

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-95515

(P2019-95515A)

(43) 公開日 令和1年6月20日(2019.6.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 331	2H500
C08G 81/02 (2006.01)	G03G 9/08 325	4J031
	C08G 81/02	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2017-222930 (P2017-222930)	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 0号
(22) 出願日	平成29年11月20日(2017.11.20)	(74) 代理人	100095832 弁理士 細田 芳徳
		(72) 発明者	林 寛人 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内
		(72) 発明者	久保 貴史 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内
		(72) 発明者	平井 規晋 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー用結着樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】低温定着性、耐久性、及び高温高湿下での帯電安定性に優れるトナー用結着樹脂組成物、その製造方法、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こと。

【解決手段】第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールを40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ポリエチレンテレフタレートとの重縮合反応物であるポリエステル系樹脂と、スチレン化合物を含有する原料モノマーの付加重合物であるスチレン系樹脂とが、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから選ばれた1種又は2種以上の両反応性モノマーを介して化学結合された複合樹脂を含有する、トナー用結着樹脂組成物、その製造方法、及び該結着樹脂組成物を含有する電子写真用トナー。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールを40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ポリエチレンテレフタレートとの重縮合反応物であるポリエステル系樹脂と、スチレン化合物を含有する原料モノマーの付加重合物であるスチレン系樹脂とが、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから選ばれた1種又は2種以上の両反応性モノマーを介して化学結合された複合樹脂を含有する、トナー用結着樹脂組成物。

【請求項 2】

両反応性モノマーとスチレン系樹脂の原料モノマーの質量比（両反応性モノマー/スチレン系樹脂の原料モノマー）が5/95以上50/50以下である、請求項 1 記載のトナー用結着樹脂組成物。

10

【請求項 3】

ポリエステル系樹脂とスチレン系樹脂の質量比（ポリエステル系樹脂/スチレン系樹脂）が、60/40以上95/5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】

ポリエチレンテレフタレートの I V 値が0.40以上0.80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】

アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルが、アルキル基の炭素数が2以上6以下である、アクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステルである、請求項 1 ~ 4 いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

20

【請求項 6】

第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールが少なくともネオペンチルグリコールを含む、請求項 1 ~ 5 いずれか記載のトナー用結着樹脂組成物。

【請求項 7】

アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから選ばれた1種又は2種以上の両反応性モノマーの存在下でスチレン化合物を含有する原料モノマーを付加重合する工程の後に、第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールを40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ポリエチレンテレフタレートとを重縮合する工程を含む、トナー用結着樹脂組成物の製造方法。

30

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 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。

【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、その製造方法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】

40

【0002】

近年、装置の高速化、小型化等の要求に対し、より低温定着可能なトナー用結着樹脂が望まれている。トナー用結着樹脂としてはスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂が汎用されているが、低温定着性の観点からは、ポリエステル系樹脂が好ましいとされている。低温定着性の改善には、樹脂の軟化点やガラス転移温度点の低下が有効であることが知られているが、反面、高温高湿下での帯電性の点では未だ十分に満足の行くレベルではない。

【0003】

特許文献 1 には、結晶性ポリエステル及び非晶質複合樹脂を含有する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が、炭素数2~8の脂肪族ジオールを含有するアルコール成分と炭素数4~10の脂肪族ジカルボン酸化合物を含有するカルボン酸成分とを

50

重縮合させて得られる結晶性ポリエステルであり、前記非晶質複合樹脂が、ポリエステル樹脂部分の原料モノマーと、ビニル系樹脂部分の原料モノマーと、ポリエステル樹脂部分の原料モノマー及びビニル系樹脂部分の原料モノマーのいずれとも反応し得る両反応性モノマーとを重合させて得られ、該ポリエステル樹脂部分の原料モノマーが、第二級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分であり、該両反応性モノマーの使用量が、ポリエステル樹脂部分のアルコール成分100モルに対して、1~5モルである、トナー用結着樹脂組成物が開示されている。

【0004】

特許文献2には、ポリエチレンテレフタレート、カルボン酸成分、及びアルコール成分の重縮合物であるポリエステル樹脂を含有し、前記ポリエチレンテレフタレートが、I V 値が0.40以上0.75以下のポリエチレンテレフタレート(PET)を含有し、前記アルコール成分が、炭素数2以上4以下の第二級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオールを40モル%以上100モル%以下含有する、トナー用結着樹脂組成物が開示されており、該結着樹脂組成物として、前記PETを使用したポリエステル樹脂とスチレン系樹脂とを含有する複合樹脂も記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2015-169728号公報

【特許文献2】特開2017-90889号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

原料モノマーにビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物を使用していない、いわゆるノンビス系樹脂は親水性の高さから高温高湿下での帯電安定性が低い。そのため疎水性のスチレン系樹脂との複合化が従来検討されている。しかしながら、従来技術ではノンビス系樹脂とスチレン系樹脂の親疎水性が異なるため複合化反応が十分ではない。その要因は、従来使用されてきた両反応性モノマーが比較的親水性であるため、スチレン系樹脂の原料モノマーとの複合化が十分に進行しないためと推察される。また、耐久性についてもさらなる改善が求められる。

30

【0007】

本発明は、低温定着性、耐久性、及び高温高湿下での帯電安定性に優れるトナー用結着樹脂組成物、その製造方法、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】

【0008】

本発明は、

〔1〕 第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールを40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ポリエチレンテレフタレートとの重縮合反応物であるポリエステル系樹脂と、スチレン化合物を含有する原料モノマーの付加重合物であるスチレン系樹脂とが、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから選ばれた1種又は2種以上の両反応性モノマーを介して化学結合された複合樹脂を含有する、トナー用結着樹脂組成物、

40

〔2〕 アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから選ばれた1種又は2種以上の両反応性モノマーの存在下でスチレン化合物を含有する原料モノマーを付加重合する工程の後に、第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールを40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ポリエチレンテレフタレートとを重縮合する工程を含む、トナー用結着樹脂組成物の製造方法、並びに

