

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5359691号  
(P5359691)

(45) 発行日 平成25年12月4日(2013.12.4)

(24) 登録日 平成25年9月13日(2013.9.13)

(51) Int.Cl.

G03G 9/087 (2006.01)

F 1

G03G 9/08 333  
G03G 9/08 331

請求項の数 8 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2009-198064 (P2009-198064)  
 (22) 出願日 平成21年8月28日 (2009.8.28)  
 (65) 公開番号 特開2011-48252 (P2011-48252A)  
 (43) 公開日 平成23年3月10日 (2011.3.10)  
 審査請求日 平成24年5月23日 (2012.5.23)

(73) 特許権者 000002886  
 D I C 株式会社  
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
 (74) 代理人 100124970  
 弁理士 河野 通洋  
 (72) 発明者 廣田 安信  
 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C  
 株式会社 千葉工場内

審査官 福田 由紀

(56) 参考文献 特開2008-241845 (JP, A)  
 特開2005-338144 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電子写真トナー用樹脂組成物及び電子写真トナー

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

炭素原子数17～30のアルキル基または炭素原子数17～30のアルケニル基を有するモノカルボン酸(a1)と、エポキシ当量140～280で、且つ、1分子中にエポキシ基を2～8個有するエポキシ化合物(a2)と、炭素原子数4～18のアルキル基を有するジカルボン酸(a3)と、炭素原子数4～18のアルキル基を有するジオール(a4)とを、モル比(%)が[(a1)/(a2)/(a3)/(a4)]=[(20～65)/(1～7)/(14～40)/(14～40)]となる範囲で反応させて得られる結晶性ポリエステル樹脂(A)と、着色剤(B)とを含有することを特徴とする電子写真トナー用樹脂組成物。

10

## 【請求項2】

前記ポリエステル樹脂(A)が、モノカルボン酸(a1)とエポキシ化合物(a2)とを、モル比[(a1)/(a2)]で10～15となる範囲で用いて得られるポリエステル樹脂である請求項1記載の電子写真トナー用樹脂組成物。

## 【請求項3】

前記モノカルボン酸(a1)が炭素原子数21～27のアルキル基または炭素原子数21～27のアルケニル基を有するモノカルボン酸で、エポキシ化合物(a2)がエポキシ当量180～220で、且つ、1分子中にエポキシ基を4～8個有するエポキシ化合物で、ジカルボン酸(a3)が炭素原子数4～16のアルキル基を有するジカルボン酸で、ジオール(a4)が炭素原子数6～12のアルキル基を有するジオールである請求項1記載の

20

電子写真トナー用樹脂組成物。

**【請求項 4】**

前記ポリエステル樹脂( A )がモノカルボン酸( a 1 )、エポキシ化合物( a 2 )、ジカルボン酸( a 3 )およびジオール( a 4 )をモル比( % )が[ ( a 1 ) / ( a 2 ) / ( a 3 ) / ( a 4 ) ] = [ ( 2 2 ~ 4 5 ) / ( 1 . 5 ~ 4 . 5 ) / ( 1 6 ~ 3 8 ) / ( 1 6 ~ 3 8 ) ]となる範囲で反応させて得られる結晶性ポリエステル樹脂である請求項 3 記載の電子写真トナー用樹脂組成物。

**【請求項 5】**

前記エポキシ化合物( a 2 )がナフタレン型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる一種以上のエポキシ樹脂である請求項 1 記載の電子写真トナー用樹脂組成物。 10

**【請求項 6】**

前記ポリエステル樹脂( A )が重量平均分子量( M w ) 5 0 , 0 0 0 ~ 4 5 0 , 0 0 0 のポリエステル樹脂である請求項 1 記載の電子写真トナー用樹脂組成物。

**【請求項 7】**

前記ポリエステル樹脂( A )が重量平均分子量( M w )と数平均分子量( M n )の比[ ( M w ) / ( M n ) ]が 1 5 ~ 1 8 0 のポリエステル樹脂である請求項 1 記載の電子写真トナー用樹脂組成物。

**【請求項 8】**

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の電子写真トナー用樹脂組成物を含有することを特徴とする電子写真トナー。 20

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0 0 0 1】**

本発明は、連続印刷時の画質の安定性、低温定着性、耐ホットオフセッタ性、耐ブロッキング性及び光沢性に優れる電子写真トナーが得られる樹脂組成物に関する。

**【背景技術】**

**【0 0 0 2】**

近年、電子写真トナーには、更なる連続印刷時の画質の安定性、低消費電力化のための低温定着性、耐ブロッキング性( コピー機内での保存中にトナー粒子が凝集しない性質 )が求められている。低温定着性や耐ブロッキング性を向上させる為、結着樹脂として結晶構造を有する樹脂( 結晶性樹脂 )を用いることが知られている。具体的には、例えば、1 7 0 における貯蔵弾性率が 1 0 ~ 1 0 0 0 0 P a 、融解熱の最大ピーク温度が 5 5 ~ 1 5 0 、軟化点と融解熱の最大ピーク温度が 0 . 6 ~ 1 . 3 である結晶性ポリエステル樹脂が開示されている( 例えば、特許文献 1 参照。 )。 30

**【0 0 0 3】**

しかしながら、結晶性ポリエステル樹脂は、体積抵抗値が例えば 1 0 <sup>1 4</sup> cm 未満と結晶構造を有さないポリエステル樹脂( 非晶性ポリエステル樹脂 )と比較して体積抵抗値が低い。その為、該結晶性ポリエステル樹脂のみを結着樹脂として用いた電子写真トナーは帶電保持力が弱く帶電量の経時的な低下が見られる。その結果、該電子写真トナーには連続印刷時の画質の安定性に劣る問題がある。この結晶性ポリエステル樹脂の欠点を克服する為に、前記特許文献 1 においても、結着樹脂として帶電量の経時的な低下が少ない非晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂とを混合させた樹脂( ハイブリッド樹脂 )として用いざるを得ない。 40

**【0 0 0 4】**

前記非晶性ポリエステル樹脂は結晶性ポリエステル樹脂と比べて低温定着性や耐ブロッキング性に劣る。その為、非晶性ポリエステル樹脂の含有割合を高くした結着樹脂は帶電量の経時的安定性が向上していくものの、結晶性ポリエステル樹脂の有する低温定着性、耐ブロッキング性という優れた性能が相殺される問題が生じる。従って、結晶性ポリエステル樹脂が有する低温定着性、耐ブロッキング性という優れた特徴を発揮するのは困難で 50

ある。また、非晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂とを併用する際には、接着樹脂の設計を複雑化する問題もある。

#### 【0005】

さらに、非晶性ポリエステル樹脂を用いずに結晶性ポリエステル樹脂の低温定着性と耐ブロッキング性を両立する報告がなされている（例えば、特許文献2参照。）該公報によると、軟化点60～130のエポキシ樹脂と融点50～120の結晶性ポリエステル樹脂のブロック共重合体もしくはグラフト共重合体にすることで低温定着性と耐ブロッキング性を両立できる。しかしながら、該文献に記載されたポリエステル樹脂を用いた電子写真トナーは低温定着性と耐ブロッキング性は十分とは言えず、また帯電安定性は不十分な為、連続印刷時の画質が不安定である。

10

#### 【0006】

上記問題を解決するために、デンドリマー等の規則性分枝構造を有する末端水酸基に長鎖アルキル基を有するモノカルボン酸とを反応させた結晶性ポリエステル樹脂を用いた電子写真トナーが開示されている。（例えば特許文献3参照）。該公報によれば、長鎖アルキル基の鎖長と含有量を最適化することで、あえて非晶性ポリエステル樹脂を用いとも結晶性ポリエステル樹脂単独で低温定着性、耐ブロッキング性を両立することができる。しかしながら、該結晶性ポリエステル樹脂の融点が低いために、連続印刷時に定着ヒートホールへの巻きつき（ホットオフセット）を引き起こす。その為、結局のところ耐ホットオフセット性を向上させるために、高融点の結晶性ポリエステル樹脂や上記非晶性ポリエステル樹脂を併用せざるを得ず、この併用の為、得られる電子写真トナーの低温定着性や光沢性が低下してしまう。

20

#### 【0007】

このように低温定着性と光沢性は、耐ブロッキング性と耐ホットオフセット性と相反する関係にあり、これらをすべて満足する電子写真トナーを得るのは困難である。加えて、連続印刷時の画質の安定性も近年の高画質化、低消費電力化を重視するコピー機やカラーレーザープリンタにおいて非常に重要な課題である。

