

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6446781号
(P6446781)

(45) 発行日 平成31年1月9日(2019.1.9)

(24) 登録日 平成30年12月14日(2018.12.14)

(51) Int.Cl.		F I	
CO 8 G 63/668 (2006.01)		CO 8 G	63/668
GO 3 G 9/087 (2006.01)		GO 3 G	9/087 3 3 1
GO 3 G 9/08 (2006.01)		GO 3 G	9/08 3 8 1

請求項の数 13 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-558249 (P2013-558249)	(73) 特許権者	000006035
(86) (22) 出願日	平成25年12月6日 (2013.12.6)		三菱ケミカル株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/082832		東京都千代田区丸の内1-1-1
(87) 国際公開番号	W02014/088097	(74) 代理人	100165179
(87) 国際公開日	平成26年6月12日 (2014.6.12)		弁理士 田▲崎▼ 聡
審査請求日	平成28年11月25日 (2016.11.25)	(74) 代理人	100152146
(31) 優先権主張番号	特願2012-267785 (P2012-267785)		弁理士 伏見 俊介
(32) 優先日	平成24年12月7日 (2012.12.7)	(74) 代理人	100140774
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 大浪 一徳
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー用ポリエステル樹脂、その製造方法、およびトナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

イソソルバイド由来のモノマーユニットと、1,2-プロパンジオール由来のモノマーユニットとを含み、

前記イソソルバイド由来のモノマーユニットの割合が、ポリエステル樹脂の総質量に対して2~11質量%であり、

前記1,2-プロパンジオール由来のモノマーユニットの割合が、ポリエステル樹脂の総質量に対して10~20質量%であり、

ガラス転移点(Tg)が56~70である、トナー用ポリエステル樹脂。

【請求項2】

バイオマスベースのモノマー由来のモノマーユニットをポリエステル樹脂の総質量に対して、2質量%以上含む、請求項1に記載のトナー用ポリエステル樹脂。

【請求項3】

イソソルバイド由来のモノマーユニットと、トリメリット酸またはその無水物に由来するモノマーユニットとを含み、バイオマスベースのモノマー由来のモノマーユニットの割合が、ポリエステル樹脂の総質量に対して30質量%以上である、トナー用ポリエステル樹脂であって、

前記イソソルバイド由来のモノマーユニットの割合が、ポリエステル樹脂の総質量に対して2~11質量%であり、

ガラス転移温度(Tg)が56~70である、トナー用ポリエステル樹脂。

10

20

【請求項 4】

前記イソソルバイド由来のモノマーユニットを、ポリエステル樹脂の総質量に対して 7 ~ 10 質量% 含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項 に記載のトナー用ポリエステル樹脂。

【請求項 5】

三価以上のカルボン酸由来のモノマーユニットを含む、請求項 1 または 2 に記載のトナー用ポリエステル樹脂。

【請求項 6】

前記三価以上のカルボン酸由来のモノマーユニットがトリメリット酸またはその無水物に由来するモノマーユニットである、請求項 5 に記載のトナー用ポリエステル樹脂。

【請求項 7】

前記トリメリット酸、またはその無水物の割合が、ポリエステル樹脂を構成する全モノマーに含まれる全酸成分 100 モル部に対して、5 ~ 25 モル部である、請求項 3 または 6 に記載のトナー用ポリエステル樹脂。

【請求項 8】

イソソルバイドと、1, 2 - プロパンジオールを含む多価アルコールと、多価カルボン酸とを含む単量体混合物 (A) を重縮合する工程を含む、請求項 1 に記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法であって、前記イソソルバイドの含有量が、前記単量体混合物 (A) の総質量に対して、2 ~ 11 質量% であり、前記 1, 2 - プロパンジオールの含有量が、前記単量体混合物 (A) の総質量に対して、10 ~ 20 質量% である、トナー用ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 9】

前記イソソルバイド、及び前記 1, 2 - プロパンジオールからなる群より選択される少なくとも 1 つのモノマーが、バイオマスベースのモノマーである、請求項 8 に記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 10】

イソソルバイドを含むバイオマスベースのモノマーと、トリメリット酸またはその無水物とを含む単量体混合物 (A) を重縮合する工程を含む、請求項 3 に記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法であって、前記バイオマスベースのモノマーの含有量が、前記単量体混合物 (A) の総質量に対して 30 質量% 以上であり、前記単量体混合物 (A) 中の前記イソソルバイドの割合が、前記単量体混合物 (A) の総質量に対して、2 ~ 11 質量% である、トナー用ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 11】

前記多価カルボン酸として、三価以上のカルボン酸を含む、請求項 8 または 9 に記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 12】

前記三価以上のカルボン酸がトリメリット酸またはその無水物である、請求項 11 に記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のトナー用ポリエステル樹脂を含有するトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はトナー用のポリエステル樹脂、その製造方法、およびトナーに関する。

本発明は、2012年12月7日に日本国に出願された特願2012-267785号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

電子写真印刷法や静電印刷法により画像を得る方法においては、感光体上に形成された静電荷像をあらかじめ摩擦により帯電させたトナーによって現像した後、定着が行われる。

10

20

30

40

50

定着方式については、現像によって得られたトナー像を、加圧および加熱されたローラーを用いて定着するヒートローラー方式と、電気オープンまたはフラッシュビーム光を用いて定着する非接触定着方式とがある。

これらのプロセスを問題なく通過するために、トナーには、安定した帯電量を保持することや、紙への定着性が良好であることが求められる。

さらに、近年のプリンターの高速化、小型化、省エネルギー化等により、トナーには、保存安定性、低温定着性、耐ホットオフセット性等のトナー特性の向上も求められている。

トナー用のバインダー樹脂は、上述のようなトナー特性に大きな影響を与えるものである。従来、バインダー樹脂としては、強靭性、低温での定着性等に優れ、性能バランスの良いポリエステル樹脂が使用されている。

10

また、近年、地球温暖化抑制等の環境負荷の低減の観点から、従来の石油原料由来のプラスチックからバイオマスベースのプラスチックへの転換が図られている。

トナーについても、バイオマスベースの原料を用いたものが望まれており、トナーを構成するバインダー樹脂についてもバイオマスベースの原料を用いたものが望まれている。

【0003】

バイオマスベースの原料を用いたポリエステル樹脂として、例えば特許文献1には、多価アルコールとして植物原料由来のイソソルバイドを用いたトナー用ポリエステル樹脂が開示されている。

また、特許文献2にも、植物由来のイソソルバイドを用いたトナー用ポリエステル樹脂が記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2010-285555号公報

