

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年8月24日(24.08.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/141817 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/087 (2006.01) C08G 63/685 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004770
- (22) 国際出願日: 2017年2月9日(09.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-027238 2016年2月16日(16.02.2016) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 久保 貴史 (KUBO, Takashi); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 伊知地 浩太 (IJICHI, Kota); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

(54) 発明の名称: 電子写真用トナー

(57) Abstract: Provided is a toner for electrophotography and a binder resin that demonstrate superior fog control. A toner for electrophotography and a binder resin, said toner and said binder resin including a resin A that has a polyester part, said polyester part being obtained by condensation polymerizing an alcohol component, a carboxylic acid component, and 0.01mass% to 5.0mass% of a polyhydroxyamine compound expressed in formula (1), said mass percentage being in relation to the total mass of all monomer components of the resin A.

(57) 要約: 優れたカブリ抑制を示す、電子写真用トナー及び結着樹脂を提供する。アルコール成分と、カルボン酸成分と、樹脂Aの全モノマー成分の合計量に対して0.01質量%以上5.0質量%以下の式(1)で表されるポリヒドロキシアミン化合物と、を重縮合させて得られるポリエステル部位を有する樹脂Aを含有する、電子写真用トナー及び結着樹脂。



WO 2017/141817 A1

明 細 書

発明の名称：電子写真用トナー

技術分野

[0001] 本発明は、電子写真用トナー及び結着樹脂に関する。

背景技術

[0002] 近年、プリンターやコピー機の高速度及び省エネルギー化に伴い、これらの要望に応えられるトナーが必要となってきている。

特許文献1では、電子写真用トナーのバインダー成分の製造方法に関して記載されている。当該文献では、より低い温度で定着すること、より高温においてもオフセットしないこと、湿度等の環境条件が大きく変動しても安定した画像を形成できること、帯電の立ち上がりによれること等の要求を満たすことが課題とされている。特許文献1では、ポリエステル樹脂(A)と、カルボジイミド基含有化合物(B)とを反応させることを特徴とするカルボジイミド変性ポリエステルの製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

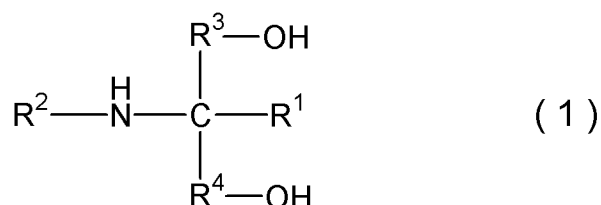
[0003] 特許文献1：特開2000-336163号公報

発明の概要

[0004] 本発明は、下記[1]及び[2]に関する。

[1] アルコール成分と、カルボン酸成分と、樹脂Aの全モノマー成分の合計量に対して0.01質量%以上5.0質量%以下の下記式(1)で表されるポリヒドロキシアミン化合物と、を重縮合させて得られるポリエステル部位を少なくとも有する樹脂Aを含有する電子写真用トナー。

[化1]



〔式中、 R^1 は、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、 R^2 は、水素原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、 R^3 及び R^4 は、炭素数1以上5以下のアルカンジイル基を示す。 R^3 及び R^4 は、同一でも異なってもよい。〕

〔2〕アルコール成分と、カルボン酸成分と、樹脂Aの全モノマー成分の合計量に対して0.01質量%以上5.0質量%以下の式（1）で表されるポリヒドロキシアミン化合物と、を重縮合させて得られるポリエステル部位を有する樹脂Aを含む結着樹脂。

発明を実施するための形態

[0005] 高速印刷を行う際には、感光体ドラム上にトナーが残存し、当該トナーが印刷物に付着して、カブリが発生するという課題が生じやすくなる。特許文献1に記載された電子写真用トナーでは、カブリ抑制性の観点から、さらなる改善が望まれている。

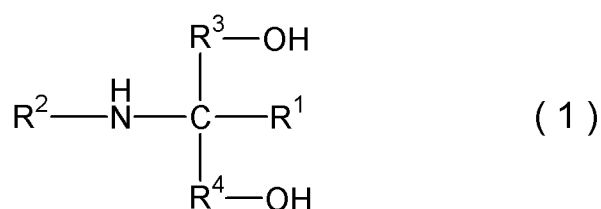
本発明は、優れたカブリ抑制性を示す電子写真用トナー及び結着樹脂に関する。

[0006] 特定のポリヒドロキシアミン化合物をトナーの結着樹脂のモノマー成分と反応させることで、電子写真用トナーのカブリ抑制性が高まることを見出した。

本発明は、下記〔1〕及び〔2〕に関する。

〔1〕アルコール成分と、カルボン酸成分と、樹脂Aの全モノマー成分の合計量に対して0.01質量%以上5.0質量%以下の下記式（1）で表されるポリヒドロキシアミン化合物と、を重縮合させて得られるポリエステル部位を少なくとも有する樹脂Aを含有する電子写真用トナー。

[化2]



〔式中、 R^1 は、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、 R^2 は、水素原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、 R^3 及び R^4 は、炭素数1以上5以下のアルカンジイル基を示す。 R^3 及び R^4 は、同一でも異なってもよい。〕

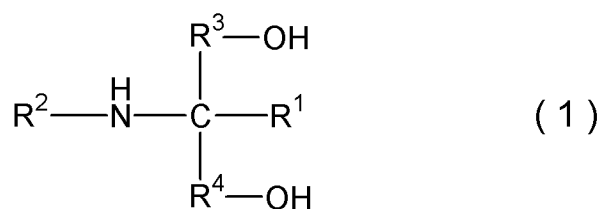
〔2〕アルコール成分と、カルボン酸成分と、樹脂Aの全モノマー成分の合計量に対して0.01質量%以上5.0質量%以下の式（1）で表されるポリヒドロキシアミン化合物と、を重縮合させて得られるポリエステル部位を有する樹脂Aを含む結着樹脂。

[0007] 本発明によれば、優れたカブリ抑制性を示す電子写真用トナー及び結着樹脂を提供することができる。更に、本発明によれば、結着樹脂等に由来する臭気に対して優れた臭気抑制性を有する、電子写真用トナー及び結着樹脂を提供することができる。

[0008] 〔電子写真用トナー〕

本発明の電子写真用トナーは、アルコール成分と、カルボン酸成分と、樹脂Aの全モノマー成分の合計量に対して0.01質量%以上5.0質量%以下の下記式（1）で表されるポリヒドロキシアミン化合物と、を重縮合させて得られるポリエステル部位を少なくとも有する樹脂Aを含有する。

〔化3〕



〔式中、 R^1 は、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、 R^2 は、水素原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、 R^3 及び R^4 は、炭素数1以上5以下のアルカンジイル基を示す。 R^3 及び R^4 は、同一でも異なってもよい。〕

[0009] 本発明によれば、優れたカブリ抑制性を示す電子写真用トナーが得られる。

その理由は定かではないが、ポリヒドロキシアミン化合物中の正の極性を持つアミン基と負の極性の強いポリエステルとの相互作用により、シャープな帯電量の分布が得られ、さらにポリエステルと反応させることで相互作用が強くなり、カブリ抑制性が良好な結果となったものと考えられる。

[0010] [結着樹脂]

<樹脂A>

結着樹脂は、アルコール成分と、カルボン酸成分と、樹脂Aの全モノマー成分の合計量に対して0.01質量%以上5.0質量%以下の下記式(1)で表されるポリヒドロキシアミン化合物と、を重縮合させて得られるポリエステル部位を少なくとも有する樹脂A(以下単に「樹脂A」ともいう)を含有する。

樹脂Aは、ポリエステル、並びに、ポリエステルセグメントを有する複合樹脂を含む。

樹脂Aは、ポリエステル、並びに、ポリエステルセグメント及びスチレン系樹脂セグメントを有する複合樹脂から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

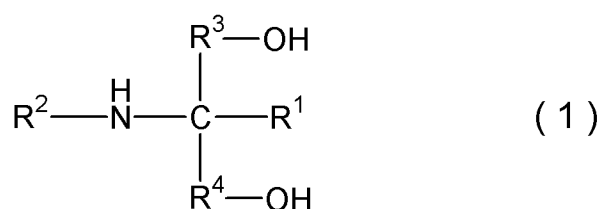
[0011] [ポリエステル]

ポリエステルは、アルコール成分と、カルボン酸成分と、樹脂Aの全モノマー成分の合計量に対して0.01質量%以上5.0質量%以下の下記式(1)で表されるポリヒドロキシアミン化合物とを含む原料モノマーの重縮合により得られるものが好ましい。

[0012] (ポリヒドロキシアミン化合物)

ポリヒドロキシアミン化合物は、優れたカブリ抑制性と臭気抑制性の観点から、下記式(1)で表されるものである。

[化4]



〔式中、 R^1 は、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、 R^2 は、水素原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、 R^3 及び R^4 は、炭素数1以上5以下のアルカンジイル基を示す。 R^3 及び R^4 は、同一でも異なってもよい。〕

[0013] R^1 のアルキル基の炭素数は、優れたカブリ抑制性を得る観点から、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、更に好ましくは2以下、更に好ましくは1である。

