル系樹脂が、カルボン酸成分として、3価以上のポリカルボン酸を含有する、請求項8～10のいずれかに記載の接着樹脂組成物。

【請求項12】

請求項1～11のいずれかに記載の接着樹脂組成物を含む、静電荷像現像用トナー。

【請求項13】

ポリプロピレンフィルム印刷用である、請求項12に記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トナー用接着樹脂組成物、及び当該接着樹脂組成物を含む静電荷像現像用トナー等に関する。

【背景技術】

【0002】

50

電子写真の分野においては、電子写真システムの発展に伴い、高画質化及び高速化印刷に対応した静電荷像現像用トナーの開発が要求されている。

例えば、特許文献1には、(a)芳香族ジカルボン酸又はその低級アルキルエステル、(b)特定の芳香族ジオール及び(c)Mw50,000以下のエステル結合形成基含有ポリプロピレン重合体からなり、(a)がポリエステル中の全酸成分に対して60モル%以上、(c)が全縮合ポリエステルに対して50wt%以下からなる重合体であって、Tgが40~70、軟化温度が85~120であるトナー用ポリエステル樹脂が記載されている。これにより、耐ブロッキング性、溶融流動性、低温定着性及び耐オフセット性が良好なトナー用ポリエステル樹脂を提供すると記載されている。

【0003】

10

特許文献2には、下記条件(i)~(iii)を満足する化合物(X)を構成単位として含むポリエステル樹脂を含有する、トナー用バインダー樹脂組成物が記載されている。

(i)酸又はアルコールと反応しうる官能基(f)の数が1.0(mmol/g)以上。

(ii)分岐を有する炭素数30以上の長鎖アルキル基(r)を含む。

(iii)融解時の吸熱量が100(J/g)以下。

これにより、良好な定着性能、非オフセット性、画像安定性、耐久性を有するトナー及びトナー用バインダー樹脂組成物を提供すると記載されている。

【0004】

特許文献3には、ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系ワックス(W-1)とを含有し、式(1)：吸熱量比 $H_{CW/W} = H_{CW} / H_W$ (1) (H_{CW} ：前記結着樹脂組成物として測定した場合における、ポリプロピレン系ワックス(W-1)1g当たりの溶融吸熱ピークの吸熱量、 H_W ：ポリプロピレン系ワックス(W-1)を単独で測定した場合における、ポリプロピレン系ワックス(W-1)1g当たりの溶融吸熱ピークの吸熱量)で表される吸熱量比 $H_{CW/W}$ が、0.10以上0.80以下である、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物記載されている。当該結着樹脂組成物により、PPフィルムへの定着性に優れるトナーを得ることができる静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物等を提供できると記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0005】

【特許文献1】特開平7-114208号公報

【特許文献2】特開2009-14820号公報

【特許文献3】国際公開WO2016/186129号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

一方、印刷メディアの多様化により、紙以外の印刷メディアへの電子写真印刷が求められはじめている。主要なメディアの一つにポリプロピレンフィルム(以下「PPフィルム」ともいう)があり、ペットボトルラベルや種々のパッケージなどに用いられる。一方で紙とポリプロピレンでは、その材料の極性や表面の状態など印刷メディアとしての特性が大きく異なる。そのため、例えば、特許文献1及び2に記載されている従来開発されたトナーでは、PPフィルムには定着しないという課題を有していた。

40

また、特許文献3に開示されるトナーでは非常に微細なサイズで分散したポリプロピレンワックスが結着樹脂中に含まれる為、安定性や製造性の観点で更なる改善が望まれていた。

一般的にトナーにおいては、複数の樹脂と混合したトナーを使用する。その場合、ポリプロピレンワックスを含有する結着樹脂を、他の結着樹脂と混合して使用すると、ポリプロピレンフィルムへの定着性が低下するため、更に顕著に優れたポリプロピレンフィルムへの定着性を有する結着樹脂が求められていた。

本発明は、ポリプロピレンフィルムへの定着性に顕著に優れるトナーが得られる結着樹

50

脂組成物、及び当該結着樹脂組成物を含む静電荷像現像用トナー等に関する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、ポリエステル樹脂由来の構成部位、及び、カルボン酸基又は無水カルボン酸基を有する変性ポリプロピレン系重合体A由来の構成部位を有するポリエステル系樹脂を含有する結着樹脂組成物であって、重合体Aが特定配合量の範囲を有し、且つ、不飽和結合を有するカルボン酸化合物又はその無水物により末端変性されたポリプロピレン系重合体であることで、トナーのポリプロピレンフィルムへの定着性が顕著に高められることを見出した。併せて、当該結着樹脂組成物を用いることで、トナーの保存性、印刷耐久性、耐オフセット性の性能を高められることも見出した。

10

【0008】

本発明は、下記の〔1〕～〔2〕に関する。

〔1〕ポリエステル樹脂由来の構成部位、及び、カルボン酸基又は無水カルボン酸基を有する変性ポリプロピレン系重合体A由来の構成部位を有し、前記ポリエステル樹脂由来の構成部位と前記変性ポリプロピレン系重合体A由来の構成部位とが、共有結合により連結している、非晶性ポリエステル系樹脂を含有するトナー用結着樹脂組成物であって、

前記重合体Aは、不飽和結合を有するカルボン酸化合物又はその無水物により末端変性されたポリプロピレン系重合体であり、

前記ポリエステル系樹脂中、前記重合体A由来の構成単位の量が、ポリエステル樹脂由来の構成部位を形成するアルコール成分とカルボン酸成分の合計量100質量部に対して、8質量部以上30質量部以下である、トナー用結着樹脂組成物。

20

〔2〕〔1〕に記載の結着樹脂組成物を含む、静電荷像現像用トナー。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、ポリプロピレンフィルムへの定着性に優れるトナーが得られる結着樹脂組成物、及び当該結着樹脂組成物を含む静電荷像現像用トナー等を提供することができる。

更に、本発明によれば、ポリプロピレンフィルムへの定着性に加えて、保存性、印刷耐久性、耐オフセット性に優れたトナーが得られる結着樹脂組成物、及び当該結着樹脂組成物を含む静電荷像現像用トナー等を提供することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0010】

【結着樹脂組成物】

本発明の一実施形態は、ポリエステル樹脂由来の構成部位、及び、カルボン酸基又は無水カルボン酸基を有する変性ポリプロピレン系重合体A（以下、単に「重合体A」ともいう）由来の構成部位を有し、前記ポリエステル樹脂由来の構成部位と前記変性ポリプロピレン系重合体A由来の構成部位とが、共有結合により連結している、非晶性ポリエステル系樹脂（以下、「ポリエステル系樹脂A」ともいう）を含有するトナー用結着樹脂組成物であって、