【特許文献2】特表2008-537786号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献1、2に記載のトナー用ポリエステル樹脂は、保存性、定着性、耐ホットオフセット性、画像安定性のバランスが不十分である。

30

本発明の目的は、この問題点を解決し、イソソルバイドを含有するトナー用エステル樹脂において、保存安定性、定着性、耐ホットオフセット性、画像安定性に優れたトナー用ポリエステル樹脂を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の第1の要旨は、イソソルバイド由来の繰り返し単位を2~11質量%と、1,2-プロパンジオール由来の繰り返し単位を含み、ガラス転移温度(T_g)が56~70であるトナー用ポリエステル樹脂にある。

すなわち、本発明は以下の態様を有する。

40

[1] バイオマス由来の構成単位を30質量%以上および、イソソルバイド由来の構成単位を2~11質量%含み、ガラス転移温度(T_g)が56~70であるトナー用ポリエステル樹脂；

[2] 1,2-プロピレングリコール由来の構成単位を含む、[1]記載のトナー用ポリエステル樹脂；

[3] イソソルバイドおよび/または1,2-プロピレングリコールがバイオマス由来である[1]または[2]記載のトナー用ポリエステル樹脂；

[4] バイオマス由来の原料を30質量%以上および、イソソルバイドを2~11質量%含む、多価アルコールと多価カルボン酸を含む混合物を重縮合する、[1]記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法；

50

[5] 前記混合物が、1, 2 - プロピレングリコールを10 ~ 20質量%含む、[4] 記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法；

[6] イソソルバイドおよび/または1, 2 - プロピレングリコールがバイオマス由来である[4] または[5] 記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法；

[7] [1] から[3] のいずれかに記載のトナー用ポリエステル樹脂を含有するトナー。

【 0 0 0 7 】

また、本発明は以下の側面を有する。

< 1 > イソソルバイド由来のモノマーユニットと、1, 2 - プロパンジオール由来のモノマーユニットとを含み、

前記イソソルバイド由来のモノマーユニットの割合が、ポリエステル樹脂の総質量に対して2 ~ 11質量%であり、

前記1, 2 - プロパンジオール由来のモノマーユニットの割合が、ポリエステル樹脂の総質量に対して10 ~ 20質量%であり、

ガラス転移点(Tg)が56 ~ 70 である、トナー用ポリエステル樹脂；

< 2 > バイオマスベースのモノマー由来のモノマーユニットをポリエステル樹脂の総質量に対して、2質量%以上含む、< 1 > に記載のトナー用ポリエステル樹脂；

< 3 > イソソルバイド由来のモノマーユニットと、トリメリット酸またはその無水物に由来するモノマーユニットとを含み、バイオマスベースのモノマー由来のモノマーユニットの割合が、ポリエステル樹脂の総質量に対して30質量%以上である、トナー用ポリエステル樹脂であって、前記イソソルバイド由来のモノマーユニットの割合が、ポリエステル樹脂の総質量に対して2 ~ 11質量%であり、ガラス転移温度(Tg)が56 ~ 70 である、トナー用ポリエステル樹脂；

< 4 > 前記イソソルバイド由来のモノマーユニットを、ポリエステル樹脂の総質量に対して7 ~ 10質量%含む、< 1 > ~ < 3 > のいずれか1項に記載のトナー用ポリエステル樹脂；

< 5 > 三価以上のカルボン酸由来のモノマーユニットを含む、< 1 > または< 2 > に記載のトナー用ポリエステル樹脂；

< 6 > 前記三価以上のカルボン酸由来のモノマーユニットがトリメリット酸またはその無水物に由来するモノマーユニットである、< 5 > に記載のトナー用ポリエステル樹脂；

< 7 > 前記トリメリット酸、またはその無水物の割合が、ポリエステル樹脂を構成する全モノマーに含まれる全酸成分100モル部に対して、5 ~ 25モル部である、< 3 > または< 6 > に記載のトナー用ポリエステル樹脂；

< 8 > イソソルバイドと、1, 2 - プロパンジオールとを含む多価アルコールと、多価カルボン酸とを含む単量体混合物(A)を重縮合する工程を含む、< 1 > に記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法であって、前記イソソルバイドの含有量が、前記単量体混合物(A)の総質量に対して、2 ~ 11質量%であり、前記1, 2 - プロパンジオールの含有量が、前記単量体混合物(A)の総質量に対して、10 ~ 20質量%である、トナー用ポリエステル樹脂の製造方法；

< 9 > 前記イソソルバイド、及び前記1, 2 - プロパンジオールからなる群より選択される少なくとも1つのモノマーが、バイオマスベースのモノマーである、< 8 > に記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法。；

< 10 > イソソルバイドを含むバイオマスベースのモノマーと、トリメリット酸またはその無水物とを含む単量体混合物(A)を重縮合する工程を含む、< 3 > に記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法であって、前記バイオマスベースのモノマーの含有量が、前記単量体混合物(A)の総質量に対して30質量%以上であり、前記単量体混合物(A)中の前記イソソルバイドの割合が、前記単量体混合物(A)の総質量に対して、2 ~ 11質量%である、トナー用ポリエステル樹脂の製造方法；

< 11 > 前記多価カルボン酸として、三価以上のカルボン酸を含む、< 8 > または< 9 > に記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法；

10

20

30

40

50

< 1 2 > 前記三価以上のカルボン酸がトリメリット酸またはその無水物である、< 1 1 > に記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法；

< 1 3 > < 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載のトナー用ポリエステル樹脂を含有するトナー；

< 1 4 > 多価アルコール由来のモノマーユニットと、多価カルボン酸由来のモノマーユニットとを含むトナー用ポリエステル樹脂であって、前記多価アルコール由来のモノマーユニットが、イソソルバイド由来のモノマーユニットと、1, 2 - プロパンジオール由来のモノマーユニットとを含み、ポリエステル樹脂の総質量に対する、前記イソソルバイド由来のモノマーユニットの割合が、2 ~ 11 質量%であり、ガラス転移点 (T g) が 5 6 ~ 7 0 である、トナー用ポリエステル樹脂；