R^1 のアルキル基は、直鎖又は分岐鎖のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基が挙げられ、好ましくはメチル基及びエチル基から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはメチル基である。

[0014] R^1 のヒドロキシアルキル基の炭素数は、優れたカブリ抑制性を得る観点から、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、更に好ましくは2以下、更に好ましくは1である。

R^1 のヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等が挙げられ、好ましくはヒドロキシメチル基及び2-ヒドロキシエチル基から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはヒドロキシメチル基である。

[0015] これらの中でも R^1 は、好ましくは、炭素数1以上3以下のアルキル基、又は炭素数1以上3以下のヒドロキシアルキル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基及びヒドロキシエチル基から選ばれる少なくとも1種、更に好ましくはヒドロキシメチル基である。

[0016] R^2 のアルキル基の炭素数は、好ましくは3以下、より好ましくは2以下であり、そして、好ましくは1以上である。

R^2 のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基

、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

R^2 のヒドロキシアルキル基の炭素数は、好ましくは3以下、より好ましくは2以下であり、そして、好ましくは1以上である。 R^2 のヒドロキシアルキル基の例としては、上述の R^1 と同様のものが挙げられる。

これらの中でも R^2 は、好ましくは、水素原子、炭素数1以上3以下のアルキル基、又は炭素数1以上3以下のヒドロキシアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

[0017] R^3 及び R^4 のアルカンジイル基の炭素数は、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、より好ましくは2以下、より好ましくは1である。

R^3 及び R^4 のアルカンジイル基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロパン-1, 2-ジイル基、テトラメチレン基等が挙げられ、好ましくはメチレン基である。

[0018] ポリヒドロキシアミン化合物の具体例としては、例えば、2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシエチル-1, 3-プロパンジオール、4-アミノ-4-ヒドロキシプロピル-1, 7-ヘプタンジオール、2-(N-エチル)アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-(N-エチル)アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2-(N-デシル)アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-(N-デシル)アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール等が挙げられる。

これらの中では、優れたカブリ抑制性を得る観点から、好ましくは、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシエチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、及び2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオールから選ばれる少なくとも1種、より好ましくは2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシエチル-1, 3-プロパンジオール、及び2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオールから選ばれ

る少なくとも1種、より好ましくは、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオールである。

上記のポリヒドロキシアミン化合物は、1種又は2種以上を用いることができる。なお、ポリヒドロキシアミン化合物は、常法により製造することができる。

[0019] ポリヒドロキシアミン化合物の配合量は、優れたカブリ抑制性を得る観点から、樹脂Aの全モノマー成分の合計量に対して、0.01質量%以上5.0質量%以下であり、優れたカブリ抑制性を得る観点から、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.03質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、そして、好ましくは4.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下である。

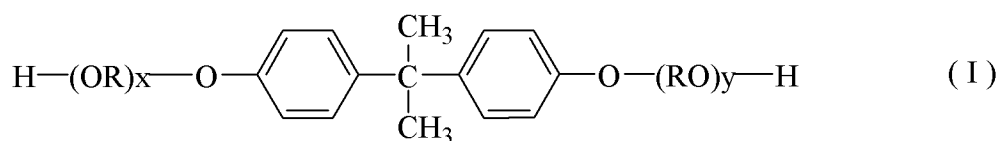
[0020] ポリヒドロキシアミン化合物の配合量は、優れたカブリ抑制性を得る観点から、結着樹脂の合計量に対して、好ましくは、0.001質量%以上2.0質量%以下であり、優れたカブリ抑制性を得る観点から、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.10質量%以上、より好ましくは0.20質量%以上、より好ましくは0.25質量%以上であり、そして、好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.6質量%以下である。

[0021] (アルコール成分)

アルコール成分としては、芳香族ポリオール化合物であっても、脂肪族ポリオール化合物であってもよい。

芳香族ポリオール化合物としては、耐久性及びカブリ抑制性の観点から、好ましくはビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物であり、より好ましくは式(I)：

[化5]



〔式中、RO及びORはオキシアルキレン基であり、Rはエチレン基及びブ

ロピレン基から選ばれる少なくとも1種であり、 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以上であり、好ましくは1.5以上であり、そして、16以下であり、好ましくは8以下、より好ましくは4以下である。〕で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物である。

[0022] 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)プロパンのプロピレンオキサイド付加物、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド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。

[0023] 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90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上、更に好ましくは100モル%である。

[0024] 脂肪族ポリオール化合物としては、炭素数2以上20以下の脂肪族ジオール、グリセリン等の3価以上の脂肪族アルコール等が挙げられ、これらの中でも、脂肪族ジオールが好ましい。

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、1,4-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、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール等が挙げられる。

[0025] 脂肪族ジオールの含有量は、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90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上、更に好ましくは100モル%である。

[0026] (カルボン酸成分)

一方、カルボン酸成分において、2価のカルボン酸としては、保存性の観点から、芳香族ジカルボン酸が好ましい。また、低温定着性の観点からは、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

[0027] 芳香族ジカルボン酸としては、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又はそれらの酸のアルキル（炭素数1～3）エステル等が挙げられ、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。これらは1種又は2種以上を用いることができる。なお、本発明において、カルボン酸成分には、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1～3のアルキルエステルも含まれる。

[0028] 芳香族ジカルボン酸の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは10モル%以上、より好ましくは30モル%以上、更に好ましくは50モル%以上であり、そして、100モル%以下である。

[0029] 脂肪族ジカルボン酸としては、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、ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸等の炭素数1～20のアルキル基又は炭素数2～20のアルケニル基で置換されたコハク酸等の脂肪族ジカルボン酸；それらの酸の無水物又はそれらの酸のアルキル（炭素数1～3）エステル等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

[0030] 脂肪族ジカルボン酸の含有量は、低温定着性の観点から、カルボン酸成分中、好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上であり、そして、カブリ抑制性の観点から、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。

[0031] また、カルボン酸成分は、生産性の観点から、3価以上のカルボン酸を含有していることが好ましい。

[0032] 3価以上のカルボン酸としては、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、ピロメリット酸又はこれらの酸無水物、低級アルキル（炭素数1～3）エステル等が挙げられ、これらの中では、トリメリット酸又はその無水物が好ましい。

[0033] 3価以上のカルボン酸の含有量、好ましくはトリメリット酸又はその無水物の含有量は、生産性の観点から、カルボン酸成分中、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、更に好ましくは15モル%以上であり、そし

て、低温定着性の観点から、好ましくは50モル%以下、より好ましくは40モル%以下、より好ましくは35モル%以下、更に好ましくは30モル%以下である。

[0034] 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、分子量調整の観点から、適宜含有されていてもよい。

[0035] 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、末端基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1.3以下、より好ましくは1.2以下、より好ましくは1.0以下である。

[0036] カルボン酸成分とポリヒドロキシアミン化合物及びアルコール成分の合計量との当量比(COOH基/OH基)は、末端基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以上であり、そして、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.2以下、より好ましくは1.0以下、より好ましくは0.9以下である。

[0037] ポリヒドロキシアミン化合物とアルコール成分とカルボン酸成分の重縮合は、例えば、不活性ガス雰囲気中にて、必要に応じて、エステル化触媒、重合禁止剤等の存在下、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ネート等のチタン化合物等が挙げられる。エステル化触媒とともに用い得るエステル化助触媒としては、没食子酸等が挙げられる。エステル化触媒の使用量は、ポリヒドロキシアミン化合物と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質量部以下、より好ましくは0.6質量部以下である。エステル化助触媒の使用量は、ポリヒドロキシアミン化合物と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。

[0038] 〔複合樹脂〕

複合樹脂は、好ましくはポリエステルセグメント及びスチレン系樹脂セグメントを有する。

ポリエステルセグメントは、ポリエステルよりなり、当該ポリエステルとしては上述のポリエステルと同様のものが好ましい例として挙げられる。

[0039] (スチレン系樹脂セグメント)

スチレン系樹脂セグメントは、スチレン系樹脂よりなり、当該スチレン系樹脂としては、スチレン化合物を含む原料モノマーの付加重合により得られるものが好ましい。

スチレン化合物としては、少なくとも、スチレン、又は α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体（以下、スチレンとスチレン誘導体をまとめて単に「スチレン化合物」という）が用いられる。

[0040] スチレン化合物の含有量は、スチレン系樹脂の原料モノマー中、耐久性の観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上、更に好ましくは75質量%以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは87質量%以下である。

[0041] 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、(メタ)アクリル酸アルキルエステル；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。

[0042] 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は2種以上を使用することができる。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル酸

」とは、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる少なくとも1種を意味する。

[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の中では、トナーの低温定着性を向上させる観点から、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルにおけるアルキル基の炭素数は、上記の観点から好ましくは1以上、より好ましくは2以上、より好ましくは3以上であり、そして、好ましくは22以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは12以下、更に好ましくは8以下である。なお、該アルキルエステルの炭素数は、エステルを構成するアルコール成分由来の炭素数をいう。

[0044] (メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(イソ)プロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(イソ又はターシャリー)ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(イソ)オクチル(メタ)アクリレート、(イソ)デシル(メタ)アクリレート、(イソ)ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。ここで、「(イソ又はターシャリー)」、「(イソ)」は、これらの接頭辞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、これらの接頭辞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)アクリレート」は、アクリレートとメタクリレートの双方の場合を含むことを示す。

