

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6981623号
(P6981623)

(45) 発行日 令和3年12月15日 (2021. 12. 15)

(24) 登録日 令和3年11月22日 (2021. 11. 22)

(51) Int. Cl. F I
G 0 3 G 9/087 (2006.01) G O 3 G 9/087 3 3 1
C O 8 G 63/16 (2006.01) C O 8 G 63/16

請求項の数 4 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2017-188922 (P2017-188922)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成29年9月28日 (2017. 9. 28)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2019-66537 (P2019-66537A)		東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1
(43) 公開日	平成31年4月25日 (2019. 4. 25)		〇号
審査請求日	令和2年6月15日 (2020. 6. 15)	(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	和泉谷 勇太
			和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株
			式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー用結着樹脂組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶性ポリエステル樹脂Cと非晶質樹脂Aとを含有する電子写真用トナー用結着樹脂組成物を製造する方法であって、

前記結晶性ポリエステル樹脂Cが、炭素数2以上14以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分と、炭素数4以上14以下である脂肪族ジカルボン酸化合物を60モル%以上95モル%以下と芳香族カルボン酸化合物を5モル%以上40モル%以下含むカルボン酸成分（ただし、分子内にエステル基を有さない）との重縮合物であり、その結晶化度が60%以上100%以下であり、その酸価が1mgKOH/g以上15mgKOH/g以下であり、その重量平均分子量が12,000以上50,000以下であり、

前記芳香族カルボン酸化合物が、芳香族ジカルボン酸化合物、及び芳香族モノカルボン酸化合物（ただし、分子内にヒドロキシ基を有さない）から選ばれる少なくとも1種であり、

前記非晶質樹脂Aが、軟化点が10 以上異なる2種の樹脂を含み、軟化点の高い方の非晶質樹脂Hと軟化点の低い方の非晶質樹脂Lの質量比（H/L）が、20/80以上60/40以下であり、

下記工程1及び工程2を含む製造方法で前記結晶性ポリエステル樹脂Cを得る、電子写真用トナー用結着樹脂組成物の製造方法。

工程1：炭素数2以上14以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分と、炭素数4以上14以下の脂肪族ジカルボン酸化合物を80モル%以上含むカルボン酸成分C-1とを重縮合する工

10

20

程

工程2：得られた重縮合物の酸価が10mgKOH/g以下になった時点以降に、前記芳香族カルボン酸化合物を95モル%以上含むカルボン酸成分C-2を添加し、さらに重縮合する工程

【請求項2】

前記カルボン酸成分C-1の添加量が、アルコール成分100モル部に対して、60モル部以上95モル部以下である、請求項1に記載の電子写真用トナー用結着樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】

前記カルボン酸成分C-2の添加量が、アルコール成分100モル部に対して、5モル部以上35モル部以下である、請求項1又は2に記載の電子写真用トナー用結着樹脂組成物の製造方法。

10

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の電子写真用トナー用結着樹脂組成物の製造方法によって得られる結着樹脂組成物を使用する、電子写真用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電子写真用トナー用結着樹脂組成物、電子写真用トナー及び結晶性ポリエステル樹脂に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、プリンターやコピー機の高速化及び省エネ化に伴い、低温定着性に優れたトナーがますます必要となってきた。

20

例えば、特許文献1には、トナー粒子を含有する磁性トナーであって、前記トナー粒子は、結着樹脂及び磁性粉を含み、前記結着樹脂が、非晶性ポリエステル樹脂と前記非晶性ポリエステル樹脂に対し5質量%以上の結晶性ポリエステル樹脂とを含み、前記結晶性ポリエステル樹脂中に、芳香族化合物を含有し、前記芳香族化合物が、芳香族多価カルボン酸及び/又はスチレンアクリルポリマーブロックである、磁性トナーが記載されている。当該トナーによれば、低温定着性を損なうことなく、耐熱保存性及び電荷保持性が向上すると記載されている。

【0003】

30

特許文献2では、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含む結着樹脂と、第一の離型剤と、を少なくとも含有し、前記非晶性ポリエステル樹脂に含まれるアルコール成分由来の繰り返し単位に占めるビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加物由来の繰り返し単位の割合が50mol%よりも多く100mol%以下であり、前記結晶性ポリエステル樹脂に含まれるアルコール成分由来の繰り返し単位に占める、1,4-ブタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールからなる群より選択される少なくとも一種由来の繰り返し単位の合計量の割合が95mol%以上であり、前記結晶性ポリエステル樹脂に含まれるカルボン酸成分由来の繰り返し単位に占める、テレフタル酸由来の繰り返し単位の割合が3mol%以上20mol%以下であり、1,10-デカンジカルボン酸及び1,8-オクタンジカルボン酸からなる群より選択される少なくとも一種由来の繰り返し単位の合計量の割合が80mol%以上97mol%以下である静電荷像現像用トナーが記載されている。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献1】 国際公開第2016/052620号

【特許文献2】 特開2014-178626号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

低温定着性に優れたトナーを得る観点から、脂肪族アルコール、脂肪族カルボン酸等の

50

脂肪族モノマーを含む結晶性ポリエステル樹脂を用いると、高温高湿下での帯電安定性が悪化する傾向にある。

帯電安定性改善のための手段として、結晶性ポリエステル樹脂の原料として、テレフタル酸（TPA）等の高いガラス転移温度の樹脂が得られる傾向にある芳香族カルボン酸を同時に重縮合することが知られているが（特許文献１及び２）、未だ不十分である。

本発明は、優れた低温定着性及び帯電安定性を有する電子写真用トナー用結着樹脂組成物、電子写真用トナー、及び結晶性ポリエステル樹脂を提供する。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者は、芳香族カルボン酸化合物をカルボン酸成分として含む結晶性ポリエステル樹脂であっても、その結晶化度を高めることで、前述の課題を解決し得ることを見出した。

すなわち、本発明は、以下の〔１〕～〔３〕に関する。

〔１〕結晶性ポリエステル樹脂Ｃと非晶質樹脂Ａとを含有する電子写真用トナー用結着樹脂組成物であって、

前記結晶性ポリエステル樹脂Ｃが、炭素数２以上１４以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分と、炭素数４以上１４以下である脂肪族ジカルボン酸化合物を６０モル％以上９５モル％以下と芳香族カルボン酸化合物を５モル％以上４０モル％以下含むカルボン酸成分との重縮合物であり、その結晶化度が６０％以上１００％以下である、電子写真用トナー用結着樹脂組成物。

