

(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2014-199423

(P2014-199423A)

(43) 公開日 平成26年10月23日(2014.10.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 321	2H500
	G03G 9/08 331	
	G03G 9/08 325	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2014-5580 (P2014-5580) (22) 出願日 平成26年1月16日 (2014.1.16) (31) 優先権主張番号 特願2013-52662 (P2013-52662) (32) 優先日 平成25年3月15日 (2013.3.15) (33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(71) 出願人 000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 (74) 代理人 100105681 弁理士 武井 秀彦 (74) 代理人 100119437 弁理士 吉村 康男 (72) 発明者 山田 雅英 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内 (72) 発明者 山本 淳史 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性に優れ、かつ、連続で印刷した際の紙の耐ブロッキング性に優れるトナーバインダー、並びにそのトナーバインダーを含有するトナーを提供する。

【解決手段】少なくとも結着樹脂、着色剤を含む静電荷像現像用トナーにおいて、結着樹脂が結晶性樹脂(A)を含有し、結晶性樹脂(A)が、2種以上の結晶性樹脂(a)を含有してなり、2種以上の結晶性樹脂(a)のそれぞれの吸熱ピーク温度の全体からなる吸熱ピーク温度の組が、2つ以上の異なる吸熱ピーク温度を有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも結着樹脂、着色剤を含む静電荷像現像用トナーにおいて、結着樹脂が結晶性樹脂（A）を含有し、結晶性樹脂（A）が、2種以上の結晶性樹脂（a）を含有してなり、2種以上の結晶性樹脂（a）のそれぞれの吸熱ピーク温度の全体からなる吸熱ピーク温度の組が、2つ以上の異なる吸熱ピーク温度を有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

前記 2 種以上の結晶性樹脂（a）のそれぞれの吸熱ピーク温度の全体からなる吸熱ピーク温度の組における最大の吸熱ピーク温度と最小の吸熱ピーク温度の差が $3 \sim 40^{\circ}\text{C}$ である請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

10

【請求項 3】

前記 2 種以上の結晶性樹脂（a）のそれぞれの吸熱ピーク温度が、いずれも $40 \sim 120^{\circ}\text{C}$ である請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】

前記結晶性樹脂（A）の粘弾性測定において、 30°C から 10°C / 分で昇温した際に、結晶性樹脂（A）の貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ になる温度を（Tup）、（Tup）+ 20°C から 10°C / 分で冷却した際に、結晶性樹脂（A）の貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ になる温度を（Tdown）とした時、下記〔条件 1〕を満たす請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

20

$$0^{\circ}\text{C} < (\text{Tup}) - (\text{Tdown}) \leq 30^{\circ}\text{C} \cdots \cdots [\text{条件 1}]$$

【請求項 5】

結晶性樹脂（A）に含有される前記結晶性樹脂（a）の少なくとも 1 つが、結晶性部（x）及びウレタン結合を有する樹脂である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】

結晶性樹脂（A）に含有される前記結晶性樹脂（a）の少なくとも 1 つが、結晶性部（x）を有し、非結晶性部（y）を持たない樹脂である請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】

結晶性樹脂（A）に含有される前記結晶性樹脂（a）の少なくとも 1 つが、結晶性部（x）と非結晶部（y）とで構成されるブロック樹脂である請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

30

【請求項 8】

前記結晶性部（x）の含有率が、（a）の重量に基づいて $50 \sim 99$ 重量%である請求項 7 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】

前記結晶性部（x）が、結晶性ポリエステル樹脂、結晶性ポリウレタン樹脂、結晶性ポリウレア樹脂、結晶性ビニル樹脂、結晶性エポキシ樹脂、結晶性ポリエーテル樹脂及びその複合樹脂から選ばれる樹脂由来のものである請求項 5 乃至 8 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

40

【請求項 10】

トナーバインダーの重量に基づく前記結晶性樹脂（A）の含有率が 51 重量%以上である請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電荷像現像用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

50

従来、低エネルギーでトナーを定着する技術が望まれている。そのため、より低温で定着し得る静電荷現像用トナーの要求が強い。

トナーの溶融粘度を低くすることで、低温定着性を確保することができるため、結晶性樹脂をトナーバインダーとして用いる方法が古くから知られている。しかしながら、溶融時の弾性不足によりホットオフセットが生じる問題があった。

そこで、この問題を解決する手段として、トナーバインダー（結着樹脂）として結晶性樹脂と非晶性樹脂を併用する方法（特許文献1、2）や、結晶性ポリエステルと非晶性樹脂とのブロックポリマーが開示されている（特許文献3～6）。しかしながら、連続で印刷した際、紙に定着したトナー層の粘度が低すぎるため、印刷した紙同士がブロッキングする問題があった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性に優れ、かつ、連続で印刷した際の紙の耐ブロッキング性に優れるトナーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は、（1）「結晶性樹脂（A）を含有してなるトナーであって、結晶性樹脂（A）が、2種以上の結晶性樹脂（a）を含有してなり、2種以上の結晶性樹脂（a）のそれぞれの吸熱ピーク温度の全体からなる吸熱ピーク温度の組は、2つ以上の異なる吸熱ピーク温度を有するものであることを特徴とするトナー。」である。

【発明の効果】

【0005】

本発明のトナーバインダーを含有してなる本発明のトナーは、低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性に優れ、かつ、連続で印刷した際の紙の耐ブロッキング性に優れるという効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0006】

本発明は、前記（1）記載の「静電荷現像用トナー」に係わるものであるが、この「静電荷現像用トナー」は、以下の詳細な説明から理解されるように、つぎの（2）～（10）記載のトナーの形態を包含する。

（2）「前記2種以上の結晶性樹脂（a）のそれぞれの吸熱ピーク温度の全体からなる吸熱ピーク温度の組における最大の吸熱ピーク温度と最小の吸熱ピーク温度の差が3～40℃である前記（1）に記載の静電荷現像用トナー。」

（3）「前記2種以上の結晶性樹脂（a）のそれぞれの吸熱ピーク温度が、いずれも40～120℃である前記（1）又は（2）に記載の静電荷現像用トナー。」

（4）「前記結晶性樹脂（A）の粘弾性測定において、30℃から10℃/分で昇温した際に、結晶性樹脂（A）の貯蔵弾性率が 1.0×10^6 Paになる温度を（Tup）、（Tup）+20℃から10℃/分で冷却した際に、結晶性樹脂（A）の貯蔵弾性率が 1.0×10^6 Paになる温度を（Tdown）とした時、下記〔条件1〕を満たす前記（1）乃至（3）のいずれかに記載の静電荷現像用トナー；

$0^\circ\text{C} < (\text{Tup}) - (\text{Tdown}) \leq 30^\circ\text{C} \cdots \cdots [\text{条件1}]$ 。」

（5）「結晶性樹脂（A）に含有される前記結晶性樹脂（a）の少なくとも1つが、結晶性部（x）及びウレタン結合を有する樹脂である前記（1）乃至（4）のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。」

（6）「結晶性樹脂（A）に含有される前記結晶性樹脂（a）の少なくとも1つが、結晶性部（x）を有し、非結晶性部（y）を持たない樹脂である前記（1）乃至（5）のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。」

（7）「結晶性樹脂（A）に含有される前記結晶性樹脂（a）の少なくとも1つが、結晶

10

20

30

40

50

性部（x）と非結晶部（y）とで構成されるブロック樹脂である前記（1）乃至（6）のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。」

（8）「前記結晶性部（x）の含有率が、（a）の重量に基づいて50～99重量%である前記（7）に記載の静電荷像現像用トナー。」

（9）「前記結晶性部（x）が、結晶性ポリエステル樹脂、結晶性ポリウレタン樹脂、結晶性ポリウレア樹脂、結晶性ビニル樹脂、結晶性エポキシ樹脂、結晶性ポリエーテル樹脂及びその複合樹脂から選ばれる樹脂由来のものである前記（5）乃至（8）のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。」

（10）「トナーバインダーの重量に基づく前記結晶性樹脂（A）の含有率が51重量%以上である前記（1）乃至（9）のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。」

10

【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。

前記のように、本発明における結晶性樹脂（A）は、2種以上の結晶性樹脂（a）を含有してなる。

本発明における結晶性樹脂とは、樹脂の軟化点（以下 T_m と略記する）と融解熱の吸熱ピーク温度（以下 T_a と略記する）との比（ T_m/T_a ）が0.8～1.55であり、DSCにおいて、階段状の吸熱量変化ではなく、明確な吸熱ピークを有する樹脂を意味する。 T_m 、 T_a は以下の方法で測定することができる。

< T_m の測定方法>

高化式フローテスター {「CFT-500D」[(株)島津製作所製]}を用いて、測定する。 T_m の測定に供する（a）は、1gを測定試料として用いる。測定試料を1gの測定試料を昇温速度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て、「プランジャー降下量（流れ値）」と「温度」とのグラフを描き、プランジャーの降下量の最大値の1/2に対応する温度をグラフから読み取り、この値（測定試料の半分が流出したときの温度）を T_m とする。

20

< T_a の測定方法>

示差走査熱量計 {「DSC210」[セイコー電子工業(株)製]}を用いて測定する。

T_a の測定に供する（a）は、前処理として、130℃で溶融した後、130℃から70℃まで1.0℃/分の速度で降温し、次に70℃から10℃まで0.5℃/分の速度で降温する。ここで、一度DSCにより、昇温速度20℃/分で昇温して吸発熱変化を測定して、「吸発熱量」と「温度」とのグラフを描き、このとき観測される20～100℃にある吸熱ピーク温度を T_a' とする。複数ある場合は最も吸熱量が大きいピークの温度を T_a' とする。最後に試料を（ $T_a' - 10$ ）℃で6時間保管した後、（ $T_a' - 15$ ）℃で6時間保管する。

30

次いで、前記（a）を、DSCにより降温速度10℃/分で0℃まで冷却した後、昇温速度20℃/分で昇温して吸発熱変化を測定して同様のグラフを描き、吸熱量の最大ピークに対応する温度を、融解熱の吸熱ピーク温度（ T_a ）とする。

【0008】

40

本発明における結晶性樹脂（a）としては、結晶性ポリエステル樹脂（a1）、結晶性ポリウレタン樹脂（a2）、結晶性ポリウレア樹脂（a3）、結晶性ビニル樹脂（a4）、結晶性エポキシ樹脂（a5）及び結晶性ポリエーテル樹脂（a6）等が挙げられる。

【0009】

[結晶性ポリエステル樹脂（a1）]

結晶性ポリエステル樹脂（a1）としては、ジオール（1）と、ジカルボン酸（2）を構成単位とするものが挙げられる。

【0010】

ジオール（1）としては、炭素数2～30のアルキレングリコール（例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブ

50

タンジオール、1, 6-ヘキサジオール、オクタジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ネオペンチルグリコール及び2, 2-ジエチル-1, 3-プロパジオール等) ; 数平均分子量 (以下 M_n と略記する) = 106~10,000のアルキレンエーテルグリコール (例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレンエーテルグリコール等) ; 炭素数6~24の脂環式ジオール (例えば1, 4-シクロヘキサジメタノール及び水素添加ビスフェノールA等) ; M_n = 100~10,000の前記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (以下AOと略記する) 付加物 (付加モル数2~100) [例えば1, 4-シクロヘキサジメタノールのエチレンオキサイド (以下EOと略記する) 10モル付加物等] ; 炭素数15~30のビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールS等) 又は炭素数12~24のポリフェノール (例えばカテコール、ハイドロキノン及びレゾルシン等) のAO [EO、プロピレンオキサイド (以下POと略記する) 及びブチレンオキサイド (以下BOと略記する) 等] 付加物 (付加モル数2~100) (例えばビスフェノールA・EO 2~4モル付加物及びビスフェノールA・PO 2~4モル付加物等) ; 重量平均分子量 (以下 M_w と略記する) = 100~5,000のポリラクトジオール (例えばポリ-ε-カプロラクトジオール等) ; M_w = 1,000~20,000のポリブタジエンジオール等が挙げられる。

これらのうち好ましいのは、アルキレングリコール及びビスフェノール類のAO付加物であり、更に好ましいのはビスフェノール類のAO付加物、及びビスフェノール類のAO付加物とアルキレングリコールとの混合物である。

【0011】

ジカルボン酸 (2) としては、炭素数4~32のアルカンジカルボン酸 (例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸及びオクタデカンジカルボン酸等) ; 炭素数4~32のアルケンジカルボン酸 (例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸及びメサコン酸等) ; 炭素数8~40の分岐アルケンジカルボン酸 [例えばダイマー酸、アルケニルコハク酸 (ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸及びオクタデセニルコハク酸等) ; 炭素数12~40の分岐アルカンジカルボン酸 [例えばアルキルコハク酸 (デシルコハク酸、ドデシルコハク酸及びオクタデシルコハク酸等) ; 炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸 (例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びナフタレンジカルボン酸等) 等が挙げられる。

これらのうち好ましいのは、アルケンジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸であり、更に好ましいのは芳香族ジカルボン酸である。

【0012】

(a1) は、トナーの耐熱保存安定性の観点から、ジオール (1) 及びジカルボン酸 (2) の構成単位としての合計炭素数が10以上のものが好ましく、更に好ましくは12以上、特に好ましくは14以上であり、トナーの低温定着性の観点から、前記合計炭素数が52以下のものが好ましく、更に好ましくは45以下、特に好ましくは40以下、最も好ましくは30以下である。

【0013】

[結晶性ポリウレタン樹脂 (a2)]

結晶性ポリウレタン樹脂 (a2) としては、前記ジオール (1) 及び／又はジアミン (3) と、ジイソシアネート (4) を構成単位とするもの (a2-1) 、並びに前記結晶性ポリエステル樹脂 (a1) と、前記ジオール (1) 及び／又はジアミン (3) と、ジイソシアネート (4) を構成単位とするもの (a2-2) 等が挙げられる。

【0014】

ジアミン (3) としては、炭素数2~18の脂肪族ジアミン及び芳香族ジアミン (炭素数6~20) 等が挙げられる。

炭素数2~18の脂肪族ジアミンとしては、鎖状脂肪族ジアミン及び環状脂肪族ジアミン等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0015】