〔3〕 前記〔1〕記載のトナー用結着樹脂組成物を含有する、電子写真用トナーに関する。

50

【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、低温定着性、耐久性、及び高温高湿下での帯電安定性において優れた効果を奏するものである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の電子写真用トナー（以下、単にトナーともいう。）は、結着樹脂として、第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールを40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ポリエチレンテレフタレートとの重縮合反応物であるポリエステル系樹脂と、スチレン化合物を含有する原料モノマーの付加重合物であるスチレン系樹脂とが、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから選ばれた1種又は2種以上の両反応性モノマーを介して化学結合された複合樹脂を含有する樹脂組成物を含有するものである。ここで、両反応性モノマーとは、付加重合系モノマーと共重合可能な不飽和二重結合有し、かつ水酸基又はカルボシキル基と反応可能な官能基を有する化合物を指す。

10

【0011】

本発明の樹脂組成物が、低温定着性、耐久性、及び高温高湿下での帯電安定性に優れる理由は定かではないが、次のように考えられる。

【0012】

脂肪族ジオールを用いて得られるポリエステル系樹脂は、一般的に使用されているビスフェノールAのアルキレンオキサイド等の芳香族多価アルコールを使用した場合と比較して、エステル価が高くなる傾向があるため、紙との親和性の観点から低温定着性に優れると考えられる。また、アルコール成分が所定量以上の第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールを含有するため、アルコール成分の反応性が高いことに加え、原料としてポリマー樹脂であるポリエチレンテレフタレートを用いているため、モノマーやオリゴマーといった低分子量成分を減らすことができると考えられ、耐久性が良好であると考えられる。さらに、従来では親水的なアクリル酸を両反応性モノマーとして用いていたのに対し、本発明では、疎水的なアクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルを両反応性モノマーとして使用することで、両反応性モノマーと疎水的なスチレン系樹脂の原料モノマーとの馴染が良く、複合化反応が十分に進行し、均一な樹脂の合成が可能となった。その結果、複合化されていない親水性のポリエステル系樹脂が低減し、高温高湿下での帯電安定性が大きく向上するものと考えられる。

20

30

【0013】

ポリエステル系樹脂は、アルコール成分とカルボン酸成分とポリエチレンテレフタレートとの重縮合反応物である。

【0014】

アルコール成分は、第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールを含有する。

【0015】

第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールとしては、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、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール等が挙げられ、これらの中では、ネオペンチルグリコール又は1,4-ブタンジオールが好ましく、ネオペンチルグリコールがより好ましい。

40

【0016】

第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオール中のネオペンチルグリコールの含有量は、高温高湿下の帯電安定性の観点から、好ましくは1モル%以上、より好ましくは5モル%以上、さらに好ましくは30モル%以上、さらに好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上である。

【0017】

第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールの炭素数は、好ましくは2

50

以上、より好ましくは3以上、さらに好ましくは4以上であり、そして、好ましくは8以下、より好ましくは6以下である。脂肪族ジオールの炭素鎖は、直鎖であっても分岐鎖であってもよいが、高温高湿下での帯電安定性の観点から、分岐鎖が好ましい。

【0018】

第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールの含有量は、アルコール成分中、高温高湿下での帯電安定性の観点から、40モル%以上であり、好ましくは50モル%以上、より好ましくは60モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、低温定着性の観点から、好ましくは90モル%以下、より好ましくは80モル%以下である。

【0019】

また、アルコール成分は、第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールに加えて、高温高湿下での帯電安定性の観点から、第二級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオールを含有していることが好ましい。

10

【0020】

第二級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオールとしては、1,2-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、2,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール等が挙げられ、これらの中では、1,2-プロパンジオール又は2,3-ブタンジオールが好ましく、1,2-プロパンジオールがより好ましい。

【0021】

第二級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオールの炭素数は、好ましくは3以上であり、そして、好ましくは6以下、より好ましくは4以下である。

20

【0022】

第二級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオールの含有量は、アルコール成分中、低温定着性の観点から、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、高温高湿下の帯電安定性の観点から、60モル%以下であり、好ましくは50モル%以下、より好ましくは40モル%以下である。

【0023】

また、アルコール成分中、第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールと第二級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオールのモル比（第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオール / 第二級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオール）は、高温高湿下での帯電安定性の観点から、好ましくは40/60以上、より好ましくは50/50以上、さらに好ましくは60/40以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは95/5以下、さらに好ましくは90/10以下である。

30

【0024】

他のアルコール成分としては、本発明の効果を損なわない範囲で、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、前記以外の脂肪族ジオール、グリセリン等の3価以上のアルコール等が挙げられる。

【0025】

一方、カルボン酸成分として、2価のカルボン酸系化合物としては、耐久性の観点から、芳香族ジカルボン酸系化合物が好ましい。また、低温定着性の観点からは、脂肪族ジカルボン酸系化合物が好ましい。なお、本発明において、カルボン酸系化合物には、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。

40

【0026】

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；そ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、テレフタル酸又はイソフタル酸が好ましく、テレフタル酸がより好ましい。

【0027】

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、トナーの耐久性の観点か

50

ら、好ましくは30モル%以上、より好ましくは40モル%以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは80モル%以下である。

【0028】

一方、脂肪族ジカルボン酸系化合物の炭素数は、好ましくは4以上であり、そして、入手性の観点から、好ましくは14以下、より好ましくは12以下である。脂肪族ジカルボン酸系化合物としては、コハク酸（炭素数：4）、フマル酸（炭素数：4）、グルタル酸（炭素数：5）、アジピン酸（炭素数：6）、スベリン酸（炭素数：8）、アゼライン酸（炭素数：9）、セバシン酸（炭素数：10）、ドデカン2酸（炭素数：12）、テトラデカン2酸（炭素数：14）、側鎖にアルキル基又はアルケニル基を有するコハク酸、これらの酸の無水物、それらの炭素数が1~3のアルキルエステル等が挙げられる。なお、アルキルエステル部のアルキル基の炭素数は、脂肪族ジカルボン酸系化合物の炭素数には含めない。