〔２〕〔１〕の結着樹脂組成物を含有する、電子写真用トナー。

〔３〕炭素数２以上１４以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分と、炭素数４以上１４以下である脂肪族ジカルボン酸化合物を６０モル％以上９５モル％以下と芳香族カルボン酸化合物を５モル％以上４０モル％以下含むカルボン酸成分との重縮合物であり、その結晶化度が６０％以上１００％以下である、結晶性ポリエステル樹脂。

【発明の効果】

【０００７】

本発明によれば、優れた低温定着性及び帯電安定性を有する電子写真用トナー用結着樹脂組成物、電子写真用トナー、及び結晶性ポリエステル樹脂を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【０００８】

〔電子写真用トナー用結着樹脂組成物〕

本発明の電子写真用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）は、結晶性ポリエステル樹脂Ｃと非晶質樹脂Ａとを含有する。

結晶性ポリエステル樹脂Ｃは、炭素数２以上１４以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分と、炭素数４以上１４以下である脂肪族ジカルボン酸化合物を６０モル％以上９５モル％以下と芳香族カルボン酸化合物を５モル％以上４０モル％以下含むカルボン酸成分との重縮合物であり、その結晶化度が６０％以上１００％以下である。

本発明によれば、優れた低温定着性及び帯電安定性を有する電子写真用トナー用結着樹脂組成物が得られる理由は定かではないが以下のように考えられる。

【０００９】

低温定着性を向上させるために脂肪族モノマーをアルコール成分として含有する結晶性ポリエステル樹脂を併用すると、高温高湿下での帯電安定性が悪くなる。これは、結晶性ポリエステル樹脂の非晶領域が電荷をリークしやすいためではないかと考えられる。帯電安定性改善のための手段として、結晶性ポリエステル樹脂の原料として高いガラス転移温度のポリエステルが得られるテレフタル酸（TPA）等の芳香族カルボン酸を同時に重縮合することが記載されている（特許文献１）が、未だ帯電安定性改善の効果は不十分である。これは、前記芳香族カルボン酸によって結晶性ポリエステル樹脂の結晶化度が低くなってしまい、電荷のリークしやすい部位である非晶領域が依然として多く存在するためであると考えられる。さらに、非晶領域が多いことで、保存性も悪化する。

結晶性ポリエステル樹脂Ｃが、カルボン酸成分として、芳香族カルボン酸化合物を含み

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

樹脂が結晶性であるか非晶質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、樹脂の軟化点と吸熱の最大ピーク温度との比（軟化点（ $^{\circ}\text{C}$ ）／吸熱の最大ピーク温度（ $^{\circ}\text{C}$ ））で定義される。結晶性樹脂とは、結晶性指数が0.6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。非晶質樹脂とは、結晶性指数が1.4以上、又は0.6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。

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。

【 0 0 1 1 】

結晶性ポリエステル樹脂C（以下単に「樹脂C」ともいう）は、優れた低温定着性及び帯電安定性を得る観点、並びに優れた保存性を得る観点から、炭素数2以上14以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分と、炭素数4以上14以下である脂肪族ジカルボン酸化合物を60モル%以上95モル%以下と芳香族カルボン酸化合物を5モル%以上40モル%以下含むカルボン酸成分との重縮合物であり、その結晶化度が60%以上100%以下である。

【 0 0 1 2 】

アルコール成分は、優れた低温定着性及び帯電安定性を得る観点から、炭素数2以上14以下の脂肪族ジオールを含む。

脂肪族ジオールの炭素数は、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、及び保存性を向上させる観点から、2以上、好ましくは4以上、より好ましくは6以上であり、そして、14以下、好ましくは12以下である。

脂肪族ジオールとしては、 C_2 - 脂肪族ジオールが好ましい。

、-脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオールが挙げられる。これらの中でも、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、1,12-ドデカンジオールが好ましく、保存性を向上させる観点から、1,12-ドデカンジオールがより好ましい。

脂肪族ジオールの量は、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、アルコール成分中、好ましくは80モル%以上、より好ましくは85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。

【 0 0 1 3 】

アルコール成分は、前記　，　-脂肪族ジオールとは異なる他のアルコール成分を含有していてもよい。他のアルコール成分としては、例えば、1,2-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の　，　-脂肪族ジオール以外の脂肪族ジオール；ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族ジオール；グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等の3価以上のアルコール等が挙げられる。

これらのアルコール成分は、1種又は2種以上を用いてもよい。

【0014】

カルボン酸成分は、炭素数4以上14以下である脂肪族ジカルボン酸化合物を60モル%以上95モル%以下と芳香族カルボン酸化合物を5モル%以上40モル%以下含む。

脂肪族ジカルボン酸化合物の炭素数は、低温定着性をより向上させる観点から、4以上、好ましくは8以上であり、そして、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、並びに保存性を向上させる観点から、14以下、好ましくは12以下、より好ましくは10以下である。

脂肪族ジカルボン酸化合物としては、例えば、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、又は、これらの無水物、これらのアルキルエステル（アルキル基の炭素数1以上3以下）が挙げられる。これらの中でも、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸が好ましく、アジピン酸、セバシン酸がより好ましく、セバシン酸が更に好ましい。これらのカルボン酸成分は、1種又は2種以上を用いてもよい。

10

【0015】

脂肪族ジカルボン酸化合物の量は、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、カルボン酸成分中、60モル%以上、好ましくは65モル%以上、より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは75モル%以上、更に好ましくは80モル%以上であり、そして、95モル%以下、好ましくは90モル%以下、より好ましくは85モル%以下である。

【0016】

20

芳香族カルボン酸化合物の炭素数は、好ましくは8以上であり、そして、好ましくは14以下、より好ましくは12以下、更に好ましくは10以下である。

芳香族カルボン酸化合物としては、例えば、芳香族ジカルボン酸化合物、芳香族モノカルボン酸化合物、3価以上の多価芳香族カルボン酸化合物が挙げられる。これらの中でも、芳香族ジカルボン酸化合物及び芳香族モノカルボン酸化合物から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

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、又は、これらの無水物、これらのアルキルエステル（アルキル基の炭素数1以上3以下）が挙げられる。これらの中では、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、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種が好ましく、イソフタル酸がより好ましい。これらのカルボン酸成分は、1種又は2種以上を用いてもよい。

30

【0017】

芳香族ジカルボン酸化合物の量は、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、並びに保存性をより向上させる観点から、カルボン酸成分中、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15モル%以上であり、そして、40モル%以下、好ましくは35モル%以下、より好ましくは30モル%以下、更に好ましくは25モル%以下、更に好ましくは20モル%以下である。

【0018】

芳香族モノカルボン酸化合物としては、例えば、安息香酸又はそのアルキルエステル（アルキル基の炭素数1以上3以下）が挙げられる。これらの中では、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、安息香酸が好ましい。

