

(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
2007年3月29日 (29.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/034813 A1

(51) 国際特許分類:
G03G 9/087 (2006.01)

牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/318598

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日:

2006年9月20日 (20.09.2006)

(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2005-272337 2005年9月20日 (20.09.2005) JP
特願2006-126012 2006年4月28日 (28.04.2006) JP
特願2006-215745 2006年8月8日 (08.08.2006) JP

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南1丁目6番41号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大和 真哉 (YAMATO, Shinya) [JP/JP]; 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内 Aichi (JP). 落合 哲也 (OCHIAI, Tetsuya) [JP/JP]; 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内 Aichi (JP). 藤井 秀幸 (FUJII, Hideyuki) [JP/JP]; 〒4408601 愛知県豊橋市

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

(54) Title: POLYESTER RESIN FOR TONER, METHOD FOR PRODUCING SAME AND TONER

(54) 発明の名称: トナー用ポリエスチル樹脂、その製造方法、およびトナー

(57) Abstract: Disclosed is a toner which is excellent in low-temperature fixability, high-temperature offset resistance, storage stability and durability, while having a wide range of fixing temperature. Also disclosed is a polyester resin used for such a toner. The polyester resin is one of the following polyester resin (A)-(E) for toners. (A) A polyester resin for toners having an Mp as determined by GPC of not less than 12,000 and having an unsaturated double bond (B) A polyester resin for toners obtained by crosslinking the polyester resin (A) (C) A polyester resin for toners containing the polyester resin (A) and another polyester resin having an Mp as determined by GPC of less than 12,000 (D) A polyester resin for toners obtained by crosslinking the polyester resin (C) (E) A polyester resin for toners containing a THF soluble fraction and a THF insoluble fraction wherein the Mw/Mn of the THF soluble fraction is not less than 6 and the total of the acid number and the hydroxyl number of the THF insoluble fraction is not more than 40 mgKOH/g.

(57) 要約: 【課題】低温定着性、耐高温オフセット性、保存性、耐久性に優れ、広い定着温度幅を有するトナーおよびこれに使用されるポリエスチル樹脂を提供する。【解決手段】下記(A)～(E)の何れかのトナー用ポリエスチル樹脂。(A) GPCにおけるMpが1万2千以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエスチル樹脂(B)上記(A)のポリエスチル樹脂を架橋反応させて得られるトナー用ポリエスチル樹脂(C)上記(A)のポリエスチル樹脂とGPCにおけるMpが1万2千未満であるポリエスチル樹脂とを含有するトナー用ポリエスチル樹脂(D)上記(C)のポリエスチル樹脂を架橋反応させて得られるトナー用ポリエスチル樹脂(E)THF可溶分とTHF不溶分を含むポリエスチル樹脂であって、THF可溶分のMw/Mnが6以上であり、THF不溶分の酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以下であるトナー用ポリエスチル樹脂。

WO 2007/034813 A1

明細書

トナー用ポリエステル樹脂、その製造方法、およびトナー技術分野

[0001] 本発明は、トナー用ポリエステル樹脂、その製造方法、およびトナーに関するものである。

背景技術

[0002] 電子写真印刷法及び静電荷現像法により画像を得る方法においては、感光体上に形成された静電荷像をあらかじめ摩擦により帯電させたトナーによって現像したのち、定着を行う。定着方式については、現像によって得られたトナー像を加圧及び加熱されたローラーを用いて定着するヒートローラー方式と、電気オーブン或いはフラッシュビーム光を用いて定着する非接触定着方式がある。

[0003] これらのプロセスを問題なく通過するためには、トナーは、まず安定した帶電量を保持することが必要であり、次に紙への定着性が良好であることが必要とされる。また、装置は定着部に加熱体を有するため、装置内で温度が上昇することから、トナーは、装置内でブロッキングしないことが要求される。

[0004] 最近では、省エネ化が特に要求されるようになってきており、その結果、ヒートローラー方式において、定着部の低温化が進んできた。そのため、トナーにはより低い温度で紙に定着する性能、つまり低温定着性が強く求められるようになってきている。また、ヒートローラー方式においては、いわゆるオフセット現象が発生するため、耐オフセット性が要求されるのが前提である。従って、耐オフセット性を維持しつつ、例えば定着温度140°C以下の条件でも紙への定着を示すといった低温定着性を発現させる必要があり、より広いワーキングレンジ、例えば定着温度幅が50°C以上を有するトナーが要求されるようになってきている。

[0005] トナー用結着樹脂は、上述のようなトナー特性に大きな影響を与えるものであり、ポリスチレン樹脂、スチレニアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂等が知られているが、最近では、透明性と定着性のバランスを取りやすいことから、ポリエステル樹脂が特に注目されている。

- [0006] 従来、ポリエステル樹脂の定着温度幅を拡大させる方法として、三官能以上のモノマーを使用した三次元架橋構造を有する非線状ポリエステル樹脂を用いる方法が検討されてきた(例えば、特許文献1参照)。しかしながら、特許文献1に記載された非線状ポリエステル樹脂は、耐高温オフセット性に優れ、高い最高定着温度を発現することができるものの、低温定着性のレベルがまだ十分ではなかった。
- [0007] そこで、低温定着性を改良する手段として、2価のカルボン酸化合物と、2価のアルコール化合物からなる線状ポリエステル樹脂を使用することが検討されている(例えば、特許文献2参照)。しかしながら、三次元構造を有しない線状ポリエステル樹脂は、低温定着性に優れるという反面、耐高温オフセット性に劣るため広い定着温度幅が得られないという問題があった。
- [0008] そこで、線状ポリエステル樹脂に不飽和基を導入し、重合開始剤などにより反応、架橋させる検討が行われている(例えば、特許文献3～6参照)。
- [0009] 特許文献3では、イソフタル酸と無水マレイン酸等の2価のカルボン酸およびビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物等の2価のアルコールからなる不飽和ポリエステル樹脂を、重合開始剤としてジクミルパーオキサイドを用いることで架橋反応する技術が記載されている。これにより得られる架橋ポリエステル樹脂を用いたトナーは、良好な定着性と裏汚れ現象が発生しないという特徴を有するが、有機過酸化物を樹脂に対して0.5～20質量%と多量に使用するため、多量の分解物が樹脂中に残り、保存性が悪いという問題があった。
- [0010] また、特許文献4では、フマル酸とビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物等からなる不飽和ポリエステル樹脂を架橋反応させることによって、架橋された部分と架橋されていない部分を含むトナー用樹脂を得ることが記載されている。しかしながら、特許文献4に記載されているトナーは、耐久性が悪いという問題がある。
- [0011] 特許文献5には、数平均分子量が1,000～4,000であって不飽和二重結合を有する不飽和ポリエステル樹脂を加熱または重合開始剤の存在下においてさらに硬化させてなるトナー用樹脂が記載されている。しかし、特許文献5に記載されているトナーは、定着幅が十分でなかった。
- [0012] また、特許文献6には、溶融開始温度が50℃以上100℃未満の飽和ポリエステル