#### 【先行技術文献】

##### 【特許文献】

##### 【0008】

【特許文献1】特開2004-197051号公報

30

【特許文献2】特開平4-250464号公報

【特許文献3】特開2008-241845号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

##### 【0009】

本発明の課題は連続印刷時の画質の安定性、低温定着性、耐ホットオフセット性、耐ブロッキング性及び光沢性に優れる電子写真トナーが得られる樹脂組成物及び該樹脂組成物を含有する電子写真トナーを提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

##### 【0010】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、モノカルボン酸、エポキシ化合物、ジカルボン酸及びジオールとを反応させて得られるポリエステル樹脂として、それぞれ特定の化合物を選択し、且つ、それらの反応割合を限定して得られるポリエステル樹脂を用いる事により連続印刷時の画質の安定性、低温定着性、耐ホットオフセット性、耐ブロッキング性及び光沢性に優れる電子写真トナーが得られること等を見出し、本発明を完成するに至った。

40

##### 【0011】

即ち、本発明は、炭素原子数17～30のアルキル基または炭素原子数17～30のアルケニル基を有するモノカルボン酸（a1）と、エポキシ当量140～280で、且つ、1分子中にエポキシ基を2～8個有するエポキシ化合物（a2）と、炭素原子数4～18

50

のアルキル基を有するジカルボン酸( a 3 )と、炭素原子数 4 ~ 18 のアルキル基を有するジオール( a 4 )とを、モル比( % )が [ ( a 1 ) / ( a 2 ) / ( a 3 ) / ( a 4 ) ] = [ ( 20 ~ 65 ) / ( 1 ~ 7 ) / ( 14 ~ 40 ) / ( 14 ~ 40 ) ] となる範囲で反応させて得られる結晶性ポリエステル樹脂( A )と、着色剤( B )とを含有することを特徴とする電子写真トナー用樹脂組成物を提供するものである。

#### 【 0012 】

また、本発明は、前記電子写真トナー用樹脂組成物を含有することを特徴とする電子写真トナーを提供するものである。

#### 【発明の効果】

#### 【 0013 】

10

本発明によれば、連続印刷時の画質の安定性、低温定着性、耐ホットオフセット性、耐プロッキング性及び光沢性に優れる電子写真トナーが得られる樹脂組成物を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【 0014 】

本発明で用いるポリエステル樹脂( A )は、炭素原子数 17 ~ 30 のアルキル基または炭素原子数 17 ~ 30 のアルケニル基を有するモノカルボン酸( a 1 )と、エポキシ当量 140 ~ 280 で、且つ、1分子中にエポキシ基を 2 ~ 8 個有するエポキシ化合物( a 2 )と、炭素原子数 4 ~ 18 のアルキル基を有するジカルボン酸( a 3 )と、炭素原子数 4 ~ 18 のアルキル基を有するジオール( a 4 )とを、モル比( % )が [ ( a 1 ) / ( a 2 ) / ( a 3 ) / ( a 4 ) ] = [ ( 20 ~ 65 ) / ( 1 ~ 7 ) / ( 14 ~ 40 ) / ( 14 ~ 40 ) ] となる範囲で反応させて得られる結晶性ポリエステル樹脂である。

20

#### 【 0015 】

前記モノカルボン酸として、炭素原子数が 17 より小さいアルキル基やアルケニル基を有するモノカルボン酸を前記モル比で 20 モル% より少ない量を用いたのでは得られる電子写真トナーの耐プロッキング性と連続印刷時の画質の安定性が不十分となる為、好ましくない。また、炭素原子数が 17 より小さいアルキル基やアルケニル基を有するモノカルボン酸を前記モル比で 65 モル% より多く用いた場合も、得られる電子写真トナーの耐プロッキング性と連続印刷時の画質の安定性が不十分となる為、好ましくない。

#### 【 0016 】

30

前記モノカルボン酸として、炭素原子数が 30 を超えるアルキル基やアルケニル基を有するモノカルボン酸を前記モル比で 20 モル% より少ない量を用いたのでは、得られる電子写真トナーの低温定着性と連続印刷時の画質の安定性が不十分となる為、好ましくない。炭素原子数が 30 を超えるアルキル基やアルケニル基を有するモノカルボン酸を前記モル比で 65 モル% より多く用いたのでは、得られる電子写真トナーの低温定着性が不十分となる為、好ましくない。

#### 【 0017 】

モノカルボン酸( a 1 )としては、炭素原子数 21 ~ 27 のアルキル基または炭素原子数 21 ~ 27 のアルケニル基を有するモノカルボン酸を前記モル比で 22 ~ 45 % 用いるのが好ましい。

40

#### 【 0018 】

前記エポキシ化合物として、1分子中にエポキシ基の数が 2 より少なくエポキシ当量が 140 より小さい化合物を前記モル比で 1 モル% より少ない量を用いたのでは、得られる電子写真トナーの耐ホットオフセット性が不十分となる為、好ましくない。前記エポキシ化合物として、1分子中にエポキシ基の数が 2 より少なくエポキシ当量が 140 より小さい化合物を前記モル比で 7 モル% より多く用いた場合も、得られる電子写真トナーの耐ホットオフセット性が不十分となる為、好ましくない。

#### 【 0019 】

前記エポキシ化合物として、1分子中にエポキシ基の数が 2 より少なくエポキシ当量が 280 より大きい化合物を前記モル比で 1 モル% より少ない量を用いたのでは、得られる

50

電子写真トナーの耐ホットオフセット性、光沢性が不十分となる為、好ましくない。前記エポキシ化合物として、1分子中にエポキシ基の数が2より少なくエポキシ当量が280より大きい化合物を前記モル比で7モル%より多く用いた場合も、得られる電子写真トナーの耐ホットオフセット性、光沢性が不十分となる為、好ましくない。

#### 【0020】

前記エポキシ化合物として、1分子中にエポキシ基の数が8より多くエポキシ当量が140より小さい化合物を前記モル比で1モル%より少ない量を用いたのでは、得られる電子写真トナーの耐ホットオフセット性が不十分となる為、好ましくない。前記エポキシ化合物として、1分子中にエポキシ基の数が8より多くエポキシ当量が140より小さい化合物を前記モル比で7モル%より多く用いた場合は、ポリエステル樹脂(A)の合成中に該樹脂(A)がゲル化してしまいポリエステル樹脂(A)を得にくい為、好ましくない  
10

#### 【0021】

前記エポキシ化合物として、1分子中にエポキシ基の数が8より多くエポキシ当量が280より大きい化合物を前記モル比で1モル%より少ない量を用いたのでは、得られる電子写真トナーの耐ホットオフセット性が不十分となる為、好ましくない。前記エポキシ化合物として、1分子中にエポキシ基の数が8より多くエポキシ当量が280より大きい化合物を前記モル比で7モル%より多く用いた場合は、ポリエステル樹脂(A)の合成中に該樹脂(A)がゲル化してしまいポリエステル樹脂(A)を得にくい為、好ましくない。

#### 【0022】

エポキシ化合物(a2)としては、エポキシ当量180~220で、且つ、1分子中にエポキシ基を4~8個有する化合物を前記モル比で1.5~4.5%用いるのが好ましい。  
20

#### 【0023】

前記ジカルボン酸として炭素原子数が4より小さいアルキル基を有するジカルボン酸を前記モル比で14モル%より少ない量を用いたのでは、得られる電子写真トナーの耐ブロッキング性が不十分となる為、好ましくない。また、炭素原子数が4より小さいアルキル基を有するジカルボン酸を前記モル比で40モル%より多く用いたのでは、得られる電子写真トナーの連続印刷時の画質の安定性が不十分となる為、好ましくない。

#### 【0024】

前記ジカルボン酸として炭素原子数が18より大きいアルキル基を有するジカルボン酸を前記モル比で14モル%より少ない量を用いたのでは、得られる電子写真トナーの耐ホットオフセット性が不十分となる為、好ましくない。また、炭素原子数が18より大きいアルキル基を有するジカルボン酸を前記モル比で40モル%より多く用いたのでは、得られる電子写真トナーの低温定着性が不十分となる為、好ましくない。  
30

#### 【0025】

ジカルボン酸(a3)としては、炭素原子数4~16のアルキル基を有するジカルボン酸を前記モル比で16~38%用いるのが好ましい。

#### 【0026】

前記ジオールとして炭素原子数が4より小さいアルキル基を有するジオールを前記モル比で14モル%より少ない量を用いたのでは、得られる電子写真トナーの耐ホットオフセット性が不十分となる為、好ましくない。また、炭素原子数が4より小さいアルキル基を有するジオールを前記モル比で40モル%より多く用いたのでは、得られる電子写真トナーの連続印刷時の画質の安定性が不十分となる為、好ましくない。  
40