前記重合体Aは、不飽和結合を有するカルボン酸化合物又はその無水物により末端変性されたポリプロピレン系重合体であり、

40

前記ポリエステル系樹脂中、前記重合体A由来の構成単位の量が、ポリエステル樹脂由来の構成部位を形成するアルコール成分とカルボン酸成分の合計量100質量部に対して、8質量部以上30質量部以下である、トナー用結着樹脂組成物（以下、単に「結着樹脂組成物」ともいう）である。

【0011】

一実施形態に係る結着樹脂組成物により、PPフィルムへの定着性に優れる静電荷像現像トナー（以下、単に「トナー」ともいう）が得られる理由は定かではないが、次のように考えられる。

一実施形態に係る結着樹脂組成物は、ポリエステル樹脂由来の構成部位、及び、カルボ

50

ン酸基又は無水カルボン酸基を有する変性ポリプロピレン系重合体A由来の構成部位を有するポリエステル系樹脂Aを含有する。ポリエステル樹脂由来の構成部位と重合体A由来の構成部位とが、共有結合により連結し、分子レベルで複合化した構造を有する。そうすると、PPフィルムへ電子写真法により印刷を行う際の定着加熱により、ポリエステル系樹脂Aの重合体A由来の構成部位がPPフィルム方向へ配向し、PPフィルムとポリエステル系樹脂間に分子間相互作用が発現することにより、PPフィルムへの定着性が達成できると考えられる。

【0012】

また、保存性、印刷耐久性、耐オフセット性が改善する理由としては、以下のように考えられる。

ポリエステル系樹脂Aを用いることで、ポリエステル樹脂由来の構成部位と重合体A由来の構成部位とが、共有結合により連結し、分子レベルで複合化していることにより、重合体Aと結着樹脂が均一化し熱的な安定性を得られることにより、保存性が向上したと考えられる。

また、重合体A由来の構成部位が、柔軟性を有する分子構造である為トナー粒子の衝撃安定性が向上し、印刷耐久性が向上したと考えられる。

更に、重合体A由来の構成部位は疎水的な特性を持つため、トナー中に含まれる重合体の分散性が向上しトナーの定着ローラーへの融着挙動が改善されることで、耐ホットオフセット性が改善すると考えられる。

【0013】

本明細書における各種用語の定義等を以下に示す。

樹脂が結晶性であるか非晶性であるかについては、結晶性指数により判定される。結晶性指数は、後述する実施例に記載の測定方法における、樹脂の軟化点とポリエステル構成部位に由来する吸熱の最高ピーク温度との比（軟化点（ ）／吸熱の最高ピーク温度（ ））で定義される。結晶性樹脂とは、結晶性指数が0.65以上1.4未満、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、好ましくは1.2以下の樹脂である。非晶性樹脂とは、結晶性指数が1.4以上、又は0.65未満の樹脂である。結晶性指数は、原料モノマーの種類及びその比率、並びに反応温度、反応時間、冷却速度等の製造条件により適宜調整することができる。ポリエステル樹脂構成部位に由来のピークは、常法より帰属できるが、通常は、変性ポリプロピレン系重合体A由来の構成部位に由来する吸熱ピークより低温側に現れる。いずれのピークに帰属するべきかが不明な場合には、ポリエステル樹脂単独、及び、変性ポリプロピレン系重合体A単独で、示差走査熱量計を用いて上記条件で測定し、各吸熱ピークにより近い温度の吸熱ピークをそれぞれの構成部位由来の吸熱ピークに帰属する。

「カルボン酸化合物」とは、そのカルボン酸のみならず、反応中に分解して酸を生成する無水物、及びカルボン酸のアルキルエステル（例えば、アルキル基の炭素数1以上3以下）も含む概念である。

カルボン酸化合物がカルボン酸のアルキルエステルである場合、カルボン酸化合物の炭素数には、エステルのアルコール残基であるアルキル基の炭素数を算入しない。

「結着樹脂」とは、ポリエステル系樹脂Aを包含するトナー中に含まれる樹脂成分を意味する。

【0014】

<ポリエステル系樹脂A>

ポリエステル系樹脂Aは、例えば、ポリエステル樹脂由来の構成部位、及び、重合体A由来の構成部位を有し、前記ポリエステル樹脂由来の構成部位と前記変性ポリプロピレン系重合体A由来の構成部位とが、共有結合により連結している、ポリエステル系樹脂、実質的にその特性を損なわない程度に変性されたポリエステル系樹脂を含む。変性されたポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂由来の構成部位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系樹脂、ポリエステル樹脂由来の構成部位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系樹脂が挙げられる。

ポリエステル樹脂由来の構成部位と変性ポリプロピレン系重合体A由来の構成部位とは、共有結合により連結している。

共有結合としては、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、及びこれらの結合と連結基をする結合が挙げられる。

連結基としては、炭素数1以上6以下の2価以上の炭化水素基が挙げられる。連結基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、フェニル基等が挙げられる。

中でも、エステル結合により連結していることが好ましく、エステル結合により直接連結していることがより好ましい。

【0015】

〔ポリエステル樹脂〕

10

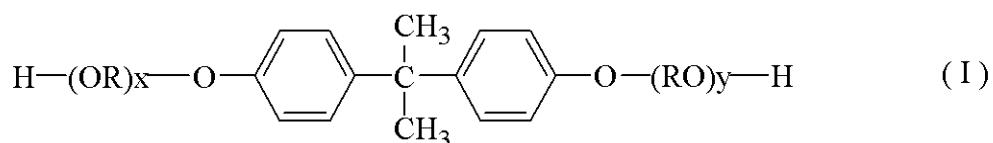
以下、ポリエステル樹脂由来の構成部位について説明する。

「ポリエステル樹脂由来の構成部位」とは、ポリエステル樹脂の一部が、他の分子団と結合する樹脂の構成部位を意味する。

ポリエステル樹脂は、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物である。

アルコール成分としては、低温定着性を向上させる観点から、式(I)：

【化1】



20

(式中、R O及びORはオキシアルキレン基であり、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x及びyはアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示し、それぞれ正の数であり、xとyの和の値は、1以上、好ましくは1.5以上であり、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のアルキレンオキサイ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のアルキレンオキサイド付加物としては、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種以上を用いてもよい。

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80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、更に好ましくは100モル%である。

【0016】

他のアルコール成分としては、例えば、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が挙げられる。

他のアルコール成分の含有量は、好ましくは30モル%以下、より好ましくは20モル%以下、更に好ましくは10モル%以下である。

【0017】

カルボン酸成分としては、例えば、芳香族ジカルボン酸化合物、脂肪族ジカルボン酸化合物、3価以上のカルボン酸化合物が挙げられる。

これらの中でも、カルボン酸成分は、印刷耐久性をより向上させる観点から、好ましくは、芳香族ジカルボン酸化合物を含む。

芳香族ジカルボン酸化合物としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が挙げられる。これらの中では、低温定着性の観点から、テレフタル酸及びイソフタル酸から選ばれる少なくとも1種がより好ましく、テレフタル酸が更に好ましい。