樹脂と、不飽和ポリエステル樹脂の架橋体とからなるトナーが記載されている。ここに記載されているトナーは、広い非オフセット幅を与えるものであるが、140°C以下の低温領域での画像定着強度は十分なものではなかった。

- [0013] 以上、述べたように、耐高温オフセット性に優れ、50°C以上の広い定着幅を有し、定着温度140°C以下でも十分な定着強度を発現し、保存性、耐久性を有するトナーを与えるトナー用ポリエステル樹脂は、これまでなかった。

特許文献1:特開昭57-109825号公報

特許文献2:特開平4-12367号公報

特許文献3:特開平3-135578号公報

特許文献4:特開平6-130722号公報

特許文献5:特開昭59-49551号公報

特許文献6:特開平8-152743号広報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0014] 本発明の目的は、プリンターまたは複写機に好適なトナーを提供することにあり、特に、定着温度140°C以下でも十分な定着強度を与える低温定着性を有し、耐高温オフセット性に優れ、50°C以上の広い定着温度幅を有し、保存性、耐久性に優れるトナー、およびこれに用いられる結着樹脂を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0015] 前記課題を解決するための第1の発明は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12,000以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエステル樹脂(1)である。

- [0016] また、第2の発明は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12,000以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエステル樹脂(1)を架橋反応させて得られるトナー用ポリエステル樹脂である。

- [0017] また、第3の発明は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12,000以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエステル樹脂(1)と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12,000未満であ

るトナー用ポリエステル樹脂(2)とを含有するトナー用ポリエステル樹脂である。

[0018] また、第4の発明は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12,000以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエステル樹脂(1)とゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12,000未満であるトナー用ポリエステル樹脂(2)とを含有するトナー用ポリエステル樹脂を、架橋反応させて得られるトナー用ポリエステル樹脂である。

[0019] また、第5の発明は、THF可溶分とTHF不溶分を含むトナー用ポリエステル樹脂であって、該THF可溶分の質量平均分子量と数平均分子量の比(M_w/M_n)が6以上であり、該THF不溶分の酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以下であるトナー用ポリエステル樹脂である。

[0020] また、第6の発明は、前記第1～第6の発明のトナー用ポリエステル樹脂、離型剤、および着色剤を溶融混練して得られるトナーである。

[0021] また、第7の発明は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12,000以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエステル樹脂(1)と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12,000未満であるトナー用ポリエステル樹脂(2)とを混合し、架橋反応をさせるトナー用ポリエステル樹脂の製造方法である。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、定着温度140°C以下でも十分な定着強度を与える低温定着性を有し、耐高温オフセット性に優れ、50°C以上の広い定着温度幅を有し、保存性、耐久性に優れたトナーを得ることが可能であり、プリンターまたは複写機に好適に用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 本発明の第1の発明は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12,000以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエステル樹脂(1)である。

[0024] ここで、不飽和二重結合とは、炭素間二重結合であり、これをポリエステル樹脂の主鎖および／または側鎖に有するものである。不飽和二重結合をポリエステル樹脂の

主鎖および／または側鎖に有するためには、不飽和二重結合を有するカルボン酸化合物および／または不飽和二重結合を有するアルコール化合物を用いて重縮合反応させ、これらの化合物をポリエステル樹脂の構成成分として取り込めばよい。

- [0025] 不飽和二重結合を有するカルボン酸化合物の例としては、特に制限されないが、例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸およびこれらのエステル誘導体、アクリル酸、クロトン酸、メタクリル酸およびこれらのエステル誘導体等が挙げられる。また、不飽和二重結合を有するアルコール化合物としては、特に制限されないが、例えば、1, 4-ジヒドロキシ-2-ブテン等が挙げられる。
- [0026] これらの中では、反応性の観点から、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸から選ばれる少なくとも1種が特に好ましい。
- [0027] 不飽和二重結合の含有量は、特に制限されないが、不飽和二重結合を有する構成成分がカルボン酸化合物である場合には、ポリエステル樹脂(1)を構成する酸成分100モル部中、1～50モル部であることが好ましく、不飽和二重結合を有する構成成分がアルコール化合物である場合には、ポリエステル樹脂(1)を構成する酸成分100モル部に対して、1～50モル部であることが好ましい。また、両者を併用する場合には、両者の合計が1～50モル部であることが好ましい。不飽和二重結合の含有量が1モル部以上の場合に、トナーの耐高温オフセット性が良好になる傾向にあり、また、後述する架橋反応が有効に起こる傾向にある。不飽和二重結合の含有量が50モル部以下の場合に、トナーの保存安定性が良好となる傾向にあり、また、後述する架橋反応において、テトラヒドロフラン(以下、THFと略す)に可溶な架橋成分を生成する傾向にある。この含有量の下限値は3モル部以上がより好ましく、5モル部以上が特に好ましい。また、この含有量の上限値は45モル部以下がより好ましく、40モル部以下がさらに好ましく、35モル部以下が特に好ましく、30モル部以下が最も好ましい。
- [0028] ポリエステル樹脂(1)は、上述の不飽和二重結合を有するカルボン酸化合物および／または不飽和二重結合を有するアルコール化合物以外にも、不飽和二重結合を有さない2価のカルボン酸化合物および不飽和二重結合を有さない2価のアルコ