10

< 1 5 > 多価アルコール由来のモノマーユニットと、多価カルボン酸由来のモノマーユニットとを含むトナー用ポリエステル樹脂であって、前記多価アルコール由来のモノマーユニットが、バイオマスベースのモノマー由来のモノマーユニットを含み、前記バイオマスベースのモノマー由来のモノマーユニットが、イソソルバイド由来のモノマーユニットを含み、ポリエステル樹脂の総質量に対する、前記バイオマスベースのモノマー由来のモノマーユニットの割合が 3 0 質量%以上であり、前記イソソルバイド由来のモノマーユニットの割合が、ポリエステル樹脂の総質量に対して 2 ~ 11 質量%であり、ガラス転移温度 (T g) が 5 6 ~ 7 0 である、トナー用ポリエステル樹脂；

< 1 6 > 前記多価カルボン酸由来のモノマーユニットが、芳香族ジカルボン酸由来のモノマーユニットと、三価以上のカルボン酸由来のモノマーユニットを含む、< 1 4 > 又は < 1 5 > に記載のトナー用ポリエステル樹脂。

20

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明のトナー用ポリエステル樹脂によれば、イソソルバイドを用いた場合の保存性、定着性、耐ホットオフセット性、画像安定性に優れたトナーが得られる。

本発明のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法によれば、イソソルバイドを用いた場合の保存性、定着性、耐ホットオフセット性、画像安定性に優れたトナーが得られるトナー用ポリエステル樹脂を製造できる。

また、本発明のトナーは、イソソルバイドを用いた場合の保存性、定着性、耐ホットオフセット性、画像安定性に優れる。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 9 】

以下、本発明を詳細に説明する。

(トナー用ポリエステル樹脂)

本発明のトナー用ポリエステル樹脂の 1 つの態様は、イソソルバイド由来のモノマーユニットと、1, 2 - プロパンジオール由来のモノマーユニットとを含み、前記イソソルバイド由来のモノマーユニットの割合が、ポリエステル樹脂の総質量に対して 2 ~ 11 質量%であり、ガラス転移点 (T g) が 5 6 ~ 7 0 である、トナー用ポリエステル樹脂である。

また、本発明のその他の態様は、多価アルコール由来のモノマーユニットと、多価カルボン酸由来のモノマーユニットとを含むトナー用ポリエステル樹脂であって、前記多価アルコール由来のモノマーユニットが、イソソルバイド由来のモノマーユニットと、1, 2 - プロパンジオール由来のモノマーユニットとを含み、ポリエステル樹脂の総質量に対する、前記イソソルバイド由来のモノマーユニットの割合が、2 ~ 11 質量%であり、ガラス転移点 (T g) が 5 6 ~ 7 0 である、トナー用ポリエステル樹脂である。

40

すなわち、本発明のトナー用ポリエステル樹脂の 1 つの態様において、イソソルバイド由来のモノマーユニットの割合は、ポリエステル樹脂の総質量に対して、2 ~ 11 質量%が好ましく、7 ~ 1 0 質量%が更に好ましい。

本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、イソソルバイド由来のモノマーユニットを、ポリエステル樹脂の総質量に対して 2 質量%以上含む場合に、トナーの保存安定性が良好と

50

なる。また、前記イソソルバイド由来のモノマーユニットを、ポリエステル樹脂の総質量に対して11質量%以下含む場合に、トナーの画像安定性が良好となる。イソソルバイド由来のモノマーユニットの割合は、トナーの保存安定性の点から、7質量%以上が好ましく、またトナーの画像安定性の点から10質量%以下が好ましい。

なお、イソソルバイド由来のモノマーユニットの割合を、ポリエステル樹脂の総質量に対して2~11質量%とするためには、多価アルコールと多価カルボンとを含む単量体混合物(A)(以下、単に混合物(A)と言うこともある)を重縮合する工程を含む、本発明のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法において、前記混合物(A)の全量中のイソソルバイドの含有量を2~11質量%とすればよい。また、前記イソソルバイド由来のモノマーユニットの割合は、ポリエステル樹脂の総質量に対して、7~10質量%であることが好ましい。

10

本発明の1つの態様において、「~由来のモノマーユニット」は、特定のモノマーの重縮合において得られる、特定のモノマーの骨格を1つ含む構成単位のことを意味する。

【0010】

さらに本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、1,2-プロパンジオール由来のモノマーユニットを含むことが好ましい。1,2-プロパンジオール由来のモノマーユニットを含むことによって、トナーの保存安定性が良好となる。

1,2-プロパンジオール由来のモノマーユニットのポリエステル樹脂中の割合は、ポリエステル樹脂の総質量に対して、10~20質量%であることが好ましく、10~18質量%であることがより好ましい。1,2-プロパンジオール由来のモノマーユニットの割合を、ポリエステル樹脂の総質量に対して10質量%以上とすることで、得られるトナーの保存安定性が良好となる傾向にある。また、1,2-プロパンジオール由来のモノマーユニットの割合を、ポリエステル樹脂の総質量に対して20質量%以下とすることで、得られるトナーの定着性が良好となる傾向にある。

20

また、1,2-プロパンジオールとイソソルバイドとを併用することでイソソルバイドの吸湿を抑制し、得られたポリエステル樹脂のTgを上げることができ、その結果、トナーの保存安定性を確保することができる。

本発明の1つの態様において、1,2-プロパンジオール由来のモノマーユニットの割合を、ポリエステル樹脂の総質量に対して10~20質量%とするためには、前述の混合物(A)の総質量中の1,2-プロパンジオールの含有量を、10~20質量%とすればよい。

30

【0011】

本発明の1つの態様において、イソソルバイド、および1,2-プロパンジオールからなる群より選択される少なくとも1つのモノマーが、バイオマスベースであることが好ましい。また、前記バイオマスベースは、植物由来のものであることがより好ましい。

イソソルバイドは環状構造を有しているため、前記混合物(A)中のバイオマスベースの原料の比率を高くした場合のガラス転移温度(Tg)の低下を防ぎ、トナーの保存安定性の低下を効果的に防ぐことができる。

バイオマスベースのイソソルバイドとしては市販品を用いることができる。例えば、Roquette社製のPolysorb-P、Polysorb-PB; ADM社製のテクニカルグレード、ポリマーグレードなどが挙げられる。

40

また、本発明の1つの態様において、トナー用ポリエステル樹脂は、環境負荷低減のために、トナー用ポリエステル樹脂の総質量に対して、バイオマスベースのモノマー由来のモノマーユニットを、2質量%以上含むことが好ましい。

【0012】

ところで、例えば日本バイオプラスチック協会では、原材料やプラスチック製品の全体量に対する、バイオマスベースの成分の割合が、25質量%以上である製品を「バイオマスプラ」として認証し、定められた認証マークの使用を認可している。