#### 【0027】

前記ジオールとして炭素原子数が18より大きいアルキル基を有するジオールを前記モル比で14モル%より少ない量を用いたのでは、得られる電子写真トナーの耐ホットオフセット性が不十分となる為、好ましくない。また、炭素原子数が18より大きいアルキル基を有するジオールを前記モル比で40モル%より多く用いたのでは、得られる電子写真トナーの低温定着性が不十分となる為、好ましくない。

#### 【0028】

10

20

30

40

50

ジオール( a 4 )としては、炭素原子数 6 ~ 12 のアルキル基を有するジオールを前記モル比で 16 ~ 38 % 用いるのが好ましい。

#### 【 0029 】

従って、本発明においては、モノカルボン酸( a 1 )が炭素原子数 21 ~ 27 のアルキル基または炭素原子数 21 ~ 27 のアルケニル基を有するモノカルボン酸で、エポキシ化合物( a 2 )がエポキシ当量 180 ~ 220 で、且つ、1分子中にエポキシ基を 4 ~ 8 個有するエポキシ化合物で、ジカルボン酸( a 3 )が炭素原子数 4 ~ 16 のアルキル基を有するジカルボン酸で、ジオール( a 4 )が炭素原子数 6 ~ 12 のアルキル基を有するジオールであることが好ましい。

#### 【 0030 】

そして、本発明で用いるポリエステル樹脂は、モノカルボン酸( a 1 )、エポキシ化合物( a 2 )、ジカルボン酸( a 3 )およびジオール( a 4 )をモル比( % )が [ ( a 1 ) / ( a 2 ) / ( a 3 ) / ( a 4 ) ] = [ ( 22 ~ 45 ) / ( 1.5 ~ 4.5 ) / ( 16 ~ 38 ) / ( 16 ~ 38 ) ] となる範囲で反応させて得られる結晶性ポリエステル樹脂が好ましい。

#### 【 0031 】

更に、本発明で用いるポリエステル樹脂( A )は、モノカルボン酸( a 1 )として炭素原子数 21 ~ 27 のアルキル基または炭素原子数 21 ~ 27 のアルケニル基を有するモノカルボン酸を用い、エポキシ化合物( a 2 )としてエポキシ当量 180 ~ 220 で、且つ、1分子中にエポキシ基を 4 ~ 8 個有するエポキシ化合物を用い、ジカルボン酸( a 3 )として炭素原子数 4 ~ 16 のアルキル基を有するジカルボン酸を用い、ジオール( a 4 )として炭素原子数 6 ~ 12 のアルキル基を有するジオールを用い、且つ、モノカルボン酸( a 1 )、エポキシ化合物( a 2 )、ジカルボン酸( a 3 )およびジオール( a 4 )をモル比( % )が [ ( a 1 ) / ( a 2 ) / ( a 3 ) / ( a 4 ) ] = [ ( 22 ~ 45 ) / ( 1.5 ~ 4.5 ) / ( 16 ~ 38 ) / ( 16 ~ 38 ) ] となる範囲で反応させて得られる結晶性ポリエステル樹脂がより好ましい。

#### 【 0032 】

本発明において、「結晶性」とは、樹脂骨格中に存在する規則的配列構造に由来するラメラ結晶型や球晶型などの結晶構造を有し、この結晶構造が熱により融解する際に発生する単独または複数の結晶融解熱に由来する吸熱ピークを有する性質をいう。本発明で用いるポリエステル樹脂はこの性質を有するポリエステル樹脂である。前記規則的配列構造としては、例えば、前記( a 1 )、( a 3 )及び( a 4 )が有するアルキル基等の構造やアルケニル基等の構造が挙げられる。

#### 【 0033 】

本発明で用いる化合物( a 1 )は、炭素原子数 17 ~ 30 のアルキル基または炭素原子数 17 ~ 30 のアルケニル基を有するモノカルボン酸である。炭素原子数 17 ~ 30 のアルキル基を有するモノカルボン酸としては、例えば、ステアリン酸( 炭素原子数 17 )、アラキン酸( 炭素原子数 19 )、ベヘニン酸( 炭素原子数 21 )、セロチン酸( 炭素原子数 25 )、モンタン酸( 炭素原子数 27 )、メリシン酸( 炭素原子数 29 )、ヘントリアコンタン酸( 炭素原子数 30 )等が挙げられる。

#### 【 0034 】

前記炭素原子数 17 ~ 30 のアルケニル基を有するモノカルボン酸としては、例えば、オレイン酸( 炭素原子数 17 )、ガドレイン酸( 炭素原子数 19 )、エルカ酸( 炭素原子数 21 )、ネルボン酸( 炭素原子数 23 )、トリアコント酸( 炭素原子数 29 )、ヘントリアコント酸( 炭素原子数 30 )等が挙げられる。

#### 【 0035 】

本発明で用いるモノカルボン酸( a 1 )の中でも、アルキル基を有するモノカルボン酸が好ましい。

#### 【 0036 】

本発明で用いるエポキシ化合物( a 2 )はエポキシ当量 140 ~ 280 で、且つ、1 分

10

20

30

40

50

子中にエポキシ基を2～8個有するエポキシ化合物である。このような化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂及びフェノールノボラック型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる一種以上のエポキシ樹脂が、耐ホットオフセット性と光沢性に優れる電子写真トナーが得られることから好ましく、ナフタレン型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる一種以上のエポキシ樹脂がより好ましく、ナフタレン型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が更に好ましい。

## 【0037】

本発明で用いるジカルボン酸(a3)は炭素原子数4～18のアルキル基を有するジカルボン酸である。炭素原子数4～18のアルキル基を有するジカルボン酸としては、例えば、アジピン酸(炭素原子数4)、セバシン酸(炭素原子数8)、テトラデカン二酸(炭素原子数12)、オクタデカン二酸(炭素原子数16)、エイコサン二酸(炭素原子数18)等が挙げられる。

## 【0038】

本発明で用いるジオール(a4)は炭素原子数4～18のアルキル基を有するジオールである。炭素原子数4～18のアルキル基を有するオールとしては、例えば、1,4-ブタンジオール(炭素原子数4)、1,6-ヘキサンジオール(炭素原子数6)、デカンジオール(炭素原子数10)、ドデカンジオール(炭素原子数12)、オクタデカンジオール(炭素原子数18)等が挙げられる。

## 【0039】

本発明で用いるポリエステル樹脂(A)は、例えば、下記の方法で得ることができる。下記の方法ではモノカルボン酸(a1)と、エポキシ化合物(a2)と、ジカルボン酸(a3)と、ジオール(a4)とが、モル比(%)が[(a1)/(a2)/(a3)/(a4)] = [(20～65)/(1～7)/(14～40)/(14～40)]となる範囲で用いる。

## 【0040】

製法1：(a1)、(a2)、(a3)及び(a4)を一括に仕込み、140～260で4～30時間反応させる方法。

## 【0041】

製法2：(a1)と(a2)と反応させ水酸基を有する反応物を得た後、該反応物と(a3)と(a4)とを反応させる方法。

## 【0042】

製法3：(a1)と(a2)と反応させて得られる水酸基を有する反応物と、(a3)と(a4)とを反応させて得られるカルボキシル基を有するポリエステル樹脂とを反応させる方法。

## 【0043】

上記方法の中でも製造中に樹脂のゲル化が発生しにくく、本発明で用いるポリエステル樹脂(A)を製造しやすいためから製法2が好ましい。以下製法2について説明する。

## 【0044】

前記製法2において、(a1)と(a2)と反応させ水酸基を有する反応物は、公知慣用の酸/エポキシ反応により得られる。例えば、窒素雰囲気下で加熱し、エポキシ基をカルボン酸にて開環付加させる。この時の加熱温度は、例えば、100～160である。また、反応時間は2～8時間である。反応触媒として、トリメチルホスフィンやトリフェニルホスフィン等のリン化合物を用いることができる。

## 【0045】

(a1)と(a2)とを反応させる比率は、前記ゲル化の発生を抑制しやすいため、お

10

20

30

40

50

および低温定着性と耐ホットオフセット性に優れる電子写真トナーが得られることからモル比 [(a1)/(a2)] で 10~15 が好ましく、10.2~14.8 がより好ましい。

