

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6401199号  
(P6401199)

(45) 発行日 平成30年10月3日(2018.10.3)

(24) 登録日 平成30年9月14日(2018.9.14)

(51) Int.Cl. F 1  
G 0 3 G 9 / 0 8 7 ( 2 0 0 6 . 0 1 ) G 0 3 G 9 / 0 8 7 3 3 1

請求項の数 7 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2016-65778 (P2016-65778)	(73) 特許権者	000002288 三洋化成工業株式会社
(22) 出願日	平成28年3月29日(2016.3.29)		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(65) 公開番号	特開2016-194688 (P2016-194688A)		1
(43) 公開日	平成28年11月17日(2016.11.17)	(72) 発明者	泉 剛志
審査請求日	平成28年12月28日(2016.12.28)		京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2015-71404 (P2015-71404)	(72) 発明者	田島 雄太
(32) 優先日	平成27年3月31日(2015.3.31)		京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	小田嶋 浩
			京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーバインダーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量平均分子量が9,000以上50,000以下のポリエステル樹脂(A)と、水酸基価が5 KOHmg/g以下であって重量平均分子量が3,000以上9,000未満のポリエステル樹脂(B)との熔融混合物に、系中の水分が200~2,500ppmの条件下で多価イソシアネート化合物(D)を添加して、系中の水分が200~2,500ppmの条件下で反応させてウレタン変性ポリエステル樹脂(C)を得る工程を含み、ウレタン変性ポリエステル樹脂(C)を得る工程においては、前記(A)、前記(B)及び前記(D)を反応した後はポリエステル樹脂を投入せず、さらにウレタン変性ポリエステル樹脂(C)を得る工程を行った後はポリエステル樹脂を投入する工程がないことを特徴とするトナーバインダーの製造方法。

【請求項2】

ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)の重量比(A)/(B)が5/95~15/85である請求項1に記載のトナーバインダーの製造方法。

【請求項3】

多価イソシアネート化合物(D)が3~8価のポリイソシアネート化合物(D1)である請求項1または2に記載のトナーバインダーの製造方法。

【請求項4】

多価イソシアネート化合物(D)が、イソシアヌレートおよびピウレットからなる群から選ばれる1種以上のポリイソシアネート化合物(D11)である請求項1~3いずれか

に記載のトナーバインダーの製造方法。

【請求項 5】

ポリエステル樹脂 (A) のガラス転移温度が - 35 以上 45 以下である請求項 1 ~ 4 いずれかに記載のトナーバインダーの製造方法。

【請求項 6】

ポリエステル樹脂 (A) の水酸基価が 10 ~ 80 KOH mg / g である 請求項 1 ~ 5 いずれかに記載のトナーバインダーの製造方法。

【請求項 7】

ウレタン変性ポリエステル樹脂 (C) 中の有機溶剤の含有量が 100 ppm 以下である 請求項 1 ~ 6 いずれかに記載のトナーバインダーの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法や静電印刷法等において、静電荷像または磁気潜像の現像に用いられるトナーのトナーバインダーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真システムの発展に伴い、複写機やレーザープリンター等の電子写真装置の需要は急速に増加しており、それらの性能に対する要求も高度化している。一般に、電子写真方式では、感光体上に静電荷像 (潜像) を形成した後、トナーを用いて潜像を現像し、トナー画像を形成する。そのトナー画像を紙等の記録媒体上に転写した後、加熱等の方法で定着する。

20

【0003】

電子写真装置の小型化、高速化、高画質化の促進とともに、定着工程における消費エネルギーを低減するという省エネルギーの観点から、トナーの低温定着性の向上が強く求められている。

トナーの定着温度を低くする手段として、結着樹脂のガラス転移点を低くする技術が一般的に使用されている。しかしながら、ガラス転移点を低くし過ぎると、粉体の凝集 (ブロッキング) が起り易くなりトナーの保存性が低下するため、ガラス転移点の下限は実用上 50 である。このガラス転移点は、結着樹脂の設計ポイントであり、ガラス転移点を下げる方法では、更に低温定着可能なトナーを得ることはできない。

30

また、別の手段として、分子量を小さくすることが行われている。しかしながら、分子量を小さくしすぎると、トナー画像を熱ロール定着方式により定着する場合には定着時に熱ロールと溶融状態のトナーとが直接接触するが、このとき熱ロール上に移行したトナーが次に送られてくる転写紙等を汚す、いわゆるオフセット現象が生じ易いという欠点がある。

【0004】

このような問題を解決するための手段として、例えば (特許文献 1) には、架橋剤と分子量調節剤を用いて適度に架橋されたビニル系重合体からなるトナーが提案されており、 (特許文献 2) には重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 Mw / Mn が 3 . 5 ~ 40 になるように分子量分布を広くしたトナーが提案されている。確かにこれらのトナーは、従来の分子量分布の狭い未架橋の単一樹脂に比べ、定着可能範囲、すなわちオフセット発生温度と定着下限温度との温度範囲は拡大するものの、まだ十分とはいえない。

40

【0005】

一方で、高分子化用樹脂とポリエステル樹脂の混合物とイソシアネートとの反応生成物を用いたトナーが提案されている (特許文献 3 ~ 10) 。

しかしながら、この方法でも同様に高温でのオフセット現象はある程度防止できても、同時に光沢性が悪化したり、定着下限温度も上昇するため低温定着が困難となり、未だ高速

50

化、省エネルギー化の要求には十分に答えられていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特公昭51-2334号公報

【特許文献2】特公昭55-6805号公報

【特許文献3】特開昭63-56659号公報

【特許文献4】特開平1-154068号公報

【特許文献5】特開平2-166464号公報

【特許文献6】特開平2-308175号公報

【特許文献7】特開平4-211272号公報

【特許文献8】特開平11-282203号公報

【特許文献9】特開平11-305481号公報

【特許文献10】特開2004-258627号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、低温定着性と光沢性および耐ホットオフセット性を両立しつつ、トナーの流動性、耐熱保存性、帯電安定性、粉碎性、画像強度、耐折り曲げ性およびドキュメントオフセット性に優れたトナーバインダーの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記の目的を達成するべく検討を行った結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、

トナーバインダーの製造方法において、重量平均分子量が9,000以上50,000以下のポリエステル樹脂(A)と、重量平均分子量が3,000以上9,000未満のポリエステル樹脂(B)との熔融混合物に、多価イソシアネート化合物(D)を混合して、系中の水分が200~2,500ppmの条件下で反応させてウレタン変性ポリエステル樹脂(C)を得る工程を含むことを特徴とするトナーバインダーの製造方法である。