40

芳香族モノカルボン酸化合物の量は、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、並びに保存性をより向上させる観点から、カルボン酸成分中、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上であり、そして、40モル%以下、好ましくは35モル%以下、より好ましくは30モル%以下、更に好ましくは20モル%以下、更に好ましくは15モル%以下である。

芳香族ジカルボン酸化合物及び芳香族モノカルボン酸化合物の合計量は、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、並びに保存性をより向上させる観点から、カルボン酸成分中、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15モル%以上であり、そして、40モル%以下、好ましくは35モル%以下、より好ましくは30モ

50

ル%以下、更に好ましくは25モル%以下、更に好ましくは20モル%以下である。

【0019】

3価以上の多価芳香族カルボン酸化合物としては、例えば、ピロメリット酸、トリメリット酸、又は、これらの無水物、これらのアルキルエステル（アルキル基の炭素数1以上3以下）が挙げられる。これらの中でもトリメリット酸又はトリメリット酸無水物が好ましい。

【0020】

アルコール成分の水酸基に対するカルボン酸成分のカルボキシ基のモル比〔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、更に好ましくは0.9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、更に好ましくは1.0以下である。

10

【0021】

〔結晶性ポリエステル樹脂Cの物性〕

樹脂Cの結晶化度は、優れた低温定着性及び帯電安定性を得る観点から、60%以上100%以下である。

樹脂Cの結晶化度は、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、60%以上、好ましくは61%以上、より好ましくは62%以上、好ましくは63%以上であり、そして、100%以下、好ましくは90%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは70%以下である。

樹脂Cは、例えば、樹脂Cの製造時に脂肪族アルコールと脂肪族カルボン酸化合物を重縮合した後に芳香族カルボン酸化合物を添加し重縮合し、樹脂Cの末端に芳香族カルボン酸を縮合させることで、上記の範囲の結晶化度とすることができる。なお、結晶化度は、実施例に記載の方法により求められる。

20

【0022】

樹脂Cの軟化点は、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、好ましくは150以下、より好ましくは130以下、更に好ましくは110以下、更に好ましくは100以下であり、そして、好ましくは40以上、より好ましくは50以上、更に好ましくは60以上である。

樹脂Cの融点は、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、好ましくは150以下、より好ましくは130以下、更に好ましくは110以下、更に好ましくは100以下であり、そして、好ましくは40以上、より好ましくは50以上である。

【0023】

30

樹脂Cの酸価は、保存性を向上させる観点から、好ましくは1mgKOH/g以上、より好ましくは2mgKOH/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、更に好ましくは20mgKOH/g以下、更に好ましくは15mgKOH/g以下、更に好ましくは10mgKOH/g以下である。

【0024】

樹脂Cの水酸基価は、保存性を向上させる観点から、好ましくは1mgKOH/g以上、より好ましくは5mgKOH/g以上、更に好ましくは10mgKOH/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、更に好ましくは20mgKOH/g以下である。

【0025】

樹脂Cの重量平均分子量は、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、好ましくは5,000以上、より好ましくは10,000以上、更に好ましくは12,000以上であり、そして、好ましくは100,000以下、より好ましくは50,000以下、更に好ましくは30,000以下である。

40

【0026】

〔結晶性ポリエステル樹脂Cの製造方法〕

樹脂Cは、例えば、アルコール成分及びカルボン酸成分の重縮合により得られる。

樹脂Cの製造方法は、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、好ましくは下記工程1及び工程2を含む。

工程1：炭素数2以上14以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分と、炭素数4以上14以下の脂肪族ジカルボン酸化合物を好ましくは80モル%以上含むカルボン酸成分C-1とを重

50

縮合する工程

工程2：得られた重縮合物の酸価が好ましくは10mgKOH/g以下になった時点以降に、芳香族カルボン酸化合物を好ましくは80モル%以上含むカルボン酸成分C-2を添加し、さらに重縮合する工程

なお、樹脂Cは、上記の工程1及び工程2を含む製造方法で得られるものであることが好ましい。

【0027】

前述の製造方法に示すとおり、まず脂肪族ジオールを含むアルコール成分と脂肪族カルボン酸化合物を重縮合させた後、芳香族カルボン酸化合物を重縮合させることで、芳香族カルボン酸化合物を分子鎖末端に優先的に導入することができ、得られるポリエステル樹脂の結晶化度の低下を防止できる。このため、芳香族カルボン酸を同時に重縮合した樹脂よりも、芳香族カルボン酸由来の部位による樹脂Cのポリマー鎖の会合の阻害を一段と低減し、非晶質領域が一段と減り、高温高湿下での帯電安定性が一段と向上し、さらに良好な保存性が得られると考えられる。

【0028】

カルボン酸成分C-1の炭素数4以上14以下の脂肪族ジカルボン酸化合物の含有量は、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、好ましくは80モル%以上であり、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上、更に好ましくは98モル%以上であり、そして、好ましくは100モル%以下であり、そして、好ましくは100モル%である。

【0029】

カルボン酸成分C-1の添加量は、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、アルコール成分100モル部に対して、好ましくは60モル部以上、より好ましくは70モル部以上、更に好ましくは75モル部以上であり、そして、好ましくは95モル部以下、より好ましくは90モル部以下、更に好ましくは85モル部以下である。

【0030】

工程1では、必要に応じて、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)、酸化ジブチル錫、チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミネート等のエステル化触媒をアルコール成分とカルボン酸成分との総量100質量部に対し0.01質量部以上5質量部以下；没食子酸(3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸と同じ。)等のエステル化助触媒をアルコール成分とカルボン酸成分との総量100質量部に対し0.001質量部以上0.5質量部以下用いて重縮合してもよい。

ここで「カルボン酸成分」とは、カルボン酸成分C-1及びカルボン酸成分C-2の総称を意味する。

重縮合の温度は、好ましくは120℃以上、より好ましくは160℃以上、更に好ましくは180℃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。なお、重縮合は、不活性ガス雰囲気中に行ってもよい。

【0031】

工程2では、得られた重縮合物の酸価が好ましくは10mgKOH/g以下、より好ましくは6mgKOH/g以下、更に好ましくは3mgKOH/g以下になった時点以降に、カルボン酸成分C-2を添加する。

カルボン酸成分C-2の芳香族カルボン酸化合物の含有量は、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、好ましくは80モル%以上であり、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上、更に好ましくは98モル%以上であり、そして、好ましくは100モル%以下であり、そして、好ましくは100モル%である。

