

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5106195号
(P5106195)

(45) 発行日 平成24年12月26日(2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月12日(2012.10.12)

(51) Int.Cl. F 1
CO8G 63/85 (2006.01) CO8G 63/85
GO3G 9/087 (2006.01) GO3G 9/08 331

請求項の数 3 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2008-71775 (P2008-71775) (22) 出願日 平成20年3月19日 (2008.3.19) (65) 公開番号 特開2009-227726 (P2009-227726A) (43) 公開日 平成21年10月8日 (2009.10.8) 審査請求日 平成22年12月7日 (2010.12.7)</p>	<p>(73) 特許権者 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 〇号 (74) 代理人 100095832 弁理士 細田 芳徳 (72) 発明者 白井 英治 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内 審査官 米村 耕一</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

錫又はチタンが、2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物に結合した化合物からなる、縮重合反应用触媒の存在下、原料モノマーを縮重合させて得られる、縮重合系樹脂組成物を含有してなる電子写真用トナー。

【請求項2】

錫化合物又はチタン化合物と、2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物とを反応させて得られる化合物からなる、縮重合反应用触媒の存在下、原料モノマーを縮重合させて得られる、縮重合系樹脂組成物を含有してなる電子写真用トナー。

【請求項3】

2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物と錫化合物又はチタン化合物との使用量比が、モル比(2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物/錫化合物又はチタン化合物)で、0.1~10である請求項2記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フィルム、シート、繊維、電子写真用トナー材料等の各種用途に用いられる縮重合系樹脂の製造に用いられる縮重合反应用触媒及びその製造方法、該触媒を用いて得

られる縮重合系樹脂、並びに該樹脂を含有した電子写真用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステル、ポリアミド等の縮重合系樹脂は、その化学的、物理的性質を利用して、フィルム、シート、繊維等の各種用途に用いられており、得られる樹脂の用途に応じて、縮重合反応を促進する触媒が各種検討されている。

【0003】

例えば、トナーの結着樹脂に用いられるポリエステルの製造に用いられる触媒としては、触媒活性のみならず、帯電性等のトナー性能に与える影響を考慮して、各種錫化合物やチタン化合物が検討されている（特許文献1、2参照）。また、さらに帯電性の観点から

10

【特許文献1】特開2003-186250号公報

【特許文献2】特開2003-201342号公報

【特許文献3】特開2006-350035号公報

【特許文献4】特開2005-338816号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

20

本発明の課題は、活性が高く、反応時間の短縮化に有効な縮重合反应用触媒及びその製造方法、該触媒を用いて得られる縮重合系樹脂であって、トナー用結着樹脂としても好適に用いられる縮重合系樹脂、並びに該縮重合系樹脂を含有し、良好な流動性を有する電子写真用トナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、

〔1〕 錫又はチタンが、2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物に結合した化合物からなる、縮重合反应用触媒、

〔2〕 錫化合物又はチタン化合物と、2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物とを反応させて得られる化合物からなる、縮重合反应用触媒、

30

〔3〕 錫化合物又はチタン化合物と、2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物とを反応させる工程を含む、縮重合反应用触媒の製造方法、

〔4〕 前記〔1〕又は〔2〕記載の縮重合反应用触媒の存在下、原料モノマーを縮重合させて得られる、縮重合系樹脂、並びに

〔5〕 前記〔4〕記載の縮重合系樹脂を含有してなる電子写真用トナーに関する。

【発明の効果】

40

【0006】

本発明の縮重合反应用触媒は、活性が高く、縮重合系樹脂の製造において、反応時間を短縮することができるという優れた効果を奏するものである。また、本発明の縮重合反应用触媒を用いて得られた本発明の縮重合系樹脂は、トナー用結着樹脂としても好適に用いることができ、本発明の縮重合系樹脂を含有した電子写真用トナーは、流動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最良の形態】

【0007】

本発明の縮重合反应用触媒は、錫又はチタンが、2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物に結合した化合物からなり、触媒活性が