【発明の効果】

【0009】

本発明の製造方法により、低温定着性と光沢性および耐ホットオフセット性を両立しつつ、トナーの流動性、耐熱保存性、帯電安定性、粉碎性、画像強度、耐折り曲げ性およびドキュメントオフセット性に優れたトナーバインダーを提供することが可能になった。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明のトナーバインダーは、重量平均分子量が9,000以上50,000以下のポリエステル樹脂(A)と、重量平均分子量が3,000以上9,000未満のポリエステル樹脂(B)との熔融混合物に、多価イソシアネート化合物(D)を混合して、系中の水分が200~2,500ppmの条件下で、反応させることにより得られたウレタン変性ポリエステル樹脂(C)を含有することを特徴とする。

【0011】

以下に、ポリエステル樹脂(A)、ポリエステル樹脂(B)、多価イソシアネート化合物(D)、ウレタン変性ポリエステル樹脂(C)とその製造方法を順次説明する。

【0012】

本発明のポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)はその重量平均分子量(以下、Mwと略称することがある。)が異なり、ポリエステル樹脂(A)のMwが9,000以上50,000以下であるのに対して、ポリエステル樹脂(B)のMwは3,000以上9,000未満である。

【0013】

10

20

30

40

50

なお、ポリエステル樹脂(A)と(B)の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定され、その測定条件は、以下のとおりである。

装置(一例) : 東ソー(株)製 HLC-8120  
 カラム(一例) : TSK GEL GMH6 2本 [東ソー(株)製]  
 測定温度 : 40  
 試料溶液 : 0.25重量%のTHF溶液  
 溶液注入量 : 100 $\mu$ L  
 検出装置 : 屈折率検出器  
 基準物質 : 東ソー(株)製 標準ポリスチレン(TSK standard POLYSTYRENE) 12点(分子量 500 1,050 2,800 5,970 9,100 18,100 37,900 96,400 190,000 355,000 1,090,000 2,890,000)

【0014】

本発明のトナーバインダーのウレタン変性ポリエステル樹脂(C)を製造するに当たり、ポリエステル樹脂(A)のMwとポリエステル樹脂(B)のMwが低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から重要である。

具体的には、本発明のポリエステル樹脂(A)のMwは、9,000以上50,000以下であり、好ましくは9,000~30,000、さらに好ましくは9,000~20,000である。9,000未満の(A)を用いると耐ホットオフセット性が悪くなり、50,000を超える(A)を用いると光沢性が悪くなる。

【0015】

一方、本発明のポリエステル樹脂(B)のMwは、3,000以上9,000未満であり、好ましくは3,500~8,000、さらに好ましくは4,000~7,000である。3,000未満の(B)を用いると耐ホットオフセット性が悪くなり、9,000以上の(B)を用いると低温定着性が悪くなる。

【0016】

本発明のポリエステル樹脂(A)のガラス転移温度(以下、Tgと略称することがある。)は、-35以上45以下であることが好ましく、より好ましくは0~30、さらに好ましくは10~20である。

-35以上では画像強度が良好になり、45を以下で光沢度が良好になる。

【0017】

なお、ガラス転移温度は、ASTM D3418-82に規定の方法(DSC法)で示差走査熱量測定装置(DSC)で測定され、DSCによるチャートでガラス転移温度(Tg)を示す変曲点を確認することができる。例えばセイコーインスツル(株)製DSC20、SSC/580を用いて測定できる。

【0018】

具体的には 試料5mgをDSC装置の容器に入れ、ガラス転移終了時より約30 高い温度まで毎分20 で加熱し、ガラス転移温度より約50 低い温度まで毎分60 で冷却した後、ガラス転移終了時より約30 高い温度まで毎分20 で加熱する。

上記測定から吸発熱量と温度とのグラフを描き、そのグラフの低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度をガラス転移温度とする。

【0019】

本発明のポリエステル樹脂(B)のTgは、50 以上80 以下であることが好ましく、より好ましくは50~70、さらに好ましくは55~65 である。

50 以上では保存安定性が良好になり、80 以下では低温定着性が良好になる。

【0020】

本発明のポリエステル樹脂(A)の水酸基価は、10KOHmg/g以上80KOHmg/g以下であることが好ましく、より好ましくは15~65KOHmg/g、さらに好ましくは20~50KOHmg/gである。

10

20

30

40

50

10 KOHmg/g以上では帯電安定性が良好となり、80 KOHmg/g以下であると耐ホットオフセット性が良好になる。

【0021】

なお、ポリエステル樹脂の水酸基価は、JIS K0070(1992年版)に規定の方法で測定することができる。

【0022】

本発明のポリエステル樹脂(B)の水酸基価は、5 KOHmg/g以下であり、好ましくは3 KOHmg/g以下、さらに好ましくは1 KOHmg/g以下である。

5 KOHmg/g以下のとき低温定着性が良好になる。

【0023】

本発明のトナーバインダーのウレタン変性ポリエステル樹脂(C)を製造するに当たり、ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)の重量比(A)/(B)は5/95~15/85であり、好ましくは9/91~11/89である。重量比(A)/(B)が5/95より高いと帯電安定性が良好になり、重量比(A)/(B)が15/85より低いと光沢性が良好になる。

【0024】

本発明におけるポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)は、1種類以上のポリオール成分(x)と、1種類以上のポリカルボン酸成分(y)を重縮合して得られる。ポリオール成分(x)としては、ジオール(x1)、3~8価またはそれ以上のポリオール(x2)が挙げられる。

【0025】

ジオール(x1)としては、炭素数2~36のアルキレングリコール(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、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール及び1,12-ドデカンジオール等)；

炭素数4~36のアルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレンエーテルグリコール等)；炭素数6~36の脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール及び水素添加ビスフェノールA等)；

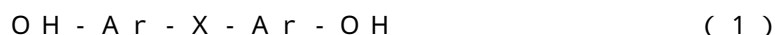
上記脂環式ジオールの(ポリ)オキシアルキレン〔アルキレン基の炭素数2~4(オキシエチレン及びオキシプロピレン等)以下のポリオキシアルキレン基も同じ〕エーテル〔オキシアルキレン単位(以下、AO単位と略記することがある。)の数1~30〕；