ール化合物から導かれる成分を構成成分として含有してもよい。

- [0029] 不飽和二重結合を有さない2価のカルボン酸化合物としては、特に制限されないが、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、セバシン酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、メタコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アルケニルコハク酸、マロン酸、リノレイン酸等のジカルボン酸;これらのアルキルエステル(モノメチルエステル、ジメチルエステル、モノエチルエステル、ジエチルエステル、モノブチルエステル、またはジ部チルエステル);これらのジカルボンさんの酸無水物等が挙げられる。これらの2価カルボン酸化合物は、それぞれ単独、または2種以上を組み合わせて用いることができる。
- [0030] これらの中では、ハンドリング性およびコストの点で、テレフタル酸、イソフタル酸、またはこれらのアルキルエステルが好ましい。特に、不飽和二重結合を有するカルボン酸化合物との反応性が高く、トナーの耐久性が良好となる傾向にあることから、テレフタル酸、イソフタル酸が好ましい。
- [0031] 不飽和二重結合を有さない2価のカルボン酸化合物から導かれる構成成分の含有量は、特に制限されないが、ポリエステル樹脂(1)を構成する酸成分100モル部中、50モル部以上であることが好ましい。この含有量が50モル部以上の場合に、ポリエステル樹脂の製造安定性が良好となる傾向にあり、また、後述する架橋反応において、THFに可溶な架橋成分が生成する傾向にある。この含有量の下限値は、55モル部以上がより好ましく、60モル部以上がさらに好ましく、65モル部以上が特に好ましく、70モル部以上が最も好ましい。また、上限値は特に制限されないが、99モル部以下が好ましく、97モル部以下がより好ましく、95モル部以下が特に好ましい。
- [0032] また、不飽和二重結合を有さない2価のアルコール化合物としては、特に制限されないが、例えば、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、ポリオキシプロピレン-(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2)-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、ポリオキシプロピレン(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

等の2価の芳香族アルコール；エチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオールなど2価の脂肪族アルコール；1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物、スピログリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、シクロデカンジメタノール、トリシクロデカンジメタノールなど2価の脂環式アルコール等を挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

- [0033] これらの中では、ポリエステル樹脂(1)の構成成分としては、2価の脂肪族アルコール化合物および／または2価の脂環式アルコール化合物が好ましい。ポリエステル樹脂(1)が、2価の脂肪族アルコール化合物および／または2価の脂環式アルコール化合物を構成成分として含有する場合に、トナーの低温定着性が特に良好となる傾向にある。2価の脂肪族アルコール化合物の中ではエチレングリコール、ネオペンチルグリコールが特に好ましい。また、2価の脂環式アルコール化合物としては、1, 4-シクロヘキサンジメタノールが特に好ましい。
- [0034] 特に、後述する架橋反応が有効に起こる傾向にあることから、1, 4-シクロヘキサンジメタノールが最も好ましい。
- [0035] 不飽和結合を有さない2価のアルコール化合物から導かれる構成成分の含有量は、特に制限されないが、ポリエステル樹脂(1)を構成する酸成分100モル部に対して、80モル部以上が好ましい。この含有量が80モル部以上の場合に、ポリエステル樹脂の製造安定性が良好となる傾向にある。この含有量の下限値は90モル部以上がより好ましく、95モル部以上が特に好ましい。また、上限値は、特に制限されないが、150モル部以下が好ましく、140モル部以下がよりこの好ましく、130モル部以下がさらに好ましく、120モル部以下が特に好ましい。
- [0036] また、2価の脂肪族アルコール化合物および／または2価の脂環式アルコール化合物から導かれる構成成分の含有量は、特に制限されないが、ポリエステル樹脂(1)

を構成する酸成分100モル部に対して、50モル部以上が好ましい。この含有量が50モル部以上の場合に、トナーの低温定着性が良好になる傾向にある。この含有量の下限値は60モル部以上がより好ましく、70モル部以上が特に好ましい。また、この含有量の上限値は、特に制限されないが、150モル部以下が好ましい。

- [0037] ポリエステル樹脂(1)は、上述の不飽和二重結合を有するカルボン酸化合物および／または不飽和二重結合を有するアルコール化合物から導かれる構成成分、不飽和二重結合を有さない2価のカルボン酸化合物および不飽和二重結合を有さない2価のアルコール化合物から導かれる構成成分以外に、1価のカルボン酸化合物および／または1価のアルコール化合物から導かれる構成成分、3価以上のカルボン酸化合物および／または3価以上のアルコール化合物から導かれる構成成分を構成成分として含有してもよい。
- [0038] 1価のカルボン酸化合物としては、安息香酸、p-メチル安息香酸等の炭素数30以下の芳香族カルボン酸や、ステアリン酸、ベヘン酸等の炭素数30以下の脂肪族カルボン酸等が挙げられる。
- [0039] また、1価のアルコール化合物としては、ベンジルアルコール等の炭素数30以下の芳香族アルコールや、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の炭素数30以下の脂肪族アルコール等が挙げられる。
- [0040] 1価のカルボン酸化合物から導かれる構成成分の含有量は、特に制限されないが、ポリエステル樹脂(1)を構成する酸成分100モル部中、0.1～10モル部であることが好ましい。また、1価のアルコール化合物から導かれる構成成分の含有量は、特に制限されないが、ポリエステル樹脂(1)を構成する酸成分100モル部に対して、0.1～10モル部であることが好ましい。また、両者を併用する場合には、両者の合計が0.1～10モル部であることが好ましい。1価のカルボン酸化合物および／または1価のアルコール化合物から導かれる構成成分の含有量が、0.1モル部以上の場合に、ポリエステル樹脂の分子量を制御できる傾向にあり、また、10モル部以下の場合に、トナーの保存性が良好となる傾向にある。この含有量の下限値は0.2モル部以上がより好ましく、0.5モル部以上が特に好ましい。また、この含有量の上限値は9モル部以下がより好ましく、8モル部以下が特に好ましい。