【0032】

カルボン酸成分C-2の添加量は、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、並びに保存性をより向上させる観点から、アルコール成分100モル部に対して、好ましくは5モル部以上、より好ましくは10モル部以上、更に好ましくは15モル部以上であり、そして、好ましくは35モル部以下、より好ましくは30モル部以下、更に好ましくは25モル部以下、更に好ましくは20モル部以下である。

カルボン酸成分C-2の添加後、さらに重縮合するが重合条件は工程1で示すとおりである。

【0033】

結着樹脂組成物において、樹脂Cの含有量は、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、並びに保存性をより向上させる観点から、結着樹脂中、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、更に好ましくは8質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下である。

【0034】

<非晶質樹脂A>

非晶質樹脂A(以下、単に「樹脂A」ともいう)としては、例えば、非晶質ポリエステル樹脂、変性された非晶質ポリエステル系樹脂が挙げられる。変性された非晶質ポリエステル系樹脂としては、例えば、非晶質ポリエステル樹脂のウレタン変性物、非晶質ポリエステル樹脂のエポキシ変性物、非晶質ポリエステル樹脂セグメントとビニル系樹脂セグメントとを含む複合樹脂が挙げられる。これらの中でも、非晶質ポリエステル樹脂、即ち、未変性の非晶質ポリエステル樹脂が好ましい。

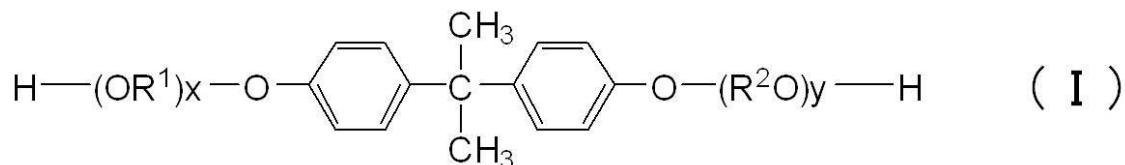
【0035】

非晶質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、例えば、芳香族ジオール、直鎖又は分岐の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、3価以上の多価アルコールが挙げられる。これらの中でも、芳香族ジオールが好ましい。

芳香族ジオールは、好ましくはビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物であり、より好ましくは式(I):

【化1】



(式中、OR¹及びR²Oはオキシアルキレン基であり、R¹及びR²はそれぞれ独立にエチレン基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である。

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、例えば、ビスフェノールA〔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、ビスフェノールAのポリオキシエチレン付加物が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いてもよい。

ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の量は、アルコール成分中、好ましくは80モル%以上、より好ましくは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。

【0036】

芳香族ジオールの他、アルコール成分として、直鎖又は分岐の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、3価以上の多価アルコールを含んでもよい。

直鎖又は分岐の脂肪族ジオールとしては、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、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ド

10

20

30

40

50

デカンジオールが挙げられる。

脂環式ジオールとしては、例えば、水素添加ビスフェノールA〔2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン〕、水素添加ビスフェノールAの炭素数2以上4以下のアルキレンオキサイド（平均付加モル数2以上12以下）付加物が挙げられる。

3価以上の多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトールが挙げられる。

これらのアルコール成分は、1種又は2種以上を用いてもよい。

【0037】

カルボン酸成分としては、例えば、ジカルボン酸化合物、3価以上の多価カルボン酸化合物が挙げられる。ジカルボン酸化合物としては、例えば、芳香族ジカルボン酸化合物、直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸化合物、脂環式ジカルボン酸化合物が挙げられる。これらの中でも、芳香族ジカルボン酸化合物が好ましい。

10

芳香族ジカルボン酸化合物としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、又は、これらの無水物、これらのアルキルエステル（アルキル基の炭素数1以上3以下）が挙げられる。これらの中でも、テレフタル酸が好ましい。

芳香族ジカルボン酸化合物の量は、カルボン酸成分中、好ましくは20モル%以上、より好ましくは30モル%以上、更に好ましくは40モル%以上であり、そして、100モル%以下である。

【0038】

カルボン酸成分は、好ましくは3価以上の多価カルボン酸化合物を含み、好ましくはトリメリット酸又はその無水物を含む。

20

3価以上の多価カルボン酸化合物の量は、カルボン酸成分中、好ましくは3モル%以上、より好ましくは10モル%以上、更に好ましくは15モル%以上であり、そして、好ましくは40モル%以下、より好ましくは30モル%以下、更に好ましくは25モル%以下である。

【0039】

直鎖又は分岐の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、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、ドデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸、又は、これらの無水物、これらのアルキルエステル（アルキル基の炭素数1以上3以下）が挙げられる。これらの中でも、アジピン酸が好ましい。

30

これらのカルボン酸成分は、1種又は2種以上を用いてもよい。

【0040】

アルコール成分の水酸基に対するカルボン酸成分のカルボキシ基のモル比（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。

【0041】

樹脂Aの製造方法は、例えば、アルコール成分及びカルボン酸成分の重縮合により得られる。重縮合の条件は、前述の工程1で示した重縮合の条件と同様の範囲が好ましい。

【0042】

〔非晶質樹脂Aの物性〕

40

樹脂Aの酸価は、好ましくは1mgKOH/g以上、より好ましくは3mgKOH/g以上、更に好ましくは4mgKOH/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、更に好ましくは20mgKOH/g以下である。

【0043】

樹脂Aの水酸基価は、好ましくは1mgKOH/g以上、より好ましくは10mgKOH/g以上、更に好ましくは15mgKOH/g以上であり、そして、好ましくは60mgKOH/g以下、より好ましくは45mgKOH/g以下、更に好ましくは30mgKOH/g以下である。

【0044】

樹脂Aの軟化点は、好ましくは70 以上、より好ましくは90 以上、更に好ましくは110 以上、更に好ましくは120 以上であり、そして、好ましくは150 以下、より好ましく

50

は140 以下、更に好ましくは135 以下である。

【0045】

樹脂Aのガラス転移温度は、好ましくは50 以上、より好ましくは55 以上であり、そして、好ましくは80 以下、より好ましくは75 以下、更に好ましくは70 以下である。

【0046】

樹脂Aの酸価、水酸基価、軟化点、及びガラス転移温度は、原料モノマーの種類及びその使用量、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、また、それらの値は、実施例に記載の方法により求められる。

【0047】

結着樹脂組成物において、樹脂Aの含有量は、低温定着性及び帯電安定性をより向上させる観点から、並びに保存性をより向上させる観点から、結着樹脂中、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、更に好ましくは85質量%以上であり、そして、好ましくは99質量%以下、より好ましくは97質量%以下、更に好ましくは95質量%以下、更に好ましくは92質量%以下である。