トナーの全体量に対する、バイオマスベースの成分の割合を25質量%以上とするためには、トナー用ポリエステル樹脂がバイオマスベースのモノマー由来のモノマーユニット

50

を、ポリエステル樹脂の総質量に対して30質量%以上含むことが好ましい。トナー用ポリエステル樹脂中のバイオマスベース由来のモノマーユニットの割合が、ポリエステル樹脂の総質量に対して、30質量%以上であれば、環境負荷をより低減することができる。

すなわち、本発明のその他の態様は、バイオマスベースのモノマー由来のモノマーユニットの割合が30質量%以上であり、イソソルバイド由来のモノマーユニットの割合が、ポリエステル樹脂の総質量に対して2~11質量%であり、ガラス転移温度(T_g)が56~70である、トナー用ポリエステル樹脂である。

なお、原材料やプラスチック製品中のバイオマス比率の測定は、ASTM D6866「放射性炭素(C14)測定法を利用した生物起源炭素濃度を決定する標準規格」により測定できる。

すなわち、本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、ASTM D6866により測定した、C14の比率が、全炭素中25%以上であることが好ましい。

【0013】

バイオマスベースのモノマー由来のモノマーユニットの割合を、ポリエステル樹脂の総質量に対して30質量%以上とするためには、前述の混合物(A)の総質量中に含まれるバイオマスベースのモノマーの割合を、30質量%以上とすればよい。

また、バイオマスベースのモノマー由来のモノマーユニットは、イソソルバイド由来のモノマーユニットを含むことが好ましい。前記イソソルバイド由来のモノマーユニットの割合は、ポリエステル樹脂の総質量に対して2~11質量%であり、7~10質量%がより好ましい。

バイオマスベースのモノマーとしては、例えば植物原料由来のイソソルバイドの他に、植物原料由来の1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオールなどが挙げられる。

植物原料由来の1,2-プロパンジオールとしては、例えば、ADM社製のBio Propylene Glycol Industrial Gradeが挙げられる。

植物原料由来の1,3-プロパンジオールとしては、例えば、Susterra(登録商標)(DuPont(株))が挙げられる。

【0014】

本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、多価アルコール由来のモノマーユニットと、多価カルボン酸由来のモノマーユニットを含むが、前記多価カルボン酸由来のモノマーユニットは、二価カルボン酸由来のモノマーユニットを含むことが好ましく、三価以上のカルボン酸由来のモノマーユニットを含むことがより好ましい。

【0015】

二価のカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジブチル、イソフタル酸ジブチル等の芳香族ジカルボン酸、またはこれらのエステルもしくは酸無水物；フタル酸、セバシン酸、イソデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、コハク酸等の脂肪族ジカルボン酸、またはこれらのエステルもしくは酸無水物などが挙げられる。これらの中でも、得られる樹脂の熱的特性、強度、画像安定性が向上する観点から、芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステルもしくは酸無水物、または脂肪族ジカルボン酸が好ましい。特に、ハンドリングやコスト面に優れる点で、テレフタル酸、イソフタル酸が好ましい。これら他の多価アルコールは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

芳香族ジカルボン酸由来のモノマーユニットの割合は、トナー用ポリエステル樹脂に含まれる全ての酸成分の含有量の合計を100モル部としたときに、75~95モル部であることが好ましく、80~95モル部であることがより好ましい。芳香族ジカルボン酸に由来するモノマーユニットの割合が75モル部以上であれば、トナーの保存安定性がより良好となり、95モル部以下であれば、トナーの耐ホットオフセット性がより良好となる。

【0016】

脂肪族ジカルボン酸に由来するモノマーユニットの割合は、トナー用ポリエステル樹脂に含まれる全ての酸成分の含有量の合計を100モル部としたときに、15モル部以下が好ましく、10モル部以下がより好ましい。脂肪族ジカルボン酸に由来するモノマーユニットの割合が15モル部以下であれば、樹脂強度が高まりトナーの耐久性が良好となる、あるいは帯電安定性が向上して画像安定性がより良好となるため好ましい。

【0017】

本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、三価以上のカルボン酸由来のモノマーユニットを含むことが好ましい。

「三価以上のカルボン酸」とは、1分子中に含まれるカルボキシル基の数(価数)が3つ以上であるカルボン酸のことを指す。

すなわち、三価以上のカルボン酸由来のモノマーユニットを含めば、弾性率が高いポリエステル樹脂が得られ、トナーの耐ホットオフセット性がより良好となる。

三価以上のカルボン酸としては、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、またはこれらのエステルもしくは酸無水物などが挙げられる。これらの中でも、工業的に入手が容易な点で、トリメリット酸またはその無水物が好ましい。これら三価以上のカルボン酸は1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0018】

三価以上のカルボン酸由来のモノマーユニットの割合は、トナー用ポリエステル樹脂に含まれる全ての酸成分の含有量の合計を100モル部としたときに、5~25モル部が好ましく、5~20モル部であることがより好ましい。三価以上のカルボン酸由来のモノマーユニットの割合が5モル部以上であれば、弾性率の高いポリエステル樹脂が得られやすくなり、トナーの耐ホットオフセット性がより良好となるため好ましい。一方、三価以上のカルボン酸由来のモノマーユニットの割合が25モル部以下であれば、トナーの保存安定性がより向上し、重縮合時のゲル化反応のコントロールが容易となるため好ましい。また、酸成分とは、「カルボン酸成分」のことを指す。

本発明の1つの態様において、トナー用ポリエステル樹脂が三価以上のカルボン酸由来のモノマーユニットを含むためには、前記混合物(A)中に三価以上のカルボン酸を、上述の好ましい範囲となるように配合すればよい。また、本発明の1つの態様において、三価以上のカルボン酸は、混合物(A)の総質量に対して、3~15質量%であることが好ましく、5~12質量%であることがより好ましい。

【0019】

本発明の1つの態様において、トナー用ポリエステル樹脂は、上述したモノマーユニット以外のモノマーユニット(以下、「任意のモノマーユニット」ともいう。)を含んでもよい。

任意のモノマーユニットとしては、例えばイソソルバイド、1,2-プロパンジオールおよび1,3-プロパンジオール以外の多価アルコールなどが挙げられる。

トナー用ポリエステル樹脂が任意のモノマーユニットを含むためには、前記混合物(A)中にイソソルバイド、1,2-プロパンジオールおよび1,3-プロパンジオール以外の多価アルコール(他の多価アルコール)や、二価のカルボン酸を配合すればよい。