40

50

芳香族ジカルボン酸化合物の含有量は、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、更に好ましくは60モル%以上、更に好ましくは80モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、そして、好ましくは100モル%以下である。

【0018】

脂肪族ジカルボン酸化合物としては、例えば、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以上20以下のアルキル基又は炭素数2以上20以下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が挙げられる。

炭素数1以上20以下のアルキル基又は炭素数2以上20以下のアルケニル基で置換されたコハク酸は、好ましくは炭素数6以上14以下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以上12以下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（テトラブロペニルコハク酸）等が挙げられる。

これらの中でも、フマル酸が好ましい。

脂肪族ジカルボン酸化合物の含有量は、カルボン酸成分中、低温定着性の観点から、好ましくは50モル%以上、より好ましくは60モル%以上、更に好ましくは65モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、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、更に好ましくは85モル%以下、更に好ましくは80モル%以下である。

【0019】

3価以上のカルボン酸化合物としては、例えば、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、ピロメリット酸が挙げられ、これらの中では、トリメリット酸又はその酸無水物（以下、「トリメリット酸化合物」ともいう。）が好ましい。

3価以上のカルボン酸化合物の含有量は、カルボン酸成分中、低温定着性の観点から、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、更に好ましくは20モル%以上であり、そして、好ましくは50モル%以下、より好ましくは45モル%以下、更に好ましくは40モル%以下である。

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、適宜含有されていてもよい。

【0020】

カルボン酸成分のカルボキシ基とアルコール成分の水酸基との比〔COOH基/OH基〕は、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.8以上であり、そして、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.2以下である。

ポリエステル樹脂の原料（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（上記比〔COOH基/OH基〕が1.0超えである）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（上記比〔COOH基/OH基〕が1.0未満である）であることが好ましい。

【0021】

〔重合体A〕

ポリエステル系樹脂Aは、PPフィルムへの優れた定着性を得る観点、及びトナーの保存性、印刷耐久性、耐オフセット性の観点から、カルボン酸基又は無水カルボン酸基を有する変性ポリプロピレン系重合体A由来の構成部位を有する。重合体Aは、PPフィルムへの顕著に優れた定着性の観点、及びトナーの保存性、印刷耐久性、耐オフセット性の観点から、不飽和結合を有するカルボン酸化合物又はその無水物により末端変性されたポリプロピレン系重合体（以下「末端変性ポリプロピレン系重合体」ともいう）である。

【0022】

変性前のポリプロピレン系重合体としては、例えば、ポリプロピレン、プロピレンとその他のオレフィンとの共重合体が挙げられる。

10

20

30

40

50

ポリプロピレンは、例えば、一般のプロピレンの重合によって得る方法、一般成形用の容器等に使用されるポリプロピレンを熱分解して得る方法、一般成形用の容器等に使用されるポリプロピレンの製造時に副生成される低分子量のポリプロピレンを分離精製する方法により得られるポリプロピレンが挙げられる。

プロピレンとその他のオレフィンとの共重合体は、例えば、プロピレンと、プロピレンと共に重合可能な不飽和結合を有するその他のオレフィンとを重合させることにより得られる共重合体が挙げられる。共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。

その他のオレフィンは、例えば、エチレン、炭素数4以上10以下のオレフィンが挙げられる。その他のオレフィンとしては、例えば、エチレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、2-エチルヘキセンが挙げられる。

【0023】

末端変性されたポリプロピレン系重合体は、好ましくは片末端のみが不飽和結合を有するカルボン酸化合物又はその無水物により変性された、ポリプロピレン系重合体（以下、「片末端変性ポリプロピレン系重合体」ともいう）である。

不飽和結合を有するカルボン酸化合物又はその無水物としては、例えば、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸が挙げられる。これらの中でも無水マレイン酸が好ましい。

不飽和結合を有するカルボン酸化合物又はその無水物により末端変性されたポリプロピレン系重合体としては、例えば、末端に不飽和結合を有するポリプロピレン系重合体に、不飽和結合を有するカルボン酸化合物又はその無水物をEne反応させることで得られる。片末端変性ポリプロピレン系重合体は、例えば、片末端に不飽和結合を有するポリプロピレン系重合体に、不飽和結合を有するカルボン酸化合物又はその無水物をEne反応させることで得られる。片末端に不飽和結合を有するポリプロピレン系重合体は、公知の方法により得られるが、例えば、バナジウム系触媒、チタン系触媒、ジルコニウム系触媒等を用いて製造することができる。

【0024】

重合体Aとしては、例えば、末端無水マレイン酸変性ポリプロピレン、末端無水マレイン酸変性プロピレンとその他オレフィンとの共重合体が挙げられる。

これらの中でも、PPフィルムへの定着性をより向上させる観点、及びトナーの保存性、印刷耐久性、耐オフセット性をより向上させる観点から、末端無水マレイン酸変性ポリプロピレンが好ましく、片末端無水マレイン酸変性ポリプロピレンがより好ましい。ポリプロピレン系重合体に無水マレイン酸部位が導入されることにより、2つのポリエステル系樹脂由来の構成部位がエステル結合を介して連結することができる。特に片末端無水マレイン酸変性ポリプロピレン系重合体を用いることで、ポリプロピレン系重合体の末端の無水マレイン酸部位により、2つのポリエステル系樹脂由来の構成部位が連結した構造を有するポリエステル系樹脂が得られると考えられる。そのため、片末端無水マレイン酸変性ポリプロピレン系重合体を用いることで、ポリプロピレンフィルムへの定着性をより向上させ、トナーの保存性、印刷耐久性及び耐ホットオフセット性の性能をより向上させられると考えられる。

【0025】

末端変性ポリプロピレン系重合体の市販品としては、例えば、片末端無水マレイン酸変性ポリプロピレン「X-10065」（Mn=1,000）、片末端無水マレイン酸変性ポリプロピレン「X-10088」（Mn=2,500）、片末端無水マレイン酸変性ポリプロピレン「X-10082」（Mn=8,000）、片末端無水マレイン酸変性プロピレン/ヘキセン共重合体「X-10087」（Mn=800）、片末端無水マレイン酸変性プロピレン/ヘキセン共重合体「X-10053」（Mn=2,000）、片末端無水マレイン酸変性プロピレン/ヘキセン共重合体「X-10052」（Mn=4,000）（以上、BAKER HUGHES社製）が挙げられる。

【0026】

重合体Aの融点は、PPフィルムへの定着性をより向上させる観点から、好ましくは10以上、より好ましくは20以上、更に好ましくは40以上、更に好ましくは60以上、更

10

20

30

40

50

に好ましくは70 以上、更に好ましくは80 以上であり、そして、好ましくは170 以下、より好ましくは150 以下、更に好ましくは140 以下、更に好ましくは120 以下、更に好ましくは100 以下である。