2価フェノール〔単環2価フェノール(例えばヒドロキノロン)、ビスフェノール類のポリオキシアルキレンエーテル(AO単位の数2~30)；等が挙げられる。

【0026】

ビスフェノール類のポリオキシアルキレンエーテルは、通常、ビスフェノール類にアルキレンオキサイド(以下、AOと略記することがある。)を付加して得られる。ビスフェノール類としては、下記一般式(1)で示されるものが挙げられる。

【0027】



[式中、Xは炭素数1~3のアルキレン基、-SO<sub>2</sub>-、-O-、-S-、または直接結合を表し；Arは、ハロゲン原子または炭素数1~30のアルキル基で置換されていてもよいフェニレン基を表す。]

【0028】

具体的には、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールB、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、トリクロロビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、ジプロモビスフェノールF、2-メチルビスフェノールA、2,6-ジメチルビスフェノールA及び2,2'-ジエチルビスフェノールFが挙げられ、これらは2種以上を併用することもできる。

【0029】

10

20

30

40

50

これらビスフェノール類に付加するアルキレンオキサイドとしては、炭素数が2～4のアルキレンオキサイドが好ましく、具体的には、エチレンオキサイド（以下、EOと略記することがある。）、プロピレンオキサイド（以下、POと略記することがある。）、1,2-、2,3-、1,3-又はiso-ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。

これらの中で好ましくはEO及び/又はPOである。AOの付加モル数は、好ましくは2～30モル、さらに好ましくは2～10モルである。

ビスフェノール類のポリオキシアルキレンエーテルのうち、トナーの定着性の観点から好ましいものは、ビスフェノールAのEO及び/又はPO付加物（平均付加モル数2～4、特に2～3）である。

#### 【0030】

3～8価またはそれ以上の価数のポリオール（x2）としては、炭素数3～36の3～8価又はそれ以上の脂肪族多価アルコール（アルカンポリオール及びその分子内又は分子間脱水物、例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、ポリグリセリン及びジペンタエリスリトール）；

糖類及びその誘導体、例えばショ糖及びメチルグルコシド）；

上記脂肪族多価アルコールの（ポリ）オキシアルキレンエーテル（AO単位の数1～30）；

トリスフェノール類（トリスフェノールPA等）のポリオキシアルキレンエーテル（AO単位の数2～30）；

ノボラック樹脂（フェノールノボラック及びクレゾールノボラック等、平均重合度3～60）のポリオキシアルキレンエーテル（AO単位の数2～30）等が挙げられる。

#### 【0031】

これらのポリオール成分（x）のうち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコール、ビスフェノール類のポリオキシアルキレンエーテル（AO単位の数2～30）、3～8価又はそれ以上の脂肪族多価アルコール、及びノボラック樹脂のポリオキシアルキレンエーテル（AO単位の数2～30）である。

#### 【0032】

保存安定性の観点からさらに好ましいものは、炭素数2～10のアルキレングリコール、ビスフェノール類のポリオキシアルキレンエーテル（AO単位の数2～5）、ノボラック樹脂のポリオキシアルキレンエーテル（AO単位の数2～30）である。

特に好ましくは、炭素数2～6のアルキレングリコール、ビスフェノールAのポリオキシアルキレンエーテル（AO単位の数2～5）であり、最も好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ビスフェノールAのポリオキシアルキレンエーテル（AO単位の数2～3）である。

#### 【0033】

ポリカルボン酸成分（y）としては、ジカルボン酸（y1）および/または、3～6価若しくはそれ以上のポリカルボン酸（y2）が挙げられる。

#### 【0034】

ジカルボン酸（y1）としては、炭素数2～50のアルカンジカルボン酸（シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、レパルギン酸及びセバシン酸等）、炭素数4～50のアルケンジカルボン酸（ドデセニルコハク酸等のアルケニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸及びグルタコン酸等）、炭素数8～36の芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びナフタレンジカルボン酸等）、不飽和カルボン酸のビニル重合体〔数平均分子量（以下Mnと記載、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による）：450～10,000〕（-オレフィン/マレイン酸共重合体等）等が挙げられる。

#### 【0035】

10

20

30

40

50

3～6価又はそれ以上の価数のポリカルボン酸(y<sub>2</sub>)としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸及びピロメリット酸等)、炭素数6～36の脂肪族トリカルボン酸(ヘキサントリカルボン酸等)、不飽和カルボン酸のビニル重合体[M<sub>n</sub>:450～10,000](スチレン/マレイン酸共重合体、スチレン/アクリル酸共重合体、及びスチレン/フマル酸共重合体等)等が挙げられる。

ポリカルボン酸成分(y)として、これらのポリカルボン酸の、無水物、低級アルキル(炭素数1～4)エステル(メチルエステル、エチルエステル及びイソプロピルエステル等)を用いてもよいし、これらのポリカルボン酸と併用してもよい。

#### 【0036】

これらのポリカルボン酸成分(y)のうち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から好ましいものは、炭素数2～50のアルカンジカルボン酸、炭素数4～50のアルケンジカルボン酸、炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸、及び炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸である。

保存安定性の観点からさらに好ましくは、アジピン酸、炭素数16～50のアルケニルコハク酸、テレフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、フマル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、及びこれらの併用である。

特に好ましくは、アジピン酸、テレフタル酸、トリメリット酸、及びこれらの併用である。これらの酸の無水物や低級アルキルエステルも、同様に好ましい。

#### 【0037】

本発明において、各々のポリエステル樹脂は、通常のポリエステル製造法と同様にして製造することができる。

例えば、不活性ガス(窒素ガス等)雰囲気中で、反応温度が好ましくは150～280、さらに好ましくは160～250、とくに好ましくは170～235で反応させることにより行うことができる。また反応時間は、重縮合反応を確実に行う観点から、好ましくは30分以上、とくに好ましくは2～40時間である。

#### 【0038】

このとき必要に応じてエステル化触媒を使用することができる。

また、ポリエステル重合安定性を得る目的で、安定剤を添加してもよい。安定剤としては、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒンダードフェノール化合物などが挙げられる。

#### 【0039】

ポリオール成分(x)とポリカルボン酸成分(y)との反応比率は、水酸基とカルボキシル基の当量比[OH]/[COOH]として、好ましくは2/1～1/2、さらに好ましくは1.5/1～1/1.3、とくに好ましくは1.4/1～1/1.2である。