50

極めて高く、縮重合系樹脂の製造において、反応時間の短縮化に極めて有効である。活性の高い本発明の縮重合反応用触媒を用いることにより、反応時間を短縮することができるため、熱履歴の少ない縮重合系樹脂が得られ、トナーの結着樹脂として用いた場合には、トナーの流動性が向上する。触媒の活性が高められる理由の詳細は不明なるも、上記水酸基を2個有する化合物の代わりに、カルボン酸化合物を用いた場合には触媒活性が高まらず、得られる樹脂を含有するトナーの流動性は改善されないことから、錫又はチタンが上記水酸基を2個有する化合物に結合しているために、触媒として安定し、触媒活性が高められるものと推測される。なお、本発明において、錫又はチタンが、2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物に結合した化合物における「結合」には、錫又はチタンが2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物に配位すること、すなわち、錫又はチタンが2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物の2つの水酸基の酸素原子に配位した状態も含まれる。

10

【0008】

本発明の触媒において、錫が、2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物に結合した化合物において、錫は、2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物の水酸基の水素の一部に置換されていることが好ましく、反応活性の観点から、式(I)：



(式中、Xは2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する骨格、pは1~2、好ましくは1である)で表されることが好ましい。

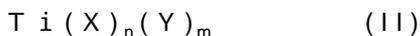
20

【0009】

式(I)において、Xとして、2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する骨格は、前記の如く、2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物の水酸基の水素の一部に錫が置換された構造であることが好ましい。

【0010】

一方、本発明の触媒において、チタンが、2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物に結合した化合物において、チタンは、2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物の水酸基の水素の一部に置換されていることが好ましく、反応活性の観点から、式(II)：



(式中、Xは前記と同じ、Yは炭素数4~8の置換アミノ基、置換基を有していてもよい炭素数2~28のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数2~28のアルケニルオキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数2~28のアシルオキシ基、nは1~4の整数、好ましくは1~2、より好ましくは1、mは0~3の整数、好ましくは0~2、より好ましくは2である)

で表されることが好ましい。

30

【0011】

式(II)において、Xとして、2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する骨格は、前記の如く、2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物の水酸基の水素の一部にチタンが置換された構造であることが好ましい。

40

【0012】

式(II)における、炭素数4~8の置換アミノ基は、後述の式(II-A)のY¹として記載された基と同じである。同様に、置換基を有していてもよい炭素数2~28のアルキルオキシ基及び置換基を有していてもよい炭素数2~28のアルケニルオキシ基は、後述の式(II-A)のY²又は式(II-B)のY³として、置換基を有していてもよい炭素数2~28のアシルオキシ基は、式(II-B)のY³として、それぞれ記載された基と同じである。

50

【0013】

本発明の触媒は、1つの態様として、錫化合物又はチタン化合物と、2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物とを反応させて得られる化合物からなる。

【0014】

錫化合物としては、酸化ジブチル錫等のSn-C結合を有する錫化合物のほか、Sn-C結合を有していない錫(II)化合物等が挙げられる。

【0015】

Sn-C結合を有していない錫(II)化合物としては、Sn-O結合を有する錫(II)化合物、Sn-X(Xはハロゲン原子を示す)結合を有する錫(II)化合物等が好ましく、Sn-O結合を有する錫(II)化合物がより好ましい。

10

【0016】

Sn-O結合を有する錫(II)化合物としては、シュウ酸錫(II)、酢酸錫(II)、オクタン酸錫(II)、2-エチルヘキサン酸錫(II)、ラウリル酸錫(II)、ステアリン酸錫(II)、オレイン酸錫(II)等の炭素数2~28のカルボン酸基を有するカルボン酸錫(II)；オクチロキシ錫(II)、ラウロキシ錫(II)、ステアロキシ錫(II)、オレイロキシ錫(II)等の炭素数2~28のアルコキシ基を有するアルコキシ錫(II)；酸化錫(II)；硫酸錫(II)等が、Sn-X(Xはハロゲン原子を示す)結合を有する錫(II)化合物としては、塩化錫(II)、臭化錫(II)等のハロゲン化錫(II)等が挙げられ、これらの中では、帯電立ち上がり効果及び触媒能の点から、 $(R^1COO)_2Sn$ (ここで R^1 は炭素数5~19のアルキル基又はアルケニル基を示す)で表される脂肪酸錫(II)、 $(R^2O)_2Sn$ (ここで R^2 は炭素数6~20のアルキル基又はアルケニル基を示す)で表されるアルコキシ錫(II)及びSnOで表される酸化錫(II)が好ましく、 $(R^1COO)_2Sn$ で表される脂肪酸錫(II)及び酸化錫(II)がより好ましく、オクタン酸錫(II)、2-エチルヘキサン酸錫(II)、ステアリン酸錫(II)及び酸化錫(II)がさらに好ましく、オクタン酸錫(II)及び2-エチルヘキサン酸錫(II)がさらに好ましい。