- [0041] 3価以上のカルボン酸化合物としては、特に制限されないが、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。
- [0042] また、3価以上のアルコール化合物としては、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン等が挙げられる。
- [0043] 3価以上のカルボン酸化合物から導かれる構成成分の含有量は、特に制限されないが、ポリエステル樹脂(1)を構成する酸成分100モル部中、0.1～30モル部であることが好ましい。また、3価以上のアルコール化合物から導かれる構成成分の含有量は、特に制限されないが、ポリエステル樹脂(1)を構成する酸成分100モル部に対して、0.1～30モル部であることが好ましい。また、両者を併用する場合には、両者の合計が0.1～30モル部であることが好ましい。3価以上のカルボン酸化合物および／または3価以上のアルコール化合物から導かれる構成成分の含有量が、0.1モル部以上の場合に、トナーの耐高温オフセット性が良好となる傾向にあり、また、30モル部以下の場合に、トナーの低温定着性が良好となる傾向にある。この含有量の下限値は0.5モル部以上がより好ましく、1モル部以上が特に好ましい。また、この含有量の上限値は25モル部以下がより好ましく、10モル部以下が特に好ましい。
- [0044] ポリエステル樹脂(1)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略す。)におけるピーク分子量(M_p)が12,000以上である。ピーク分子量が12,000以上の場合に、良好な耐高温オフセット性を維持したまま、定着温度140°C以下でも十分な定着強度が得られる傾向にある。
- [0045] 本発明において、GPCにおけるピーク分子量(M_p)とは、GPC測定にて得られた溶出曲線のピーク値から求めた分子量である。GPC測定の測定条件は、以下のとおりである。
- [0046] 装置:東洋ソーダ工業(株)製、HLC8020
カラム:東洋ソーダ工業(株)製、TSKgelGMHXL(カラムサイズ:7.8mm(ID)×30.0cm(L))を3本直列に連結に連結したもの
オーブン温度:40°C
溶離液:THF
得られた溶出曲線のピーク値に相当する保持時間から、標準ポリスチレンを用いて

検量線を作成し、ピーク分子量(M_p)を求めた。

- [0047] 検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、東洋ソーダ工業(株)製TSK standard、A-500(分子量 5.0×10^2)、A-2500(分子量 2.74×10^3)、F-2(分子量 1.96×10^4)、F-20(分子量 1.9×10^5)、F-40(分子量 3.55×10^5)、F-80(分子量 7.06×10^5)、F-128(分子量 1.09×10^6)、F-288(分子量 2.89×10^6)、F-700(分子量 6.77×10^6)、F-2000(分子量 2.0×10^7)を用いた。
- [0048] なお、溶出曲線のピーク値とは、溶出曲線が極大を示す点であり、極大値が2点以上ある場合は、溶出曲線が最大値を与える点のことである。溶離液については、特に制限されず、THF以外にもポリエステル樹脂を溶解せしめる溶媒、例えば、クロロホルム等を使用することも可能である。
- [0049] ポリエステル樹脂(1)のピーク分子量(M_p)は、14,000以上が好ましく、16,000以上がより好ましく、17,500以上がさらに好ましく、20,000以上が特に好ましい。また、ポリエステル樹脂(1)のピーク分子量(M_p)の上限値は、特に制限されないが、1,000,000以下が好ましく、500,000以下がより好ましく、200,000以下が特に好ましい。
- [0050] また、ポリエステル樹脂(1)の質量平均分子量(M_w)は、特に制限されないが、15,000以上であることが望ましい。ポリエステル樹脂(1)のM_wが15,000以上の場に、トナーの耐高温オフセット性が良好となる傾向にある。ポリエステル樹脂(1)のM_wの上限値は、特に制限されないが、トナーの低温定着性の観点から、1,000,000以下であることが好ましい。
- [0051] また、ポリエステル樹脂(1)の数平均分子量(M_n)は、特に制限されないが、4,500以上であることが望ましい。ポリエステル樹脂(1)のM_nが4,500以上の場合に、定着温度140°C以下でも十分な定着強度が得られる傾向にある。ポリエステル樹脂(1)のM_nの上限値は、特に制限されないが、トナーの低温定着性の観点から、100,000以下であることが好ましい。
- [0052] また、ポリエステル樹脂(1)は、直鎖状の樹脂であってもよく、3価以上のカルボン酸化合物または3価以上のアルコール化合物による分岐状の樹脂または網目状の樹脂であってもよい。また、直鎖状の樹脂と分岐状または網目状の樹脂との混合物

であつてもよい。

- [0053] ポリエステル樹脂(1)の軟化温度は、特に制限されないが、120～230°Cであることが好ましい。ポリエステル樹脂(1)の軟化温度が120°C以上である場合に、トナーの耐高温オフセット性が良好となる傾向にあり、230°C以下である場合に、トナーの低温定着性が良好となる傾向にある。ポリエステル樹脂(1)の軟化温度の下限値は、特に制限されないが、125°C以上であることがより好ましく、135°C以上であることがさらに好ましく、140°C以上であることがよりさらに好ましく、145°C以上であることが特に好ましく、150°C以上であることがさらに特に好ましく、160°C以上であることが最も好ましい。また、ポリエステル樹脂(1)の軟化温度の上限値は、220°C以下であることがより好ましく、210°C以下が特に好ましい。
- [0054] また、ポリエステル樹脂(1)のガラス転移温度(以下、Tgと略す)は、特に制限されないが、45～80°Cの範囲が好ましい。ポリエステル樹脂(1)のTgが45°C以上の場合に、トナーの保存性が良好となる傾向にあり、80°C以下の場合に、トナーの低温定着性が良好となる傾向にある。ポリエステル樹脂(1)のTgの下限値は50°C以上がより好ましく、また上限値は75°C以下がより好ましい。
- [0055] また、ポリエステル樹脂(1)の酸価は、特に制限されないが、10mgKOH/g以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂(1)の酸価が10mgKOH/g以下の場合に、トナーの定着画像濃度が良好となる傾向にある。ポリエステル樹脂(1)の酸価の上限値は、8mgKOH/g以下がより好ましい。また、ポリエステル樹脂(1)の酸価の下限値は、特に制限されないが、0.1mgKOH/g以上が好ましい。
- [0056] 次に、本発明の第2の発明について説明する。
- [0057] 本発明の第2の発明は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12,000以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエステル樹脂(1)を架橋反応させて得られたトナー用ポリエステル樹脂である。
- [0058] 前述したポリエステル樹脂(1)は、そのままトナー用接着樹脂として用いることもできるが、架橋反応させることが好ましい。
- [0059] ポリエステル樹脂(1)を架橋反応させると、その一部は、THFに溶解しない架橋密度の高い架橋成分(THF不溶分)に変化し、またその一部は、THFに溶解する架橋