#### 【0040】

本発明のトナーバインダーはウレタン変性ポリエステル樹脂(C)を含有するが、このウレタン変性ポリエステル樹脂(C)は、ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)との熔融混合物に、多価イソシアネート化合物(D)を混合して、系中の水分が200～2,500ppmの条件下で、反応させる工程により得られる。

#### 【0041】

上記の方法で得られるウレタン変性ポリエステル樹脂(C)は、伸長剤としての多価イソシアネート化合物(D)が熔融混合物と反応して架橋反応が有効に起こるため、トナーの耐ホットオフセット性と耐熱保存性が良好になることから好ましい。

#### 【0042】

この目的で用いる多価イソシアネート化合物(D)としては、2価のジイソシアネート化合物(D<sub>2</sub>)と3～8価のポリイソシアネート化合物(D<sub>1</sub>)が挙げられる。

#### 【0043】

2価のジイソシアネート化合物(D<sub>2</sub>)としては、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート化合物が挙げられる。

#### 【0044】

10

20

30

40

50

脂肪族ジイソシアネート化合物としては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0045】

脂環族ジイソシアネート化合物としては、例えば、1,3-シクロペンテンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。

10

【0046】

芳香族ジイソシアネート化合物としては、例えば、フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート（TDI）、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-トルイジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0047】

2価のジイソシアネート化合物（D2）のうちで好ましいものは6～15の芳香族ジイソシアネート、炭素数4～12の脂肪族ジイソシアネート、および炭素数4～15の脂環式ジイソシアネートであり、とくに好ましいものはTDI、MDI、HDI、水添MDI、およびIPDIである。

20

【0048】

3～8価のポリイソシアネート化合物（D1）としては、イソシアネート基を3～8個有する化合物であれば特に限定されないが、トリイソシアネート、テトライソシアネート、イソシアヌレート、ビウレットの化学構造を含む化合物などが挙げられる。

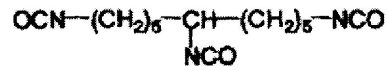
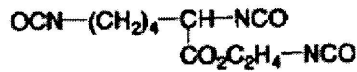
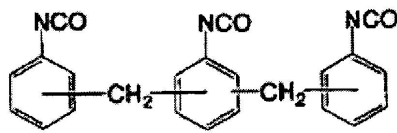
【0049】

トリイソシアネート化合物としては、例えば、下記の化学式（1）で表される化合物などが挙げられる。

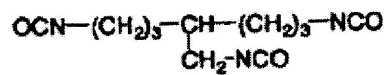
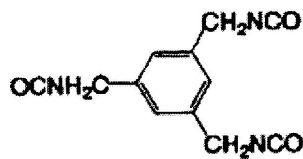
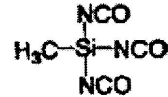
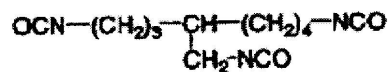
30

【0050】

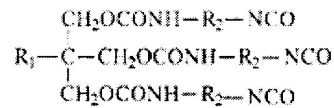
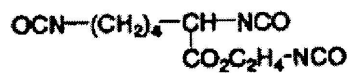
## 【化1】



10



20



(1)

## 【0051】

[式中、 $\text{R}_1$  はアルキル基、 $\text{R}_2$  はアルキレン基を表す。]

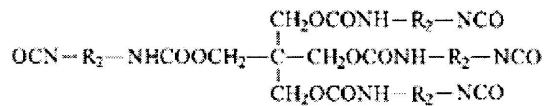
## 【0052】

テトライソシアネート化合物としては、例えば、下記の化学式(2)で表される化合物などが挙げられる。

30

## 【0053】

## 【化2】



(2)

40

## 【0054】

[式中、 $\text{R}_2$  はアルキレン基を表す。]

## 【0055】

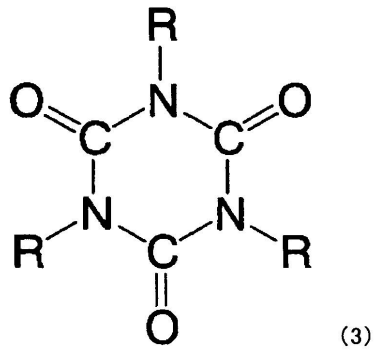
イソシアヌレート構造を有する化合物としては、例えば、イソシアヌレート3量体、イソシアヌレート5量体が挙げられ、また、イソシアヌレート7量体、9量体以上の多量体も存在する。

イソシアヌレート3量体とは、ジイソシアネートモノマー3分子からなり、イソシアヌレート基を有するポリイソシアネートであり、例えば、下記の化学式(3)で表される化合物などが挙げられる。

## 【0056】

50

【化3】



10

【0057】

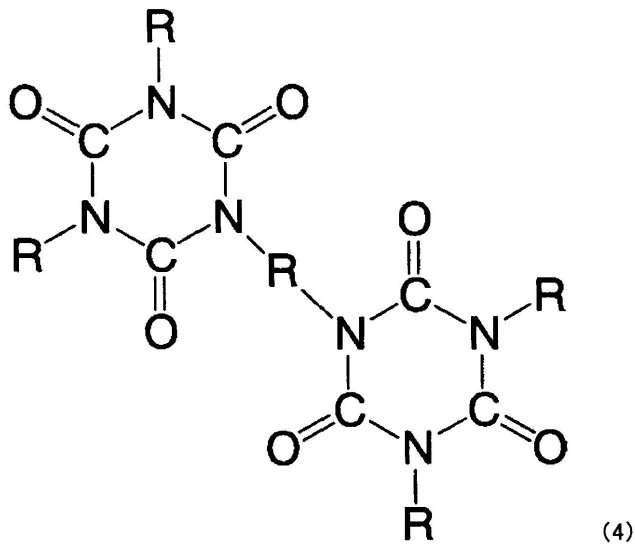
[式中、Rはジイソシアネートモノマー残基を表す。]

【0058】

また、イソシアヌレート5量体とは、ジイソシアネートモノマー6分子からなる、イソシアヌレート構造を有するポリイソシアネートであり、例えば、下記の化学式(4)で表される化合物などが挙げられる。

【0059】

【化4】



20

30

【0060】

[式中、Rはジイソシアネートモノマー残基を表す。]