10

【0029】

脂肪族ジカルボン酸系化合物の含有量は、カルボン酸成分中、低温定着性の観点から、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、耐久性の観点から、好ましくは50モル%以下、より好ましくは40モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下である。

【0030】

また、カルボン酸成分は、耐久性の観点から、3価以上の芳香族カルボン酸系化合物を含有していることが好ましい。

【0031】

3価以上の芳香族カルボン酸系化合物としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸及びこれらの酸無水物、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、これらの中では、トリメリット酸系化合物が好ましい。

20

【0032】

3価以上の芳香族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、軟化点を向上させる観点から、好ましくは5モル以上、より好ましくは10モル以上、さらに好ましくは15モル以上であり、そして、軟化点を低下させ、低温定着性の観点から、好ましくは30モル以下、より好ましくは25モル以下、さらに好ましくは20モル以下である。

【0033】

また、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、分子量調整等の観点から、適宜含有されていてもよい。

30

【0034】

ポリエステル系樹脂におけるカルボン酸成分とアルコール成分との当量モル比（COOH基/OH基）は、樹脂の軟化点を調整する観点から、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1.5以下、より好ましくは1.1以下である。

【0035】

ポリエチレンテレフタレート（PET）は、エチレングリコールとテレフタル酸、テレフタル酸ジメチル等との重縮合により、常法に従って製造されたものを用いることができる。

40

【0036】

PETは、重縮合反応において、アルコール成分及びカルボン酸成分と反応し、樹脂の構造中に取り込まれるが、この際、PETの解重合を伴っていてもよい。

そこで、本発明においては、PETは、従来用いられているPETに比べて比較的低IV値、即ち低分子量のPETであることが好ましい。本発明では、低IV値（低分子量）のPETをポリエステル樹脂に導入することにより、PETの解重合がより均一に進行する。その結果、ポリマー中に極性の高いPET骨格を残しつつ均一に分散できるので、従来のPET導入樹脂よりもトナーの耐久性がより向上するものと推察される。

【0037】

PETのIV値は、上記の観点から、好ましくは0.40以上、より好ましくは0.45以上、

50

さらに好ましくは0.50以上、さらに好ましくは0.55以上であり、そして、低温定着性及び解重合の均一化の観点から、好ましくは0.80以下、より好ましくは0.75以下、さらに好ましくは0.70以下、さらに好ましくは0.65以下、さらに好ましくは0.60以下である。I V 値とは固有粘度であり、分子量の指標となる。P E TのI V 値は、重縮合時間等により調整することができる。

【0038】

I V 値が0.40以上0.80以下のP E Tの市販品としては、RAMAPET L1 (Indorama Ventures社製、I V 値：0.60)、RAMAPET N2G (Indorama Ventures社製、I V 値：0.75)、TRN-N TJ (帝人(株)製、I V 値：0.53)、TRN-RTJC (帝人(株)製、I V 値：0.64)等が挙げられる。

10

【0039】

P E Tは、テレフタル酸 - エチレングリコ - ルのユニット (Mw:192) が、カルボン酸成分とアルコール成分の合計100モルに対して、耐久性及び高温高湿下での帯電安定性の観点から、好ましくは5モル以上、より好ましくは10モル以上、さらに好ましくは20モル以上であり、そして、低温定着性及び高温高湿下での帯電安定性の観点から、好ましくは90モル以下、より好ましくは80モル以下、さらに好ましくは70モル以下、さらに好ましくは60モル以下となる量で、カルボン酸成分及びアルコール成分と重縮合させることが好ましい。

【0040】

アルコール成分とカルボン酸成分とP E Tとの重縮合反応は、例えば、不活性ガス雰囲気中にて、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、好ましくは180 以上250 以下程度の温度で行うことができる。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ン等々のチタン化合物等が挙げられる。これらの中では、2-エチルヘキサン酸錫(II)等の錫化合物が好ましい。エステル化触媒の使用量は、アルコール成分、カルボン酸成分、及びP E Tの合計量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1.0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、カルボン酸成分、及びP E Tの合計量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、tert-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、カルボン酸成分、及びP E Tの合計量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。

20

30

【0041】

スチレン系樹脂の原料モノマーは、少なくとも、スチレン化合物を含有する。スチレン化合物としては、スチレン以外に、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体等が挙げられ、スチレンが好ましい。

【0042】

スチレン化合物の含有量は、高温高湿下での帯電安定性の観点から、スチレン系樹脂の原料モノマー中、好ましくは70質量%以上、より好ましくは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。

40

【0043】

スチレン化合物以外に用いられるスチレン系樹脂の原料モノマーとしては、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；ビニルメチ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合物；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。

50

【0044】

スチレン系樹脂の原料モノマーの付加重合反応は、例えば、ジクミルパーオキサイド等の重合開始剤、架橋剤等の存在下、有機溶媒存在下又は無溶媒下で、常法により行うことができるが、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170 以下である。

【0045】

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、付加重合系樹脂成分の原料モノマー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。

【0046】

本発明で用いられる両反応性モノマーは、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから選ばれた1種又は2種以上である。

【0047】

(メタ)アクリル酸エステルは、エステル交換に対する反応性の観点から、(メタ)アクリル酸アルキルエステルであることが好ましく、アルキル基の炭素数は、好ましくは2以上、より好ましくは3以上であり、そして、好ましくは6以下、より好ましくは4以下である。なお、アルキル基の炭素数が7以上であっても、分岐鎖を有するアルキルエステルや、アルキルエステルでなくても、環状の炭化水素基を有するエステルのように、アルコール残基が嵩高くエステル交換により脱離しやすい構造を有するエステルであれば、両反応性モノマーとして使用することができる。