鎖状脂肪族ジアミンとしては、炭素数2～12のアルキレンジアミン（エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン等）及びポリアルキレン（炭素数2～6）ポリアミン〔ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン及びペンタエチレンヘキサミン等〕等が挙げられる。

環状脂肪族ポリアミンとしては、炭素数4～15の脂環式ジアミン〔1, 3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、4, 4'-メチレンジシクロヘキサレンジアミン（水添メチレンジアニリン）及び3, 9-ビス（3-アミノプロピル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン等〕及び炭素数4～15の複素環式ジアミン〔ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1, 4-ジアミノエチルピペラジン、及び1, 4-ビス（2-アミノ-2-メチルプロピル）ピペラジン等〕等が挙げられる。

【0016】

芳香族ジアミン（炭素数6～20）としては、非置換芳香族ジアミン、アルキル基（メチル基、エチル基、n-又はイソプロピル基及びブチル基等の炭素数1～4のアルキル基）を有する芳香族ジアミン等が挙げられる。

【0017】

非置換芳香族ジアミンとしては、1, 2-, 1, 3-又は1, 4-フェニレンジアミン、2, 4'-又は4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、チオジアニリン、ビス（3, 4-ジアミノフェニル）スルホン、2, 6-ジアミノピリジン、m-アミノベンジルアミン、ナフチレンジアミン及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0018】

アルキル基（メチル基、エチル基、n-又はイソプロピル基及びブチル基等の炭素数1～4のアルキル基）を有する芳香族ジアミンとしては、2, 4-又は2, 6-トリレンジアミン、クルードトリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ビス（o-トルイジン）、ジアニシジン、ジアミノジトリルスルホン、1, 3-ジメチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジメチル-2, 6-ジアミノベンゼン、1, 4-ジエチル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジイソプロピル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジブチル-2, 5-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 3, 5-トリエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロピル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 6-ジアミノベンゼン、2, 3-ジメチル-1, 4-ジアミノナフタレン、2, 6-ジメチル-1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジイソプロピル-1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジブチル-1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジエチル-3'-メチル-2', 4-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジイソプロピル-3'-メチル-2', 4-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-2, 2'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン及びこれらの混合物等

10

20

30

40

50

が挙げられる。

【0019】

ジイソシアネート（4）としては、炭素数（NCO基中の炭素を除く。以下同様。）6～20の芳香族ジイソシアネート、炭素数2～18の脂肪族ジイソシアネート、これらのジイソシアネートの変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基及びオキサゾリドン基含有変性物等）及びこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

【0020】

芳香族ジイソシアネートとしては、1, 3-又は1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-又は2, 6-トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製TDI、m-又はp-キシリレンジイソシアネート（XDI）、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、2, 4'-又は4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、粗製MDI〔粗製ジアミノフェニルメタン〔ホルムアルデヒドと芳香族アミン（アニリン）又はその混合物との縮合生成物及びこれらの混合物等が挙げられる。〕

【0021】

脂肪族ジイソシアネートとしては、鎖状脂肪族ジイソシアネート及び環状脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。

鎖状脂肪族ジイソシアネートとしては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス（2-イソシアナトエチル）フマレート、ビス（2-イソシアナトエチル）カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート及びこれらの混合物等が挙げられる。

環状脂肪族ジイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（水添MDI）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート（水添TDI）、ビス（2-イソシアナトエチル）-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-又は2, 6-ノルボルナンジイソシアネート及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0022】

ジイソシアネートの変性物には、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基及び／又はオキサゾリドン基を含有する変性物等が用いられ、変性MDI（ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI及びトリヒドロカルビルホスフェート変性MDI等）、ウレタン変性TDI及びこれらの混合物〔例えば変性MDIとウレタン変性TDI（イソシアネート含有プレポリマー）との混合物〕等が挙げられる。

【0023】

ジイソシアネート（4）のうちで好ましいのは、炭素数6～15の芳香族ジイソシアネート、炭素数4～15の脂肪族ジイソシアネートであり、更に好ましいのはTDI、MDI、HDI、水添MDI及びIPDIである。

【0024】

結晶性ポリウレタン樹脂（a2）は、前記ジオール（1）に加え、カルボン酸（塩）基、スルホン酸（塩）基、スルファミン酸（塩）基及びリン酸（塩）基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有するジオール（1'）を構成単位としてもよい。（a2）がジオール（1'）を構成単位とすることにより、トナーの帯電性、耐熱保存安定性が向上する。

なお、本発明における「酸（塩）」は、酸又は酸塩を意味する。

【0025】

カルボン酸（塩）基を有するジオール（1'）としては、酒石酸（塩）、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロパン酸（塩）、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸（

10

20

30

40

50

塩)及び3-[ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]プロパン酸(塩)等が挙げられる。

スルホン酸(塩)基を有するジオール(1')としては、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)エタンスルホン酸(塩)、2-[ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタンスルホン酸(塩)及び5-スルホ-イソフタル酸-1,3-ビス(2-ヒドロキシエチル)エステル(塩)等が挙げられる。

スルファミン酸(塩)基を有するジオール(1')としては、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)スルファミン酸(塩)、N,N-ビス(3-ヒドロキシプロピル)スルファミン酸(塩)、N,N-ビス(4-ヒドロキシブチル)スルファミン酸(塩)及びN,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)スルファミン酸(塩)等が挙げられる。

10

リン酸(塩)基を有するジオール(1')としては、ビス(2-ヒドロキシエチル)ホスフェート(塩)等が挙げられる。

酸塩を構成する塩としては、アンモニウム塩、アミン塩(メチルアミン塩、ジメチルアミン塩、トリメチルアミン塩、エチルアミン塩、ジエチルアミン塩、トリエチルアミン塩、プロピルアミン塩、ジプロピルアミン塩、トリプロピルアミン塩、ブチルアミン塩、ジブチルアミン塩、トリブチルアミン塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、N-メチルエタノールアミン塩、N-エチルエタノールアミン塩、N,N-ジメチルエタノールアミン塩、N,N-ジエチルエタノールアミン塩、ヒドロキシルアミン塩、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン塩及びモルホリン塩等)、4級アンモニウム塩[テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩及びトリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム塩等]、アルカリ金属塩(ナトリウム塩及びカリウム塩等)が挙げられる。

20

ジオール(1')のうち、トナーの帯電性及び耐熱保存安定性の観点から好ましいのは、カルボン酸(塩)基を有するジオール(1')及びスルホン酸(塩)基を有するジオール(1')である。

【0026】

[結晶性ポリウレア樹脂(a3)]

結晶性ポリウレア樹脂(a3)としては、前記ジアミン(3)とジイソシアネート(4)を構成単位とするもの等が挙げられる。

【0027】

30

[結晶性ビニル樹脂(a4)]

結晶性ビニル樹脂(a4)としては、重合性二重結合を有する単量体を単独重合又は共重合した重合体である。重合性二重結合を有する単量体としては、以下の(5)~(13)が挙げられる。

【0028】

(5) 重合性二重結合を有する炭化水素：

(5-1) 重合性二重結合を有する脂肪族炭化水素：

(5-1-1) 重合性二重結合を有する鎖状炭化水素：炭素数2~30のアルケン(例えばエチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン及びオクタデセン等)；炭素数4~30のアルカジエン(例えばブタジエン、イソプレネ、1,4-ペンタジエン、1,6-ヘキサジエン及び1,7-オクタジエン等)。

40

(5-1-2) 重合性二重結合を有する環状炭化水素：炭素数6~30のモノ又はジシクロアルケン(例えばシクロヘキセン、ビニルシクロヘキセン及びエチリデンビスシクロヘプテン等)及び炭素数5~30のモノ又はジシクロアルカジエン[例えば(ジ)シクロペンタジエン等]等。

(5-2) 重合性二重結合を有する芳香族炭化水素：スチレン；スチレンのハイドロカルビル(炭素数1~30のアルキル、シクロアルキル、アラルキル及び／又はアルケニル)置換体(例えばα-メチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキ

50

シルスチレン、ベンジルスチレン、クロチルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン及びトリビニルベンゼン等）；及びビニルナフタレン等。

【0029】

（6）カルボキシル基と重合性二重結合を有する単量体及びそれらの塩：

炭素数3～15の不飽和モノカルボン酸〔例えば（メタ）アクリル酸〔「（メタ）アクリル」は、アクリル又はメタクリルを意味する。〕、クロトン酸、イソクロトン酸及び桂皮酸等〕；炭素数3～30の不飽和ジカルボン酸（無水物）〔例えば（無水）マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、（無水）シトラコン酸及びメサコン酸等〕；及び炭素数3～10の不飽和ジカルボン酸のモノアルキル（炭素数1～10）エステル（例えばマレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノデシルエステル、フマル酸モノエチルエステル、イタコン酸モノブチルエステル及びシトラコン酸モノデシルエステル等）等。

10

カルボキシル基と重合性二重結合を有する単量体の塩を構成する塩としては、例えばアルカリ金属塩（ナトリウム塩及びカリウム塩等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム塩及びマグネシウム塩等）、アンモニウム塩、アミン塩及び4級アンモニウム塩等が挙げられる。

アミン塩としては、アミン化合物であれば特に限定されないが、例えば1級アミン塩（エチルアミン塩、ブチルアミン塩及びオクチルアミン塩等）、2級アミン（ジエチルアミン塩及びジブチルアミン塩等）、3級アミン（トリエチルアミン塩及びトリブチルアミン塩等）が挙げられる。4級アンモニウム塩としては、テトラエチルアンモニウム塩、トリエチルラウリルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩及びトリブチルラウリルアンモニウム塩等が挙げられる。

20

カルボキシル基と重合性二重結合を有する単量体の塩としては、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、マレイン酸モノナトリウム、マレイン酸ジナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、マレイン酸モノカリウム、アクリル酸リチウム、アクリル酸セシウム、アクリル酸アンモニウム、アクリル酸カルシウム及びアクリル酸アルミニウム等が挙げられる。

【0030】

（7）スルホ基と重合性二重結合を有する単量体及びそれらの塩：

炭素数2～14のアルケンスルホン酸（例えばビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸及びメチルビニルスルホン酸等）；スチレンスルホン酸及びこのアルキル（炭素数2～24）誘導体（例えば α -メチルスチレンスルホン酸等；炭素数5～18のスルホ（ヒドロキシ）アルキル（メタ）アクリレート（例えばスルホプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロキシプロピルスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエタンスルホン酸及び3-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸等）；炭素数5～18のスルホ（ヒドロキシ）アルキル（メタ）アクリルアミド〔例えば2-（メタ）アクリロイルアミノ-2, 2-ジメチルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び3-（メタ）アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸等〕；アルキル（炭素数3～18）アリルスルホコハク酸（例えばプロピルアリルスルホコハク酸、ブチルアリルスルホコハク酸、2-エチルヘキシルアリルスルホコハク酸等）；ポリ〔n（重合度。以下同様。）＝2～30〕オキシアルキレン（オキシエチレン、オキシプロピレン及びオキシブチレン等。オキシアルキレンは単独又は併用でもよく、併用する場合、付加形式はランダム付加でもブロック付加でもよい。）モノ（メタ）アクリレートの硫酸エステル〔例えばポリ（n＝5～15）オキシエチレンモノメタクリレート硫酸エステル及びポリ（n＝5～15）オキシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステル等〕；下記一般式（1）～（3）で表される化合物；及びこれらの塩等が挙げられる。

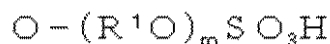
30

40

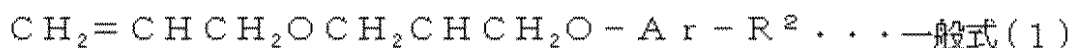
なお、塩としては、（6）カルボキシル基と重合性二重結合を有する単量体の塩を構成する塩として例示したものが挙げられる。

【0031】

【化1】

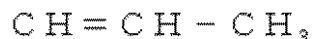


|

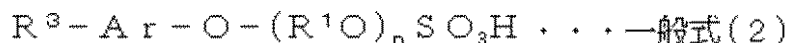


【0032】

【化2】

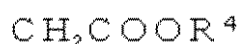


|

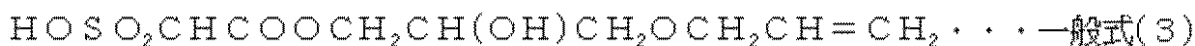


【0033】

【化3】



|



20

(式中、 R^1 は炭素数2～4のアルキレン基であり、 R^1O が複数ある場合、1種でも2種以上でもよく、2種以上を併用した場合は、結合形式はランダムでもブロックでもよい； R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に炭素数1～15のアルキル基； m 及び n は、それぞれ独立に1～50の数； Ar はベンゼン環； R^4 は、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～15のアルキル基を表す。)

【0034】

(8) ホスホノ基と重合性二重結合を有する単量体及びその塩：

(メタ)アクリロイルオキシアルキルリン酸モノエステル(アルキル基の炭素数1～24)(例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート及びフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート等)、(メタ)アクリロイルオキシアルキルホスホン酸(アルキル基の炭素数1～24)(例えば2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸等)。

30

なお、塩としては、(6)カルボキシル基と重合性二重結合を有する単量体を構成する塩として例示したものの挙げられる。

【0035】

(9) ヒドロキシル基と重合性二重結合を有する単量体：

ヒドロキシスチレン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1, 4-ジオール、プロパルギルアルコール、2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル及び庶糖アリルエーテル等。

40

【0036】

(10) 重合性二重結合を有する含窒素単量体：

(10-1) アミノ基と重合性二重結合を有する単量体：

アミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、N-アミノエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アリルアミン、モルホリノエチル(メタ)アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、クロチルアミン、N, N-ジメチルアミノスチレン、メチル- α -アセトアミノアクリレート、ビニルイミダゾー

50

ル、N-ビニルピロール、N-ビニルチオピロリドン、N-アリールフェニレンジアミン、アミノカルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾール、アミノメルカプトチアゾール及びこれらの塩等。