#### 【0046】

次に、前記開環付加して得られる反応物と(a3)と(a4)とを反応させることでポリエスエル樹脂(A)を得る。この場合、公知慣用の重縮合反応法により任意に製造される。例えば、エステル化触媒(錫化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物等)の存在下やエステル交換触媒(鉛化合物、錫化合物、亜鉛化合物、チタン化合物等)の存在下に、ジカルボン酸メチルエステル等の低級アルキルエステル使用のエステル交換反応、常圧脱水反応、減圧および真空脱水反応、溶液重縮合法、固相重縮合反応等いずれの製造法にて実施してもよい。この時のポリエステル化反応の追跡は、酸価、水酸基価、粘度または軟化点を測定することにより行うことができる。この場合の反応温度は、例えば、140~260、反応時間4~10時間である。10

#### 【0047】

本発明で用いるポリエステル樹脂(A)は、前記(a1)、(a2)、(a3)及び(a4)以外の化合物も本発明の効果を損なわない範囲で用いて製造することができる。前記(a1)、(a2)、(a3)及び(a4)以外の化合物としては、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、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族2価アルコール類；ビスフェノールA、ビスフェノールAのポリアルキレンオキサイド付加物等のビスフェノールA誘導体等の芳香族2価アルコール類；シクロヘキサンジメタノール等の脂環族2価アルコール類等；カージュラ E 10「シェルケミカル社製 分枝脂肪酸のモノグリシジルエステル」等の脂肪族モノエポキシ化合物；20

#### 【0048】

オルソフタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、無水コハク酸等の芳香族2価カルボン酸類；

#### 【0049】

グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、2-メチルプロパントリオール等の3価以上のアルコール；30

#### 【0050】

トリメリット酸、無水トリメリット酸、シアヌール酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸等の3価以上のカルボン酸；

#### 【0051】

ジメチロールブタン酸、ジメチロールプロピオン酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、リンゴ酸、およびそれらの誘導体等の水酸基とカルボキシル基を併有するヒドロキシカルボン酸等が挙げられる。

#### 【0052】

本発明で用いるポリエステル樹脂(A)のテトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量(Mw)は、低温定着性と耐ホットオフセット性に優れる電子写真トナーが得られることから 50,000~450,000 が好ましく、60,000~420,000 がより好ましい40

#### 【0053】

本発明で用いるポリエステル樹脂(A)のテトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比 [(Mw)/(Mn)] は、低温定着性と耐ホットオフセット性および光沢性に優れる電子写真トナーが得られることから 15~180 が好ましく、20~155 がより好ましい。

#### 【0054】

なお、本発明において、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の測定は、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー(GPC)法を行い、下記の条件により行った。

測定装置；東ソー株式会社製 HLC-8120 GPC

10

20

30

40

50

カラム ; 東ソー株式会社製 TSK-GUARD COLUMN HXL-H  
 + 東ソー株式会社製 TSK-GEL G5000HXL  
 + 東ソー株式会社製 TSK-GEL G4000HXL  
 + 東ソー株式会社製 TSK-GEL G3000HXL  
 + 東ソー株式会社製 TSK-GEL G2000HXL

検出器 ; R I (示差屈折計)

データ処理 ; 東ソー株式会社製 マルチステーション GPC - 8020 model II

測定条件 ; カラム温度 40

溶媒 テトラヒドロフラン

流速 1.0 ml / 分

10

標準 ; 单分散ポリスチレン

試料 ; 樹脂固体分換算で 0.4 重量 % のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの (100 μl)

#### 【0055】

本発明で用いるポリエスチル樹脂 (A) のテトラヒドロフラン不溶分は、低温定着性に優れる電子写真トナーが得られることから 30 重量 % 未満が好ましく、20 重量 % 未満がより好ましい。

#### 【0056】

本発明において、テトラヒドロフラン不溶分の測定は、下記の静置法により行った。

#### 【0057】

20

< テトラヒドロフラン不溶分の測定 >

目開き 710 μm の篩いにかけた結晶性ポリエスチル樹脂 1.5 g を秤量し、500 メッシュの金網に入れる。この金網を、80 g のテトラヒドロフランの入った密閉容器に浸漬し、24 時間静置する。24 時間後金網を取り出し、70 の乾燥機で 1 時間乾燥させる。乾燥させた金網を室温まで冷却して金網の重さを量る。下記の式より不溶分を算出する。

$$\text{不溶分} (\%) = \frac{\text{浸漬後の金網重量} - \text{樹脂の重量を含む浸漬前の金網重量}}{\text{樹脂の重量を含む浸漬前の金網重量}} \times 100$$

#### 【0058】

本発明で用いるポリエスチル樹脂 (A) の融点は、低温定着性と耐ブロッキング性に優れる電子写真トナーが得られることから 50 ~ 95 が好ましく、55 ~ 90 がより好ましい。

30

#### 【0059】

本発明で用いるポリエスチル樹脂 (A) の融点は、示差走査熱量分析 (DSC) 法を用い、下記の条件により求めた。

測定装置 ; セイコーインスツル株式会社製 DSC-220C

データ処理 ; EXSTAR 6000 PCステーション

測定条件 ; 1.20 から 150 まで昇温 (10 / min)

2.150 にて 10 分間保持

3.150 から 0 まで降温 (10 / min)

4.0 にて 10 分間保持

40

5.0 から 150 まで昇温 (10 / min)

解析 ; 5. の測定結果において、融解熱の最大吸熱ピーク温度を融点とする。

#### 【0060】

本発明の電子写真トナー用樹脂組成物は少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有する組成物で前記着色剤としては、例えば、種々の有機顔料、無機顔料、染料等を用いることができる。具体的には、例えば、カーボンブラック、ランプブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、ウルトラマリンブルー、フタロシアニンブルー、クロムイエロー、ピグメントイエロー L、チタンイエロー、ローズベンガラ、キナクリドンレッド、ウォッチャンレッド等を挙げることができ、1種又は 2 種以上の組み合わせで使用することができる。

#### 【0061】

50

本発明の電子写真トナー用樹脂組成物中の着色剤の重量割合は特に制限されないが、通常トナー用樹脂組成物100重量部当たり、着色剤1~60重量部、好ましくは3~30重量部である。

#### 【0062】

本発明の電子写真トナーは、必要に応じて離型剤、帯電制御剤等の添加剤を添加してポリエステル樹脂(A)の融点以上で溶融混練した後、粉碎し、分級することにより得ることができる。勿論、これ以外の方法で製造してもよい。

#### 【0063】

上記離型剤としては、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、フィッシャートロッシュワックス、ステアリルビスアミド、酸化ワックス等の合成ワックスや、カルナウバワックス、モンタンワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス等の天然ワックス等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上の組み合わせで使用することができる。好適な離型剤としては、例えば、天然エステル系ワックスである精製カルナウバワックス1号~3号[(株)加藤洋行製]や合成ポリプロピレンワックスであるビスコール660P、ビスコール550P[三洋化成工業(株)製]等がある。

#### 【0064】

本発明の電子写真用トナー中の離型剤の重量割合は特に制限されないが、通常電子写真用トナー100重量部当たり、離型剤0.3~15重量部、好ましくは1~5重量部である。

#### 【0065】

上記帯電制御剤としては、例えば、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩、トリメチルエタン系染料、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、金属錯塩アゾ系染料等の重金属含有酸性染料等公知慣用の電荷制御剤を挙げることができ、1種又は2種以上の組み合わせで使用することができる。

#### 【0066】

前記電子写真トナー中の帯電制御剤の重量割合は特に制限されるものではないが、好ましくは電子写真トナー100重量部当たり、帯電制御剤0.5~3重量部が望ましい。

#### 【0067】

電子写真トナーを得るに当たっては、その製造の任意の工程において、更に、流動性向上剤等の各種助剤を加えることができる。流動性向上剤は、電子写真トナーの表面に付着させるのが有効である。

#### 【0068】

さらに、本発明で得られる電子写真トナーは、このままでトナーとして使用することができるが、シリカを外添することにより、より粉体流動性を向上させることができ実用上好適である。

#### 【0069】

シリカとしては、比較的大きい平均粒子径を有するものと、比較的小さい平均粒子径を有するものがあり、これらは単独で用いても併用してもよい。シリカの外添量としては、帯電量が必要充分となり、感光体ドラムを傷つけたり、トナーの環境特性の悪化を招くこと等がないことから、電子写真トナー粒子100重量部に対し、0.1~5.0重量部が実用上好適である。

