(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3874812号
(P3874812)
(45)発行日　平成19年1月31日(2007.1.31)　(24)登録日　平成18年11月2日(2006.11.2)

(51)Int.Cl.　F I
G03G 9/087 (2006.01)　G03G 9/08 331

請求項の数 3　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願平6-172265
(22)出願日　平成6年7月25日(1994.7.25)
(65)公開番号　特開平7-64328
(43)公開日　平成7年3月10日(1995.3.10)
審査請求日　平成13年7月25日(2001.7.25)
(31)優先権主張番号　100842
(32)優先日　平成5年8月2日(1993.8.2)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　596170170
ゼロックス　コーポレイション
ＸＥＲＯＸ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ
アメリカ合衆国　コネチカット州　スタンフォード、ロング・リッジ・ロード　８００
(74)代理人　100079049
弁理士　中島　淳
(74)代理人　100084995
弁理士　加藤　和詳
(72)発明者　ゲリノ　ジー．サクリパンテ
カナダ国　エル６ジェイ　７ケイ６　オンタリオ州オークヴィル　アディンガム　クレセント　２５７８

最終頁に続く

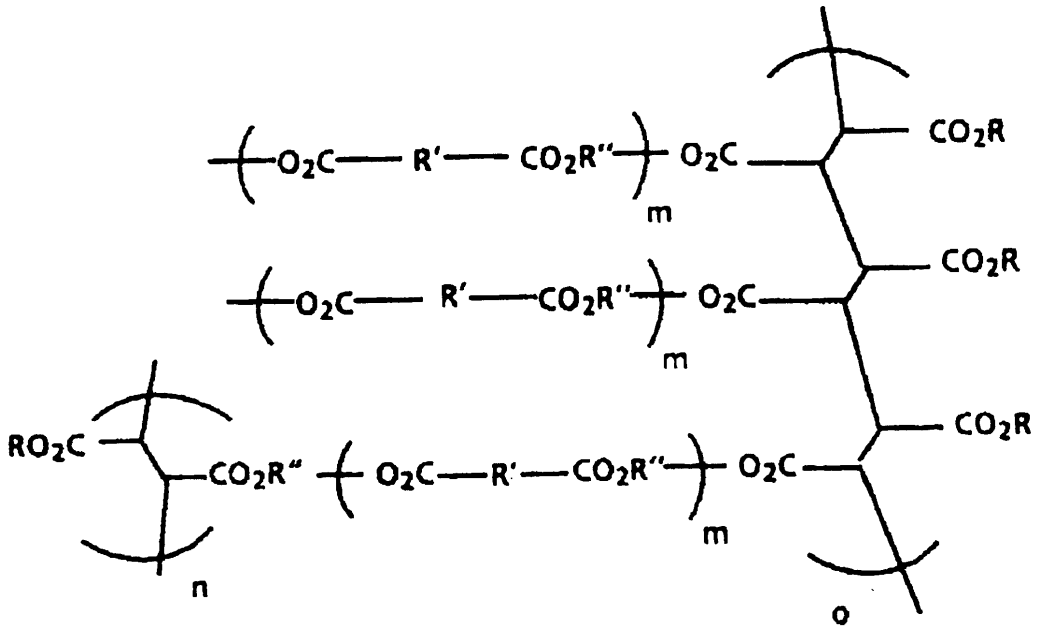
(54)【発明の名称】乾式トナー組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

着色剤と、ポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン）－ｇ－マレエート、ポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン）－ｇ－フマレート、ポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン）－ｇ－イタコネート、ポリ（１，３－プロピレン－ジエチレン）－ｇ－マレエート、ポリ（１，３－プロピレン－ジエチレン）－ｇ－フマレート、ポリ（１，３－プロピレン－ジエチレン）－ｇ－イタコネート、ポリ（ブチレン－ジエチレン）－ｇ－マレエート、ポリ（ブチル－ジエチレン）－ｇ－フマレート、ポリ（１，３－ブチル－ジエチレン）－ｇ－イタコネート、ポリ（１，２－プロピレン－１，３－ブチレン）－ｇ－マレエート、ポリ（１，２－プロピレン－１，３－ブチレン）－ｇ－フマレート、ポリ（１，２－プロピレン－１，３－ブチレン）－ｇ－イタコネート、及びこれらの混合物の中から選択されるポリエステルを側鎖に有する下記式のポリアルキレンとを含む乾式トナー組成物。

【化１】



（式中、ｍ、ｎ及びｏは、存在するモノマーセグメントの数を表し；Ｒは、各々独立して水素及びアルキルからなる群より選択されるものであり；Ｒ’は、各々独立してアリーレン及びアルキレンからなる群より選択されるものであり；Ｒ”は、各々独立してアルキレン及びオキシアルキレンからなる群より選択されるものであり；ここで、ｍは１０～１０００であり、ｎは１～１０００であり、ｏは１０～１０００である。）

【請求項２】

前記ポリエステルが、ポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン）－ｇ－マレエート、及びポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン）－ｇ－フマレートのうちいずれかである請求項１に記載の乾式トナー組成物。

【請求項３】

前記着色剤が顔料である請求項１又は２に記載の乾式トナー組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

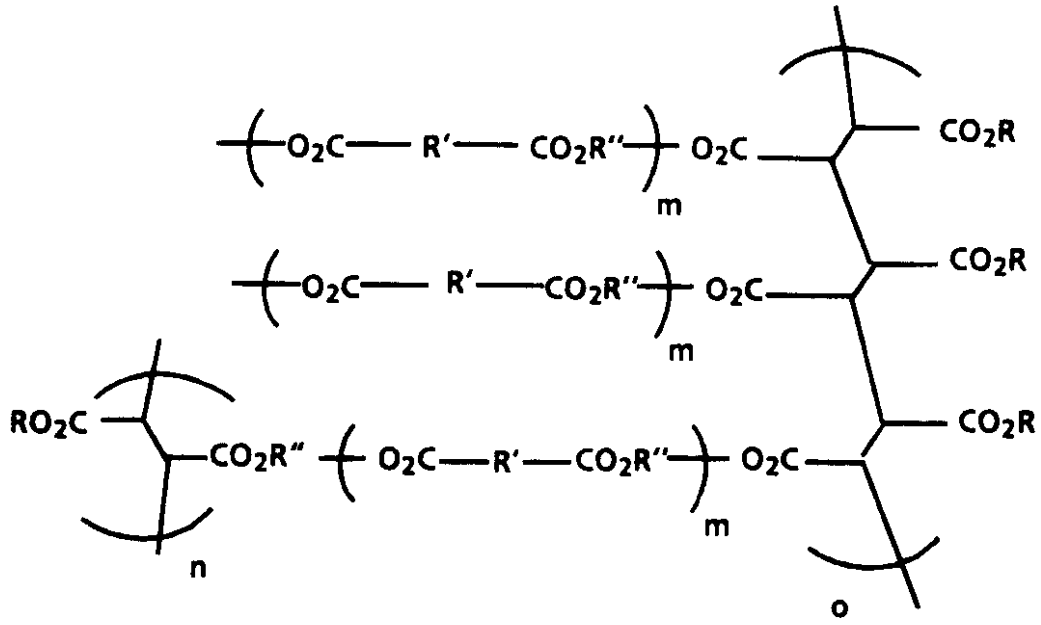
本発明は、概して、トナー及び現像剤組成物に関し、より詳細には、本発明は、新規な側鎖ポリエステル樹脂を含む現像剤及びトナー組成物並びにその製造方法に関する。具体例では、本発明によって、所定の側鎖ポリエステル樹脂粒子と、例えばカーボンブラック、マグネタイト若しくはこれらの混合物、シアン、マゼンタ、イエロー、ブルー、グリーン、レッド若しくはブラウン成分又はこれらの混合物から構成される顔料粒子とを含むトナー組成物が提供され、これによって、現像並びにブラック及び／又はカラー画像の発生をもたらす。具体例では、本発明によって、エンデン(endene)ポリエステル樹脂のフリーラジカル重合によって側鎖ポリエステルを製造する方法が提供される。本発明のトナー組成物は具体例において低い溶融特性、広い融着許容範囲、優れたブロッキング特性、優れた混合特性を含む多くの利点を有し、低コストであり、優れた非ビニルオフセット特性を有する。本文中で“エンデンポリエステル”とは、ポリエステルオリゴマーの末端に不飽和部分を優位に含むポリエステルオリゴマーをいう。

