

(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2012-107228

(P2012-107228A)

(43) 公開日 平成24年6月7日(2012.6.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 63/66 (2006.01)	CO8G 63/66	2H500
GO3G 9/087 (2006.01)	GO3G 9/08 331	4J029

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2011-235383 (P2011-235383)	(71) 出願人	000000918 花王株式会社
(22) 出願日	平成23年10月26日 (2011.10.26)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 0号
(31) 優先権主張番号	特願2010-241223 (P2010-241223)	(74) 代理人	100095832 弁理士 細田 芳徳
(32) 優先日	平成22年10月27日 (2010.10.27)	(72) 発明者	久保 貴史 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	山下 修 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内
		(72) 発明者	平井 規晋 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー用結着樹脂

(57) 【要約】

【課題】 トナーの低温定着性と保存性とに優れたトナー用結着樹脂、及び該結着樹脂を含有した電子写真用トナーを提供すること。

【解決手段】 フラン環を有する非晶質ポリエステルを含有してなるトナー用結着樹脂、及び該結着樹脂を含有してなる、電子写真用トナー。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フラン環を有する非晶質ポリエステルを含有してなるトナー用結着樹脂。

【請求項 2】

非晶質ポリエステルが、原料モノマーとして少なくともフラン環を有するカルボン酸化合物を含むカルボン酸成分及び/又はフラン環を有するアルコールを含むアルコール成分を用い、カルボン酸成分とアルコール成分とを縮重合させて得られる、請求項 1 記載のトナー用結着樹脂。

【請求項 3】

フラン環を有するカルボン酸化合物とフラン環を有するアルコールとの合計量が、カルボン酸成分とアルコール成分との合計量中、10～100モル%である、請求項 2 記載のトナー用結着樹脂。

10

【請求項 4】

アルコール成分が、第二級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオールを含む、請求項 2 又は 3 記載のトナー用結着樹脂。

【請求項 5】

軟化点が、80～180 である、請求項 1～4 いずれか記載のトナー用結着樹脂。

【請求項 6】

フラン環を有するカルボン酸化合物が、フランジカルボン酸化合物、フランカルボン酸化合物及びヒドロキシフランカルボン酸化合物からなる群から選ばれた少なくとも 1 種である、請求項 2～5 いずれか記載のトナー用結着樹脂。

20

【請求項 7】

フラン環を有するアルコールが、フランジアルコール、ヒドロキシメチルフルフリルアルコール及びフルフリルアルコールからなる群から選ばれた少なくとも 1 種である、請求項 2～6 いずれか記載のトナー用結着樹脂。

【請求項 8】

請求項 1～7 いずれか記載の結着樹脂を含有してなる、電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられる非晶質ポリエステルを含有したトナー用結着樹脂及び該結着樹脂を含有した電子写真用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プリンターやコピー機の高速化及び省エネ化に伴い、低温定着性に優れたトナーがますます必要となってきた。しかし、通常トナーの結着樹脂を低温で熔融させるために低分子量化を行うと、樹脂のガラス転移点が低下し、保存性が低下する。

この課題を解決するために、低分子量でも高ガラス転移点のトナー用結着樹脂として、テレフタル酸やイソフタル酸等の芳香環を有するカルボン酸を原料モノマーとして用いて得られたポリエステルが汎用されている。

40

【0003】

一方、特許文献 1 には、バイオマスを原料に用いて耐熱性、機械物性、耐候性に優れた、十分な分子量を有する熱可塑性樹脂を提供することを課題として、フラン構造を有し、還元粘度 (sp/C) が 0.48dL/g 以上、末端酸価が 200 μeq/g 未満であることを特徴とする熱可塑性樹脂が開示されている。又、特許文献 2 には、フラン構造を有するジカルボン酸単位を含むポリエステル樹脂の製造方法が開示されている。

しかし、特許文献 1 及び特許文献 2 に記載の樹脂は、フィルム用途や射出成形品の用途を主として使用するものであるため結晶性が高く、トナー用結着樹脂には適していない。

【0004】

50

また、特許文献3には、耐衝撃性に優れた成形品を製造するために用いることができる、新規なポリエステル樹脂を提供することを課題として、特定のフラン環の構造単位を有することを特徴とするポリエステル樹脂が開示されている。

しかし、特許文献3に記載の樹脂も、成形品用組成物であるため結晶性が高く、トナー用結着樹脂には適していない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-291243号公報

【特許文献2】特開2008-291244号公報

【特許文献3】特開2009-197110号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らが検討した結果、フラン環を有するポリエステルを非晶質にすることで、トナー用結着樹脂としてトナーの低温定着性と保存性に優れていることを見出した。

【0007】

本発明の課題は、トナーの低温定着性と保存性とに優れたトナー用結着樹脂、及び該結着樹脂を含有した電子写真用トナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、

(1) フラン環を有する非晶質ポリエステルを含有してなるトナー用結着樹脂、並びに

(2) 前記(1)記載の結着樹脂を含有してなる、電子写真用トナーに関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明のトナー用結着樹脂は、トナーの低温定着性と保存性とを両立させることができるといった優れた効果を奏するものである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の結着樹脂は、フラン環を有する非晶質ポリエステルを含有している点に大きな特徴を有している。本発明者らは、ポリエステルの原料モノマーとしてフラン環を有する化合物を用いることにより、軟化点が低くとも、ガラス転移点の高い樹脂、換言すれば、数平均分子量が低くとも、ガラス転移点の高い樹脂が見出された。これにより、本発明のトナー用結着樹脂は、トナーの低温定着性と保存性に優れるが、この理由は不明なるも、フラン環を有する非晶質のポリエステルは、トナーの低温定着性に優れるとともに、樹脂の運動性が低下した、柔軟性の低い構造を有しているため、トナーの保存性にも優れるためと考えられる。

【0011】

本発明において、樹脂の結晶性は、軟化点と示差走査熱量計(DSC)による吸熱の最高ピーク温度との比、即ち、「軟化点/吸熱の最高ピーク温度」で定義される結晶性指数によって表される。一般に、この結晶性指数が1.4を超えると樹脂は非晶質であり、0.6未満では結晶性が低く非晶質部分が多い。本発明において、「非晶質」の樹脂とは、結晶性指数が1.4を超えるか、0.6未満の樹脂をいう。

【0012】

「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のことを指す。最高ピーク温度が軟化点と20以内の差であれば、最高ピーク温度を結晶性樹脂(結晶性ポリエステル)の融点とし、軟化点との差が20を超えるピークは非晶質ポリエステルのガラス転移に起因するピーク

10

20

30

40

50

とする。

【0013】

樹脂の結晶性は、用いる原料モノマーの種類と組み合わせにより、容易に調整することができる。具体的には、分岐鎖構造を有するカルボン酸成分やアルコール成分、3価以上のカルボン酸成分やアルコール成分、例えば、後述するようなアルキル又はアルケニルコハク酸や第二級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオール、トリメリット酸、無水トリメリット酸等を適量用いることで、非晶質化を促進することができる。また、アルコール成分に、 C_1 - 直鎖アルカンジオールを適量用いることで、樹脂の結晶化を容易に促進することができる。

【0014】

本発明において、非晶質ポリエステルは、原料モノマーとして少なくともフラン環を有するカルボン酸化合物を含むカルボン酸成分及び / 又はフラン環を有するアルコールを含むアルコール成分を用い、カルボン酸成分とアルコール成分とを縮重合させて得られる樹脂が好ましく、フラン環としては、式(1a)又は(1b)：

【0015】

【化1】



(1a)

(1b)

【0016】

で表される構造が好ましい。

【0017】

フラン環を有するカルボン酸化合物としては、フラン-2,5-ジカルボン酸、フラン-2,4-ジカルボン酸、フラン-2,3-ジカルボン酸、フラン-3,4-ジカルボン酸等のフランジカルボン酸化合物（本明細書中、カルボン酸化合物はカルボン酸とカルボン酸の炭素数1~6、好ましくは炭素数1~3のアルコールとのエステル及び酸無水物を含む）；フラン-2-カルボン酸、フラン-3-カルボン酸等のフランカルボン酸化合物；5-ヒドロキシメチル-フラン-2-カルボン酸等のヒドロキシフランカルボン酸化合物；フルフリル酢酸化合物、3-カルボキシ-4-メチル-5-プロピル-2-フランプロピオネート等のカルボン酸化合物（本明細書中、ヒドロキシカルボン酸化合物はカルボン酸化合物に含める）等が挙げられ、これらの中では、トナーの低温定着性と保存性の観点から、フランジカルボン酸化合物、フランカルボン酸化合物及びヒドロキシフランカルボン酸化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましく、トナーの保存性の観点からフランジカルボン酸化合物がより好ましく、トナーの低温定着性と保存性の観点からフラン-2,5-ジカルボン酸がより好ましい。