20

【0017】

チタン化合物としては、前記式(II)で表される触媒の調製に用いられるものとして、式(II-A)：



(式中、 Y^1 は炭素数4~8の置換アミノ基、 Y^2 は置換基を有していてもよい炭素数2~28のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数2~28のアルケニルオキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数2~28のアシルオキシ基、好ましくはアルキルオキシ基、n及びmは1~3の整数であり、nとmの和は4である)

30

で表されるチタン化合物が、樹脂の反応性及びトナーの流動性の観点から好ましい。

【0018】

式(II-A)において、 Y^1 で表される置換アミノ基の炭素数は、6が好ましい。なお、本発明における置換アミノ基とは、チタン原子と直接結合することのできる窒素原子を有する基であり、水酸基を有していてもよいアルキルアミノ基、アミノ基が4級化された4級カチオン基等が挙げられ、好ましくは4級カチオン基である。かかるアミノ基は、例えばハロゲン化チタンをアミン化合物と反応させることにより生成させることができ、かかるアミン化合物としてはモノアルカノールアミン化合物、ジアルカノールアミン化合物、トリアルカノールアミン化合物等のアルカノールアミン化合物、トリアルキルアミン等のアルキルアミン化合物等が挙げられ、これらの中ではアルカノールアミンが好ましく、トリアルカノールアミンがより好ましい。

40

【0019】

また、 Y^2 で表される基の炭素数は、樹脂の反応性及びトナーの流動性の観点から、2~10が好ましく、2~5がより好ましい。

【0020】

さらに、本発明の効果の観点から、 Y^1 で表される基が Y^2 で表される基よりも炭素数が多いことが好ましく、その炭素数の差は、樹脂の反応性及びトナーの流動性の観点から、

50

好ましくは1~6、より好ましくは2~4である。

【0021】

なお、式(II-A)において、 Y^2 で表される基は、水酸基、ハロゲン等の置換基を有していてもよいが、樹脂の反応性及びトナーの流動性の観点から、無置換又は水酸基を置換基とするものが好ましく、無置換のものがより好ましい。

【0022】

式(II-A)で表されるチタン化合物の具体例としては、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〔 $Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_3H_7O)_2$ 〕、チタンジイソプロピレートビスジエタノールアミネート〔 $Ti(C_4H_{10}O_2N)_2(C_3H_7O)_2$ 〕、チタンジベンチレートビストリエタノールアミネート〔 $Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_5H_{11}O)_2$ 〕、チタンジエチレートビストリエタノールアミネート〔 $Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_2H_5O)_2$ 〕、チタンジヒドロキシオクチレートビストリエタノールアミネート〔 $Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(OHC_8H_{16}O)_2$ 〕、チタンジステアレートビストリエタノールアミネート〔 $Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_{18}H_{37}O)_2$ 〕、チタントリイソプロピレートトリエタノールアミネート〔 $Ti(C_6H_{14}O_3N)(C_3H_7O)_3$ 〕、チタンモノプロピレートトリス(トリエタノールアミネート)〔 $Ti(C_6H_{14}O_3N)_3(C_3H_7O)$ 〕等が挙げられ、これらの中では、樹脂の反応性及びトナーの流動性の観点から、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、チタンジイソプロピレートビスジエタノールアミネート及びチタンジベンチレートビストリエタノールアミネートが好ましく、これらは、例えばマツモト交商(株)の市販品としても入手可能である。

【0023】

また、前記式(II)で表される触媒の調製に用いられる他のチタン化合物として、式(II-B)：



(式中、 Y^3 は置換基を有していてもよい炭素数2~28のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数2~28のアルケニルオキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数2~28のアシルオキシ基である)

で表されるチタン化合物が挙げられ、着色性及びかぶりの観点から、 Y^3 は置換基を有していてもよい炭素数2~28のアルキルオキシ基であることが好ましい。

【0024】

式(II-B)において、 Y^3 で表される基の炭素数は、着色性及びかぶりの観点から、8~22が好ましく、16~20がより好ましい。

【0025】

また、 Y^3 で表される基は、それぞれ同一でも異なってもよいが、反応活性及び耐加水分解性の観点から、4種全て同一の基であるのが好ましい。

【0026】

なお、式(II-B)において、 Y^3 で表される基は、水酸基、ハロゲン等の置換基を有していてもよいが、無置換又は水酸基を置換基とするものが好ましく、無置換のものがより好ましい。