【０００２】

本発明の乾式トナー組成物は、具体例において、下記の化学式によって表される側鎖ポリエステル樹脂を含む。

【０００３】

【化２】



【０００４】
式中、ｍ、ｎ及びｏは、存在するモノマーセグメントの数を表し、Ｒは独立して水素及びアルキル基からなる群より選択され、Ｒ′は独立してアリーレン及びアルキレンからなる群より選択され、Ｒ″は独立してアルキレン及びオキシアルキレンからなる群より選択され、例えば、ゲルろ過クロマトグラフィーによる測定で約１５００～約５００００ｇ／mol の数平均分子量及び示差走査熱量計による測定で約４０～約７０℃、より好ましくは約５０～約６４℃のガラス転移温度を有する。具体例では、本発明の側鎖ポリエステルは、（ａ）ジオール例えば１，２－プロパンジオール及びジエチレングリコールと、二酸物例えばテレフタル酸若しくはジエステル例えばジメチルテレフタレートとを溶融重縮合して、これに二官能価の不飽和モノマー例えばジアルキルマレエートを加えて、低度の重合度例えばゲルろ過クロマトグラフィーによる測定で約１０００～約６０００ｇ／mol の数平均分子量を有するエンデンポリエステルオリゴマーを直接得ること；（ｂ）次いで、フリーラジカル重合開始剤例えばベンゾイルパーオキサイド等を添加して、オリゴマーエンデンポリエステルの重合を起こして、ゲルろ過クロマトグラフィーによる測定で約１５００～約５００００ｇ／mol の数平均分子量及び示差走査熱量計による測定で約４０～約７０℃、より好ましくは約５０～約６４℃のガラス転移温度を有する側鎖ポリエステル樹脂を得ることを含む方法によって、生成され得る。アルキルには、１～約２５の炭素原子を有する成分例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル等が含まれ；アリールには、６～約２４の炭素原子を有する基例えばフェニル、ベンゾイル、ハロゲン化フェニル等が含まれ；アルキレンには、１～約１２の炭素原子を有する基例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等が含まれ；オキシアルキレンには、１～約１２の炭素原子を有する基例えばオキシプロピレン、オキシエチレン、オキシブチレン等が含まれる。

【０００５】
側鎖ポリエステルを含む本発明のトナー組成物の利点の例には、約１２０～約１４５℃のような低い融着温度が含まれ、従って、定着には一層低い融着エネルギーでよく、それ故、融着中において電力消費を低くすることができ、選択された融着システムの寿命を延ばすことができる。更に、本発明のトナー組成物は、リリースオイルを最少又は回避して、約４０～約１００℃のような広い融着許容範囲を有する。リリースオイルを最少又は回避することは、通常、後の続くコピーの際に画像のゴースト又はバックグラウンドにつながる融着ロール上へのトナーのオフセットを抑制する。その上、具体例において、本発明の

トナー組成物によって得られた融着画像は、ビニルカバー例えばバインダとして用いられているものに対して実質的にオフセットしない。

【０００６】

【従来の技術】

グリコール比及び数平均分子量とガラス転移（Ｔｇ）及びシマズ流れ特性（Ｔｓ、T_1、T_2）との相関が得られ、ＢＢＮソフトウェアプロダクトから入手した統計ＲＳ／1^{R} ソフトウェアプログラムを用いて、下記の経験式を発生した。

【０００７】

【数１】

式（１）　$D=62.2-0.159Tg-1.7Ts-6.17T_1+6.225T_2$

式（２）　$Mn=1333T_2-525.2Tg-39300-796T_1+98.7Ts$

式（３）　$P=100-D$

式中、

Ｄはジエチレングリコール比；

Ｐは１，２－プロピレングリコール比；

Ｍｎは該ポリエステルの数平均分子量；

Ｔｇは該側鎖ポリエステルのガラス転移温度；

Ｔｓは該ポリエステルの軟化点；

T_1 は該ポリエステルの流れ開始温度；及び

T_2 は該ポリエステルの流れ温度、である。

【０００８】

上記の経験相関式を用いて、１，２－プロピレンの、対応するポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂のジエチレンに対するグリコール比は、その数平均分子量を用いて調整して特定のＴｇ並びにシマズ流れ特性Ｔｓ、T_1 及びT_2 のいずれの不定型線状ポリエステルにも整合させることができる。

【０００９】

米国特許第３，５９０，０００号及び同第４，５２５，４４５号には、好ましくはプロポキシレート化したビスフェノールＡとフマル酸から構成された線状ポリエステルが開示されており、ＳＰＡＲIIとして市販されている。この線状ポリエステル物質は、ＤＳＣによる測定で５４℃のガラス転移温度、７６℃の軟化点、８２℃の流れ開始温度及びシマズ流れ試験器による測定で９８．５℃の流れ温度（T_2）を示す。これらの前述の値を上記経験式１及び２に当てはめると、ジエチレン対プロピレングリコールが３４．６対６５．４であるグリコール比、並びに５８５２の数平均分子量を有するポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）から構成される線状ポリエステルが、市販のＳＰＡＲIIと同様の熱的特性を示すことが計算できる。比較例１８を参照のこと、比較例１８では、経済的なポリエステルは、ジエチレン対プロピレングリコールが３４．６対６５．４であるグリコール比を有し、５７００の数平均分子量である（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）から構成されており、また、ＤＳＣによる測定で５４℃のガラス転移温度、シマズ流れ試験器による測定で７６℃の軟化点、８２℃の流れ開始温度及び９９℃の流れ温度（T_2）を示す。

【００１０】

日本国公開特許公報第４４８３６（１９７５）号、同第３７３５３（１９８２）号、同第１０９８７５（１９８２）号、同第３０３１８５８－Ａ号（１９９１）には、多塩基カルボン酸例えばエトキシレート化ビスフェノールＡ、シクロヘキサンジメタノール及びテレフタル酸から誘導されたものから構成される線状ポリエステル樹脂が開示されている。この線状ポリエステル物質は、ＤＳＣによる測定で６２℃のガラス転移温度、８３℃の軟化点、９１℃の流れ開始温度及びシマズ流れ試験器による測定で１０４℃の流れ温度（T_2）を示す。前述の値を上記の経験式１及び２に当てはめてみると、ジエチレン対プロピレングリコールが１６．６対８３．４であるグリコール比を有し、２６００の数平均分子量であるポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）から構成されている線

状ポリエステルが、市販のＦＥ２０８と同様の熱的特性を示すことが計算できる。比較例１７を参照のこと、比較例１７では、経済的なポリエステルは、ジエチレン対プロピレングリコールが１６．６対８３．４であるグリコール比を有し、３１００の数平均分子量である１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレートから構成されており、これは、ＤＳＣによる測定で６２℃のガラス転移温度、シマズ流れ試験器による測定で８３℃の軟化点、９１℃の流れ開始温度及び１０４℃の流れ温度（T_2）を示す。

【００１１】

米国特許第４，５３３，６１４号及び同第４，９５７，７７４号には、無水ドデシルコハク酸、テレフタル酸、アルキロキシレート化ビスフェノールＡ及び連鎖延長剤として無水トリメリット酸から構成される線状ポリエステル樹脂が開示されている。これのトナー複合物は、ＤＳＣによる測定で５６℃のガラス転移温度、７８℃の軟化点、８４℃の流れ開始温度及びシマズ流れ試験器による測定で９２℃の流れ温度（T_2）を示す。前述の値を上記の経験式１及び２に当てはめてみると、ジエチレン対プロピレングリコールが１８．８対８１．２であるグリコール比を有し、２５４０の数平均分子量であるポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）から構成されている線状ポリエステルが、上述のポリエステル樹脂と同様の熱的特性を示すことが計算できる。比較例１９を参照のこと、比較例１９では、経済的なポリエステルは、ジエチレン対プロピレングリコールが１８．８対８１．２であるグリコール比を有し、２６１０の数平均分子量である１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレートから構成されており、これは、ＤＳＣによる測定で５６℃のガラス転移温度、シマズ流れ試験器による測定で７６℃の軟化点、８４℃の流れ開始温度及び９８℃の流れ温度（T_2）を示す。また、表３を参照するに、対応するトナーの融着結果は、約１４３℃及び１４４℃の同様の低い融着温度及び２００℃のホットオフセットを示す。これにより、ポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）から構成される線状の経済的なポリエステルは、ケミカル・マーケティング・レポーターから概算して上記線状ポリエステルの約２０％のコストである。

【００１２】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、約１３０～約１４５℃の低い溶融融着温度を有する経済的な線状ポリエステルを含むトナー組成物を提供することである。

【００１３】

また、本発明の目的は、シマズ流れ試験器による測定で、約８０～約９２℃の流れ開始温度T_1及び、T_1よりも約１５～約３０℃高い流れ温度T_2を有する経済的な側鎖ポリエステルを含むトナー組成物を提供することである。

【００１４】

本願発明によって、経済的な側鎖ポリエステルは、約１３０～約１４２℃の低い融着トナーを得ることに有利であり且つ、例えば約５０～約７０℃を越える程度の広い融着許容範囲を伴うことがわかった。

【００１５】

【課題を解決する手段】

本発明のこれらの目的は、その具体例において、所定のポリエステル樹脂粒子と、顔料粒子とを含むトナー組成物を提供することによって達成することができる。更に詳細には、本発明は具体例において、所定の経済的な側鎖ポリエステル樹脂と、顔料若しくは染料と、任意的な電荷添加剤とを含むトナー組成物に関する。

【００１６】

本発明のポリエステルは、例えばジメチルテレフタレート、１，２－プロピレングリコール及びジエチレングリコールの溶融エステル化によってオリゴマーのポリエステルを得；その後、不飽和モノマー例えばジメチルフマレート又はジメチルマレエートを添加して、不飽和部分でキャップされたオリゴマー又は低分子量のポリエステルを得て；次いで、前記得られたポリエステルを、好ましくは、例えば加熱若しくは他の方法例えば押出（米国同時係属特許出願第８１４，６４１号及び、フリーラジカル開始剤ベンゾイルパーオキサ