[0045] (メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量は、スチレン系樹脂セグメントの原料モノマー中、低温定着性の観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは13質量%以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下である。

[0046] なお、スチレン化合物と(メタ)アクリル酸アルキルエステルとを含む原料モノマーを付加重合させて得られる樹脂をスチレンー(メタ)アクリル樹脂ともいう。

[0047] 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、ジブチルパーオキサイド、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120℃以上、より好ましくは130℃以上であり、そして、好ましくは250℃以下、より好ましくは200℃以下、より好ましくは170℃以下である。

[0048] 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、スチレン系樹脂の原料モノマー100質量部に対して、10質量部以上50質量部以下程度が好ましい。

[0049] (両反応性モノマー)

複合樹脂は、トナーの耐久性及び低温定着性を向上させる観点から、ポリエステルセグメントの原料モノマーとスチレン系樹脂セグメントの原料モノマーに加えて、更にポリエステルセグメントの原料モノマー及びスチレン系樹脂セグメントの原料モノマーのいずれとも反応し得る、両反応性モノマーを用いて得られる複合樹脂であることが好ましい。したがって、ポリエステルセグメントの原料モノマー及びスチレン系樹脂セグメントの原料モノマーを重合させて複合樹脂を得る際に、重縮合反応及び／又は付加重合反応は、両反応性モノマーの存在下で行うことが好ましい。これにより、複合樹脂は、両反応性モノマー由来の構成単位を介してポリエステルセグメントとスチレン系樹脂セグメントとが結合した複合樹脂となり、ポリエステルセグメントとスチレン系樹脂セグメントとがより微細に、かつ均一に分散したものとなる。

[0050] 即ち、複合樹脂は、トナーの耐久性及び低温定着性を向上させる観点から、(i) 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を含有するアルコール成分と、芳香族ジカルボン酸を含有するカルボン酸成分とを含む、ポリエステルセグメントの原料モノマー、(ii) スチレン系樹脂セグメントの原料モノマー、及び(iii) ポリエステルセグメントの原料モノ

マー及びスチレン系樹脂セグメント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を重合させることにより得られる樹脂であることが好ましい。

[0051] 両反応性モノマーとしては、分子内に、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、第1級アミノ基及び第2級アミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基、好ましくは水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1種の官能基、より好ましくはカルボキシ基とエチレン性不飽和結合とを有する化合物が好ましく、このような両反応性モノマーを用いることにより、分散相となる樹脂の分散性をより向上させることができる。両反応性モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸及び無水マレイン酸から選ばれる少なくとも1種であることが好ましいが、重縮合反応及び付加重合反応の反応性の観点から、アクリル酸、メタクリル酸又はフマル酸がより好ましく、アクリル酸又はメタクリル酸が更に好ましい。但し、重合禁止剤と共に用いた場合は、フマル酸等のエチレン性不飽和結合を有する多価カルボン酸は、ポリエステルセグメントの原料モノマーとして機能する。この場合、フマル酸等は両反応性モノマーではなく、ポリエステルセグメントの原料モノマーである。

[0052] 両反応性モノマーの使用量は、低温定着性の観点から、ポリエステルセグメントのアルコール成分の合計100モルに対して、好ましくは1モル以上、より好ましくは2モル以上、更に好ましくは3モル以上であり、そして、トナーの耐久性の観点から、好ましくは20モル以下、より好ましくは10モル以下、更に好ましくは7モル以下である。

[0053] 複合樹脂におけるポリエステルセグメントとスチレン系樹脂セグメントとの質量比（ポリエステルセグメント／スチレン系樹脂セグメント）は、低温定着性の観点から、好ましくは60/40以上、より好ましくは70/30以上、更に好ましくは75/25以上であり、そして、耐久性の観点から、好ましくは95/5以下、より好ましくは90/10以下、更に好ましくは85/15以下である。なお、上記の計算において、ポリエステルセグメントの質量は、用いられる重縮合系

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）を除いた量であり、両反応性モノマーの量は、ポリエステルセグメントの原料モノマー量に含める。また、スチレン系樹脂セグメントの量は、スチレン系樹脂セグメントの原料モノマー量であるが、重合開始剤の量はスチレン系樹脂セグメントの原料モノマー量に含める。

[0054] 樹脂Aの軟化点は、耐久性及び耐ホットオフセット性を向上させる観点から、好ましくは90℃以上、より好ましくは95℃以上、更に好ましくは100℃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150℃以下、より好ましくは145℃以下、更に好ましくは140℃以下、更に好ましくは130℃以下、更に好ましくは120℃以下、更に好ましくは110℃以下である。

[0055] 樹脂Aのガラス転移温度は、耐久性及び保存性を向上させる観点から、好ましくは45℃以上、より好ましくは50℃以上、更に好ましくは55℃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、より好ましくは70℃以下、更に好ましくは65℃以下である。

[0056] 樹脂Aの酸価は、トナーの帯電量の環境安定性を向上させる観点から、好ましくは40mgKOH/g以下、より好ましくは30mgKOH/g以下、更に好ましくは20mgKOH/g以下であり、そして、好ましくは1mgKOH/g以上、より好ましくは2mgKOH/g以上である。

[0057] 結着樹脂の数平均分子量は、耐久性及び保存性を向上させる観点から、好ましくは1,000以上、より好ましくは1,500以上、更に好ましくは3,000以上であり、そして、好ましくは7,000以下、より好ましくは6,000以下、更に好ましくは5,500以下、更に好ましくは4,000以下、更に好ましくは3,000以下である。

軟化点、ガラス転移温度、酸価、数平均分子量の測定方法は、実施例に記載の方法による。2種以上の樹脂を含有する場合は、軟化点、ガラス転移温度、酸価、数平均分子量は、それぞれの加重平均値が上記範囲にあることが好

ましい。

[0058] 本発明のトナー中に含まれる結着樹脂は、上記ポリヒドロキシアミン化合物由来の構成単位を少なくとも含み、更に、その他のポリエステルを含むことが好ましい。

その他のポリエステルとしては、上述のポリエステルで例示したアルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合させて得られるポリエステルが挙げられる。

[0059] 結着樹脂中の樹脂Aの合計含有量は、好ましくは3質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であり、そして、好ましくは98質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは55質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下である。

[0060] <樹脂H, L>

上述の樹脂の中でも、本発明のトナーは、耐高温オフセット性及び低温定着性の観点から、軟化点が20℃以上異なる2種の樹脂を含むことが好ましい。つまりトナーは、好ましくは、非晶質樹脂H、及び前記非晶質樹脂Hよりも20℃以上低い軟化点を有する非晶質樹脂Lを含む。

[0061] 軟化点の高い方の樹脂Hの軟化点は、低温定着性の観点から、好ましくは170℃以下、より好ましくは160℃以下であり、そして、耐高温オフセット性の観点から、好ましくは110℃以上、より好ましくは120℃以上、より好ましくは130℃以上である。

[0062] 軟化点の低い方の樹脂Lの軟化点は、耐久性の観点から、好ましくは80℃以上、より好ましくは95℃以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは125℃以下、より好ましくは115℃以下である。

[0063] 樹脂Hと樹脂Lの軟化点の差は、耐高温オフセット性と低温定着性の観点から、好ましくは10℃以上、より好ましくは20℃以上、より好ましくは25℃以上であり、そして、好ましくは60℃以下、より好ましくは50℃以下、より好ましくは40℃以下である。

[0064] 樹脂Hと樹脂Lの質量比（樹脂H／樹脂L）は、耐久性及び生産性の観点

から、好ましくは20/80以上、より好ましくは40/60以上、より好ましくは50/50以上、より好ましくは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90/10以下、より好ましくは80/20以下、更に好ましくは75/25以下である。

[0065] 樹脂Hと樹脂Lの合計含有量は、結着樹脂中、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上、更に好ましくは92質量%以上であり、そして、100質量%以下、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下、更に好ましくは97質量%以下である。

[0066] 樹脂H及び樹脂Lは、好ましくは非晶質樹脂である。

本発明において、「非晶質樹脂」とは、示差走査熱量計（DSC）による吸熱の最高ピーク温度（℃）に対する軟化点（℃）の比、すなわち〔（軟化点）／（吸熱の最高ピーク温度）〕で定義される結晶性指数の値が1.4以上、又は0.6未満の樹脂をいう。なお、吸熱の最高ピーク温度とは、実施例に記載する測定方法の条件下で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。

樹脂H及び樹脂Lが非晶質樹脂である場合、上述の樹脂の中でも、アルコール成分として、芳香族ポリオール化合物を含む樹脂が好ましい。なお、芳香族ポリオール化合物の好ましい例、及びその他の好ましい例は上述の例示と同様である。

[0067] <樹脂C>

上述の樹脂の中でも、本発明の電子写真用トナーは、結晶性樹脂C（以下単に「樹脂C」ともいう）を更に含有することが好ましい。

「結晶性樹脂」とは、前記結晶性指数の値が0.6以上1.4未満、好ましくは0.8以上1.2以下である樹脂をいう。

結晶性樹脂Cは、上述の樹脂の中でも、アルコール成分として、脂肪族ポリオール化合物を含むポリエステルが好ましい。なお、脂肪族ポリオール化合物の好ましい例、及びその他の好ましい例は上述の例示と同様である。

