

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7153581号
(P7153581)

(45)発行日 令和4年10月14日(2022.10.14)

(24)登録日 令和4年10月5日(2022.10.5)

(51)国際特許分類	F I
G 0 3 G 9/087(2006.01)	G 0 3 G 9/087 3 3 1
C 0 8 F 222/10 (2006.01)	C 0 8 F 222/10
C 0 8 L 33/04 (2006.01)	C 0 8 L 33/04
C 0 8 L 67/00 (2006.01)	C 0 8 L 67/00
G 0 3 G 9/08 (2006.01)	G 0 3 G 9/08 3 8 4
請求項の数 8 (全21頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2019-17108(P2019-17108)	(73)特許権者	000000918 花王株式会社
(22)出願日	平成31年2月1日(2019.2.1)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番 10号
(65)公開番号	特開2020-42250(P2020-42250A)	(74)代理人	100095832 弁理士 細田 芳徳
(43)公開日	令和2年3月19日(2020.3.19)	(72)発明者	伊知地 浩太
審査請求日	令和3年12月2日(2021.12.2)		和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内
(31)優先権主張番号	特願2018-169140(P2018-169140)	(72)発明者	白井 英治
(32)優先日	平成30年9月10日(2018.9.10)		和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	審査官	中山 千尋

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トナー用結着樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルコール成分及びカルボン酸成分を含む原料モノマーの反応物であるポリエステル樹脂部分と、(メタ)アクリル系化合物を含む原料モノマーの反応物であるビニル系樹脂部分とを有する複合樹脂Aを含有するトナー用結着樹脂組成物であって、前記(メタ)アクリル系化合物が、アルキル基の炭素数が1以上5以下の(メタ)アクリル酸アルキルエステルSとアルキル基の炭素数が6以上20以下の(メタ)アクリル酸アルキルエステルLを含み、該(メタ)アクリル酸アルキルエステルSと該(メタ)アクリル酸アルキルエステルLの合計含有量が、ビニル系樹脂部分の原料モノマー中、90質量%以上であり、前記ビニル系樹脂部分に対する前記ポリエステル樹脂部分の質量比が80/20以上96/4以下である、トナー用結着樹脂組成物。

10

【請求項2】

アルキル基の炭素数が6以上20以下の(メタ)アクリル酸アルキルエステルLに対するアルキル基の炭素数が1以上5以下の(メタ)アクリル酸アルキルエステルSのモル比が、20/80以上90/10以下である、請求項1記載のトナー用結着樹脂組成物。

【請求項3】

ポリエステル樹脂部分において、3価以上のカルボン酸系化合物の含有量が、アルコール成分100モルに対して、20モル以下である、請求項1又は2記載のトナー用結着樹脂組成物。

【請求項4】

20

複合樹脂 A の軟化点が 110 以上 150 以下である、請求項 1 ~ 3 いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

【請求項 5】

さらに、軟化点が 90 以上 115 以下、ガラス転移温度が 55 以上 70 以下であるポリエステル樹脂 B を含有し、該ポリエステル樹脂 B のガラス転移温度が複合樹脂 A のガラス転移温度よりも 1 以上 20 以下高い、請求項 1 ~ 4 いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物を含有する、電子写真用トナー。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物の製造方法であって、複合樹脂 A を、

工程 A : 全カルボン酸成分の 5 モル % 以上 50 モル % 以下のカルボン酸成分の存在下で、ビニル系樹脂部分の原料モノマーの付加重合反応を行う工程、

工程 B : 工程 A で得られた反応液を、2.5 時間以上 10 時間以下にわたって 180 以上 250 以下の温度条件下に置き、反応させる工程、ただし、工程 B の反応は、全アルコール成分の 98 モル % 以上のアルコール成分の存在下で行う

工程 C : 工程 B で得られた反応液に、残りのポリエステル樹脂部分の原料モノマーを添加し、重縮合反応を行う工程

を含む方法により製造する、トナー用結着樹脂組成物の製造方法。

【請求項 8】

工程 A の付加重合反応を、全カルボン酸成分の 5 モル % 以上 50 モル % 以下のカルボン酸成分と全アルコール成分の 98 モル % 以上のアルコール成分の存在下で行う、請求項 7 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、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用結着樹脂組成物及び該結着樹脂組成物を含有した電子写真用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、低温定着性、耐ホットオフセット性、及び長期保存性のいずれにも優れた電子写真用トナー用結着樹脂組成物として、アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物であるポリエステル樹脂 P とビニル樹脂との非晶質複合樹脂であり、軟化点が 107 以上 140 以下である非晶質複合樹脂 A C と、炭素数 2 以上 16 以下の脂肪族ジオールを 95 モル % 以上含有する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系化合物を 95 モル % 以上含有するカルボン酸成分との重縮合物である結晶性ポリエステル樹脂 C P とを含有するトナー用結着樹脂組成物であって、前記ポリエステル樹脂 P のカルボン酸成分がアルコール成分 100 モルに対して、3 個以上の芳香族カルボン酸系化合物を 3 モル以上 18 モル以下含有し、前記ビニル樹脂が、アルキル基の炭素数が 2 以上 6 以下の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを 25 質量 % 以上 50 質量 % 以下含有する原料モノマーの付加重合物である、トナー用結着樹脂組成物が開示されている。

【0003】

特許文献 2 には、低温定着性、グロス、及びローラー剥離性に優れた電子写真用トナー用結着樹脂組成物として、ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物を 10 モル % 以上 100 モル % 以下含有するアルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合して得られる重縮合系樹脂成分と、アルキル基の炭素数が 2 以上 8 以下の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを、10 質量 % 以上 60 質量 % 以下含有する原料モノマーを付加重合して得られる付加重合系樹脂成分とを含み、軟化点が 100 以上 130 以下、メチルエチルケトン不溶分が 5 質量

10

20

30

40

50

%以上50質量%以下である非晶質複合樹脂を含有する、トナー用結着樹脂組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2017-203831号公報

特開2016-130797号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

オフィスのコピー機の用途は、従来のオフィス文書に留まらず、チラシ・パンフレット等商業用途にも広がっている。商業用途においては、写真等の高印字率画像の用途が多く、かつ、画像部分を折り曲げて使用されることが往々にしてある。トナーを用いた印画では、トナー層が脆いため、トナー層が折り曲げ時に割れてしまい画像に白筋が発生するという課題がある。かかる課題に対して樹脂の高分子量化による高強度化が考えられるが、樹脂の強度が大きすぎるとトナーの製造過程に粉碎工程がある場合に、生産性が低下する。

【0006】

本発明は、粉碎性と画像の耐折り曲げ性の両立が可能な、トナー用結着樹脂組成物及び該結着樹脂組成物を含有する電子写真用トナーに関する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは前記課題に対し、ポリエステル樹脂部分とビニル系樹脂部分を有する複合樹脂において、ポリエステル中にポリアクリル酸骨格を持たせることにより、粉碎性と画像の耐折り曲げ性の両立が可能なことを見出した。