【0018】

フラン環を有するアルコールとしては、ジヒドロキシフラン等のフランジアルコール；5-ヒドロキシメチルフルフリルアルコール等のヒドロキシメチルフルフリルアルコール；フルフリルアルコール；5-ヒドロキシメチルフルフラール等が挙げられ、これらの中では、トナーの低温定着性と保存性の観点から、フランジアルコール、及びヒドロキシメチルフルフリルアルコールからなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。

【0019】

式(1a)で表わされるフラン環を有するカルボン酸化合物として、フラン-2,5-ジカルボン酸、フラン-2,4-ジカルボン酸、フラン-2,3-ジカルボン酸、フラン-3,4-ジカルボン酸等のフランジカルボン酸化合物；5-ヒドロキシメチル-フラン-2-カルボン酸等のヒドロキシフランカルボン酸化合物等のカルボン酸化合物等があげられる。

10

20

30

40

50

【0020】

式(1a)で表わされるフラン環を有するアルコールとして、5-ヒドロキシメチルフルフリルアルコール等のヒドロキシメチルフルフリルアルコール；ジヒドロキシフラン等のフランジアルコール；5-ヒドロキシメチルフルフラール等が挙げられる。

【0021】

式(1b)で表わされるフラン環を有するカルボン酸化合物として、フラン-2-カルボン酸、フラン-3-カルボン酸等のフランカルボン酸化合物；フルフリル酢酸化合物等が挙げられる。

【0022】

式(1b)で表わされるフラン環を有するアルコールとして、フルフリルアルコール等が挙げられる。

10

【0023】

上記のカルボン酸化合物及びアルコールの中では、トナーの低温定着性と保存性の観点から、式(1a)で表わされるフラン環を有するカルボン酸化合物とアルコールとが好ましく、フランジカルボン酸化合物及びフランジアルコールがより好ましく、フランジカルボン酸化合物がさらに好ましい。

【0024】

フラン環を有するカルボン酸化合物とフラン環を有するアルコールとの合計量は、トナーの低温定着性と保存性の観点から、カルボン酸成分とアルコール成分との合計量中、好ましくは10~100モル%、より好ましくは20~90モル%、さらに好ましくは20~80モル%、よりさらに好ましくは30~70モル%、よりさらに好ましくは40~50モル%である。

20

【0025】

さらに、フラン環を有するカルボン酸化合物の含有量は、トナーの低温定着性と保存性の観点から、カルボン酸成分中、好ましくは10~100モル%、より好ましくは20~100モル%、さらに好ましくは30~100モル%、よりさらに好ましくは60~100モル%、よりさらに好ましくは90~100モル%であり、実質的に100%がよりさらに好ましい。フランジカルボン酸化合物の含有量は、トナーの低温定着性と保存性の観点から、カルボン酸成分中、好ましくは10~100モル%、より好ましくは20~100モル%、さらに好ましくは30~100モル%、よりさらに好ましくは60~100モル%、よりさらに好ましくは90~100モル%であり、実質的に100%がよりさらに好ましい。

30

【0026】

フラン環を有するアルコールの含有量は、トナーの低温定着性と保存性の観点から、アルコール成分中、好ましくは10~100モル%、より好ましくは20~90モル%、さらに好ましくは20~80モル%、よりさらに好ましくは20~40モル%である。

【0027】

また、トナーの低温定着性と保存性の観点から、カルボン酸成分中、1種類のフラン環を有するカルボン酸化合物の含有量は、好ましくは10~100モル%、より好ましくは20~100モル%、さらに好ましくは30~100モル%、よりさらに好ましくは60~100モル%であり、よりさらに好ましくは90~100モル%であり、実質的に100%がよりさらに好ましい。アルコール成分中、1種類のフラン環を有するアルコールの含有量は、好ましくは10~100モル%、より好ましくは20~90モル%、さらに好ましくは20~80モル%、よりさらに好ましくは20~40モル%である。なお、1種類とは、構造上の種類であり、組成式が同じであっても構造式が異なるものは、異なる種類としてみなす。

40

【0028】

フラン環を有するアルコール以外のアルコール成分としては、トナーの低温定着性の観点から、脂肪族ジオールが好ましい。脂肪族ジオールの炭素数は、トナーの低温定着性の観点から、2~10が好ましく、3~8がより好ましい。

【0029】

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、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタ

50

ンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,3-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ブテンジオール、ネオペンチルグリコール、2,3-ブタンジオール、2,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,3-ヘキサジオール、3,4-ヘキサジオール、2,4-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール等が挙げられる。

【0030】

これらの中で、フラン環とともに、樹脂の運動性をさらに低下させることで、トナーの保存性を向上させる観点から、第二級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオールが好ましい。かかる脂肪族ジオールは、低温定着性と保存性の観点から、炭素数3~8が好ましく、炭素数3~6がより好ましく、具体的な好適例としては、1,2-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール等が挙げられ、これらの中では保存性の観点から、1,2-プロパンジオール及び2,3-ブタンジオール好ましく、1,2-プロパンジオールがより好ましい。

10

【0031】

脂肪族ジオールの含有量は、トナーの低温定着性の観点から、フラン環を有するアルコール以外のアルコール成分中、好ましくは20~100モル%、より好ましくは30~100モル%、さらに好ましくは50~100モル%であり、よりさらに好ましくは80~100モル%であり、実質的に100%がよりさらに好ましく、第二級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオールの含有量は、トナーの低温定着性と保存性の観点から、フラン環を有するアルコール以外のアルコール成分中、好ましくは20~100モル%、より好ましくは30~100モル%、さらに好ましくは50~100モル%、よりさらに好ましくは80~100モル%である。

20

【0032】

アルコール成分がフラン環を有するアルコールを含む場合、脂肪族ジオール/フラン環を有するアルコール(モル比)は、トナーの低温定着性と保存性の観点から、0~10が好ましく、0.1~8がより好ましく、0.2~5がさらに好ましい。

【0033】

これら以外のアルコール成分としては、トナーの保存性の観点から、芳香族アルコールが好ましい。

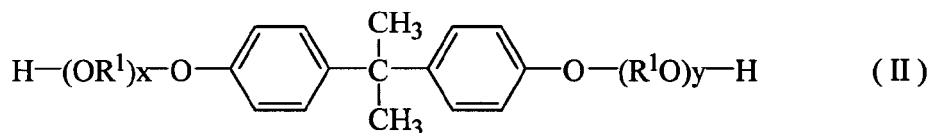
【0034】

芳香族アルコールとしては、トナーの保存性の観点から、式(II)：

30

【0035】

【化2】



【0036】

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

40

で表されるビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物が好ましい。

【0037】

式(II)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具体例としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシプロピレン付加物、及び2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシエチレン付加物等のビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

50

【0038】

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、トナーの保存性の観点から、フラン環を有するアルコール以外のアルコール成分中、好ましくは20~100モル%、より好ましくは30~100モル%、さらに好ましくは50~100モル%、よりさらに好ましくは80~100モル%であり、実質的に100%がよりさらに好ましい。

【0039】

本発明において、アルコール成分は、樹脂をより非晶化し、トナーの低温定着性及び耐久性を高める観点から、3価以上の多価アルコール、好ましくはグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、より好ましくはグリセリンを含有していることが好ましい。3価以上の多価アルコールの含有量は、トナーの低温定着性及び耐久性を高める観点から、アルコール成分中、0.1~30モル%が好ましく、1~25モル%がより好ましく、5~25モル%がさらに好ましい。

10

【0040】

フラン環を有するカルボン酸化合物以外のカルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸化合物又は脂肪族ジカルボン酸化合物が好ましい。本発明においては、カルボン酸、酸無水物、アルキル(炭素数1~6)エステル等の誘導体等を含め、総称してカルボン酸化合物という。

【0041】

芳香族ジカルボン酸化合物は、トナーの低温定着性及び保存性の観点から好ましい。

【0042】

芳香族ジカルボン酸化合物としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、これらの酸無水物、アルキル(炭素数1~6)エステル等が挙げられる。