【0027】

式(II-B)で表されるチタン化合物の具体例としては、テトラ-n-ブチルチタネート〔 $Ti(C_4H_9O)_4$ 〕、テトライソブチルチタネート〔 $Ti(C_4H_9O)_4$ 〕、テトラプロピルチタネート〔 $Ti(C_3H_7O)_4$ 〕、テトラステアリルチタネート〔 $Ti(C_{18}H_{37}O)_4$ 〕、テトラミリスチルチタネート〔 $Ti(C_{14}H_{29}O)_4$ 〕、テトラオクチルチタネート〔 $Ti(C_8H_{17}O)_4$ 〕、ジオクチルジヒドロキシオクチルチタネート〔 $Ti(C_8H_{17}O)_2(OHC_8H_{16}O)_2$ 〕、ジミリスチルジオクチルチタネート〔 $Ti(C_{14}H_{29}O)_2(C_8H_{17}O)_2$ 〕等で挙げられ、これらの中ではテトラステアリルチタネート、テトラミリスチルチタネート、テトラオクチルチタネート及びジオクチルジヒドロキシオクチルチタネートが好ましく、これらは、例えばハロゲン化チタンを対応するアルコールと反応させることにより得ることもできるが、ニッソー社等の市販品としても入手可能である。

【0028】

10

20

30

40

50

2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物としては、ハイドロキノン等の2価のフェノール、水酸基に対して少なくともオルト位に置換基を有するフェノール性化合物(以下、ヒンダードフェノールをいう)、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール等が挙げられるが、これらの中では、触媒活性の観点から、2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環を有する化合物が好ましい。また、同様の観点から、2個の水酸基が互いに隣接したベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物が好ましく、従って、2個の水酸基が互いに隣接したベンゼン環を有する化合物がより好ましい。

【0029】

2価のフェノールとは、ベンゼン環に、OH基が2個結合したものであり、他の置換基が

10

【0030】

ヒンダードフェノールとしては、t-ブチルカテコール、2,5-ジ-t-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-t-アミルハイドロキノン等が挙げられ、これらの中では、t-ブチルカテコールが好ましい。

【0031】

反応に供する2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物と錫化合物又はチタン化合物との使用量比は、モル比(2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物/錫化合物又はチタン化合物)で、触媒活性の観点から、0.1~10が好ましく、0.5~5がより好ましく、1.0~3がさ

20

【0032】

錫化合物又はチタン化合物と2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物との反応は、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物(平均付加モル数2.0~4.0)等のアルコール系溶媒中、好ましくは100~250、より好ましくは150~250で、さらに好ましくは200~250で、行うことが好ましい。

【0033】

また、本発明の触媒は、ハロゲン化錫又はハロゲン化チタンを2個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環又はシクロヘキサン環を有する化合物と反応させる方法、既存の

30

【0034】

本発明の触媒を用いることができる縮重合反応として、カルボキシル基と水酸基の脱水縮合によりエステル結合(-COO-)を有するポリエステルユニット、カルボキシル基とアミノ基の脱水縮合によりアミド結合(-CONH-)を有するポリアミドユニット、エステル結合とアミド結合の両方を有するポリエステルポリアミドユニット等の縮重合系樹脂ユニットを形成する反応等が挙げられ、エステル結合を有する縮重合系樹脂ユニットの形成において、本発明の触媒の効果がより顕著に発揮される。なお、本発明においては、異なる原料モノ

40

【0035】

ポリエステルユニットの原料モノマーとしては、通常、アルコール成分とカルボン酸成分とが用いられる。

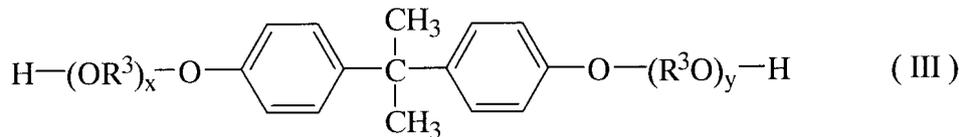
【0036】

アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン-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-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の、式(III)：