密度の低い架橋成分に変化し、残りは未反応のまま残存する。その結果、架橋反応させて得られた樹脂は、THF不溶分(THFに溶解しない架橋成分)とTHF可溶分(THFに溶解する架橋成分および未反応のポリエステル樹脂(1))を含有することとなる。そして、THF不溶分は、高密度に架橋しているため、トナーにさらに高い弾性を付与する作用を奏し、トナーの耐高温オフセット性が更に良好になる傾向にある。

- [0060] なお、THFに溶解する架橋成分が生成していることは、架橋反応前のポリエステル樹脂(1)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー分布曲線と架橋反応後のポリエステル樹脂(1)のTHF可溶分のゲルパーミエーション分布曲線を比較することにより確認することができる。すなわち、架橋反応によってTHFに溶解する架橋成分が生成するため、架橋反応後のゲルパーミエーションクロマトグラフィー分布曲線は、架橋反応前のゲルパーミエーションクロマトグラフィー分布曲線よりも高分子量側に裾をひき、架橋反応後の分子量分布(M_w/M_n)は、架橋反応前の分子量分布(M_w/M_n)よりも大きくなる。ポリエステル樹脂(1)を有効に架橋反応させるためには、ポリエステル樹脂(1)の構成成分として1, 4-シクロヘキサンジメタノール成分を含有することが好ましい。
- [0061] なお、ポリエステル樹脂(1)を架橋反応させて得られたトナー用ポリエステル樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12, 000以上であって不飽和二重結合を有さないポリエステル樹脂(1')を含有してもよい。
- [0062] 次に、本発明の第3の発明について説明する。
- [0063] 本発明の第3の発明は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12, 000以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエステル樹脂(1)と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12, 000未満であるトナー用ポリエステル樹脂(2)とを含有するトナー用ポリエステル樹脂である。
- [0064] 前述したポリエステル樹脂(1)は、これをトナー用結着樹脂として単独で用いてもよいが、ピーク分子量が12, 000未満であるポリエステル樹脂(2)と併用して用いることが好ましい。トナー用結着樹脂としてポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)とを併用することにより、トナーの低温定着性がさらに良好となる傾向にある。これは、ポリエステル樹脂(2)が低い温度でシャープに溶融するためと考えられる。

- [0065] ポリエステル樹脂(2)のピーク分子量の上限値は、11,000以下が好ましく、10,000以下が特に好ましい。また、ポリエステル樹脂(2)のピーク分子量の下限値は特に制限されないが、トナーの保存性の観点から、2,000以上が好ましい。
- [0066] また、ポリエステル樹脂(2)のMwは、特に制限されないが、12,000以下であることが、トナーの低温定着性の観点から好ましい。ポリエステル樹脂(2)のMwの上限値は、11,000以下が特に好ましい。また、ポリエステル樹脂(2)のMwの下限値は、特に制限されないが、トナーの保存性の観点から、4,000以上が好ましい。
- [0067] また、ポリエステル樹脂(2)のMnは、特に制限されないが、4,500以下であることが、トナーの低温定着性の観点から好ましい。ポリエステル樹脂(2)のMnの上限値は、4,000以下が特に好ましい。ポリエステル樹脂(2)のMnの下限値は、特に制限されないが、トナーの保存性の観点から、1,000以上が好ましい。
- [0068] ポリエステル樹脂(2)の軟化温度は、特に制限されないが、80～130°Cであることが好ましい。ポリエステル樹脂(2)の軟化温度の下限値は、85°C以上がより好ましく、90°C以上が特に好ましい。また、ポリエステル樹脂(2)の軟化温度の上限値は、120°C以下が好ましく、115°C以下が特に好ましい。
- [0069] また、ポリエステル樹脂(2)のTgは、特に制限されないが、40～70°Cの範囲であることが好ましい。ポリエステル樹脂(2)のTgが40°C以上の場合に、トナーの保存性が良好となる傾向にあり、70°C以下の場合に、トナーの低温定着性が良好となる傾向にある。ポリエステル樹脂(2)のTgの下限値は、45°C以上がより好ましく、また、この上限値は65°C以下であることがより好ましい。
- [0070] また、ポリエステル樹脂(2)の酸価は、特に制限されないが、50mgKOH/g以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂(2)の酸価が50mgKOH/g以下の場合に、トナーの定着画像濃度が良好となる傾向にある。ポリエステル樹脂(2)の酸価の上限値は、40mgKOH/g以下がより好ましい。また、ポリエステル樹脂(2)の酸価の下限値は、特に制限されないが、1mgKOH/g以上が好ましい。
- [0071] ポリエステル樹脂(2)の構成成分としては、特に制限されず、前述のポリエステル樹脂(1)の構成成分として例示した成分を用いることができる。例えば、ポリエステル樹脂(1)の構成成分として例示した、不飽和結合を有する2価のカルボン酸化合物、不

飽和結合を有さない2価のカルボン酸化合物、不飽和結合を有する2価のアルコール化合物、不飽和結合を有さない2価のアルコール化合物、3価のカルボン酸化合物、3価のアルコール化合物、1価のカルボン酸化合物、1価のアルコール化合物等を用いることができる。なお、ポリエステル樹脂(2)におけるこれらの構成成分の含有量の好ましい範囲は、前述のポリエステル樹脂(1)の構成成分の好ましい範囲に記載した範囲と同様である。

[0072] しかしながら、ポリエステル樹脂の構成成分の種類については、ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)とでは、好ましい構成成分が異なる傾向にある。例えば、ポリエステル樹脂(2)においては、2価のアルコール成分として、保存性の面からは、ポリオキシプロピレン(2.0)－2, 2－ビス(4－ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)－2, 2－ビス(4－ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.3)－2, 2－ビス(4－ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)－2, 2－ビス(4－ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物が好ましく、また、低温定着性の面からはネオペンチルグリコールが好ましい。