20

【0043】

フラン環を有するカルボン酸化合物以外のカルボン酸成分中、芳香族ジカルボン酸化合物は、トナーの低温定着性及び保存性の観点から、好ましくは20~100モル%、より好ましくは20~80モル%、さらに好ましくは30~80モル%、よりさらに好ましくは40~60モル%である。

【0044】

カルボン酸成分がフラン環を有するカルボン酸化合物を含む場合、芳香族ジカルボン酸化合物/フラン環を有するカルボン酸化合物(モル比)は、トナーの低温定着性と保存性の観点から、0~10が好ましく、0.1~8がより好ましく、0.2~5がさらに好ましい。

30

【0045】

脂肪族ジカルボン酸化合物は、低温定着性の観点から好ましい。脂肪族ジカルボン酸化合物の炭素数は、2~10が好ましく、炭素数3~9がより好ましい。

【0046】

脂肪族ジカルボン酸化合物としては、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、これらの酸無水物、アルキル(炭素数1~6)エステル等が挙げられる。

【0047】

前記脂肪族ジカルボン酸化合物の含有量は、トナーの低温定着性の観点から、フラン環を有するカルボン酸化合物以外のカルボン酸成分中、好ましくは20~100モル%、より好ましくは20~80モル%、さらに好ましくは30~80モル%である。

40

【0048】

カルボン酸成分がフラン環を有するカルボン酸化合物を含む場合、脂肪族ジカルボン酸化合物/フラン環を有するカルボン酸化合物(モル比)は、トナーの低温定着性と保存性の観点から、0~10が好ましく、0~8がより好ましく、0~5がさらに好ましい。

【0049】

本発明において、非晶質ポリエステル原料モノマーは、ヒドロキシ基数とカルボキシル基数との総和が3以上であるヒドロキシカルボン酸化合物を含むことが、トナーの保存性と耐久性とを向上させる観点から好ましい。

50

【0050】

前記ヒドロキシカルボン酸化合物は、樹脂をより非晶化するとともに樹脂の分子量を大きくすることで、トナーの低温定着性を高める観点から、脂肪族ヒドロキシカルボン酸化合物が好ましく、トナーの低温定着性及び耐久性に優れる観点から、ヒドロキシ基数とカルボキシル基数の総和が3以上であり、好ましくは4以上であり、より好ましくは3~6、さらにより好ましくは4~5である。トナーの耐久性の観点から、1分子が有するカルボキシル基数は2以上が好ましく、2~4がより好ましく、2~3がさらに好ましい。トナーの耐久性の観点から、1分子が有するヒドロキシ基数は、1~3が好ましく、1~2がより好ましい。1分子が有するカルボキシル数とヒドロキシ基数との比(カルボキシル基数/ヒドロキシ基数)は、トナーの耐久性の観点から、1以上が好ましく、1~4が好ましく、1~3がより好ましい。なお、ヒドロキシカルボン酸化合物は、少なくともヒドロキシ基とカルボキシル基を、各々1以上含む。

10

【0051】

前記ヒドロキシカルボン酸化合物の炭素数は、トナーの低温定着性及び耐久性の観点から、3以上が好ましく、4~10がより好ましく、4~8がさらに好ましい。

【0052】

具体的には、リンゴ酸(炭素数4:カルボキシル基2、ヒドロキシ基1)、酒石酸(炭素数4:カルボキシル基2、ヒドロキシ基2)、クエン酸(炭素数6:カルボキシル基3、ヒドロキシ基1)、イソクエン酸(炭素数6:カルボキシル基3、ヒドロキシ基1)、グルコン酸(炭素数6:カルボキシル基1、ヒドロキシ基5)等が挙げられ、トナーの低温定着性及び耐久性の観点から、酒石酸、クエン酸であることが好ましい。ヒドロキシ基数とカルボキシル基数との総和が3以上であるヒドロキシカルボン酸化合物の含有量は、カルボン酸成分中、トナーの低温定着性、及び耐久性に優れる観点から、好ましくは0.5~80モル%であり、より好ましくは1~50モル%であり、さらに好ましくは2~30モル%である。なお、ヒドロキシカルボン酸化合物は、カルボン酸成分に含める。

20

【0053】

本発明において、カルボン酸成分は、樹脂をより非晶化し、トナーの低温定着性、耐久性及び保存性を高める観点から、トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸化合物、好ましくはトリメリット酸化合物、より好ましくは無水トリメリット酸を含有していることが望ましい。3価以上の多価カルボン酸化合物の含有量は、トナーの耐久性及び保存性の観点から、カルボン酸成分中、0.1~30モル%が好ましく、5~28モル%がより好ましく、20~28モル%がさらに好ましく、23~28モル%がさらに好ましい。

30

【0054】

カルボン酸成分がフラン環を有するカルボン酸化合物を含む場合、3価以上の多価カルボン酸化合物/フラン環を有するカルボン酸化合物(モル比)は、トナーの低温定着性、耐久性及び保存性を高める観点から、0~1が好ましく、0~0.8がより好ましく、0~0.5がさらに好ましい。

【0055】

その他のカルボン酸化合物として、シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸;ロジン;フマル酸、マレイン酸又はアクリル酸等で変性されたロジン等が挙げられる。

40

【0056】

なお、アルコール成分には1価のアルコールが、カルボン酸成分には1価のカルボン酸化合物が、分子量の調整や耐オフセット性向上の観点から、適宜含有されていてもよい。

【0057】

カルボン酸成分とアルコール成分のモル比(カルボン酸成分/アルコール成分)は、0.4~1.3が好ましく、0.75~1.3がより好ましく、0.8~1.3がさらに好ましく、0.8~1.0がよりさらに好ましい。

【0058】

本発明の非晶質ポリエステル製造において、アルコール成分とカルボン酸成分との縮

50

重合は、不活性ガス雰囲気中にて、160～250 の温度で行うことが好ましく、反応性やフラン環を有する化合物の熱分解性の観点から、反応温度は、160～230 が好ましく、180～220 がより好ましい。

【0059】

本発明の非晶質ポリエステルは、用いる原料モノマーの種類と組み合わせにより触媒を用いても、用いなくとも合成することができる。例えば、触媒を用いない場合は、トナーの色相に優れた樹脂を得ることができる。

【0060】

触媒としては、例えば錫化合物、チタン化合物等のエステル化触媒が挙げられる。

【0061】

錫化合物としては、例えば、酸化ジブチル錫が知られているが、本発明では、ポリエステル中での分散性が良好である観点から、 $Sn-C$ 結合を有していない錫(II)化合物が好ましい。

【0062】

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

【0063】

$Sn-O$ 結合を有する錫(II)化合物としては、シュウ酸錫(II)、酢酸錫(II)、オクタン酸錫(II)、2-エチルヘキサン酸錫(II)、ラウリル酸錫(II)、ステアリン酸錫(II)、オレイン酸錫(II)等の炭素数2～28のカルボン酸基を有するカルボン酸錫(II)；オクチロキシ錫(II)、ラウロキシ錫(II)、ステアロキシ錫(II)、オレイロキシ錫(II)等の炭素数2～28のアルコキシ基を有するアルコキシ錫(II)；酸化錫(II)；硫酸錫(II)等が、 $Sn-X$ (X はハロゲン原子を示す)結合を有する錫(II)化合物としては、塩化錫(II)、臭化錫(II)等のハロゲン化錫(II)等が挙げられ、これらの中では、帯電立ち上がり効果及び触媒能の点から、 $(R^2COO)_2Sn$ (ここで R^2 は炭素数5～19のアルキル基又はアルケニル基を示す)で表される脂肪酸錫(II)、 $(R^3O)_2Sn$ (ここで R^3 は炭素数6～20のアルキル基又はアルケニル基を示す)で表されるアルコキシ錫(II)及び SnO で表される酸化錫(II)が好ましく、 $(R^2COO)_2Sn$ で表される脂肪酸錫(II)及び酸化錫(II)がより好ましく、オクタン酸錫(II)、2-エチルヘキサン酸錫(II)、ステアリン酸錫(II)及び酸化錫(II)がさらに好ましい。

【0064】

チタン化合物の具体例としては、チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミンエート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_3H_7O)_2]$ 、チタンジイソプロピレートビスジエタノールアミンエート $[Ti(C_4H_{10}O_2N)_2(C_3H_7O)_2]$ 、チタンジペンチレートビストリエタノールアミンエート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_5H_{11}O)_2]$ 、チタンジエチレートビストリエタノールアミンエート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_2H_5O)_2]$ 、チタンジヒドロキシオクチレートビストリエタノールアミンエート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(OHC_8H_{16}O)_2]$ 、チタンジステアレートビストリエタノールアミンエート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_{18}H_{37}O)_2]$ 、チタントリイソプロピレートトリエタノールアミンエート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)(C_3H_7O)_3]$ 、チタンモノプロピレートトリス(トリエタノールアミンエート) $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_3(C_3H_7O)]$ 等が挙げられ、これらの中ではチタンジイソプロピレートビストリエタノールアミンエート、チタンジイソプロピレートビスジエタノールアミンエート及びチタンジペンチレートビストリエタノールアミンエートが好ましく、これらは、例えばマツモト交商(株)の市販品としても入手できる。