#### 【実施例】

#### 【0070】

次に、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。例中「部」とあるのは、特にことわりがない限り重量部を表すものとする。

#### 【0071】

##### 合成例1〔結晶性ポリエステル樹脂(A)の合成〕

攪拌機、窒素ガス導入口、温度計を備えた4つ口の3Lステンレスフラスコに、モノカルボン酸として炭素原子数17のアルキル基を有するステアリン酸568.9g(20.0モル)、エポキシ化合物として1分子中にエポキシ数2個エポキシ当量140のナフタ

10

20

30

40

50

レン型エポキシ樹脂 39.2 g (1.4 モル) を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら 140まで昇温して加熱溶解させた。このときのモノカルボン酸とポリエポキシ樹脂のモル比は 14.3 であった。次に、同温度にてトリフェニルホスフィン 3.0 g を加えて 5 時間反応させた。さらに、210まで昇温した後、同温度にて酸価が 3 以下になるまで反応した。次に、120まで降温した後、ジカルボン酸として炭素原子数 4 のアルキル基を有するアジピン酸 570.0 g (39.0 モル) とジオールとして炭素原子数 6 のアルキル基を有する 1,6-ヘキサンジオール 468.0 g (39.6 モル) およびジブチルスズオキサイド 0.3 g を加えて 220まで昇温した。同温度にて 8 時間反応させて結晶性ポリエステル樹脂 (A1) を得た。結晶性ポリエステル樹脂 (A1) の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は 63000、数平均分子量 ( $M_n$ ) は 3800、 $M_w/M_n$  は 17、融点は 56 であった。  
10

#### 【0072】

合成例 2 ~ 40 [ 同上 ]

合成例 1 のモノカルボン酸、エポキシ化合物、ジカルボン酸およびジオールを第 1 表 ~ 第 5 表の仕込み量 (モル) にした以外は合成例 1 と同様にして結晶性ポリエステル樹脂 (A2 ~ A40) を得た。

#### 【0073】

合成例 41 ~ 72 [ 比較対照用結晶性ポリエステル樹脂 (A') の合成 ]

合成例 1 のモノカルボン酸、エポキシ化合物、ジカルボン酸およびジオールを第 6 表 ~ 第 9 表の仕込み量 (モル) にした以外は合成例 1 と同様にして結晶性ポリエステル樹脂 (A'1 ~ A'32) を得た。  
20

#### 【0074】

合成例 73 [ 同上 ]

攪拌機、窒素ガス導入口、温度計を備えた 4 つ口の 3 L ステンレスフラスコに、トリメチロールプロパン 107.2 g とジメチロールプロピオン酸 321.6 g および p - トルエンスルホン酸 0.20 g を仕込み攪拌しながら窒素気流下 130まで昇温した。さらに 0.5 時間をかけて減圧しながら 140まで昇温させた。反応の進行は酸価の変化で確認し、確認の際は窒素ガスを導入しながら減圧を解除して行った。酸価 1 以下になるまで 140で減圧を続け、酸価が 1 以下になった事を確認した。この反応物にジメチロールプロピオン酸を 643.2 g 加え、140で減圧しながら酸価 1 以下になるまで反応を進行させた。酸価 1 以下を確認した後、さらにこの反応混合物にジメチロールプロピオン酸を 1286.4 g 加え酸価 1 以下になるまで 140で減圧しながら反応を進行させた。酸価 1 以下になったら窒素ガスを導入しながら減圧を解除し、ポリエステル樹脂 (a2) としての反応混合物 (a2-1) 2056.0 g (調製に用いた原料のモル量は 17.6 モル) を取り出した。この反応混合物 (a2-1) の水酸基価は 524 mg KOH/g であった。この反応混合物 (a2-1) 1310 g (調製に用いた原料のモル量は 11.2 モル) を、別に準備した攪拌機、窒素ガス導入口、温度計を備えた 4 つ口の 3 L ステンレスフラスコに移し取り、次いで化合物 (a1) としてベヘニン酸 (炭素原子数 22) 1010.0 g (3.0 モル) を仕込んだ。更にジブチルスズオキサイド 1.0 g を仕込み、攪拌しながら 140 減圧下で 5 時間反応させた。この後、窒素ガスを導入しながら常圧に戻し、窒素ガス雰囲気下で 190 に昇温し無水トリメリット酸 77.6 g を仕込み、0.5 時間反応させた後、結晶性ポリエステル樹脂 (A'33) を得た。結晶性ポリエステル樹脂 (A'33) の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は 9800、数平均分子量 ( $M_n$ ) は 4700、 $M_w/M_n$  は 2、融点は 56 であった。  
30  
40

#### 【0075】

合成例 74 [ 同上 ]

攪拌機、窒素ガス導入口、温度計を備えた 4 つ口の 5 L ステンレスフラスコに、ジカルボン酸として炭素原子数 8 のアルキル基を有するセバシン酸 1500.0 g (7.4 モル) とジオールとして炭素原子数 6 のアルキル基を有する 1,6-ヘキサンジオール 964.0 g (8.1 モル) およびジブチルスズオキサイド 0.7 g を加えて窒素気流下 220

まで昇温した。同温度にて6時間反応させて結晶性ポリエステル樹脂(A'34)を得た。結晶性ポリエステル樹脂(A'34)の重量平均分子量(Mw)は13200、数平均分子量(Mn)は4300、Mw/Mnは3、融点は62であった。

### 【0076】

#### 合成例75〔同上〕

攪拌機、窒素ガス導入口、温度計を備えた4つ口の3Lステンレスフラスコに、ジカルボン酸として炭素原子数4のアルキル基を有するアジピン酸360.0g(2.4モル)、フマル酸360.0g、ジオールとして炭素原子数6のアルキル基を有する1,6-ヘキサンジオール1204.0g(10.2モル)、ジブチルスズオキサイド4.0gおよびハイドロキノン2.0gを加えて窒素気流下160まで昇温した。同温度にて5時間反応させた後、200に昇温して1時間反応させて結晶性ポリエステル樹脂(A'35)を得た。結晶性ポリエステル樹脂(A'35)の重量平均分子量(Mw)は15800、数平均分子量(Mn)は4700、Mw/Mnは3、融点は80であった。

### 【0077】

#### 合成例76〔比較対照用非結晶性ポリエステル樹脂(B)の合成〕

攪拌機、窒素ガス導入口、温度計を備えた4つ口の3Lステンレスフラスコに、フマル酸464.0g、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物1225.0g、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物488.0gおよびジブチルスズオキサイド4.0gを加えて窒素気流下220まで昇温した。同温度にて8時間反応させた後、さらに8.3kPaにて1時間反応させた。さらに、210に降温して無水トリメリット酸192.0gを加えて同温度にて1時間反応させて非晶性ポリエステル樹脂(B1)を得た。非晶性ポリエステル樹脂(B1)のガラス転移点は61であった。

### 【0078】

#### 合成例77〔同上〕

攪拌機、窒素ガス導入口、温度計を備えた4つ口の3Lステンレスフラスコに、テレフタル酸631.0g、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物490.0g、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物845.0gおよびジブチルスズオキサイド4.0gを加えて窒素気流下220まで昇温した。同温度にて8時間反応させた後、さらに8.3kPaにて1時間反応させて非晶性ポリエステル樹脂(B2)を得た。非晶性ポリエステル樹脂(B1)のガラス転移点は64であった。

### 【0079】

#### 【表1】

第1表

		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8
結晶性ポリエステル樹脂A	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	
モノカルボン酸 (炭素原子数1~7)	20.0	20.0	65.0	65.0					
メタジン酸 (炭素原子数2~9)					20.0	20.0	65.0	65.0	
疎結合化合物 (エボキシ基2個,当量140)	1.4	1.9	4.4	6.3	1.4	1.9	4.4	6.3	
クリアーポリオラック型 エボキシ樹脂 (エボキシ基8個,当量280)									
ジカルボン酸 (炭素原子数4)	39.0	39.0	15.2	14.2	39.0	39.0	15.2	14.2	
オクタデカニ二酸 (炭素原子数1~6)									
ジオール (炭素原子数6)	39.6	39.1	15.4	14.5	39.6	39.1	15.4	14.5	
トリアジンジオール (炭素原子数1~2)									
合計モル	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
モノカルボン酸/ 疎結合化合物(モル比)	14.3	10.5	14.8	10.3	14.3	10.5	14.8	10.3	
重量平均分子量(Mw)	63000	79300	92200	123800	68300	81200	99600	139000	
数平均分子量(Mn)	3800	3500	3400	3200	3500	3300	3000	2900	
Mw/Mn	17	23	27	39	20	25	33	48	
融点(℃)	56	58	59	52	56	55	87	85	