【0048】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、具体的には、(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2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸(イソ又はターシャリー)ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸(イソ)オクチル等が挙げられる。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸、メタクリル酸、又はその両者を示す。また、「(イソ又はターシャリー)」、「(イソ)」は、これら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。

【0049】

本発明において、アクリル酸エステルは、好ましくはアルキル基の炭素数が2以上6以下であるアクリル酸アルキルエステル、より好ましくはアクリル酸ブチルであり、メタクリル酸エステルは、好ましくはアルキル基の炭素数が2以上6以下であるメタクリル酸アルキルエステル、より好ましくはメタクリル酸ブチルである。

【0050】

両反応性モノマーとスチレン系樹脂の原料モノマーの質量比(両反応性モノマー/スチレン系樹脂の原料モノマー)は、高温高湿下での帯電安定性の観点から、好ましくは5/95以上、より好ましくは10/90以上、さらに好ましくは20/80以上、さらに好ましくは25/75以上、さらに好ましくは30/70以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは95/5以下、より好ましくは70/30以下、さらに好ましくは60/40以下、さらに好ましくは50/50以下、さらに好ましくは40/60以下である。

【0051】

本発明において、複合樹脂は、第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分とPETを重縮合して、ポリエステル系樹脂を得る工程(A)、及びスチレン化合物を含有するスチレン系樹脂の原料モノマーを、付加重合して、スチレン系樹脂を得る工程(B)

を含む方法により、得ることが好ましい。ポリエステル系樹脂のアルコール成分とカルボン酸成分とPETの重縮合反応とスチレン系樹脂の原料モノマーの付加重合反応は、それぞれ順次行っても、同時に進行させてもよいが、本発明では、低温定着性の観点から、工

10

20

30

40

50

程(A)の後、工程(B)を行う方法よりも、工程(B)の後、工程(A)を行うことが好ましい。

【0052】

即ち、本発明の樹脂組成物は、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから選ばれた1種又は2種以上の両反応性モノマーの存在下でスチレン化合物を含有する原料モノマーを付加重合する工程の後に、第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールを含有するアルコール成分とカルボン酸成分とPETを重縮合する工程を含む方法により得ることが好ましく、スチレン化合物を含有する原料モノマーを付加重合する工程を、第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールを含有するアルコール成分、カルボン酸成分、PET、及びアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから選

10

【0053】

なお、工程(A)の後、工程(B)を行う際、ポリエステル系樹脂の原料モノマーとして不飽和アルコールや不飽和カルボン酸系化合物を用いる場合、付加重合反応物に、不飽和アルコールや不飽和カルボン酸系化合物を添加して、さらに重縮合反応させることが、低温定着性の観点から好ましい。

20

【0054】

また、複合樹脂の製造において、両反応性モノマーは、スチレン系樹脂の原料モノマーとともに使用することが好ましい。

【0055】

なお、重縮合反応と付加重合反応は、同一反応容器中で行うことが好ましく、重縮合反応は、付加重合系樹脂の原料モノマーの存在下で、付加重合反応は、重縮合系樹脂の原料モノマーの存在下で、行ってもよい。

【0056】

複合樹脂におけるポリエステル系樹脂とスチレン系樹脂の質量比(ポリエステル系樹脂/スチレン系樹脂)は、高温高湿下での帯電安定性の観点から、好ましくは95/5以下、より好ましくは90/10以下、さらに好ましくは85/15以下であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは50/50以上、より好ましくは55/45以上、さらに好ましくは60/40以上、さらに好ましくは65/35以上、さらに好ましくは70/30以上である。なお、上記の計算において、ポリエステル系樹脂の質量は、用いられるポリエステル系樹脂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(計算値)を除いた量である。また、スチレン系樹脂の量は、スチレン系樹脂の原料モノマー量であり、重合開始剤の量は含めない。両反応性モノマーの量は、スチレン系樹脂の原料モノマー量に含める。

30

【0057】

複合樹脂の軟化点は、耐久性の観点から、好ましくは100 以上、より好ましくは105 以上、さらに好ましくは110 以上、さらに好ましくは115 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは150 以下、より好ましくは145 以下、さらに好ましくは140 以下、さらに好ましくは135 以下である。

40

【0058】

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

50

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。

【0059】

複合樹脂のガラス転移温度は、トナーの耐久性を向上させる観点から、好ましくは50以上であり、そして、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは80以下、より好ましくは75以下、さらに好ましくは70以下である。なお、ガラス転移温度は非晶質相に特有の物性である。

【0060】

複合樹脂の酸価は、高温高湿下での帯電安定性の観点から、好ましくは40mgKOH/g以下、より好ましくは30mgKOH/g以下、さらに好ましくは25mgKOH/g以下、さらに好ましくは20mgKOH/g以下であり、そして、好ましくは1mgKOH/g以上、より好ましくは2mgKOH/g以上、さらに好ましくは5mgKOH/g以上である。 10

【0061】

複合樹脂の水酸基価は、高温高湿下で帯電安定性の観点から、好ましくは80mgKOH/g以下、より好ましくは70mgKOH/g以下、さらに好ましくは60mgKOH/g以下、さらに好ましくは50mgKOH/g以下、さらに好ましくは40mgKOH/g以下であり、そして、好ましくは5mgKOH/g以上、より好ましくは10mgKOH/g以上、さらに好ましくは15mgKOH/g以上である。

【0062】

前記PETを用いた複合樹脂の含有量は、結着樹脂組成物中、好ましくは40質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは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。 20

【0063】

本発明の樹脂組成物には、前記PETを用いた複合樹脂以外の樹脂が含有されていてもよい。

【0064】

前記PETを用いたポリエステル樹脂以外の結着樹脂としては、結晶性ポリエステル樹脂等が挙げられる。結晶性ポリエステル樹脂としては、例えば、炭素数2以上16以下の脂肪族ジオールを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含有するカルボン酸成分との重縮合物が好ましい。 30