(10-2) アミド基と重合性二重結合を有する単量体：

(メタ) アクリルアミド、N-メチル(メタ) アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ) アクリルアミド、N, N'-メチレンビス(メタ) アクリルアミド、桂皮酸アミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジベンジルアクリルアミド、メタクリルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド及びN-ビニルピロリドン等。

(10-3) ニトリル基と重合性二重結合を有する炭素数3~10の単量体：

(メタ) アクリロニトリル、シアノスチレン及びシアノアクリレート等。

(10-4) ニトロ基と重合性二重結合を有する炭素数8~12の単量体：

ニトロスチレン等。

【0037】

(11) エポキシ基と重合性二重結合を有する炭素数6~18の単量体：

グリシジル(メタ) アクリレート及びp-ビニルフェニルフェニルオキシライド等。

【0038】

(12) ハロゲン元素と重合性二重結合を有する炭素数2~16の単量体：

塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、クロロスチレン、ブロムスチレン、ジクロロスチレン、クロロメチルスチレン、テトラフルオロスチレン及びクロロブレン等。

【0039】

(13) 重合性二重結合を有するエステル、重合性二重結合を有するエーテル、重合性二重結合を有するケトン及び重合性二重結合を有する含硫黄化合物：

(13-1) 重合性二重結合を有する炭素数4~16のエステル：

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアリルフタレート、ジアリルアジエート、イソプロペニルアセテート、ビニルメタクリレート、メチル-4-ビニルベンゾエート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニル(メタ) アクリレート、ビニルメトキシアセテート、ビニルベンゾエート、エチル- α -エトキシアクリレート、炭素数1~50のアルキル基を有するアルキル(メタ) アクリレート〔メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、プロピル(メタ) アクリレート、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、ドデシル(メタ) アクリレート、ヘキサデシル(メタ) アクリレート、ヘプタデシル(メタ) アクリレート及びエイコシル(メタ) アクリレート等〕、ジアルキルフマレート(2個のアルキル基は、炭素数2~8の直鎖、分枝鎖又は脂環式の基である)、ジアルキルマレエート(2個のアルキル基は、炭素数2~8の直鎖、分枝鎖又は脂環式の基である)、ポリ(メタ) アリロキシアルカン類(ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン、テトラアリロキシプロパン、テトラアリロキシブタン及びテトラメタアリロキシエタン等)等、ポリアルキレングリコール鎖と重合性二重結合を有する単量体〔ポリエチレングリコール〔Mn=300〕モノ(メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール(Mn=500)モノアクリレート、メチルアルコールEO10モル付加物(メタ) アクリレート及びラウリルアルコールEO30モル付加物(メタ) アクリレート等〕、ポリ(メタ) アクリレート類〔多価アルコール類のポリ(メタ) アクリレート：エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート及びポリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート等〕等が挙げられる。

(13-2) 重合性二重結合を有する炭素数3~16のエーテル：

ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル-2-エチルヘキシルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニル-2-メトキシエチルエーテル、メトキシブタジエン、ビニル-2-ブトキシエチルエーテ

10

20

30

40

50

ル、3, 4-ジヒドロ-1, 2-ピラン、2-ブトキシ-2'-ビニロキシジエチルエーテル、アセトキシスチレン及びフェノキシスチレン等が挙げられる。

(13-3) 重合性二重結合を有する炭素数4~12のケトン：

ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン及びビニルフェニルケトン等が挙げられる。

(13-4) 重合性二重結合を有する炭素数2~16の含硫黄化合物：

ジビニルサルファイド、p-ビニルジフェニルサルファイド、ビニルエチルサルファイド、ビニルエチルスルホン、ジビニルスルホン及びジビニルスルホキサイド等が挙げられる。

【0040】

〔結晶性エポキシ樹脂(a5)〕

結晶性エポキシ樹脂(a5)としては、ポリエポキシド(14)の開環重合物、ポリエポキシド(14)と活性水素含有化合物〔水、前記ジオール(1)、ジカルボン酸(2)、ジアミン(3)等〕との重付加物等が挙げられる。

【0041】

ポリエポキシド(14)としては、分子中に2個以上のエポキシ基を有していれば特に限定されない。ポリエポキシド(14)のうち好ましいのは、硬化物の機械的性質の観点から分子中にエポキシ基を2~6個有するものである。ポリエポキシド(14)のエポキシ当量(エポキシ基1個当たりの分子量)は、好ましくは65~1,000であり、更に好ましくは90~500である。エポキシ当量が1,000以下であると、架橋構造が密になり硬化物の耐水性、耐薬品性及び機械的強度等の物性が向上し、一方、エポキシ当量が65未満のものを合成するのは困難である。

【0042】

ポリエポキシド(14)としては、芳香族系ポリエポキシ化合物、複素環系ポリエポキシ化合物、脂環族系ポリエポキシ化合物及び脂肪族系ポリエポキシ化合物等が挙げられる。

芳香族系ポリエポキシ化合物としては、多価フェノール類のグリシジルエーテル体及びグリシジルエステル体、グリシジル芳香族ポリアミン並びにアミノフェノールのグリシジル化物等が挙げられる。

多価フェノールのグリシジルエーテル体としては、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールBジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールAジグリシジル、テトラクロロビスフェノールAジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ヒドロキシノンジグリシジルエーテル、ピロガロールトリグリシジルエーテル、1,5-ジヒドロキシナフタリンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフチルクレゾールトリグリシジルエーテル、トリス(ヒドロキシフェニル)メタントリグリシジルエーテル、ジナフチルトリオールトリグリシジルエーテル、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンテトラグリシジルエーテル、p-グリシジルフェニルジメチルトリアルビスフェノールAグリシジルエーテル、トリスメチル-*tert*-ブチル-*tert*-ブチルヒドロキシメタントリグリシジルエーテル、9,9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フロオレンジグリシジルエーテル、4,4'-オキシビス(1,4-フェニルエチル)テトラクレゾールグリシジルエーテル、4,4'-オキシビス(1,4-フェニルエチル)フェニルグリシジルエーテル、ビス(ジヒドロキシナフタレン)テトラグリシジルエーテル、フェノール又はクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、リモネンフェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、ビスフェノールA2モルとエピクロロヒドリン3モルの反応から得られるジグリシジルエーテル体、フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒド又はホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体、及びレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル

10

20

30

40

50

体等が挙げられる。

多価フェノールのグリシジルエステル体としては、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル及びテレフタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。

グリシジル芳香族ポリアミンとしては、N，N－ジグリシジルアニリン、N，N，N’，N’－テトラグリシジルキシリレンジアミン及びN，N，N’，N’－テトラグリシジルジフェニルメタンジアミン等が挙げられる。更に、前記芳香族系として、P－アミノフェノールのトリグリシジルエーテル、トリレンジイソシアネート又はジフェニルメタンジイソシアネートとグリシドールの付加反応によって得られるジグリシジルウレタン化合物、前記2反応物にポリオールも反応させて得られるグリシジル基含有ポリウレタン（プレ）ポリマー及びビスフェノールAのAO付加物のジグリシジルエーテル体も含む。

複素環系ポリエポキシ化合物としては、トリスグリシジルメラミンが挙げられる。；脂環族系ポリエポキシ化合物としては、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、リモネンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド、ビス（2，3－エポキシシクロペンチル）エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3，4－エポキシ－6－メチルシクロヘキシルメチル－3’，4’－エポキシ－6’－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3，4－エポキシ－6－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（3，4－エポキシ－6－メチルシクロヘキシルメチル）ブチルアミン及びダイマー酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。脂環族系としては、前記芳香族系ポリエポキシド化合物の核水添化物も含む。脂肪族系ポリエポキシ化合物としては、多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体、多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体及びグリシジル脂肪族アミンが挙げられる。多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、1，6－ヘキサレンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル及びポリグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体としては、ジグリシジルオキサレート、ジグリシジルマレート、ジグリシジルスクシネート、ジグリシジルグルタレート、ジグリシジリアジペート及びジグリシジルピメレート等が挙げられる。グリシジル脂肪族アミンとしては、N，N，N’，N’－テトラグリシジルヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。脂肪族系としては、ジグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレートの（共）重合体も含む。

ポリエポキシド（14）のうち好ましいのは、脂肪族系ポリエポキシ化合物及び芳香族系ポリエポキシ化合物である。ポリエポキシドは、2種以上を併用してもよい。

【0043】

〔結晶性ポリエーテル樹脂（a6）〕

結晶性ポリエーテル樹脂（a6）としては、結晶性ポリオキシアルキレンポリオール等が挙げられる。

結晶性ポリオキシアルキレンポリオールの製造方法としては特に限定されず、公知のいずれの方法でもよい。

例えば、キラル体のポリオキシアルキレンポリオールを、通常のポリオキシアルキレンポリオールの重合で使用される触媒で開環重合させる方法（Journal of the American Chemical Society、1956年、第78巻、第18号、p. 4787－4792 に記載）や、安価なラセミ体のポリオキシアルキレンポリオールを、立体的に嵩高い特殊な化学構造の錯体を触媒として用いて、開環重合させる方法が挙げられる。

特殊な錯体を用いる方法としては、ランタノイド錯体と有機アルミニウムを接触させた

化合物を触媒として用いる方法（特開平 1 1 - 1 2 3 5 3 号公報に記載）やバイメタル- μ -オキソアルコキサイドとヒドロキシル化合物をあらかじめ反応させる方法（特表 2 0 0 1 - 5 2 1 9 5 7 号公報に記載）等が挙げられる。

また、非常にアイソタクティシティーの高いポリオキシアルキレンポリオールを得る方法として、サレン錯体を触媒として用いる方法（Journal of the American Chemical Society、2005 年、第 1 2 7 巻、第 3 3 号、p. 1 1 5 6 6 - 1 1 5 6 7 に記載）等が挙げられる。

【0044】

例えば、キラル体のポリオキシアルキレンポリオールを用い、その開環重合時に、開始剤として、グリコー又は水を用いると、末端にヒドロキシル基を有するアイソタクティシティーが 5 0 % 以上であるポリオキシアルキレングリコールが得られる。アイソタクティシティーが 5 0 % 以上であるポリオキシアルキレングリコールは、その末端を例えば、カルボキシル基になるように変性したものであってもよい。なお、アイソタクティシティーが 5 0 % 以上であると、通常ポリオキシアルキレンポリオールは結晶性を有する。

上記グリコールとしては、前記ジオール（1）等が挙げられ、カルボキシ変性するのに用いるカルボン酸としては、前記ジカルボン酸（2）等が挙げられる。

【0045】

結晶性ポリオキシアルキレンポリオールの製造に用いる原料としては、プロピレンオキサイド、1-クロロオキセタン、2-クロロオキセタン、1, 2-ジクロロオキセタン、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、ブチレンオキサイド、メチルグリシジルエーテル、1, 2-ベンチレンオキサイド、2, 3-ベンチレンオキサイド、3-メチル-1, 2-ブチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、1, 2-ヘキシレンオキサイド、3-メチル-1, 2-ベンチレンオキサイド、2, 3-ヘキシレンオキサイド、4-メチル-2, 3-ベンチレンオキサイド、アリルグリシジルエーテル、1, 2-ヘプチレンオキサイド、スチレンオキサイド及びフェニルグリシジルエーテル等が挙げられる。

これらの原料は、単独でも 2 種以上を併用してもよい。

これらのうち好ましいのは、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド及びシクロヘキセンオキサイドである。

【0046】

結晶性樹脂（a）のうち、トナーの接着強度の観点から好ましいのは、結晶性ポリエステル樹脂（a 1）及び結晶性ポリウレタン樹脂（a 2）であり、更に好ましいのは（a 2）、特に好ましいのは（a 2-2）、最も好ましいのは、（a 2-2）のうち、分子中にエステル基及びウレタン基を有するものである。

【0047】

本発明における結晶性樹脂（A）は、2 種以上の結晶性樹脂（a）を含有してなり、前記 2 種以上の結晶性樹脂（a）のそれぞれの吸熱ピーク温度の全体からなる吸熱ピーク温度の組は、2 つ以上の異なる（Ta）を有する。

例えば、結晶性樹脂（A-1）がもしも 5 種類の結晶性樹脂（a-1）～（a-5）を含有し、結晶性樹脂（A-2）がもしも 5 種類の結晶性樹脂（a-6）～（a-10）を含有している場合であって、それぞれの（Ta）が以下のとおりである場合、（A-1）、（A-2）は、それぞれ 2 種以上の結晶性樹脂（a）を含有してなり、しかも前記 2 種以上の結晶性樹脂（a）のそれぞれの吸熱ピーク温度の全体からなる吸熱ピーク温度の組は、2 つ以上の異なる（Ta）を有することになる。

結晶性樹脂（A-1）の吸熱ピーク温度の組

（a-1）：（Ta）= 5 0 °C

（a-2）：（Ta）= 5 0 °C

（a-3）：（Ta）= 5 0 °C

（a-4）：（Ta）= 5 0 °C

（a-5）：（Ta）= 5 2 °C

結晶性樹脂（A-2）の吸熱ピーク温度の組

(a-6) : (Ta) = 53 °C
 (a-7) : (Ta) = 60 °C
 (a-8) : (Ta) = 58 °C
 (a-9) : (Ta) = 71 °C
 (a-10) : (Ta) = 84 °C

【0048】

一方、結晶性樹脂 (A'-S) がもしも5種類の結晶性樹脂 (a-11) ~ (a-15) を含有している場合であって、それぞれの (Ta) が以下の通りである場合、(A'-S) は、前記2種以上の結晶性樹脂 (a) を含有しているが、その2種以上の結晶性樹脂 (a) のそれぞれの吸熱ピーク温度の全体からなる吸熱ピーク温度の組は、2つ以上の異なる (Ta) を有することにならない。

10

結晶性樹脂 (A'-S) の吸熱ピーク温度の組

(a-11) : (Ta) = 62 °C
 (a-12) : (Ta) = 62 °C
 (a-13) : (Ta) = 62 °C
 (a-14) : (Ta) = 62 °C
 (a-15) : (Ta) = 62 °C