【0008】

本発明は、

〔1〕 アルコール成分及びカルボン酸成分を含む原料モノマーの反応物であるポリエステル樹脂部分と、(メタ)アクリル系化合物を含む原料モノマーの反応物であるビニル系樹脂部分とを有する複合樹脂Aを含有するトナー用結着樹脂組成物であって、前記(メタ)アクリル系化合物が、アルキル基の炭素数が1以上5以下の(メタ)アクリル酸アルキルエステルSとアルキル基の炭素数が6以上20以下の(メタ)アクリル酸アルキルエステルLを含み、該(メタ)アクリル酸アルキルエステルSと該(メタ)アクリル酸アルキルエステルLの合計含有量が、ビニル系樹脂部分の原料モノマー中、90質量%以上であり、前記ビニル系樹脂部分に対する前記ポリエステル樹脂部分の質量比が80/20以上96/4以下である、トナー用結着樹脂組成物、

〔2〕 前記〔1〕記載のトナー用結着樹脂組成物を含有する、電子写真用トナー、並びに

〔3〕 前記〔1〕記載のトナー用結着樹脂組成物の製造方法であって、複合樹脂Aを、
工程A：全カルボン酸成分の5モル%以上50モル%以下のカルボン酸成分の存在下で、ビニル系樹脂部分の原料モノマーの付加重合反応を行う工程、

工程B：工程Aで得られた反応液を、2.5時間以上10時間以下にわたって180 以上250 以下の温度条件下に置き、反応させる工程、ただし、工程Bの反応は、全アルコール成分の98モル%以上のアルコール成分の存在下で行う

工程C：工程Bで得られた反応液に、残りのポリエステル樹脂部分の原料モノマーを添加し、重縮合反応を行う工程

を含む方法により製造する、トナー用結着樹脂組成物の製造方法

に関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明の結着樹脂組成物を含有した電子写真用トナーは、粉碎性と画像の耐折り曲げ性の両立が可能であるという優れた効果を奏するものである。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明のトナー用結着樹脂組成物は、ポリエステル樹脂部分とビニル系樹脂部分とを有する複合樹脂Aを含有し、ビニル系樹脂部分の原料モノマーが、短鎖の(メタ)アクリル酸アルキルエステルと長鎖の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを含んでいる点に1つの特徴を有している。これは、短鎖のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルはポリエステル樹脂部分のアルコール成分末端とのエステル交換によりポリエステル樹脂部分と結合するが、長鎖のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルは立体障害の影響により、短鎖のアルキル基よりもはるかにエステル交換が起こりにくく、側鎖として残るため、側鎖がもたらす柔軟性(画像の耐折り曲げ性)とポリエステル樹脂部分との複合化(ポリエステル骨格の低分子量化とそれによるポリエステル骨格同士

10

【0011】

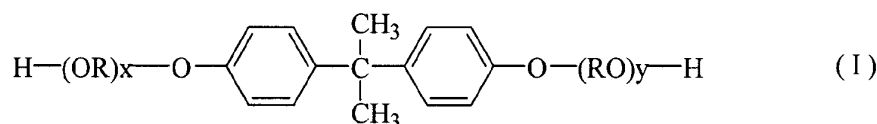
ポリエステル樹脂部分は、アルコール成分及びカルボン酸成分を含む原料モノマーの反応物である。

【0012】

ポリエステル樹脂部分のアルコール成分は、保存性を確保するための、トナーのガラス転移温度調整の観点から、式(I)：

【0013】

【化1】



20

【0014】

(式中、OR及びROはオキシアルキレン基であり、Rはエチレン基及び/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、そして、16以下、好ましくは8以下、より好ましくは6以下、さらに好ましくは4以下である)

30

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を含むことが好ましい。式(I)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としては、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、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシエチレン付加物等が挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いることが好ましい。

【0015】

式(I)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の含有量は、アルコール成分中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは100モル%である。

【0016】

他のアルコール成分としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、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、1,4-ブテンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、グリセリン等の3価以上のアルコール等が挙げられる。

40

【0017】

ポリエステル樹脂部分のカルボン酸成分は、保存性を確保するための、トナーのガラス転移温度調整の観点から、芳香族ジカルボン酸系化合物を含むことが好ましい。芳香族ジカルボン酸系化合物としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、これらの酸の無水物及びそれらの酸の炭素数が1以上3以下のアルキルエステル等が挙げられるが、これらの中では、テレフタル酸が好ましい。なお、本発明において、カルボン酸系化合物には、

50

遊離酸だけでなく、反応中に分解して酸を生成する無水物、及び炭素数が1以上3以下のアルキルエステルも含まれる。

【0018】

芳香族ジカルボン酸系化合物の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは100モル%である。

【0019】

他のカルボン酸成分としては、脂肪族ジカルボン酸、3価以上のカルボン酸、これらの酸の無水物及びそれらの酸の炭素数が1以上3以下のアルキルエステル等が挙げられる。

【0020】

本発明では、耐折り曲げ性の観点から、カルボン酸成分には、3価以上のカルボン酸系化合物は、含まれていないか、含まれていても少量であることが好ましい。従って、3価以上のカルボン酸系化合物の含有量は、アルコール成分100モルに対して、好ましくは20モル以下、より好ましくは10モル以下、折り曲げ性の観点から、さらに好ましくは5モル以下、さらに好ましくは3モル以下、さらに好ましくは1モル以下、さらに好ましくは0.5モル以下、さらに好ましくは0モルである。

【0021】

なお、アルコール成分には1価のアルコールが、カルボン酸成分には1価のカルボン酸系化合物が、ポリエステル樹脂の分子量及び軟化点を調整する観点から、適宜含有されていてもよい。

【0022】

カルボン酸成分とアルコール成分との当量比(COOH基/OH基)は、ポリエステル樹脂の軟化点を調整する観点から、好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上、さらに好ましくは0.75以上、さらに好ましくは0.8以上であり、そして、好ましくは1.1以下、より好ましくは1.05以下、さらに好ましくは1.0以下、さらに好ましくは0.9以下である。

【0023】

ポリエステル樹脂部分は、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中、好ましくはエステル化触媒の存在下、さらに必要に応じて、エステル化助触媒、重合禁止剤等の存在下で、重縮合させて製造することができる。重縮合反応に適した温度条件は、好ましくは180 以上、より好ましくは210 以上であり、そして、好ましくは250 以下、より好ましくは240 以下の温度範囲である。