### 【0080】

【表2】

第2表

		合成例9	合成例10	合成例11	合成例12	合成例13	合成例14	合成例15	合成例16
結晶性ポリエスチル樹脂A		A 9	A 10	A 11	A 12	A 13	A 14	A 15	A 16
モノカルボン酸 (炭素原子数17)	ステアリン酸	20.0	20.0	65.0	65.0				
メリシ酸 (炭素原子数29)						20.0	20.0	65.0	65.0
エボキシ化合物	ナフタレン型エボキシ樹脂 (エボキシ基2個,当量140)								
	クリゾールノボラック型 エボキシ樹脂 (エボキシ基8個,当量280)	1.4	1.9	4.4	6.3	1.4	1.9	4.4	6.3
ジカルボン酸 (炭素原子数4)	アシピニ酸	39.0	39.0	15.2	14.2	39.0	39.0	15.2	14.2
	オクタデカ二酸 (炭素原子数16)								
ジオール	1,6-ヘキサンジオール (炭素原子数6)	39.6	39.1	15.4	14.5	39.6	39.1	15.4	14.5
	トライカシジオール (炭素原子数12)								
合計モル		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
モノカルボン酸/ エボキシ化合物(モル比)		14.3	10.5	14.8	10.3	14.3	10.5	14.8	10.3
重量平均分子量(Mw)		124500	193200	212000	273400	133200	219100	239200	302600
数平均分子量(Mn)		2800	2500	2200	2000	2500	2400	2100	2000
Mw/Mn		44	77	96	137	53	91	114	151
融点(℃)		58	59	57	56	61	60	86	84

## 【0081】

【表3】

第3表

		合成例17	合成例18	合成例19	合成例20	合成例21	合成例22	合成例23	合成例24
結晶性ポリエスチル樹脂A		A 17	A 18	A 19	A 20	A 21	A 22	A 23	A 24
モノカルボン酸 (炭素原子数17)	ステアリン酸	20.0	20.0	65.0	65.0				
メリシ酸 (炭素原子数29)						20.0	20.0	65.0	65.0
エボキシ化合物	ナフタレン型エボキシ樹脂 (エボキシ基2個,当量140)	1.4	1.9	4.4	6.3	1.4	1.9	4.4	6.3
	クリゾールノボラック型 エボキシ樹脂 (エボキシ基8個,当量280)								
ジカルボン酸 (炭素原子数4)	アシピニ酸								
	オクタデカ二酸 (炭素原子数16)	39.0	39.0	15.2	14.2	39.0	39.0	15.2	14.2
ジオール	1,6-ヘキサンジオール (炭素原子数6)								
	トライカシジオール (炭素原子数12)	39.6	39.1	15.4	14.5	39.6	39.1	15.4	14.5
合計モル		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
モノカルボン酸/ エボキシ化合物(モル比)		14.3	10.5	14.8	10.3	14.3	10.5	14.8	10.3
重量平均分子量(Mw)		143900	161000	189200	214500	153900	172300	199000	225800
数平均分子量(Mn)		4100	3900	3700	3500	4000	3800	3500	3200
Mw/Mn		35	41	51	61	38	45	57	71
融点(℃)		87	87	86	84	87	87	83	82

## 【0082】

【表4】

第4表

		合成例25	合成例26	合成例27	合成例28	合成例29	合成例30	合成例31	合成例32
結晶性ポリエスチル樹脂A		A 2.5	A 2.6	A 2.7	A 2.8	A 2.9	A 3.0	A 3.1	A 3.2
モノカルボン酸 (炭素原子数17)	ステアリン酸	20.0	20.0	65.0	65.0				
メリシ酸 (炭素原子数29)						20.0	20.0	65.0	65.0
エボキシ化合物	ナフタレン型エボキシ樹脂 (エボキシ基2個,当量140)								
	クリゾールノボラック型 エボキシ樹脂 (エボキシ基8個,当量280)	1.4	1.9	4.4	6.3	1.4	1.9	4.4	6.3
ジカルボン酸 (炭素原子数4)	アシピニ酸								
	オクタデカ二酸 (炭素原子数16)	39.0	39.0	15.2	14.2	39.0	39.0	15.2	14.2
ジオール	1,6-ヘキサンジオール (炭素原子数6)								
	トライカシジオール (炭素原子数12)	39.6	39.1	15.4	14.5	39.6	39.1	15.4	14.5
合計モル		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
モノカルボン酸/ エボキシ化合物(モル比)		14.3	10.5	14.8	10.3	14.3	10.5	14.8	10.3
重量平均分子量(Mw)		222400	253900	331600	389200	231000	264500	348700	410400
数平均分子量(Mn)		3200	2900	2400	2200	3200	3000	2800	2400
Mw/Mn		70	88	138	177	72	88	125	171
融点(℃)		82	81	64	62	86	86	82	82

10

20

30

40

50

【0083】

【表5】

第5表

		合成例33 A33	合成例34 A34	合成例35 A35	合成例36 A36	合成例37 A37	合成例38 A38	合成例39 A39	合成例40 A40
結晶性ポリエスチル樹脂A		A33	A34	A35	A36	A37	A38	A39	A40
モノカルボン酸 (炭素原子数21)	ハニシ酸	39.0	39.0	39.0	39.0				
モノカルボン酸 (炭素原子数27)	モンタ酸					37.0	37.0	37.0	37.0
エボキシ化合物	ビスマスノール型 エボキシ樹脂 (エボキシ基2個,当量188)	3.2				3.0			
	ナフタレン型エボキシ樹脂 (エボキシ基4個,当量204)		3.1				2.9		
	フェノールボラック型 エボキシ樹脂 (エボキシ基6個,当量187)			3.0				2.8	
	クリアーノボラック型 エボキシ樹脂 (エボキシ基7個,当量202)				2.9				2.8
ジカルボン酸 (炭素原子数12)	テトラカルボン二酸	28.8	28.8	28.9	28.9	29.5	29.6	29.6	29.7
ジオール (炭素原子数10)	テカソジオール	29.0	29.1	29.1	29.2	30.5	30.5	30.6	30.5
合計モル		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
モノカルボン酸/ エボキシ化合物(モル比)		12.2	12.6	13.0	13.4	12.3	12.8	13.2	13.2
重量平均分子量( $M_w$ )		81800	153400	193400	211200	89400	166800	222000	243500
数平均分子量( $M_n$ )		3500	3300	3100	2800	3600	3400	3100	2900
$M_w/M_n$		23	46	62	75	26	49	72	84
融点(℃)		73	73	72	72	76	75	74	73

【0084】

【表6】

第6表

		合成例41 A'1	合成例42 A'2	合成例43 A'3	合成例44 A'4	合成例45 A'5	合成例46 A'6	合成例47 A'7	合成例48 A'8
結晶性ポリエスチル樹脂A'		A'1	A'2	A'3	A'4	A'5	A'6	A'7	A'8
モノカルボン酸 (炭素原子数15)	ハニシ酸	17.3	11.0	72.5	67.0				
トリアコタ酸 (炭素原子数31)	トリアコタ酸					17.3	11.0	72.5	67.0
エボキシ化合物	エボキシ酸 グリジルエスチル (エボキシ基1個,当量124)	0.7	7.5	0.7	7.5	0.7	7.5	0.7	7.5
	ジシクロヘキサンジエン型 エボキシ樹脂 (エボキシ基9個,当量295)								
ジカルボン酸 (炭素原子数2)	コハク酸	41.0	40.7	13.2	12.5	41.0	40.7	13.2	12.5
	トコサン二酸 (炭素原子数20)								
ジオール	1,3-プロパンジオール (炭素原子数3)	41.0	40.8	13.6	13.0	41.0	40.8	13.6	13.0
	エicosanediol (炭素原子数20)								
合計モル		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
モノカルボン酸/ エボキシ化合物(モル比)		24.7	1.5	103.6	8.9	24.7	1.5	103.6	8.9
重量平均分子量( $M_w$ )		10600	29500	7500	26300	12300	30100	8900	27200
数平均分子量( $M_n$ )		2900	2200	2600	1900	3100	2400	2800	2000
$M_w/M_n$		4	13	3	14	4	13	3	14
融点(℃)		34	32	45	42	34	32	97	96