【0065】

アルコール成分に含まれる炭素数2以上16以下の脂肪族ジオールとしては、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-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、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-ドデカンジオール等が挙げられ、1種であっても、2種以上が併用されていてもよい。

【0066】

炭素数2以上16以下の脂肪族ジオールは、低温定着性の観点から、水酸基を炭素鎖の末端に有している、 ω -脂肪族ジオールであることが好ましく、 ω -直鎖アルカンジオールであることがより好ましい。 40

【0067】

脂肪族ジオールの炭素数は、低温定着性の観点から、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、耐久性の観点から、16以下、好ましくは14以下、より好ましくは12以下、さらに好ましくは8以下である。

【0068】

炭素数2以上16以下の脂肪族ジオールの含有量は、低温定着性の観点から、結晶性ポリエステル樹脂のアルコール成分中、95モル%以上、好ましくは98モル%以上、より好ましくは100モル%である。

【0069】

他のアルコール成分としては、炭素数17以上の脂肪族ジオール、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、ソルビトール、ペンタエリスリトール、グリセリン、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。

【0070】

カルボン酸成分に含まれる炭素数4以上14以下の脂肪族ジカルボン酸系化合物としては、コハク酸（炭素数：4）、フマル酸（炭素数：4）、アジピン酸（炭素数：6）、スベリン酸（炭素数：8）、アゼライン酸（炭素数：9）、セバシン酸（炭素数：10）、ドデカン二酸（炭素数：12）、テトラデカン二酸（炭素数：14）、側鎖にアルキル基又はアルケニル基を有するコハク酸、これらの酸の無水物、これらの酸の炭素数1以上3以下のアルキルエステル等が挙げられる。

10

【0071】

脂肪族ジカルボン酸系化合物の炭素数は、低温定着性の観点から、4以上、好ましくは6以上、より好ましくは8以上であり、そして、耐久性の観点から、14以下、好ましくは12以下である。

【0072】

炭素数4以上14以下の脂肪族ジカルボン酸系化合物の含有量は、低温定着性の観点から、結晶性ポリエステル樹脂のカルボン酸成分中、95モル%以上、好ましくは98モル%以上、さらに好ましくは100モル%である。

【0073】

他のカルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸系化合物、炭素数15以上の脂肪族ジカルボン酸系化合物、トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上のカルボン酸系化合物、これらの酸の無水物、それらの炭素数が1以上3以下のアルキルエステル等が挙げられる。

20

【0074】

結晶性ポリエステル樹脂のカルボン酸成分とアルコール成分の当量モル比（COOH基/OH基）は、耐久性の観点から、好ましくは0.8以上、より好ましくは0.9以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.1以下である。

【0075】

アルコール成分とカルボン酸成分とPETの重縮合反応条件は、140 以上250 以下程度の温度で行うこと以外は、上述のポリエステル樹脂の反応条件と同様である。

30

【0076】

結晶性ポリエステル樹脂の軟化点は、耐久性の観点から、好ましくは50 以上、より好ましくは65 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは120 以下、より好ましくは110 以下、さらに好ましくは100 以下、さらに好ましくは85 以下である。

【0077】

結晶性ポリエステル樹脂の融点は、耐久性の観点から、好ましくは40 以上、より好ましくは60 以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは110 以下、より好ましくは100 以下、さらに好ましくは80 以下である。

【0078】

結晶性ポリエステル樹脂の酸価は、低温定着性の観点から、好ましくは5mgKOH/g以上、より好ましくは8mgKOH/g以上であり、そして、高温高湿下での帯電安定性の観点から、好ましくは30mgKOH/g以下、より好ましくは20mgKOH/g以下である。

40

【0079】

結晶性ポリエステル樹脂の水酸基価は、低温定着性の観点から、好ましくは5mgKOH/g以上、より好ましくは10mgKOH/g以上であり、そして、高温高湿下での帯電安定性の観点から、好ましくは40mgKOH/g以下、より好ましくは30mgKOH/g以下である。

【0080】

前記PETを用いた複合樹脂と結晶性ポリエステル樹脂の質量比（PETを用いたポリエステル樹脂/結晶性ポリエステル樹脂）は、耐久性の観点から、好ましくは75/25以上、より好ましくは80/20以上、さらに好ましくは85/15以上であり、そして、低温定着性の

50

観点から、好ましくは99/1以下、より好ましくは95/5以下である。

【0081】

なお、本発明の結着樹脂組成物が2種以上の樹脂を含有する場合、それらの樹脂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、それらの樹脂を直接原料の混合に供してもよい。

【0082】

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。

【0083】

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、黒用トナー、カラー用トナーのいずれであってもよい。

【0084】

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。

【0085】

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。

【0086】

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140 以下、さらに好ましくは120 以下、さらに好ましくは110 以下である。

【0087】

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。

【0088】

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。

【0089】

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」、「ポントロンN-01」、「ポントロンN-04」、「ポントロンN-07」、「ポントロンN-09」、「ポントロンN-11」（以上、オリエント化学工業（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「ポントロンP-51」（オリエント化学工業（株）製）、セチルトリメチルアンモニウムプロミド、「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。

【0090】

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

【0091】

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。

【0092】

本発明のトナーは、熔融混練法、乳化転相法、重合法等の従来より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碎トナーが好ましい。熔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熔融混練し、冷却、粉碎、分級して製造することができる。

20

【0093】

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。

【0094】

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。

30

【0095】

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。

【0096】

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。

40

【0097】

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、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。

【0098】

50

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】

【0099】

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。

【0100】

〔PETのIV値〕

フェノール/テトラクロロエタン（質量比）が60/40の混合溶媒に、4g/Lの濃度にて試料を溶解し、ウペローデ型粘度計にて測定を行い、下記式に従って算出することで求めることができる。

$$IV = (-1 + (1 + 4k)) / (2kC)$$

〔式中、 $k=0.33$ 、 $C=0.004\text{g/mL}$ であり、 $\ln(t_1/t_0) = (t_1/t_0) - 1$ （ t_0 ：溶媒のみの落下秒数、 t_1 ：試料溶液の落下秒数）である。〕