[0068] 樹脂Cの軟化点は、低温定着性の観点から、好ましくは100℃以下、より好

ましくは90℃以下であり、そして、耐高温オフセット性の観点から、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上、より好ましくは80℃以上である。

樹脂Cの融点は、低温定着性の観点から、好ましくは100℃以下、より好ましくは90℃以下であり、そして、耐高温オフセット性の観点から、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上、より好ましくは80℃以上である。

[0069] 樹脂Cの含有量は、結着樹脂中、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは3質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは8質量%以下である。

[0070] 以上の中でも結着樹脂は、優れたカブリ抑制性、優れた臭気抑制性を得る観点から、

好ましくは、(i) 非晶質樹脂、及び結晶性樹脂を含み、前記非晶質樹脂、及び結晶性樹脂から選ばれる少なくとも1種が、前記樹脂Aであり、

より好ましくは、(ii) 非晶質樹脂H、非晶質樹脂L、及び結晶性樹脂Cを含み、非晶質樹脂L、及び結晶性樹脂Cから選ばれる少なくとも1種が、前記樹脂Aである。

[0071] 結着樹脂中のポリエステル樹脂の合計含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、そして、好ましくは100質量%以下である。

[0072] <荷電制御剤>

本発明の電子写真用トナーは、好ましくは荷電制御剤を含有する。

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。

正帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、例えば「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックBS」、「オイルブラックS0」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-04」、「ボントロンN-07」、「ボントロンN-09」、「ボントロンN-11」（以上、オリエント化学工業株式会社製）等；3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩化合物

、例えば「ボントロンP-51」（オリエント化学工業株式会社製）、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、「COPY CHARGE PX VP435」（クラリアント社製）等；ポリアミン樹脂、例えば「AFP-B」（オリエント化学工業株式会社製）等；イミダゾール誘導体、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」（以上、四国化成工業株式会社製）等；スチレンーアクリル系樹脂、例えば「FCA-701 PT」（藤倉化成株式会社製）等が挙げられる。

[0073] 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」、「ボントロンS-31」、「ボントロンS-32」、「ボントロンS-34」、「ボントロンS-36」（以上、オリエント化学工業株式会社製）、「アイゼンスピロンブラックTRH」、「T-77」（保土谷化学工業株式会社製）等；ベンジル酸化合物の金属化合物、例えば、「LR-147」、「LR-297」（以上、日本カーリット株式会社製）等；サリチル酸化合物の金属化合物、例えば、「ボントロンE-81」、「ボントロンE-84」、「ボントロンE-88」、「ボントロンE-304」（以上、オリエント化学工業株式会社製）、「TN-105」（保土谷化学工業株式会社製）等；銅フタロシアニン染料；4級アンモニウム塩、例えば「COPY CHARGE NX 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。

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

[0074] 荷電制御剤の含有量は、トナーのカブリ抑制性の観点から、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、同様の観点から、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、更に好ましくは3質量部以下、更に好ましくは2質量部以下である。

[0075] <着色剤>

本発明の電子写真用トナーは、着色剤を含有していてもよい。

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

ーマネントブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、ジスアゾエロー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。

[0076] 着色剤の含有量は、トナーの画像濃度を向上させる観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上であり、そして、好ましくは40質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。

[0077] <離型剤>

本発明の電子写真用トナーは、離型剤を含有していてもよい。

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、フィッシュートロプシュワックス、サゾールワックス等の炭化水素系ワックス又はそれらの酸化物；カルナウバワックス、モンタンワックス又はそれらの脱酸ワックス、脂肪酸エステルワックス等のエステル系ワックス；脂肪酸アミド類、脂肪酸類、高級アルコール類、脂肪酸金属塩等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を用いることができる。

[0078] 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、より好ましくは140℃以下である。

[0079] 離型剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、トナーの低温定着性と耐オフセット性の観点から、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、更に好ましくは1.5質量部以上であり、そして、結着樹脂中への分散性の観点から、好ましくは10質量部以下、より好ましくは8質量部以下、更に好ましくは7質量部以下である。

[0080] 電子写真用トナーの原料には、更に、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、クリーニング性

向上剤等の添加剤が適宜用いられていてもよい。

[0081] 本発明の電子写真用トナーの体積中位粒径 (D_{50}) は、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。

[0082] [電子写真用トナーの製造方法]

本発明の電子写真用トナーの製造方法としては、例えば、

(1) 本発明の結着樹脂を含むトナー用原料混合物を溶融混練し、得られた溶融混練物を粉砕してトナーを製造する方法、

(2) 本発明の結着樹脂を水溶性媒体中に分散させた分散液を含むトナー用原料混合物中で、結着樹脂粒子を凝集及び融着させてトナー粒子を得ることによりトナーを製造する方法、

(3) 本発明の結着樹脂を水溶性媒体中に分散させた分散液とトナー用原料を高速攪拌させてトナー粒子を得ることによりトナーを製造する方法等が挙げられる。

トナーの生産性を向上させる観点、及びトナーの定着性を向上させる観点から、(1) の溶融混練法が好ましい。また、(2) の凝集及び融着法によりトナーを得てもよい。なお、本願発明の効果を損なわない範囲内であれば、いずれの工程においても、ポリヒドロキシアミン化合物を更に添加してもよい。

[0083] 前記のいずれの方法でトナーを製造する場合においても、結着樹脂の使用量は、トナー中、トナーの保存性、トナーの定着性を向上させる観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上であり、好ましくは100質量%以下、より好ましくは99質量%以下である。

[0084] (1) 結着樹脂を含むトナー用原料混合物を溶融混練し、得られた溶融混練物を粉砕してトナーを製造する方法 (溶融混練法)

(1)の方法は、好ましくは下記工程1及び工程2を含む。

工程1：本発明の結着樹脂を含むトナー用原料混合物を溶融混練する工程

工程2：工程1で得られた溶融混練物を粉碎し、分級する工程

[0085] また、工程1では、着色剤も溶融混練することがより好ましく、他の離型剤、荷電制御剤等の添加剤も、ともに溶融混練することが好ましい。なお、本願発明の効果を損なわない範囲内であれば、ポリヒドロキシアミン化合物を溶融混練の際に更に添加してもよい。

[0086] 溶融混練には、密閉式ニーダー、1軸又は2軸の押出機、オープンロール型混練機等の公知の混練機を用いて行うことができる。混練の繰り返しや分散助剤の使用をしなくても、トナー中に着色剤、荷電制御剤、離型剤等の添加剤を効率よく高分散させることができる観点から、オープンロール型混練機を用いることが好ましく、該オープンロール型混練機には、ロールの軸方向に沿って供給口と混練物排出口が設けられていることが好ましい。

[0087] 結着樹脂、着色剤、荷電制御剤、及び、離型剤等のトナー原料は、あらかじめヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機で混合した後、混練機に供給することが好ましい。

[0088] オープンロール型混練機とは、混練部が密閉されておらず解放されているものをいい、混練の際に発生する混練熱を容易に放熱することができる。また、連続式オープンロール型混練機は、少なくとも2本のロールを備えた混練機であることが好ましく、本発明に用いられる連続式オープンロール型混練機は、周速度の異なる2本のロール、即ち、周速度の高い高回転側ロールと周速度の低い低回転側ロールとの2本のロールを備えた混練機である。本発明においては、着色剤、荷電制御剤、離型剤等の添加剤のトナー中での分散性を向上させる観点、溶融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点、及び溶融混練時の温度を低減させる観点から、高回転側ロールは加熱ロール、低回転側ロールは冷却ロールであることが好ましい。

[0089] ロールの温度は、例えば、ロール内部に通す熱媒体の温度により調整することができる。

ロール内の加熱温度は、添加剤の分散性の観点から、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上であり、そして、好ましくは150℃以下、より好ましくは130℃以下である。

[0090] ロール回転周速度は、着色剤、荷電制御剤、離型剤等の添加剤のトナー中での分散性を向上させる観点、熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点から、同方向回転二軸押出機の場合、好ましくは5m/min以上、より好ましくは10m/min以上、より好ましくは20m/min以上であり、そして、好ましくは50m/min以下、より好ましくは40m/min以下、より好ましくは30m/min以下である。

[0091] 高回転側ロールの周速度は、離型剤、着色剤、荷電制御剤等の添加剤のトナー中での分散性を向上させる観点、熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点、及びトナーの耐久性及び低温定着性を向上させる観点から、好ましくは2m/min以上、より好ましくは10m/min以上、さらに好ましくは25m/min以上であり、また、好ましくは100m/min以下、より好ましくは75m/min以下であり、さらに好ましくは50m/min以下である。

[0092] 低回転側ロールの周速度は、同様の観点から、好ましくは1m/min以上、より好ましくは5m/min以上、さらに好ましくは15m/min以上であり、また、好ましくは90m/min以下、より好ましくは60m/min以下、さらに好ましくは30m/min以下である。また、2本のロールの周速度の比（低回転側ロール／高回転側ロール）は、1/10～9/10が好ましく、3/10～8/10がより好ましい。