[0073] また、ポリエステル樹脂(2)においては、炭素数30以上の1価のカルボン酸化合物および／または炭素数30以上の1価のアルコール化合物から導かれる構成成分を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂(2)が、炭素数30以上の1価のカルボン酸化合物および／または炭素数30以上の1価のアルコール化合物を構成成分として含む場合に、トナー化時に添加する離型剤の分散性が良好となり、耐高温オフセット性がさらに良好となり、定着幅がより一層拡大する傾向にある。

[0074] 炭素数30以上の1価のカルボン酸化合物および／または炭素数30以上の1価のアルコール化合物としては、特に制限されないが、例えば以下のものが挙げられ、いずれも工業的に入手することができる。

[0075] (i) 炭素数30以上のポリエチレンの片末端に水酸基を有する化合物。例えば、東洋ペトロライト社製ユニリンシリーズのうち数平均分子量が438以上のもの。

[0076] (ii) 炭素数30以上のポリエチレンの片末端にカルボキシル基を有する化合物。例えば、東洋ペトロライト社製ユニシッドシリーズのうち数平均分子量が438以上のもの

。

- [0077] (iii) 数平均分子量(Mn)=1000(炭素数約70)のポリプロピレンをベースとして、片末端をマレイン酸変性したもの。
- [0078] また、ポリエステル樹脂(2)としては、不飽和二重結合を有するポリエステル樹脂であってもよいし、不飽和二重結合を有さない飽和ポリエステル樹脂であってもよい。
- [0079] ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)の軟化温度の差は、特に制限されないが、20°C以上であることが好ましい。軟化温度の差が20°C以上である場合に、トナーの低温定着性と耐高温オフセット性のバランスが良好になる傾向にある。この軟化温度の差の下限値は、40°C以上がより好ましく、50°C以上が特に好ましい。また、軟化温度の差の上限値は、特に制限されないが、150°C以下であることが好ましい。
- [0080] ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)の配合比率は、特に制限されないが、1/99~99/1(質量比)であることが好ましい。この配合比率が上記比率の範囲内である場合に、トナーの低温定着性が良好となる傾向にある。この配合比率は、1/9~50/50であることがより好ましく、1/99~40/60であることがさらに好ましく、1/99~30/70であることがさらに好ましく、1/99~20/80であることが特に好ましく、5/95~20/80であることが最も好ましい。
- [0081] ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)の相溶性パラメータ(SP値)の差は、特に制限されないが、1以下であることが好ましい。SP値の差が1(cal/cm³)^{1/2}以下である場合に、ポリエステル樹脂の混合性が良好となり、低温定着性と保存性のバランスをとりやすい傾向にある。このSP値の差は、0.8(cal/cm³)^{1/2}以下であることがより好ましく、0.6(cal/cm³)^{1/2}以下であることがさらに好ましく、0.4(cal/cm³)^{1/2}以下であることが特に好ましい。
- [0082] このSP値は、公知のFedorsの方法によって計算したものであり、ポリエステル分子鎖の末端は相溶性に及ぼす影響が少ないとから、末端基(水酸基、カルボキシル基など)は無視して計算した値である。
- [0083] 本発明においては、トナーを構成する結着樹脂として結晶性のポリエステルを使用することも可能であるが、トナーの定着性が良好となる傾向にあることから、ポリエステル樹脂(1)およびポリエステル樹脂(2)は、共に融点を持たない非晶性ポリエステル

樹脂であることが好ましい。

- [0084] 次に、本発明の第4の発明について説明する。
- [0085] 本発明の第4の発明は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12,000以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエステル樹脂(1)とゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12,000未満であるトナー用ポリエステル樹脂(2)とを含有するトナー用ポリエステル樹脂を、架橋反応させて得られたトナー用ポリエステル樹脂である。
- [0086] 上述したポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)とを含有するトナー用ポリエステル樹脂は、これをトナー用接着樹脂としてそのまま用いてもよいが、架橋反応させることが好ましい。
- [0087] ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)とを含有するトナー用ポリエステル樹脂を架橋反応させると、その一部はTHFに溶解しない架橋密度の高い架橋成分(THF不溶分)に変化し、またその一部はTHFに溶解する架橋密度の低い架橋成分に変化し、残りは未反応のまま残存する。その結果、架橋反応させて得られた樹脂は、THF不溶分(THFに溶解しない架橋成分)とTHF可溶分(THFに溶解する架橋成分、未反応のポリエステル樹脂(1)、および未反応のポリエステル樹脂(2))を含有する。
- [0088] THF可溶分のうち、未反応のポリエステル樹脂(2)はトナーに低温定着性を付与する作用を奏する。また、THF可溶分のうち、未反応のポリエステル樹脂(1)はトナーに弾性を付与する作用を奏する。また、THF不溶分は、高度に架橋しているため、トナーにさらに高い弾性率を付与する作用を奏する。そして、THF可溶分のうち、THFに溶解する架橋成分は、未反応のポリエステル樹脂(1)および未反応のポリエステル樹脂(2)とTHF不溶分との相溶性を良好にする作用を奏する。
- [0089] 従って、ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)とを含有するトナー用ポリエステル樹脂を架橋反応させて得られたトナー用ポリエステル樹脂は、良好な低温定着性を維持したまま、高い耐高温オフセット性を示し、定着温度幅が格段に広くなる傾向にある。
- [0090] ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)とを含有するトナー用ポリエステル樹

脂を架橋反応させる場合において、ポリエステル樹脂(2)は不飽和二重結合を有していることが好ましい。ポリエステル樹脂(2)が不飽和二重結合を有する場合に、ポリエステル樹脂(2)も架橋成分に取り込まれるため、THF不溶分のサイズが小さくなる傾向にあり、トナーの保存性および耐久性が良好となる傾向にある。