【0020】

他の多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂肪族ジオール; ポリオキシプロピレン-(2.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2)-ポリオ

10

20

30

40

50

キシエチレン - (2 . 0) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (6) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (2 . 2) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン - (2 . 4) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (3 . 3) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン等の芳香族ジオールなどが挙げられる。これら他の多価アルコールは 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 2 1 】

さらに本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、 T_g が 5 6 ~ 7 0 であることが必要である。 T_g が 5 6 以上である場合に、トナーの保存安定性が良好となり、 T_g が 7 0 以下である場合にトナーの定着性が良好となる。

10

トナー用ポリエステル樹脂の T_g は、示差走査熱量計の測定により求めたものである。具体的には、1 0 0 で 1 0 分間加熱してメルトクエンチを行った後、昇温速度 5 / 分で測定したときのチャートの低温側のベースラインと、 T_g 近傍にある吸熱カーブの接線との交点の温度を求め、これを T_g とする。

【 0 0 2 2 】

また、本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、軟化温度 (T_4) が 1 2 0 ~ 1 6 0 であることが好ましく、1 3 0 ~ 1 5 0 であることがより好ましい。軟化温度が 1 2 0 以上の場合、トナーの耐ホットオフセット性が良好となりやすく、1 6 0 以下の場合に定着性が良好となりやすい。

20

トナー用ポリエステル樹脂の T_4 は、1 m m × 1 0 m m のノズルにより、荷重 2 9 4 N (3 0 K g f)、昇温速度 3 / 分の等速昇温下の条件で、サンプル 1 . 0 g 中の 1 / 2 の量が流出したときの温度のことを指す。

【 0 0 2 3 】

さらに本発明のトナー用ポリエステル樹脂の酸価は、2 ~ 2 5 m g K O H / g であることが好ましい。酸価が 2 m g K O H / g 以上の場合に、樹脂の反応性が向上する傾向にあり、酸価が 2 5 m g K O H / g 以下の場合にトナーの画像濃度が安定する傾向にある。また、前記酸価は、5 ~ 2 0 m g K O H / g であることがより好ましい。

トナー用ポリエステル樹脂の酸価は、トナー用ポリエステル樹脂 0 . 2 g をベンジルアルコールに溶解し、フェノールフタレインを指示薬として、0 . 0 2 規定の K O H ベンジルアルコール溶液を用いて滴定して求めた値である。

30

【 0 0 2 4 】

(トナー用ポリエステル樹脂の製造方法)

次に、本発明のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法について説明する。

トナー用ポリエステル樹脂は、例えば多価アルコールと多価カルボン酸とを含む混合物 (A) を後述する重合条件で重縮合することで得られる。

前記多価アルコールはイソソルバイドと、1 , 2 - プロパンジオールとを含み、前記イソソルバイドの含有量は、前記混合物 (A) の総質量に対して 2 ~ 1 1 質量 % である。

本発明の 1 つの態様において、前記トナー用ポリエステル樹脂は、多価アルコールと、多価カルボン酸とをモル比で、1 . 0 5 : 1 ~ 1 . 5 : 1 の範囲で含有する混合物 (A) を重縮合する工程を含む製造方法により、製造することができる。

40

イソソルバイドの前記混合物 (A) 中の含有量が 2 質量 % 以上の場合に、トナーの保存安定性が良好となり、1 1 質量 % 以下の場合に画像安定性が良好となる。イソソルバイドの含有量は、保存安定性の点から 7 質量 % 以上が好ましく、画像安定性の点から 1 0 質量 % 以下が好ましい。

1 , 2 - プロパンジオールの前記混合物 (A) 中の含有量は、前記混合物 (A) の総質量に対して、1 0 ~ 2 0 質量 % が好ましく、1 0 ~ 1 8 質量 % がより好ましい。1 , 2 - プロパンジオールの含有量を 1 0 質量 % 以上とすることで、得られるトナーの保存安定性が良好となる傾向にあり、2 0 質量 % 以下とすることで、得られるトナーの定着性が良好となる傾向にある。

50

1, 2 - プロパンジオールとイソソルバイドとを併用することでイソソルバイドの吸湿を抑制し、Tgを上げ保存安定性を確保することができる。

本発明の1つの態様において、イソソルバイド、及び1, 2 - プロパンジオールから成る群より選択される少なくとも1つのモノマーが、バイオマスベースのモノマーであることが好ましい。また、混合物(A)中に含まれるバイオマスベースのモノマーの割合は、混合物(A)の総質量に対して、2質量%以上であることが好ましい。

前記混合物(A)は、多価カルボン酸として三価以上のカルボン酸を含むことが好ましい。三価以上のカルボン酸を含めば弾性率が高いポリエステル樹脂が得られ、トナーの耐ホットオフセット性がより良好となる。

三価以上のカルボン酸としては、先に例示したものが挙げられる。特に、トリメリット酸またはその無水物が好ましい。

前記混合物(A)中の三価以上のカルボン酸の含有量は、混合物(A)に含まれる全ての酸成分の含有量の合計を100モル部としたときに、5~25モル部が好ましく、5~20モル部がより好ましい。単量体混合物(A)中の三価以上のカルボン酸の含有量が5モル部以上であれば、高温時の弾性率の高い樹脂が得られやすくなり、トナーの耐ホットオフセット性がより良好となる傾向にある。一方、三価以上のカルボン酸の含有量が25モル部以下であれば、トナーの保存安定性がより向上し、重縮合時のゲル化反応のコントロールが容易となる傾向にある。

また、本発明の1つの態様としては、環境負荷の低減の点で、前記混合物(A)がバイオマスベースのモノマーを前記混合物(A)の総質量に対して、30質量%以上含むことが必要である。バイオマスベースの原料としては、たとえば、植物原料由来のイソソルバイドや1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオールなど公知のものが挙げられる。

前記混合物(A)に含まれる、イソソルバイド、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール以外の多価アルコールとして、例えば、以下のものがあげられる。

エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4 - シクロヘキサジメタノールなどの脂肪族ジオール、ポリオキシプロピレン - (2.3) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン - (2.0) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン - (2.0) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン - (2.4) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3) - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンなどの芳香族ジオール。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

前記混合物(A)に含まれる多価カルボン酸は、例えば、以下のものが挙げられる。

テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジブチル、イソフタル酸ジブチル等の二価のカルボン酸、またはこれらのエステルもしくは酸無水物、フタル酸、セバシン酸、イソデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、コハク酸、またはこれらのエステルもしくは酸無水物等の脂肪族ジカルボン酸等。トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5 - ヘキサントリカルボン酸、1, 2, 7, 8 - オクタンテトラカルボン酸、またはこれらのエステルもしくは酸無水物等。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