イドを用いる同第８１４，７８２号を参照のこと）によって重合することによって得られた側鎖ポリエステルとみなされる。

【００１７】

本発明の側鎖ポリエステル樹脂は、本文中で説明されるようにして製造され、一層詳細には、底部廃水バルブ、ダブルタービン攪拌器及び冷水凝縮器を有する蒸留受け器を備えた反応器に、約０．９５～約１．０５mol のジエステル例えばジメチルテレフタレートと、約０．０１～約０．１モルの二官能価不飽和モノマー例えば無水マレイン酸若しくはジメチルマレエートと、約０．６０～約２．０５モルのジオール例えば１，２－プロパンジオール及び約０．０１～約０．４０の第２のジオール例えばジエチレングリコールと、約０．００１～約０．０２モルの触媒例えばテトラブチルチタネートとを充填して、エンデンポリエステル樹脂を生成することによって製造される。その後、該反応器は、約３～約２０時間、攪拌しながら約１５０～約１８７℃に加熱され、それによって、０．５～約１モルのアルコール副産物例えばメタノールが蒸留受け器に回収され、これは、アメリカン・オプティカル社から入手可能なＡＢＢＥ屈折計による測定で約９０～約１００容量％のメタノールと、約０～約２０容量％の１，２－プロパンジオールを含有する。その後、この混合物は、約１８０～約２１０℃で加熱され、その後、圧力を約１０分～約３時間にわたって約１００～約３００Torrまで緩やかに下げ、その後、約０．０１～約５Torrまで約１～約５時間かけて下げると共に、約０．５～約２モルの蒸留物を蒸留受け器中に回収し、これはＡＢＢＥ屈折計による測定で約９０～約１００容量％の１，２－プロパンジオールと約０～約１０容量％のメタノールを含有する。その後、反応器を大気圧まで窒素でパージして、得られたポリマーはエンデンポリエステル樹脂例えばマレエートで末端停止されたポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）から構成される。その後、反応器温度を、約１２０～約１６０℃に下げ、フリーラジカル開始剤例えばベンゾイルパーオキサイドを約１０分～約３時間にわたって攪拌しながら添加する。その後、得られた側鎖ポリエステル樹脂を、底部廃水路を通してドライアイスで冷却された容器上に取り出して、約１．８～約２モルの側鎖ポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）－ｇ－マレエート樹脂を生じる。その後、該樹脂のガラス転移温度を測定することができ、デュポンから入手可能な９１０示差走査熱量計を用い、１０℃／分の加熱速度で操作して、約５０～約６５℃（オンセット）である。数平均分子量を測定することができ、約１５００～約３００００ｇ／mol であり、スチロゲルカラムを備えたウォーター社から入手可能な７００サテライトＷＩＳＰゲルろ過クロマトグラフィーを用い、テトラヒドロフランを溶媒に用いて、重量平均分子量は測定したところ約６０００～約５００００ｇ／mol であった。その後、約１．８ｇの得られたポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂は、１ｍｍ×１ｍｍのオリフィス開口部を有するダイを備えたシマズＣＦＴ－５００を用いて、直径約１ｃｍで長さ約２～約３ｃｍのペレットに押圧されて、２０ｋｇ／ｃｍ^2 の荷重及び１０℃／分の速度で２０～１３０℃の加熱に付される。該側鎖ポリエステル樹脂は約７０～約８３℃の軟化点、約８０～約９２℃の流れ開始温度T_1及びT_1よりも約１５～約３０℃高い流れ温度T_2を示した。

【００１８】

トナーは、樹脂粒子例えば側鎖ポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート－マレエート）樹脂と、顔料粒子例えばマグネタイト、カーボンブラック若しくはこれらの混合物と、好ましくは約０．５～約５％の任意的な電荷促進添加剤若しくは電荷添加剤の混合物とを、トナー押出装置例えばワーナー・プライダーラ（Werner Pfleiderer)から入手可能なＺＳＫ５３中で混合及び加熱し、該装置から形成されたトナー組成物を取り出すことによって得ることができる。冷却した後に、トナー組成物は、例えばコルターカウンタによる測定で約２５μｍ未満、好ましくは約８～約１２μｍの体積メジアン径のトナー粒子に到達させるためにスタートバント(Sturtevant)微粉砕機を用いて粉砕に付される。次いで、トナー組成物は、例えば、約４μｍ体積メジアン径未満のトナー粒子である微細物を取り出すために、ドナルドソンモデルＢ分級器を用いて分級される。

【００１９】

本発明のポリエステルの側鎖として存在するポリエステルは、繰り返し単位ｍは約２～約１００であり、Ｍｎはゲルろ過クロマトグラフィーによる測定で約１０００～約２０００ｇ／ｍｏｌ であり、この特定例には、ポリエチレン－テレフタレート、ポリプロピレン－テレフタレート、ポリブチレン－テレフタレート、ポリペンチレン－テレフタレート、ポリヘキサレン－テレフタレート、ポリヘプタデン－テレフタレート、ポリオクタレン－テレフタレート、ポリエチレン－セバケート、ポリプロピレン－セバケート、ポリブチレン－セバケート、ポリエチレン－アジペート、ポリプロピレン－アジペート、ポリブチレン－アジペート、ポリペンチレン－アジペート、ポリヘキサレン－アジペート、ポリヘプタデン－アジペート、ポリオクタレン－アジペート、ポリエチレン－グルタレート、ポリプロピレン－グルタレート、ポリブチレン－グルタレート、ポリペンチレン－グルタレート、ポリヘキサレン－グルタレート、ポリヘプタデン－グルタレート、ポリオクタレン－グルタレート、ポリエチレン－ピメレート、ポリプロピレン－ピメレート、ポリブチレン－ピメレート、ポリペンチレン－ピメレート、ポリヘキサレン－ピメレート、ポリ（プロポキシレート化ビスフェノール－アジペート）、ポリ（プロポキシレート化ビスフェノール－グルタレート）又はこれらの混合物が含まれる。

【００２０】

本発明の方法によって得られるエンデンポリエステル樹脂の特定例には、ポリプロピレン－テレフタレート、ポリブチレン－テレフタレート、ポリペンチレン－テレフタレート、ポリヘキサレン－テレフタレート、ポリヘプタデン－テレフタレート、ポリオクタレン－テレフタレート、ポリエチレン－セバケート、ポリプロピレン－セバケート、ポリブチレン－セバケート、ポリエチレン－アジペート、ポリプロピレン－アジペート、ポリブチレン－アジペート、ポリペンチレン－アジペート、ポリヘキサレン－アジペート、ポリヘプタデン－アジペート、ポリオクタレン－アジペート、ポリエチレン－グルタレート、ポリプロピレン－グルタレート、ポリブチレン－グルタレート、ポリペンチレン－グルタレート、ポリヘキサレン－グルタレート、ポリヘプタデン－グルタレート、ポリオクタレン－グルタレート、ポリエチレン－ピメレート、ポリプロピレン－ピメレート、ポリブチレン－ピメレート、ポリペンチレン－ピメレート、ポリヘキサレン－ピメレートのマレエート若しくはフマレート又はイタコネートでキャプ化若しくは末端停止されたポリエステルが含まれ、ここで、停止された不飽和の部分は、例えばマレエート若しくはフマレートであり、これは有効量例えばエンデンポリエステルの約０．０１～約５重量％で用いられる。

【００２１】

前述のポリエステルの製造に用いられるジオールの特定例には、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，２－ブチレングリコール、１，３－ブチレングリコール、１，４－ブチレングリコール、１，２－ペンチレングリコール、１，３－ペンチレングリコール、１，４－ペンチレングリコール、１，５－ペンチレングリコール、１，２－ヘキシレングリコール、１，３－ヘキシレングリコール、１，４－ヘキシレングリコール、１，５－ヘキシレングリコール、１，６－ヘキシレングリコール、ヘプチレングリコール類、オクチレングリコール類、デシリングリコールが含まれ、これらのジオールは、種々の有効量例えば樹脂の約４５～約５５モル重量％で用いられる。

【００２２】

前述のポリエステルの製造に用いられる二酸物又は飽和無水物の特定例には、マロン酸、コハク酸、２－メチルコハク酸、２，３－ジメチルコハク酸、ドデシルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、２－メチルアジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、１，２－シクロヘキサンジオン酸、１，３－シクロヘキサンジオン酸、１，４－シクロヘキサンジオン酸、無水グルタル酸、無水コハク酸、無水ドデシルコハク酸、これらの混合物が含まれ、これらの成分は、有効量例えば樹脂、即ちポリマーの約４５～約５５モル重量％の中から選択される。

【００２３】

前述の側鎖ポリエステルの製造の用いられるジエステルの特定例には、アルキルエステル

が含まれ、ここでアルキル基は、１～約２３の炭素鎖を有し、マロネート、スクシネート、２－メチルスクシネート、２，３－ジメチルスクシネート、ドデシルスクシネート、グルタレート、アジピン酸、２－メチルアジペート、ピメレート、アゼレート、セバケート酸、テレフタレート、イソフタレート、フタレート、１，２－シクロヘキサンジオエート、１，３－シクロヘキサンジオエート、１，４－シクロヘキサンジオエート、これらの混合物等のエステルであり；これらのジエステルは有効量例えば樹脂の約４５～約５５モル重量％で用いられる。