[0093] ロールの構造、大きさ、材料等は特に限定されず、ロール表面も、平滑、波型、凸凹型等のいずれであってもよいが、混練シェアを高め、着色剤、荷電制御剤、離型剤等の添加剤のトナー中での分散性を向上させる観点、熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点から、各ロールの表面に複数の螺旋状の溝を有することが好ましい。

[0094] 工程1で得られた熔融混練物を、粉砕が可能な程度に冷却した後、続く工程2に供する。

[0095] 工程2では、工程1で得られた熔融混練物を粉砕し、分級する。

[0096] 粉砕工程は、多段階に分けて行ってもよい。例えば、溶融混練物を硬化させて得られた樹脂混練物を、1～5 mm程度に粗粉砕した後、更に所望の粒径に微粉砕してもよい。

[0097] 粉砕工程に用いられる粉砕機は特に限定されないが、例えば、粗粉砕に好適に用いられる粉砕機としては、ハンマーミル、アトマイザー、ロートプレックス等が挙げられる。また、微粉砕に好適に用いられる粉砕機としては、流動層式ジェットミル、衝突板式ジェットミル、回転型機械式ミル等が挙げられる。粉砕効率の観点から、流動層式ジェットミル、及び衝突板式ジェットミルを用いることが好ましく、流動層式ジェットミルを用いることがより好ましい。

[0098] 分級工程に用いられる分級機としては、ロータ式分級機、気流式分級機、慣性式分級機、篩式分級機等が挙げられる。分級工程の際、粉砕が不十分で除去された粉砕物は再度粉砕工程に供してもよく、必要に応じて粉砕工程と分級工程を繰り返してもよい。

[0099] (1)の方法は、更に下記工程3を含んでいてもよい。

工程3：分級し得られた粉体と外添剤を混合する工程

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

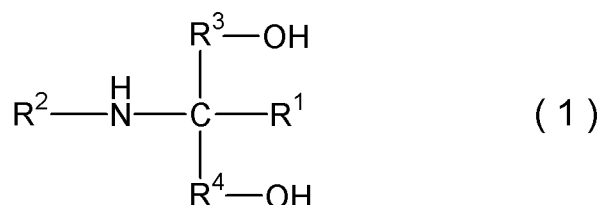
外添剤を用いてトナー粒子の表面処理を行う場合、外添剤の添加量は、トナー粒子100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1.0質量部以上であり、そして、好ましくは5質量部以下、より好ましくは4質量部以下、更に好ましくは3質量部以下である。

[0100] 上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の電子写真用トナー等を開示する。

<1>アルコール成分と、カルボン酸成分と、樹脂Aの全モノマー成分の合

計量に対して0.01質量%以上5.0質量%以下の下記式（1）で表されるポリヒドロキシアミン化合物と、を重縮合させて得られるポリエステル部位を少なくとも有する樹脂Aを含有する、電子写真用トナー。

[化6]



〔式中、R¹は、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアシル基を示し、R²は、水素原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアシル基を示し、R³及びR⁴は、炭素数1以上5以下のアルカンジイル基を示す。R³及びR⁴は、同一でも異なってもよい。〕

＜2＞ポリヒドロキシアミン化合物が、2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、及び2-アミノ-2-ヒドロキシエチル-1, 3-プロパンジオールから選ばれる1種以上である、＜1＞に記載の電子写真用トナー。

＜3＞ポリヒドロキシアミン化合物が、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオールである、＜1＞又は＜2＞に記載の電子写真用トナー。

＜4＞ポリヒドロキシアミン化合物の配合量が、樹脂Aの全モノマー成分の合計量に対して、0.01質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.03質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、そして、5.0質量%以下、好ましくは4.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下である、＜1＞～＜3＞のいずれかに記載の電子写真用トナー。

＜5＞非晶質樹脂、及び結晶性樹脂を含み、

前記非晶質樹脂、及び結晶性樹脂から選ばれる少なくとも1種が、前記樹

脂Aである、＜1＞～＜4＞のいずれかに記載の電子写真用トナー。

＜6＞非晶質樹脂H、前記非晶質樹脂Hよりも20℃以上低い軟化点を有する非晶質樹脂L、及び結晶性樹脂Cを含み、

非晶質樹脂L、及び結晶性樹脂Cから選ばれる少なくとも1種が、前記樹脂Aである、＜1＞～＜5＞のいずれかに記載の電子写真用トナー。

＜7＞樹脂Aの軟化点が、90℃以上、好ましくは95℃以上、より好ましくは100℃以上であり、そして、150℃以下、好ましくは145℃以下、より好ましくは140℃以下、更に好ましくは130℃以下、更に好ましくは120℃以下、更に好ましくは110℃以下である、＜1＞～＜6＞のいずれかに記載の電子写真用トナー。

＜8＞樹脂Aのガラス転移温度が、45℃以上、好ましくは50℃以上、より好ましくは55℃以上であり、そして、80℃以下、好ましくは75℃以下、より好ましくは70℃以下、更に好ましくは65℃以下である、＜1＞～＜7＞のいずれかに記載の電子写真用トナー。

＜9＞樹脂Aの酸価が、40mgKOH/g以下、好ましくは30mgKOH/g以下、より好ましくは20mgKOH/g以下であり、そして、1mgKOH/g以上、好ましくは2mgKOH/g以上である、＜1＞～＜8＞のいずれかに記載の電子写真用トナー。

＜10＞樹脂Aが、ポリエステル、並びに、ポリエステルセグメント及びスチレン系樹脂セグメントを有する複合樹脂から選ばれる少なくとも1種である、＜1＞～＜9＞のいずれかに記載の電子写真用トナー。

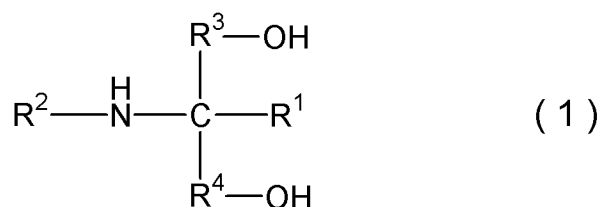
＜11＞複合樹脂が、（i）ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物を含有するアルコール成分と、芳香族ジカルボン酸を含有するカルボン酸成分とを含む、ポリエステルセグメントの原料モノマー、（ii）スチレン系樹脂セグメントの原料モノマー、及び（iii）ポリエステルセグメントの原料モノマー及びスチレン系樹脂セグメントの原料モノマーのいずれとも反応し得る両反応性モノマーを重合させることにより得られる樹脂である、＜1＞～＜10＞のいずれかに記載の電子写真用トナー。

＜12＞両反応性モノマーとしては、分子内に、水酸基、カルボキシ基、エ

ポキシ基、第1級アミノ基及び第2級アミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基、好ましくは水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1種の官能基、より好ましくはカルボキシ基とエチレン性不飽和結合とを有する化合物が好ましく、更に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸及び無水マレイン酸から選ばれる少なくとも1種である、＜1＞～＜11＞のいずれかに記載の電子写真用トナー。

＜13＞アルコール成分と、カルボン酸成分と、樹脂Aの全モノマー成分の合計量に対して0.01質量%以上5.0質量%以下の下記式（1）で表されるポリヒドロキシアミン化合物と、を重縮合させて得られるポリエステル部位を少なくとも有する樹脂Aを含む結着樹脂。

[化7]



〔式中、R¹は、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、R²は、水素原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアルキル基を示し、R³及びR⁴は、炭素数1以上5以下のアルカンジイル基を示す。R³及びR⁴は、同一でも異なってもよい。〕

実施例

[0101] 樹脂等の各物性値については次の方法により測定、評価した。

[0102] [樹脂の酸価]

樹脂の酸価は、JIS K0070の方法に基づき測定した。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。

[0103] [樹脂の軟化点及びガラス転移温度]

（1）軟化点

フローテスター「CFT-500D」（株式会社島津製作所製）を用い、1gの試料を昇温速度6℃/分で加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押し出した。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した。

（２）吸熱の最大ピーク温度

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

（３）ガラス転移温度

示差走査熱量計「Q-100」（ティー エイ インストルメント ジャパン株式会社製）を用いて、試料0.01～0.02g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℃/分で0℃まで冷却した。次に昇温速度10℃/分で150℃まで昇温しながら測定した。吸熱の最大ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移温度とした。

（４）樹脂の数平均分子量、重量平均分子量

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

（４－１）試料溶液の調製

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

（４－２）分子量測定

下記装置を用いて、溶離液としてクロロホルムを、毎分1mLの流速で流し、

40℃の恒温槽中でカラムを安定化させた。そこに試料溶液100 μ Lを注入して測定を行った。試料の分子量は、あらかじめ作製した検量線に基づき算出した。このときの検量線には、数種類の分子量が既知の単分散ポリスチレン（東ソー株式会社製； 2.63×10^3 、 2.06×10^4 、 1.02×10^5 、ジーエルサイエンス株式会社製； 2.10×10^3 、 7.00×10^3 、 5.04×10^4 ）を標準試料として作成したものをを用いた。

測定装置：「C0-8010」（東ソー株式会社製）

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

[0104] [トナーの体積中位粒径（ D_{50} ）]