【 0 0 2 7 】

重合体 A の酸価は、PPフィルムへの定着性をより向上させる観点から、好ましくは200mgKOH/g以下、より好ましくは150mgKOH/g以下、更に好ましくは100mgKOH/g以下、更に好ましくは80mgKOH/g以下であり、そして、好ましくは0.1mgKOH/g以上、より好ましくは1mgKOH/g以上、更に好ましくは5mgKOH/g以上、更に好ましくは10mgKOH/g以上である。

【 0 0 2 8 】

重合体 A の水酸基価は、PPフィルムへの定着性をより向上させる観点から、好ましくは70mgKOH/g以下、より好ましくは30mgKOH/g以下、更に好ましくは10mgKOH/g以下であり、そして、0mgKOH/g以上であり、好ましくは0mgKOH/gである。

融点、酸価、及び水酸基価の測定方法は、実施例に記載の方法による。

【 0 0 2 9 】

重合体 A の数平均分子量は、PPフィルムへの定着性をより向上させる観点から、好ましくは300以上、より好ましくは500以上、更に好ましくは700以上、更に好ましくは1,000以上であり、そして、好ましくは50,000以下、より好ましくは30,000以下、更に好ましくは15,000以下、更に好ましくは10,000以下、更に好ましくは8,000以下である。

数平均分子量は、標準試料としてポリスチレンを用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定する。

【 0 0 3 0 】

ポリエステル系樹脂 A 中、重合体 A 由来の構成部位の量は、ポリエステル樹脂由来の構成部位を形成するアルコール成分及びカルボン酸成分100質量部に対して、PPフィルムへの優れた定着性の観点、並びに、トナーの優れた保存性、印刷耐久性、及び耐オフセット性の観点から、8質量部以上であり、そして、PPフィルムへの定着性の観点から、30質量部以下であり、好ましく25質量部以下、より好ましく23質量部以下である。

【 0 0 3 1 】

[結着樹脂組成物の製造方法]

結着樹脂組成物は、ポリエステル系樹脂 A を含有する。

ポリエステル系樹脂 A は、例えば、

(a) カルボン酸基又は無水カルボン酸基を有する変性ポリプロピレン系重合体 A の存在下、アルコール成分とカルボン酸成分とを含む原料モノマーを重縮合して得られる、又は
(b) ポリエステル樹脂に、カルボン酸基又は無水カルボン酸基を有する変性ポリプロピレン系重合体 A を反応させて得られる。

上記反応は、例えば、脱水縮合、エステル交換反応が挙げられる。

反応条件は、重合体 A のカルボン酸基又は無水カルボン酸基と、アルコール成分、カルボン酸成分等が脱水縮合又はエステル交換する条件が好ましい。

ポリエステル系樹脂 A を得る方法としては、より詳細には、例えば、

(i) 反応初期から重合体 A を存在させ、アルコール成分とカルボン酸成分とを含む原料モノマーを重縮合する、

(ii) 反応の途中から重合体 A を存在させ、アルコール成分とカルボン酸成分とを含む原料モノマーを重縮合する、

(iii) アルコール成分とカルボン酸成分とを含む原料モノマーを重縮合した後に、重合体 A を存在させる、

(iv) ポリエステル樹脂を加熱溶解させ、温度180 以上250 以下の条件で重合体 A を存在させる、

方法が挙げられる。

これらの中でも、(ii) の方法が好ましい。

【 0 0 3 2 】

アルコール成分及びカルボン酸成分の重縮合は、例えば、不活性ガス雰囲気中にて、必

10

20

30

40

50

要に応じて、エステル化触媒、重合禁止剤等の存在下、180 以上250 以下程度の温度で行うことができる。

重合体Aは、アルコール成分、カルボン酸成分と比較して、高い分子量を有するため、一般的に反応が起きにくい。したがって、重合体Aの反応活性を高め複合化を十分に進行させる観点から、エステル化触媒は、好ましくは、錫化合物及びチタン化合物から選ばれる少なくとも1種である。

エステル化触媒としては、PPフィルムへの定着性をより向上させる観点、及びトナーの保存性、印刷耐久性、耐オフセット性をより向上させる観点から、Sn-C結合を有していない錫(II)化合物、チタン化合物が好ましい。これらは、1種又は2種以上を用いてよい。

Sn-C結合を有していない錫(II)化合物としては、例えば、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)化合物が挙げられる。

これらの中でも、Sn-O結合を有する錫(II)化合物が好ましい。

Sn-O結合を有する錫(II)としては、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)又はジオクチル酸錫(II)が挙げられる。これらの中でもジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)が好ましい。

チタン化合物としては、例えば、Ti-O結合を有するチタン化合物が挙げられる。

Ti-O結合を有するチタン化合物としては、例えば、炭素数1以上28以下のアルコキシ基、炭素数1以上28以下のアルケニルオキシ基又は炭素数1以上28以下のアシルオキシ基を有するチタン化合物が挙げられる。Ti-O結合を有するチタン化合物としては、例えば、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラオクトキシチタンが挙げられる。

Ti-O結合を有するチタン化合物は、トリエタノールアミン、乳酸、又は乳酸アンモニウムと反応させて使用してもよい。

エステル化触媒の使用量は、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。

【0033】

エステル化触媒とともにエステル化助触媒を用いることが好ましい。エステル化助触媒としては、例えば、ピロガロール化合物が挙げられる。ピロガロール化合物は、互いに隣接する3個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環を有する化合物である。ピロガロール化合物としては、例えば、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レート等のカテキン誘導体が挙げられる。これらの中でも、反応性の観点から、没食子酸が好ましい。

エステル化助触媒の使用量は、アルコール成分、及びカルボン酸成分の総量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。

重合体Aを反応させる温度は、好ましくは180 以上、より好ましくは190 以上、更に好ましくは200 以上であり、そして、好ましくは250 以下、より好ましくは240 以下、更に好ましくは230 以下である。無水マレイン酸末端変性ポリプロピレン系重合体を用いた場合、当該温度で反応させることで、2つのポリエステル系樹脂由来の構成部位がエステル結合を介して連結することができる。そのため、ポリプロピレンフィルムへの定着性をより向上させ、トナーの低温定着性、及び保存性の性能をより向上させられる。

【0034】

ポリエステル系樹脂Aの軟化点は、保存性をより向上させる観点から、好ましくは80以上、より好ましくは85 以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは170 以下、より好ましくは150 以下である。

【0035】

ポリエステル系樹脂Aのガラス転移温度は、保存性をより向上させる観点から、好ましくは40 以上、より好ましくは50 以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観

点から、好ましくは80 以下、より好ましくは70 以下、更に好ましくは60 以下である。

【 0 0 3 6 】

ポリエステル系樹脂A の酸価は、耐久性を向上させる観点から、好ましくは10mgKOH/g 以上、より好ましくは15mgKOH/g 以上、更に好ましくは20mgKOH/g 以上であり、そして、好ましくは40mgKOH/g 以下、より好ましくは30mgKOH/g 以下である。

【 0 0 3 7 】

ポリエステル系樹脂A の数平均分子量は、耐ホットオフセット性をより向上させる観点から、好ましくは1,500以上、より好ましくは2,000以上、更に好ましくは2,500以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは6,000以下、より好ましくは4,000以下である。