【0085】

10

20

30

【表7】

第7表

	合成例4.9 A'9	合成例5.0 A'10	合成例5.1 A'11	合成例5.2 A'12	合成例5.3 A'13	合成例5.4 A'14	合成例5.5 A'15	合成例5.6 A'16
結晶性ポリエスチル樹脂A'								
モノカルボン酸 (炭素原子数15)	17.3	11.0	72.5	67.0				
トリアコタ酸 (炭素原子数31)					17.3	11.0	72.5	67.0
ホキシ化合物								
ホキシ酸 グリジルエスチル (ホキシ基1個,当量124)								
ジシクロヘキサン型 エボキシ樹脂 (ホキシ基9個,当量295)	0.7	7.5	0.7	7.5	0.7	7.5	0.7	7.5
ジカルボン酸 (炭素原子数2)	41.0	40.7	13.2	12.5	41.0	40.7	13.2	12.5
トコサン二酸 (炭素原子数20)								
ジオール	1,3-ブロボジオール (炭素原子数3)	41.0	40.8	13.6	13.0	41.0	40.8	13.6
エボサンジオール (炭素原子数20)								
合計モル		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
モノカルボン酸/ ホキシ化合物(モル比)		24.7	1.5	103.6	8.9	24.7	1.5	103.6
重量平均分子量(Mw)		27800	ゲル化	8100	ゲル化	28500	ゲル化	9200
数平均分子量(Mn)		3400	-	2600	-	3400	-	2300
Mw/Mn		8	-	3	-	8	-	4
融点(℃)		34	-	45	-	33	-	96

【0086】

【表8】

第8表

	合成例5.7 A'17	合成例5.8 A'18	合成例5.9 A'19	合成例6.0 A'20	合成例6.1 A'21	合成例6.2 A'22	合成例6.3 A'23	合成例6.4 A'24
結晶性ポリエスチル樹脂A'								
モノカルボン酸 (炭素原子数15)	17.3	11.0	72.5	67.0				
トリアコタ酸 (炭素原子数31)					17.3	11.0	72.5	67.0
ホキシ化合物								
ホキシ酸 グリジルエスチル (ホキシ基1個,当量124)	0.7	7.5	0.7	7.5	0.7	7.5	0.7	7.5
ジシクロヘキサン型 エボキシ樹脂 (ホキシ基9個,当量295)								
ジカルボン酸 (炭素原子数2)								
トコサン二酸 (炭素原子数20)	41.0	40.7	13.2	12.5	41.0	40.7	13.2	12.5
ジオール	1,3-ブロボジオール (炭素原子数3)							
エボサンジオール (炭素原子数20)	41.0	40.8	13.6	13.0	41.0	40.8	13.6	13.0
合計モル		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
モノカルボン酸/ ホキシ化合物(モル比)		24.7	1.5	103.6	8.9	24.7	1.5	103.6
重量平均分子量(Mw)		29100	46200	10100	43500	30100	47100	12200
数平均分子量(Mn)		3400	2800	3000	2000	3300	2500	3000
Mw/Mn		9	17	3	22	9	19	4
融点(℃)		98	96	34	32	98	96	98

【0087】

【表9】

第9表

	合成例6.5 A'25	合成例6.6 A'26	合成例6.7 A'27	合成例6.8 A'28	合成例6.9 A'29	合成例6.10 A'30	合成例6.11 A'31	合成例6.12 A'32
結晶性ポリエスチル樹脂A'								
モノカルボン酸 (炭素原子数15)	17.3	11.0	72.5	67.0				
トリアコタ酸 (炭素原子数31)					17.3	11.0	72.5	67.0
ホキシ化合物								
ホキシ酸 グリジルエスチル (ホキシ基1個,当量124)								
ジシクロヘキサン型 エボキシ樹脂 (ホキシ基9個,当量295)	0.7	7.5	0.7	7.5	0.7	7.5	0.7	7.5
ジカルボン酸 (炭素原子数2)								
トコサン二酸 (炭素原子数20)	41.0	40.7	13.2	12.5	41.0	40.7	13.2	12.5
ジオール	1,3-ブロボジオール (炭素原子数3)							
エボサンジオール (炭素原子数20)	41.0	40.8	13.6	13.0	41.0	40.8	13.6	13.0
合計モル		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
モノカルボン酸/ ホキシ化合物(モル比)		24.7	1.5	103.6	8.9	24.7	1.5	103.6
重量平均分子量(Mw)		42300	ゲル化	22200	ゲル化	48500	ゲル化	24100
数平均分子量(Mn)		3500	-	2800	-	3400	-	2500
Mw/Mn		12	-	8	-	14	-	10
融点(℃)		96	-	33	-	97	-	97

10

20

30

40

50

## 【0088】

## 実施例1

結晶性ポリエステル樹脂(A1)84部、カーボンブラックMA-11(三菱化学製)5部、ボントロンS34(オリエンタル化学製 帯電制御剤)1部及びカルナウバワックス10部をヘンシェルミキサーで混合し、本発明の電子写真トナー用ポリスチル樹脂組成物を得た後、2軸混練機で混練し、混練物を得た。このようにして得られた混練物を粉碎、分級した。シリカR972(日本アエロジル製)1部をヘンシェルミキサーで混合後、篩かけをして混合物を得た。得られた混合物5部とキャリア(シリコン樹脂被覆フェライトキャリア)95部を混合攪拌して電子写真用トナー1を調整した。トナー1について、低温定着性、耐ブロッキング性、耐ホットオフセット性、連続印刷時の画質の安定性および光沢性を下記評価方法に従って評価した。評価結果を第10表に示す。

10

## 【0089】

## &lt;低温定着性の評価&gt;

熱ロールの設定温度を5きざみに80から140まで変化させ、ベタ印刷を行った。ベタ印刷部分に堅牢度試験を行い試験前後の画像濃度をマクベス濃度計(RD-918)で測定し、その試験前の値に対する剥離後の濃度値の比率を%で表示した場合に、その値が80%以上となる温度を定着開始温度とした。この温度が低いほど低温定着性の良好な電子写真用トナーである。低温定着性の評価基準は下記の通りとした。尚、堅牢度試験は学振型摩擦堅牢度試験機(荷重:200g、擦り操作:5ストローク)を用いて行った。

20

- ；定着開始温度が110未満の場合
- ；定着開始温度が110以上、115未満の場合
- ；定着開始温度が115以上、120未満の場合
- ×；定着開始温度が120以上の場合

## 【0090】

## &lt;耐ブロッキング性の評価方法&gt;

40 50%RHの環境下で $6.6 \text{ g/cm}^2$ の負荷をかけて48時間放置したトナーをサンプルとして用い、同サンプル400gを目開き $45 \mu\text{m}$ の篩いをセットした振動篩い装置で振幅1mm30秒間振動させた。篩いに残った凝集物の割合を下記の基準で評価した。凝集物の割合が小さいものほど耐ブロッキング性は良好である。

30

- ；10質量%未満の場合
- ；10～20質量%未満の場合
- ；20～30質量%未満の場合
- ×；30質量%以上の場合

## 【0091】

## &lt;耐ホットオフセット性の評価方法&gt;

熱ロールの設定温度を5きざみに150から210まで変化させたときに、ベタ印刷部分が再び同じ用紙にオフセットし、目視で確認できる最低の温度で表示した。この温度が高いほど耐オフセット性が良好であることを示す。

40

- ；オフセット開始温度が210以上の場合
- ；オフセット開始温度が180以上、210未満の場合
- ；オフセット開始温度が150以上、180未満の場合
- ×；オフセット開始温度が150未満の場合

ただし、高温でオフセットしない場合でも、樹脂自体がワックスとして作用し印刷媒体への定着性が悪いものは×の評価とした。

## 【0092】

尚、定着開始温度、耐オフセット性の評価は、次のようなヒートローラー定着機条件を行った。

ロール材質：上；ポリテトラフルオロエチレン、下；シリコーン

上ロール荷重：7Kg / 350mm

50

ニップ幅：4 mm

紙通し速度：90 mm/sec

### 【0093】

<連続印刷時の画質の安定性の評価方法>

連続印刷時の画質の安定性は電子写真トナーの帯電量の経時安定性を評価することにより行った。トレックジャパン(株)製210HS-2Aプローオフ帯電量測定機器を用い、結晶性ポリエステル樹脂(A1)1.5gとフェライトキャリアMF-100(日本鉄粉社製)48.5gの混合物を50mlのポリ容器にて1分間、10分間、30分間、60分間ターブラシェイカーミキサーにて混合し帯電量測定機器によって測定した。このときの最大帯電量と最小帯電量の差を求め、この値を帯電量の経時安定性の評価とした。この値が小さいほど帯電安定性に優れており、画像形成時の画像安定性に優れていることを表す。10