【0049】

結晶性樹脂 (A) に含有される前記2種以上の結晶性樹脂 (a) のそれぞれの吸熱ピーク温度は、低温定着性と耐熱保存安定性の観点から、いずれも40~120 °Cであることが好ましく、更に好ましくはいずれも45~100 °C、特に好ましくは50~90 °Cである。

20

【0050】

結晶性樹脂 (A) に含有される前記2種以上の結晶性樹脂 (a) のそれぞれの吸熱ピーク温度の全体からなる吸熱ピーク温度の組のうち、最大の吸熱ピーク温度 [以下 (TaMAX) と略記する] と、最小の吸熱ピーク温度 [以下 (TaMIN) と略記する] の差は、耐ホットオフセット性と低温定着性の観点から、好ましくは3~40 °Cであり、更に好ましくは5~35 °C、特に好ましくは7~30 °Cである。

【0051】

本発明における結晶性樹脂 (A) は、(A) の粘弾性測定において、30 °Cから10 °C / 分で昇温した際に、(A) の貯蔵弾性率が 1.0×10^6 Pa になる温度を (Tup) 、(Tup) + 20 °Cから10 °C / 分で冷却した際に、(A) の貯蔵弾性率が 1.0×10^6 Pa になる温度を (Tdown) とした時、下記条件1を満たすことが好ましい。

30

(A) が下記条件1を満たすことにより、耐ホットオフセット性が良好になる。

$0^\circ\text{C} < (\text{Tup}) - (\text{Tdown}) \leq 30^\circ\text{C} \cdots [\text{条件1}]$

【0052】

本発明において、結晶性樹脂 (A) の粘弾性測定は、動的粘弾性測定装置「RDS-2」[Rheometric Scientific社製]を用いて、周波数1 Hz条件下で測定することができる。

(A) の粘弾性測定は、(A) を測定装置の治具にセットした後、(A) の (Ta+30) °Cまで昇温して治具に密着させてから、(Ta+30) °Cから (Ta-30) °Cまで0.5 °C / 分の速度で降温し、(Ta-30) °Cで1時間静置し、次いで (Ta-10) °Cまで0.5 °C / 分の速度で降温し、更に (Ta-10) °Cで1時間静置し、十分に結晶化を進行させたのち、これを用いて (A) の (Tup) 、(Tdown) を測定する。

40

【0053】

本発明における結晶性樹脂 (a) は、前記の (a) として例示した、結晶性ポリエステル樹脂 (a1) 、結晶性ポリウレタン樹脂 (a2) 、結晶性ポリウレア樹脂 (a3) 、結晶性ビニル樹脂 (a4) 、結晶性エポキシ樹脂 (a5) 、結晶性ポリエーテル樹脂 (a6) 及びその複合樹脂から選ばれる結晶性部 (x) のみから構成される樹脂であってもよく、又は1個以上の結晶性部 (x) と非結晶性樹脂 (b) からなる非結晶性部 (y) を1個

50

以上有するブロック樹脂であってもよい。

本発明における非結晶性樹脂（b）としては、前記の結晶性樹脂（a）として例示した、結晶性ポリエステル樹脂（a1）、結晶性ポリウレタン樹脂（a2）、結晶性ポリウレア樹脂（a3）、結晶性ビニル樹脂（a4）、結晶性エポキシ樹脂（a5）及び結晶性ポリエーテル樹脂（a6）と同様の組成であって、 T_m と T_a との比（ T_m/T_a ）が1.55より大きい樹脂が挙げられる。

【0054】

前記結晶性樹脂（a）が、結晶性部（x）と、非結晶性部（y）とで構成されるブロック樹脂の場合、（x）、（y）それぞれの末端官能基の反応性を考慮して、結合剤の使用、未使用を選択し、また結合剤を使用する際は、末端官能基にあった結合剤種を選択し、（x）と（y）を結合させ、ブロック樹脂とすることができる。

結合剤を使用しない場合、必要により加熱減圧しつつ、（x）を形成する（a）の末端官能基と、（y）を形成する（b）の末端官能基の反応を進める。特に酸とアルコールとの反応や酸とアミンとの反応の場合、一方の樹脂の酸価が高く、もう一方の樹脂の水酸基価やアミン価が高い場合、反応がスムーズに進行する。反応温度は180℃～230℃で行うのが好ましい。

結合剤を使用する場合は、種々の結合剤が使用できる。結合剤としては、前記のジオール（1）、ジカルボン酸（2）、ジアミン（3）、ジイソシアネート（4）及びジエポキシ（14）等が挙げられる。

【0055】

（x）と（y）を結合させる方法としては、（x）と（y）の脱水反応及び付加反応等が挙げられる。

脱水反応としては、（x）と（y）が共に水酸基を有し、これらを結合剤〔例えばジカルボン酸（2）〕で結合する反応が挙げられる。脱水反応は、無溶剤下、反応温度180～230℃で行うことができる。

付加反応としては、（x）と（y）が共に水酸基を有し、これらを結合剤〔例えばジイソシアネート（4）〕で結合する反応や、（x）と（y）の一方が水酸基を有する樹脂であり、もう一方がイソシアネート基を有する樹脂の場合、結合剤を用いずにこれらを結合する反応が挙げられる。付加反応は、（x）と（y）の両方が溶解可能な溶剤に溶解させ、必要により結合剤を投入し、反応温度80℃～150℃で行うことができる。

【0056】

前記結晶性樹脂（a）が、（x）と（y）とで構成されるブロック樹脂であることによる（a）中の（x）の含有率は、好ましくは50～99重量%であり、更に好ましくは55～98重量%、特に好ましくは60～95重量%、最も好ましくは62～80重量%である。（x）の含有率が上記の範囲であれば、（a）の結晶性が損なわれず、トナーの低温定着性、保存安定性及び光沢性が良好となり好ましい。

【0057】

結晶性樹脂（A）に含有される前記結晶性樹脂（a）の少なくとも1つは、結晶性部（x）及びウレタン結合を有する樹脂であることが、低温定着性と耐ホットオフセット性の観点から好ましい。

結晶性部（x）及びウレタン結合を有する樹脂としては、前記の結晶性ポリウレタン樹脂（a2）、（a）が結晶性部（x）のみから構成される樹脂であって、（x）がウレタン結合を有するもの、（a）が結晶性部（x）と、非結晶性部（y）とで構成されるブロック樹脂であって、（x）と（y）がウレタン結合で結合されているもの等が挙げられる。

【0058】

前記結晶性樹脂（a）は、耐熱保存安定性の観点から、全吸熱量が20～150 J/gであるものが好ましく、更に好ましくは30～120 J/g、特に好ましくは40～100 J/gである。

（a）の全吸熱量は、以下の方法で測定することができる。

【0059】

< (a) の全吸熱量 ΔH の測定方法 >

全吸熱量 ΔH は、示差走査熱量計「DSC Q1000」(TA Instrument 社製) を使用して以下の条件にて測定を行う。

昇温速度：10℃/min

測定開始温度：20℃

測定終了温度：180℃

装置検出部の温度補正はインジウムと垂鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、試料約5mgを精秤し、銀製のパンの中に入れ、一回吸熱量測定を行い、DSC曲線を得る。このDSC曲線から ΔH を求める。なお、リファレンスとしては銀製の空パンを用いる。

【0060】

結晶性樹脂(a)のMnは、好ましくは1,000~500万であり、更に好ましくは2,000~500,000である。

本発明における樹脂のMn、Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて、以下の条件で測定することができる。

装置(一例)：「HLC-8120」[東ソー(株)製]

カラム(一例)：「TSK GEL GMH6」[東ソー(株)製] 2本

測定温度：40℃

試料溶液：0.25重量%のテトラヒドロフラン溶液(不溶解分をグラスフィルターでろ別したもの)

溶液注入量：100μl

検出装置：屈折率検出器

基準物質：標準ポリスチレン(TSK standard POLYSTYRENE) 12点(分子量：500、1,050、2,800、5,970、9,100、18,100、37,900、96,400、190,000、355,000、1,090,000、2,890,000)[東ソー(株)製]

【0061】

前記結晶性樹脂(a)の溶解性パラメーター(又は溶解度パラメーター、すなわち凝集エネルギーの平方根、以下SP値と略記する)は、好ましくは7~18(cal/cm³)^{1/2}、であり、更に好ましくは8~16(cal/cm³)^{1/2}、特に好ましくは9~14(cal/cm³)^{1/2}である。

なお、本発明におけるSP値は、Fedorsによる方法[Polym. Eng. Sci. 14(2)152, (1974)]により計算することができる。

【0062】

前記結晶性樹脂(a)のガラス転移温度(以下Tgと略記する)は、好ましくは20~200℃であり、更に好ましくは40℃~150℃である。なお、Tgは「DSC20、SSC/580」[セイコー電子工業(株)製]を用いて、ASTM D3418-82に規定の方法(DSC)で測定することができる。

【0063】

本発明のトナーバインダーは、結晶性樹脂(A)を単独で用いてもよいが、(A)と共に前記の非結晶性樹脂(b)を併用してもよい。

トナーバインダー中の結晶性樹脂(A)の含有率は、トナーバインダーの重量に基づいて、好ましくは51重量%であり、更に好ましくは60重量%以上、特に好ましくは70重量%以上である。

【0064】

本発明における非結晶性樹脂(b)は、その前駆体である(b0)から得られたものであってもよい。

前駆体(b0)としては、化学反応により樹脂(b)になり得るものであれば特に限定

10

20

30

40

50

されないが、(b)が非結晶性ポリエステル樹脂(b1)、非結晶性ポリウレタン樹脂(b2)、非結晶性ポリウレア樹脂(b3)又は非結晶性エポキシ樹脂(b5)の場合、(b0)としては、反応性基を有するプレポリマー(α)と硬化剤(β)の組み合わせが挙げられる。

(b)がビニル樹脂(b4)である場合、(b0)としては、前記の単量体(5)～(13)が挙げられる。

(b0)のうち、生産性の観点から好ましいのは、反応性基を有するプレポリマー(α)と硬化剤(β)の組み合わせである。

【0065】

前駆体(b0)として、反応性基を有するプレポリマー(α)と硬化剤(β)の組み合わせを用いる場合の、(α)が有する「反応性基」とは、硬化剤(β)と反応可能な基のことをいう。この場合、前駆体(b0)を反応させて(b)を形成する方法としては、加熱により(α)と(β)を反応させて(b)を形成させる方法等が挙げられる。

【0066】

反応性基含有プレポリマー(α)が有する反応性基と、硬化剤(β)の組み合わせとしては、以下の〔1〕及び〔2〕等が挙げられる。

〔1〕(α)が有する反応性基が、活性水素化合物と反応可能な官能基(α1)であり、(β)が活性水素基含有化合物(β1)である組合せ。

〔2〕(α)が有する反応性基が活性水素含有基(α2)であり、(β)が活性水素含有基と反応可能な化合物(β2)である組合せ。

前記組合せ〔1〕において、活性水素化合物と反応可能な官能基(α1)としては、イソシアネート基(α1a)、ブロック化イソシアネート基(α1b)、エポキシ基(α1c)、酸無水物基(α1d)及び酸ハライド基(α1e)等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、(α1a)、(α1b)及び(α1c)であり、更に好ましいのは(α1a)及び(α1b)である。

ブロック化イソシアネート基(α1b)は、ブロック化剤によりブロックされたイソシアネート基のことをいう。

前記ブロック化剤としては、オキシム類(アセトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、ジエチルケトオキシム、シクロペンタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム及びメチルエチルケトオキシム等)；ラクタム類(γ-ブチロラクタム、ε-カプロラクタム及びγ-バレロラクタム等)；炭素数1～20の脂肪族アルコール類(エタノール、メタノール及びオクタノール等)；フェノール類(フェノール、m-クレゾール、キシレノール及びノニルフェノール等)；活性メチレン化合物(アセチルアセトン、マロン酸エチル及びアセト酢酸エチル等)；塩基性窒素含有化合物(N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、2-ヒドロキシピリジン、ピリジンN-オキサイド及び2-メルカプトピリジン等)；及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

これらのうち好ましいのはオキシム類であり、更に好ましいのはメチルエチルケトオキシムである。

【0067】

反応性基含有プレポリマー(α)の構成単位としては、ポリエーテル(αv)、ポリエステル(αw)、エポキシ樹脂(αx)、ポリウレタン(αy)及びポリウレア(αz)等が挙げられる。

ポリエーテル(αv)としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド及びポリブチレンオキサイド等が挙げられる。

ポリエステル(αw)としては、非結晶性ポリエステル樹脂(B1)等が挙げられる。

エポキシ樹脂(αx)としては、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールS等)とエピクロルヒドリンとの付加縮合物等が挙げられる。

ポリウレタン(αy)としては、ジオール(1)とジイソシアネート(4)の重付加物及びポリエステル(αw)とジイソシアネート(4)の重付加物等が挙げられる。

ポリウレア(αz)としては、ジアミン(3)とジイソシアネート(4)の重付加物等

10

20

30

40

50

が挙げられる。

【0068】

ポリエーテル (αv)、ポリエステル (αw)、エポキシ樹脂 (αx)、ポリウレタン (αy) 及びポリウレア (αz) 等に反応性基を含有させる方法としては、

〔1〕二以上の構成成分のうちの一つを過剰に用いることで構成成分の官能基を末端に残存させる方法。

〔2〕二以上の構成成分のうちの一つを過剰に用いることで構成成分の官能基を末端に残存させ、更に残存した前記官能基と反応可能な官能基及び反応性基を含有する化合物を反応させる方法。

等が挙げられる。

前記〔1〕の方法では、水酸基含有ポリエステルプレポリマー、カルボキシル基含有ポリエステルプレポリマー、酸ハライド基含有ポリエステルプレポリマー、水酸基含有エポキシ樹脂プレポリマー、エポキシ基含有エポキシ樹脂プレポリマー、水酸基含有ポリウレタンプレポリマー及びイソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマー等が得られる。