【0101】

〔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。

【0102】

〔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、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。

【0103】

〔樹脂のガラス転移温度〕

示差走査熱量計「DSC Q20」（ティー・エイ・インスツルメント・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。

【0104】

〔樹脂の酸価及び水酸基価〕

JIS K0070の方法に基づき測定する。ただし、測定溶媒のみJIS K0070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。

【0105】

〔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。

【0106】

〔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。

10

20

30

40

50

【0107】

〔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）

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 バージョン 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（ D_{50} ）を求める。

【0108】

樹脂製造例1〔樹脂1～17〕

表1～3に示す無水トリメリット酸以外のポリエステル系樹脂の原料モノマーを、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した5リットル容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、160℃まで昇温した。そこに、表1～3に示すスチレン系樹脂の原料モノマー、両反応性モノマー、及び重合開始剤を混合したものを滴下し、重合を行った。その後、エステル化触媒を添加し、210℃まで5時間かけて昇温を行った。その後、無水トリメリット酸を投入し、220℃まで昇温し、8.0kPaにて表1～3に示す軟化点に達するまで反応を行い、非晶質複合樹脂を得た。

【0109】

樹脂製造例2〔樹脂18〕

表3に示す無水トリメリット酸以外のポリエステル系樹脂の原料モノマー及び両反応性モノマーを、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した5リットル容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、160℃まで昇温した。そこに、スチレン系樹脂の原料モノマー及び重合開始剤の混合物を滴下し、重合を行った。その後、エステル化触媒を添加し、210℃まで5時間かけて昇温を行った。その後、無水トリメリット酸を投入し、220℃まで昇温し、8.0kPaにて表3に示す軟化点に達するまで反応を行い、非晶質複合樹脂を得た。

【0110】

樹脂製造例3〔樹脂19〕

表3に示す無水トリメリット酸以外のポリエステル系樹脂の原料モノマーとエステル化触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した5リットル容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℃まで5時間かけて昇温を行った。その後、無水トリメリット酸を投入し、220℃まで昇温し、8.0kPaにて表3に示す軟化点に達するまで反応を行い、非晶質複合樹脂を得た。

【0111】

樹脂製造例4〔樹脂C1、C2〕

表4に示すアルコール成分とカルボン酸成分を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した5リットル容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、200℃まで8時間かけて昇温を行った。その後、エステル化触媒を添加し、8.0kPaにて表4に示す軟化点に達するまで反応を行い、結晶性ポリエステル樹脂を得た。

【0112】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

	樹脂1		樹脂2		樹脂3		樹脂4		樹脂5		樹脂6		樹脂7	
	モル比	g												
ポリエステル系樹脂の原料モノマー														
アルコール成分	20	280	10	139	--	--	40	536	22	333	20	280	20	280
	--	--	10	166	20	328	--	--	--	--	--	--	--	--
	40	768	40	763	40	758	40	734	18	373	40	768	40	768
	35	1072	35	1065	35	1058	55	1610	15	496	35	1072	35	1072
カルボン酸成分	5	109	5	108	5	108	5	104	5	118	5	109	5	109
	10	354	10	352	10	350	10	339	10	383	10	354	10	354
PET	40	1417	40	1408	40	1399	20	677	60	2297	40	1417	40	1417
両反応性モノマー	質量比	g												
アクリル酸ブチル	30	260	30	261	30	261	30	253	30	269	--	--	--	--
メタクリル酸ブチル	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	30	260	--	--
アクリル酸エチル	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	30	260
スチレン系樹脂の原料モノマー	質量比	g												
スチレン	70	607	70	609	70	610	70	590	70	628	70	607	70	607
重合開始剤	質量比	g												
ジ-tert-ブチルパーオキサイド	6	52	6	52	6	52	6	51	6	54	6	52	6	52
エステル化触媒	質量比	g												
2-エチルヘキサン酸錫(II)	0.5	20	0.5	20	0.5	20	0.5	20	0.5	20	0.5	20	0.5	20
ポリエステル系樹脂/スチレン系樹脂(質量比)	80/20		80/20		80/20		80/20		80/20		80/20		80/20	
軟化点(°C)	130.2		132.3		134.5		128.7		132.3		131.2		130.5	
吸熱の最高ピーク温度(°C)	57.9		57.3		56.4		59.4		57.1		60.4		60.8	
軟化点/吸熱の最高ピーク温度	2.249		2.309		2.385		2.167		2.317		2.172		2.146	
ガラス転移温度(°C)	55.7		54.6		53.3		56.2		54.2		57.0		57.6	
酸価(mgKOH/g)	18.3		17.5		16.7		18.8		17.9		16.7		17.2	
水酸基価(mgKOH/g)	23.7		22.4		21.9		24.6		23.2		22.4		22.8	

注1) 重合開始剤の質量比はスチレン系樹脂の原料モノマーと両反応性モノマーの総量100質量部に対する質量比

エステル化触媒の質量比はポリエステル系樹脂の原料モノマーの総量100質量部に対する質量比

注2) PET1 : RAMAPET L1 (Indorama Ventures社製)