【0037】

50

【化1】



【0038】

(式中、 R^3O 及び OR^3 はオキシアルキレン基であり、 R^3 はエチレン及びノ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付加モル数を示し、それぞれ正の数であり、 x と y の和の平均値は1~16が好ましく、1~8がより好ましく、1.5~4がさらに好ましい)

10

で表されるビスフェノールのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族ジオール、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、1,4-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価以上の多価アルコール等が挙げられる。

【0039】

カルボン酸成分としては、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、アゼライン酸、*n*-ドデシルコハク酸、*n*-ドデセニルコハク酸等の脂肪族ジカルボン酸；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；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸；及びこれらの酸の無水物、アルキル(炭素数1~3)エステル；ロジン；フマル酸、マレイン酸、アクリル酸等で変性されたロジン等が挙げられる。上記のような酸、これらの酸の無水物、及び酸のアルキルエステルを、本明細書では総称してカルボン酸化合物と呼ぶ。

20

【0040】

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価のカルボン酸化合物が、縮重合反応で得られる樹脂の分子量調整や、該樹脂を含有する電子写真用トナーの耐オフセット性向上の観点から、適宜含有されていてもよい。

【0041】

30

さらに、ポリエステルポリアミドユニットやポリアミドユニットにおけるアミド結合を形成するための原料モノマーとしては、公知の各種ポリアミン、アミノカルボン酸類、アミノアルコール等が挙げられ、好ましくはヘキサメチレンジアミン及び ϵ -カプロラクタムである。

【0042】

なお、以上の原料モノマーには、通常開環重合モノマーに分類されるものも含まれているが、これらは、他のモノマーの縮重合反応で生成する水等の存在により加水分解して縮重合に供されるため、広義には縮重合系樹脂の原料モノマーに含まれると考えられる。

【0043】

縮重合反応における本発明の触媒の使用量は、触媒活性の観点から、縮重合反応に供される原料モノマー100重量部に対して、0.05~3重量部が好ましく、0.1~2重量部がより好ましく、0.3~1.5重量部がさらに好ましく、0.3~1重量部がさらに好ましい。ここで、触媒の使用量とは、縮重合反応に供した触媒の全使用量を意味する。

40

【0044】

縮重合反応は、本発明の触媒の存在下、不活性ガス雰囲気中にて、180~250の温度で行うことが好ましい。触媒は、カルボン酸成分やアルコール成分と混合して添加してもよい。触媒を反応系に添加する時期は、反応開始前及び反応途中のいずれであってもよく、2段反応等においては、1段目、2段目等での添加も可能であり、また、常圧反応、真空反応による2段以上の反応において真空反応前に添加してもよい。本発明では、縮重合反応の促進に対してより高い効果が得られる観点から、反応温度に達するより前の時点である

50

ことが好ましく、反応開始前であることがより好ましい。なお、本発明において、反応開始前とは、縮重合反応に伴う水又は溶液が生成されていない状態を意味する。

【0045】

本発明の縮重合系樹脂は、前記縮重合反应用触媒を含むものであり、本発明の縮重合反应用触媒の存在下、原料モノマーを縮重合させることにより、本発明の縮重合系樹脂が得られる。活性の高い本発明の縮重合反应用触媒を用いることにより、反応時間を短縮することができるため、熱履歴の少ない縮重合系樹脂が得られ、低分子量成分や揮発性有機成分の増大を防止することができる。

【0046】

本発明において、縮重合系樹脂とは、縮重合系樹脂ユニットを含む樹脂をいい、前記縮重合反応により得られるポリエステル、ポリエステルポリアミド、ポリアミド等の縮重合系樹脂ユニットからなる樹脂だけでなく、前記縮重合系樹脂ユニットを含む、2種以上の樹脂成分を有するハイブリッド樹脂、例えば、縮重合系樹脂ユニットと付加重合系樹脂ユニットとが部分的に化学結合したハイブリッド樹脂も含まれる。

【0047】

また、縮重合系樹脂は、実質的にその特性を損なわない程度に変性されていてもよい。例えば、変性されたポリエステルとしては、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をいう。

【0048】

活性の高い本発明の縮重合反应用触媒を用いることにより、反応時間を短縮ことができ、熱履歴が少ない縮重合系樹脂が得られる。従って、本発明の縮重合系樹脂を、電子写真用トナーの結着樹脂として含有するトナーは良好な帯電性を発揮する。