トナーの体積中位粒径（ D_{50} ）は以下の方法で測定した。

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 μ m

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

電解液：アイソトンII（ベックマンコールター社製）

分散液：エマルゲン109P（花王株式会社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、HLB：13.6）5%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、更に、超音波分散機にて1分間分散させる。

測定条件：ビーカーに電解液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。

[0105] [評価：カブリ ΔE]

非磁性一成分現像装置「MicroLine 5400」（株式会社沖データ社製）にトナーを実装し、温度25℃、相対湿度50%の環境下で12時間放置した後、白紙（0%）印字を行った。その後、感光体ドラム上に残存しているトナーをメンディングテープで写し取り、リファレンスとの画像濃度差 ΔE を色差計「X-Rit

e) (X-Rite社製)にて測定し、カブリを評価した。なお、 ΔE は、2.0未満であることが好ましい。結果を表に示す。

[0106] [評価：臭気抑制性]

実施例又は比較例で得られたトナー5gを200℃のホットプレートで5分間加熱し、その臭気を10人により、ランク1～4（1：非常に臭い、2：臭い、3：ほとんど臭わない、4：臭わない）で評価した。10人の評価結果の平均値を表に示す。

[0107] [樹脂製造例]

製造例H21（樹脂H-21）

表1に示すフマル酸、無水トリメリット酸以外のポリエステル樹脂の原料モノマー、及びエステル化触媒及び助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、235℃まで昇温し、7h反応を行い、反応率が80%以上に到達したのを確認し、20kPaにて1h反応を行った。

その後、160℃に冷却し、表1に示すスチレン系樹脂セグメントの原料モノマーであるスチレン、ブチルアクリレート、両反応性モノマーであるアクリル酸、及び重合開始剤であるジブチルパーオキシドの混合物を1時間かけて滴下した。滴下後、160℃にて1h保持した後、200℃に昇温し、8kPaにて0.5h反応を行った後、フマル酸、無水トリメリット酸を添加し、1時間常圧で反応させた後、210℃に昇温し、1時間反応させた後、8kPaにて所望の軟化点まで反応を行い、非晶質ポリエステル樹脂H-21を得た。なお、反応率とは、生成反応水量／理論生成水量×100の値をいう。

[0108] 製造例H22（樹脂H-22）

表1に示すフマル酸、無水トリメリット酸以外の原料モノマー、及びエステル化触媒及び助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、235℃まで昇温し、7h反応を行い、反応

率が80%以上に到達したのを確認し、190℃まで冷却を行い、フマル酸/無水トリメリット酸を添加し、210℃まで10℃/hにて昇温を行った後、1時間常圧で反応させた後、8kPaにて所望の軟化点まで反応を行い、非晶質ポリエステル樹脂H-22を得た。

[0109] 製造例H23（樹脂H-23）

表1に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー、及びエステル化触媒及び助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、235℃まで昇温し、7h反応を行い、反応率が80%以上に到達したのを確認し、210℃まで冷却を行い、無水トリメリット酸を添加し、1時間常圧で反応させた後、8kPaにて所望の軟化点まで反応を行い、非晶質ポリエステル樹脂H-23を得た。

[0110] 製造例H24（樹脂H-24）

表1に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー、及びエステル化触媒及び助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、185℃まで昇温し、5h反応を行い、220℃まで10℃/hにて昇温を行い、220℃にて反応率が80%以上に到達したのを確認し、210℃まで冷却を行い、無水トリメリット酸を添加し、1時間常圧で反応させた後、8kPaにて所望の軟化点まで反応を行い、非晶質ポリエステル樹脂H-24を得た。

[0111] 製造例H25（樹脂H-25）

表1に示すフマル酸、無水トリメリット酸以外の原料モノマー、エステル化触媒及び助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、235℃まで昇温し、7h反応を行い、反応率が80%以上に到達したのを確認し、20kPaにて1h反応を行った。

その後、160℃に冷却し、表1に示すスチレン系樹脂セグメントのスチレン

、2-エチルヘキシルアクリレート、両反応性モノマーであるアクリル酸、及び重合開始剤であるジブチルパーオキシサイドの混合物を1時間かけて滴下した。滴下後、160℃にて1h保持した後、200℃に昇温し、8kPaにて0.5h反応を行った後、フマル酸、無水トリメリット酸を添加し、1時間常圧で反応させた後、210℃に昇温し、1時間反応させた後、8kPaにて所望の軟化点まで反応を行い、非晶質ポリエステル樹脂H-25を得た。

[0112] [表1]

表1

製造例			製造例H21		製造例H22		製造例H23		製造例H24		製造例H25	
樹脂			樹脂H-21		樹脂H-22		樹脂H-23		樹脂H-24		樹脂H-25	
ポリエステル ノポリエステル セグメント 原料モノマー	ポリビドロキシ アミン	PHA-1	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)
		BPA-PO *4	40	1960	60	2940	80	3920			2.5 (0.51)	42
		BPA-EO *5	60	2730	40	1820	20	910			40	1960
		1,2,7,10-ペンタオール							50	532		
	アルコール 成分	1,4,7,10-テトラオール							50	630		
		テレフタル酸	60	1394	50	1162	55	1278	70	1627	60	1394
		フマル酸	5	81	10	162					5	81
		ドデセニル無水コハク酸					20	750				
	酸成分	無水トリメリット酸	15	403	20	538	15	403	13	349	15	403
		助触媒	没食子酸1水和物 (質量%)	0.03	2.0	0.03	2.0	0.03	2.2	0.03	0.9	0.03
触媒		2-エチルヘキサン酸錫(II) (質量%)	0.5	33	0.5	33	0.5	36	0.5	16	0.5	33
両反応性モノマー		アクリル酸	6	60							6	60
スチレン系樹脂セグメント 原料モノマー			質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)
		スチレン	90	1492							84	1392
		2-エチルヘキシルアクリレート									16	265
		ブチルアクリレート	10	166								
重合開始剤			質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)
		ジブチルパーオキシサイド	6	99							6	99
ポリエステルセグメント/アクリル系樹脂セグメント 比			80/20		-		-		-		80/20	
ポリエステル 酸/アルコール比			0.905		0.900		0.975		0.895		0.905	
ポリエステル 酸/(アルコール+ポリビドロキシアミン)比			0.905		0.900		0.975		0.895		0.872	
樹脂の物性		酸価 (mgKOH/g)	26.1		20.5		26.5		12.6		26.1	
		数平均分子量 (Mn)	4500		4900		4200		5500		4500	
		軟化点 (℃)	129.6		132.8		137.5		130.6		129.6	
		ガラス転移温度 (℃)	58.4		62.3		55.6		59.4		58.4	
		結晶性指数	2.09		2.02		2.31		2.03		2.05	

*1 アルコール成分の総量を100モルとしたときのモル数を示す。但しカッコ内は、樹脂モノマー全量に対する配合量(質量%)を示す。

*2 スチレン系樹脂セグメント原料モノマーの総量を100質量部としたときの質量部を示す。

*3 スチレン系樹脂セグメント原料モノマーの総量に対する質量%を示す。

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

*5 BPA-EO: ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

PHA-1: 2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール

[0113] 製造例L21～L23, L25, L26, L28 (樹脂L-21～L-23, L-25, L-26, L-28)

表2に示す原料モノマー、エステル化触媒及び助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リッ

トルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、235℃まで昇温し、10h反応を行い、反応率が80%以上に到達したのを確認し8kPaにて所望の軟化点まで反応を行い、非晶質ポリエステル樹脂L-21～L-23、L-25、L-26、L-28を得た。

[0114] 製造例L24（樹脂L-24）

表2に示す、原料モノマー、エステル化触媒及び助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、160℃に昇温し、表2に示すスチレン系樹脂セグメントのスチレン、2-エチルヘキシルアクリレート、両反応性モノマーであるアクリル酸、及び重合開始剤であるジブチルパーオキシドの混合物を1時間かけて滴下した。滴下後、160℃にて1h保持した後、235℃まで昇温し、10h反応を行い、反応率が80%以上に到達したのを確認し、20kPaにて所望の軟化点まで反応を行い、非晶質ポリエステル樹脂L-24を得た。

[0115] 製造例L27（樹脂L-27）

表2に示す原料モノマー、エステル化触媒及び助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、235℃まで昇温し、10h反応を行い、反応率が80%以上に到達したのを確認し8kPaにて所望の軟化点まで反応を行い、非晶質ポリエステル樹脂L-27を得た。

[0116]

[表2-1]

表2 (1/2)