【表 2】

表 2

	樹脂8		樹脂9		樹脂10		樹脂11		樹脂12		樹脂13		樹脂14	
	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g
ポリエステル系樹脂の原料モノマー														
アルコール	20	280	20	280	20	280	20	210	20	333	20	280	20	280
成分	40	768	40	768	40	768	40	576	40	911	40	768	40	768
カルボン酸	35	1072	35	1072	35	1072	35	804	35	1273	35	1072	35	1072
成分	5	109	5	109	5	109	5	82	5	129	5	109	5	109
	10	354	10	354	10	354	10	266	10	421	10	354	10	354
	40	1417	40	1417	40	1417	40	1063	40	1683	--	--	--	--
PET	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	40	1417	--	--
	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	40	1417
両反応性モノマー	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g
アクリル酸ブチル	--	--	45	391	5	44	30	522	30	65	30	260	30	260
アクリル酸ヘキシル	30	260	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
スチレン系樹脂の原料モノマー	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g
スチレン	70	607	55	478	95	826	70	1218	70	152	70	607	70	607
重合開始剤	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g
ジ-tert-ブチルパーオキサイド	6	52	6	52	6	52	6	104	6	13	6	52	6	52
エステル化触媒	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g
2-エチルヘキサン酸錫(II)	0.5	20	0.5	20	0.5	20	0.5	15	0.5	24	0.5	20	0.5	20
ポリエステル系樹脂/スチレン系樹脂(質量比)	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	60/40	60/40	95/5	95/5	80/20	80/20	80/20	80/20
物性	軟化点(°C)	130.5	134.8	134.8	131.6	131.7	134.3	134.3	131.7	131.7	131.2	130.8	130.8	130.8
	吸熱の最高ピーク温度(°C)	57.2	55.1	55.1	60.1	60.1	57.5	57.5	60.1	60.1	59.3	59.0	59.0	59.0
	軟化点/吸熱の最高ピーク温度	2.281	2.446	2.446	2.190	2.191	2.336	2.336	2.191	2.191	2.212	2.217	2.217	2.217
	ガラス転移温度(°C)	54.5	52.4	52.4	57.5	56.9	54.1	54.1	56.9	56.9	55.9	55.8	55.8	55.8
	酸価(mgKOH/g)	17.7	11.6	11.6	12.0	19.1	15.4	15.4	19.1	19.1	18.1	18.2	18.2	18.2
	水酸基価(mgKOH/g)	23.1	29.6	29.6	29.2	24.2	20.6	20.6	24.2	24.2	23.2	23.4	23.4	23.4

注1) 重合開始剤の質量比はスチレン系樹脂の原料モノマーと両反応性モノマーの総量100質量部に対する質量比

エステル化触媒の質量比はポリエステル系樹脂の原料モノマーの総量100質量部に対する質量比

注2) PET1 : RAMAPET L1(Indorama Ventures社製) PET2 : RAMAPET N2G(Indorama Ventures社製) PET3 : RAMAPET S1(Indorama Ventures社製)

【表 3】

表 3

	樹脂15		樹脂16		樹脂17		樹脂18		樹脂19	
	モル比	g								
ポリエステル系樹脂の原料モノマー										
1,2-プロパンジオール	40	576	20	263	20	280	20	280	20	351
ネオペンチルグリコール	20	394	40	720	40	768	40	768	40	959
エチレングリコール	--	--	40	263	--	--	--	--	--	--
テフタル酸	35	1100	75	2154	35	1072	35	1072	35	1340
コハク酸	5	112	5	102	5	109	5	109	5	136
トリメリット酸	10	364	10	332	10	354	10	354	10	443
PET1 (IV=0.60)	40	1455	--	--	40	1417	40	1417	40	1771
両反応性モノマー	質量比	g								
アクリル酸ブチル	30	260	30	245	--	--	--	--	--	--
アクリル酸	--	--	--	--	7.4	64	--	--	--	--
マレ酸	--	--	--	--	--	--	13	113	--	--
スチレン系樹脂の原料モノマー	質量比	g								
スチレン	70	607	70	571	92.6	805	87	757	--	--
重合開始剤	質量比	g								
ジ-tert-ブチルパーオキサイド	6	52	6	49	6	52	6	52	--	--
エステル化触媒	質量比	g								
2-エチルヘキシル酸錫(II)	0.5	20	0.5	20	0.5	20	0.5	20	0.5	25
ポリエステル系樹脂/スチレン系樹脂(質量比)	80/20		80/20		80/20		80/20		80/20	
物性										
軟化点(°C)	130.5		131.1		132.1		131.4		129.7	
吸熱の最高ピーク温度(°C)	59.6		59.2		59.5		60.1		61.1	
軟化点/吸熱の最高ピーク温度	2.190		2.215		2.220		2.186		2.123	
ガラス転移温度(°C)	56.8		55.9		56.1		56.7		57.7	
酸価(mgKOH/g)	19.1		18.1		16.1		15.4		15.5	
水酸基価(mgKOH/g)	24.4		22.8		31.3		26.5		28.8	

注1) 重合開始剤の質量比はスチレン系樹脂の原料モノマーと両反応性モノマーの総量100質量部に対する質量比

エステル化触媒の質量比はポリエステル系樹脂の原料モノマーの総量100質量部に対する質量比

注2) PET1: RAMAPET L1 (Indorama Ventures社製)

【表 4】

表 4

		樹脂C1		樹脂C2	
アルコール成分		モル比	g	モル比	g
1,6-ヘキサジオール		100	2360	---	---
1,10-デカンジオール		---	---	100	3480
カルボン酸成分		モル比	g	モル比	g
セバシン酸		100	4040	---	---
ドデカン2酸		---	---	100	4600
エステル化触媒		質量比	g	質量比	g
2-エチルヘキサン酸錫(II)		0.2	13	0.2	16
物性	軟化点(°C)	69.6		86.5	
	吸熱の最高ピーク温度[融点](°C)	67.4		82.0	
	軟化点/吸熱の最高ピーク温度	1.033		1.055	
	酸価(mgKOH/g)	12.1		8.0	
	水酸基価(mgKOH/g)	25.3		12.5	