【0024】

エステル化触媒としては、酸化ジブチル錫、2-エチルヘキサン酸錫(II)等の錫化合物、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チタン化合物等が挙げられ、チタン化合物が好ましい。エステル化触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量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0.1質量部以上であり、そして、好ましくは1.5質量部以下、より好ましくは1質量部以下である。エステル化助触媒としては、没食子酸等が挙げられる。エステル化助触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。重合禁止剤としては、t-ブチルカテコール等が挙げられる。重合禁止剤の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。

【0025】

なお、本発明において、ポリエステル樹脂は、実質的にその特性を損なわない程度に変性されたポリエステル樹脂であってもよい。変性されたポリエステル樹脂としては、例えば、特開平11-133668号公報、特開平10-239903号公報、特開平8-20636号公報等に記載の方法によりフェノール、ウレタン、エポキシ等によりグラフト化やブロック化したポリエステル樹脂が挙げられるが、変性されたポリエステル樹脂のな

10

20

30

40

50

かでは、ポリエステル樹脂をポリイソシアネート化合物でウレタン伸長したウレタン変性ポリエステル樹脂が好ましい。

【0026】

ビニル系樹脂部分は、(メタ)アクリル系化合物を含む原料モノマーの反応物であり、該(メタ)アクリル系化合物は、少なくとも短鎖アルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルSと長鎖アルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルLを含む。

【0027】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルSのアルキル基の炭素数は、1以上、好ましくは3以上、より好ましくは4以上であり、そして、5以下、好ましくは4以下である。

10

【0028】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルSとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸(イソ)プロピル、(メタ)アクリル酸(イソ)ブチル、(メタ)アクリル酸(イソ)ペンチル等が挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いることが好ましい。なお、本明細書において、「(イソ)」は、この基が存在している場合とそうでない場合の双方を含むことを意味し、これらの基が存在していない場合には、ノルマルであることを示す。また、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸、メタアクリル酸、又はその両者を示す。

【0029】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルLのアルキル基の炭素数は、6以上、好ましくは8以上であり、そして、20以下、好ましくは18以下、より好ましくは14以下、さらに好ましくは10以下である。

20

【0030】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルLとしては、(メタ)アクリル酸(イソ)ヘキシル、(メタ)アクリル酸(イソ)ヘプチル、(メタ)アクリル酸(イソ)オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いることが好ましい。

【0031】

アルキル基の炭素数が6以上20以下の(メタ)アクリル酸アルキルエステルLに対するアルキル基の炭素数が1以上5以下の(メタ)アクリル酸アルキルエステルSのモル比((メタ)アクリル酸アルキルエステルS/(メタ)アクリル酸アルキルエステルL))は、ポリエステル樹脂部分とビニル系樹脂部分の複合化を高める観点から、好ましくは20/80以上、より好ましくは40/60以上であり、そして、ポリアクリル骨格による樹脂の運動性を高める観点から、好ましくは90/10以下、より好ましくは80/20以下、さらに好ましくは70/30、さらに好ましくは60/40である。

30

【0032】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルSと(メタ)アクリル酸アルキルエステルLの合計含有量は、ビニル系樹脂部分の原料モノマー中、90質量%以上であり、好ましくは95質量%以上、より好ましくは100質量%である。

【0033】

(メタ)アクリル系化合物以外のビニル系樹脂部分の原料モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン化合物；エチレン、プロピレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等のジオレフィン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル等のエチレン性モノカルボン酸エステル；メチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ビニリデンクロリド等のビニリデンハロゲン化物；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類等が挙げられる。

40

【0034】

ビニル系樹脂部分の原料モノマーの付加重合反応は、例えば、ジクミルパーオキシド等の重合開始剤、重合禁止剤、架橋剤等の存在下、有機溶媒存在下又は無溶媒下で行うこ

50

とができるが、付加重合反応に適した温度条件としては、好ましくは110 以上、より好ましくは140 以上であり、そして、好ましくは200 以下、より好ましくは180 以下、さらに好ましくは170 以下である。

【0035】

付加重合反応の際に有機溶媒を使用する場合、キシレン、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン等を用いることができる。有機溶媒の使用量は、ビニル系樹脂部分の原料モノマー100質量部に対して、10質量部以上50質量部以下が好ましい。

【0036】

複合樹脂Aは、例えば、ポリエステル樹脂部分の原料モノマーによる重縮合反応の工程（重縮合工程）と、ビニル系樹脂部分の原料モノマーによる付加重合反応の工程（付加重合工程）とを含む方法により製造することができる。

10

重縮合工程の後に付加重合工程を行ってもよいし、付加重合工程の後に重縮合工程を行ってもよく、重縮合工程と付加重合工程を同時に行ってもよい。また、重縮合工程と付加重合工程は、同一容器内で行うことが好ましい。

【0037】

また、重縮合工程の代わりに、予め重合した重縮合系樹脂を用いてもよい。重縮合工程と付加重合工程を並行して進行する際には、ポリエステル樹脂部分の原料モノマーを含有した混合物中に、ビニル系樹脂部分の原料モノマーを含有した混合物を滴下して反応させることもできる。

【0038】

20

本発明において、複合樹脂Aは、
工程A：全カルボン酸成分の5モル%以上50モル%以下のカルボン酸成分の存在下で、ビニル系樹脂部分の原料モノマーの付加重合反応を行う工程、
工程B：工程Aで得られた反応液を、2.5時間以上10時間以下にわたって180 以上250 以下の温度条件下に置き、反応させる工程、ただし、工程Bの反応は、全アルコール成分の98モル%以上のアルコール成分の存在下で行う
工程C：工程Bで得られた反応液に、残りのポリエステル樹脂部分の原料モノマーを添加し、重縮合反応を行う工程
を含む方法により、製造することが好ましい。

工程A及び工程Cでは、付加重合反応又は重縮合反応に適した温度条件で、それぞれの反応を促進することが好ましい。また、工程Bは、エステル化触媒の存在下で、又はエステル化触媒とエステル化助触媒の存在下で行うことが好ましい。

30

工程Bでは、ポリエステル樹脂部分の原料モノマーの重縮合反応も生じ得るが、工程Aで生成したビニル系樹脂における（メタ）アクリル酸低級アルキルエステルのアルキル基、特に短鎖のアルキル基とアルコール成分の水酸基とのエステル交換反応が促進され、ポリエステル樹脂部分とビニル系樹脂部分との複合化が高くなるものと推察される。

【0039】

工程Aをカルボン酸成分の存在下で行うことにより、付加重合反応を促進することができる。工程Aに用いるカルボン酸成分の量は、全カルボン酸成分中、好ましくは5モル%以上、より好ましくは5モル%以上、さらに好ましくは6モル%以上であり、そして、耐折り曲げ性の観点から、好ましくは50モル%以下、より好ましくは20モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下である。