製造例			製造例L21		製造例L22		製造例L23		製造例L24	
樹脂			樹脂L-21		樹脂L-22		樹脂L-23		樹脂L-24	
ポリエステルノ ポリエステルセ グメント	ポリヒドロキシ アミン	PHA-1	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)
		PHA-2	4 (1.0)	68	12 (2.9)	203	2 (0.5)	34	5 (1.0)	85
		PHA-3								
	アルコール 成分	BPA-PO *4	80	3920	80	3920	80	3920	20	980
		BPA-EO *5	20	910	20	910	20	910	80	3640
	酸成分	テレフタル酸	80	1859	80	1859	80	1859	92	2138
		無水トリメリット酸	5	134	5	134	5	134		
助触媒		没食子酸1水和物 (質量%)	0.03	2.1	0.03	2.1	0.03	2.1	0.03	2.1
触媒		2-エチルヘキサン酸錫(II) (質量%)	0.5	34	0.5	35	0.5	34	0.5	35
両反応性モノマー		アクリル酸							6	60
スチレン系樹脂セグメント 原料モノマー			質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)
	スチレン								84	1450
	2-エチルヘキシルアクリレート								16	276
重合開始剤			質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)
	ジブチルパーオキサイド								6	104
ポリエステル/スチレンアクリル			—		—		—		4.0	
ポリエステルセグメント/アクリル系樹脂セグメント 比			—		—		—		80/20	
ポリエステル 酸/アルコール比			0.875		0.875		0.875		0.950	
ポリエステル 酸/(アルコール+ポリヒドロキシアミン)比			0.825		0.742		0.850		0.884	
樹脂の物性	酸価 (mgKOH/g)		16.2		12.5		10.5		16.7	
	数平均分子量 (Mn)		2400		2600		2700		2400	
	軟化点 (℃)		102.4		103.5		104.6		101.5	
	ガラス転移温度 (℃)		61.2		60.1		62.1		56.7	
	結晶性指数		1.58		1.62		1.58		1.68	

*1 アルコール成分の総量を100モルとしたときのモル数を示す。但しカッコ内は、樹脂モノマー全量に対する配合量(質量%)を示す。

*2 スチレン系樹脂セグメント原料モノマーの総量を100質量部としたときの質量部を示す。

*3 スチレン系樹脂セグメント原料モノマーの総量に対する質量%を示す。

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

*5 BPA-EO: ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

PHA-1: 2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール

PHA-2: 2-アミノ-2-ヒドロキシエチル-1,3-プロパンジオール

PHA-3: 2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール

[表2-2]

表2 (2/2)

製造例			製造例L25		製造例L26		製造例L27		製造例L28		
樹脂			樹脂L-25		樹脂-26		樹脂L-27		樹脂L-28		
ポリエステル／ ポリエステルセ グメント	ポリヒドロキシ アミン	PHA-1							40 (9.1)	683	
		PHA-2	4 (1.0)	68							
		PHA-3			4 (1.0)	68					
	アルコール 成分	BPA-PO *4	80	3920	80	3920	80	3920	80	3920	
		BPA-EO *5	20	910	20	910	20	910	20	910	
	酸成分	テレフタル酸	80	1859	80	1859	80	1859	80	1859	
		無水トリメリット酸	5	134	5	134	5	134	5	134	
助触媒		没食子酸1水和物（質量％）		0.03	2.1	0.03	2.1	0.03	2.0	0.03	2.3
触媒		2-エチルヘキサン酸錫(II)（質量％）		0.5	34	0.5	34	0.5	34	0.5	38
両反応性モノマー		アクリル酸									
スチレン系樹脂セグメント 原料モノマー			質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	質量部 *2	仕込量 (g)	
	スチレン										
	2-エチルヘキシルアクリレート										
重合開始剤			質量％ *3	仕込量 (g)	質量％ *3	仕込量 (g)	質量％ *3	仕込量 (g)	質量％ *3	仕込量 (g)	
	ジブチルパーオキサイド*										
ポリエステル/スチレンアクリル			—		—		—		—		
ポリエステルセグメント/アクリル系樹脂セグメント 比			—		—		—		—		
ポリエステル 酸/アルコール比			0.875		0.875		0.875		0.875		
ポリエステル 酸/(アルコール+ポリヒドロキシアミン)比			0.825		0.825		0.875		0.545		
樹脂の物性	酸価 (mgKOH/g)		10.5		16.7		15.8		16.2		
	数平均分子量 (Mn)		2700		2400		2500		2400		
	軟化点 (℃)		104.6		101.5		104.3		102.4		
	ガラス転移温度 (℃)		62.1		56.7		60.9		61.2		
	結晶性指数		1.59		1.66		1.63		1.56		

*1 アルコール成分の総量を100モルとしたときのモル数を示す。但しカッコ内は、樹脂モノマー全量に対する配合量(質量%)を示す。

*2 スチレン系樹脂セグメント原料モノマーの総量を100質量部としたときの質量部を示す。

*3 スチレン系樹脂セグメント原料モノマーの総量に対する質量%を示す。

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

*5 BPA-EO: ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

PHA-1: 2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール

PHA-2: 2-アミノ-2-ヒドロキシエチル-1,3-プロパンジオール

PHA-3: 2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール

[0117] 製造例C21～C22 (樹脂C-21～C-22)

表3に示す原料モノマー、エステル化触媒及び助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、140℃まで昇温し、5h反応を行い、200℃まで10℃/hにて昇温を行い、200℃で反応率が80%以上に到達したのを確認し8kPaにて所望の軟化点まで反応を行い、結晶性ポリエステル樹脂C-21、C-22を得た。

[0118] 製造例C23 (樹脂C-23)

表3に示す原料モノマー、エステル化触媒及び助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、分留塔、脱水管、冷却管、及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、140℃まで昇温し、5h反応を行い、200℃まで10℃/hにて昇温を行い、200℃で反応率が80%以上に到達したのを確認し8kPaにて所望の軟化点まで反応を行い、結晶性ポリエステル樹脂C-23を得た。

[0119] [表3]

表3

製造例			製造例C21		製造例C22		製造例C23	
樹脂			樹脂C-21		樹脂C-22		樹脂C-23	
ポリエステル			モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)
	ポリヒドロキシ アミン	PHA-1					11 (5.1)	268
原料モノ マー	アルコール 成分	1.10デカンジオール	100	2436			100	2436
		1.12デカンジオール			100	2828		
	酸成分	セバシン酸	100	2828			100	2828
		ドデカン二酸			100	3220		
助触媒		没食子酸1水和物（質量％）	0.03	1.6	0.03	1.8	0.03	1.6
エステル化触媒		2-エチルヘキサン酸錫(Ⅱ)（質量％）	0.5	26	0.5	30	0.5	26
ポリエステル 酸/アルコール比			1.000		1.000		1.000	
ポリエステル 酸/(アルコール+ポリヒドロキシアミン) 比			1.000		1.000		0.858	
樹脂の物性		酸価 (mgKOH/g)	15.9		22.8		14	
		数平均分子量(Mn)	4000		4300		4800	
		軟化点 (℃)	82.3		88.2		83.5	
		融点 (℃)	80.9		84.5		82.4	
		結晶性指数	1.02		1.04		1.01	

*1 アルコール成分の総量を100モルとしたときのモル数を示す。但しカッコ内は、樹脂モノマー全量に対する配合量(質量%)を示す
PHA-1: 2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール

[0120] [電子写真用トナーの製造]

実施例及び比較例

表4に示す樹脂を混合した結着樹脂100質量部、「Regal 330R」(キャボット社製、カーボンブラック)5質量部、負帯電性荷電制御剤「LR-147」(日本カーリット株式会社製)1質量部及び離型剤「NP-105」(三井化学株式会社製、ポリプロピレンワックス、融点: 140℃)2質量部を、ヘンシェルミキサーにて攪拌した後、混練部分の全長1560mm、スクリー径42mm、バレル内径43mmの同

方向回転二軸押出機を用いて熔融混練した。ロールの回転速度は200r/min、ロール内の加熱温度は120℃であり、混合物の供給速度は10kg/hr、平均滞留時間は約18秒であった。得られた混練物を冷却ローラーで圧延冷却した後、ジェットミルで体積中位粒径(D_{50})6.5 μ mの粉体を得た。

得られた粉体100質量部に、外添剤「アエロジル R-972」(疎水性シリカ、日本アエロジル株式会社製、平均粒子径：16nm)1.0質量部及び「SI-Y」(疎水性シリカ、日本アエロジル株式会社製、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、外添剤処理を行い、体積中位粒径(D_{50})6.5 μ mのトナーを得た。得られたトナーの評価を行い表4に示した。

[0121]

[表4]

表4

	結着樹脂						ポリヒドロキシアミン化合物				評価	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	添加樹脂中 質量% *1	添加樹脂	全樹脂中 質量% *2	カブリ ΔE	臭気抑制
実施例21	H-21	65	L-21	30	C-21	5	PHA-1	1.0	L-21	0.30	0.7	3.7
実施例22	H-21	65	L-22	30	C-21	5	PHA-1	2.9	L-22	0.87	0.9	3.9
実施例23	H-21	65	L-23	30	C-21	5	PHA-1	0.5	L-23	0.15	1.2	3.2
実施例24	H-21	65	L-24	30	C-21	5	PHA-2	1.0	L-24	0.30	0.9	2.7
実施例25	H-21	65	L-25	30	C-21	5	PHA-3	1.0	L-25	0.30	1	2.5
実施例26	H-21	65	L-26	30	C-21	5	PHA-1	1.0	L-26	0.30	0.8	3.6
実施例27	H-21	65	L-21	30	C-22	5	PHA-1	1.0	L-21	0.30	0.8	3.8
実施例28	H-21	65	L-21	30	C-23	5	PHA-1	1.0	L-21	0.30	1.1	3.1
							PHA-1	5.1	C-23	0.25		
実施例29	H-25	65	L-21	30	C-21	5	PHA-1	0.5	H-25	0.33	1.3	3.3
							PHA-1	1.0	L-21	0.30		
実施例30	H-22	65	L-21	30	C-21	5	PHA-1	1.0	L-21	0.30	1.2	3.7
実施例31	H-23	65	L-21	30	C-21	5	PHA-1	1.0	L-21	0.30	1.3	3.6
実施例32	H-24	65	L-21	30	C-21	5	PHA-1	1.0	L-21	0.30	1.6	3.5
比較例21	H-21	65	L-27	30	C-21	5	—	0	—	0	2.4	1.1
比較例22	H-21	65	L-28	30	C-21	5	PHA-1	9.1	L-28	2.73	2.0	3.9