【００２４】

エンデンポリエステルを形成するための用いられる二官能価不飽和モノマーの特定例には、無水マレイン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、２－メチルイタコン酸、フマレート、マレエート、イタコネートのジエステル等が含まれ、ここでアルキル鎖にはジエステルが１～約２３あるもの等がある。これらのモノマーは、有効量例えば樹脂の約０．１～約１５モル重量％で選択される。

【００２５】

重合に選択されるフリーラジカル開始剤の特定例には、アゾ型開始剤例えば２，２′－アゾビス（ジメチル－バレロニトリル）、アゾビス（イソブチロニトリル）、アゾビス（シクロヘキサン－ニトリル）、アゾビス（メチル－ブチロニトリル）、これらの混合物等；パーオキサイド開始剤例えばベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド等が含まれる。

【００２６】

重縮合触媒の特定例には、テトラアルキルチタネート、酸化ジアルキルスズ、テトラアルキルスズ、酸化ジアルキルスズ水酸化物、アルミニウムアルコキシド、アルカリ亜鉛、ジアルキル亜鉛、酸化亜鉛、酸化第１スズ、酸化ジブチルスズ、酸化ブチルスズ水酸化物、テトラアルキルスズ例えばジブチルスズジラウレート、及びこれらの混合物が含まれ、樹脂の約０．０１～約１モル％の有効量で用いられる。

【００２７】

トナーには種々の既知の着色剤が有効量例えばトナーの約１～約２５重量％、好ましくは約１～約１５重量％の量で存在し、これには、ＲＥＧＡＬ３３０（商標名）のようなカーボンブラック、マグネタイト例えばモベイ(Mobay) マグネタイトＭＯ８０２９（商品名）、ＭＯ８０６０（商品名）；コロンビアンマグネタイト；ＭＡＰＩＣＯ ＢＬＡＣＫＳ（商標名）及び表面処理マグネタイト；ファイザーマグネタイトＣＢ４７９９（商品名）、ＣＢ５３００（商品名）、ＣＢ５６００（商品名）、ＭＣＸ６３６９（商品名）、バイエルマグネタイトＢＡＹＦＥＲＲＯＸ ８６００（商品名）、８６１０（商品名）；ノザンピグメント(Northern Pigments) マグネタイトＮＰ－６０４（商品名）、ＮＰ－６０８（商品名）；マグノックス(Magnox)マグネタイトＴＭＢ－１００（商品名）若しくはＴＭＢ－１０４（商品名）；及び他の同等ブラック顔料が含まれる。着色顔料としては、既知のシアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブラウン、ブルー及びこれらの混合物を選択することができる。

【００２８】

トナーは、また既知の電荷添加剤を有効量例えば約０．１～約１０重量％で含み得、例えばアルキルピリジニウムハライド、ビスルフェート、米国特許第３，９４４，４９３号、同第４，００７，２９３号、同第４，０７９，０１４号、同第４，３９４，４３０号及び同第４，５６０，６３５号の電荷調節添加剤、これらの混合物等であり、該特許公報は、ジステアリルジメチルアンモニウムメチルフスルフェート電荷添加剤を有するトナーを開示しており、この開示内容を全て援用して本文の記載の一部とする。

【００２９】

本発明のトナー組成物に添加されることができる表面添加剤には、例えば金属塩、脂肪酸の金属塩、コロイド状シリカ、金属酸化物例えば酸化スズ、酸化チタン、これらの混合物等が含まれ、これらの添加剤は、通常、約０．１～約１重量％の有効量で存在し、米国特許３，５９０，０００号、同第３，７２０，６１７号、同第３，６５５，３７４号及び同

第３，９８３，０４５号を参照のこと。これらの特許の開示内容を全て援用して本文の記載の一部とする。好ましく添加剤には、ステアリン酸亜鉛及びデグッサ(Degussa) から入手可能なＡＥＲＯＳＩＬ
Ｒ９７２（商標名）が含まれる。

【００３０】

本発明の他の具体例において、既知の微粉砕及び分級の後に、約５～約２０μｍの平均径を有し且つ側鎖ポリエステル樹脂粒子、顔料粒子及び任意的な電荷促進添加剤を含むトナー粒子が得られる。

【００３１】

ポリエステル樹脂粒子は、十分であり、しかも有効な量例えば約７０～約９５重量％で存在する。従って、１重量％の電荷促進添加剤が存在し、約３～１０重量％の顔料若しくは着色剤例えばカーボンブラックがこれに含有される場合、９６～約８９重量％の樹脂が選択される。また、本発明の電荷促進添加剤は、顔料粒子上に被覆され得る。

【００３２】

【実施例】

〔実施例１〕

１，２－プロピレングリコール及びジメチルテレフタレートから誘導されるポリ（１，２－プロピレン－テレフタレート）樹脂：

底部廃水バルブ、ダブルタービン攪拌器及び、冷水凝縮器を有する蒸留受け器を備えた１リットルのパール(Parr)反応器に、３７５ｇのジメチルテレフタレート、２９６．９ｇの１，２－プロパンジオール（１モル過剰）及び触媒として０．８のテトラブチルチタネートを充填した。その後、１６５℃に加熱して該反応器を１６時間攪拌し、これによって１１３ｇの蒸留物を蒸留物受け器中に回収し、これはアメリカン・オプティカル社から入手可能なＡＢＢＥ屈折計による測定で約９８容量％のメタノール及び２容量％の１，２－プロパンジオールを含有していた。その後、該混合物を１時間かけて１９０℃まで加熱した後、１時間かけて約２６０Torrまでゆっくりと減圧し、その後、２時間かけて５Torrまで減圧して、蒸留物受け器中に約１２５ｇの蒸留物を回収した。これは、ＡＢＢＥ屈折計による測定で約９７容量％の１，２－プロパンジオール及び３容量％のメタノールを含有していた。その後、３０分間にわたって更に約１Torrまで減圧して、それによって、更に１５ｇの１，２－プロパンジオールを回収した。その後、該反応器を大気圧まで窒素でパージし、ポリマーを、底部廃水路からドライアイスで冷却した容器上に取り出して４１０ｇのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を得た。その後、該樹脂のガラス転移温度は、デュポンから入手した９１０示差操作熱量計を用いて１０℃／分の加熱速度で操作して６５℃（オンセット）であることが測定された。スチロゲルカラムが装備され、ウォーター社から入手された７００サテライトＷＩＳＰゲルろ過クロマトグラフィーによりテトラヒドロフランを溶媒として用いて、数平均分子量は、２２００ｇ／mol であり、重量平均分子量は５２００ｇ／mol であった。その後、１．８ｇのこのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を、流れ試験機５００シリーズでシマズから供給されたプレス及びダイセットを用いて、押圧して直径約１ｃｍ長さ約１０ｃｍのペレットにした。その後、押圧された試料ペレットを流れ試験機に投入し、２０ｋｇ／ｃｍ^2 荷重及び１０℃／分の速度で２０℃から１３０℃で加熱したバレル温度を用いて標準シマズ条件に付した。本実施例の樹脂について、８２℃の軟化点、９３℃の流れ開始温度T_1 及び１０６℃の流れ温度T_2 であった。

【００３３】

〔実施例２〕

ジエチレン／１，２－プロピレン比が５：９５であるポリ（１，２－プロピレン－テレフタレート）樹脂：

底部廃水バルブ、ダブルタービン攪拌器及び、冷水凝縮器を有する蒸留受け器を備えた１リットルのパール反応器に、３７５ｇのジメチルテレフタレート、２８９．４ｇの１，２－プロパンジオール（１モル過剰）、１０．４ｇのジエチレングリコール及び触媒として

０．８のテトラブチルチタネートを充填した。その後、該反応器を１６５℃に加熱して１６時間攪拌し、これによって１０９ｇの蒸留物を蒸留物受け器中に回収し、これはアメリカン・オプティカル社から入手可能なＡＢＢＥ屈折計による測定で約９８容量％のメタノール及び２容量％の１，２－プロパンジオールを含有していた。その後、該混合物を１時間かけて１９０℃まで加熱した後、１時間かけて約２６０Torrまでゆっくりと減圧し、その後、２時間かけて５Torrまで減圧して、蒸留物受け器中に約１２８ｇの蒸留物を回収した。これは、ＡＢＢＥ屈折計による測定で約９７容量％の１，２－プロパンジオール及び３容量％のメタノールを含有していた。その後、３０分間にわたって更に約１Torrまで減圧して、それによって、更に１６ｇの１，２－プロパンジオールを回収した。その後、該反応器を大気圧まで窒素でパージし、ポリマーを、底部廃水路からドライアイスで冷却した容器上に取り出して４１０ｇのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を得た。その後、該樹脂のガラス転移温度は、デュポンから入手した９１０示差操作熱量計を用いて１０℃／分の加熱速度で操作して６４℃（オンセット）であることが測定された。スチロゲルカラムが装備され、ウォーター社から入手された７００サテライトＷＩＳＰゲルろ過クロマトグラフィーによりテトラヒドロフランを溶媒として用いて、数平均分子量は、２６００ｇ／mol であり、重量平均分子量は６８００ｇ／mol であった。その後、１．８ｇのこのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を、流れ試験機５００シリーズでシマズから供給されたプレス及びダイセットを用いて、押圧して直径約１ｃｍ長さ約１０ｃｍのペレットにした。その後、押圧された試料ペレットを流れ試験機に投入し、２０ｋｇ／ｃｍ^2 荷重及び１０℃／分の速度で２０℃から１３０℃で加熱したバレル温度を用いて標準シマズ条件に付した。本実施例の樹脂について、８０℃の軟化点、９３℃の流れ開始温度T_1 及び１０６℃の流れ温度T_2 であった。