ポリエステル系樹脂A の上記物性は、ポリエステル系樹脂A が2種以上のポリエステル系樹脂を含む場合は、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。

【 0 0 3 8 】

一実施形態に係る結着樹脂組成物によれば、ポリプロピレンフィルムへの定着性に優れるトナーが得られる。そのため、ポリプロピレンフィルム印刷用トナーのための結着樹脂組成物として使用される。

【 0 0 3 9 】

【 トナー 】

トナーは、上述の結着樹脂組成物を含む。当該結着樹脂組成物によれば、ポリプロピレンフィルムへの定着性に優れるトナーが得られるため、ポリプロピレンフィルム印刷用トナーが提供される。つまり、ポリプロピレンフィルム印刷用の静電荷電現像用トナーとして使用される。

【 0 0 4 0 】

トナーは、低温定着性と耐ホットオフセット性をより向上させる観点から、軟化点が15 以上異なる2種以上のポリエステル系樹脂を含むことが好ましく、少なくとも一方が上述のポリエステル系樹脂A であることがより好ましく、軟化点の低い方のポリエステル系樹脂がポリエステル系樹脂A であることが更に好ましい。

いずれか一方がポリエステル系樹脂A である場合は、PPフィルム定着性をより向上させる観点から、軟化点が低いポリエステル系樹脂がポリエステル系樹脂A であることが好ましい。

【 0 0 4 1 】

軟化点の高い方のポリエステル系樹脂H (以下、単に「樹脂H」ともいう) の軟化点は、耐ホットオフセット性をより向上させる観点から、好ましくは110 以上、より好ましくは130 以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは170 以下、より好ましくは150 以下である。

【 0 0 4 2 】

軟化点の低い方のポリエステル系樹脂L (以下、単に「樹脂L」ともいう) の軟化点は、耐ホットオフセット性をより向上させる観点から、好ましくは80 以上、より好ましくは90 以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは120 以下、より好ましくは110 以下である。

【 0 0 4 3 】

樹脂Hと樹脂Lの軟化点の差は、低温定着性及び耐ホットオフセット性をより向上させる観点から、好ましくは15 以上、より好ましくは20 以上であり、そして、低温定着性及び耐ホットオフセット性をより向上させる観点から、好ましくは60 以下、より好ましくは50 以下である。

【 0 0 4 4 】

ポリエステル系樹脂の軟化点は、架橋度等により調整することができる。かかる観点から、樹脂Hは、カルボン酸成分として、3価以上のカルボン酸化合物を含有する。カルボン酸成分中の3価以上のカルボン酸化合物の含有量は、好ましくは10モル%以上、より好

10

20

30

40

50

ましくは15モル%以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、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、樹脂Hは、低温定着性をより向上させる観点から、カルボン酸成分として、好ましくは脂肪族ジカルボン酸化合物を含有する。脂肪族ジカルボン酸化合物の含有量は、カルボン酸成分中、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは30モル%以上、より好ましくは40モル%以上、更に好ましくは50モル%以上であり、そして、耐久性をより向上させる観点から、好ましくは90モル%以下、より好ましくは80モル%以下である。

【0045】

一方、樹脂Lは、耐ホットオフセット性をより向上させる観点から、3価以上のカルボン酸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化合物の含有量は、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは10モル%以下、より好ましくは8モル%以下、更に好ましくは5モル%以下、更に好ましくは3モル%以下であり、そして、0モル%である。

【0046】

樹脂Hと樹脂Lの質量比（樹脂H/樹脂L）は、耐ホットオフセット性をより向上させる観点から、好ましくは20/80以上、より好ましくは30/70以上、更に好ましくは40/60以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは90/10以下、より好ましくは80/20以下、更に好ましくは70/30以下である。

【0047】

ポリエステル系樹脂Aの含有量は、PPフィルムへの定着性、保存性、印刷耐久性、及び耐オフセット性をより向上させる観点から、結着樹脂中、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは40質量%以上であり、そして、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは60質量%以下である。

【0048】

トナーには、例えば、着色剤、外添離型剤、荷電制御剤、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、纖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。

【0049】

<着色剤>

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、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。

【0050】

着色剤の含有量は、トナーの画像濃度及び低温定着性をより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20質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。

【0051】

<外添離型剤>

外添離型剤としては、例えば、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、フィッシャ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。

【0052】

10

20

30

40

50

外添離型剤の融点は、トナーの耐ホットオフセット性をより向上させる観点から、好ましくは60 以上、より好ましくは70 以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは160 以下、より好ましくは140 以下、更に好ましくは120 以下、更に好ましくは110 以下である。

【 0 0 5 3 】

外添離型剤の含有量は、トナーの低温定着性及び耐オフセット性をより向上させる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、更に好ましくは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、更に好ましくは7質量部以下である。

10

【 0 0 5 4 】

< 荷電制御剤 >

荷電制御剤としては、正帯電性荷電制御剤、負帯電性荷電制御剤のいずれであってもよい。

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SO」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-04」、「ボントロンN-07」、「ボントロンN-09」、「ボントロンN-11」（以上、オリエント化学工業株式会社製）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株式会社製）、セチルトリメチルアンモニウムプロミド、「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式会社製）等；イミダゾール誘導体、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」（以上、四国化成工業株式会社製）等；スチレン-アクリル系樹脂、例えば「FCA-701PT」（藤倉化成株式会社製）等が挙げられる。

20

【 0 0 5 5 】

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式会社製）、「アイゼンスピロンブラックTRH」、「T-77」（以上、保土谷化学工業株式会社製）等；ベンジル酸化合物の金属化合物、例えば、「LR-147」、「LR-297」（以上、日本カーリット株式会社製）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式会社製）、「TN-105」（保土谷化学工業株式会社製）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。

30

【 0 0 5 6 】

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、更に好ましくは3質量部以下、更に好ましくは2質量部以下である。

40

【 0 0 5 7 】

[トナーの製造方法]

トナーは、溶融混練法、乳化転相法、重合法、凝集融着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碎トナーが好ましい。溶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軸又は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、粉碎、分級して製造することができる。

【 0 0 5 8 】

トナー粒子の体積中位粒径(D_{50})は、好ましくは3 μm 以上、より好ましくは4 μm 以上で

50

あり、そして、好ましくは15 μm 以下、より好ましくは10 μm 以下である。

なお、本明細書において、体積中位粒径(D_{50})とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して50%になる粒径を意味する。

【0059】

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、例えば、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る。これらは単独又は2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

シリカは、例えば、疎水化処理された疎水性シリカが挙げられる。

10

シリカ微粒子の表面を疎水化するための疎水化処理剤としては、例えば、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が挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いてもよい。

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がより好ましい。

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、更に好ましくは150nm以下、更に好ましくは90nm以下である。

【0060】

20

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、更に好ましくは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。