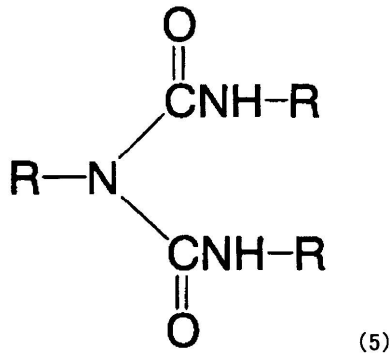
【0061】

ピウレット構造を有する化合物とはウレアとイソシアネート基から形成され、例えば、下記の化学式(5)で表される化合物などが挙げられる。

40

【0062】

【化5】



10

【0063】

[ 式中、Rはジイソシアネートモノマー残基を表す。 ]

【0064】

以上の多価イソシアネート化合物(D)のうち、低温定着性、耐オフセット性、耐熱保存性の観点から、3～8価のポリイソシアネート化合物(D1)が好ましい。

さらに3～8価のポリイソシアネート化合物(D1)のうち、イソシアヌレート、およびピウレットの化学構造を含むポリイソシアネート化合物(D11)がさらに好ましい。

【0065】

本発明のウレタン変性ポリエステル樹脂(C)は、ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)との熔融混合物に、多価イソシアネート化合物(D)を混合して系中の水分が200～2,500ppmの条件下で、反応させる工程により得られる。

20

【0066】

この熔融混合を行うための方法としては、特に方法は限定されず、反応容器で熔融混合してもよいし、二軸押出機で加熱熔融させてもよい。

例えばポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)との混合物を二軸押出機に一定速度で注入し、同時に多価イソシアネート化合物(D)も一定速度で注入し、例えば150の温度で混練搬送しながら反応を行わせる方法；反応容器にポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)を仕込み、溶液状態となる温度に加熱し、混合するような方法

30

【0067】

二軸押出機を用いる場合は、二軸押出機に投入または注入される反応原料であるポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)は、それぞれ樹脂反応溶液から冷却することなくそのまま直接押出機に注入するようにしてもよいし、また一旦製造した樹脂を冷却、粉碎したものを二軸押出機に供給することにより行ってもよい。

【0068】

本発明において、ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)との混合物を熔融させた時点での系中の水分は200～2,500ppmであり、好ましくは500～1000ppmである。そして、多価イソシアネート化合物(D)をさらに混合して反応させる

40

系中の水分が200ppm未満では耐ホットオフセット性が悪くなり、2,500ppmを超えると帯電安定性が悪くなる。

【0069】

ここでの系中とは、ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)を熔融混合した樹脂のことであり、その水分を測定すればよい。また、ポリエステル樹脂の熔融混合と同時に多価イソシアネート化合物(D)も混合する場合は、ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)混合前の水分を測定し、代用してもよい。ただし水分を測定した後の樹脂に水分が入らないように密閉する必要がある。

なお、系中の水分は、カール・フィッシャー微量水分測定装置(電量滴定方式自動水分測

50

定装置)で測定され、その測定条件は、以下のとおりである。具体的には まずキャリアーガス(窒素)を200 mL/分で流し、滴定セルの無水化を行う。その後、試料ボードを200 で空焼き、冷却後、試料0.1 gを入れて測定を開始する。

【0070】

測定装置 : 三菱化学(株)製 CA-100  
 水分気化装置 : VA-100  
 陽極液 : アクアミクロンAX  
 陰極液 : アクアミクロンCXU  
 キャリヤーガス流量 : 200 mL/分  
 加熱温度 : 200  
 試料重量 : 0.1 g

10

【0071】

本発明のウレタン変性ポリエステル樹脂(C)中の有機溶剤の含有量は100 ppm以下であり、好ましくは10 ppm以下である。有機溶剤の含有量が100 ppmを超えると、耐熱保存性が悪くなる。

【0072】

ウレタン変性ポリエステル樹脂(C)中の有機溶剤の含有量の測定はガスクロマトグラフ法を用いて定量し、その測定条件は以下のとおりである。

例えば、有機溶剤がトルエンの場合、まず内標準液として酢酸エチルをメスフラスコ中に計量して、ジメチルフォルムアミド(DMF)で希釈したものを調製する。

20

続いて、測定試料をメスフラスコ中に計量してDMFで希釈し、内標準液をホールピペットで採取して加えることで試料溶液とする。これを測定機器GCのオートサンプラ-にセッティングし測定を行う。

測定終了後に内標準物質の酢酸エチルと、トルエンの比率から、内標準法により樹脂中のトルエン量を計算する。

なお、ピークが検出されなければ検出限界以下(後述の実施例、比較例の場合、100 ppm以下)とする。

実施例で使用したガスクロマトグラフの機器とカラムは下記の通りである。

測定装置 : 島津製作所製GC-2010

カラム : ZB-50

30

【0073】

本発明のトナーは、本発明のトナーバインダー及び着色剤を含有する。

【0074】

着色剤としては、トナー用着色剤として使用されている染料、顔料等のすべてを使用することができる。具体的には、カーボンブラック、鉄黒、スーダンブラックSM、ファーストイエローG、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、パラニトロアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミンFB、ピグメントオレンジR、レーキレッド2G、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、プリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、カヤセットYG、オラゾールブラウンB及びオイルピンクOP等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。また、必要により磁性粉(鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属の粉末若しくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の化合物)を着色剤としての機能を兼ねて含有させることができる。

40

着色剤の含有量は、本発明のトナーバインダー100重量部に対して、好ましくは1~40重量部、さらに好ましくは3~10重量部である。なお、磁性粉を用いる場合は、好ましくは20~150重量部、さらに好ましくは40~120重量部である。

【0075】

本発明のトナーは、トナーバインダー、着色剤以外に、必要により、離型剤、荷電制御剤、流動化剤等から選ばれる1種以上の添加剤を含有する。

50

## 【 0 0 7 6 】

離型剤としては、フローテスターによる軟化点〔T<sub>m</sub>〕が50～170のもの好ましく、ポリオレフィンワックス、天然ワックス、炭素数30～50の脂肪族アルコール、炭素数30～50の脂肪酸およびこれらの混合物等が挙げられる。

## 【 0 0 7 7 】

ポリオレフィンワックスとしては、オレフィン（例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセン、1-ドデセン、1-オクタデセンおよびこれらの混合物等）の（共）重合体〔（共）重合により得られるものおよび熱減成型ポリオレフィンを含む〕、オレフィンの（共）重合体の酸素および/またはオゾンによる酸化物、オレフィンの（共）重合体のマレイン酸変性物〔例えばマレイン酸およびその誘導体（無水マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチルおよびマレイン酸ジメチル等）変性物〕、オレフィンと不飽和カルボン酸〔（メタ）アクリル酸、イタコン酸および無水マレイン酸等〕および/または不飽和カルボン酸アルキルエステル〔（メタ）アクリル酸アルキル（アルキルの炭素数1～18）エステルおよびマレイン酸アルキル（アルキルの炭素数1～18）エステル等〕等との共重合体、およびサゾールワックス等が挙げられる。