【0065】

他の好ましいチタン化合物の具体例としては、テトラ- n -ブチルチタネート $[Ti(C_4H_9O)_4]$ 、テトラプロピルチタネート $[Ti(C_3H_7O)_4]$ 、テトラステアリルチタネート $[Ti(C_{18}H_{37}O)_4]$ 、テトラミリスチルチタネート $[Ti(C_{14}H_{29}O)_4]$ 、テトラオクチルチタネート $[Ti(C_8H_{17}O)_4]$ 、ジオクチルジヒドロキシオクチルチタネート $[Ti(C_8H_{17}O)_2(OHC_8H_{16}O)_2]$ 、ジミリスチルジオクチルチタネート $[Ti(C_1$

10

20

30

40

50

$4H_{29}O)_2(C_8H_{17}O)_2$]等が挙げられ、これらの中ではテトラステアリルチタネート、テトラミスチルチタネート、テトラオクチルチタネート及びジオクチルジヒドロキシオクチルチタネートが好ましい。これらは、例えばハロゲン化チタンを対応するアルコールと反応させることにより得ることができ、又は、ニッソー社等の市販品としても入手できる。

【0066】

エステル化触媒の存在量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100重量部に対して、0.01~2.0重量部が好ましく、0.1~1.5重量部がより好ましく、0.2~1.0重量部がさらに好ましい。ここで、エステル化触媒の存在量とは、縮重合反応に供した触媒の全配合量を意味する。

【0067】

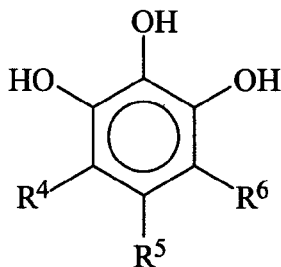
本発明において、互いに隣接する3個の炭素原子に結合した水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環を有するピロガロール化合物をエステル化触媒とともに用いることが、トナーの保存性を向上させる観点から好ましい。

【0068】

ピロガロール化合物としては、ピロガロール、没食子酸、没食子酸エステル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4-テトラヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、エピガロカテキン、エピガロカテキンガレート等のカテキン誘導体等が挙げられ、これらの中では、得られるトナーの保存性の観点から、式(III)：

【0069】

【化3】



(III)

【0070】

(式中、 $R^4 \sim R^6$ はそれぞれ独立して、水素原子又は $-COOR^7$ (R^7 は水素原子又は炭素数1~12の炭化水素基、好ましくは炭素数1~12のアルキル基又は炭素数2~12のアルケニル基を示す)を示す)

で表される化合物が好ましい。式中、 R^7 の炭化水素基の炭素数は、1~8が好ましく、反応活性の観点から、炭素数1~4がより好ましい。式(III)で表される化合物のなかでは、 R^4 及び R^6 が水素原子、 R^5 が水素原子又は $-COOR^7$ である化合物がより好ましい。具体例としては、ピロガロール($R^4 \sim R^6$:水素原子)、没食子酸(R^4 及び R^6 :水素原子、 R^5 : $-COOH$)、没食子酸エチル(R^4 及び R^6 :水素原子、 R^5 : $-COOC_2H_5$)、没食子酸プロピル(R^4 及び R^6 :水素原子、 R^5 : $-COOC_3H_7$)、没食子酸ブチル(R^4 及び R^6 :水素原子、 R^5 : $-COOC_4H_9$)、没食子酸オクチル(R^4 及び R^6 :水素原子、 R^5 : $-COOC_8H_{17}$)、没食子酸ラウリル(R^4 及び R^6 :水素原子、 R^5 : $-COOC_{12}H_{25}$)等の没食子酸エステル等が挙げられる。トナーの保存性の観点からは、没食子酸及び没食子酸エステルが好ましい。

【0071】

縮重合反応におけるピロガロール化合物の存在量は、縮重合反応に供される原料モノマー100重量部に対して、トナーの保存性の観点から、0.001~1.0重量部が好ましく、0.005~0.4重量部がより好ましく、0.01~0.2重量部がさらに好ましい。ここで、ピロガロール系化合物の存在量とは、縮重合反応に供したピロガロール系化合物の全配合量を意味する。

。

10

20

30

40

50

【0072】

ピロガロール化合物は、エステル化触媒の助触媒として働いていると考えられる。ピロガロール化合物とともに用いられるエステル化触媒としては、錫化合物、チタン化合物、三酸化アンチモン、酢酸亜鉛、及び2酸化ゲルマニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属触媒が好ましい。

【0073】

ピロガロール化合物とエステル化触媒の重量比(ピロガロール化合物/エステル化触媒)は、トナーの保存性の観点から、0.01~0.5が好ましく、0.03~0.3がより好ましく、0.05~0.2がさらに好ましい。

【0074】

本発明の非晶質ポリエステルは、アルコール成分とカルボン酸成分の縮重合によるポリエステルユニットを含む樹脂をいい、ポリエステルだけでなく、ポリエステル・ポリアミド等も含まれるが、これらの中では、トナーの保存性及び帯電安定性の観点から、ポリエステルが好ましい。

【0075】

なお、ポリエステルは、実質的にその特性を損なわない程度に変性されたポリエステルであってもよい

【0076】

ポリエステル変性樹脂としては、例えば、ポリエステルがウレタン結合で変性されたウレタン変性ポリエステル、ポリエステルがエポキシ結合で変性されたエポキシ変性ポリエステル、及びポリエステル成分とビニル系樹脂成分を含む2種以上の樹脂成分を有する複合樹脂等が挙げられる。

【0077】

ポリエステル成分とビニル系樹脂成分とを有する複合樹脂は、それぞれの樹脂を必要に応じて開始剤等の存在下に溶融混練する方法、それぞれの樹脂を溶剤に溶解させ混合する方法、それぞれの樹脂の原料モノマー混合物を重合させる方法等の、いずれの方法により製造されたものでもよい。好ましくは、前記ポリエステル成分の原料モノマー及びビニル系樹脂成分の原料モノマーを用いて、縮重合反応と付加重合反応とを行う方法により得られる樹脂(特開平7-98518号公報)である。具体的には、縮重合系樹脂の原料モノマーと付加重合系樹脂の原料モノマーに加えて、さらに縮重合系樹脂の原料モノマー及び付加重合系樹脂の原料モノマーのいずれとも反応し得る化合物(両反応性モノマー)を用いて得られるハイブリッド樹脂(縮重合系樹脂と付加重合系樹脂とが部分的に両反応性モノマーを介して結合した樹脂)であることが好ましい。両反応性モノマーとしては、分子内に、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、第1級アミノ基及び第2級アミノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種の官能基、好ましくは水酸基及び/又はカルボキシル基、より好ましくはカルボキシル基と、エチレン性不飽和結合とを有する化合物が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸及びフマル酸がより好ましい。

【0078】

ビニル系樹脂成分の原料モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン化合物；エチレン、プロピレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等のジオレフィン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリル酸のアルキル(炭素数1~18)エステル、(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のエステル；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。反応性、粉碎性及び帯電安定性の観点から、スチレン、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、及びメタクリル酸メチルが好ましく、スチレン及び/又は(メタ)アクリル酸のアルキルエステルが、ビニル系樹脂成分中、50重量%以上含有されていることが好ましく、より好ましくは80~100重量%である。

【0079】

10

20

30

40

50

なお、ビニル系樹脂成分の原料モノマーを重合させる際には、重合開始剤、架橋剤等を必要に応じて使用してもよい。

【0080】

ビニル系樹脂成分の原料モノマーに対するポリエステル成分の原料モノマーの重量比(ポリエステル成分の原料モノマー/ビニル系樹脂成分の原料モノマー)は、ポリエステル成分により連続相を形成する観点から、好ましくは55/45~95/5、より好ましくは60/40~95/5、さらに好ましくは70/30~90/10である。なお、両反応性モノマーはポリエステル成分の原料モノマーとする。