【００３４】

〔実施例３〕

ジエチレン／１，２－プロピレン比が１０：９０であるポリ（１，２－プロピレン－テレフタレート）樹脂：

底部廃水バルブ、ダブルタービン攪拌器及び、冷水凝縮器を有する蒸留受け器を備えた１リットルのパール反応器に、３７５ｇのジメチルテレフタレート、２８２ｇの１，２－プロパンジオール（１モル過剰）、２０．７ｇのジエチレングリコール及び触媒として０．８のテトラブチルチタネートを充填した。その後、該反応器を１６５℃に加熱して１６時間攪拌した。、これによって１１０ｇの蒸留物を蒸留物受け器中に回収し、これはアメリカン・オプティカル社から入手可能なＡＢＢＥ屈折計による測定で約９８容量％のメタノール及び２容量％の１，２－プロパンジオールを含有していた。その後、該混合物を１時間かけて１９０℃まで加熱した後、１時間かけて約２６０Torrまでゆっくりと減圧し、その後、２時間かけて５Torrまで減圧して、蒸留物受け器中に約１２９ｇの蒸留物を回収した。これは、ＡＢＢＥ屈折計による測定で約９７容量％の１，２－プロパンジオール及び３容量％のメタノールを含有していた。その後、３０分間にわたって更に約１Torrまで減圧して、それによって、更に１７ｇの１，２－プロパンジオールを回収した。その後、該反応器を大気圧まで窒素でパージし、ポリマーを、底部廃水路からドライアイスで冷却した容器上に取り出して４５０ｇのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を得た。その後、該樹脂のガラス転移温度は、デュポンから入手した９１０示差操作熱量計を用いて１０℃／分の加熱速度で操作して６３℃（オンセット）であることが測定された。スチロゲルカラムが装備され、ウォーター社から入手された７００サテライトＷＩＳＰゲルろ過クロマトグラフィーによりテトラヒドロフランを溶媒として用いて、数平均分子量は、２９００ｇ／mol であり、重量平均分子量は７７９０ｇ／mol であった。その後、１．８ｇのこのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を、流れ試験機５００シリーズでシマズから供給されたプレス及びダイセットを用いて、押圧して直径約１ｃｍ長さ約１０ｃｍのペレットにした。その後、押圧された試料ペレットを流れ試験機に投入し、２０ｋｇ／ｃｍ^2 荷重及び１０℃／分の速度で２０℃から１３０℃で加熱したバレル温度を用いた標準シマズ条件に付した。本実施例の樹脂について

、８０℃の軟化点、９２℃の流れ開始温度T_1及び１０６℃の流れ温度T_2であった。

【００３５】

〔実施例４〕

ジエチレン／１，２－プロピレン比が１５：８５であるポリ（１，２－プロピレン－テレフタレート）樹脂：

底部廃水バルブ、ダブルタービン攪拌器及び、冷水凝縮器を有する蒸留受け器を備えた１リットルのパール反応器に、３７５ｇのジメチルテレフタレート、２７４．６ｇの１，２－プロパンジオール（１モル過剰）、３１ｇのジエチレングリコール及び触媒として０．８のテトラブチルチタネートを充填した。その後、該反応器を１６５℃に加熱して１６時間攪拌し、これによって１１５ｇの蒸留物を蒸留物受け器中に回収し、これはアメリカン・オプティカル社から入手可能なＡＢＢＥ屈折計による測定で約９８容量％のメタノール及び２容量％の１，２－プロパンジオールを含有していた。その後、該混合物を１時間かけて１９０℃まで加熱した後、１時間かけて約２６０Torrまでゆっくりと減圧し、その後、２時間にかけて５Torrまで減圧して、蒸留物受け器中に約１２０ｇの蒸留物を回収した。これは、ＡＢＢＥ屈折計による測定で約９７容量％の１，２－プロパンジオール及び３容量％のメタノールを含有していた。その後、３０分間にわたって更に約１Torrまで減圧して、それによって更に１８ｇの１，２－プロパンジオールを回収した。その後、該反応器を大気圧まで窒素でパージし、ポリマーを、底部廃水路からドライアイスで冷却した容器上に取り出して４５４ｇのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を得た。その後、該樹脂のガラス転移温度は、デュポンから入手した９１０示差操作熱量計を用いて１０℃／分の加熱速度で操作して３３℃（オンセット）であることが測定された。スチロゲルカラムが装備され、ウォーター社から入手された７００サテライトＷＩＳＰゲルろ過クロマトグラフィーによりテトラヒドロフランを溶媒として用いて、数平均分子量は、２５００ｇ／mol であり、重量平均分子量は３８００ｇ／mol であった。その後、１．８ｇのこのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を、流れ試験機５００シリーズでシマズから供給されたプレス及びダイセットを用いて、押圧して直径約１ｃｍ長さ約１０ｃｍのペレットにした。その後、押圧された試料ペレットを流れ試験機に投入し、２０ｋｇ／cm^2荷重及び１０℃／分の速度で２０℃から１３０℃で加熱したバレル温度を用いて標準シマズ条件に付した。本実施例の樹脂について、６４℃の軟化点、７４℃の流れ開始温度T_1及び８４℃の流れ温度T_2であった。

【００３６】

〔実施例５～１６〕

１５と４０との間で変わる比を有する１，２－プロピレン－ジエチレングリコールを含むポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を、１，２－プロピレン－ジエチレングリコール比を表１に従って調整した以外は、実施例１と同様の方法を用いて合成した。その後、ゲルろ過、示差操作熱量計及びシマズ流れ特性を、実施例１での説明と同一の方法及び条件を用いて得て、これらの特性を表１に挙げた。

【００３７】

【表１】

実験例１～１６のポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂の熱的特性

実験例	グリコール比		DSC	GPC		シマズ流れ試験（℃）		
	DEG	PPG	オンセット	M_n	M_w	T_s	T_1	T_2
1	0	100	65.0	2.20	5.20	82	93	106
2	5	95	64.0	2.66	6.80	80	93	106
3	10	90	63.0	2.90	7.79	80	92	106
4	15	85	33.0	2.50	3.80	64	74	84
5	15	85	61.0	5.20	8.90	78	91	106
6	20	80	41.0	1.30	3.70	67	75	86
7	20	80	52.0	2.90	6.20	73	84	98
8	20	80	65.0	5.50	14.0	82	95	110
9	25	75	54.0	4.00	8.10	73	84	99
10	30	70	50.0	3.70	11.0	70	80	94
11	30	70	57.0	5.60	17.0			
12	30	70	62.5	14.00	30.0	82	100	118
13	35	65	49.0	3.70	8.40	71	77	92
14	35	65	54.0	4.70	14.0	74	84	99
15	35	65	60.0	10.00	22.0	78	96	112
16	40	60	47.0	4.60	10.0			

ジエチレングリコール（ＤＥＧ）；１，２－プロパンジオール（ＰＰＧ）

【００３８】

〔比較例１７〕

ジエチレン／１，２－プロピレン比が１６．６：８３．４の線状ポリ（１，２－プロピレン－テレフタレート）樹脂９８重量％とＰＶ　ＦＡＳＴ　ＢＬＵＥ（商品名）顔料２重量％とを含むトナー組成物を、以下のようにして製造した。

底部廃水バルブ、ダブルタービン攪拌器及び冷水凝縮器を有する蒸留受け器を備えた１リットルのパール反応器に、３７５ｇのジメチルテレフタレート、２７２ｇの１，２－プロパンジオール（１モル過剰）、３４．３ｇのジエチレングリコール及び触媒として０．８のテトラブチルチタネートを充填した。その後、該反応器を１６５℃に加熱して１６時間攪拌し、これによって１１１ｇの蒸留物を蒸留物受け器中に回収し、これはアメリカン・オプティカル社から入手可能なＡＢＢＥ屈折計による測定で約９８容量％のメタノール及び２容量％の１，２－プロパンジオールを含有していた。その後、該混合物を１時間かけて１９０℃まで加熱した後、１時間かけて約２６０Torrまでゆっくりと減圧し、その後、２時間かけて５Torrまで減圧して、蒸留物受け器中に約１２４ｇの蒸留物を回収した。これは、ＡＢＢＥ屈折計による測定で約９７容量％の１，２－プロパンジオール及び３容量％のメタノールを含有していた。その後、３０分間にわたって更に約１Torrまで減圧して、それによって更に１９ｇの１，２－プロパンジオールを回収した。その後、該反応器を大気圧まで窒素でパージし、ポリマーを、底部廃水路からドライアイスで冷却した容器上に取り出して４１０ｇのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を得た。その後、該樹脂のガラス転移温度は、デュポンから入手した９１０示差操作熱量