40

【0040】

工程Bの温度範囲は、エステル交換反応を促進する観点から、好ましくは180 以上、より好ましくは200 以上であり、そして、好ましくは245 以下、より好ましくは240 以下である。

【0041】

工程Bの時間は、エステル交換反応を促進する観点から、好ましくは3.5時間以上、より好ましくは4.5時間以上であり、そして、好ましくは8時間以下、より好ましくは7時間以下である。

50

【0042】

工程Bに用いるアルコール成分の量は、全アルコール成分中、98モル%以上であり、好ましくは100モル%である。

【0043】

なお、工程Bに用いるアルコール成分は、工程Aの後に反応系に添加してもよいが、作業効率の観点から、工程Aでカルボン酸成分とともに、反応系に存在していることが好ましい。即ち、工程Aの付加重合反応を、全カルボン酸成分の5モル%以上50モル%以下のカルボン酸成分と全アルコール成分の98モル%以上のアルコール成分の存在下で行うことが好ましい。

【0044】

複合樹脂Aにおけるビニル系樹脂部分に対するポリエステル樹脂部分の質量比（ポリエステル樹脂部分/ビニル系樹脂部分）は、保存性を確保するための、トナーのガラス転移温度調整の観点から、80/20以上であり、好ましくは86/14以上、より好ましくは88/12以上であり、そして、耐折り曲げ性の観点から、96/4以下、好ましくは92/8以下、より好ましくは90/10以下である。なお、上記の計算において、ポリエステル樹脂部分の質量は、用いられるポリエステル樹脂部分の原料モノマーの質量から、重縮合反応により脱水される反応水の量を除いた質量である。また、ビニル系樹脂部分の量は、ビニル系樹脂部分の原料モノマーの合計量である。

10

【0045】

複合樹脂Aの軟化点は、定着可能な温度範囲確保の観点から、好ましくは110 以上、より好ましくは120 以上であり、そして、粉碎性の観点から、好ましくは150 以下、より好ましくは140 以下、さらに好ましくは130 以下である。

20

【0046】

複合樹脂Aのガラス転移温度は、保存性を確保するための、トナーのガラス転移温度調整の観点から、好ましくは48 以上、より好ましくは50 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは56 以下、より好ましくは54 以下、さらに好ましくは52 以下である。

【0047】

複合樹脂Aの酸価は、低温定着性の観点から、好ましくは10mgKOH/g以上、より好ましくは12mgKOH/g以上であり、そして、トナーの帯電安定性確保の観点から、好ましくは40mgKOH/g以下、より好ましくは26mgKOH/g以下、さらに好ましくは21mgKOH/g以下、さらに好ましくは16mgKOH/g以下である。

30

【0048】

複合樹脂Aにおけるメチルエチルケトン不溶分の含有量は、定着可能な温度範囲確保の観点から、好ましくは14質量%以上、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは26質量%以上であり、そして、粉碎性の観点から、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下である。

【0049】

複合樹脂Aの含有量は、結着樹脂組成物中、好ましくは20質量%以上であり、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上であり、保存性を確保するための、トナーのガラス転移温度調整の観点から、好ましくは85質量%以下、より好ましくは80質量%以下、さらに好ましくは75質量%以下である。

40

【0050】

本発明のトナー用結着樹脂組成物は、さらに、ガラス転移温度が複合樹脂Aのガラス転移温度よりも高いポリエステルBを含有することが好ましい。ポリエステルBにより、複合樹脂Aを単体で使用する場合に比べ、トナーの分子量を低く抑えることができるため、粉碎性がさらに向上する。

【0051】

ポリエステルBと複合樹脂Aのガラス転移温度の差は、好ましくは1 以上、より好ましくは2 以上、さらに好ましくは3 以上であり、そして、画像の耐折り曲げ性の観点か

50

ら、好ましくは20 以下、より好ましくは15 以下、さらに好ましくは10 以下である。

【0052】

ポリエステルBのガラス転移温度は、保存性を確保するための、トナーのガラス転移温度調整の観点から、好ましくは55 以上、より好ましくは60 以上であり、そして、粉碎性の観点から、好ましくは70 以下、より好ましくは66 以下、さらに好ましくは62 以下である。

【0053】

ポリエステルBの軟化点は、保存性を確保するための、トナーのガラス転移温度調整の観点から、好ましくは90 以上、より好ましくは94 以上、さらに好ましくは98 以上であり、そして、粉碎性の観点から、好ましくは115 以下、より好ましくは110 以下、さらに好ましくは105 以下である。

10

【0054】

ポリエステルBの軟化点は、低温定着性の観点から、複合樹脂Aよりも低いことが好ましく、その差は、好ましくは15 以上、より好ましくは20 以上、さらに好ましくは25 以上であり、そして、好ましくは35 以下、より好ましくは30 以下である。

【0055】

ポリエステルBの酸価は、低温定着性の観点から、好ましくは6mgKOH/g以上、より好ましくは6.5mgKOH/g以上、さらに好ましくは7mgKOH/g以上であり、そして、トナーの帯電安定性確保の観点から、好ましくは10.5mgKOH/g以下、より好ましくは9mgKOH/g以下、さらに好ましくは7.5mgKOH/g以下である。

20

【0056】

ポリエステルBの数平均分子量は、保存性を確保するための、トナーのガラス転移温度調整の観点から、好ましくは1,700以上、より好ましくは2,000以上、さらに好ましくは2,300以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは3,200以下、より好ましくは3,000以下、さらに好ましくは2,700以下である。

【0057】

また、同様の観点から、ポリエステルBの重量平均分子量は、好ましくは4,000以上、より好ましくは5,000以上、さらに好ましくは6,000以上であり、そして、好ましくは12,000以下、より好ましくは10,000以下、さらに好ましくは8,000以下である。

30

【0058】

ポリエステルBのアルコール成分、カルボン酸成分及び製造方法については、複合樹脂Aのポリエステル樹脂部分と同様である。

【0059】

ポリエステルBの含有量は、結着樹脂組成物中、好ましくは80質量%以下、より好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下であり、保存性を確保するための、トナーのガラス転移温度調整の観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは25質量%以上である。

【0060】

複合樹脂A及びポリエステルBは、いずれも非晶質樹脂であることが好ましい。

40

なお、樹脂の結晶性は、軟化点と示差走査熱量計による吸熱の最高ピーク温度との比、即ち[軟化点/吸熱の最高ピーク温度]の値で定義される結晶性指数によって表わされる。結晶性樹脂は、結晶性指数が0.6以上、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、1.4以下、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.1以下の樹脂である一方、非晶質樹脂は、結晶性指数が1.4を超える、好ましくは1.5を超える、より好ましくは1.6以上の樹脂であるか、または、0.6未満、好ましくは0.5以下の樹脂である。樹脂の結晶性は、原料モノマーの種類とその比率、及び製造条件(例えば、反応温度、反応時間、冷却速度)等により調整することができる。なお、吸熱の最高ピーク温度とは、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指す。結晶性樹脂においては、吸熱の最高ピーク温度を融点とする。