【0061】

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。

【0062】

[PPフィルムへの印刷]

トナーを用いたPPフィルムへの印刷は通常の電子写真システムを用いて行われる。

30

PPフィルムとしては、例えば、未処理二軸延伸PPフィルム、コロナ処理PPフィルム、化学処理PPフィルム、プラズマ処理PPフィルム、PPとその他樹脂や添加剤とのコンポジット樹脂の延伸フィルムが挙げられる。コストの観点から未処理二軸延伸PPフィルム、コロナ処理PPフィルムが好ましい。

結着樹脂の定着温度としては、重合体AとPPフィルムとの間で相互作用を効果的に発生させる観点から、重合体Aの融点以上に定着温度を設定することが望ましい。

【0063】

電子写真法における、定着温度は、PPフィルムの耐熱性の観点から、好ましくは180以下、より好ましくは160以下、更に好ましくは140以下であり、そして、定着性の問題から、好ましくは70以上、より好ましくは80以上、更に好ましくは90以上である。

40

【実施例】

【0064】

各性状等については次の方法により測定した。

【0065】

[測定方法]

[重合体Aの融点(Mp)]

示差走査熱量計「DSC210」(セイコーインスツル株式会社製)を用いて200まで昇温し、その温度から降温速度10 /minで0まで冷却したサンプルを昇温速度10 /minで昇温する。融解熱の最大ピーク温度を融点とする。

50

【0066】

〔結着樹脂、ポリエステル系樹脂A、及び重合体Aの酸価〕

JIS K 0070:1992の方法に基づき測定する。但し、測定溶媒のみJIS K 0070:1992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。

【0067】

〔結着樹脂、ポリエステル系樹脂A、及び重合体Aの軟化点及びガラス転移温度〕

(1) 軟化点

フローテスター「CFT-500D」（株式会社島津製作所製）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。

(2) ポリエステル樹脂由来の構成部位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 ジャパン株式会社製）を用いて、室温（20 ）から降温速度10 /分で0 まで冷却した試料をそのまま1分間保持し、その後、昇温速度10 /分で180 まで昇温しながら測定する。観測されるポリエステル樹脂由来の構成部位に由来する吸熱ピークのうち、最も高い温度側に現れるピークの温度を吸熱の最高ピーク温度とする。

ポリエステル樹脂由来の構成部位のピークは、常法より帰属できるが、通常は、変性ポリプロピレン系重合体A由来の構成部位に由来する吸熱ピークより低温側に現れる。いずれのピークに帰属するべきかが不明な場合には、ポリエステル樹脂単独、及び、変性ポリプロピレン系重合体A単独で、示差走査熱量計を用いて上記条件で測定し、各吸熱ピークにより近い温度の吸熱ピークをそれぞれの構成部位由来の吸熱ピークに帰属する。

(3) 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 ジャパン株式会社製）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 /分で0 まで冷却する。次に昇温速度10 /分で150 まで昇温しながら測定する。

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。

【0068】

(トナー粒子の体積中位粒径(D_{50}))

トナー粒子の体積中位粒径(D_{50})は以下の方法で測定する。

測定機：コールターマルチサイザーア（ベックマンコールター社製）

アパチャーレ径：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「109P」（花王株式会社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、HLB：13.6）5質量%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。

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。

【0069】

(結着樹脂粒子、着色剤粒子、荷電制御剤粒子の体積中位粒径(D_{50}))

結着樹脂粒子、着色剤粒子、荷電制御剤粒子の体積中位粒径(D_{50})は以下の方法で測定する。

(1) 測定装置：レーザー回折型粒径測定機「LA-920」（株式会社堀場製作所製）

(2) 測定条件：測定用セルに蒸留水を加え、吸光度が適正範囲になる濃度で体積中位粒

10

20

30

40

50

径 (D₅₀) を測定する。

【 0 0 7 0 】

[樹脂の製造]

製造例 A 1 樹脂 A - 1 の製造

重合体 A 以外のポリエステル樹脂の原料モノマー及びエステル化触媒、助触媒を温度計、ステンレス製攪拌棒、脱水管を備えた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235 で重縮合させ原料モノマーが均一に溶融したことを確認した後、60torrまで減圧し1時間脱水縮合させた。その後常圧160 まで冷却し重合体 A を添加した後、更に1時間220 を保持して付加重合反応を行った後、220 60torrの条件で縮合反応を行い、軟化点が表1に示す軟化点に達するまで反応させて、樹脂 A - 1 を得た。 10

【 0 0 7 1 】

製造例 A 2 ~ A 9、比較製造例 A 1、参考製造例 樹脂 A - 2 ~ A - 9 , A - 5 1 , P

表1に示す原料を用いて、製造例 A 1 と同様に製造した。また製造例 A 4 , A 8 においては1,2-プロパンジオールの蒸発飛散を避けるため、反応温度を180 から段階的に昇温させ、最終的に235 で重縮合を行った。

【 0 0 7 2 】

【表 1 - 1】

樹脂	製造例比較製造例/参考製造例					製造例A5
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	
ポリエチル 樹脂の 原料モノマー 成分	仕込量 (g)	モル比率 *1	仕込量 (g)	モル比率 *1	仕込量 (g)	モル比率 *1
	BPA+PO *3	6414	100	3929	60	6031
	BPA+EO *4	-	-	2432	40	622
	1,2-ブチジオール	-	-	-	-	148
	テレフタル酸	2585	85	2640	85	2739
	フマル酸	-	-	-	1244	56
	トリメリット酸	-	-	-	1103	30
	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2
	Ma-PP(Mn1000)	937	10	937	10	923
	Ma-PP(Mn2500)	-	-	-	-	934
重合体A	Ma-PP/Hex(Mn4000)	-	-	-	-	-
	Ma-PP(Mn268) ASAN	-	-	-	-	937
	PP/PE-g-Ma	-	-	-	-	-
	重合体Aの酸価 (mgKOH/g)	100	100	100	100	100
重合体Aの数平均分子量 (Mn)	1000	1000	1000	1000	1000	2500
	変性部位	末端	末端	末端	末端	末端
重合体Aの融点 (℃)	90	90	90	90	90	130
	カラーベンチル 転移温度 (℃)	59	56	64	58	61
物性	チタノ化合物 *5	-	-	-	-	-
	シ(2-ブチルヘキサン酸) 銀(I)	45	0.5	45	0.5	45
	没食子酸	4.5	0.05	4.5	0.05	4.5
結晶性指數	転化点 (℃)	103	100	152	102	106
	結晶性指數	0.57	0.56	0.42	0.57	0.58

*1 アルコール成分の総量を100モルとしたときのモル数を示す。

*2 アルコール成分とカルボン酸成分の合計量100質量部に対するワックスの配合量。

*3 BPA+PO: 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブロブレンのポリオキシプロピレン(2,2)付加物。

*4 BPA+EO: 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブロブレンのポリオキシエチレン(2,0)付加物。