【0049】

結着樹脂の軟化点としては、トナーの定着性、保存性及び耐久性の観点から、90~160が好ましく、95~155がより好ましく、98~150がさらに好ましい。ガラス転移点は、同様の観点から、45~85が好ましく、50~80がより好ましい。帯電性と環境安定性の観点から、酸価は、1~90mgKOH/gが好ましく、5~90mgKOH/gがより好ましく、5~88mgKOH/gがさらに好ましい。

【0050】

本発明においては、さらに本発明の縮重合系樹脂を含有した電子写真用トナーを提供する。トナーには、本発明の効果を損なわない範囲で、公知の結着樹脂、例えば、スチレン-アクリル樹脂等のビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等の他の樹脂が併用されていてもよいが、本発明の縮重合系樹脂の含有量は、結着樹脂中、70重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましく、90重量%以上がさらに好ましく、実質的に100重量%であることがさらに好ましい。

【0051】

トナーには、さらに、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、体質顔料、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が適宜含有されていてもよい。

【0052】

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、顔料等のすべてを使用することができ、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマントブラウン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用いることができ、本発明のトナーは、黒トナー、カラートナーのいずれであってもよい。着色剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、1~40重量部が好ましく、2~10重量部がより好ましい。

【0053】

電子写真用トナーは、溶融混練法、乳化転相法、重合法等の従来より公知のいずれの方

10

20

30

40

50

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、溶融混練法による粉砕トナーが好ましい。溶融混練法による粉砕トナーの場合、例えば、結着樹脂、着色剤、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、粉砕、分級して製造することができる。一方、トナーの小粒径化の観点からは、重合法によるトナーが好ましい。トナーの表面には、疎水性シリカ等の外添剤が添加されていてもよい。

【0054】

トナーの体積中位粒径(D_{50})は、3~15 μm が好ましく、3~10 μm がより好ましい。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。

10

【0055】

得られたトナーは、一成分現像用トナーとして、又はキャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。

【実施例】

【0056】

〔樹脂の軟化点〕

フローテスター(島津製作所、CFT-500D)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のノズルから押出する。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。

20

【0057】

〔樹脂の酸価〕

JIS K0070の方法に基づき測定する。但し、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))に変更した。

【0058】

〔トナーの体積中位粒径(D_{50})〕

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

30

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(花王社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、HLB: 13.6) 5% 電解液

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、さらに、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。

40

【0059】

〔触媒の調製〕

実施例 A - 1

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した2リットル容の四つ口フラスコ中、窒素雰囲気下、ポリプロピレングリコール(分子量700、ジオール型、試薬、和光純薬社製)1000gに、2-エチルヘキサン酸錫(II)202g(0.5モル)及びtert-ブチルカテコール(TBC)83g(0.5モル)を添加し、200 にて4時間攪拌後、濾過、洗浄して、触媒S1を得た。

【0060】

実施例 A - 2

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した2リットル容の四つ口フラスコ中、窒素雰囲気下、ポリプロピレングリコール(分子量700、ジオール型、試薬、和光純薬社製

50

)1000gに、2-エチルヘキサン酸錫(II)202g(0.5モル)及びハイドロキノン(HQ)110g(1モル)を添加し、200にて4時間攪拌後、濾過、洗浄して、触媒S2を得た。

【0061】

実施例A-3

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した2リットル容の四つ口フラスコ中、窒素雰囲気下、ポリプロピレングリコール(分子量700、ジオール型、試薬、和光純薬社製)1000gに、2-エチルヘキサン酸錫(II)202g(0.5モル)及びハイドロキノン(HQ)55g(0.5モル)を添加し、200にて、4時間攪拌、濾過・洗浄して、触媒S3を得た。

【0062】

実施例A-4

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した2リットル容の四つ口フラスコ中、窒素雰囲気下、ポリプロピレングリコール(分子量700、ジオール型、試薬、和光純薬社製)1000gに、テトライソブチルチタネート170g(0.5モル)及びtert-ブチルカテコール(TBC)83g(0.5モル)を添加し、200にて、4時間攪拌、濾過・洗浄して、触媒T1を得た。

【0063】

実施例A-5

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した2リットル容の四つ口フラスコ中、窒素雰囲気下、ポリプロピレングリコール(分子量700、ジオール型、試薬、和光純薬社製)1000gに、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290g(0.5モル(0.5モル(290×純度80%/分子量462.5))、及びtert-ブチルカテコール(TBC)83g(0.5モル)を添加し、200にて、4時間攪拌、濾過・洗浄して、触媒T2を得た。