構成成分の比率は、例えば水酸基含有ポリエステルプレポリマーの場合、ポリオール成分とポリカルボン酸成分の比率が、水酸基 [OH] とカルボキシル基 [COOH] の当量比 [OH] / [COOH] として、好ましくは 2 / 1 ~ 1 / 1 であり、更に好ましくは 1.5 / 1 ~ 1 / 1、特に好ましくは 1.3 / 1 ~ 1.02 / 1 である。他の骨格、末端基のプレポリマーの場合も、構成成分が変わるだけで比率は同様である。

前記〔2〕の方法では、前記方法〔1〕で得られたプレポリマーに、ポリイソシアネートを反応させることでイソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ブロック化ポリイソシアネートを反応させることでブロック化イソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ポリエポキシドを反応させることでエポキシ基含有プレポリマーが得られ、ポリ酸無水物を反応させることで酸無水物基含有プレポリマーが得られる。

官能基及び反応性基を含有する化合物の使用量は、例えば、水酸基含有ポリエステルにポリイソシアネートを反応させてイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーを得る場合、ポリイソシアネートの比率が、イソシアネート基 [NCO] と、水酸基含有ポリエステルの水酸基 [OH] の当量比 [NCO] / [OH] として、好ましくは 5 / 1 ~ 1 / 1 であり、更に好ましくは 4 / 1 ~ 1.2 / 1、特に好ましくは 2.5 / 1 ~ 1.5 / 1 である。他の骨格、末端基を有するプレポリマーの場合も、構成成分が変わるだけで比率は同様である。

【0069】

反応性基含有プレポリマー (α) 中の 1 分子あたりに含有する反応性基は、好ましくは 1 個以上であり、更に好ましくは平均 1.5 ~ 3 個、特に好ましくは平均 1.8 ~ 2.5 個である。前記範囲にすることで、硬化剤 (β) と反応させて得られる硬化物の分子量が高くなる。

反応性基含有プレポリマー (α) の Mn は、好ましくは 500 ~ 30,000 であり、更に好ましくは 1,000 ~ 20,000、特に好ましくは 2,000 ~ 10,000 である。

反応性基含有プレポリマー (α) の Mw は、好ましくは 1,000 ~ 50,000 であり、更に好ましくは 2,000 ~ 40,000、特に好ましくは 4,000 ~ 20,000 である。

【0070】

活性水素基含有化合物 (β1) としては、脱離可能な化合物でブロック化されていてもよいジアミン (β1a)、ジオール (β1b)、ジメルカプタン (β1c) 及び水等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、(β1a)、(β1b) 及び水であり、更に好ましいのは (β1a) 及び水であり、特に好ましいのは、ブロック化されたポリアミン類及び水である。

(β1a) としては、前記ジアミン (3) と同様のものが挙げられる。(β1a) として好ましいのは、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、キシリレンジアミン、イソホロ

10

20

30

40

50

ンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン及びこれらの混合物である。

【0071】

ジオール（ β 1 b）としては、前記ジオール（1）と同様のものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。

ジメルカプタン（ β 1 c）としては、エタンジチオール、1，4－ブタンジチオール及び1，6－ヘキサンジチオール等が挙げられる。

【0072】

必要により、活性水素基含有化合物（ β 1）と共に反応停止剤（ β s）を用いることができる。反応停止剤を（ β 1）と一定の比率で併用することにより、非結晶性樹脂（b）を所定の分子量に調整することが可能である。

反応停止剤（ β s）としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン、モノエタノールアミン及びジエタノールアミン等）；モノアミンをブロックしたもの（ケチミン化合物等）；モノオール（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール及びフェノール等）；モノメルカプタン（ブチルメルカプタン及びラウリルメルカプタン等）；モノイソシアネート（ラウリルイソシアネート及びフェニルイソシアネート等）；及びモノエポキシド（ブチルグリシジルエーテル等）等が挙げられる。

【0073】

前記組合せ〔2〕における反応性基含有プレポリマー（ α ）が有する活性水素含有基（ α 2）としては、アミノ基（ α 2 a）、水酸基（アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基）（ α 2 b）、メルカプト基（ α 2 c）、カルボキシ基（ α 2 d）及びそれらが脱離可能な化合物でブロック化された有機基（ α 2 e）等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、（ α 2 a）、（ α 2 b）及び（ α 2 e）であり、更に好ましいのは（ α 2 b）である。

アミノ基が脱離可能な化合物でブロック化された有機基としては、前記（ β 1 a）の場合と同様のものが挙げられる。

【0074】

活性水素含有基と反応可能な化合物（ β 2）としては、ジイソシアネート（ β 2 a）、ポリエポキシド（ β 2 b）、ポリカルボン酸（ β 2 c）、ポリ酸無水物（ β 2 d）及びポリ酸ハライド（ β 2 e）等が挙げられる。これらのうち好ましいのは（ β 2 a）及び（ β 2 b）であり、更に好ましいのは（ β 2 a）である。

【0075】

ジイソシアネート（ β 2 a）としては、前記ジイソシアネート（4）と同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。

【0076】

ジエポキシド（ β 2 b）としては、前記のポリエポキシド（14）のうちのジエポキシドと同様のものが挙げられる。

【0077】

ジカルボン酸（ β 2 c）としては、前記ジカルボン酸（2）と同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。

【0078】

硬化剤（ β ）の比率は、反応性基含有プレポリマー（ α ）中の反応性基の当量〔 α 〕と、硬化剤（ β ）中の活性水素含有基〔 β 〕の当量の比〔 α 〕／〔 β 〕として、好ましくは1／2～2／1であり、更に好ましくは1．5／1～1／1．5、特に好ましくは1．2／1～1／1．2である。なお、硬化剤（ β ）が水である場合は、水は2価の活性水素化合物として取り扱う。

【0079】

本発明のトナーは、本発明のトナーバインダー（結着樹脂）を含有してなる。

本発明のトナーバインダーは、本発明のトナーバインダーの他に、着色剤、離型剤、荷

10

20

30

40

50

電制御剤及び流動化剤等を含有させることができる。

【0080】

着色剤としては、トナー用着色剤として使用されている染料、顔料等を使用することができる。具体的には、カーボンブラック、鉄黒、スーダンブラックSM、ファーストイエローG、ベンジジンイエロー、ソルベントイエロー（21、77及び114等）、ピグメントイエロー（12、14、17及び83等）、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、パラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、ソルベントレッド（17、49、128、5、13、22及び48・2等）、ディスパースレッド、カーミンFB、ピグメントオレンジR、レーキレッド2G、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ソルベントブルー（25、94、60及び15・3等）、ピグメントブルー、ブリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、カヤセットYG、オラゾールブラウンB及びオイルピンクOP等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。また、必要により磁性粉（鉄、コバルト及びニッケル等の強磁性金属の粉末、マグネタイト、ヘマタイト並びにフェライト等の化合物）を着色剤としての機能を兼ねて含有させることができる。

着色剤の含有率は、トナーバインダー100重量部に対して、好ましくは0.1～40重量部であり、更に好ましくは0.5～10重量部である。なお、磁性粉を用いる場合は、好ましくは20～150重量部であり、更に好ましくは40～120重量部である。

【0081】

離型剤としては、軟化点が50～170℃のものが好ましく、ポリオレフィンワックス、天然ワックス（例えばカルナウバワックス、モンタンワックス、パラフィンワックス及びライスワックス等）、炭素数30～50の脂肪族アルコール（例えばトリアコンタノール等）、炭素数30～50の脂肪酸（例えばトリアコンタンカルボン酸等）及びこれらの混合物等が挙げられる。

ポリオレフィンワックスとしては、オレフィン（例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセン、1-ドデセン、1-オクタデセン及びこれらの混合物等）の（共）重合体〔（共）重合により得られるもの及び熱減成型ポリオレフィンを含む〕、オレフィンの（共）重合体の酸素及び／又はオゾンによる酸化物、オレフィンの（共）重合体のマレイン酸変性物〔例えばマレイン酸及びその誘導体（無水マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル及びマレイン酸ジメチル等）変性物〕、オレフィンと不飽和カルボン酸〔（メタ）アクリル酸、イタコン酸及び無水マレイン酸等〕及び／又は不飽和カルボン酸アルキルエステル〔（メタ）アクリル酸アルキル（アルキルの炭素数1～18）エステル及びマレイン酸アルキル（アルキルの炭素数1～18）エステル等〕等との共重合体、ポリメチレン（例えばサゾールワックス等のフィシャートロブシユワックス等）、脂肪酸金属塩（ステアリン酸カルシウム等）及び脂肪酸エステル（ベヘニン酸ベヘニル等）等が挙げられる。

【0082】

荷電制御剤としては、ニグロシン染料、3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸金属塩、ベンジル酸のホウ素錯体、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマー、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体、セチルトリメチルアンモニウムブロミド等が挙げられる。

【0083】

流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム及び炭酸バリウム等が挙げられる。

【0084】

本発明のトナーを構成する各成分の含有率は、以下のとおりである。

トナーバインダーの含有率は、トナーの重量に基づき、好ましくは30～97重量%であり、更に好ましくは40～95重量%、特に好ましくは45～92重量%である。

着色剤の含有率は、トナーの重量に基づき、好ましくは0～60重量%であり、更に好ましくは0.1～55重量%、特に好ましくは0.5～50重量%である。

離型剤の含有率は、トナーの重量に基づき、好ましくは0～30重量%であり、更に好ましくは0.5～20重量%、特に好ましくは1～10重量%である。

荷電制御剤の含有率は、トナーの重量に基づき、好ましくは0～20重量%であり、更に好ましくは0.1～10重量%、特に好ましくは0.5～7.5重量%である。

流動化剤の含有率は、トナーの重量に基づき、好ましくは0～10重量%であり、更に好ましくは0～5重量%、特に好ましくは0.1～4重量%である。

10

【0085】

本発明のトナーは、必要に応じて、キャリアー粒子〔鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト及び樹脂（アクリル樹脂及びシリコン樹脂等）により表面をコーティングしたフェライト等〕と混合して、電氣的潜像の現像剤として用いることができる。また、キャリアー粒子の替わりに、帯電ブレード等と摩擦させて、電氣的潜像を形成させることもでき、電氣的潜像は、公知の熱ロール定着方法等によって、支持体（紙及びポリエステルフィルム等）に定着される。

【0086】

本発明のトナー粒子の体積平均粒径（以下D50と略記する）は、好ましくは1～15 μm であり、更に好ましくは2～10 μm 、特に好ましくは3～7 μm である。

20

なお、本発明のトナー粒子の体積平均粒径は、コールターカウンター「マルチサイザーIII」（ベックマンコールター社製）を用いて測定することができる。

【0087】

本発明のトナーの製造方法については特に制限はなく、公知の混練粉碎法、乳化転相法、重合法等により得られたものであってもよい。

例えば、混練粉碎法によりトナーを得る場合、流動化剤を除くトナーを構成する成分を乾式ブレンドした後、溶融混練し、その後粗粉碎し、最終的にジェットミル粉碎機等を用いて微粒化して、さらに分級することにより、体積平均粒径が好ましくは1～15 μm の微粒子とした後、流動化剤を混合して製造することができる。乳化転相法によりトナーを得る場合、流動化剤を除くトナーを構成する成分を有機溶剤に溶解又は分散した後、水を添加する等によりエマルジョン化し、次いで分離、分級して製造することができる。また、特開2002-284881号公報に記載の有機微粒子を用いる方法により製造してもよい。

30

【実施例】

【0088】

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0089】

<製造例1>〔結晶性ポリエステル樹脂（a1-1）の合成〕

40

攪拌機、加熱冷却装置、温度計、窒素導入管及び減圧装置を備えた反応容器に、窒素を導入しながらドデカン二酸881重量部、エチレングリコール475重量部、酸化ジブチルスズ0.1重量部を投入し、減圧操作により系内を窒素置換した後、180℃に昇温し、同温度で6時間攪拌した。その後、攪拌を続けながら減圧下（0.007～0.026 MPa）にて230℃まで徐々に昇温し、更に同温度で2時間保持する。粘稠な状態となったところで150℃まで冷却し、反応を停止させることで、結晶性ポリエステル樹脂（a1-1）を得た。

【0090】

<製造例2>〔結晶性ポリエステル樹脂（a1-2）の合成〕

製造例1において、ドデカン二酸881重量部を、セバンシン酸684重量部、エチレ

50

ングリコール 475 重量部を 1, 6-ヘキサンジオール 437 重量部に変更した以外は製造例 1 と同様にして、結晶性ポリエステル樹脂 (a1-2) を得た。

【0091】

＜製造例 3＞〔結晶性ポリエステル樹脂 (a1-3) の合成〕

製造例 1 において、ドデカン二酸 881 重量部を、セバンシン酸 868 重量部、エチレングリコール 475 重量部を 532 重量部に変更した以外は製造例 1 と同様にして、結晶性ポリエステル樹脂 (a1-3) を得た。

【0092】

＜製造例 4＞〔結晶性ポリウレタン樹脂 (a2-1) の合成〕

攪拌機、加熱冷却装置、温度計、窒素導入管及び減圧装置を備えた反応容器に、窒素を導入しながら結晶性ポリエステル (a1-2) 216.0 重量部、ジフェニルメタンジイソシアネート 64.0 重量部、1, 2-プロピレングリコール 20.0 重量部、テトラヒドロフラン (THF) 300.0 重量部を投入した。次いで 50℃ に昇温し、同温度で 15 時間かけてウレタン化反応をし、ヒドロキシル基を末端に有する結晶性ポリウレタン樹脂 (a2-1) の THF 溶液を得た後 THF を留去し、結晶性樹脂 (a2-1) を得た。(a2-1) の NCO 含有率は 0 重量%であった。

【0093】

＜製造例 5＞〔結晶性ポリウレタン樹脂 (a2-2) の合成〕

攪拌機、加熱冷却装置、温度計、窒素導入管及び減圧装置を備えた反応容器に、窒素を導入しながら結晶性ポリエステル (a1-2) 290.0 重量部、ヘキサメチレンジイソシアネート 10.0 重量部、THF 300.0 重量部を投入した。次いで 50℃ に昇温し、同温度で 15 時間かけてウレタン化反応をし、ヒドロキシル基を末端に有する結晶性ポリウレタン樹脂 (a2-2) の THF 溶液を得た後 THF を留去し、結晶性樹脂 (a2-2) を得た。(a2-2) の NCO 含有率は 0 重量%であった。