50

【0061】

本発明の樹脂組成物には、前記の複合樹脂A及びポリエステルB以外の樹脂が含有されていてもよいが、複合樹脂A及びポリエステルBの合計含有量は、結着樹脂組成物中、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは100質量%である。

【0062】

本発明の結着樹脂組成物を結着樹脂として用いて、本発明の電子写真用トナーが得られる。なお、本発明の結着樹脂組成物は、複合樹脂A及びポリエステルBの混合物を結着樹脂として用いてもよく、トナーを製造する際に、これらの樹脂を直接原料の混合に供してもよい。

10

【0063】

本発明のトナーには、結着樹脂（本発明の結着樹脂組成物）以外に、着色剤、離型剤、荷電制御剤、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、クリーニング性向上剤等の添加剤が含有されていてもよい。

【0064】

着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等を使用することができる。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、イソインドリン、ジスアゾエロー等が挙げられる。なお、本発明において、トナー粒子は、黒トナー、カラートナーのいずれであってもよい。

20

【0065】

着色剤の含有量は、トナーの画像濃度及び低温定着性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10質量部以下である。

【0066】

離型剤としては、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、フィッシュアトロボッシュワックス、サゾールワックス等の炭化水素系ワックス及びそれらの酸化物；カルナウバワックス、モンタンワックス及び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、脂肪酸金属塩等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を用いることができる。

30

【0067】

離型剤の融点は、トナーの転写性の観点から、好ましくは60 以上、より好ましくは70 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは160 以下、より好ましくは150 以下である。

【0068】

離型剤の含有量は、トナーの低温定着性と耐オフセット性の観点及び結着樹脂中への分散性の観点から、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1.0質量部以上、さらに好ましくは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、さらに好ましくは7質量部以下である。

40

【0069】

荷電制御剤は、特に限定されず、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。

【0070】

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SO」、「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、オリエン特化学工業（株）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」（オリエン特化学工業（株）製）、

50

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）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）製）等；スチレン-アクリル系樹脂、例えば「FCA-701PT」（藤倉化成（株）製）等が挙げられる。

【0071】

また、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、オリエント化学工業（株）製）、「アイゼンスピロンブラックTRH」、「T-77」（保土谷化学工業（株）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）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、オリエント化学工業（株）製）、「TN-105」（保土谷化学工業（株）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 VP434」（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

【0072】

荷電制御剤の含有量は、トナーの帯電安定性の観点から、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、さらに好ましくは3質量部以下、さらに好ましくは2質量部以下である。

20

【0073】

本発明のトナーは、生産性や着色剤の分散性の観点から、溶融混練法による粉碎トナーが好ましい。溶融混練法による粉碎トナーの場合、例えば、結着樹脂、着色剤、離型剤、荷電制御剤等の原料をヘンシェルミキサー等の混合機で均一に混合した後、密閉式ニーダー、1軸もしくは2軸の押出機、オープンロール型混練機等で溶融混練し、冷却、粉碎、分級して製造することができる。

【0074】

本発明のトナーには、転写性を向上させるために、外添剤を用いることが好ましい。外添剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化錫、酸化亜鉛等の無機微粒子や、メラミン系樹脂微粒子、ポリテトラフルオロエチレン樹脂微粒子等の樹脂粒子等の有機微粒子が挙げられ、2種以上が併用されていてもよい。これらの中では、シリカが好ましく、トナーの転写性の観点から、疎水化処理された疎水性シリカであることがより好ましい。

30

【0075】

シリカ粒子の表面を疎水化するための疎水化処理剤としては、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）、ジメチルジクロロシラン（DMDS）、シリコーンオイル、オクチルトリエトキシシラン（OTES）、メチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0076】

外添剤の平均粒子径は、トナーの帯電性や流動性、転写性の観点から、好ましくは10nm以上、より好ましくは15nm以上であり、そして、好ましくは250nm以下、より好ましくは200nm以下、さらに好ましくは90nm以下である。

40

【0077】

外添剤の含有量は、トナーの帯電性や流動性、転写性の観点から、外添剤で処理する前のトナー100質量部に対して、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上、さらに好ましくは0.3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3質量部以下である。

【0078】

本発明のトナーの体積中位粒径（ D_{50} ）は、好ましくは3 μm 以上、より好ましくは4 μm 以上であり、そして、好ましくは15 μm 以下、より好ましくは10 μm 以下である。なお

50

、本明細書において、体積中位粒径（ D_{50} ）とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して50%になる粒径を意味する。また、トナーを外添剤で処理している場合には、外添剤で処理する前のトナー粒子の体積中位粒径をトナーの体積中位粒径とする。

【0079】

本発明のトナーは、そのまま一成分現像用トナーとして、又はキャリアと混合して用いられる二成分現像用トナーとして、それぞれ一成分現像方式又は二成分現像方式の画像形成装置に用いることができる。

【実施例】

【0080】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。樹脂等の物性は、以下の方法により測定した。

【0081】

〔樹脂の軟化点〕

フローテスター「CFT-500D」（（株）島津製作所製）を用い、1gの試料を昇温速度6 /min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。

【0082】

〔樹脂の吸熱の最高ピーク温度〕

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）製）を用いて、試料0.01～0.02gをアルミパンに計量し、室温（25）から降温速度10 /minで0 まで冷却し、0 にて1分間維持する。その後、昇温速度10 /minで測定する。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高ピーク温度とする。

【0083】

〔樹脂のガラス転移温度〕

示差走査熱量計「DSC Q20」（ティー・エイ・インストルメント・ジャパン社製）を用いて、試料0.01～0.02g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 /minで0 まで冷却する。次に試料を昇温速度10 /minで昇温し、吸熱ピークを測定する。吸熱の最高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。

【0084】

〔樹脂の酸価〕

JIS K 0070:1992の方法に基づき測定する。ただし、測定溶媒のみJIS K 0070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。

【0085】

〔樹脂の数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）〕

以下の方法により、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法により数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）を求める。

(1) 試料溶液の調製

濃度が0.5g/100mLになるように、試料をテトラヒドロフランに、40 で溶解させる。次いで、この溶液を孔径0.20 μm のPTFEタイプメンブレンフィルター「DISMIC-25JP」（東洋濾紙（株）製）を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とする。

(2) 分子量測定

下記の測定装置と分析カラムを用い、溶離液としてテトラヒドロフランを、毎分1mLの流速で流し、40 の恒温槽中でカラムを安定させる。そこに試料溶液100 μL を注入して測定を行う。試料の分子量は、あらかじめ作成した検量線に基づき算出する。このときの検量線には、数種類の単分散ポリスチレン（東ソー（株）製のA-500（ 5.0×10^2 ）、A-1