10

## 【 0 0 7 8 】

天然ワックスとしては、例えばカルナウバワックス、モンタンワックス、パラフィンワックスおよびライスワックスが挙げられる。炭素数30～50の脂肪族アルコールとしては、例えばトリアコンタノールが挙げられる。炭素数30～50の脂肪酸としては、例えばトリアコンタンカルボン酸が挙げられる。

20

## 【 0 0 7 9 】

荷電制御剤としては、ニグロシン染料、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、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸金属塩、ベンジル酸のホウ素錯体、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマー等が挙げられる。

## 【 0 0 8 0 】

流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末等が挙げられる。

## 【 0 0 8 1 】

離型剤はトナー重量に基づき、0～30重量%、好ましくは0.5～20重量%、特に好ましくは1～10重量%である。

荷電制御剤はトナー重量に基づき、0～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、特に好ましくは0.5～7.5重量%である。

流動化剤はトナー重量に基づき、0～10重量%、好ましくは0～5重量%、特に好ましくは0.1～4重量%である。

また、添加剤の合計量はトナー重量に基づき、3～70重量%、好ましくは4～58重量%、特に好ましくは5～50重量%である。トナーの組成比が上記の範囲であることで帯電性が良好なものを容易に得ることができる。

## 【 0 0 8 2 】

本発明のトナーは、公知の混練粉碎法、乳化転相法、重合法等のいずれの方法により得られたものであってもよい。

例えば、混練粉碎法によりトナーを得る場合、流動化剤を除くトナーを構成する成分を乾式ブレンドした後、熔融混練し、その後粗粉碎し、最終的にジェットミル粉碎機等を用いて微粒化して、さらに分級することにより、体積平均粒径（D<sub>50</sub>）が好ましくは5～20μmの微粒とした後、流動化剤を混合して製造することができる。

なお、粒径（D<sub>50</sub>）はコールターカウンター〔例えば、商品名：マルチサイザーIII（コールター社製）〕を用いて測定される。

また、乳化転相法によりトナーを得る場合、流動化剤を除くトナーを構成する成分を有機溶剤に溶解または分散後、水を添加する等によりエマルジョン化し、次いで分離、分級し

30

40

50

て製造することができる。トナーの体積平均粒径は、3 ~ 15  $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0083】

本発明のトナーは、必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト、および樹脂（アクリル樹脂、シリコン樹脂等）により表面をコーティングしたフェライト等のキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。トナーとキャリア粒子との重量比は、通常1/99 ~ 100/0である。また、キャリア粒子の代わりに帯電ブレード等の部材と摩擦し、電氣的潜像を形成することもできる。

【0084】

本発明のトナーは、複写機、プリンター等により支持体（紙、ポリエステルフィルム等）に定着して記録材料とされる。支持体に定着する方法としては、公知の熱ロール定着方法、フラッシュ定着方法等が適用できる。

10

【実施例】

【0085】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、%は重量%、部は重量部を示す。

【0086】

< 製造例1 > < ポリエステル樹脂(A-1)の合成 >

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールA・PO2モル付加物2,854部(8.2モル)、3-メチル1,5-ペンタンジオール4,838部(41.0モル)、トリメチロールプロパン187.6部(1.4モル)、テレフタル酸8,184部(49.3モル)および縮合触媒としてテトラブトキシチタネート20.0部を入れ、220 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら4時間反応させた。さらに0.5 ~ 2.5 kPaの減圧下に10時間反応させた。酸価が1未満になった時点で取り出し、ポリエステル樹脂(A-1)を得た。

20

ポリエステル樹脂(A-1)の重量平均分子量は9,400、Tgは16、水酸基価は35だった。

【0087】

< 製造例2、3 > < ポリエステル樹脂(A-2)、(A-3)の合成 >

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、表1に記載したアルコール成分とカルボン酸成分を仕込み、それ以外は製造例1と同様に反応を行い、ポリエステル樹脂(A-2)、(A-3)を得た。表1に重量平均分子量、Tg、水酸基価を記載した。

30

【0088】



媒としてジブチル錫オキシド 20.0 部を入れ、200 で窒素気流下に、生成する水を留去しながら 4 時間反応させた。次にテレフタル酸 6,009 部 (36.2 モル)、縮合触媒としてジブチル錫オキシド 10.0 部を入れ、次いで 230 まで徐々に昇温しながら、0.5 ~ 2.5 kPa の減圧下に 4 時間反応させた。次いで 180 まで冷却し、無水トリメリット酸 787 部 (4.1 モル) を加え、常圧密閉下 2 時間反応後、220、常圧で反応させ、水酸基価が 1 未満になった時点で取り出し、ポリエステル樹脂 (B - 1) を得た。

ポリエステル樹脂 (B - 1) の重量平均分子量は 7,000、水酸基価は 0 だった。

【0091】

< 製造例 5、6 > < ポリエステル樹脂 (B - 2)、(B - 3) の合成 >

10

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、表 2 に記載したアルコール成分とカルボン酸成分を仕込み、それ以外は製造例 4 と同様に反応を行い、ポリエステル樹脂 (B - 2)、(B - 3) を得た。表 2 に重量平均分子量と水酸基価を記載した。

【0092】

【表 2】

組成 (重量部)	ポリエステル樹脂(B)		製造例4 (B-1)	製造例5 (B-2)	製造例6 (B-3)	比較製造例2 (B'-1)	比較製造例3 (B'-2)
	アルコール成分	ビスフェノールA・PO2メル付加物 シエレングリコール	16,078	15,625	14,616	16,055	1,720
カルボン酸成分	イソフタル酸	—	—	7,968	—	988	
	テレフタル酸	6,009	5,744	—	4,439	—	
	無水フタル酸	—	—	—	—	—	
	安息香酸	1,659	2,501	—	4,036	—	
	p-tert-ブチル安息香酸	—	—	—	—	—	
無水トリメリット酸	787	—	—	814	—		
物性	Mw	7,000	4,700	8,300	2,000	12,900	
	水酸基価(KOHmg/g)	0	4.8	0	4	4	