【0094】

＜製造例 6＞〔結晶性ポリウレタン樹脂 (a2-3) の合成〕

攪拌機、加熱冷却装置、温度計、窒素導入管及び減圧装置を備えた反応容器に、窒素を導入しながら結晶性ポリエステル (a1-1) 372.0 重量部、2, 2-ジメチロールプロピオン酸 29.6 重量部、3-(2, 3-ジヒドロキシプロポキシ)-1-プロパンスルホン酸ナトリウム 2.4 重量部、イソホロンジイソシアネート 93.7 重量部及びアセトン 500 重量部を、窒素を導入しながら投入した。次いで 90℃ に昇温し、40 時間かけてウレタン化反応を行い、ヒドロキシル基を末端に有する結晶性樹脂 (a2-3) のアセトン溶液を得た後アセトンを留去し、結晶性ポリウレタン樹脂 (a2-3) を得た。(a2-3) の NCO 含有率は 0 重量%であった。

【0095】

＜製造例 7＞〔結晶性ポリウレタン樹脂 (a2-4) の製造〕

攪拌機、加熱冷却装置、温度計、窒素導入管及び減圧装置を備えた反応容器に、窒素を導入しながら 1, 4-ブタンジオールとアジピン酸からなるポリエステルジオール「サンエスター 4620」〔三洋化成工業 (株) 製〕150.0 重量部、キシリレンジイソシアネート 60.0 重量部、ビスフェノール A・PO2 モル付加物 90.0 重量部、テトラヒドロフラン (THF) 300.0 重量部を投入した。次いで 50℃ に昇温し、同温度で 15 時間かけてウレタン化反応をし、ヒドロキシル基を末端に有する結晶性ポリウレタン樹脂 (a2-4) の THF 溶液を得た後 THF を留去し、結晶性ポリウレタン樹脂 (a2-4) を得た。(a2-4) の NCO 含有率は 0 重量%であった。

【0096】

＜製造例 8＞〔結晶性ビニル樹脂 (a3-1) の製造〕

攪拌機、加熱冷却装置、温度計、滴下ロート及び窒素導入管を備えた反応容器に、THF 50 重量部を投入し、別のガラス製ビーカーに、ベヘニルアクリレート 75 重量部、アクリル酸 15 重量部、メタクリル酸メチル 10 重量部、THF 50 重量部、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.2 重量部を投入したものを 40℃ で攪拌

10

20

30

40

50

、混合して単量体溶液を調製し、滴下ロートに投入した。反応容器の気相部の窒素置換を行った後に密閉下70℃で2時間かけて単量体溶液を滴下し、滴下終了から6時間、70℃で熟成し、結晶性ビニル樹脂(a3-1)溶液を得た後、THFを留去して、結晶性ビニル樹脂(A3-1)を得た。

【0097】

＜製造例9＞〔ポリエステル樹脂(b-1)の合成〕

攪拌機、加熱冷却装置、温度計、減圧装置及び窒素導入管を備えた反応容器に、テレフタル酸475重量部(60.5モル%)、イソフタル酸120重量部(15.1モル%)、アジピン酸105重量部(15.1モル%)、エチレングリコール300重量部(下記回収分157重量部を差し引くと50.0モル%)、ネオペンチルグリコール240重量部(50.0モル%)、重合触媒としてチタニウムジイソプロポキシビストリエタノールアミネート0.5重量部を投入し、210℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら5時間反応させた後、0.007~0.026MPaの減圧下に1時間反応させた。次いで、安息香酸7重量部(1.2モル%)を加え、210℃、常圧下で3時間反応させた。更に、無水トリメリット酸73重量部(8.0モル%)を加え、210℃、常圧下で1時間反応させた後、0.026~0.052MPaの減圧下で反応させ、Tmが145℃になった時点で取り出し、ポリエステル樹脂(b-1)を得た。(b-1)のMwは8,000、Tgは60℃、酸価は26、水酸基価は1、SP値は11.8(c al/cm³)¹/²であった。

回収されたエチレングリコールは157重量部であった。

なお、()内のモル%は、カルボン酸成分中またはポリオール成分中の各原料のモル%を意味する。以下同様。

【0098】

＜製造例10＞〔ポリエステル樹脂(b-2)の合成〕

攪拌機、加熱冷却装置、温度計、減圧装置及び窒素導入管を備えた反応容器に、テレフタル酸440重量部(54.7モル%)、イソフタル酸235重量部(28.3モル%)、アジピン酸7重量部(1.0モル%)、安息香酸30重量部(5.1モル%)、エチレングリコール554重量部、重合触媒としてテトラブトキシチタネート0.5重量部を投入し、210℃で窒素気流下に生成する水とエチレングリコールを留去しながら5時間反応させた後、0.007~0.026MPaの減圧下に1時間反応させた。次いで、無水トリメリット酸103重量部(10.9モル%)を加え、210℃、常圧下で1時間反応させた後、0.026~0.052MPaの減圧下で反応させ、Tmが138℃になった時点で取り出し、ポリエステル樹脂(b-2)を得た。(b-2)のTgは56℃、Mwは4,900、酸価は35、水酸基価は28、THF不溶解分は5重量%、SP値は12.4(c al/cm³)¹/²であった。回収されたエチレングリコールは219重量部であった。

【0099】

＜製造例11＞〔ポリエステル樹脂(b-3)の合成〕

攪拌機、加熱冷却装置、温度計、減圧装置及び窒素導入管を備えた反応容器に、テレフタル酸567重量部(68.0モル%)、イソフタル酸243重量部(30.0モル%)、エチレングリコール605重量部(下記回収分334重量部を差し引くと85.0モル%)、ネオペンチルグリコール80重量部(15.0モル%)、チタニウムジイソプロポキシビストリエタノールアミネート0.5重量部を投入し、210℃で窒素気流下に生成する水とエチレングリコールを留去しながら5時間反応させた。次いで、無水トリメリット酸16重量部(2.0モル%)を加え、常圧下で1時間反応させた後、0.026~0.052MPaの減圧下で反応させ、Tmが138℃になった時点で取り出し、ポリエステル樹脂(b-3)を得た。(b-3)のTgは61℃、Mwは17,000、酸価は1、水酸基価は14、THF不溶解分は3重量%、SP値は12.1(c al/cm³)¹/²であった。回収されたエチレングリコールは334重量部であった。

【0100】

<製造例 1 2>〔結晶性ポリエステル樹脂 (a' - 1) の合成〕

攪拌機、温度計、窒素導入管及び減圧装置を備えた反応容器に、窒素を導入しながらテレフタル酸 574 重量部、イソフタル酸 64 重量部、1, 6-ヘキサンジオール 500 重量部、酸化ジブチルスズ 0.1 重量部を投入し、減圧操作により系内を窒素置換した後、180℃に昇温し、同温度で 6 時間攪拌した。その後、攪拌を続けながら減圧下 (0.007~0.026 MPa) にて 230℃まで徐々に昇温し、更に同温度で 2 時間保持した。粘稠な状態となったところで 150℃まで冷却し、反応を停止させることで、結晶性ポリエステル樹脂 (a' - 1) を得た。

【0101】

<製造例 1 3>〔結晶性ポリエステル樹脂 (a' - 2) の合成〕

攪拌機、温度計、窒素導入管及び減圧装置を備えた反応容器に、窒素を導入しながらテレフタル酸 379 重量部、アジピン酸 333 重量部、1, 4-ブタンジオール 452 重量部、酸化ジブチルスズ 0.1 重量部を投入し、減圧操作により系内を窒素置換した後、180℃に昇温し、同温度で 6 時間攪拌した。その後、攪拌を続けながら減圧下 (0.007~0.026 MPa) にて 230℃まで徐々に昇温し、更に同温度で 2 時間保持した。

粘稠な状態となったところで 150℃まで冷却し、反応を停止させることで、結晶性ポリエステル樹脂 (a' - 2) を得た。

【0102】

<製造例 1 4>〔ポリエステル樹脂 (b - 4) の合成〕

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、減圧装置及び窒素導入管を備えた反応容器に、テレフタル酸 252 重量部 (85.1 モル%)、アジピン酸 14 重量部 (5.2 モル%)、ビスフェノール A の PO2 モル付加物 757 重量部 (100.0 モル%)、チタニウムジイソプロポキシビストリエタノールアミネート 0.5 重量部を投入し、225℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら 5 時間反応させた。次いで、無水トリメリット酸 33 重量部 (9.7 モル%) を加え、常圧下で 1 時間反応させた後、0.026~0.052 MPa の減圧下で反応させ、Tm が 120℃になった時点で取り出し、ポリエステル樹脂 (b - 4) を得た。(b - 4) の Tg は 63℃、Mw は 4900、酸価は 18、水酸基価は 53、THF 不溶解分は 2 重量%、SP 値は 11.2 (cal/cm³)^{1/2} であった。

【0103】

製造例 1~14 で得られた結晶性樹脂 (a1-1)~(a1-3)、(a2-1)~(a2-4)、(a3-1)、(b-1)~(b-4)、(a'-1)~(a'-2) について、それぞれの物性値を表 1~2 に示す。

【0104】

【表 1】

(a)、(a')	(a1-1)	(a1-2)	(a1-3)	(a2-1)	(a2-2)	(a2-3)	(a2-4)	(a3-1)	(a'-1)	(a'-2)
Ta(℃)	84	67	72	60	65	74	45	64	123	106
全吸熱量(J/g)	150	120	100	60	80	40	60	60	60	50
(x)の含有率(重量%)	100	100	100	72	95	74	50	75	100	100
Mw	20,000	12,000	6,000	30,000	30,000	50,000	10,000	30,000	6,300	15,000
エステル基の有無	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
ウレタン基の有無	無し	無し	無し	有り	有り	有り	有り	無し	無し	無し
ウレア基の有無	無し	無し	無し	有り	有り	有り	有り	無し	無し	無し

【0105】

10

20

30

40

【表 2】

(b)	(b-1)	(b-2)	(b-3)	(b-4)
T _g (°C)	60	56	61	63
M _w	8,000	4,900	17,000	4,900
酸価	26	35	1	18
水酸基価	1	28	14	53

10

【0106】

[実施例 1]

製造例 1 で得られた結晶性ポリエステル樹脂 (a1-1)、製造例 4 で得られた結晶性ウレタン樹脂 (a2-1)、製造例 9 で得られた非結晶性樹脂 (b-1) を、表 3 の配合比 (重量部) に従って配合し、結晶性樹脂 (A-1) からなるトナーバインダー (R-1) を得た。

【0107】

[実施例 2]

結晶性ポリエステル樹脂 (a1-1)、製造例 3 で得られた結晶性ポリエステル樹脂 (a1-3) を、表 3 の配合比 (重量部) に従って配合し、結晶性樹脂 (A-2) からなるトナーバインダー (R-2) を得た。

20

【0108】

[実施例 3]

結晶性ポリエステル樹脂 (a1-1)、製造例 4 で得られた結晶性ウレタン樹脂 (a2-1) を、表 3 の配合比 (重量部) に従って配合し、結晶性樹脂 (A-3) からなるトナーバインダー (R-3) を得た。

【0109】

[実施例 4]

結晶性ポリエステル樹脂 (a1-1)、結晶性ウレタン樹脂 (a2-1)、製造例 10 で得られた非結晶性ウレタン樹脂 (b-2) を、表 3 の配合比 (重量部) に従って配合し、結晶性樹脂 (A-4) からなるトナーバインダー (R-4) を得た。

30

【0110】

[実施例 5]

結晶性ポリエステル樹脂 (a1-1)、結晶性ウレタン樹脂 (a2-1)、製造例 11 で得られた非結晶性樹脂 (b-3) を、表 3 の配合比 (重量部) に従って配合し、結晶性樹脂 (A-5) からなるトナーバインダー (R-5) を得た。

【0111】

[実施例 6]

製造例 4 で得られた結晶性ウレタン樹脂 (a2-1)、製造例 5 で得られた結晶性ウレタン樹脂 (a2-2)、製造例 8 で得られた結晶性樹脂 (a3-1) を、表 3 の配合比 (重量部) に従って配合し、結晶性樹脂 (A-6) からなるトナーバインダー (R-6) を得た。

40

【0112】

[実施例 7]

結晶性ウレタン樹脂 (a2-2)、製造例 6 で得られた結晶性ウレタン樹脂 (a2-3)、結晶性樹脂 (a3-1) を、表 3 の配合比 (重量部) に従って配合し、結晶性樹脂 (A-7) からなるトナーバインダー (R-7) を得た。

【0113】

[実施例 8]

50

結晶性ポリエステル樹脂（a 1-1）、製造例 7 で得られた結晶性ウレタン樹脂（a 2-4）を、表 3 の配合比（重量部）に従って配合し、結晶性樹脂（A-8）からなるトナーバインダー（R-8）を得た。

【0114】

[実施例 9]

結晶性ポリエステル樹脂（a 1-1）、結晶性ウレタン樹脂（a 2-1）、非結晶性樹脂（b-1）を、表 3 の配合比（重量部）に従って配合し、結晶性樹脂（A-9）からなるトナーバインダー（R-9）を得た。

【0115】

[実施例 10]

結晶性ポリエステル樹脂（a 1-1）、製造例 2 で得られた結晶性ポリエステル樹脂（a 1-2）、結晶性ポリエステル樹脂（a 1-3）、結晶性ポリウレタン樹脂（a 2-1）を、表 3 の配合比（重量部）に従って配合し、結晶性樹脂（A-10）からなるトナーバインダー（R-10）を得た。

【0116】

[実施例 11]

結晶性ポリエステル樹脂（a 1-1）、結晶性ポリウレタン樹脂（a 2-1）、製造例 14 で得られた非結晶性樹脂（b-4）を、表 3 の配合比（重量部）に従って配合し、結晶性樹脂（A-11）からなるトナーバインダー（R-11）を得た。