- [0091] なお、ポリエステル樹脂(2)の不飽和二重結合の含有量およびポリエステル樹脂(2)の配合量を制御することによって、THF不溶分のサイズを制御することができる。ポリエステル樹脂(2)の不飽和二重結合の含有量は、ポリエステル樹脂(1)の不飽和二重結合の含有量以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂(2)の不飽和結合の含有量が、ポリエステル樹脂(1)の不飽和結合の含有量以下である場合に、低温定着性と耐高温オフセット性とのバランスを維持したまま、保存性および耐久性が良好となる傾向にある。
- [0092] 次に、本発明の第5の発明について説明する。
- [0093] 本発明の第5の発明は、THF可溶分とTHF不溶分を含むトナー用ポリエステル樹脂であって、該THF可溶分の質量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が6以上であり、該THF不溶分の酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以下であるトナー用ポリエステル樹脂である。
- [0094] ここで、THF可溶分とは、ポリエステル樹脂をTHF還流下で溶解させたときにTHFに溶出してくる成分であり、THF不溶分とは、同条件下でTHFに溶出しない成分である。
- [0095] THF可溶分の質量平均分子量と数平均分子量の比(M_w/M_n)は、特に制限されないが、6以上であることが好ましい。THF可溶分の M_w/M_n が6以上であるということは、THF可溶分の分子量分布が広いことを意味し、 M_w/M_n が6以上である場合に、トナーの耐久性が特に良好になる傾向にある。 M_w/M_n の下限値は、10以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましく、40以上であることが特に好ましい。また、THF可溶分の M_w/M_n の上限値は、特に制限されないが、5,000以下が好ましく、4,000以下がより好ましく、3,000以下が特に好ましい。
- [0096] THF可溶分は、 M_w/M_n が6以上であれば、特に制限されないが、分子量10,000以下の領域にピークを有し、ピーク分子量の位置におけるGPC曲線の信号強度(

$I(M_p)$ に対する分子量10万の位置におけるGPC曲線の信号強度($I(M_{100000})$)の割合($I(M_{100000})/I(M_p)$)が0.04~0.2の範囲であることが好ましい。この割合($I(M_{100000})/I(M_p)$)は、THFに可溶な高分子量成分の含有量の指標となるものであり、この割合($I(M_{100000})/I(M_p)$)が0.04以上である場合に、THF不溶分とTHFに可溶な低分子量成分との相溶性が良好となる傾向にあり、THF不溶分が均一に分散し、トナーの耐久性がより一層良好となる傾向にある。また、この割合($I(M_{100000})/I(M_p)$)が0.2以下である場合に、トナーの低温定着性が良好となる傾向にある。この割合の下限値は0.05以上であることがより好ましく、また、この割合の上限値は0.15以下であることがより好ましい。

なお、ピーク分子量の位置におけるGPC曲線の信号強度($I(M_p)$)、分子量10万の位置におけるGPC曲線の信号強度($I(M_{100000})$)とは、それぞれ、ピーク分子量の位置における信号強度とベースラインの信号強度との差、分子量10万の位置における信号強度とベースラインの信号強度との差であり、電位(mV)で表したものである。

また、THF可溶分は、THFに溶解する架橋成分を含むことが好ましい。THF可溶分がTHFに溶解する架橋成分を含む場合に、THF不溶分とTHFに可溶な低分子量成分との相溶性が良好となる傾向にあり、THF不溶分が均一に分散し、トナーの耐久性がより一層良好となる傾向にある。

[0097] THF不溶分の酸価は、特に制限されないが、15mgKOH/g以下であることが好ましく、12mgKOH/g以下であることがより好ましく、10mgKOH/g以下であることがさらに好ましく、8mgKOH/g以下であることが特に好ましい。この酸価の下限値は、特に制限されないが、0.1mgKOH/g以上が好ましい。

[0098] THF不溶分の水酸基価は、特に制限されないが、35mgKOH/g以下であることが好ましく、32mgKOH/g以下であることがより好ましい。この水酸基価の下限値は、特に制限されないが、0.1mgKOH/g以上が好ましい。

[0099] THF不溶分の酸価と水酸基価の和は、特に制限されないが、40mgKOH/g以下であることが好ましい。THF不溶分の酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以下である場合に、トナーの耐久性が特に良好になる傾向にある。THF不溶分の酸価と水酸基価の和の上限値は、38mgKOH/g以下であることが好ましい。また、THF不

溶分の酸価と水酸基価の和の下限値は、特に制限されないが、耐久性の面から0.2mgKOH/g以上が好ましく、1mgKOH以上が好ましく、5mgKOH以上が好ましく10mgKOH/g以上が特に好ましい。

ポリエステル樹脂は、後述するように酸とアルコールとの縮合重合により製造されるため、通常、その末端は酸末端かアルコール末端(水酸基末端)のいずれかである。従って、ポリエステル樹脂の分子量が小さい場合(縮合度が小さい場合)は、単位質量あたりの末端の数が多く、酸価と水酸基価の合計量が大きな値となる。逆に、ポリエステル樹脂の分子量が大きい場合(縮合度が大きい場合)は、単位質量あたりの末端の数が少なく、酸価と水酸基価の合計量が小さい値となる。また、THF不溶分は、THFに溶出しない非線上構造の成分、すなわち、高密度で架橋した成分である。

- [0100] 従って、酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以下であるTHF不溶分は、縮合度の大きい高分子量のポリエステル樹脂が高密度で架橋していることを意味する。よって、酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以下であるTHF不溶分は、少量の含有量で耐高温オフセット性を発現することができ、低温定着性と耐高温オフセット性とを両立させる効果を奏し、広い定着温度幅を発現させることができる。
- [0101] 従って、トナー用ポリエステル樹脂のTHF可溶分のMw/Mnが6以上であり、かつTHF不溶分の酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以下である場合に、耐高温オフセット性、低温定着性、定着温度幅、保存性、耐久性の全ての性能が特に良好となる傾向にある。
- [0102] THF可溶分の含有量は、特に制限されないが、トナーの結着樹脂中、95質量%以下であることが好ましい。THF可溶分が95質量%以下の場合に、トナーの耐高温オフセット性が良好になる傾向にある。THF可溶分の含有量の上限値は93量%以下が特に好ましい。またこのTHF可溶分の含有量の下限値は、特に制限されないが、60質量%以上であることが好ましい。THF可溶分が60質量%以上の場合に、トナーの低温定着性が良好となる傾向にある。THF可溶分の含有量の下限値は65質量%以上が特に好ましい。
- [0103] THF不溶分の含有量は、特に制限されないが、トナーの結着樹脂中、5質量%以