10

【0048】

〔樹脂H, L〕

前述の非晶質樹脂Aの中でも、低温定着性を向上させる観点から、軟化点が10 以上異なる2種の樹脂を含むことが好ましい。軟化点の高い方の樹脂を非晶質樹脂H（以下、単に「樹脂H」ともいう）、軟化点の低い方の樹脂を非晶質樹脂L（以下、単に「樹脂L」ともいう）とする。

20

【0049】

樹脂Hの軟化点は、耐ホットオフセット性を向上させる観点から、好ましくは170 以下、より好ましくは160 以下であり、そして、好ましくは110 以上、より好ましくは120 以上、更に好ましくは130 以上である。

【0050】

樹脂Lの軟化点は、低温定着性を向上させる観点から、好ましくは80 以上、より好ましくは95 以上であり、そして、好ましくは125 以下、より好ましくは115 以下である。

【0051】

樹脂Hと樹脂Lの軟化点の差は、好ましくは10 以上、より好ましくは15 以上、更に好ましくは20 以上であり、そして、好ましくは60 以下、より好ましくは50 以下、更に好ましくは40 以下である。

30

【0052】

樹脂Hと樹脂Lの質量比（H/L）は、好ましくは20/80以上、より好ましくは25/75以上、更に好ましくは30/70以上であり、そして、好ましくは60/40以下、より好ましくは50/50以下、更に好ましくは40/60以下である。

【0053】

< 荷電制御剤 >

結着樹脂組成物は、荷電制御剤を含有していてもよい。

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

40

正帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、例えば「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックBS」、「オイルブラックS0」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-04」、「ボントロンN-07」、「ボントロンN-09」、「ボントロンN-11」（以上、オリエント化学工業株式会社製）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ブロミド、「COPY CHARGE PX VP435」（クラリアント社製）等；ポリアミン樹脂、例えば「AFP-B」（オリエント化学工業株式会社製）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

50

れる。

【0054】

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」、「ポントロンS-31」、「ポントロンS-32」、「ポントロンS-34」、「ポントロンS-36」（以上、オリア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」（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、「ポントロンE-81」、「ポントロンE-84」、「ポントロンE-88」、「ポントロンE-304」（以上、オリア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 V P434」（クラリアント社製）、ニトロイミダゾール誘導体等；有機金属化合物等が挙げられる。

10

これらは、1種又は2種以上を用いてもよい。

荷電制御剤の中でも、負帯電性荷電制御剤が好ましく、ベンジル酸化合物の金属化合物又はサリチル酸化合物の金属化合物がより好ましい。

【0055】

荷電制御剤の含有量は、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。

【0056】

20

<着色剤>

結着樹脂組成物は、着色剤を含有していてもよい。

着色剤としては、染料、顔料のいずれであってもよく、好ましくは顔料である。具体的には、例えば、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、ジスアゾエローが挙げられる。これらは、1種又は2種以上を用いてもよい。

【0057】

着色剤の含有量は、トナーの画像濃度を向上させる観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上であり、そして、好ましくは40質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。

30

【0058】

<離型剤>

結着樹脂組成物は、離型剤を含有していてもよい。

離型剤は、好ましくはワックスである。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、フィッシュアトロブシュワックス、サゾールワックス等の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、脂肪酸金属塩が挙げられる。これらは、1種又は2種以上を用いてもよい。

40

【0059】

離型剤の融点は、好ましくは60 以上、より好ましくは70 以上であり、そして、好ましくは160 以下、より好ましくは140 以下である。

離型剤の融点は実施例に記載の方法による。

【0060】

離型剤の含有量は、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。

【0061】

50

結着樹脂組成物は、例えば、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、クリーニング性向上剤等の添加剤を含有していてもよい。

【0062】

[トナー]

トナーは、前述の結着樹脂組成物を含有し、好ましくは前述の結着樹脂組成物を含有するトナー粒子を含有する。各成分の好適含有量は、前述の結着樹脂組成物における好適な含有量と同様である。

トナー粒子の体積中位粒径(D_{50})は、高画質の画像を得る観点から、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $9\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下である。

10

【0063】

トナー粒子は、その表面が外添剤により処理されていてもよい。

外添剤としては、例えば、疎水性シリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化セリウム、カーボンブラック等の無機材料微粒子、及びポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、シリコーン樹脂等のポリマー微粒子が挙げられる。これらの中でも、疎水性シリカが好ましい。

外添剤を用いる場合、外添剤の添加量は、トナー粒子100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1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4質量部以下である。

20

【0064】

[トナーの製造方法]

トナーは、熔融混練法、乳化転相法、重合法、乳化凝集法等の公知のいずれの方法により得られたトナーであってもよいが、生産性や着色剤の分散性の観点から、熔融混練法による粉砕トナーが好ましい。

【0065】

粉砕トナーである場合、トナーの製造方法は、例えば

工程1：樹脂C及び樹脂Aを含むトナー原料を熔融混練する工程、及び

工程2：工程1で得られた熔融混合物を粉砕、分級しトナー粒子を得る工程を含む。

30

【0066】

工程1では、トナー原料中に、荷電制御剤、着色剤、離型剤等のその他添加剤を含んでもよい。これらのトナー原料は、あらかじめヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機で混合した後、混練機に供給することが好ましい。

熔融混練の温度は、好ましくは 80°C 以上、より好ましくは 90°C 以上、更に好ましくは 100°C 以上であり、そして、好ましくは 160°C 以下、好ましくは 140°C 以下である。

工程1の熔融混練には、密閉式ニーダー、一軸押出機、又は二軸押出機、オープンロール型混練機等の公知の混練機を用いて行うことができる。結晶を熔融混合する観点から、高温条件に設定することのできる二軸押出機が好ましい。

工程1で得られた熔融混合物を、粉砕が可能な程度に冷却した後、続く工程2に供する。

40

【0067】

工程2の粉砕は、多段階に分けて行ってもよい。例えば、熔融混合物を硬化させて得られた樹脂混練物を、 1mm 以上 5mm 以下に粗粉砕した後、更に所望の粒径に微粉砕してもよい。

粗粉砕に好適に用いられる粉砕機としては、例えば、ハンマーミル、アトマイザー、ロープレックスが挙げられる。微粉砕に好適に用いられる粉砕機としては、例えば、流動層式ジェットミル、衝突板式ジェットミル、回転型機械式ミルが挙げられる。粉砕効率の観点から、流動層式ジェットミル、及び衝突板式ジェットミルを用いることが好ましく、衝突板式ジェットミルを用いることがより好ましい。