【0117】

[実施例 12]

結晶性ポリエステル樹脂（a 1-1）、結晶性ポリウレタン樹脂（a 2-1）、製造例 14 で得られた非結晶性樹脂（b-4）を、表 3 の配合比（重量部）に従って配合し、結晶性樹脂（A-12）からなるトナーバインダー（R-12）を得た。

【0118】

[比較例 1]

結晶性ポリエステル樹脂（a 1-1）、製造例 12 で得られた結晶性樹脂（a'-1）を、表 3 の配合比（重量部）に従って配合し、結晶性樹脂（A'-1）からなるトナーバインダー（R'-1）を得た。

【0119】

[比較例 2]

結晶性ポリウレタン樹脂（a 2-4）、製造例 13 で得られた結晶性樹脂（a'-2）を、表 3 の配合比（重量部）に従って配合し、結晶性樹脂（A'-2）からなるトナーバインダー（R'-2）を得た。

【0120】

[比較例 3]

結晶性ポリエステル樹脂（a 1-1）のみからなる樹脂を、表 3 の配合比（重量部）に従って配合し、結晶性樹脂（A'-3）からなるトナーバインダー（R'-3）を得た。

これら組成および示唆熱的性質は、纏めて次の表 3 に示される。

【0121】

10

20

30

40

【表 3 - 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
トナ-ハ-ンタ ² -(R)、(R')		(R-1)	(R-2)	(R-3)	(R-4)	(R-5)	(R-6)	(R-7)	(R-8)
結晶性樹脂(A)、(A')		(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)	(A-8)
結晶性樹脂 (a)、 (a')	(a1-1)	10	30	15	10	5	—	—	2
	(a1-2)	—	—	—	—	—	—	—	—
	(a1-3)	—	70	—	—	—	—	—	—
	(a2-1)	50	—	85	80	40	80	—	—
	(a2-2)	—	—	—	—	—	15	50	—
	(a2-3)	—	—	—	—	—	—	50	—
	(a2-4)	—	—	—	—	—	—	—	98
	(a3-1)	—	—	—	—	—	5	—	—
	(a'-1)	—	—	—	—	—	—	—	—
	(a'-2)	—	—	—	—	—	—	—	—
非結晶性樹脂 (b)	(b-1)	40	—	—	—	—	—	—	—
	(b-2)	—	—	—	10	—	—	—	—
	(b-3)	—	—	—	—	55	—	—	—
	(b-4)	—	—	—	—	—	—	—	—
結晶性樹脂の数		2	2	2	2	2	3	2	2
TaMax(℃)		84	84	84	84	84	65	74	84
TaMin(℃)		60	72	60	60	60	60	65	45
TaMax-TaMin(℃)		24	12	24	24	24	5	9	39
Tup(℃)		60	70	60	60	60	60	70	50
Tdown(℃)		40	67	35	34	34	35	65	30
Tup - Tdown(℃)		20	3	25	26	26	25	5	20

【 0 1 2 2 】

【表 3 - 2】

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2	比較例3
トナーバインダー(R)、(R')		(R-9)	(R-10)	(R-11)	(R-12)	(R'-1)	(R'-2)	(R'-3)
結晶性樹脂(A)、(A')		(A-9)	(A-10)	(A-11)	(A-12)	(A'-1)	(A'-2)	(A'-3)
結晶性樹脂 (a)、 (a')	(a1-1)	10	8	10	2	50	—	100
	(a1-2)	—	1	—	—	—	—	—
	(a1-3)	—	1	—	—	—	—	—
	(a2-1)	85	90	20	13	—	—	—
	(a2-2)	—	—	—	—	—	—	—
	(a2-3)	—	—	—	—	—	—	—
	(a2-4)	—	—	—	—	—	50	—
	(a3-1)	—	—	—	—	—	—	—
	(a'-1)	—	—	—	—	50	—	—
	(a'-2)	—	—	—	—	—	50	—
非結晶性樹脂 (b)	(b-1)	5	—	5	—	—	—	—
	(b-2)	—	—	—	—	—	—	—
	(b-3)	—	—	—	—	—	—	—
	(b-4)	—	—	70	85	—	—	—
結晶性樹脂の数		2	4	2	2	2	2	1
TaMax(℃)		84	84	84	84	123	106	84
TaMin(℃)		60	60	60	60	84	45	84
TaMax-TaMin(℃)		24	24	24	24	39	61	—
Tup(℃)		60	60	60	60	110	100	84
Tdown(℃)		35	45	34	45	70	45	80
Tup - Tdown(℃)		25	15	26	15	40	55	4

【0123】

<製造例15> (微粒子分散液1の製造)

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、冷却管及び窒素導入管を備えた反応容器に、水690.0重量部、メタクリル酸エチレンオキシサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩「エレミノールRS-30」〔三洋化成工業(株)製〕9.0重量部、スチレン90.0重量部、メタクリル酸90.0重量部、アクリル酸ブチル110.0重量部及び過硫酸アンモニウム1.0重量部を投入し、350回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。次いで75℃まで昇温し、同温度で5時間反応させた。更に、1重量%過硫酸アンモニウム水溶液30重量部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂(スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキシサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体)の「微粒子分散液1」を得た。微粒子分散液1に分散されている粒子の体積平均粒径を、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置「LA-920」〔(株)堀場製作所製〕を用いて測定したところ、0.1μmであった。「微粒子分散液1」の一部を取り出し、Tg及びMwを測定したところ、Tgは65℃であり、Mwは150,000であった。

【0124】

<製造例 16> (微粒子分散液 2 の製造)

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた反応容器に、トルエン 500 重量部を投入し、別のガラス製ビーカーに、トルエン 350 重量部、「ブレンマー V A」〔ベヘニルアクリレート、日油（株）製〕150 重量部、アズビスイソブチロニトリル（AIBN）7.5 重量部を投入し、20℃で攪拌、混合して単量体溶液を調製し、滴下ロートに投入した。反応容器の気相部の窒素置換を行った後に密閉下 80℃で 2 時間かけて単量体溶液を滴下し、滴下終了から 2 時間、85℃で熟成した後、トルエンを 130℃で 3 時間減圧（0.007～0.026 MPa）除去して、アクリル系結晶性樹脂を得た。この樹脂の融点は 65℃、Mn は 50,000 であった。

ノルマルヘキサン 700 重量部、上記のアクリル系結晶性樹脂 300 重量部を混合した後、ビーズミル「ダイノーミルマルチラボ」〔シンマルエンタープライゼス（株）製〕で粒径 0.3 mm のジルコニアビーズを用いて粉碎を行い、乳白色の〔微粒子分散液 2〕を得た。この分散液の体積平均粒径は 0.3 μm であった。

10

【0125】

<製造例 17> (着色剤分散液の製造)

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、冷却管及び窒素導入管を備えた反応容器に、プロピレングリコール 557 重量部（17.5 モル部）、テレフタル酸ジメチルエステル 569 重量部（7.0 モル部）、アジピン酸 184 重量部（3.0 モル部）及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート 3 重量部を投入し、180℃で窒素気流下に、生成するメタノールを留去しながら 8 時間反応させた。次いで 230℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成するプロピレングリコール及び水を留去しながら 4 時間反応させ、更に 0.007～0.026 MPa の減圧下に 1 時間反応させた。回収されたプロピレングリコールは 175 重量部（5.5 モル部）であった。次いで 180℃まで冷却し、無水トリメリット酸 121 重量部（1.5 モル部）を加え、常圧密閉下で 2 時間反応後、220℃、常圧で軟化点が 180℃になるまで反応させ、ポリエステル樹脂（Mn = 8,500）を得た。

20

ビーカーに、銅フタロシアニン 20 重量部と着色剤分散剤「ソルスパーズ 28000」〔アビシア（株）製〕4 重量部、得られたポリエステル樹脂 20 重量部及び酢酸エチル 56 重量部を投入し、攪拌して均一分散させた後、ビーズミルによって銅フタロシアニンを微分散して、着色剤分散液を得た。着色剤分散液の「LA-920」で測定した体積平均粒径は 0.2 μm であった。

30

【0126】

<製造例 18> (変性ワックスの製造)

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計及び滴下ポンペを備えた耐圧反応容器に、キシレン 454 重量部、低分子量ポリエチレン「サンワックス LEL-400」〔軟化点：128℃、三洋化成工業（株）製〕150 重量部を投入し、窒素置換後攪拌下 170℃に昇温し、同温度でスチレン 595 重量部、メタクリル酸メチル 255 重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート 34 重量部及びキシレン 119 重量部の混合溶液を 3 時間かけて滴下し、更に同温度で 30 分間保持した。次いで 0.039 MPa の減圧下でキシレンを留去し、変性ワックスを得た。変性ワックスのグラフト鎖の SP 値は 10.35 (cal/cm³)^{1/2}、Mn は 1,900、Mw は 5,200、Tg は 56.9℃であった。

40

【0127】

<製造例 19> [離型剤分散液の製造]

攪拌装置、加熱冷却装置、冷却管及び温度計を備えた反応容器に、パラフィンワックス「HN P-9」〔融解熱最大ピーク温度：73℃、日本精蠟（株）製〕10 重量部、製造例 12 で得られた変性ワックス 1 重量部及び酢酸エチル 33 重量部を投入し、攪拌下 78℃に昇温し、同温度で 30 分間攪拌後、1 時間かけて 30℃まで冷却してパラフィンワックスを微粒子状に晶析させ、更にウルトラビスコミル（アイメックス製）で湿式粉碎し、離型剤分散液を得た。体積平均粒径は 0.25 μm であった。

50

【0128】

<製造例20>〔樹脂溶液(D-1)の製造〕

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に、着色剤分散液30重量部、離型剤分散液140重量部、実施例3で得られたトナーバインダー100重量部及び酢酸エチル153重量部を投入し、攪拌してトナーバインダーを均一に溶解させ、樹脂溶液(D-1)を得た。

【0129】

<製造例21>〔樹脂溶液(D-2)の製造〕

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に、着色剤分散液30重量部、離型剤分散液140重量部、実施例4で得られたトナーバインダー100重量部及び酢酸エチル153重量部を投入し、攪拌してトナーバインダーを均一に溶解させ、樹脂溶液(D-2)を得た。

10

【0130】

<製造例22>〔樹脂溶液(D-3)の製造〕

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に、着色剤分散液30重量部、離型剤分散液140重量部、実施例5で得られたトナーバインダー100重量部及び酢酸エチル153重量部を投入し、攪拌してトナーバインダーを均一に溶解させ、樹脂溶液(D-3)を得た。

【0131】

<製造例23>〔樹脂溶液(D-4)の製造〕

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に、着色剤分散液30重量部、離型剤分散液140重量部、実施例6で得られたトナーバインダー100重量部及び酢酸エチル153重量部を投入し、攪拌してトナーバインダーを均一に溶解させ、樹脂溶液(D-4)を得た。

20

【0132】

<製造例24>〔樹脂溶液(D-5)の製造〕

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に、着色剤分散液30重量部、離型剤分散液140重量部、実施例7で得られたトナーバインダー100重量部及び酢酸エチル153重量部を投入し、攪拌してトナーバインダーを均一に溶解させ、樹脂溶液(D-5)を得た。

【0133】

<製造例25>〔樹脂溶液(D-6)の製造〕

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に、着色剤分散液30重量部、離型剤分散液140重量部、実施例8で得られたトナーバインダー100重量部及び酢酸エチル153重量部を投入し、攪拌してトナーバインダーを均一に溶解させ、樹脂溶液(D-6)を得た。

30

【0134】

<製造例26>〔樹脂溶液(D-7)の製造〕

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に、着色剤分散液30重量部、離型剤分散液140重量部、実施例9で得られたトナーバインダー100重量部及び酢酸エチル153重量部を投入し、攪拌してトナーバインダーを均一に溶解させ、樹脂溶液(D-7)を得た。

【0135】

<製造例27>〔樹脂溶液(D-8)の製造〕

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に、着色剤分散液30重量部、離型剤分散液140重量部、実施例10のトナーバインダー100重量部及び酢酸エチル153重量部を投入し、攪拌してトナーバインダーを均一に溶解させ、樹脂溶液(D-8)を得た。

40

【0136】

<製造例28>〔樹脂溶液(D-9)の製造〕

攪拌装置及び温度計を備えた反応容器に、着色剤分散液30重量部、離型剤分散液140重量部、実施例11のトナーバインダー100重量部及び酢酸エチル153重量部を投入し、攪拌してトナーバインダーを均一に溶解させ、樹脂溶液(D-9)を得た。

【0137】

<製造例29>〔樹脂溶液(D-10)の製造〕

攪拌装置及び温度計を備えた反応容器に、着色剤分散液30重量部、離型剤分散液140重量部、実施例12のトナーバインダー100重量部及び酢酸エチル153重量部を投入し、攪拌してトナーバインダーを均一に溶解させ、樹脂溶液(D-10)を得た。

50

【0138】

<比較製造例6>〔樹脂溶液(D'-1)の製造〕

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に、着色剤分散液30重量部、離型剤分散液140重量部、比較例1で得られたトナーバインダー100重量部及び酢酸エチル153重量部を投入し、攪拌してトナーバインダーを均一に溶解させ、樹脂溶液(D'-1)を得た。

【0139】

<比較製造例7>〔樹脂溶液(D'-2)の製造〕

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に、着色剤分散液30重量部、離型剤分散液140重量部、比較例2で得られたトナーバインダー100重量部及び酢酸エチル153重量部を投入し、攪拌してトナーバインダーを均一に溶解させ、樹脂溶液(D'-2)を得た。

10

【0140】

<比較製造例8>〔樹脂溶液(D'-3)の製造〕

攪拌機及び温度計を備えた反応容器に、着色剤分散液30重量部、離型剤分散液140重量部、比較例3で得られたトナーバインダー100重量部及び酢酸エチル153重量部を投入し、攪拌してトナーバインダーを均一に溶解させ、樹脂溶液(D'-3)を得た。