計を用いて１０℃／分の加熱速度で操作して６２℃（オンセット）であることが測定された。スチロゲルカラムが装備され、ウォーター社から入手された７００サテライトＷＩＳＰゲルろ過クロマトグラフィーによりテトラヒドロフランを溶媒として用いて、数平均分子量は、３１００ｇ／mol であり、重量平均分子量は９３００ｇ／mol であった。その後、約１．８ｇのこのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を、流れ試験機５００シリーズでシマズから供給されたプレス及びダイセットを用いて、押圧して直径約１ｃｍ長さ約１０ｃｍのペレットにした。その後、押圧された試料ペレットを流れ試験機に投入し、２０ｋｇ／ｃｍ^2 荷重及び１０℃／分の速度で２０℃から１３０℃で加熱したバレル温度を用いて標準シマズ条件に付した。本実施例の樹脂について、８０℃の軟化点、９１℃の流れ開始温度T_1 及び１０４℃の流れ温度T_2 であった。

【００３９】

上記ポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）線状ポリエステルは、大きなチャンク状であった。得られたポリマーを８５０μｍスクリーンを備えたモデルＪフィッツミル(Fitzmill)中で粉砕して、より小さい粒子にした。粉砕後、ポリマー３９２ｇ（トナーの９８重量％）をヘキスト・ケミカル社から入手したＰＶ　ＦＡＳＴ　ＢＬＵＥ（商品名）顔料８ｇ（トナーの２重量％）と混合した。２つの成分はまず塗料振盪機において、次いで、ロールミルにおいて乾燥ブレンドした。その後、小ＤＡＶＯ（商品名）対向回転式ツインスクリュー押出器を用いて前述の混合物を溶融混合した。Ｋ－トロンツインスクリュー容量供給装置を用いて該混合物を、１２０℃のバレル温度、１０ｇ／分の供給速度で６０ｒｐｍのスクリュー回転速度の押出器へ供給した。押出されたストランドを、モデルＪフィッツミルを２回通過させ、１回目は８５０μｍスクリーンであり、２回目は４２５μｍスクリーンを通過させることによって、砕いて粗粒子にした。８インチスタートバント微粉砕機を用いて更に粒子寸法を小さくした。粉砕後、トナーを測定して、コルターカウンタによる測定で１．３８の幾何分布を有する７．５μｍの平均体積径粒子寸法を示した。この比較例のトナーについて、８３℃の軟化点、９１℃の流れ開始温度T_1 及び１０４℃の流れ温度T_2 が、シマズ流れ試験機によって測定して得られた。現像剤組成物を、前述のトナー３重量部と、スチールコア及びそれを被覆しているポリビニリデンポリマーコーティングを含むキャリア１００重量部とをロールミルすることによって製造した。帯電的データを既知の吹き出しファラデーケージ装置を用いて得て、電荷は１２．７マイクロクーロン／ｇであった。その後、未融着コピーを、無力化した融着システムを有するゼロックス社の１０７５画像形成装置を用いて製造した。その後、この未融着コピーを、１１．９インチ／秒のプロセス速度を用いて受注製造試験融着機において、続いて融着させた。該トナーの融着評価は約１４１℃の最少定着温度及び約２００℃のホットオフセット温度を示した。

【００４０】

〔比較例１８〕

ジエチレン／１，２－プロピレン比が３４．６：６５．４の線状ポリ（１，２－プロピレン－テレフタレート）樹脂９８重量％とＰＶ　ＦＡＳＴ　ＢＬＵＥ（商品名）顔料２重量％とを含むトナー組成物を、以下のようにして製造した。

【００４１】

底部廃水バルブ、ダブルタービン攪拌器及び冷水凝縮器を有する蒸留受け器を備えた１リットルのパール反応器に、３７５ｇのジメチルテレフタレート、２４５ｇの１，２－プロパンジオール（１モル過剰）、７１．６ｇのジエチレングリコール及び触媒として０．８のテトラブチルチタネートを充填した。その後、該反応器を１６５℃に加熱して１６時間攪拌し、これによって１０６ｇの蒸留物を蒸留物受け器中に回収し、これはアメリカン・オプティカル社から入手可能なＡＢＢＥ屈折計による測定で約９７．５容量％のメタノール及び２．５容量％の１，２－プロパンジオールを含有していた。その後、該混合物を１時間かけて１９０℃まで加熱した後、１時間かけて約２６０Torrまでゆっくりと減圧し、その後、２時間かけて５Torrまで減圧しつつ、蒸留物受け器中に約１２９ｇの蒸留物を回収した。これは、ＡＢＢＥ屈折計による測定で約９７容量％の１，２－プロパンジオール

及び３容量％のメタノールを含有していた。その後、３０分間にわたって更に約１Torrまで減圧して、それによって更に１７ｇの１，２－プロパンジオールを回収した。その後、該反応器を大気圧まで窒素でパージし、ポリマーを、底部廃水路からドライアイスで冷却した容器上に取り出して４４４ｇのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を得た。その後、該樹脂のガラス転移温度は、デュポンから入手した９１０示差操作熱量計を用いて１０℃／分の加熱速度で操作して５４℃（オンセット）であることが測定された。スチロゲルカラムが装備され、ウォーター社から入手された７００サテライトＷＩＳＰゲルろ過クロマトグラフィーによりテトラヒドロフランを溶媒として用いて、樹脂の数平均分子量は、５７００ｇ／mol であり、重量平均分子量は１１１００ｇ／mol であった。その後、約１．８ｇのこのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を、流れ試験機５００シリーズでシマズから供給されたプレス及びダイセットを用いて、押圧して直径約１ｃｍ長さ約１０ｃｍのペレットにした。その後、押圧された試料ペレットを流れ試験機に投入し、２０ｋｇ／cm^2 荷重及び１０℃／分の速度で２０℃から１３０℃で加熱したバレル温度を用いた標準シマズ条件に付した。本比較例の樹脂について、７６℃の軟化点、８２℃の流れ開始温度T_1 及び９９℃の流れ温度T_2 であった。

【００４２】

その後、得られたポリマーを、９８重量％のポリエステル及び２重量％のＰＶＦＡＳＴ　ＢＬＵＥ（商品名）を含むシアントナーへ、実施例１７と同様の方法を用いて配合した。粉砕後、該トナーを測定したところ、コルターカウンタによる測定で平均体積径粒子寸法７．０μｍ且つ幾何分布１．３５であった。その後、得られたトナーを、更に分級することなく用いた。本比較例のトナーについて、シマズ流れ試験機による測定により、８３℃の軟化点、９１℃の流れ開始温度T_1 及び１０４℃の流れ温度T_2 が示された。現像剤組成物を、前述のトナー３重量部と、スチールコア及びその上の連続したポリビニリデンポリマーコーティング１．７５重量％から構成されるキャリア１００重量部とをロールミルすることによって製造した。帯電的データを既知の吹き出しファラデーケージ装置を用いて得、電荷は２２．７マイクロクーロン／ｇであった。その後、未融着コピーを、無能化された融着システム付きのゼロックス社の１０７５画像形成装置を用いて製造した。その後、未融着コピーを、続いて受注製造バルセロナ融着器に１１．９インチ／秒のプロセス速度で融着させた。トナーの融着評価は、約１３２℃の最少定着温度及び１８０℃のホットオフセット温度であった。

【００４３】

〔比較例１９〕

ジエチレン／１，２－プロピレン比が１８．８：８１．２の線状ポリ（１，２－プロピレン－テレフタレート）樹脂９８重量％とＰＶ　ＦＡＳＴ　ＢＬＵＥ（商品名）顔料２重量％とを含むトナー組成物を、以下のようにして製造した。

【００４４】

底部廃水バルブ、ダブルタービン攪拌器及び冷水凝縮器を有する蒸留受け器を備えた１リットルのパール反応器に、３７５ｇのジメチルテレフタレート、２６８．９ｇの１，２－プロパンジオール（１モル過剰）、３８．９ｇのジエチレングリコール及び触媒として０．８のテトラブチルチタネートを充填した。その後、該反応器を１６５℃に加熱して１６時間攪拌し、これによって１１５ｇの蒸留物を蒸留物受け器中に回収し、これはアメリカン・オプティカル社から入手可能なＡＢＢＥ屈折計による測定で約９８容量％のメタノール及び２容量％の１，２－プロパンジオールを含有していた。その後、該混合物を１時間かけて１９０℃まで加熱した後、１時間かけて約２６０Torrまでゆっくりと減圧し、その後、２時間かけて５Torrまで減圧して、蒸留物受け器中に約１２６ｇの蒸留物を回収した。これは、ＡＢＢＥ屈折計による測定で約９７容量％の１，２－プロパンジオール及び３容量％のメタノールを含有していた。その後、３０分間にわたって更に約１Torrまで減圧して、それによって更に１４ｇの１，２－プロパンジオールを回収した。その後、該反応器を大気圧まで窒素でパージし、ポリマーを、底部廃水路からドライアイスで冷却した容