注) エステル化触媒の質量比はポリエステル系樹脂の原料モノマーの総量100質量部に対する質量比

10

20

【0116】

実施例 1 ~ 16 及び比較例 1 ~ 5

表 5 に示す結着樹脂100質量部、着色剤「ECB-301」（大日精化工業（株）製）5質量部、荷電制御剤「LR-147」（日本カーリット（株）製）1質量部、及び離型剤「カルナウバワックス C1」（（株）加藤洋行製、融点：80℃）2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溶融混練した。ロールの回転速度は200r/min、ロール内の加熱設定温度は90℃であり、混練物の温度は140℃、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。得られた混練物を140℃から50℃まで1.5時間で冷却し、50℃で、冷却ローラーで圧延冷却した後、45℃で4時間静置後、ジェットミルで粉碎、分級し、体積中位粒径（ D_{50} ）5.5μmのトナー粒子を得た。

30

【0117】

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（株）製、疎水化処理剤：DMS、平均粒子径：16nm）1.5質量部、及び「RY-50」（疎水性シリカ、日本アエロジル（株）製、疎水化処理剤：シリコーンオイル、平均粒子径：40nm）1.0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、外添処理を行い、トナーを得た。

40

【0118】

試験例 1〔低温定着性〕

複写機「AR-505」（シャープ（株）製）の定着機を装置外での定着が可能ないように改良した装置にトナーを実装し、未定着画像を得た。

その後、総定着圧が40kgfになるように調整した定着機（定着速度480mm/sec）で、100℃から240℃へと5℃ずつ順次上昇させながら、各温度で未定着画像の定着試験を行った。定着画像に「ユニセフゼロハン」（三菱鉛筆社、幅：18mm、JISZ-1522）を貼り付け、30℃に設定した定着ローラーに通過させた後、テープを剥がした。テープを貼る前と剥がした後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、両者の比率（剥離後/貼付前）が最初に90%を超える定着ローラーの温度を最低定着温度とした。結果を表 5 に示す。なお、定着試験に用いた紙は、シャープ（株）製のCopyBond SF-70NA

50

(75g/m²)である。

【0119】

試験例2〔耐久性〕

印刷機「ページプレスト N-4」(カシオ計算機(株)製、定着：接触定着方式、現像：非磁性一成分現像方式、現像ロール径：2.3cm)にトナーを実装し、温度32℃、相対湿度85%の環境下にて黒化率5.5%の斜めストライプのパターンを連続して印刷した。途中、50枚ごとに黒ベタ画像を印字し、画像上のスジの有無を確認した。印刷は、画像上にスジが発生した時点で中止し、最高9000枚まで行った。画像上にスジが目視にて観察された時点までの印字枚数を、現像ロールにトナーが融着・固着したことによりスジが発生した枚数とし、耐久性を評価した。即ち、スジの発生しない枚数が多いほど、トナーの耐久性が高いものと判断できる。結果を表5に示す。

10

【0120】

試験例3〔高温高湿下での帯電安定性〕

温度32℃、相対湿度85%の高温高湿条件下にて、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)製、平均粒子径90μm)19.4gとを50mL容のポリビンに入れ、ボールミルを用いて250r/minで混合し、以下の方法により、トナーの帯電量をQ/Mメーター(EPPING社製)を用いて測定した。

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32μm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秒後における帯電量と混合時間600秒後における帯電量の比率(混合時間60秒後における帯電量/混合時間600秒後の帯電量)を計算し、帯電安定性を評価した。数値が大きいほど、高温高湿下での帯電安定性に優れる。結果を表5に示す。

20

【0121】

【表 5】

表 5	結着樹脂				低温定着性 (°C)	耐久性 (枚)	帯電 安定性
	非晶質 樹脂[A]	結晶性 樹脂[C]	A/C (質量比)	非晶質樹脂[A]のアルコール成分中の 一級ジオール*の含有量(%)			
実施例1	樹脂1	--	--	67	140	9000	0.89
実施例2	樹脂2	--	--	83	140	9000	0.86
実施例3	樹脂3	--	--	100	140	9000	0.84
実施例4	樹脂4	--	--	50	145	8000	0.83
実施例5	樹脂5	--	--	45	145	7500	0.81
実施例6	樹脂6	--	--	67	140	8500	0.87
実施例7	樹脂7	--	--	67	145	7500	0.86
実施例8	樹脂8	--	--	67	150	7000	0.81
実施例9	樹脂9	--	--	67	150	8000	0.86
実施例10	樹脂10	--	--	67	145	7500	0.74
実施例11	樹脂11	--	--	67	150	8500	0.91
実施例12	樹脂12	--	--	67	140	8500	0.72
実施例13	樹脂13	--	--	67	145	8000	0.86
実施例14	樹脂14	--	--	67	150	7500	0.82
実施例15	樹脂1	樹脂C1	90/10	67	130	8500	0.79
実施例16	樹脂1	樹脂C2	90/10	67	135	8500	0.81
比較例1	樹脂15	--	--	33	150	6000	0.70
比較例2	樹脂16	--	--	80	150	4500	0.72
比較例3	樹脂17	--	--	67	155	6000	0.62
比較例4	樹脂18	--	--	67	160	5000	0.61
比較例5	樹脂19	--	--	67	150	5000	0.51

* 一級ジオール：第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオール

10

20

30

40

【0122】

以上の結果から、実施例1～16のトナーは、低温定着性、耐久性、及び高温高湿下での帯電安定性のいずれもが良好であることが分かる。

これに対し、第一級炭素原子に結合した水酸基を2つ有する脂肪族ジオールの使用量が少なすぎる比較例1及びPETを使用せず、エチレングリコールを使用した比較例2は、耐久性及び帯電安定性が不十分であることが分かる。また、両反応性モノマーとしてアクリル酸又はフマル酸を用いた比較例3、4は、低温定着性、耐久性、及び帯電安定性のいずれもが不十分であり、複合樹脂ではなくポリエステル樹脂を含有した比較例5のトナーは、耐久性及び帯電安定性が不十分であることが分かる。

50

【産業上の利用可能性】**【0123】**

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。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H500 AA01 BA22 CA03 CA06 CA27 EA33B EA41B
4J031 AA13 AA49 AB01 AC01 AC03 AD01 AE03 AF28