*5 チタノ化合物: テトライソプロピキサンチタンとトリエタノールアミンの反応生成物。

Ma-PP(Mn1000): 片末端無水マレイン酸変性ポリプロピレン[X-10065] (BAKER HUGHES社製, 数平均分子量Mn1000, 融点90°C)

Ma-PP(Mn2500): 片末端無水マレイン酸変性ポリプロピレン[X-10089] (BAKER HUGHES社製, 数平均分子量Mn2500, 融点130°C)

Ma-PP/Hex(Mn4000): 片末端無水マレイン酸変性ポリプロピレン/キサン共重合体 [X-10052] (BAKER HUGHES社製, 数平均分子量Mn4000, 融点80°C)

Ma-PP(Mn268) ASAN: ドテセニル無水マレイン酸変性ポリプロピレン (東洋紡株式会社製, 融点93°C)

PP/PE-g-Ma: ランダムグラフト無水マレイン酸変性エチレン/クロロブレン共重合体トヨタックPMAT (東洋紡株式会社製, 融点93°C)

表1(13)

【0073】

【表1-2】

樹脂名	製造例比較製造例/参考製造例		製造例A6		製造例A7		製造例A8		製造例A9	
			仕込量 (g)	モル比率 *1	仕込量 (g)	モル比率 *1	仕込量 (g)	モル比率 *1	仕込量 (g)	モル比率 *1
ポリエチテル 樹脂の 原料モノマー 成分	BPA-PO *3	6414	100	5702	100	4448	50	3929	60	
	BPA-EO *4	-	-	-	-	-	-	2432	40	
	1,2-オロビジオール	-	-	-	-	966	50	-	-	
	テレフタル酸	2585	85	2299	85	3586	85	2640	85	
	フマル酸	-	-	-	-	-	-	-	-	
	トリメリット酸	-	-	-	-	-	-	-	-	
重合体A 成分	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2
	Ma-PP(Mn1000)	-	-	1875	20	913	10	937	10	
	Ma-PP(Mn2500)	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Ma-PP/Hex(Mn4000)	973	10	-	-	-	-	-	-	
	Ma-PP(Mn268) ASAN	-	-	-	-	-	-	-	-	
	PP/PE-g-Ma	-	-	-	-	-	-	-	-	
重合体Aの酸価 (mgKOH/g)	25		100		100		100		100	
	重合体Aの数平均分子量(Mn)	4000		1000		1000		1000		
	変性部位	末端		末端		末端		末端		
	重合体Aの融点(℃)	80		90		90		90		
	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2
エスチル化触媒	チタン化合物 *5	-	-	-	-	-	-	-	45	0.5
	ジ(2-チルヘキサノ酸)錫(II)	45	0.5	45	0.5	45	0.5	-	-	
	助触媒	没食子酸	4.5	0.05	4.5	0.05	4.5	0.05	4.5	0.05
物性	ガラス転移温度(℃)	63		55		56		56		
	軟化点(℃)	104		100		99		100		
	結晶性指数	0.61		0.55		0.57		0.56		

*1 アルコール成分の総量を100モルとしたときのモル数を示す。

*2 アルコール成分とカルボ・酸成分の合計量100質量部に対するワックスの配合量

*3 BPA-PO:2,2-ビス(4-ビドロキシンフェニル)カルバジンのポリオキシカルビレン(2,2)付加物

*4 BPA-EO:2,2-ビス(4-ビドロキシンフェニル)カルバジンのポリオキシエチレン(2,0)付加物

*5 チタン化合物:トラインプロポキシチタンとトリエチノールアミンの反応生成物

Ma-PP(Mn1000):片末端無水マレイン酸変性ポリビレン[X-10065] (BAKER HUGHES社製, 数平均分子量 Mn1000, 融点 90°C)

Ma-PP(Mn2500):片末端無水マレイン酸変性ポリビレン[X-10088] (BAKER HUGHES社製, 数平均分子量 Mn2500, 融点 130°C)

Ma-PP/Hex(Mn4000):片末端無水マレイン酸変性ポリビレン[X-10052] (BAKER HUGHES社製, 数平均分子量 Mn4000, 融点 80°C)

Ma-PP(Mn268) ASAN:ドセニカルボキシカルボン酸和光純業工業株式会社製, 数平均分子量 Mn268

PP/PE-g-Ma: ラジカルラムグラフト無水マレイン酸変性エチレン/ポリビレン共重合体「トヨタックPMA-T」(東洋紡株式会社製, 融点 93°C)

表1(23)

【0074】

【表1-3】

樹脂	製造例/比較製造例/参考製造例		比較製造例A1		参考製造例	
		A-51		P		
ポリエスチル 樹脂の 原料モノマー 成分	BPA-PO *3	仕込量 (g)	モル比率 *1	仕込量 (g)	モル比率 *1	
	BPA-EO *4	-	-	2232	30	
	1,2-オクノベンジオール	-	-	4837	70	
	テレフタル酸	2873	85	2400	68	
	フマル酸	-	-	-	-	
	トリメリット酸	-	-	530	13	
		仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	
	Ma-PP(Mn1000)	-	-	-	-	
	Ma-PP(Mn2500)	-	-	-	-	
	Ma-PP/Hex(Mn4000)	-	-	-	-	
重合体A	Ma-PP(Mn268) ASAN	-	-	-	-	
	PP/PE-g-Ma	-	-	-	-	
	重合体Aの酸価 (mgKOH/g)	-	-	-	-	
	重合体Aの数平均分子量 (Mn)	-	-	-	-	
変性部位	重合体Aの融点(℃)	-	-	-	-	
		仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	
	エスチル化触媒					
物性	チタン化合物 *5	-	-	-	-	
	ジ(2-エチルヘキサノ酸)銅(II)	45	0.5	45	0.5	
助触媒	没食子酸	4.5	0.05	4.5	0.05	
	ガラス転移温度(℃)	62	65			
結晶性指數	軟化点(℃)	107	145			
	結晶性指數	0.58	0.45			

*1アルコール成分の総量を100モル比としたときのモル比を示す。

*2アルコール成分とカルボ酸成分の合計量100質量部に対するワックスの配合量

*3 BPA-PO:2,2-ビス(4-ヒドロキシンフェニル)カルボン酸のポリオキシエチレン(2.2)付加物

*4 BPA-EO:2,2-ビス(4-ヒドロキシンフェニル)カルボン酸のポリオキシエチレン(2.0)付加物

*5チタン化合物:トライアルミニウム(II)オクタエチルアルミニウムの反応生成物

Ma-PP(Mn1000):片末端無水マレイン酸変性ポリビレン[X-10065] (BAKER HUGHES社製, 数平均分子量 Mn1000, 融点 90°C)

Ma-PP(Mn2500):片末端無水マレイン酸変性ポリビレン[X-10088] (BAKER HUGHES社製, 数平均分子量 Mn2500, 融点 130°C)