10

20

30

【0093】

40

<比較製造例2> <ポリエステル樹脂(B'-1)の合成>  
 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、表2に示したアルコール成分とカルボン酸成分を仕込み、それ以外は製造例4と同様に反応を行い、ポリエステル樹脂(B'-1)を得た。このポリエステル樹脂(B'-1)は重量平均分子量が2,000のため、本発明のポリエステル樹脂(B)には該当しない。

【0094】

<比較製造例3> <ポリエステル樹脂(B'-2)の合成>  
 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、表2に示したアルコール成分とカルボン酸成分を仕込み、それ以外は製造例4と同様に反応を行い、ポリエステル樹脂(B'-2)を得た。このポリエステル樹脂(B'-2)は重量平均分子量が12,900の

50

ため、本発明のポリエステル樹脂（B）には該当しない。

【0095】

<実施例1> <ウレタン変性ポリエステル樹脂（C-1）の合成>

ポリエステル樹脂（A-1）9.7部とポリエステル樹脂（B-1）90.3部を反応槽中に入れ、150℃で熔融混合し、0.5～2.5kPaで10分間減圧を行い微量水分を留去した。系中からサンプルを少量採り、水分量測定を行なったところ、300ppmであった。その後、伸長剤としてデュラネートTPA-100（ポリイソシアネート化合物、旭化成ケミカルズ製）（D-1）を3.4kg添加し150℃で30分間反応を行った。得られたものを冷却し、樹脂組成物（C-1）を得た。

【0096】

<実施例2～6> <樹脂組成物（C-2）～（C-6）の合成>

表3に示したポリエステル樹脂（A-1）、～（A-3）とポリエステル樹脂（B-1）～（B-3）と、伸長剤（D-1）、（D-2）を仕込み、実施例1に準じて反応を行い樹脂組成物（C-2）～（C-5）を得た。

なお、伸長剤（D-2）はコロネートT-80（ジイソシアネート化合物、旭化成ケミカルズ製）である。

なお、実施例2では、系中の水分量は850ppm、実施例3では1,300ppm、実施例4では800ppm、実施例5では890ppm、実施例6では810ppmであった。

【0097】

<比較例1～6> <樹脂組成物（C'-1）～（C'-6）の合成>

表3に示したポリエステル樹脂（A-1）～（A-3）、（A'-1）とポリエステル樹脂（B-1）～（B-3）、（B'-1）、（B'-2）と伸長剤（D-1）、（D-2）を仕込み、実施例1に準じて反応を行い樹脂組成物（C'-1）～（C'-6）を得た。

。

なお、比較例1では、系中の水分量は2,700ppm、比較例2では82ppm、比較例3では820ppm、比較例4では830ppm、比較例5では870ppm、比較例6では860ppmであった。

【0098】

10

20

【 表 3 】

ワルタン変性ポリエステル樹脂(C)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
	(C-1)	(C-2)	(C-3)	(C-4)	(C-5)	(C-6)	(C'-1)	(C'-2)	(C'-3)	(C'-4)	(C'-5)	(C'-6)
組成 (重量部)	(A-1)	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	—	—	—	9.7	9.7	—
	(A-2)	—	—	—	9.7	—	30	—	—	—	90.3	—
	(A-3)	—	—	—	—	9.7	—	40	—	—	—	—
	(A'-1)	—	—	—	—	—	—	—	9.7	—	—	—
	(B-1)	90.3	90.3	90.3	—	—	—	—	—	—	—	—
	(B-2)	—	—	—	90.3	—	70	—	—	—	—	9.7
	(B-3)	—	—	—	—	90.3	—	—	—	—	—	90.3
	(B'-1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
伸長剤(D)	(B'-2)	—	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—
	(D-1)	3.40	3.40	3.40	3.40	—	—	—	3.40	3.40	3.40	3.40
	(D-2)	—	—	—	—	3.40	2.10	3.00	—	—	—	—
	反応系内の水分 (ppm)	300	850	1300	800	890	810	2700	82	820	830	870
物性	検出限界 (100ppm以下)	検出限界 (100ppm以下)	検出限界 (100ppm以下)	検出限界 (100ppm以下)	検出限界 (100ppm以下)	検出限界 (100ppm以下)	検出限界 (100ppm以下)	検出限界 (100ppm以下)	200 × 10 <sup>6</sup>	検出限界 (100ppm以下)	検出限界 (100ppm以下)	検出限界 (100ppm以下)
	有機溶剤の含量 (ppm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

10

20

30

40

【 0 0 9 9 】

< 実施例 7 > < トナー ( T - 1 ) の作成 >

樹脂組成物 ( C - 1 ) 8 5 部に対して、顔料のカーボンブラック M A - 1 0 0 [ 三菱化学

(株)製] 6部、離型剤のカルナバワックス4部、荷電制御剤T-77[保土谷化学(製)] 4部を加え下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサ[三井三池化工機(株)製 FM10B]を用いて予備混合した後、二軸混練機[(株)池貝製 PCM-30]で混練した。ついで超音速ジェット粉碎機ラボジェット[日本ニューマチック工業(株)製]を用いて微粉碎した後、気流分級機[日本ニューマチック工業(株)製 MDS-I]で分級し、体積平均粒径D50が8 $\mu$ mのトナー粒子を得た。

ついで、トナー粒子100部に流動化剤としてコロイダルシリカ(アエロジルR972:日本アエロジル製)1部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー(T-1)を得た。

【0100】

10

<実施例8~12> <トナー(T-2)~(T-6)の作成>

原料の配合は表4を参考にして実施例7と同様にトナーを製造し、トナー(T-2)~(T-6)を得た。つぎに実施例7と同様に評価し、その結果を表4に示した。

【0101】



<比較例7～12> <トナー(T'-1)～(T'-6)の作成>

原料の配合は表4を参考にして実施例7と同様にトナーを製造し、トナー(T'-1)～(T'-6)を得た。つぎに実施例7と同様に評価し、その結果を表4に示した。

【0103】

[評価方法]

以下に得られたトナーの低温定着性、光沢性、耐ホットオフセット性、流動性、耐熱保存性、帯電安定性、粉碎性、画像強度、耐折り曲げ性、ドキュメントオフセット試験の測定方法、評価方法、判定基準を説明する。