*1 配合した樹脂のモノマー全量に対する配合量(質量%)を示す。

*2 トナーの結着樹脂全量に対する配合量(質量%)を示す。

PHA-1: 2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール

PHA-2: 2-アミノ-2-ヒドロキシエチル-1,3-プロパンジオール

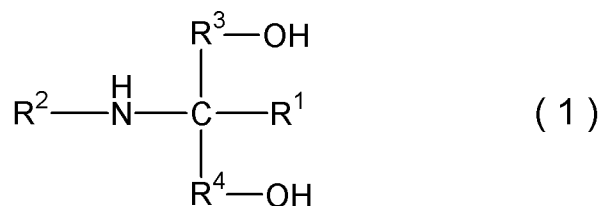
PHA-3: 2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール

[0122] 以上、本発明の実施例の電子写真用トナーによれば、特定のポリヒドロキシアミン化合物を含有することで、比較例の電子写真用トナーに比較して、優れたカブリ抑制性を示すと理解できる。

請求の範囲

【請求項1】 アルコール成分と、カルボン酸成分と、樹脂Aの全モノマー成分の合計量に対して0.01質量%以上5.0質量%以下の下記式（1）で表されるポリヒドロキシアミン化合物と、を重縮合させて得られるポリエステル部位を少なくとも有する樹脂Aを含有する、電子写真用トナー。

【化1】



〔式中、R¹は、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアアルキル基を示し、R²は、水素原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアアルキル基を示し、R³及びR⁴は、炭素数1以上5以下のアルカンジイル基を示す。R³及びR⁴は、同一でも異なってもよい。〕

【請求項2】 ポリヒドロキシアミン化合物が、2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、及び2-アミノ-2-ヒドロキシエチル-1, 3-プロパンジオールから選ばれる1種以上である、請求項1に記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 ポリヒドロキシアミン化合物が、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオールである、請求項1又は2に記載の電子写真用トナー。

【請求項4】 非晶質樹脂、及び結晶性樹脂を含み、
前記非晶質樹脂、及び結晶性樹脂から選ばれる少なくとも1種が、前記樹脂Aである、請求項1～3のいずれかに記載の電子写真用トナー。

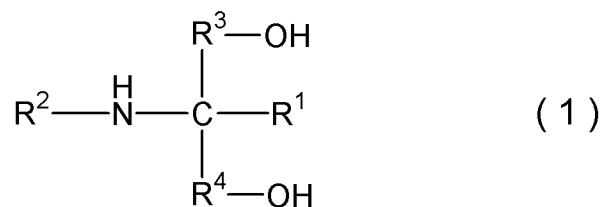
一。

[請求項5] 非晶質樹脂H、前記非晶質樹脂Hよりも20℃以上低い軟化点を有する非晶質樹脂L、及び結晶性樹脂Cを含み、

非晶質樹脂L、及び結晶性樹脂Cから選ばれる少なくとも1種が、前記樹脂Aである、請求項1～4のいずれかに記載の電子写真用トナー。

[請求項6] アルコール成分と、カルボン酸成分と、樹脂Aの全モノマー成分の合計量に対して0.01質量%以上5.0質量%以下の下記式(1)で表されるポリヒドロキシアミン化合物と、を重縮合させて得られるポリエステル部位を少なくとも有する樹脂Aを含む結着樹脂。

[化2]



〔式中、R¹は、水素原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアシル基を示し、R²は、水素原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のヒドロキシアシル基を示し、R³及びR⁴は、炭素数1以上5以下のアルカンジイル基を示す。R³及びR⁴は、同一でも異なってもよい。〕

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/087(2006.01)i, C08G63/685(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G9/087, C08G63/685

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 50-99742 A (Kao Soap Co., Ltd.), 07 August 1975 (07.08.1975), claims; page 3, upper left column, line 18 to upper right column, line 17; examples & US 3985664 A claims; column 3, lines 34 to 48; examples & GB 1457085 A & DE 2461643 A1 & FR 2256443 A	1-2, 6 4-5
X Y	JP 3-266855 A (Konica Corp.), 27 November 1991 (27.11.1991), claim 2; page 5, upper right column, lines 4 to 5 (Family: none)	1-2, 6 4-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 April 2017 (12.04.17)

Date of mailing of the international search report
25 April 2017 (25.04.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004770

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 4-273255 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 29 September 1992 (29.09.1992), paragraphs [0010], [0017] to [0018], [0029] to [0031], [0036] to [0037]; examples 1 to 2, 5 to 9 (Family: none)	1-3, 6 4-5
X Y	JP 5-241374 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 21 September 1993 (21.09.1993), claim 3; paragraphs [0018] to [0019], [0039] to [0043] (Family: none)	1-3, 6 4-5
X Y	JP 2003-255603 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 September 2003 (10.09.2003), claim 1; paragraphs [0007] to [0008], [0027] (Family: none)	1-2, 6 4-5
Y	JP 2015-121579 A (Canon Inc.), 02 July 2015 (02.07.2015), paragraph [0061]; tables 1 to 3 (Family: none)	4-5
X	JP 59-102922 A (Goo Chemical Co., Ltd.), 14 June 1984 (14.06.1984), page 1, lower right column, line 1 to page 2, lower left column, line 15; examples 1 to 8 (Family: none)	6
X	JP 2010-280776 A (Canon Inc.), 16 December 2010 (16.12.2010), claims 1, 4; paragraphs [0008], [0015] to [0016], [0061] to [0063] & US 2012/0065356 A1 claims 1, 5; paragraphs [0021] to [0023], [0085] to [0087] & WO 2010/140599 A1	6
A	US 4601966 A (EASTMAN KODAK CO.), 22 July 1986 (22.07.1986), table 6; Polymer 88 (Family: none)	1-6
A	WO 03/054060 A1 (AKZO NOBEL N.V.), 03 July 2003 (03.07.2003), examples & US 2003/0144457 A1 examples & AU 2002358106 A	6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004770

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3366591 A (MOBIL OIL CORP.), 30 January 1968 (30.01.1968), example 1 (Family: none)	6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03G9/087(2006.01)i, C08G63/685(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03G9/087, C08G63/685

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 50-99742 A (花王石鹸株式会社) 1975.08.07, 特許請求の範囲、 第3頁左上欄第18行~同頁右上欄第17行、実施例 & US 3985664	1-2, 6
Y	A, claims, column 3 lines 34 to 48, examples & GB 1457085 A & DE 2461643 A1 & FR 2256443 A	4-5
X	JP 3-266855 A (コニカ株式会社) 1991.11.27, 請求項2、第5頁右 上欄第4-5行 (ファミリーなし)	1-2, 6
Y		4-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.04.2017

国際調査報告の発送日

25.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福田 由紀

2H

9112

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 4-273255 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1992. 09. 29, [0010]、[0017] – [0018]、[0029] – [0031]、[0036] – [0037]、 実施例 1 – 2, 5 – 9 (ファミリーなし)	1 – 3, 6 4 – 5
X Y	JP 5-241374 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1993. 09. 21, [請 求項 3]、[0018] – [0019]、[0039] – [0043] (ファミリーなし)	1 – 3, 6 4 – 5
X Y	JP 2003-255603 A (日本ゼオン株式会社) 2003. 09. 10, [請求項 1]、 [0007] – [0008]、[0027] (ファミリーなし)	1 – 2, 6 4 – 5
Y	JP 2015-121579 A (キヤノン株式会社) 2015. 07. 02, [0061]、[表 1] – [表 3] (ファミリーなし)	4 – 5
X	JP 59-102922 A (互応化学工業株式会社) 1984. 06. 14, 第 1 頁右下 欄第 1 行 – 第 2 頁左下欄第 1 5 行、実施例 1 – 8 (ファミリーなし)	6
X	JP 2010-280776 A (キヤノン株式会社) 2010. 12. 16, 請求項 1, 請 求項 4, [0008]、[0015] – [0016]、[0061] – [0063] & US 2012/0065356 A1, claim 1, 5, [0021] – [0023]、[0085] – [0087] & WO 2010/140599 A1	6
A	US 4601966 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 1986. 07. 22, table 6, Polymer 88 (No Family)	1 – 6
A	WO 03/054060 A1 (AKZO NOBEL N. V.) 2003. 07. 03, examples & US 2003/0144457 A1, examples & AU 2002358106 A	6
A	US 3366591 A (MOBIL OIL CORPORATION) 1968. 01. 30, example 1 (No Family)	6