器上に取り出して４６０ｇのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を得た。その後、該樹脂のガラス転移温度は、デュポンから入手した９１０示差操作熱量計を用いて１０℃／分の加熱速度で操作して５６℃（オンセット）であることが測定された。スチロゲルカラムが装備され、ウォーター社から入手された７００サテライトＷＩＳＰゲルろ過クロマトグラフィーによりテトラヒドロフランを溶媒として用いて、数平均分子量は、２６１０ｇ／mol であり、重量平均分子量は６８００ｇ／mol であった。その後、１．８ｇのこのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を、流れ試験機５００シリーズでシマズから供給されたプレス及びダイセットを用いて、押圧して直径約１ｃｍ長さ約１０ｃｍのペレットにした。その後、押圧された試料ペレットを流れ試験機に投入し、２０ｋｇ／ｃｍ^2 荷重及び１０℃／分の速度で２０℃から１３０℃で加熱したバレル温度を用いた標準シマズ条件に付した。本比較例の樹脂について、７６℃の軟化点、８４℃の流れ開始温度T_1 及び９８℃の流れ温度T_2 であった。

【００４５】

その後、得られたポリマーを、９８重量％のポリエステル及び２重量％のＰＶＦＡＳＴＢＬＵＥ（商品名）を含むシアントナーへ、実施例１７と同様の方法を用いて配合した。粉砕後、該トナーを測定したところ、コルターカウンタによる測定で平均体積径粒子寸法６．５μｍ且つ幾何分布１．３９であった。その後、得られたトナーを、更に分級することなく用いた。本比較例のトナーについて、シマズ流れ試験機による測定により、７６℃の軟化点、８４℃の流れ開始温度T_1 及び９８℃の流れ温度T_2 が示された。現像剤組成物を、前述のトナー３重量部と、スチールコア及びその上のポリビニリデンポリマーコーティング（連続であり且つ別途示さない限り全文にわたって約１．７５重量％）から構成されるキャリア１００重量部とをロールミルすることによって製造した。帯電的データを既知の吹き出しファラデーケージ装置を用いて得、電荷は１８マイクロクーロン／ｇであった。その後、未融着コピーを、無能化された融着システム付きのゼロックス社の１０７５画像形成装置を用いて製造した。その後、未融着コピーを、続いて試験融着器に１１．９インチ／秒のプロセス速度で融着させた。トナーの融着評価は、約１４３℃の最少定着温度及び１９０℃のホットオフセット温度であった。

【００４６】

〔比較例２０〕

ジエチレン／１，２－プロピレン比が２４：７６の線状ポリ（１，２－プロピレン－テレフタレート）樹脂９８重量％とＰＶ　ＦＡＳＴ　ＢＬＵＥ（商品名）顔料２重量％とを含むトナー組成物を、以下のようにして製造した。

【００４７】

底部廃水バルブ、ダブルタービン攪拌器及び冷水凝縮器を有する蒸留受け器を備えた１リットルのパール反応器に、３７５ｇのジメチルテレフタレート、２６１．２ｇの１，２－プロパンジオール（１モル過剰）、４９．７ｇのジエチレングリコール及び触媒として０．８のテトラブチルチタネートを充填した。その後、該反応器を１６５℃に加熱して１６時間攪拌し、これによって１０９ｇの蒸留物を蒸留物受け器中に回収し、これはアメリカン・オプティカル社から入手可能なＡＢＢＥ屈折計による測定で約９８容量％のメタノール及び２容量％の１，２－プロパンジオールを含有していた。その後、該混合物を１時間かけて１９０℃まで加熱した後、１時間かけて約２６０Torrまでゆっくりと減圧し、その後、２時間かけて５Torrまで減圧して、蒸留物受け器中に約１２９ｇの蒸留物を回収した。これは、ＡＢＢＥ屈折計による測定で約９７容量％の１，２－プロパンジオール及び３容量％のメタノールを含有していた。その後、３０分間にわたって更に約１Torrまで減圧して、それによって更に１４ｇの１，２－プロパンジオールを回収した。その後、該反応器を大気圧まで窒素でパージし、ポリマーを、底部廃水路からドライアイスで冷却した容器上に取り出して４６５ｇのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を得た。その後、該樹脂のガラス転移温度は、デュポンから入手した９１０示差操作熱量計を用いて１０℃／分の加熱速度で操作して５３℃（オンセット）であることが測定された。スチロゲルカラムが装備され、ウォーター社から入手された７００サテライトＷ

ＩＳＰゲルろ過クロマトグラフィーによりテトラヒドロフランを溶媒として用いて、数平均分子量は、２２００ｇ／mol であり、重量平均分子量は６８００ｇ／mol であった。その後、１．８ｇのこのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を、流れ試験機５００シリーズでシマズから供給されたプレス及びダイセットを用いて、押圧して直径約１ｃｍ長さ約１０ｃｍのペレットにした。その後、押圧された試料ペレットを流れ試験機に投入し、２０ｋｇ／ｃｍ^2 荷重及び１０℃／分の速度で２０℃から１３０℃で加熱したバレル温度を用いた標準シマズ条件に付した。本比較例の樹脂について、７３℃の軟化点、８１℃の流れ開始温度T_1 及び９５℃の流れ温度T_2 であった。

【００４８】

その後、得られたポリマーを、９８重量％のポリエステル及び２重量％のＰＶＦＡＳＴＢＬＵＥ（商品名）を含むシアントナーへ、実施例１７と同様の方法を用いて配合した。粉砕後、該トナーを測定したところ、コルターカウンタによる測定で平均体積径粒子寸法５．６μｍ且つ幾何分布１．４１であった。その後、得られたトナーを更に分級することなく用いた。現像剤組成物を、前述のトナー３重量部と、スチールコア及びその上のポリビニリデンポリマーコーティングから構成されるキャリア１００重量部とをロールミルすることによって製造した。本比較例のトナーについて、シマズ流れ試験機による測定により、７３℃の軟化点、８１℃の流れ開始温度T_1 及び９５℃の流れ温度T_2 が示された。帯電的データを既知の吹き出しファラデーケージ装置を用いて得、電荷は２６マイクロクーロン／ｇであった。その後、未融着コピーを、無能化された融着システム付きのゼロックス社の１０７５画像形成装置を用いて製造した。その後、未融着コピーを、続いて試験融着器（全文において、ＶＩＴＯＮ（商標名）で被覆され且つ加熱され融着ロールとアミノメチルアミノシロキサンリリースオイル）に１１．９インチ／秒のプロセス速度で融着させた。トナーの融着評価は、約１３８℃の最少定着温度及び１９０℃のホットオフセット温度であった。

【００４９】

〔実施例２１〕

底部廃水バルブ、ダブルタービン攪拌器及び冷水凝縮器を有する蒸留受け器を備えた１リットルのパール反応器に、３７５ｇのジメチルテレフタレート、２５２．３ｇの１，２－プロパンジオール（１モル過剰）、６２．１ｇのジエチレングリコール及び触媒として０．８のテトラブチルチタネートを充填した。その後、該反応器を１６５℃に加熱して１６時間攪拌し、これによって１０５ｇの蒸留物を蒸留物受け器中に回収し、これはアメリカン・オプティカル社から入手可能なＡＢＢＥ屈折計による測定で約９８容量％のメタノール及び２容量％の１，２－プロパンジオールを含有していた。その後、該混合物を１時間かけて１９０℃まで加熱した後、１時間かけて約２６０Torrまでゆっくりと減圧し、その後、２時間かけて５Torrまで減圧して、蒸留物受け器中に約１１０ｇの蒸留物を回収した。これは、ＡＢＢＥ屈折計による測定で約９７容量％の１，２－プロパンジオール及び３容量％のメタノールを含有していた。その後、３０分間にわたって更に約１Torrまで減圧して、それによって更に１５ｇの１，２－プロパンジオールを回収した。その後、該反応器を大気圧まで窒素でパージし、反応器温度を１３０℃まで下げ、それに９．６ｇの無水マレイン酸（ポリマーの２．５モル％）を攪拌しながら添加した。３０分の攪拌の後、ベンゾイルパーオキサイド（１．０ｇ）を添加し、該混合物を更に３時間攪拌して、側鎖ポリエステルを形成した。その後、該産物を１７０℃で、底部廃水路からドライアイスで冷却された容器上へ取り出し、４１０ｇのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）－ｇ－マレエート樹脂を得た。その後、該樹脂のガラス転移温度が測定され、デュポンから入手した９１０示差操作熱量計を用いて１０℃／分の加熱速度で操作して３５℃（オンセット）であることが測定された。スチロゲルカラムが装備され、ウォーター社から入手された７００サテライトＷＩＳＰゲルろ過クロマトグラフィーによりテトラヒドロフランを溶媒として用いて、数平均分子量は、２７００ｇ／mol であり、重量平均分子量は７０００ｇ／mol であった。その後、１．８ｇのこのポリ（１，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂を、流れ試験機５００シリーズでシマズから供給され

たプレス及びダイセットを用いて、押圧して直径約１ｃｍ長さ約１０ｃｍのペレットにした。その後、押圧された試料ペレットを流れ試験機に投入し、２０ｋｇ／ｃｍ^2 荷重及び１０℃／分の速度で２０℃から１３０℃で加熱したバレル温度を用いた標準シマズ条件に付した。本実施例の樹脂について、６０℃の軟化点、７２℃の流れ開始温度T_1 及び８６℃の流れ温度T_2 であった。