【0068】

50

分級に用いられる分級機としては、例えば、ロータ式分級機、気流式分級機、慣性式分級機、篩式分級機が挙げられる。分級工程の際、粉碎が不十分で除去された粉碎物は再度粉碎工程に供してもよく、必要に応じて粉碎工程と分級工程を繰り返してもよい。

トナーは、必要に応じて、流動化剤等を外添剤としてトナー粒子表面に添加処理する。

【0069】

トナーは、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられる。トナーは、一成分系現像剤として、又はキャリアと混合して二成分系現像剤として使用することができる。

【実施例】

【0070】

以下、実施例として、具体的な実施態様を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0071】

〔測定方法〕

樹脂等の各物性値については次の方法により測定した。

【0072】

〔樹脂の酸価及び水酸基価〕

樹脂の酸価及び水酸基価は、JIS K0070:1992の方法に基づき測定する。但し、測定溶媒のみJIS K0070:1992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。

【0073】

〔樹脂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) 吸熱の最大ピーク温度

示差走査熱量計「Q-100」(ティー エイ インストルメント ジャパン株式会社製)を用いて、20 から降温速度10 /分で0 まで冷却した試料をそのままの温度で1分間維持し、その後、昇温速度10 /分で180 まで昇温しながら測定する。観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの温度を吸熱の最大ピーク温度とする。

(3) ガラス転移温度

示差走査熱量計「Q-100」(ティー エイ インストルメント ジャパン株式会社製)を用いて、試料0.01~0.02 g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。吸熱の最大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。

【0074】

〔樹脂の重量平均分子量〕

以下の方法により、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法により分子量分布を測定し、樹脂の重量平均分子量Mwを求める。

(1) 試料溶液の調製

濃度が0.5g/100mLになるように、樹脂をクロロホルムに溶解させる。ついで、この溶液をポアサイズ2 μ mのフッ素樹脂フィルター「FP-200」(住友電気工業株式会社製)を用いて濾過して不溶成分を除き、試料溶液とする。

(2) 分子量測定

下記装置を用いて、溶離液としてクロロホルムを、毎分1mLの流速で流し、40 の恒温槽中でカラムを安定化させる。そこに試料溶液100 μ Lを注入して測定する。試料の分子量は、あらかじめ作製した検量線に基づき算出する。このときの検量線には、数種類の分子

10

20

30

40

50

量が既知の単分散ポリスチレン（東ソー株式会社製； 2.63×10^3 、 2.06×10^4 、 1.02×10^5 、ジーエルサイエンス株式会社製； 2.10×10^3 、 7.00×10^3 、 5.04×10^4 ）を標準試料として作成したものをを用いる。

測定装置：「CO-8010」（東ソー株式会社製）

分析カラム：「GMH_{XL}」+「G3000H_{XL}」（いずれも東ソー株式会社製）

【0075】

〔離型剤の融点〕

示差走査熱量計「Q100」（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0.02gをアルミパンに計量し、200℃まで昇温した後、200℃から降温速度10℃/minで0℃まで冷却する。次いで、試料を昇温速度10℃/minで昇温し、熱量を測定し、吸熱の最大ピーク温度を融点とする。

10

【0076】

〔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II（ベックマンコールター社製）

アパチャー径：50 μm

解析ソフト：コールターマルチサイザーアキュコンプ バージョン 1.19（ベックマンコールター社製）

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

20

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、更に、超音波分散機にて1分間分散させる。

測定条件：ピーカーに電解液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。

【0077】

〔結晶性ポリエステル樹脂の結晶化度〕

粉末X線回折（XRD）測定装置「Rigaku RINT 2500VC X-RAY diffractometer」（株式会社リガク製）を用いて、X線源：Cu/K α -radiation、管電圧：40kV、管電流：120mA、測定範囲：回折角（ 2θ ）5～40°、走査速度は5.0°/minで連続スキャン法によりピーク強度を測定する。なお、試料は、熔融状態の結晶性ポリエステル樹脂を25℃で空冷し、粉碎した直後、測定に供する。得られたX線回折より、下記式より算出される値を結晶性ポリエステル樹脂の結晶化度とする。

30

【数1】

$$\text{結晶化度(\%)} = \frac{\text{結晶由来の回折ピーク強度の積分値}}{\text{全体回折のピーク強度の積分値}} \times 100$$

【0078】

〔樹脂の製造〕

40

製造例C1、C4～C9〔樹脂C-1、C-4～C-9〕

表1に示すイソフタル酸以外の原料モノマーを、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、140℃で2時間保温した後に140℃から200℃まで10℃/hで昇温し、その後200℃で2時間縮重合反応させ、さらにエステル化触媒を投入し、200℃、8.0kPaにて酸価が3mgKOH/g以下に達するまで反応を行った。その後、イソフタル酸を添加し、1時間常圧で反応させた後、8kPaにて所望の軟化点まで反応を行い、結晶性ポリエステル樹脂C-1、C-4～C-9を得た。

【0079】

製造例C2〔樹脂C-2〕

50

表1に示す安息香酸以外の原料モノマーを、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、140℃で2時間保温した後に140℃から200℃まで10℃/hrで昇温し、その後200℃で2時間縮重合反応させ、さらにエステル化触媒を投入し、200℃、8.0kPaにて酸価が3mgKOH/g以下に達するまで反応を行った。その後、安息香酸を添加し、1時間常圧で反応させた後、8kPaにて所望の軟化点まで反応を行い、結晶性ポリエステル樹脂C-2を得た。

【0080】

製造例C3〔樹脂C-3〕

表1に示すテレフタル酸以外の原料モノマーを、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、140℃で2時間保温した後に140℃から200℃まで10℃/hrで昇温し、その後200℃で2時間縮重合反応させ、さらにエステル化触媒を投入し、200℃、8.0kPaにて酸価が3mgKOH/g以下に達するまで反応を行った。その後、テレフタル酸を添加し、1時間常圧で反応させた後、8kPaにて所望の軟化点まで反応を行い、結晶性ポリエステル樹脂C-3を得た。

【0081】

製造例C51～C52〔樹脂C-51～C-52〕

表1に示す原料モノマー、及びエステル化触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、140℃で2時間保温した後に140℃から200℃まで10℃/hrで昇温し、その後200℃で2時間縮重合反応させ、さらに200℃、8.0kPaにて所望の軟化点まで反応を行い、結晶性ポリエステル樹脂C-51～C-52を得た。

【0082】

【表1-1】

表1(1/3)