【0081】

本発明の非晶質ポリエステルの数平均分子量は、トナーの低温定着性及び保存性の観点から、500~15000が好ましく、1000~12000がより好ましく、1000~10000がさらに好ましく、1000~5000がよりさらに好ましい。

10

【0082】

本発明の非晶質ポリエステルは、低分子量であっても、高いガラス転移点に調整することが可能であり、ガラス転移点は、トナーの低温定着性及び保存性の観点から、45~100が好ましく、50~85がより好ましく、50~80がさらに好ましい。

【0083】

本発明の非晶質ポリエステルの軟化点は、トナーの低温定着性及び保存性の観点から、80~180が好ましく、90~160がより好ましく、100~150がさらに好ましく、100~130がよりさらに好ましい。

20

【0084】

本発明の非晶質ポリエステルは、軟化点が低くとも、高いガラス転移点に調整することが可能であることから、トナーの低温定着性及び保存性の観点から、軟化点が80以上115未満である場合、ガラス転移点は50~70が好ましく、55~65がより好ましい。また、軟化点が115~180である場合、ガラス転移点は60~90が好ましく、65~85がより好ましい。

【0085】

なお、非晶質ポリエステルの軟化点、ガラス転移点、数平均分子量は、原料モノマー組成、重合開始剤、分子量、触媒量等の調整又は反応条件の選択により容易に調整することができる。例えば、縮重合の反応温度を高めたり、反応時間を長くしたり、触媒量を増加させたり、助触媒を併用したりすることで、縮重合反応を進め、軟化点、ガラス転移点、数平均分子量を高めることができる。また、縮重合反応に用いられる、カルボン酸成分とアルコール成分との合計量中のフラン環を有するカルボン酸化合物とフラン環を有するアルコールとの合計量を増加させることでガラス転移点を高めることもできる。

30

【0086】

本発明のフラン環を有する非晶質ポリエステルは、トナーの低温定着性と保存性と帯電安定性の観点から、軟化点の高い樹脂(高軟化点樹脂)と低い樹脂(低軟化点樹脂)とからなることが好ましい。

【0087】

高軟化点樹脂と低軟化点樹脂との軟化点の差は、トナーの低温定着性及び保存性の観点から、好ましくは10以上、より好ましくは20~60である。

40

【0088】

高軟化点樹脂の軟化点は、好ましくは115~180、より好ましくは120~160であり、低軟化点樹脂の軟化点は、好ましくは80以上、115未満、より好ましくは90~110である。高軟化点樹脂の低軟化点樹脂に対する重量比(高軟化点樹脂/低軟化点樹脂)は、1/3~3/1が好ましく、1/2~2/1がより好ましく、2/5~1/1がさらに好ましい。

【0089】

トナーの帯電安定性の観点から、酸価は、1~90mgKOH/gが好ましく、1~80mgKOH/gがより好ましく、1~70mgKOH/gがさらに好ましく、1~20mgKOH/gがさらに好ましく、水酸基価は、1~100mgKOH/gが好ましく、1~80mgKOH/gがより好ましく、5~75mgKOH/gがさらに好

50

ましく、20~75mgKOH/gがよりさらに好ましい。

【0090】

本発明の非晶質ポリエステルを含む結着樹脂を用いることにより、トナーの低温定着性と保存性に優れた電子写真用トナーが得られる。

【0091】

本発明のトナーには、本発明の効果を損なわない範囲で、前記非晶質ポリエステル以外の公知の結着樹脂、例えば、スチレン-アクリル樹脂等のビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等の他の樹脂が併用されていてもよいが、本発明の非晶質ポリエステルの含有量は、結着樹脂中、70重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましく、90重量%以上がさらに好ましく、実質的に100重量%がよりさらに好ましい。

10

【0092】

また、本発明のトナー用結着樹脂は、トナーの低温定着性と保存性と帯電安定性の観点から、軟化点の高い樹脂(高軟化点樹脂)と低い樹脂(低軟化点樹脂)とからなることが好ましく、高軟化点樹脂と低軟化点樹脂がともに、フラン環を含む本発明の非晶質ポリエステルであることがより好ましい。高軟化点樹脂と低軟化樹脂の軟化点とその差、及び両者の重量比については、前記と同様である。

【0093】

本発明のトナーには、さらに、着色剤、離型剤、荷電制御剤、荷電制御樹脂、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、クリーニング性向上剤等の添加剤が適宜含有されていてもよい。

20

【0094】

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。着色剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、1~40重量部が好ましく、2~10重量部がより好ましい。

【0095】

離型剤としては、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、シリコーン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；カルナバロウワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等の植物系ワックス；ミツロウ等の動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロボッシュワックス等の鉱物・石油系ワックス等のワックスが挙げられ、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。

30

【0096】

離型剤の融点は、トナーの低温定着性と耐オフセット性の観点から、60~160 が好ましく、60~150 がより好ましい。

【0097】

離型剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、結着樹脂中への分散性の観点から、0.5~10重量部が好ましく、1~8重量部がより好ましく、1.5~7重量部がさらに好ましい。

40

【0098】

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。

【0099】

正帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、例えば「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックBS」、「オイルブラックSO」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-04」、「ボントロンN-07」、「ボントロンN-09」、「ボントロンN-11」(以上、オリエント化学工業社製)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

50

ウム塩化合物、例えば「ポントロンP-51」(オリエント化学工業社製)、セチルトリメチルアンモニウムプロミド、「COPY CHARGE PX VP435」(クラリアント社製)等；ポリアミン樹脂、例えば「AFP-B」(オリエント化学工業社製)等；イミダゾール誘導体、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」(以上、四国化成社製)等が挙げられる。

【0100】

また、負帯電性の荷電制御剤としては、含金属アゾ染料、例えば「バリファーストブラック3804」、「ポントロンS-31」(以上、オリエント化学工業社製)、「T-77」(保土谷化学工業社製)、「ポントロンS-32」、「ポントロンS-34」、「ポントロンS-36」(以上、オリエント化学工業社製)、「アイゼンスピロンブラックTRH」(保土谷化学工業社製)等；ベンジル酸化合物の金属化合物、例えば、「LR-147」、「LR-297」(以上、日本カーリット社製)；サリチル酸化合物の金属化合物、例えば、「ポントロンE-81」、「ポントロンE-84」、「ポントロンE-88」、「E-304」(以上、オリエント化学工業社製)、「TN-105」(保土谷化学工業社製)；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；有機金属化合物、例えば「TN105」(保土谷化学工業社製)等が挙げられる。

【0101】

荷電制御剤の含有量は、トナーの帯電安定性の観点から、結着樹脂100重量部に対して、0.01~10重量部が好ましく、0.01~5重量部がより好ましく、0.3~3重量部がさらに好ましく、0.5~3重量部がよりさらに好ましく、1~2重量部がよりさらに好ましい。

【0102】

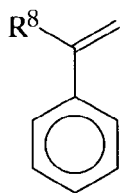
本発明には、帯電性を向上させるために、荷電制御樹脂を含有することが好ましい。荷電制御樹脂としては、スチレン系樹脂が好ましく、トナーの正帯電性発現の観点からは、4級アンモニウム塩基含有スチレン系樹脂が好ましく、トナーの負帯電性発現の観点からは、スルホン酸基含有スチレン系樹脂が好ましい。

【0103】

4級アンモニウム塩基含有スチレン系樹脂としては、式(IVa)：

【0104】

【化4】



(IVa)

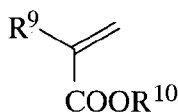
【0105】

(式中、R⁸は水素原子又はメチル基を示す)

で表される単量体、式(IVb)：

【0106】

【化5】



(IVb)

【0107】

(式中、R⁹は水素原子又はメチル基、R¹⁰は炭素数1~12のアルキル基を示す)

で表される単量体、及び式(IVc)：

【0108】

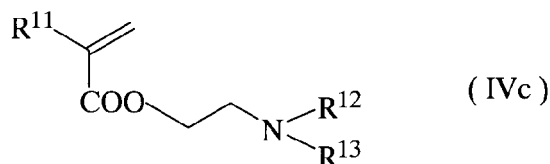
10

20

30

40

【化6】



【0109】

(式中、 R^{11} は水素原子又はメチル基、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立して炭素数1~4のアルキル基を示す)

で表される単量体又はその4級化物を含有する単量体混合物の重合により得られる4級アンモニウム塩基含有スチレンアクリル系樹脂がより好ましい。予め単量体を4級化してもよく、重合後に4級化してもよい。4級化剤としては、塩化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル、硫酸ジエチル、硫酸ジ-n-プロピル等が挙げられる。