得られる樹脂の熱的特性、強度、画像安定性等を考慮すると、芳香族ジカルボン酸また

10

20

30

40

50

はこれらのエステルもしくは酸無水物が好ましい。特に、ハンドリングやコスト面から、テレフタル酸、イソフタル酸が好ましい。

【0025】

さらに本発明では、離型剤を添加してポリエステル樹脂を重縮合してもよい。離型剤を添加して重合することにより、トナーの定着性、ワックス分散性が向上する傾向にある。離型剤としては、後述するトナー配合物として使用するワックスと同様のものが使用でき、例えばカルナバワックス、ライスワックス、蜜蝋、合成エステル系ワックス、パラフィンワックス、各種ポリオレフィンワックスまたはその変性品、脂肪酸アミド、シリコン系ワックス等を挙げることができる。

【0026】

重縮合は公知の方法で行えばよく、例えば、多価カルボン酸と多価アルコールとを含む混合物(A)を反応容器内に投入して、エステル化反応またはエステル交換反応、および縮重合反応を経て重合する方法が挙げられる。重縮合に際しては、例えば、チタンテトラアルコキシド、酸化チタン、ジブチルスズオキシド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム、酢酸マグネシウム等の重合触媒を用いることができる。

重合温度は、180～280の範囲が好ましく、200～270がより好ましい。重合温度が180以上の場合に、生産性が良好となる傾向にあり、280以下の場合に、樹脂の分解や、臭気の要因となる揮発分の副生成を抑制できる傾向にあるため好ましい。重合温度の下限値は200以上がより好ましく、220以上が特に好ましい。重合温度の上限値は270以下がより好ましい。

【0027】

(トナー)

次に、本発明のポリエステル樹脂を用いたトナーについて説明する。

本発明の別の態様は、イソソルバイド由来のモノマーユニットと、1,2-プロパンジオール由来のモノマーユニットとを含み、前記イソソルバイド由来のモノマーユニットの割合が、ポリエステル樹脂の総質量に対して2～11質量%であり、ガラス転移点(Tg)が56～70であるポリエステル樹脂のトナーの原料としての使用、若しくは本発明のポリエステル樹脂を原料として用いたトナーの製造方法である。また、前記イソソルバイド、及び/又は1,2-プロパンジオールは、バイオマスベースのモノマーであることが好ましい。

また、本発明の別の側面は、バイオマスベースのモノマー由来のモノマーユニットの割合が、ポリエステル樹脂を構成する全モノマーユニットの総質量に対して30質量%以上である、ポリエステル樹脂であって、前記バイオマスベースのモノマー由来のモノマーユニットが、イソソルバイド由来のモノマーユニットを含み、前記イソソルバイド由来のモノマーユニットの割合が、ポリエステル樹脂の総質量に対して2～11質量%であり、ガラス転移温度(Tg)が56～70であるポリエステル樹脂のトナーの原料としての使用、若しくは本発明のポリエステル樹脂を原料として用いたトナーの製造方法である。

本発明のトナーは、本発明のポリエステル樹脂と公知の着色剤、荷電制御剤、離型剤、流動改質剤等の添加剤、磁性体等を配合して得られる。

【0028】

着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染顔料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染料、顔料などを挙げることができる。着色剤の含有量は、特に制限されないが、トナーの色調や画像濃度、熱特性の点から、トナーの総質量に対して、2～10質量%であることが好ましい。

【0029】

荷電制御剤としては、正帯電制御剤として4級アンモニウム塩や、塩基性もしくは電子供与性の有機物質等が挙げられ、負帯電制御剤として金属キレート類、含金属染料、酸性

10

20

30

40

50

もしくは電子求引性の有機物質等が挙げられる。カラートナーの場合、帯電制御剤が無色ないし淡色で、トナーへの色調障害がないことが好ましく、サリチル酸またはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウム等との金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物等が挙げられる。さらに、スチレン系、アクリル酸系、メタクリル酸系、スルホン酸基を有するビニル重合体を荷電制御剤として用いてもよい。

荷電制御剤の含有量は、トナーの総質量に対して、0.5～5質量%が好ましい。荷電制御剤の含有量が0.5質量%以上の場合にトナーの帯電量が十分なレベルとなる傾向にあり、5質量%以下の場合に荷電制御剤の凝集による帯電量の低下が抑制される傾向にあるため好ましい。

【0030】

離型剤としては、トナーの離型性、保存安定性、定着性、発色性等を考慮して、カルナバワックス、ライスワックス、蜜蝋、ポリプロピレン系ワックス、ポリエチレン系ワックス、合成エステル系ワックス、パラフィンワックス、脂肪酸アミド、シリコン系ワックス等を適宜選択して使用できる。離型剤の含有量は特に制限されないが、トナーの総質量に対して、0.3～1.5質量%であることが好ましい。

【0031】

その他の添加剤として、微粉末のシリカ、アルミナ、チタニア等の流動性向上剤、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末、スチレン樹脂、アクリル樹脂などの抵抗調節剤、滑剤などが挙げられる。トナーの総質量に対して、これらの添加剤の総含有量は0.05～10質量%が好ましい。

さらにバインダー樹脂として、本発明のポリエステル樹脂以外のバインダー樹脂を用いてもよく、例えば、本発明のポリエステル樹脂以外のポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、環状オレフィン樹脂、メタクリル酸系樹脂、エポキシ樹脂などを挙げることができ、2種以上を混合して使用することができる。

また本発明のトナーは、磁性1成分現像剤、非磁性1成分現像剤、2成分現像剤の何れの現像剤としても使用できる。

【0032】

(トナーの製造方法)

本発明のトナー用ポリエステル樹脂を原料として含有するトナーは、公知の方法で製造できる。たとえば、本発明のポリエステル樹脂を含む前述のバインダー樹脂および配合物を混合した後、2軸押出機などで熔融混練し、粗粉碎、微粉碎、分級を行い、必要に応じて無機粒子の外添処理等を行って製造する方法(粉碎法)、前述のバインダー樹脂および配合物を溶剤に溶解・分散させ、水系媒体中にて造粒したのち溶剤を除去し、洗浄、乾燥してトナー粒子を得て、必要に応じて無機粒子の添加を行って製造する方法や、前述のバインダー樹脂を用いて乳化物を作成し、配合物の微分散体とともに水系にて凝集、融合させて造粒し、ろ別、洗浄、乾燥してトナー粒子を得て、必要に応じて無機粒子の添加を行って製造する方法(ケミカル法)等が挙げられる。