【００５０】

〔実施例２２〕

側鎖ポリエステルを実施例２１の方法を繰り返して製造した。

【００５１】

〔実施例２３～３１〕

表２に示されるようにジエチレン／１，２－プロピレンの比を変え、また、無水マレイン酸の量を変えたポリ（１，２－プロピレン－テレフタレート）－ｇ－マレエートを含む側鎖ポリエステル樹脂を、実施例２２の方法を繰り返して製造した。

【００５２】

【表２】

実験例２２～３１の側鎖ポリ（1，２－プロピレン－ジエチレン－テレフタレート）樹脂の熱的特性

実験例	DEG/PPG	MA (mole %)	Tg	GPC 10^3 g/mole		シマズ流れ試験（℃）		
				M_n	M_w	T_s	T_{f1}	T_{f2}
22	30/70	2.5	35	2.5	7.2	60	72	86
23	15/85	2.5	55	3.5	10.0	79	91	115
24	15/85	5.0	47	3.4	9.9	76	89	115
25	15/85	7.5	54	3.9	13.2	80	89	114
26	15/85	10.0	57	4.1	16.8	80	89	110
27	0/100	2.5	53	4.0	14.2	74	85	101
28	0/100	5.0	59	4.2	15.9	79	92	117
29	5/95	2.5	51	3.8	10.6	72	86	109
30	10/90	2.5	51	3.8	10.9	72	81	106
31	10/90	5.0	58	4.0	17.1	80	90	118

MA = 無水マレイン酸

【００５３】

〔実施例３２〕

実施例２３の側鎖ポリ（１，２－プロピレン－テレフタレート）樹脂９８重量％とＰＶＦＡＳＴ　ＢＬＵＥ（商品名）２重量％から構成されるトナー組成物を比較例１７の方法に従って製造した。粉砕後、該トナーを測定したところ、コルターカウンタによる測定で平均体積径粒子寸法８．６μｍ且つ幾何分布１．３５であった。その後、得られたトナーを、更に分級することなく用いた。現像剤組成物を、前述のトナー３重量部と、スチールコア及びその上のポリビニリデンポリマーコーティングから構成されるキャリア１００重量部とをロールミルすることによって製造した。帯電的データを既知の吹き出しファラデーケージ装置を用いて得、電荷は１６マイクロクーロン／ｇであった。その後、未融着コピーを、無能化された融着システム付きのゼロックス社の１０７５画像形成装置を用いて

製造した。その後、未融着コピーを、続いて受注製造試験融着器に１１．９インチ／秒のプロセス速度で融着させた。トナーの融着評価は、約１４２℃の最少定着温度であり、２１０℃の試験された最高融着温度においてホットオフセット温度は認められなかった。本実施例のトナーについて、７９℃の軟化点、９１℃の流れ開始温度T_1及び１１５℃の流れ温度T_2が、シマズ流れ試験器５００によって測定された。

【００５４】

〔実施例３３〕

実施例２５の側鎖ポリ（１，２－プロピレン－テレフタレート）樹脂９８重量％とＰＶＦＡＳＴ　ＢＬＵＥ（商品名）顔料２重量％から構成されるトナー組成物を実施例１７の方法に従って製造した。粉砕後、該トナーを測定したところ、コルターカウンタによる測定で平均体積径粒子寸法８．０μｍ且つ幾何分布１．３６であった。その後、得られたトナーを、更に分級することなく用いた。現像剤組成物を、前述のトナー３重量部と、スチールコア及びその上のポリビニリデンポリマーコーティングから構成されるキャリア１００重量部とをロールミルすることによって製造した。帯電的データを既知の吹き出しファラデーケージ装置を用いて得、電荷は１９マイクロクーロン／ｇであった。その後、未融着コピーを、無能化された融着システム付きのゼロックス社の１０７５画像形成装置を用いて製造した。その後、未融着コピーを、続いて試験融着器に１１．９インチ／秒のプロセス速度で融着した。トナーの融着評価は、約１３８℃の最少定着温度であり、２１０℃の試験された最高融着温度においてホットオフセット温度は認められなかった。本実施例のトナーについて、７６℃の軟化点、８９℃の流れ開始温度T_1及び１１６℃の流れ温度T_2が、シマズ流れ試験器５００によって測定された。

【００５５】

〔実施例３４〕

実施例２６の側鎖ポリ（１，２－プロピレン－テレフタレート）樹脂９８重量％とＰＶＦＡＳＴ　ＢＬＵＥ（商品名）顔料２重量％から構成されるトナー組成物を比較例１７の方法に従って製造した。粉砕後、該トナーを測定したところ、コルターカウンタによる測定で平均体積径粒子寸法７．０μｍ且つ幾何分布１．３５であった。その後、得られたトナーを更に分級することなく用いた。現像剤組成物を、前述のトナー３重量部と、スチールコア及びその上のポリビニリデンポリマーコーティングから構成されるキャリア１００重量部とをロールミルすることによって製造した。帯電データを既知の吹き出しファラデーケージ装置を用いて得、電荷は２１マイクロクーロン／ｇであった。その後、未融着コピーを、無能化された融着システム付きのゼロックス社の１０７５画像形成装置を用いて製造した。その後、未融着コピーを、続いて受注製造試験融着器に１１．９インチ／秒のプロセス速度で融着させた。トナーの融着評価は、約１３６℃の最少定着温度であり、２１０℃の試験された最高融着温度においてホットオフセット温度は認められなかった。本実施例のトナーについて、８０℃の軟化点、８９℃の流れ開始温度T_1及び１１４℃の流れ温度T_2が、シマズ流れ試験器５００によって測定された。

【００５６】

〔実施例３５〕

実施例２７の側鎖ポリ（１，２－プロピレン－テレフタレート）樹脂９８重量％とＰＶＦＡＳＴ　ＢＬＵＥ（商品名）顔料２重量％から構成されるトナー組成物を比較例１７の方法に従って製造した。粉砕後、該トナーを測定したところ、コルターカウンタによる測定で平均体積径粒子寸法７．２μｍ且つ幾何分布１．３５であった。その後、得られたトナーを、更に分級することなく用いた。現像剤組成物を、前述のトナー３重量部と、スチールコア及びその上のポリビニリデンポリマーコーティングから構成されるキャリア１００重量部とをロールミルすることによって製造した。帯電データを既知の吹き出しファラデーケージ装置を用いて得、電荷は１９マイクロクーロン／ｇであった。その後、未融着コピーを、無能化された融着システム付きのゼロックス社の１０７５画像形成装置を用いて製造した。その後、未融着コピーを、続いて試験融着器に１１．９インチ／秒のプロセス速度で融着させた。トナーの融着評価は、約１３７℃の最少定着温度であり、２１０℃

の試験された最高融着温度においてホットオフセット温度は認められなかった。本比較例のトナーについて、８０℃の軟化点、８９℃の流れ開始温度T_1及び１１０℃の流れ温度T_2が、シマズ流れ試験器５００によって測定された。

【００５７】

【表３】

線状ポリエステル及び2重量% PV FAST BLUE ™から構成されるトナー組成物

比較例	グリコール比の数値		数平均分子量 10^3 g/mole	シマズ流れ試験（℃）			融着（℃）	
	DEG	PPG	計算／実測	T_s	T_{f1}	T_{f2}	MFT	HT
17	16.6	83.4	2.60/3.1	83	91	104	141	200
FE208	-	-	-	83	91	104	142	200
18	34.6	65.4	5.85/5.7	76	82	99	132	180
SPAR II	-	-	-	74	82	98.5	132	180
19	18.8	81.2	2.54/2.61	76	84	98	143	200
CLC-500	-	-	-	78	84	98	144	200
20	24.0	76.0	2.13/2.2	73	81	95	135	180
ポリ（ネオペンチルテレフタレート）	-	-	-	73	81	95	137	180

最低融着温度（ＭＦＴ）；

ホットオフセット（ＨＴ）

【００５８】

【表４】

側鎖ポリエステル及び2重量% PV FAST BLUE ™から構成される
トナー組成物

実験例	シマズ流れ試験（℃）			融着（℃）	
	T_s	T_1	T_2	MFT	HT
32	79	91	115	142	>210
33	76	89	116	138	>210
34	80	89	114	136	>210
35	80	89	110	137	>210

最低融着温度（ＭＦＴ）；

ホットオフセット（ＨＴ）

【００５９】
【発明の効果】
本発明によれば、低い溶融特性、広い融着許容範囲、優れたブロッキング特性、優れた混合特性を含む多くの利点を有し、低コストであり、優れた非ビニルオフセット特性を有するトナー組成物が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 バーナード グラシュキン
アメリカ合衆国 １４５３４ ニューヨーク州 ピッツフォード オールド ブリック サークル ５
(72)発明者 スティーヴン ヴイ．ドラッペル
カナダ国 エム５エヌ １エックス４ オンタリオ州 トロント グレングローヴ アヴェニュー ウエスト ４５１
(72)発明者 アラン ケイ．チェン
カナダ国 エル６エイチ ４ゼット９ オンタリオ州 オークヴィル ヴァレイブルック ドライヴ １１３７

審査官 淺野 美奈

(56)参考文献 特開昭５９－１３５４７８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０５３３７４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２６５６７０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03G 9/087