10

20

30

40

50

000 (1.01×10^3)、A-2500 (2.63×10^3)、A-5000 (5.97×10^3)、F-1 (1.02×10^4)、F-2 (1.81×10^4)、F-4 (3.97×10^4)、F-10 (9.64×10^4)、F-20 (1.90×10^5)、F-40 (4.27×10^5)、F-80 (7.06×10^5)、F-128 (1.09×10^6) を標準試料として作成したものをを用いる。括弧内は分子量を示す。

測定装置：HLC-8220GPC（東ソー（株）製）

分析カラム：TSKgel GMH_{XL} + TSKgel G3000H_{XL}（東ソー（株）製）

【0086】

〔樹脂中のメチルエチルケトン（MEK）不溶分〕

（1）試料の調製

JIS Z8801の篩を用いて、22メッシュの篩を通過し、30メッシュの篩は通過しない粉末状の試料を採取する。試料が塊等の場合は、市販のハンマー、コーヒーミルを用いて、粉碎し、粉末状として篩いにかける。

10

【0087】

（2）試料の溶解

2-1. 試料2.000gを、ガラス瓶（柏洋硝子（株）製、M-140）に秤量した後、MEK 95gを加え、内蓋及び外蓋を取り付ける。

2-2. ボールミルにて5時間攪拌する（周速：200mm/sec）。

2-3. 10時間静置する。

【0088】

（3）濾過

20

3-1. 予め計量済み（1000分の1g単位）のナスフラスコ（質量A（g））に取り付けたガラスフィルタ（目開き規格11G-3）を準備する。ガラスフィルタのシールには、減圧が可能なゴム栓を用いる。

3-2. 2-3において10時間静置した溶解液の上澄みから20mLをメスピペットで吸い取り、3-1で準備したガラスフィルタを用いて、減圧濾過する。なお、液面から下2cmまでを上澄みとする。溶解液を濾過する前のナスフラスコ内の減圧度を40kPaに調整する。

3-3. 未使用のMEK 20mLをメスピペットで吸い取り、ガラスフィルタに付着している可溶分を減圧濾過する。

【0089】

（4）乾燥

30

4-1. エバポレータにてナスフラスコ内のMEKを除去する。

ウォーターバス温度：70

ナスフラスコ回転数：200r/min

MEK除去中のナスフラスコ内の減圧度：40～20kPaに調整

時間：10分

4-2. 50・1torrにて12時間乾燥した後、ナスフラスコの質量B（g）を計量する。

【0090】

（5）MEK不溶分の算出

5-1. MEK 20mLに溶解したMEK可溶分X（g）を算出する。

$$X = B - A$$

40

5-2. MEK 95gに溶解したMEK可溶分Y（g）を、MEKの比重を0.805として算出する。

$$Y = X \times 95 / (20 \times 0.805)$$

5-3. 試料1gあたりの可溶分Z（質量%）を算出する。

$$Z = Y / 2 \times 100$$

5-4. MEK不溶分（質量%）= 100 - Z

なお、MEK不溶分（質量%）は、3回の測定値の平均値とする。

【0091】

〔離型剤の融点〕

示差走査熱量計「DSC Q20」（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン（株）製）を用いて、試料0.01～0.02gをアルミパンに計量し、昇温速度10 /minで200 まで昇

50

温し、その温度から降温速度5 /minで-10 まで冷却する。次に試料を昇温速度10 /minで180 まで昇温し測定する。そこで得られた融解吸熱カーブから観察される吸熱の最高ピーク温度を離型剤の融点とする。

【0092】

〔外添剤の平均粒子径〕

平均粒子径は、個数平均粒子径を指し、走査型電子顕微鏡（SEM）写真から500個の粒子の粒径（長径と短径の平均値）を測定し、それらの数平均値とする。

【0093】

〔トナーの体積中位粒径〕

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（株）製） 10

アパチャー径：100 μm

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

電解液：アイソトンII（ベックマンコールター（株）製）

分散液：電解液にエマルゲン109P（花王（株）製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、HLB（グリフィン）：13.6）を溶解して5質量%に調整したもの

分散条件：前記分散液5mLに測定試料10mgを添加し、超音波分散機（機械名：（株）エヌエヌディー製US-1、出力：80W）にて1分間分散させ、その後、前記電解液25mLを添加し、さらに、超音波分散機にて1分間分散させて、試料分散液を調製する。

測定条件：前記電解液100mLに、3万個の粒子の粒径を20秒間で測定できる濃度となるように、前記試料分散液を加え、3万個の粒子を測定し、その粒度分布から体積中位粒径（D₅₀）を求める。 20

【0094】

樹脂製造例1

表1に示すアルコール成分を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、100 に昇温した後、表1に示すテレフタル酸のうち、116g（カルボン酸成分の5.9モル%）を添加し、160 まで昇温した。

表1に示すビニル系樹脂部分の原料モノマーと重合開始剤を別容器で計量、攪拌した後、滴下ロートにより1時間かけて滴下した。

滴下後、160 に保持したまま、1時間付加重合反応を行い、さらに1時間熟成させた後、200 まで上昇させ、エステル化触媒とエステル化助触媒を添加し、235 で5時間反応をさせた後、160 まで冷却し、残りのテレフタル酸（1975g-116g=1859g、カルボン酸成分の94モル%）を添加し、再度、235 で5時間重縮合反応させ、さらに235 、8.0kPaにて表1に示す軟化点に到達するまで反応させて、非晶質複合樹脂（樹脂A1～A5）を得た。 30

【0095】

樹脂製造例2

表2に示すアルコール成分を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、100 に昇温した後、表2に示すテレフタル酸を添加し、160 まで昇温した。 40

表2に示すビニル系樹脂部分の原料モノマーと重合開始剤を別容器で計量、攪拌した後、滴下ロートにより1時間かけて滴下した。

滴下後、160 に保持したまま、1時間付加重合反応を行い、さらに1時間熟成させた後、200 まで上昇させ、エステル化触媒とエステル化助触媒を添加し、235 で10時間重縮合反応及び付加重合反応を行い、さらに235 、8.0kPaにて表2に示す軟化点に到達するまで反応させて、非晶質複合樹脂（樹脂A6）を得た。

【0096】

樹脂製造例3

表2に示すアルコール成分を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、100 に昇温した後、表2に示すテレフタル 50

酸の内、116g（樹脂A7では、カルボン酸成分の5.9モル%）を添加し、160℃まで昇温した。

表2に示すビニル系樹脂部分の原料モノマーと重合開始剤を別容器で計量、攪拌した後、滴下ロートにより1時間かけて滴下した。

滴下後、160℃に保持したまま、1時間付加重合反応を行い、さらに1時間熟成させた後、200℃まで上昇させ、エステル化触媒とエステル化助触媒を添加し、235℃で5時間反応をさせた後、160℃まで冷却し、残りのテレフタル酸を添加し、再度、235℃で5時間重縮合反応させ、さらに235℃、8.0kPaにて2時間反応を行った。