【実施例】

【0033】

以下、本発明を実施例および比較例によりさらに詳しく説明する。また、評価は以下の方法で行った。

(1) ポリエステル樹脂の評価方法

(ガラス転移温度(T_g))

島津製作所(株)製示差走査熱量計DSC-60を用い、メルトクエンチ後に昇温速度5 /分で測定した時のチャートの低温側のベースラインとガラス転移温度近傍にある吸熱カーブの接線との交点の温度を求めた。

(軟化温度)

島津製作所(株)製フローテスターCFT-500Dを用い、1mm × 10mmのノズルにより、荷重294N(30Kgf)、昇温速度3 /分の等速昇温下で、サンプル1.0g中の1/2量が流出した温度を求めた。

10

20

30

40

50

(酸価(AV))

サンプル約0.2gを枝付き三角フラスコ内に精秤し(A(g))、ベンジルアルコール20mlを加え、窒素雰囲気下で230のヒーターにて15分加熱し樹脂を溶解した。室温まで放冷後、クロロホルム20ml、フェノールフタレイン溶液数滴を加え、0.02規定のKOHベンジルアルコール溶液にて滴定した(滴定量=B(ml)、KOHベンジルアルコール溶液の力価=p)。ブランク測定を同様に行い(滴定量=C(ml))、以下の式に従って算出した。

$$\text{酸価 (mg KOH / g)} = (B - C) \times 0.02 \times 56.11 \times p \div A$$

【0034】

(2)トナーの評価方法

10

(保存安定性)

トナーを約5g秤量してサンプル瓶に投入し、これを50に保温された乾燥機に24時間放置し、トナーの凝集の程度を評価して耐ブロッキング性の指標とした。評価基準は以下の通りとした。

S(非常に良好): サンプル瓶を逆さにするだけで分散する。

A(良好): サンプル瓶を逆さにし、2~3回叩くと分散する。

B(使用可能): サンプル瓶を逆さにし、4~5回叩くと分散する。

C(劣る): サンプル瓶を逆さにし、5回叩いた際に分散しない。

(定着性)

シリコンオイルが塗布されていない定着ローラーを有し、ローラー速度を100mm/sに設定したローラー温度変更可能であるプリンターを用いて、テストパターンとして0.5mg/cm²のトナー濃度にて縦4.5cm×横15cmのベタ画像を作成し、定着ローラーの温度を145に設定して定着させた。このテストパターン画像に対し、マクベス社製画像濃度計にて画像濃度を測定して記録した。

20

濃度測定部分を縦に谷折りとして、保護紙を乗せた上から折り曲げ部に1kgの重りを5回滑らせて折り目をつけ、続いて同じ折り目で山折りとして、保護紙を乗せた上から折り曲げ部に1kgの重りを5回滑らせた。試験紙を伸ばし、折り曲げ部にセロハンテープ(日東電工CSシステム社 No.29)を貼りつけて5回なぞったのちゆっくりと剥がし、マクベス社製画像濃度計にて画像濃度を測定した。3箇所と同測定を行い、試験前後の画像濃度より各々の定着率を以下の式で算出し、3箇所の平均定着率をもとに以下の基準により評価した。

30

$$\text{定着率} = \text{試験後の画像濃度} / \text{試験前の画像濃度} \times 100 (\%)$$

S(非常に良好): 85%以上の定着率

A(良好): 75%以上85%未満の定着率

C(劣る): 75%未満の定着率または145でオフセット現象が発生し測定不可

【0035】

(耐ホットオフセット性)

シリコンオイルが塗布されていない定着ローラーを有し、ローラー速度30mm/sに設定したローラー温度変更可能であるプリンターを用いて、テストパターンとして0.5mg/cm²のトナー濃度にて縦4.5cm×横15cmのベタ画像をローラー温度5毎に印刷した際、定着時にホットオフセット現象により定着ローラーにトナーが移行するときの最低温度をホットオフセット発生温度と定め、以下の基準を用いて耐ホットオフセット性を判断した。

40

S(非常に良好): 200でホットオフセットが発生しない

A(良好): ホットオフセット発生温度が185を超え200以下

C(劣る): ホットオフセット発生温度が185以下

【0036】

(画像安定性)

25、80RH%の環境下において、シリコンオイルが塗布されていない定着ローラーを有し、ローラー速度30mm/sに設定したローラー温度変更可能であるプリンタ

50

ーを用いて、テストパターンとして 0.5 mg/cm^2 のトナー濃度にて縦 4.5 cm ×横 15 cm のベタ画像を定着温度 170 で連続印刷し、1枚目と 5000 枚目の画像の変化を目視にて以下の条件で評価した。

A (良好) : 画像濃度に変化がない、または影響が少ない。

B (使用可能) : 画像濃度に変化があり、添加剤による改良で使用できる限界である。

C (劣る) : 画像濃度が大きく変化する。

【0037】

(実施例1)

表1に示す多価カルボン酸、多価アルコールと、全酸成分に対して 500 ppm のテトラブチルチタネートを蒸留塔備え付けの反応容器に投入した。なお、表1には、全酸成分を 100 モル部としたときの各成分のモル部と質量%を示した。

次いで、反応容器中の攪拌翼の回転数を 120 rpm に保ち、昇温を開始し、反応系内の温度が 265 になるように加熱し、この温度を保持した。エステル化反応が終了し反応系からの水の留出がなくなった後、反応系内の温度を下げて 225 に保ちながら、反応容器内を約 40 分かけて減圧し、真空度を 133 Pa とし、反応系からジオール成分を留出させながら重縮合反応を行った。

反応とともに反応系の粘度が上昇し、粘度上昇とともに反応系内に窒素を導入して真空度を上昇させ、攪拌翼のトルクが所望の軟化温度を示す値となるまで重縮合反応を実施した。そして、所定のトルクを示した時点で攪拌を停止した。攪拌停止直後に反応系を窒素導入により常圧に戻し、窒素により加圧して反応物を取り出し、 100 以下に冷却しポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂の特性値を表1に示す。

次いで、上記ポリエステル樹脂を用いて、トナー化を行った。

ポリエステル樹脂を 93 質量部、キナクリドン顔料(クラリアント社製、HOSTAP ARM PINK E、C.I.番号:Pigment Red 122)を 3 質量部、カルナバワックス1号(東洋アドレ社製) 3 質量部、負帯電性の荷電制御剤(日本カーリット社製、商品名:LR-147) 1 質量部を使用し、ヘンシェルミキサーで 5 分間混合した。