【0064】

【表1】

	錫化合物又は チタン化合物	使用量A (モル)	TBC 又はHQ	使用量B (モル)	使用量の 比(B/A)	式(I) ¹⁾ 式(II) ¹⁾		
						p	n	m
触媒S1	2-エチルヘキサン酸錫(II)	0.5	TBC	0.5	1	1	--	--
触媒S2	2-エチルヘキサン酸錫(II)	0.5	HQ	1	2	2	--	--
触媒S3	2-エチルヘキサン酸錫(II)	0.5	HQ	0.5	1	1	--	--
触媒T1	テトライソブチルチタネート ²⁾	0.5	TBC	0.5	1	--	1	2
触媒T2	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 ³⁾	0.5	TBC	0.5	1	--	1	2

1) p, n, mはICP、NMRにより確認した。

2) 関東科学(株)製、分子量340.4

3) 松本製薬(株)製、純度80%(溶剤含有品)、分子量462.5

【0065】

触媒の分析に用いたNMR、ICP(高周波誘導プラズマ発光分析)の測定条件を下記に示す。

【0066】

[NMR]

機器: Mercury-400 (VARIAN社製)

観測核: ¹H

観測範囲: 6410.3Hz

データポイント数: 65536

パルス幅: 45° (4.5 μs)

待ち時間: 10s

積算回数: 128回

測定温度: 室温

10

20

30

40

50

測定溶媒：0.1N DCI/D₂O溶液
0.1N NaOD/D₂O溶液

試料濃度：1%

【0067】

[ICP]

(1) 試料溶液の調製

試料0.1gを正確に採取し、濃硫酸と硝酸、過酸化水素を用いて湿式分解して有機物を完全に分解する。この液を純水で一定の容量に希釈して測定溶液とする。

(2) 測定

1000ppm錫又はチタン標準水溶液を純水で希釈して調製した0.1~20ppmの錫又はチタン水溶液を検量線として、下記のICP発光分析装置を用いて錫又はチタン含有量を定量する。

【0068】

ICP発光分析装置：JY238ULTRACE(堀場製作所製)

<測定条件>

プラズマ出力 : 1.0kW
 プラズマガス : 18L/min
 ネブライザーガス流量 : 0.2L/min
 キャリアガス圧 : 1.0bar
 補助ガス : 1.6L/min
 シースガス : 0.1L/min
 測定波長 Sn : 189.989nm
 Ti : 334.941nm

【0069】

[ポリエステル調製の調製]

実施例B-1~B-7及び比較例B-1~B-3

表2に示す原料モノマー組成Aのアルコール成分、カルボン酸成分及び表3に示す触媒を、窒素導入管、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た後、窒素雰囲気下、235℃で酸価が15mgKOH/gに達するまで縮重合反応させた後、さらに8kPaにて所望の軟化点に達するまで反応させて、ポリエステルを得た。かかった反応時間を表3に示す。

【0070】

【表2】

原料モノマー	原料モノマー組成A	原料モノマー組成B
アルコール成分		
BPA-PO ¹⁾	2052g(30)	3500g(50)
BPA-EO ²⁾	4382g(70)	3250g(50)
カルボン酸成分		
テレフタル酸	2822g(85)	---
フマル酸	---	2130g(98)
軟化点(℃)	100	105

注)カッコ内の数値は、アルコール成分の総量を100モルとするときのモル比を示す。

1) ポリオキシプロピレン(2.05)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

2) ポリオキシエチレン(2.05)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

10

20

30

40

50

【 0 0 7 1 】

実施例 B - 8、B - 9 及び比較例 B - 4、B - 5

表 2 に示す原料モノマー組成 B のアルコール成分、カルボン酸成分、表 3 に示す触媒及び t-ブチルカテコール 2g を、窒素導入管、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、窒素雰囲気下、200 で酸価が 20mgKOH/g に達するまで縮重合反応させた後、さらに 8kPa にて所望の軟化点に達するまで反応させて、ポリエステルを得た。かかった反応時間を表 3 に示す。

【 0 0 7 2 】

[トナーの製造]