製造例			C1		C2		C3		C4		C5	
樹脂			C-1		C-2		C-3		C-4		C-5	
ポリエステル樹脂の原料モノマー	アルコール成分	1,12-ドデカンジオール	モル比*1	仕込量(g)	モル比*1	仕込量(g)	モル比*1	仕込量(g)	モル比*1	仕込量(g)	モル比*1	仕込量(g)
		1,6-ヘキサジオール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		1,9-ノナンジオール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	酸成分	セバシン酸	80	3232	95	3838	80	3232	90	3636	65	2626
		アジピン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		ドデカン二酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		イソフタル酸	15	498	-	-	-	-	5	166	30	996
		テレフタル酸	-	-	-	-	15	498	-	-	-	-
		安息香酸	-	-	10	244	-	-	-	-	-	-
	エステル化触媒		ジオクチル 酸錫(II)塩 [g]		6.5		7.7		6.5		7.3	
	物性		酸価 [mgKOH/g]		3.4		11.5		2.2		3.5	
			水酸基価 [mgKOH/g]		16.7		4.2		12.8		13.6	
			重量平均分子量 Mw		23100		16900		27600		24100	
			軟化点 [℃]		84.1		86.4		88.2		89.2	
			融点 [℃]		74.7		80.1		76.7		79.8	
			結晶化度 [%]		65.2		67.9		62.9		70.3	
			結晶性指数		1.1		1.1		1.1		1.1	

*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。

【0083】

【表 1 - 2】

表1 (2/3)

製造例			C6		C7		C8		C9	
樹脂			C-6		C-7		C-8		C-9	
ポリエステル樹脂の原料モノマー			モル比 *1	仕込量 (g)	モル比 *1	仕込量 (g)	モル比 *1	仕込量 (g)	モル比 *1	仕込量 (g)
	アルコール成分	1,12-ドデカンジオール	-	-	-	-	100	4040	100	4040
		1,6-ヘキサジオール	100	2360	-	-	-	-	-	-
		1,9-ノナンジオール	-	-	100	3200	-	-	-	-
	酸成分	セバシン酸	80	3232	80	3232	-	-	-	-
		アジピン酸	-	-	-	-	80	2336	-	-
		ドデカン二酸	-	-	-	-	-	-	80	3680
		イソフタル酸	15	498	15	498	15	498	15	498
		テレフタル酸	-	-	-	-	-	-	-	-
		安息香酸	-	-	-	-	-	-	-	-
エステル化触媒	ジオクチル酸錫(II)塩 [g]		6.5		12.9		4.7		7.4	
物性	酸価 [mgKOH/g]		3.1		2.9		3.6		2.5	
	水酸基価 [mgKOH/g]		17.2		16.5		15.8		15.1	
	重量平均分子量 Mw		19700		20300		18700		23400	
	軟化点 [°C]		64.7		75.2		73.7		76	
	融点 [°C]		59.6		68.7		65.3		71.2	
	結晶化度 [%]		62.1		61.2		62.6		65.8	
	結晶性指数		1.1		1.1		1.1		1.1	

*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。

【 0 0 8 4 】

【表 1 - 3】

表1 (3/3)

製造例			C51		C52	
樹脂			C-51		C-52	
ポリエステル樹脂の原料モノマー			モル比 *1	仕込量 (g)	モル比 *1	仕込量 (g)
	アルコール成分	1,12-ドデカンジオール	100	4040	100	4040
		1,6-ヘキサジオール	-	-	-	-
		1,9-ノナンジオール	-	-	-	-
	酸成分	セバシン酸	80	3232	100	4040
		アジピン酸	-	-	-	-
		ドデカン二酸	-	-	-	-
		イソフタル酸	-	-	-	-
		テレフタル酸	15	498	-	-
		安息香酸	-	-	-	-
エステル化触媒	ジオクチル酸錫(II)塩 [g]		6.5		8.1	
物性	酸価 [mgKOH/g]		2.4		11.8	
	水酸基価 [mgKOH/g]		23.5		12	
	重量平均分子量 Mw		26500		19200	
	軟化点 [°C]		85.2		93.4	
	融点 [°C]		71		83.5	
	結晶化度 [%]		37.8		71.8	
	結晶性指数		1.2		1.1	

*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。

【 0 0 8 5 】

製造例A1〔樹脂A-1〕

表2に示す原料モノマー及びエステル化触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、210 ℃で1時間保温した後に210 ℃から235 ℃まで10 ℃/hrで昇温し、その後235 ℃で5時間縮重合反応させ、さらに235 ℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。180 ℃まで冷却した後、アジピン酸を投入した。投入後、180 ℃に保持したまま、1時間反応を行った後、180 ℃から210 ℃まで10 ℃/hrで昇温し、210 ℃、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、樹脂A-1を得た。

【 0 0 8 6 】

製造例A2〔樹脂A-2〕

表2に示す原料モノマー及びエステル化触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、210 ℃で1時間保温した後に210 ℃から235 ℃まで10 ℃/hrで昇温し、その後235 ℃で5時間縮重合反応させ、さらに235 ℃、8.0kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、樹脂A-2を得た。

【 0 0 8 7 】

【 表 2 】

表2

製造例			A1		A2	
樹脂			A-1		A-2	
ポリエステル樹脂の原料モノマー			モル比 *1	仕込量 (g)	モル比 *1	仕込量 (g)
	アルコール成分	BPA-PO *2	100	7000	35	2450
		BPA-EO *3	-	-	65	4225
	酸成分	テレフタル酸	37	1228.4	95	3154
		アジピン酸	32.5	949	-	-
		無水トリメリット酸	19	729.6	-	-
エステル化触媒	ジオクチル酸錫(II)塩 [g]		49.5		49.1	
物性	酸価 [mgKOH/g]		17.6		5.1	
	水酸基価 [mgKOH/g]		20.3		21.2	
	重量平均分子量 Mw		5390		4570	
	軟化点 [°C]		137		112.5	
	ガラス転移温度 [°C]		55.4		64.3	
	結晶性指数		2.5		1.7	

*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 BPA-PO: 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)付加物

*3 BPA-EO: 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)付加物

【 0 0 8 8 】

[トナーの製造]

実施例1～13、比較例1～2

結着樹脂として表3に示す配合比の樹脂1～3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」（日本精蠟株式会社製、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℃で熔融混練した。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。得られた熔融混練物を冷却、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8μmのトナー粒子を得た。

【 0 0 8 9 】

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

【 0 0 9 0 】

[評価]

[低温定着性]

非磁性一成分現像装置「OKI MICROLINE 5400」（株式会社沖データ社製）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、4.1cm×13.0cmのベタ画像を「J紙」（富士ゼロックス株式会社製）に印字した。定着機を通過する前にベタ画像を取り出し