【0141】

製造例19～29、比較製造例6～8で得られた樹脂溶液(D-1)～(D-10)、(D'-1)～(D'-3)の組成を表4に示す。

【0142】

【表4】

20

樹脂溶液		(D-1)	(D-2)	(D-3)	(D-4)	(D-5)	(D-6)	(D-7)	(D-8)	(D-9)	(D-10)	(D'-1)	(D'-2)	(D'-3)
着色剤分散液		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
離型剤分散液		140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
トナーバインダー(R)、(R')	(R-3)	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(R-4)	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(R-5)	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(R-6)	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(R-7)	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—
	(R-8)	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—
	(R-9)	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
	(R-10)	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—
	(R-11)	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—
	(R-12)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—
	(R'-1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—
	(R'-2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
	(R'-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
酢酸エチル		153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153

30

【0143】

<製造例30>〔前駆体(b0-1)溶液の調製〕

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、冷却管及び窒素導入管を備えた反応容器に、ビスフェノールAのEO2モル付加物681重量部、ビスフェノールAのPO2モル付加物81重量部、テレフタル酸275重量部、アジピン酸7重量部、無水トリメリット酸22重量部、ジブチルチンオキサイド2重量部を投入し、常圧、230℃で5時間脱水反応を行った後、0.01～0.03MPaの減圧下で5時間脱水反応を行い、ポリエステル樹脂を得た。

40

攪拌装置、加熱冷却装置及び温度計を備えた耐圧反応容器に、ポリエステル樹脂350重量部、イソホロンジイソシアネート50重量部、酢酸エチル600重量部、イオン交換

50

水 0.5 重量部を投入し、密閉状態で 90℃、5 時間反応を行い、分子末端にイソシアネート基を有する前駆体 (b0-1) 溶液を得た。(b0-1) 溶液のウレタン基濃度は 5.2 重量%、ウレア基濃度は 0.3 重量%であった。また固形分濃度は 45 重量%であった。

【0144】

[実施例 13；トナー (S-1) の製造]

トナーバインダー (R-1) 100 重量部、カーボンブラック「MA-100」[三菱化学(株)製] 8 重量部、カルナバワックス 5 重量部、荷電制御剤「T-77」[保土谷化学(製)] 1 重量部を加え、ヘンシェルミキサー「FM10B」[三井三池化工機(株)製]を用いて予備混合した後、二軸混練機「PCM-30」[(株)池貝製]で混練した。ついで超音速ジェット粉碎機「ラボジェット」[日本ニューマチック工業(株)製]を用いて微粉碎した後、気流分級機「MDS-I」[日本ニューマチック工業(株)製]で分級し、D50が 8 μm のトナー粒子を得た。次いで、トナー粒子 100 重量部にコロイダルシリカ「アエロジル R972」[日本アエロジル(株)製] 0.5 重量部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー (S-1) を得た。

10

【0145】

[実施例 14；トナー (S-2) の製造]

実施例 13 において、トナーバインダー (R-1) 100 重量部をトナーバインダー (R-2) 100 重量部に変更する以外は実施例 13 と同様にして、本発明のトナー (S-2) を得た。

20

【0146】

[実施例 15；トナー (S-3) の製造]

ビーカーに、イオン交換水 170.2 重量部、[微粒子分散液 1] 0.3 重量部、カルボキシメチルセルロースナトリウム 1 重量部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5 重量%水溶液「エレミノール MON-7」[三洋化成工業(株)製] 36 重量部及び酢酸エチル 15.3 重量部を投入し、攪拌して均一に溶解した。次いで 50℃に昇温し、同温度で TK オートホモミキサーを 10,000 rpm に攪拌しながら、樹脂溶液 (D-1) 75 重量部を投入し 2 分間攪拌した。次いでこの混合液を攪拌機及び温度計を備えた反応容器に移し、50℃で濃度が 0.5 重量%以下となるまで酢酸エチルを留去し、トナー粒子の水性樹脂分散体を得た。次いで洗浄、濾別し、40℃で 18 時間乾燥を行い、揮発分を 0.5 重量%以下として、トナー粒子を得た。ついで、トナー粒子 10 重量部にコロイダルシリカ「アエロジル R972」[日本アエロジル(株)製] 0.05 重量部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー (S-3) を得た。

30

【0147】

[実施例 16；トナー (S-4) の製造]

実施例 15 において、樹脂溶液 (D-1) 75 重量部を樹脂溶液 (D-2) 75 重量部に変更する以外は実施例 15 と同様にして、トナー (S-4) を得た。

【0148】

[実施例 17；トナー (S-5) の製造]

実施例 15 において、樹脂溶液 (D-1) 75 重量部を樹脂溶液 (D-3) 75 重量部に変更する以外は実施例 15 と同様にして、トナー (S-5) を得た。

40

【0149】

[実施例 18；トナー (S-6) の製造]

実施例 15 において、樹脂溶液 (D-1) 75 重量部を樹脂溶液 (D-4) 75 重量部に変更する以外は実施例 15 と同様にして、トナー (S-6) を得た。

【0150】

[実施例 19；トナー (S-7) の製造]

実施例 15 において、樹脂溶液 (D-1) 75 重量部を樹脂溶液 (D-5) 75 重量部に変更する以外は実施例 15 と同様にして、トナー (S-7) を得た。

【0151】

50

〔実施例 20；トナー（S-8）の製造〕

実施例 15 において、樹脂溶液（D-1）75 重量部を樹脂溶液（D-6）75 重量部に変更する以外は実施例 15 と同様にして、トナー（S-8）を得た。

【0152】

〔実施例 21；トナー（S-9）の製造〕

ビーカーに、デカン 108 重量部、〔微粒子分散液 2〕2.1 重量部を投入し、攪拌して均一に溶解した。次いで 50℃に昇温し、同温度で TK オートホモミキサーを 10,000 rpm に攪拌しながら、樹脂溶液（D-7）75 重量部を投入し 2 分間攪拌した。次いでこの混合液を攪拌機及び温度計を備えた反応容器に移し、50℃で濃度が 0.5 重量%以下となるまで酢酸エチルを留去し、次いで洗浄、濾別し、40℃で 18 時間乾燥を行い、揮発分を 0.5 重量%以下として、トナー粒子を得た。次いで、トナー粒子 10 重量部にコロイダルシリカ「アエロジル R972」〔日本アエロジル（株）製〕0.05 重量部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー（S-9）を得た。

10

【0153】

〔実施例 22；トナー（S-10）の製造〕

実施例 21 において、樹脂溶液（D-7）75 重量部を樹脂溶液（D-8）75 重量部に変更する以外は実施例 21 と同様にして、トナー（S-10）を得た。

【0154】

〔実施例 23；トナー（S-11）の製造〕

実施例 21 において、樹脂溶液（D-7）75 重量部を樹脂溶液（D-9）75 重量部に変更する以外は実施例 21 と同様にして、本発明のトナー（S-11）を得た。

20

【0155】

〔実施例 24；トナー（S-12）の製造〕

実施例 21 において、樹脂溶液（D-7）75 重量部を樹脂溶液（D-10）75 重量部に変更する以外は実施例 21 と同様にして、本発明のトナー（S-12）を得た。

【0156】

〔実施例 25；トナー（S-13）の製造〕

ビーカーに、イオン交換水 170.2 重量部、微粒子分散液 0.3 重量部、カルボキシメチルセルロースナトリウム 1 重量部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5 重量%水溶液「エレミノール MON-7」〔三洋化成工業（株）製〕36 重量部及び酢酸エチル 15.3 重量部を投入し、攪拌して均一に溶解した。次いで、TK オートホモミキサーを 10,000 rpm に攪拌しながら、前駆体（B0-1）溶液 11.2 重量部、硬化剤（β-1）5.5 重量部及び樹脂溶液（D-9）63.8 重量部投入し 2 分間攪拌した。次いでこの混合液を攪拌装置、加熱冷却装置、冷却管及び温度計を備えた反応容器に移し、50℃で濃度が 0.5 重量%以下となるまで酢酸エチルを留去し、トナー粒子の水性樹脂分散体を得た。次いで洗浄、濾別し、40℃で 18 時間乾燥を行い、揮発分を 0.5 重量%以下として、本発明のトナー（S-13）を得た。

30

【0157】

〔実施例 26；トナー（S-14）の製造〕

実施例 25 において、樹脂溶液（D-9）75 重量部を樹脂溶液（D-10）75 重量部に変更する以外は実施例 25 と同様にして、本発明のトナー（S-14）を得た。

40

【0158】

〔比較例 4；トナー（S'-1）の製造〕

実施例 15 において、樹脂溶液（D-1）75 重量部を樹脂溶液（D'-1）75 重量部に変更する以外は実施例 15 と同様にして、トナー（S'-1）を得た。

【0159】

〔比較例 5；トナー（S'-2）の製造〕

実施例 15 において、樹脂溶液（D-1）75 重量部を樹脂溶液（D'-2）75 重量部に変更する以外は実施例 15 と同様にして、トナー（S'-2）を得た。

【0160】

50

[比較例 6 ; トナー (S' - 3) の製造]

実施例 15 において、樹脂溶液 (D - 1) 75 重量部を樹脂溶液 (D' - 3) 75 重量部に変更する以外は実施例 15 と同様にして、トナー (S' - 3) を得た。

【0161】

トナー (S - 1) ~ (S - 14)、(S' - 1) ~ (S' - 3) について下記の方法で体積平均粒径、粒度分布を測定し、耐熱保存安定性、低温定着性、耐ホットオフセット性、耐ブロッキング性を評価した。結果を表 5 に示す。

【0162】

[1] 体積平均粒径、粒度分布

トナー (S - 1) ~ (S - 14)、(S' - 1) ~ (S' - 3) を水に分散して、コー
ルターカウンター「マルチサイザー III」(ベックマンコールター社製) で D50、粒度
分布を測定した。

【0163】

[2] 耐熱保存安定性

トナー (S - 1) ~ (S - 14)、(S' - 1) ~ (S' - 3) を 40℃ の雰囲気 で 1
日間静置し、ブロッキングの程度を目視で判断し、下記の基準で耐熱保存安定性を評価し
た。

[評価基準]

○ : ブロッキングが発生していない。

× : ブロッキングが発生している。

【0164】

[3] 低温定着性

トナー (S - 1) ~ (S - 14)、(S' - 1) ~ (S' - 3) を紙面上に 0.6 mg
/ cm² となるよう均一に載せる (このとき粉体を紙面に載せる方法は、熱定着機を外し
たプリンターを用いる。上記の重量密度で粉体を均一に載せることができるのであれば他
の方法を用いてもよい)。この紙を加圧ローラーに定着速度 (加熱ローラ周速) 213 m
m / sec、定着圧力 (加圧ローラ圧) 10 kg / cm² の条件で通した時のコールドオ
フセットの発生温度 (MFT) を測定した。コールドオフセットの発生温度が低いほど、
低温定着性に優れることを意味する。

【0165】

[4] 耐ホットオフセット性

上記低温定着性と同様の評価をし、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価し
た。定着ロール通過後ホットオフセットが発生しない上限温度をホットオフセット発生温
度 (HOT) とし、HOT - MFT を定着温度幅 (℃) とした。定着温度幅が大きいほど
、耐ホットオフセット性に優れることを意味する。

【0166】

[5] 耐ブロッキング性

上記低温定着評価の際に作成した定着画像を用いて、画像部と非画像部及び画像部とが
重なりあうように向かい合わせて重ね、重ねた部分に対して 80 g / cm² 相当になるよ
うに重しを載せ、55℃ 湿度 50% の高温高湿槽で 1 日間放置した。放置後、重ねた 2 枚
の定着画像の画像欠陥の程度を目視で判断し、下記の基準で耐ブロッキング性を評価した
。

[評価基準]

○ : 画像部、非画像部ともに全く画像移行が見られない。

× : 重ねた 2 枚のプリント物が接着したため剥がれなくなっていて、無理やり剥がすと
紙の表層ごと剥がれて画像欠損が激しい。

【0167】

10

20

30

40

【表 5 - 1】

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
樹脂粒子	(S-1)	(S-2)	(S-3)	(S-4)	(S-5)	(S-6)	(S-7)	(S-8)	(S-9)
体積平均粒径(μm)	8.0	8.0	6.0	4.0	5.0	5.2	6.0	6.0	5.5
粒度分布	1.25	1.22	1.11	1.16	1.16	1.18	1.13	1.15	1.12
耐熱保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
低温定着性($^{\circ}\text{C}$)	110	100	90	100	100	100	95	105	105
耐ホットオフセット性($^{\circ}\text{C}$)	200	200	200	200	200	200	200	200	200
紙の耐ブロッキング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

【0168】

【表 5 - 2】

	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	比較例4	比較例5	比較例6
樹脂粒子	(S-10)	(S-11)	(S-12)	(S-13)	(S-14)	(S-1')	(S-2')	(S-3')
体積平均粒径(μm)	5.4	5.4	5.3	5.1	5.2	8.0	6.0	7.0
粒度分布	1.17	1.13	1.12	1.11	1.13	1.50	1.40	1.54
耐熱保存安定性	○	○	○	○	○	×	×	○
低温定着性($^{\circ}\text{C}$)	110	105	95	105	110	150	140	140
耐ホットオフセット性($^{\circ}\text{C}$)	200	200	200	200	200	200	200	200
紙の耐ブロッキング性	○	○	○	○	○	×	×	×

20

【産業上の利用可能性】

【0169】

本発明のトナーバインダーを用いた本発明のトナーは、低温定着性、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性に優れ、かつ、連続で印刷した際の紙の耐ブロッキング性に優れことから、電子写真トナー、静電記録トナー及び静電印刷トナー等として有用である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0170】

【特許文献1】特開2007-147927号公報

【特許文献2】特開2004-197051号公報

【特許文献3】特開2012-27212号公報

【特許文献4】特開2012-42939号公報

【特許文献5】特開2012-42940号公報

【特許文献6】特開2012-42941号公報

30

フロントページの続き

(72)発明者 関口 聖之
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 真壁 啓司
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 永田 幸介
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 澤田 豊志
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 2H500 AA01 CA05 CA06 CA07 CA14 CA26 EA13B EA16B EA39B EA42B
EA44B EA45B