次いで、得られた混合物(A)を2軸混練機で熔融混練した。熔融混練は内温を樹脂の軟化温度に設定して行った。混練後、冷却してトナー魂を得、ジェットミル微粉碎機で $10 \mu\text{m}$ 以下に微粉碎し、分級機にて $3 \mu\text{m}$ 以下の微粒子をカットして粒径を整えた。得られた微粉末 100 質量部に対して、 0.25 質量部のシリカ(日本アエロジル社製、商品名:R-972)を加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーを得た。得られたトナーの評価結果を表1に示す。

【0038】

(実施例2~4、比較例1~5)

多価カルボン酸、多価アルコールの仕込み量を表1、2に示すとおりに変更した以外は、実施例1と同様の方法でポリエステル樹脂を製造した。得られたポリエステル樹脂の特性値を表1、2に示す。

次いで、得られたポリエステル樹脂を用いて実施例1と同様の方法でトナーを得た。得られたトナーについての評価結果を表1、2に示す。

【0039】

10

20

30

40

【 表 1 】

	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4			
	モル部	質量%	モル部	質量%	モル部	質量%	モル部	質量%		
仕込み モル比率 (モル部)	多価 カルボン酸	テレフタル酸	90	52.4	90	59.2	90	50.8	90	51.8
		無水トリメリット酸	10	6.7	10	6.8	10	6.5	10	6.7
	多価 アルコール	ジオールA	7	8.8	5	6.4	6	7.3	5	6.2
		イソソルバイド (植物由来)	8	4.1	12	6.2	20	9.9	15	7.6
仕込み 重量	アルコール	1, 3-プロパンジオール (植物由来)	40	10.7	55	14.8	48	12.4	55	14.5
		1, 2-プロパンジオール (植物由来)	65	17.3	48	12.9	50	12.9	50	13.2
	イソソルバイド量 (質量%)	4.1	6.2	9.9	7.6					
樹脂 物性	1, 2-プロパンジオール量 (質量%)	17.3	12.9	12.9	13.2					
	バイオマスベースモノマーの総重量 (質量%)	32.1	33.9	35.3	35.3					
	ガラス転移温度 (Tg) (°C)	62.7	57.4	63.8	57.8					
トナー 性能	軟化温度 (T4) (°C)	144	137	142	136					
	酸価 (AV) (mgKOH/g)	11.0	12.2	8.3	5.4					
	保存性	A	A	S	A					
	定着性	A	A	A	A					
耐ホットオフセット性 画像安定性	耐ホットオフセット性	A	A	A	A					
	画像安定性	A	A	A	A					

【 0 0 4 0 】

10

20

30

40

【 表 2 】

	比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4		比較例 5			
	モル部	質量%	モル部	質量%	モル部	質量%	モル部	質量%	モル部	質量%		
仕込み モル比率 (モル部)	多価 カルボン酸	テレフタル酸	90	54.2	90	51.7	90	54.2	90	52.4	90	42.7
		無水トリメリット酸	10	7	10	6.6	10	7	10	6.7	10	5.5
	多価 アルコール	ジオールA	5	6.5	6	7.5	4	5.2	5	6.3	30	30.9
		イソソルバイド (植物由来)	2	1.1	23	11.6	12	6.4	16	8.2	12	5
		1, 3-プロパンジオール (植物由来)	60	16.6	86	22.6	71	19.6	23	6.1	73	15.9
	1, 2-プロパンジオール (植物由来)	53	14.6	-	-	28	7.7	76	20.3	-	-	
仕込み 重量	イソソルバイド量 (質量%)		11.6		6.4		8.2		5			
	1, 2-プロパンジオール量 (質量%)		-		7.7		20.3		-			
樹脂 物性	バイオマスベースモノマーの総重量 (質量%)		32.3		34.2		33.6		34.6		20.9	
	ガラス転移温度 (Tg) (°C)		51.3		56.2		53		74.9		60.9	
	軟化温度 (T4) (°C)		135		136		127		156		147.9	
	酸価 (AV) (mgKOH/g)		10.8		13.9		17.7		12.9		9.2	
トナー 性能	保存性		C		A		C		S		A	
	定着性		A		A		A		C		A	
	耐ホットオフセット性 画像安定性		A		A		A		A		A	

【 0 0 4 1 】

10

20

30

40

50

表 1、2 において使用した原料は以下の通りである。

ジオール A：ポリオキシプロピレン - (2 . 3) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンジオール

イソソルバイド：Polysorb - PB (登録商標) (Roquette 社製)

1 , 3 - プロパンジオール：Susterra (登録商標) プロパンジオール (Dupont 社製)

1 , 2 - プロパンジオール：Bio Propylene Glycol Industrial Grade (ADM 社製)

【 0 0 4 2 】

比較例 1 は、ポリエステル樹脂中のイソソルバイド由来のモノマーユニットの割合が少ないため、トナーの保存安定性が不十分であった。 10

比較例 2 は、ポリエステル樹脂中のイソソルバイド由来のモノマーユニットの割合が多すぎるため、トナーの画像安定性が不十分であった。

比較例 3 は、ポリエステル樹脂の Tg が低く、トナーの保存安定性が不十分であった。

比較例 4 は、ポリエステル樹脂の Tg が高く、トナーの定着性が不十分であった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 4 3 】

本発明のトナー用ポリエステル樹脂によれば、イソソルバイドを用いた場合の保存性、定着性、耐ホットオフセット性、画像安定性に優れたトナーを提供することができる。

本発明のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法によれば、イソソルバイドを用いた場合の保存性、定着性、耐ホットオフセット性、画像安定性に優れたトナーが得られるトナー用ポリエステル樹脂を製造できる。 20

フロントページの続き

(72)発明者 田村 陽子

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72)発明者 杉浦 将

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

審査官 小川 亮

(56)参考文献 特開2012-133356(JP,A)

特開2010-285555(JP,A)

国際公開第2011/083969(WO,A1)

特開2012-214680(JP,A)

特開2010-286610(JP,A)

特開2012-145600(JP,A)

特開2010-095696(JP,A)

特開2013-231148(JP,A)

韓国公開特許第10-2012-0056561(KR,A)

国際公開第2012/043531(WO,A1)

特表2012-521468(JP,A)

特開2012-247473(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/668

G03G 9/08

G03G 9/087