10

20

30

40

50

て未定着画像を得た。得られた未定着画像を「Microline3010」(株式会社沖データ社製)の定着機を改造した外部定着機にて、定着ロールの温度を100 に設定し、240mm/secの定着速度で定着させた。その後、定着ロール温度を105 に設定し、同様の操作を行った。これを200 まで5 ずつ上昇させながら、各温度で未定着画像の定着処理を行ない、定着画像を得た。各温度で定着させた画像にメンディングテープ(住友スリーエム株式会社製)を付着させた後、500 g の円筒上の重石(接触面積4cm²)を載せることにより、十分にテープを定着画像に付着させた。その後、ゆっくりとメンディングテープを定着画像より剥がし、テープ剥離後の画像の光学反射密度を反射濃度計「RD-915」(マクベス社製)を用いて測定した。あらかじめテープを貼る前の画像についても光学反射密度を測定しておき、その値との比([テープ剥離後の反射密度 / テープ貼付前の反射密度] × 100) が最初に90%を超える定着ロールの温度を最低定着温度とし、低温定着性の指標とした。結果を表3に示す。

10

【 0 0 9 1 】

〔帯電安定性〕

トナーを温度25 、相対湿度50%の環境下で72時間放置した。

上記とは異なるトナーを温度40 、相対湿度80%の環境下で72時間放置した。

上記それぞれのトナーについて、トナー0.6gとシリコンフェライトキャリア(関東電化工業株式会社製、平均粒子径: 90 μm)19.4gとを50mL容のポリエチレン製の容器に入れ、ボールミルを用いて250r/minで混合し、60秒、3600秒混合後のトナーの帯電量を、以下の方法により、Q/Mメーター(EPPING社製)を用いて測定した。

20

所定の混合時間後、Q/Mメーター付属のセルに規定量のトナーとキャリアの混合物を投入し、目開き32 μmのふるい(ステンレス製、綾織、線径: 0.0035mm)を通してトナーのみを90秒間吸引した。そのとき発生するキャリア上の電圧変化をモニターし、[90秒後の総電気量(μC) / 吸引されたトナー量(g)]の値を帯電量(μC/g)とした。

混合時間60秒後の帯電量と混合時間3600秒後の帯電量の比率(混合時間3600秒後の帯電量 / 混合時間60秒後の帯電量)を算出した。帯電量の比率が1に近いほど、帯電安定性に優れる。

温度25 、相対湿度50%の環境下で72時間放置したあと測定したものを常温常湿下の帯電安定性、温度40 、相対湿度80%の環境下で72時間放置したあと測定したものを高温高湿下の帯電安定性とした。結果を表3に示す。

30

【 0 0 9 2 】

〔保存性〕

20mL容の容器(直径約3cm)にトナー4gを入れ、温度55 、相対湿度60%の環境下で72時間放置した。放置後、トナー凝集の発生程度を目視にて観察し、以下の評価基準より保存性を評価した。結果を表3に示す。

〔評価基準〕

A : 48時間後及び72時間後も凝集は全く認められない。

B : 48時間後で凝集は認められないが72時間後ではわずかに凝集が認められる。

C : 48時間後で凝集は認められないが72時間後では明らかに凝集が認められる。

D : 48時間以内に凝集が認められる。

40

【 0 0 9 3 】

【表 3】

表3

	トナー						評価							
	非晶質樹脂A			結晶性ポリエステル樹脂C			低温 定着性 [°C]	常温 帯電 安定性	高温 帯電 安定性	保存性				
	樹脂1		樹脂2	樹脂3										
	樹脂 No.	比率 [質量部]	樹脂 No.	比率 [質量部]	C ₂₋₁₄ 脂肪族 ジオール の量*1 [モル%]	C ₄₋₁₄ 脂肪族ジ カルボン 酸の量*2 [モル%]					芳香族 カルボン 酸の量*3 [モル%]	結晶 化度 [%]	比率 [質量部]	
	樹脂 No.	比率 [質量部]	樹脂 No.	比率 [質量部]	樹脂 No.	比率 [質量部]	C ₂₋₁₄ 脂肪族 ジオール の量*1 [モル%]	C ₄₋₁₄ 脂肪族ジ カルボン 酸の量*2 [モル%]	芳香族 カルボン 酸の量*3 [モル%]	結晶 化度 [%]	比率 [質量部]			
実施例1	A-1	30	A-2	60	C-1	100	84	16	65.2	10	130	0.95	0.93	A
実施例2	A-1	30	A-2	60	C-2	100	90	10	67.9	10	130	0.92	0.91	A
実施例3	A-1	30	A-2	60	C-3	100	84	16	62.9	10	140	0.82	0.78	A
実施例4	A-1	30	A-2	60	C-4	100	95	5	70.3	10	150	0.93	0.90	A
実施例5	A-1	30	A-2	60	C-5	100	68	32	60.8	10	130	0.91	0.89	B
実施例6	A-1	30	A-2	60	C-6	100	84	16	62.1	10	130	0.88	0.83	B
実施例7	A-1	30	A-2	60	C-7	100	84	16	61.2	10	130	0.90	0.82	B
実施例8	A-1	30	A-2	60	C-8	100	84	16	62.6	10	140	0.85	0.82	A
実施例9	A-1	30	A-2	60	C-9	100	84	16	65.8	10	130	0.88	0.84	B
実施例10	-	0	A-2	90	C-1	100	84	16	65.2	10	130	0.83	0.77	B
実施例11	A-1	90	-	0	C-1	100	84	16	65.2	10	150	0.85	0.79	A
実施例12	A-1	30	A-2	67	C-1	100	84	16	65.2	3	150	0.90	0.88	A
実施例13	A-1	30	A-2	45	C-1	100	84	16	65.2	25	130	0.80	0.75	B
比較例1	A-1	30	A-2	60	C-51	100	84	16	37.8	10	150	0.54	0.25	C
比較例2	A-1	30	A-2	60	C-52	100	100	0	71.8	10	160	0.31	0.12	D

*1 アルコール成分中のC₂₋₁₄脂肪族ジオールの量*2 カルボン酸成分中のC₄₋₁₄脂肪族ジカルボン酸の量

*3 カルボン酸成分中の芳香族ジカルボン酸の量

【0094】

以上、実施例及び比較例の結果から、実施例のトナーによれば、優れた低温定着性及び帯電安定性を示すことがわかる。更には、実施例のトナーによれば、保存性に優れることがわかる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 久保 貴史
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 国際公開第2016/052620(WO, A1)
特開2010-132851(JP, A)
特開2017-151253(JP, A)
特開2015-079124(JP, A)
特開2015-043049(JP, A)
特開2016-190916(JP, A)
特開2014-225012(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/00 - 9/16