【0104】

<低温定着性>

トナーを紙面上に0.8mg/cm<sup>2</sup>となるよう均一に載せる。このとき粉体を紙面に載せる方法は、熱定着機を外したプリンターを用いる。上記の重量密度で粉体を均一に載せることができるのであれば他の方法を用いてもよい。

この紙を加圧ローラーに定着速度(加熱ローラ周速)213mm/sec、定着圧力(加圧ローラ圧)10kg/cm<sup>2</sup>の条件で通した時のコールドオフセットの発生温度(MFT)を測定した。

コールドオフセットの発生温度が低いほど、低温定着性に優れることを意味する。

【0105】

<光沢性>

低温定着性と同様に定着評価を行う。画像の下に白色の厚紙を敷き、光沢度計(株式会社堀場製作所製、「IG-330」)を用いて、入射角度60度にて、印字画像の光沢度(%)を測定した。光沢度が高いほど、光沢性に優れることを意味する。

【0106】

<耐ホットオフセット性(ホットオフセット発生温度)>

低温定着性と同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。  
加圧ローラー通過後、ホットオフセットが発生した温度を耐ホットオフセット性( )とした。

【0107】

<流動性>

ホソカワミクロン製パウダーテスターでトナーのかさ密度(g/100ml)を測定し、流動性を下記の判定基準で判定した。

【0108】

[判定基準]

: 30以上

: 25以上30未満

x: 25未満

【0109】

<耐熱保存性>

トナーを50の雰囲気中で24時間静置し、ブロッキングの程度を目視で判断し、下記判定基準で耐熱保存性を評価した。

[判定基準]

: ブロッキングが発生していない。

: 一部にブロッキングが発生している。

x: 全体にブロッキングが発生している。

【0110】

<帯電安定性>

(1) トナー0.5gとフェライトキャリア(パウダーテック社製、F-150)20gとを50mlのガラス瓶に入れ、これを23、相対湿度50%で8時間以上調湿する。

(2) ターブラーシェーカーミキサーにて50rpm x 20分間と60分間摩擦攪拌し、

10

20

30

40

50

それぞれの時間での帯電量を測定した。

測定にはブローオフ帯電量測定装置〔東芝ケミカル(株)製〕を用いた。

「摩擦時間60分の帯電量/摩擦時間20分の帯電量」を計算し、これを帯電安定性の指標とした。

【0111】

[判定基準]

: 0.7以上

: 0.6以上0.7未満

x: 0.6未満

【0112】

<粉碎性>

二軸混練機で混練、冷却した粗粉碎物(8.6メッシュパス~30メッシュのもの)を、超音速ジェット粉碎機ラボジェット〔日本ニューマチック工業(株)製〕により下記の条件で微粉碎した。

粉碎圧: 0.5MPa

粉碎時間: 10分

アジャスターリング: 15mm

ルーバーの大きさ: 中

これを分級せずに、体積平均粒径( $\mu\text{m}$ )をコールターカウンター-TAII(米国コールター・エレクトロニクス社製)により測定し、下記の判定基準で粉碎性を評価した。

【0113】

[判定基準]

: 10 $\mu\text{m}$ 未満

: 10 $\mu\text{m}$ 以上11 $\mu\text{m}$ 未満

: 11 $\mu\text{m}$ 以上12 $\mu\text{m}$ 未満

x: 12 $\mu\text{m}$ 以上

【0114】

<画像強度>

低温定着性の評価で定着した画像を、JIS K5600に準じて、斜め45度に固定した鉛筆の真上から10gの荷重をかけ引っ掻き試験を行い、傷のつかない鉛筆硬度から画像強度を評価した。

鉛筆硬度が高いほど画像強度に優れることを意味する。

【0115】

<耐折り曲げ性>

低温定着性の評価で定着した画像を画像面が内側になるように紙を折り曲げ、30gの加重で3往復擦る。

紙を広げて、画像上の折り曲げたあとの白すじの有無を目視で判定した。

[判定基準]

: 白すじなし

: わずかに白すじあり

x: 白すじあり

【0116】

<ドキュメントオフセット性>

低温定着性の評価で得られた画像が定着されたA4の紙2枚を、定着面同士で重ね合わせ、420gの加重( $0.68\text{g}/\text{cm}^2$ )をかけ、60で30分間静置する。

重ね合わせた紙同士を引き離れたときの状態について、下記の判定基準でドキュメントオフセット性を評価した。

【0117】

[判定基準]

: 抵抗なし

10

20

30

40

50

：パリパリと音がするが、紙面から画像は剥がれない

×：紙面から画像が剥がれる

【0118】

表4の評価結果から明らかなように、本発明の実施例7～12のトナーはいずれもすべての性能評価が優れた結果が得られた。

一方、反応時の水分2,700ppmで製造した(C'-1)を用いた比較例7のトナーは光沢度、流動性、帯電安定性、粉碎性が不良であり、反応時の水分82ppmで製造した(C'-2)を用いた比較例8のトナーは光沢度および粉碎性が不良であった。

Mwが9,000～50,000の(A)を含まない(C'-3)を用いた比較例9のトナーは帯電安定性が不良であった。Mwが3,000～9,000の(B)を含まない(C'-4)を用いた比較例10のトナーは耐熱保存性が不良であった。

(B)を含まない(C'-5)を用いた比較例11のトナーは耐熱保存性、粉碎性、ドキュメントオフセット性が不良であった。(A)を含まない(C'-6)を用いた比較例12のトナーは耐熱保存性が不良であった。

【産業上の利用可能性】

【0119】

本発明のトナーバインダー及びトナー組成物は、低温定着性および光沢性と耐ホットオフセット性を両立しつつ、トナーの流動性、耐熱保存性、帯電安定性、粉碎性、画像強度および対折り曲げ性に優れ、電子写真、静電記録、静電印刷等に用いる静電荷像現像用トナー及びトナーバインダーとして有用である。

10

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 皆木 正司

京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内

審査官 高橋 純平

(56)参考文献 特開2000-234011(JP,A)  
特開2014-174422(JP,A)  
特開2007-193317(JP,A)  
特開2007-025622(JP,A)  
特開平04-318012(JP,A)  
特開平02-166464(JP,A)  
特開2008-015101(JP,A)  
特開2014-106515(JP,A)  
特開2003-330222(JP,A)  
特開2004-004386(JP,A)  
特開2004-302323(JP,A)  
特開2008-287130(JP,A)  
特開2010-024332(JP,A)  
国際公開第2007/072886(WO,A1)  
米国特許第05254424(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/00-9/16