180℃まで冷却した後、表2に示す無水トリメリット酸を投入し、180℃から210℃まで10℃/hで昇温し、210℃、10kPaにて表2に示す軟化点に到達するまで反応させて、非晶質複合樹脂（樹脂A7～A9）を得た。

10

【0097】

樹脂製造例4

表2に示すアルコール成分を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、100℃に昇温した後、表2に示すテレフタル酸を添加し、160℃まで昇温した。

表2に示すビニル系樹脂部分の原料モノマーと重合開始剤を別容器で計量、攪拌した後、滴下ロートにより1時間かけて滴下した。

滴下後、160℃に保持したまま、1時間付加重合反応を行い、さらに1時間熟成させた後、200℃まで上昇させ、エステル化触媒とエステル化助触媒を添加し、235℃で10時間重縮合反応及び付加重合反応を行い、さらに235℃、8.0kPaにて2時間反応を行った。

20

180℃まで冷却した後、表2に示す無水トリメリット酸を投入し、180℃から210℃まで10℃/hで昇温し、210℃、10kPaにて表2に示す軟化点に到達するまで反応させて、非晶質複合樹脂（樹脂A10）を得た。

【0098】

30

40

50

【表 1】

表 1

	樹脂A1		樹脂A2		樹脂A3		樹脂A4		樹脂A5	
	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比
ポリエステル樹脂部分の原料モノマー										
アルコール成分	2450	50	2450	50	2450	50	3430	70	2450	50
	2275	50	2275	50	2275	50	1365	30	2275	50
カルボン酸成分	1975	85	1975	85	1975	85	1975	85	1975	85
ビニル系樹脂部分の原料モノマー										
n-ブチルアクリレート	403	50	403	50	605	75	303	37.5	538	66.7
2-エチルヘキシルアクリレート	403	50	---	---	202	25	504	62.5	269	33.3
ステアリルメタクリレート	---	---	403	50	---	---	---	---	---	---
重合開始剤 ³⁾										
	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比
ジブチルパーオキサイド ⁴⁾	48	6	48	6	48	6	48	6	48	6
エステル化触媒 ⁵⁾										
	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比
チタンジイソプロピレート・ビス(トリエタノールアミン) ⁶⁾	34	0.5	34	0.5	34	0.5	34	0.5	34	0.5
エステル化助触媒 ⁵⁾										
	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比
没食子酸	1.3	0.02	1.3	0.02	1.3	0.02	1.3	0.02	1.3	0.02
ポリエステル樹脂部分/ビニル系樹脂部分(質量比) ⁷⁾	88/12		88/12		92/8		84/16		85/15	
軟化点 (°C)	129.8		135.5		124.9		145.7		114.7	
吸熱の最高ヒートグラブ温度 (°C)	58.7		62.2		57.3		66.5		51.9	
軟化点/吸熱の最高ヒートグラブ温度	2.21		2.18		2.18		2.19		2.21	
ガラス転移温度 (°C)	51.8		49.5		55.3		49.7		50.1	
酸価 (mgKOH/g)	14.7		13.3		12.5		18.9		13.4	
メチルエチルケトン不溶分 (質量%)	27.8		27.6		30.0		22.7		28.7	

1) ポリイソブチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシエチル)プロパン
 2) ポリイソブチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシエチル)プロパン
 3) 重合開始剤の質量比はビニル系樹脂部分の原料モノマー100質量部に対する質量比
 4) パーオキサイド、日本油脂(株)製
 5) 触媒の質量比はポリエステル樹脂部分の原料モノマー100質量部に対する質量比
 6) カルボチクサTC-400、マツトリアイクシカル(株)製
 7) ポリエステル樹脂部分の質量はポリエステル樹脂部分の原料モノマーの質量から反応水の質量(計算値)を除いた質量
 ビニル系樹脂部分の質量はビニル系樹脂部分の原料モノマーの合計

【表 2】

表 2	ポリエステル樹脂部分の原料モノマー	樹脂A6		樹脂A7		樹脂A8		樹脂A9		樹脂A10	
		g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比
	アルコール成分	2450	50	2450	50	2450	50	2450	50	2450	50
	カルボン酸成分	2275	50	2275	50	2275	50	2275	50	2275	50
	テレフタル酸	1975	85	1859	80	1627	70	1278	55	1394	60
	無水トリメリット酸	--	--	134	5	269	10	538	20	269	10
	ビニル系樹脂部分の原料モノマー	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比
	スチレン	--	--	--	--	--	--	--	--	1740	70
	n-ブチルアクリレート	403	50	405	50	400	50	396	50	746	30
	2-エチルヘキシルアクリレート	403	50	405	50	400	50	396	50	--	--
	重合開始剤 ³⁾	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比
	ジブチルパーオキサイド ⁴⁾	48	6	49	6	48	6	48	6	149	6
	エステル化触媒 ⁵⁾	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比
	チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミン ⁶⁾	34	0.5	34	0.5	33	0.5	33	0.5	33	0.5
	エステル化助触媒 ⁵⁾	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比
	没食子酸	1.3	0.02	1.3	0.02	1.3	0.02	1.3	0.02	1.3	0.02
	ポリエステル樹脂部分/ビニル系樹脂部分(質量比) ⁷⁾	88/12		88/12		88/12		88/12		88/12	70/30
物性	軟化点 (°C)	140.8		131.1		130.2		128.9		120.1	
	吸熱の最高ヒートアップ温度 (°C)	62.9		59.6		58.9		57.8		57.5	
	軟化点/吸熱の最高ヒートアップ温度	2.24		2.20		2.21		2.23		2.09	
	ガラス転移温度 (°C)	52.7		54.8		53.8		55.9		55.8	
	酸価 (mgKOH/g)	10.7		20.0		25.4		36.9		20.8	
	メチルエチルケトン不溶分 (質量%)	14.6		30.4		33.6		37.8		18.2	

1) ~7) 表 1 と同じ

【0100】

樹脂製造例 5

表 3 に示すアルコール成分を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10リットル容の四つ口フラスコに入れ、100 に昇温した後、表 3 に示すテレフタル酸、エステル化触媒としてチタンジイソプロピレートビストリエタノールアミン（オルガチックスTC-400、マツモトファインケミカル（株）社製）48.0 g、及びエステル化助触媒として没食子酸1.9 gを添加し、235 で10時間重縮合反応させ、さらに235、8.0kPaにて表 3 に示す軟化点に到達するまで反応させて、非晶質ポリエステル（樹脂 B 1 ~ B 3）を得た。