【0110】

式(IVa)で表される単量体としては、好ましくは R^8 が水素原子であるスチレン、式(IVb)で表される単量体としては、 R^9 が好ましくは水素原子であり、 R^{10} が好ましくは炭素数1~6、より好ましくは炭素数1~4のアルキル基である。式(IVb)で表される単量体の具体例としては、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。式(IVc)で表される単量体としては、好ましくは R^{11} がメチル基、 R^{12} 及び R^{13} がメチル基又はエチル基である単量体、より好ましくは R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} がメチル基であるメタクリル酸ジメチルアミノエチルが、それぞれ望ましい。

【0111】

4級アンモニウム塩基含有スチレン系樹脂において、単量体混合物中の式(IVa)で表される単量体の含有量は、好ましくは60~97重量%、より好ましくは70~90重量%であり、式(IVb)で表される単量体の含有量は、好ましくは1~33重量%、より好ましくは5~20重量%であり、式(IVc)で表される単量体又はその4級化物の含有量は、好ましくは2~35重量%、より好ましくは5~20重量%であることが望ましい。

【0112】

式(IVa)~(IVc)で表される単量体を用いて得られる4級アンモニウム塩基含有スチレン系樹脂の具体例としては、アクリル酸ブチル・N,N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウム・スチレン共重合体等が挙げられる。

【0113】

スルホン酸基含有スチレン系樹脂としては、前記の式(IVa)で表される単量体、式(IVb)で表される単量体、及びスルホン酸基含有単量体を含有する単量体混合物を重合することにより得られるスルホン酸基含有スチレン系樹脂が好ましい。

【0114】

スルホン酸基含有モノマーとしては、(メタ)アリルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸が挙げられる。具体的には、アクリル酸2-エチルヘキシル・2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸・スチレン共重合体等が挙げられる。

【0115】

スルホン酸基含有スチレン系樹脂において、単量体混合物中の式(IVa)で表される単量体の含有量は、好ましくは60~97重量%、より好ましくは70~90重量%であり、式(IVb)で表される単量体の含有量は、好ましくは1~33重量%、より好ましくは5~20重量%であり、スルホン酸基含有モノマーの含有量は、好ましくは2~35重量%、より好ましくは5~20重量%であることが望ましい。

【0116】

4級アンモニウム塩基含有スチレン系樹脂及びスルホン酸基含有スチレン系樹脂のいずれにおいても、単量体混合物の重合は、例えば、単量体混合物をアゾビスジメチルバレロ

10

20

30

40

50

ニトリル等の重合開始剤の存在下で不活性ガス雰囲気下、50~100 に加熱することにより、行うことができる。なお、重合法としては、溶液重合、懸濁重合又は塊状重合のいずれでもよいが、好ましくは溶液重合である。

【0117】

スチレン系樹脂の軟化点は、トナーの低温定着性の観点から、100~140 が好ましく、110~130 がより好ましい。

【0118】

荷電制御樹脂として含有されるスチレン系樹脂の使用量は、トナーの帯電性向上の観点から、結着樹脂100重量部に対して、3~40重量部が好ましく、4~30重量部がより好ましく、5~20重量部がさらに好ましい。

10

【0119】

本発明のトナーは、熔融混練法、乳化転相法、重合法等の従来より公知のいずれの方法により得られたトナーであってもよいが、生産性や着色剤の分散性の観点から、熔融混練法による粉砕トナーが好ましい。熔融混練法による粉砕トナーの場合、例えば、結着樹脂、着色剤、荷電制御剤等の原料をヘンシェルミキサー等の混合機で均一に混合した後、密閉式ニーダー、1軸もしくは2軸の押出機、オープンロール型混練機等で熔融混練し、冷却、粉砕、分級して製造することができる。一方、トナーの小粒径化の観点からは、重合法によるトナーが好ましい。

【0120】

本発明のトナーの体積中位粒径(D_{50})は、3~15 μm が好ましく、3~10 μm がより好ましい。なお、本明細書において、体積中位粒径(D_{50})とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して50%になる粒径を意味する。

20

【0121】

本発明のトナーには、転写性を向上させるために、無機微粒子を外添剤として用いるのが好ましい。具体的には、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化錫、及び酸化亜鉛からなる群から選ばれる1種以上が好ましく挙げられ、これらの中では、シリカが好ましく、埋め込み防止の観点から、比重の小さいシリカが含有されているのがより好ましい。

【0122】

シリカは、トナーの転写性の観点から、疎水化処理された疎水性シリカであるのが好ましい。

30

【0123】

シリカ粒子の表面を疎水化するための疎水化処理剤としては、オルガノクロロシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノジシラザン、環状オルガノポリシラザン、線状オルガノポリシロキサン等が例示され、具体的には、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、ジメチルジクロロシラン(DMDS)、シリコーンオイル、オクチルトリエトキシシラン(OTES)、メチルトリエトキシシラン等が挙げられ、これらの中ではヘキサメチルジシラザンが好ましい。

【0124】

外添剤の平均粒径は、トナーの帯電性や流動性、転写性の観点から、10~250nmが好ましく、10~200nmが好ましく、15~90nmがより好ましい。

40

【0125】

外添剤の含有量は、外添剤で処理する前のトナー100重量部に対して、好ましくは0.05~5重量部であり、より好ましくは0.1~3重量部であり、さらに好ましくは0.3~3重量部である。

【0126】

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

【実施例】

【0127】

50

〔樹脂の軟化点〕

フローテスター（島津製作所、CFT-500D）を用い、1gの試料を昇温速度6 /分で加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押出する。温度に対し、フローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度を軟化点とする。

【0128】

〔樹脂の吸熱の最高ピーク温度〕

示差走査熱量計（ティー・エイ・インストゥルメント・ジャパン社製、Q-100）を用いて、試料0.01～0.02gをアルミパンに計量し、室温から降温速度10 /分で0 /分まで冷却しそのまま1分間静止させた。その後、昇温速度50 /分で測定した。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高ピーク温度とした。

10

【0129】

〔樹脂のガラス転移点〕

示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC210）を用いて、試料を0.01～0.02gをアルミパンに計量し、200 /分まで昇温し、その温度から降温速度10 /分で0 /分まで冷却したサンプルを昇温速度10 /分で昇温し、吸熱の最高ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度とする。

【0130】

〔樹脂の酸価〕

JIS K0070の方法に基づき測定する。但し、測定溶媒のみJIS K0070の規定のエタノールとエーテルの混合溶媒から、アセトンとトルエンの混合溶媒（アセトン：トルエン＝1:1（容量比））に変更した。

20

【0131】

〔樹脂の水酸基価〕

JIS K0070の方法に基づき測定する。

【0132】

〔樹脂の数平均分子量(Mn)〕

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、数平均分子量を求める。

30

(1) 試料溶液の調製

濃度が0.5g/100mlになるように、試料をテトラヒドロフランに、25 /分で溶解させる。次いで、この溶液をポアサイズ0.2μmのフッ素樹脂フィルター（ADVANTEC社製、DISMIC-25JP）を用いて濾過して不溶解成分を除き、試料溶液とする。

(2) 分子量測定

下記の測定装置と分析カラムを用い、溶離液としてテトラヒドロフランを、毎分1mlの流速で流し、40 /分の恒温槽中でカラムを安定させる。そこに試料溶液100μlを注入して測定を行う。試料の分子量は、あらかじめ作成した検量線に基づき算出する。このときの検量線には、数種類の単分散ポリスチレン（東ソー社製のA-500(5.0×10²)、A-1000(1.01×10³)、A-2500(2.63×10³)、A-5000(5.97×10³)、F-1(1.02×10⁴)、F-2(1.81×10⁴)、F-4(3.97×10⁴)、F-10(9.64×10⁴)、F-20(1.90×10⁵)、F-40(4.27×10⁵)、F-80(7.06×10⁵)、F-128(1.09×10⁶)）を標準試料として作成したものをを用いる。

40

測定装置：HLC-8220GPC（東ソー社製）

分析カラム：GMHXL + G3000HXL（東ソー社製）

【0133】

〔離型剤の融点〕

示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC210）を用いて200 /分まで昇温し、その温度から降温速度10 /分で0 /分まで冷却したサンプルを昇温速度10 /分で昇温し、融解熱の最大ピーク温度を融点とする。

【0134】

50

〔トナーの体積中位粒径 (D_{50})〕

測定機：コールターマルチサイザーII (ベックマンコールター社製)