実施例 C - 1 ~ C - 9 及び比較例 C - 1 ~ C - 5

表 3 に示す結着樹脂 100 重量部、カーボンブラック「MOGUL L」(キャボット社製) 4 重量部、負帯電性荷電制御剤「ボントロン S-34」(オリエント化学工業社製) 1 重量部及びポリエチレンワックス「SP-105」(サゾール社製、融点：105) 2 重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、スクリュー径 42mm、バレル内径 43mm の同方向回転二軸押し出し機を用い、ロール回転速度 200r/min、ロール内の加熱温度 80 で熔融混練した。混合物の供給速度は 20kg/hr、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 7.5 μm の粉体を得た。

【 0 0 7 3 】

得られた粉体 100 重量部に、外添剤として疎水性シリカ「アエロジル R-972」(日本アエロジル(株)製) 0.5 重量部を添加し、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 7 4 】

試験例〔流動性〕

トナー 2g を、30 、圧力 40g/cm² で 24 時間保管した後、トナーの凝集度を、パウダーテスター(ホソカワミクロン社製)を使用した以下の方法により測定し、評価基準に従って流動性を評価した。結果を表 3 に示す。なお、凝集度とは、粉体流動性を表す指標であり、数値が低いほど粉体の流動性が高いことを示すものである。

【 0 0 7 5 】

〔凝集度の測定方法〕

パウダーテスターの振動台に、3種の異なる目開き(250 μm 、149 μm 、74 μm)の篩を、上段 250 μm 、中段 149 μm 、下段 74 μm の順でセットし、上段の篩にトナー 2g を乗せ、1mm の振動幅で 60 秒間振動させて、各篩上に残存したトナーの重量(g)を測定する。

【 0 0 7 6 】

測定したトナー重量を次式に当てはめて計算し、凝集度(重量%)を求める。

凝集度(重量%) = a + b + c

a = (上段に篩に残存したトナーの重量) / 2 × 100

b = (中段に篩に残存したトナーの重量) / 2 × 100 × (3/5)

c = (下段に篩に残存したトナーの重量) / 2 × 100 × (1/5)

【 0 0 7 7 】

〔流動性の評価基準〕

A : 凝集度が 20 重量% 未満

B : 凝集度が 20 重量% 以上、40 重量% 未満

C : 凝集度が 40 重量% 以上

【 0 0 7 8 】

10

20

30

40

【表 3】

	樹脂 (結着樹脂)	触媒		反応時間 (時間)	トナーの 流動性 (重量%)
		種類	使用量 (重量部)		
実施例 C-1	実施例 B-1	触媒 S1	0.5	9.5	A (12)
実施例 C-2	実施例 B-2	触媒 S1	0.2	13.5	B (35)
実施例 C-3	実施例 B-3	触媒 S1	1.5	10.5	A (19)
実施例 C-4	実施例 B-4	触媒 S2	0.5	11.5	B (23)
実施例 C-5	実施例 B-5	触媒 S3	0.5	12.0	B (29)
実施例 C-6	実施例 B-6	触媒 T1	0.5	12.0	B (34)
実施例 C-7	実施例 B-7	触媒 T2	0.5	11.5	B (27)
比較例 C-1	比較例 B-1	触媒 S4	0.5	14.5	C (45)
比較例 C-2	比較例 B-2	触媒 T3	0.5	20.5	C (60)
比較例 C-3	比較例 B-3	触媒 T4	0.5	15.5	C (51)
実施例 C-8	実施例 B-8	触媒 S1	0.5	8.0	A (15)
実施例 C-9	実施例 B-9	触媒 T1	0.5	9.5	B (27)
比較例 C-4	比較例 B-4	触媒 S4	0.5	10.5	C (41)
比較例 C-5	比較例 B-5	触媒 T3	0.5	14.5	C (48)

注1) 触媒の使用量(重量部)は、原料モノマー100重量部に対する量である。

注2) 触媒S4：2-エチルヘキサン酸錫(II)

触媒T3：テトライソブチルチタネート

触媒T4：チタンジイソブチレート・トリイソブチルアミン

【0079】

以上の結果より、実施例の触媒を用いて縮重合系樹脂を製造することにより、反応時間を短縮することができ、得られた樹脂を含有するトナーは、流動性に優れたものであることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0080】

本発明の縮重合反応用触媒は、フィルム、シート、繊維、電子写真用トナー材料等の各種用途に用いられる縮重合系樹脂の製造に好適に用いられる。

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-292803(JP,A)
特開2003-165901(JP,A)
特開2006-350035(JP,A)
特開2009-149699(JP,A)
特開2001-081163(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/00 - 63/91