帯電量の経時安定性の評価基準

- ：最大帯電量と最小帯電量の差が -3 μC/g 未満
- ：最大帯電量と最小帯電量の差が -3 μC/g 以上、-6 μC/g 未満
- ：最大帯電量と最小帯電量の差が -6 μC/g 以上、-9 μC/g 未満
- ×：最大帯電量と最小帯電量の差が -9 μC/g 以上、-12 μC/g 未満

### 【0094】

<光沢性の評価>

市販の印刷機にてベタ印刷を行い印刷物を得た。印刷面の光沢を日本電色工業(株)製の20  
グロスマーテーを使用し投受光角60°で測定し、下記基準に従って評価した。

- ：数値が9以上
- ：数値が7以上、9未満
- ：数値が5以上、7未満
- ×：数値が3以上、5未満

### 【0095】

実施例2～40及び比較例1～32

第1表～第9表に示す結晶性ポリエステル樹脂(A)および比較対照用結晶性ポリエス  
テル樹脂(A')を用いた以外は実施例1と同様にして電子写真用トナー2～40および30  
比較対照用電子写真用トナー1'～32'を作成した。実施例1と同様に評価を行い、そ  
の結果を第10表及び第11表に示す。

### 【0096】

比較例33

結晶性ポリエステル樹脂(A1)の代わりに結晶性ポリエステル樹脂(A'33)を用  
いた以外は実施例1と同様にして比較対照用電子写真用トナー33'を作成した。実施例  
1と同様に評価を行い、その結果を第11表に示す。

### 【0097】

比較例34

結晶性ポリエステル樹脂(A1)の代わりに、結晶性ポリエステル樹脂(A'34)1  
3部およびエポキシ化合物としてエピコート1002(エポキシ当量600～700、1  
分子中にエポキシ基を平均1.8個)71部を用いた以外は実施例1と同様にして比較対  
照用電子写真用トナー34'を作成した。実施例1と同様に評価を行い、その結果を第1  
1表に示す。40

### 【0098】

比較例35

結晶性ポリエステル樹脂(A1)の代わりに、結晶性ポリエステル樹脂(A'35)1  
7部、非晶性ポリエステル樹脂(B1)42部および非晶性ポリエステル樹脂(B2)2  
5部を用いた以外は実施例1と同様にして比較対照用電子写真用トナー35'を作成した  
。実施例1と同様に評価を行い、その結果を第11表に示す。

### 【0099】

【表10】

第10表

	結晶性ポリ エステル樹脂	電子写真 用トナー	低温 定着性	耐ブロッ キング性	耐ホット オフセット性	帶電量の 経時安定性	光沢性
実施例1	(A 1)	1	◎	○	○	○	○
実施例2	(A 2)	2	◎	○	○	○	○
実施例3	(A 3)	3	◎	○	○	○	◎
実施例4	(A 4)	4	◎	○	○	○	◎
実施例5	(A 5)	5	◎	○	○	○	○
実施例6	(A 6)	6	◎	○	○	○	○
実施例7	(A 7)	7	○	◎	○	◎	◎
実施例8	(A 8)	8	○	◎	○	◎	◎
実施例9	(A 9)	9	◎	○	○	○	○
実施例10	(A 10)	10	◎	○	○	○	○
実施例11	(A 11)	11	◎	○	○	○	◎
実施例12	(A 12)	12	◎	○	○	○	◎
実施例13	(A 13)	13	◎	○	○	○	○
実施例14	(A 14)	14	◎	○	○	○	○
実施例15	(A 15)	15	○	◎	◎	◎	◎
実施例16	(A 16)	16	○	◎	◎	◎	◎
実施例17	(A 17)	17	○	◎	◎	○	○
実施例18	(A 18)	18	○	◎	◎	○	○
実施例19	(A 19)	19	◎	○	◎	◎	◎
実施例20	(A 20)	20	◎	○	◎	◎	◎
実施例21	(A 21)	21	○	◎	◎	◎	○
実施例22	(A 22)	22	○	◎	◎	◎	○
実施例23	(A 23)	23	○	◎	◎	◎	◎
実施例24	(A 24)	24	○	◎	◎	◎	◎
実施例25	(A 25)	25	○	◎	◎	○	○
実施例26	(A 26)	26	○	◎	◎	○	○
実施例27	(A 27)	27	◎	○	◎	◎	◎
実施例28	(A 28)	28	◎	○	◎	◎	◎
実施例29	(A 29)	29	○	◎	◎	◎	○
実施例30	(A 30)	30	○	◎	◎	◎	○
実施例31	(A 31)	31	○	◎	◎	◎	○
実施例32	(A 32)	32	○	◎	◎	◎	○
実施例33	(A 33)	33	◎	○	○	◎	○
実施例34	(A 34)	34	◎	○	◎	◎	○
実施例35	(A 35)	35	◎	○	◎	◎	○
実施例36	(A 36)	36	◎	○	◎	◎	○
実施例37	(A 37)	37	◎	○	○	◎	○
実施例38	(A 38)	38	◎	○	◎	◎	○
実施例39	(A 39)	39	◎	○	◎	◎	○
実施例40	(A 40)	40	◎	○	◎	◎	○

10

20

30

【0100】

【表 1 1】

第 1 1 表

		結晶性ポリ エスチル樹脂	電子写真 用トナー	低温 定着性	耐ブロッ キング性	耐ホット オフセット性	帶電量の 経時安定性	光沢性
比較例1	合成例41	(A' 1)	1'	◎	×	×	×	×
比較例2	合成例42	(A' 2)	2'	◎	×	×	×	△
比較例3	合成例43	(A' 3)	3'	◎	△	×	×	△
比較例4	合成例44	(A' 4)	4'	◎	×	×	×	◎
比較例5	合成例45	(A' 5)	5'	◎	×	×	×	×
比較例6	合成例46	(A' 6)	6'	◎	×	×	×	△
比較例7	合成例47	(A' 7)	7'	△	◎	×	△	△
比較例8	合成例48	(A' 8)	8'	△	◎	△	△	◎
比較例9	合成例49	(A' 9)	9'	◎	×	×	×	×
比較例10	合成例50	(A' 10)	10'	-	-	-	-	-
比較例11	合成例51	(A' 11)	11'	◎	△	×	×	△
比較例12	合成例52	(A' 12)	12'	-	-	-	-	-
比較例13	合成例53	(A' 13)	13'	◎	×	×	×	△
比較例14	合成例54	(A' 14)	14'	-	-	-	-	-
比較例15	合成例55	(A' 15)	15'	△	◎	×	△	△
比較例16	合成例56	(A' 16)	16'	-	-	-	-	-
比較例17	合成例57	(A' 17)	17'	△	◎	△	△	×
比較例18	合成例58	(A' 18)	18'	△	◎	△	△	△
比較例19	合成例59	(A' 19)	19'	◎	×	×	△	△
比較例20	合成例60	(A' 20)	20'	◎	×	×	△	◎
比較例21	合成例61	(A' 21)	21'	△	◎	△	◎	×
比較例22	合成例62	(A' 22)	22'	△	◎	△	◎	△
比較例23	合成例63	(A' 23)	23'	△	◎	×	◎	×
比較例24	合成例64	(A' 24)	24'	△	◎	△	◎	◎
比較例25	合成例65	(A' 25)	25'	△	◎	△	△	×
比較例26	合成例66	(A' 26)	26'	-	-	-	-	-
比較例27	合成例67	(A' 27)	27'	◎	×	△	△	△
比較例28	合成例68	(A' 28)	28'	-	-	-	-	-
比較例29	合成例69	(A' 29)	29'	△	◎	△	◎	×
比較例30	合成例70	(A' 30)	30'	-	-	-	-	-
比較例31	合成例71	(A' 31)	31'	△	◎	△	◎	×
比較例32	合成例72	(A' 32)	32'	-	-	-	-	-
比較例33	合成例73	(A' 33)	33'	◎	○	×	○	△
比較例34	合成例74	(A' 34)	34'	◎	◎	○	×	△
比較例35	合成例 75,76,77	(A' 35)	35'	◎	△	△	○	×

## 【0101】

## 第 1 1 表の脚注

低温定着性、耐ブロッキング性、耐ホットオフセット性、帶電時の経時安定性、光沢性における : 結晶性ポリエスチル樹脂合成時にゲル化したためトナー評価はできなかった。

10

20

30

---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 G      9 / 0 8 7