アパチャー径：50 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 (花王社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、HLB：13.6) 5% 電解液

分散条件：分散液5mlに測定試料10mgを添加し、超音波分散機にて1分間分散させ、その後、電解液25mlを添加し、さらに、超音波分散機にて1分間分散させる。

測定条件：ピーカーに電解液100mlと分散液を加え、3万個の粒子の粒径を20秒で測定できる濃度で、3万個の粒子を測定し、その粒度分布から体積中位粒径 (D_{50}) を求める。

【0135】

〔外添剤の平均粒径〕

平均粒径は、個数平均粒径を指し、外添剤の走査型電子顕微鏡(SEM)写真から測定した、500個の粒子の粒径の平均値をいう。長径と短径がある場合は長径を指す。

【0136】

樹脂製造例1〔樹脂1、2、4～7、9、10、12～15〕

表1～3に示す原料モノマー及びエステル化触媒・助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した5リットル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、180℃まで昇温した後、210℃まで5時間かけて昇温を行った。その後210℃にて反応率が95%以上に到達したのを確認し、40kPaにて表1～3に記載の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステル(樹脂1、2、4～7、9、10、12)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。

【0137】

樹脂製造例2〔樹脂3、11〕

表1、2に示す原料モノマー及びエステル化触媒・助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した5リットル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、235℃にて10時間反応を行った。その後235℃、8kPaにて1時間反応を行った後、210℃まで冷却し、20kPaにて表1、2に記載の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステル(樹脂3、11)を得た。

【0138】

樹脂製造例3〔樹脂8〕

表2に示す無水トリメリット酸を除く原料モノマー及びエステル化触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した5リットル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、180℃まで昇温した後、210℃まで5時間かけて昇温を行った。その後210℃にて反応率が95%以上に到達したのを確認し、表2に示す無水トリメリット酸を投入した。1時間常圧にて反応を行った後、40kPaにて表2に記載の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステル(樹脂8)を得た。

【0139】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

	樹脂1		樹脂2		樹脂3		樹脂4		樹脂5		樹脂6	
	使用量 モル比	g	使用量 モル比	g	使用量 モル比	g	使用量 モル比	g	使用量 モル比	g	使用量 モル比	g
原料モノマー												
アルコール成分												
1,2-プロパンジオール	100	1520	--	--	--	--	100	1520	100	1520	100	1520
2,3-ブタンジオール	--	--	100	1800	--	--	--	--	--	--	--	--
BPA-PO ¹⁾	--	--	--	--	70	2450	--	--	--	--	--	--
BPA-EO ²⁾	--	--	--	--	30	975	--	--	--	--	--	--
カルボン酸成分												
フロン-2,5-ジカルボン酸	80	2496	80	2496	80	1248	--	--	--	--	60	1872
フロン-2,4-ジカルボン酸	--	--	--	--	--	--	80	2496	--	--	--	--
フロン-2,5-ジカルボン酸エチルエステル	--	--	--	--	--	--	--	--	80	3392	--	--
フロン-2-カルボン酸	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	40	896
エステル触媒・助触媒												
2-エチルヘキシル酸錫(II)	--	20.1	--	21.5	--	23.4	--	--	--	24.6	--	21.4
没食子酸	--	0.8	--	0.8	--	--	--	--	--	1.0	--	--
フロン環を有するカルボン酸化合物 とフロン環を有するアルコールとの合 計量 ³⁾ [X] (モル%)	44.4		44.4		44.4		44.4		44.4		44.4	50.0
軟化点(°C)	103.2		102.6		102.1		104.2		102.5		101.8	
吸熱の最高ピーク温度(°C)	68.4		70.1		63.9		63.7		62.5		60.6	
軟化点/最高ピーク温度	1.51		1.46		1.59		1.64		1.64		1.68	
ガラス転移点(°C)	62.9		65.1		59.4		59.6		58.6		56.7	
酸価(mgKOH/g)	2.3		10.5		10.3		3.1		3.2		4.5	
水酸基価(mgKOH/g)	71.2		85.4		40.6		68.4		67.1		56.6	
数平均分子量	1800		1400		2100		1900		2000		2000	

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

3) カルボン酸成分とアルコール成分との合計量中の、フロン環を有するカルボン酸化合物とフロン環を有するアルコールとの合計量

【表 2】

表 2

	樹脂7		樹脂8		樹脂9		樹脂10		樹脂11		樹脂12	
	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g
原料モノマー												
アルコール成分												
1,2-ブタンジオール	100	1520	100	1520	100	1520	80	1216	—	—	100	1140
BPA-PO ¹⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	70	2450	—	—
BPA-EO ²⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	30	975	—	—
5-ヒドロキシテトラヒドロフルフリルアルコール	—	—	—	—	—	—	20	512	—	—	—	—
カルボン酸成分												
フロン-2,5-ジカルボン酸	40	1248	60	1872	30	936	80	2496	—	—	—	—
フロン-2,4-ジカルボン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
フロン-2,5-ジカルボン酸エチルエステル	—	—	—	—	50	2120	—	—	—	—	—	—
テフタル酸	40	1328	—	—	—	—	—	—	80	1328	80	1328
無水トリメリット酸	—	—	20	768	—	—	—	—	—	—	—	—
エステル化触媒・助触媒												
2-エチルヘキサン酸錫(II)	—	20.5	—	20.8	—	—	—	21.1	—	17.7	—	12.3
没食子酸	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
フロン環を有するカルボン酸化合物と フロン環を有するアルコールとの合計量	22.2		33.3		44.4		55.6		0.0		0.0	
3) [X] (モル%)												
軟化点(°C)	100.4		128.6		104.5		103.4		113.5		103.8	
吸熱の最高ピーク温度(°C)	61.2		73.4		64.7		63.3		58.6		53.2	
軟化点/最高ピーク温度	1.64		1.75		1.62		1.63		1.93		1.95	
ガラス転移点(°C)	57.8		70.4		60.4		59.1		55.4		56.0	
酸価(mgKOH/g)	10.4		11.2		18.5		5.8		8.6		5.4	
水酸基価(mgKOH/g)	55.6		68.4		67.7		64.7		23.4		42.5	
数平均分子量	2200		2300		2000		2200		2800		2700	

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

3) カルボン酸成分とアルコール成分との合計量中の、フロン環を有するカルボン酸化合物とフロン環を有するアルコールとの合計量

【表 3】

表 3

	樹脂13		樹脂14		樹脂15	
	モル比	g	モル比	g	モル比	g
原料モノマー						
アルコール成分						
1, 2-プロパンジオール	--	--	50	760	--	--
2, 3-プロパンジオール	100	1800	--	--	--	--
1, 3-プロパンジオール	--	--	50	760	100	1520
カルボン酸成分						
フラン-2, 5-ジカルボン酸	40	1248	80	2496	80	2496
エステル化触媒・助触媒						
2-エチルヘキシル酸錫(II)	--	15.2	--	20.1	--	--
没食子酸	--	--	--	--	--	--
フラン環を有するカルボン酸化合物とフラン環を有するアルコールとの合計量 ³⁾ [X] (モル%)		28.6		44.4		44.4
軟化点(°C)		98.9		110.2		113.5
吸熱の最高ピーク温度(°C)		56.3		58.9		53.2
軟化点/最高ピーク温度		1.76		1.87		2.13
ガラス転移点(°C)		52.5		55.4		50.1
酸価(mgKOH/g)		10.5		6.5		1.8
水酸基価(mgKOH/g)		94.3		46.8		42.1
数平均分子量		980		3200		3600

1) ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシエチル)プロパン 2) ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシエチル)プロパン
 3) カルボン酸成分とアルコール成分との合計量中の、フラン環を有するカルボン酸化合物とフラン環を有するアルコールとの合計量

10

20

30

40

【 0 1 4 2 】

実施例 1 ~ 12、17 ~ 19 及び比較例 1、2

表 4 に示す結着樹脂100重量部、負帯電性荷電制御剤「ボントロン E-81」(オリエン
 化学工業社製)1重量部、着色剤「Regal 330R」(キャボット社製、カーボンブラック)5重
 量部、及び離型剤「三井ハイワックスNP055」(三井化学社製、ポリプロピレンワックス、
 融点：125)2重量部をヘンシェルミキサーで十分混合した後、同方向回転二軸押し機
 を用い、ロール回転速度200r/min、ロール内の加熱温度80 で溶融混練した。得られた溶
 融混練物を冷却、粗粉碎した後、ジェットミルにて粉碎し、分級して、体積中位粒径(D₅