Ma-PP/Hex(Mn4000):片末端無水マレイン酸変性ポリビレン[X-10052] (BAKER HUGHES社製, 数平均分子量 Mn4000, 融点 80°C)

Ma-PP(Mn268) ASAN:ドセニル無水マレイン酸変性エチレン/クロロビレン共重合体「トヨタックPMA-T」(東洋紡株式会社製, 融点 93°C)

PP/PE-g-Ma: ラジカル無水マレイン酸変性エチレン/クロロビレン共重合体「トヨタックPMA-T」(東洋紡株式会社製, 融点 93°C)

【0075】

【トナーの製造】

表2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式会社製)1質量部、着色剤「Pigment blue 15:3」(大日精化工業株式会社製)5質量部、及び離型剤「HNP-9」(日本精蠅株式会社製、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、スクリュー径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 μm のトナー粒子を得た。

【0076】

得られたトナー粒子100質量部に対し、外添剤「エロジル R-972」(疎水性シリカ、日本エロジル株式会社製、個数平均粒子径:16nm)1.5質量部及び「SI-Y」(疎水性シリカ、日本エロジル株式会社製、個数平均粒子径:40nm)1.0質量部を添加し、ヘンシェルミキサーで3600r/min、5分間混合することにより、外添剤処理を行い、トナーを得た。

【0077】

[評価方法]

[PPフィルムへの定着性]

非磁性一成分現像装置「OKI MICROLINE 5400」(株式会社沖データ製)にトナーを実装し、トナー付着量を $0.45 \pm 0.03 \text{mg/cm}^2$ に調整して、 $4.1 \text{cm} \times 13.0 \text{cm}$ のベタ画像を未処理二軸延伸ポリプロピレンフィルム「トレファン 工業用タイプ2500」(東レ株式会社製、厚さ $60 \mu\text{m}$)に印字し、定着温度 130°C で定着させた。

未処理二軸延伸ポリプロピレンフィルムに定着させた得られたベタ画像を針でなぞり、ベタ表面のトナー層剥がれを評価した。この際に針にかかる重量を 20g , 50g , 100g と変化させた。

10

(評価基準)

A : 100g 荷重においてトナー層の剥離が見られない

B : 50g 荷重においてトナー層の剥離が見られないが、 100g 荷重においてトナー層の剥離が見られる

C : 20g 荷重においてトナー層の剥離が見られないが、 50g 荷重においてトナー層の剥離が見られる

D : 20g 荷重においてもトナー層が剥離する

【0078】

[保存性]

トナー 5g を円柱型容器に入れ、温度 50°C 、相対湿度 50% で 72 時間放置後、 200 メッシュ(目開き： $75 \mu\text{m}$)の篩にかけ、通過したトナーの質量を秤量し、以下の評価基準に従つて保存性を評価した。通過したトナーの質量が多いほど保存性に優れる。

20

(評価基準)

A : 篩を通過したトナーが 90% 以上

B : 篩を通過したトナーが 80% 以上、 90% 未満

C : 篩を通過したトナーが 20% 以上、 80% 未満

D : 篩を通過したトナーが 20% 未満

【0079】

[印刷耐久性]

非磁性一成分現像装置「MicroLine 5400」(株式会社沖データ製)にトナーを実装し、温度 35°C 、相対湿度 50% の環境下にて、 0.3% の印字率で普通コピー用紙に印刷試験を行った。1時間毎にベタ画像を印字し、ブレードフィルミングに起因する白スジの発生がないかを観察して評価し、耐久性を評価した。試験は、白スジの発生が確認された時点で中止し、最高 10 時間まで行った。白スジの発生が遅いほど、耐久性に優れる。

30

(評価基準)

A : 試験開始 10 時間後まで白スジが発生しない

B : 試験開始 8 時間後まで白スジが発生せず、試験開始 10 時間前までに白スジが発生する

C : 試験開始 6 時間後まで白スジが発生せず、試験開始 8 時間前までに白スジが発生する

40

D : 試験開始 6 時間前までに白スジが発生する

【0080】

[耐ホットオフセット性]

トナーを複写機「AR-505」(シャープ株式会社製)に実装し普通コピー用紙に印刷することで、トナー付着量が 0.7mg/cm^2 の未定着画像($2\text{cm} \times 12\text{cm}$)を得た。複写機「AR-505」(シャープ株式会社製)の定着機をオフラインで定着可能なように改良した定着機(定着速度 200mm/sec)を用い、定着温度を 90°C から 240°C へと 5°C ずつ順次上昇させた。各定着温度で画像出しを行った後、続けて白紙の転写紙を同様の条件下で定着ローラーに送り、該白紙にトナーの汚れが最初に生じる定着ローラーの温度をホットオフセット発生温度とする。ホットオフセット発生温度が高いほど、耐ホットオフセット性に優れており、以下

50

の評価基準に従って、耐ホットオフセット性を評価した。

(評価基準)

- A : ホットオフセット発生温度が160 以上
- B : ホットオフセット発生温度が140 以上160 未満
- C : ホットオフセット発生温度が120 以上140 未満
- D : ホットオフセット発生温度が120 未満

【0081】

【表2】

	樹脂1				樹脂2				評価			
	種類	質量%*1	種類	質量%*1	PPフィルムへの定着性	保存性	耐久性	印刷	耐ホットオフセット性	評価	耐ホットオフセット性	
実施例1	A-1	50	P	50	A	A	A	A	B	B	B	
実施例2	A-2	50	P	50	A	A	A	A	A	A	A	
実施例3	A-3	50	P	50	A	A	A	A	A	A	A	
実施例4	A-4	50	P	50	A	B	A	A	A	A	A	
実施例5	A-5	50	P	50	B	A	A	A	A	A	A	
実施例6	A-6	50	P	50	A	A	A	A	A	A	A	
実施例7	A-7	50	P	50	A	A	A	A	A	A	A	
実施例8	A-8	50	P	50	A	B	B	B	A	A	A	
実施例9	A-9	50	P	50	A	A	A	A	A	A	A	
比較例1	A-51	50	P	50	D	A	D	D	D	D	D	

*1 結着樹脂に対する量(質量%)

【0082】

以上、実施例のトナーは、比較例のトナーに比べて、PPフィルムへの優れた定着性を示すことがわかる。

更に、実施例のトナーは、当該結着樹脂組成物を含有することで、優れた低温定着性を示しながら、優れた保存性を示すことがわかる。

10

20

30

40

50

あわせて実施例のトナーは、当該結着樹脂組成物を含有することで、印刷耐久性、耐ホットオフセット性に優れることがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 泰輝
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 野田 定文

(56)参考文献 特開2006-98804 (JP, A)
特開2005-316378 (JP, A)
特開平7-114208 (JP, A)
特開平7-114209 (JP, A)
特開2014-232168 (JP, A)
特開2016-45421 (JP, A)
特開2008-158276 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G	9 / 00	-	9 / 16
C 08 G	6 3 / 02		
C 08 G	8 1 / 02		
C 08 L	6 7 / 00		