【 0 1 0 1 】

【 表 3 】

表 3

		樹脂B1		樹脂B2		樹脂B3	
		モル比	g	モル比	g	モル比	g
アルコール成分	BPA-PO ¹⁾	80	5600	45	3150	65	4550
	BPA-EO ²⁾	20	1300	55	3575	35	2775
カルボン酸成分	テレフタル酸	80	2656	95	3154	88	2922
物 性	軟化点(°C)	94.9		114.1		101.7	
	吸熱の最高ピーク温度(°C)	56.1		70.2		62.2	
	軟化点/吸熱の最高ピーク温度	1.69		1.63		1.64	
	ガラス転移温度(°C)	55.3		69.4		61.0	
	酸価	7.1		9.2		7.2	
	数平均分子量	2,000		3,000		2,500	
	重量平均分子量	5,000		11,000		7,000	

1) ポリキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

2) ポリキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

【 0 1 0 2 】

実施例 1 ~ 1 1 及び比較例 1

表 4 に示す結着樹脂100質量部、着色剤「ファストゲンスーパーマゼンタR」(C.I.ピグメント レッド122、大日本インキ化学工業(株)製)6質量部、荷電制御剤「LR-147」(日本カーリット社製)1質量部、離型剤「サゾールワックスH105」(サゾール社製、融点:110)4質量部を、ヘンシェルミキサーでよく攪拌した後、混練部分の全長1560mm、スクリー径42mm、パレル内径43mmの同方向回転二軸押出機を用いて熔融混練した(得られた熔融混練物の一部は試験例1に使用)。ロールの回転速度は200r/min、ロール内の加熱設定温度は100であり、混練物の温度は160、混練物の供給速度は10kg/h、平均滞留時間は約18秒であった。冷却後、ジェットミルで体積中位粒径(D₅₀)6.5µmのトナー粒子を得た。

【 0 1 0 3 】

得られたトナー粒子100質量部に対し、外添剤として「アエロジル R-972」(疎水性シリカ、日本アエロジル社製、疎水化処理剤:DMDS、平均粒子径:16nm)2質量部を添加し、ヘンシェルミキサーで3600r/min、5分間混合することにより、外添剤処理を行い、トナーを得た。

【 0 1 0 4 】

試験例 1 [粉碎性]

トナーの製造過程において、熔融混練物(約3cm四方板片)1kgを、ホソカワミクロン社製のロートブックス(型式R20/10)に目開き3mmのスクリーンをつけたものに投入し、粉碎を行った。約20分で全ての粉碎物がスクリーンを通過して排出され、得られた粒子の体積中位粒径(D₅₀)を、日本レーザー(HELOS)(型番QICPIC/R)を用いて測定し、さらに以下の評価基準に従って粉碎性を評価した。結果を表4に示す。

【 0 1 0 5 】

[評価基準]

A: 樹脂の粉碎性がトナー製造時に問題にならない。

B: 製造条件の微調整を行えばトナー製造時に問題にならない。

C：製造条件の変更を行えばトナー製造時に問題にならない。

D：トナーの製造は可能であるが、生産効率がやや低下。

E：トナーの製造は可能であるが、生産効率が大幅に低下。

【0106】

試験例2〔画像の耐折り曲げ性〕

カラープリンター「C612dnw」（商品名、沖データ（株）製）にトナーを実装し、未定着で2種類の画像出し（印刷面積：縦4cm×横12cm（共通）、付着量：1.5mg/cm²と0.7mg/cm²）を行った。

未定着画像を、前記プリンターの定着機をオフラインで使用し、150、200mm/secで定着させた。なお、定着紙にはJ紙（富士ゼロックス製、坪量：82g/m²、紙厚：97μm）を使用した。

印字画像の縦2cmのラインを折り目にして、印字画像を内側にして半分に折り曲げ、折り目の上で円筒型分銅「M1CSB-1KA」1kg（池田理化製、底面直径5cm）を2往復させた後、開いて折り目を観察し、以下の評価基準に従って、耐折り曲げ性を評価した。結果を表4に示す。

【0107】

〔評価基準〕

A：1.5mg/cm²と0.7mg/cm²のどちらの画像においても白抜け観察されない。

B：1.5mg/cm²の画像で白点抜けが数か所観察されるが、0.7mg/cm²の画像では観察されない。

C：0.7mg/cm²の画像で白点抜けが数か所観察される。

D：0.7mg/cm²の画像で5mm以上1cm未満の白線が観察される。

E：0.7mg/cm²の画像で1cm以上5cm未満の白線が観察される。

F：0.7mg/cm²の画像で5cm以上の白線が観察される。

【0108】

【表4】

表4

	結着樹脂			粉碎性		画像の耐折り曲げ性
	複合樹脂A	ポリエステルB	A/B(質量比)	D ₅₀ (μm)	評価	
実施例1	樹脂A1	樹脂B3	70/30	0.28	A	A
実施例2	樹脂A1	樹脂B1	70/30	0.67	B	A
実施例3	樹脂A1	樹脂B2	70/30	0.36	A	B
実施例4	樹脂A2	樹脂B3	70/30	0.51	B	A
実施例5	樹脂A3	樹脂B3	70/30	0.34	A	C
実施例6	樹脂A4	樹脂B3	70/30	0.89	C	B
実施例7	樹脂A5	樹脂B3	70/30	0.81	C	A
実施例8	樹脂A6	樹脂B3	70/30	0.88	C	A
実施例9	樹脂A7	樹脂B3	70/30	0.54	B	B
実施例10	樹脂A8	樹脂B3	70/30	0.33	A	C
実施例11	樹脂A9	樹脂B3	70/30	0.37	A	D
比較例1	樹脂A10	樹脂B3	70/30	1.56	E	F

【0109】

以上の結果より、実施例1～11のトナーは、粉碎性と画像の耐折り曲げ性がいずれも

良好であることが分かる。これに対し、ビニル系樹脂部分の原料モノマーの主成分がスチレンである複合樹脂を含有した比較例 1 では、粉碎性と耐折り曲げ性に欠けている。

【産業上の利用可能性】

【0110】

本発明のトナー用結着樹脂組成物は、例えば、静電荷像現像法、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等に用いられる電子写真用トナーの結着樹脂として好適に用いられるものである。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
G 0 3 G 9/087 3 2 5

(56)参考文献

特開 2 0 0 6 - 3 1 7 7 6 5 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 3 0 1 0 6 4 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 5 3 8 2 7 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 0 9 7 3 2 1 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 2 2 7 9 3 1 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 0 2 0 8 4 8 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 5 4 6 2 3 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 0 2 4 9 2 0 (J P , A)
特開 2 0 2 0 - 0 7 6 9 0 5 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 2 1 9 8 9 5 (U S , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

G 0 3 G 9 / 0 0 - 9 / 1 6
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)