50

o)が8 μ mのトナー粒子を得た。

【0143】

得られたトナー粒子100重量部に、疎水性シリカ「NAX-50」(日本アエロジル社製、疎水化処理剤：HMDS、平均粒子径：約30nm)1.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合することにより、トナーを得た。

【0144】

実施例13

結着樹脂、着色剤等とともに、荷電制御樹脂「FCA-701PT」(藤倉化成社製、4級アンモニウム塩基含有スチレンアクリル系樹脂、軟化点:123)を5重量部使用し、負帯電性荷電制御剤の代わりに、正帯電性荷電制御剤「ボントロン P-51」(オリエント化学工業社製)1重量部を使用し、外添剤として「NAX-50」の代わりに、疎水性シリカ「TG-C243」(キャボット社製、平均粒径100nm、疎水化処理剤：ヘキサメチルジシラザン+オクチルトリエトキシシラン)1.0重量部を使用した以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。

【0145】

実施例14、16

負帯電性荷電制御剤として、「ボントロン E-81」(オリエント化学工業社製)の代わりに、「LR-147」(日本カーリット社製)1重量部を使用し、離型剤として、離型剤「三井ハイワックスNP055」の代わりに、「HNP-9」(日本精織社製、パラフィンワックス、融点：80)2重量部を使用し、着色剤として、カーボンブラック「Regal 330R」の代わりに、実施例14では、シアン顔料「Toner Cyan BG」(クラリアント社製、P.B.15:3)5重量部、実施例16では、イエロー顔料「Paliolet Yellow D1155」(BASF社製、P.Y.185)6重量部を使用し、外添剤として「NAX-50」の代わりに、疎水性シリカ「R-972」(日本アエロジル社製、平均粒径16nm、疎水化処理剤：ジメチルジクロロシラン)1.0重量部を使用した以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。

【0146】

実施例15

負帯電性荷電制御剤として、「ボントロン E-81」(オリエント化学工業社製)の代わりに、「LR-297」(日本カーリット社製)1重量部を使用し、離型剤として、「三井ハイワックスNP055」の代わりに、「HNP-9」(日本精織社製、パラフィンワックス、融点：80)2重量部を使用し、外添剤として「NAX-50」の代わりに、疎水性シリカ「R-972」(日本アエロジル社製、平均粒径16nm、疎水化処理剤：ジメチルジクロロシラン)1.0重量部を使用し、着色剤として、カーボンブラック「Regal 330R」の代わりに、マゼンタ顔料「スーパーマゼンタR」(大日本インキ化学工業社製、P.R.122)5重量部を使用した以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。

【0147】

試験例1〔低温定着性〕

複写機「AR-505」(シャープ(株)製)の定着機を装置外での定着が可能ないように改良した装置(但し、実施例13の評価については、非磁性一成分現像方式プリンター「HL-2040」(ブラザー工業社製)を改造した装置)にトナーを実装し、シャープ(株)製の紙[CopyBond SF-70NA(75g/m²)]上に、未定着画像を得た。総定着圧が40kgfになるように調整した定着機(定着速度390mm/sec)を用い、定着ローラーの温度を100 から240 へと10 ずつ順次上昇させながら、各温度で未定着画像の定着試験を行った。定着画像に「ユニセフゼロハン」(三菱鉛筆社、幅：18mm、JISZ-1522)を貼り付け、30 に設定した定着ローラーに通過させた後、テープを剥がした。テープを貼る前と剥がした後の光学反射密度を反射濃度計「RD-915」(マクベス社製)を用いて測定し、両者の比率(剥離後/貼付前×100)が最初に90%を越える定着ローラーの温度を最低定着温度とし、以下の評価基準に従って、低温定着性を評価した。結果を表4に示す。なお、表中のカッコ内の数値は最低定着温度の測定値を示す。

【0148】

〔評価基準〕

10

20

30

40

50

- A : 最低定着温度が140 未満である。
- B : 最低定着温度が140 以上、170 未満である。
- C : 最低定着温度が170 以上である。

【 0 1 4 9 】

試験例 2〔保存性〕

トナー4gを温度55℃、湿度60%の環境下で72時間放置した。放置後、トナー凝集の発生程度を目視にて観察し、以下の評価基準に従って、保存性を評価した。結果を表 4 に示す。

【 0 1 5 0 】

〔評価基準〕

- A : 72時間後も凝集は全く認められない。
- B : 48時間後で凝集は認められないが72時間後ではわずかに凝集が認められる。
- C : 48時間後で凝集は認められないが72時間後では明らかに凝集が認められる。
- D : 48時間以内に凝集が認められる。

【 0 1 5 1 】

【表 4】

表 4

	結着樹脂						着色剤	離型剤	荷電制御剤	荷電制御樹脂	外添剤	低温定着性	保存性
	種類	X*	重量部	種類	X*	重量部							
実施例1	樹脂1	44.4	70	樹脂8	33.3	30	黒	NP055	E-81	なし	NAX-50	A (125)	A
実施例2	樹脂2	44.4	70	樹脂8	33.3	30	黒	NP055	E-81	なし	NAX-50	A (125)	B
実施例3	樹脂3	44.4	70	樹脂8	33.3	30	黒	NP055	E-81	なし	NAX-50	B (150)	A
実施例4	樹脂4	44.4	70	樹脂8	33.3	30	黒	NP055	E-81	なし	NAX-50	A (135)	A
実施例5	樹脂5	44.4	70	樹脂8	33.3	30	黒	NP055	E-81	なし	NAX-50	A (135)	A
実施例6	樹脂6	44.4	70	樹脂8	33.3	30	黒	NP055	E-81	なし	NAX-50	A (135)	A
実施例7	樹脂7	22.2	70	樹脂8	33.3	30	黒	NP055	E-81	なし	NAX-50	A (135)	B
実施例8	--	---	--	樹脂8	33.3	100	黒	NP055	E-81	なし	NAX-50	B (155)	A
実施例9	樹脂1	44.4	100	--	--	--	黒	NP055	E-81	なし	NAX-50	A (115)	B
実施例10	樹脂12	0	70	樹脂8	33.3	30	黒	NP055	E-81	なし	NAX-50	B (150)	B
実施例11	樹脂9	44.4	70	樹脂8	33.3	30	黒	NP055	E-81	なし	NAX-50	B (140)	A
実施例12	樹脂10	55.6	70	樹脂8	33.3	30	黒	NP055	E-81	なし	NAX-50	A (115)	B
実施例13	樹脂1	44.4	70	樹脂8	33.3	30	黒	NP055	P-51	FCA-70IPT	TG-C243	A (125)	A
実施例14	樹脂1	44.4	70	樹脂8	33.3	30	シソ	HNP-9	LR-147	なし	R-972	A (120)	A
実施例15	樹脂1	44.4	70	樹脂8	33.3	30	ベンゾ	HNP-9	LR-297	なし	R-972	A (120)	A
実施例16	樹脂1	44.4	70	樹脂8	33.3	30	イロー	HNP-9	LR-147	なし	R-972	A (120)	A
実施例17	樹脂13	28.6	60	樹脂8	33.3	40	黒	NP055	E-81	なし	NAX-50	A (115)	B
実施例18	樹脂14	44.4	100	--	--	--	黒	NP055	E-81	なし	NAX-50	A (110)	B
実施例19	樹脂15	44.4	100	--	--	--	黒	NP055	E-81	なし	NAX-50	A (110)	B
比較例1	樹脂11	0	100	--	--	--	黒	NP055	E-81	なし	NAX-50	C (170)	B
比較例2	樹脂12	0	100	--	--	--	黒	NP055	E-81	なし	NAX-50	B (160)	C

* X：カボソニ酸成分とアルコール成分との合計量中の、フラン環を有するカボソニ酸化合物とフラン環を有するアルコールとの合計量(%)

以上の結果より、実施例 1 ~ 19 のトナーは比較例 1、2 のトナーに比べて、低温定着性と保存性のいずれもが良好であることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0153】

本発明のトナー用結着樹脂は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像等に用いられるトナーに好適に用いられる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H500 AA01 CA06 EA14B EA41B
4J029 AA03 AA05 AB01 AD01 AD02 AD03 AD05 AD07 AD08 AE18
BA02 BA03 BA04 BA05 BA07 BA08 BA09 BA10 BF26 BF30
CA02 CA03 CA04 CA06 CB04A CB05A CB06A CF19 EA02 ED03
FC12 FC14 GA12 GA13 GA14 GA15 GA17 HA01 HB01