上であることが好ましい。THF不溶分が5質量%以上の場合に、トナーの耐高温オフセット性が良好になる傾向にある。THF不溶分の含有量の下限値は7質量%以上が特に好ましい。またこのTHF不溶分の含有量の上限値は、特に制限されないが、40質量%以下であることが好ましい。THF不溶分が40質量%以下の場合に、トナーの低温定着性が良好となる傾向にある。THF不溶分の含有量の上限値は35質量%以下が特に好ましい。

- [0104] 次に、本発明のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法について説明する。
- [0105] ポリエステル樹脂(1)またはポリエステル樹脂(2)の製造方法については、特に制限されず、公知の方法を用いて製造することができる。例えば、前述のカルボン酸化合物及びアルコール化合物と一緒に仕込み、エステル化反応又はエステル交換反応、及び縮合反応を経て重合し、ポリエステル樹脂を製造する。ポリエステル樹脂の重合に際しては、例えば、チタンテトラブトキシド、ジブチルスズオキシド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマンニウム等の重合触媒を用いることができる。また、重合温度は、特に制限されないが、180°C～290°Cの範囲が好ましい。また、ピーク分子量が12,000未満のポリエステル樹脂(2)に関しては、触媒を使用しなくても合成可能である。
- [0106] また、カルボン酸化合物及びアルコール化合物と、離型剤成分と一緒に仕込み、エステル化反応又はエステル交換反応、及び縮合反応を経て重合し、ポリエステル樹脂を製造すること、すなわち離型剤成分を内添することも可能である。
- [0107] また、ポリエステル重合安定性を得る目的で、安定剤を添加してもよい。安定剤としては、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ヒンダードフェノール化合物などが挙げられる。
- [0108] 次に、ポリエステル樹脂(1)を架橋反応させて得られるトナー用ポリエステル樹脂の製造方法について説明する。
- [0109] ポリエステル樹脂(1)の架橋反応は、ポリエステル樹脂の分子間に化学結合を形成させる反応である。
- [0110] 架橋反応の形態は、特に制限されないが、例えば、ポリエステル樹脂(1)中の不飽和二重結合をラジカル付加反応、カチオン付加反応、またはアニオン付加反応等に

よって反応させ、分子間炭素ー炭素結合を生成させる反応や、ポリエステル樹脂中の3価以上の多価カルボン酸基、3価以上の多価アルコール基、3価以上の多価エポキシ基、または3価以上の多価イソシアネート基の縮合反応、重付加反応、またはエステル交換反応等による分子間結合の形成等が挙げられる。

- [0111] 中でも、ポリエステル樹脂中の不飽和二重結合をラジカル付加反応、カチオン付加反応、またはアニオン付加反応等によって反応させ、分子間炭素ー炭素結合を生成させる反応が好ましい。
- [0112] ポリエステル樹脂中の不飽和二重結合をラジカル付加反応、カチオン付加反応、またはアニオン付加反応等によって反応させ、分子間炭素ー炭素結合を生成させる反応は、熱反応、光反応、酸化還元反応等により発生する活性種により進行させることができる。このうち、熱反応が好ましく、特に、ラジカル反応が好ましい。ラジカル反応としては、特に制限されず、ラジカル反応開始剤を用いてもよいし、ラジカル反応開始剤を用いなくてもよい。特に、架橋反応を有効に起こさせるという点からは、ラジカル反応開始剤を使用する方法が好ましい。
- [0113] ラジカル反応開始剤としては、特に制限されず、アゾ化合物や有機過酸化物が用いられる。中でも開始剤効率が高く、シアン化合物副生成物を生成しないことから、有機過酸化物が好ましい。
- [0114] 有機過酸化物としては、特に制限されないが、例えば、ベンジルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α 、 α -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ヘキシリルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-t-ブチルパーオキシヘキシン-3、アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、オクタニノルパーオキシド、デカノリルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、m-トルイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシソブチレート

ネート、t-ブチルパーオキシアセテート等が挙げられる。

- [0115] これらの中でも、架橋反応が効率よく進行し、使用量が少なくて済むことから、水素引抜き能の高い反応開始剤が特に好ましく、ベンゾイルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α 、 α -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ヘキシリルパーオキシド等の水素引抜き能の高い反応開始剤が、特に好ましい。
- [0116] ラジカル反応開始剤の使用量は、特に制限されないが、ポリエステル樹脂(1)100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましい。ラジカル反応開始剤の使用量が、0.1質量部以上の場合に架橋反応が進行し易くなる傾向にあり、10質量部以下の場合に、臭気が良好となる傾向にある。この使用量は、3質量部以下であることがより好ましく、1質量部以下であることがさらに好ましく、0.5質量部以下であることが特に好ましい。
- [0117] 架橋反応の方法としては、特に制限されないが、例えば、以下の(i)または(ii)の方法が挙げられ、任意に選ぶことができる。
- (i) ポリエステル樹脂の重合と同時に架橋反応を行う方法
- (ii) 一旦、ポリエステル樹脂を重合した後に、架橋反応を行う方法
- 中でも、一旦、ポリエステル樹脂を重合した後に、架橋反応を行う方法(ii)が好ましい。
- [0118] ポリエステル樹脂を重合した後に架橋反応を行う場合、重合直後の溶融状態にあるポリエステル樹脂を架橋反応させてもよいし、重合後、冷却して固体状のポリエステル樹脂を得た後に、再度溶融させて、架橋反応を行ってもよい。架橋反応は、特に制限されず、架橋反応開始剤を用いてもよいし、用いなくてもよい。特に、架橋反応を有効に起こさせるという点からは、架橋反応開始剤を用いることが好ましい。
- [0119] ポリエステル樹脂を重合した後に架橋反応を行う場合において、架橋反応開始剤を添加する方法は、特に制限されない。例えば、重合直後の溶融状態にあるポリエステル樹脂に架橋反応開始剤を添加して架橋反応を行ってもよいし、冷却した固体状のポリエステル樹脂を再溶融させて後に架橋反応開始剤を添加して架橋反応を行つ

てもよいし、冷却した固体状のポリエステル樹脂に架橋反応開始剤を添加してから再溶融させて架橋反応を行ってもよい。

溶融状態のポリエステル樹脂に架橋反応開始剤を添加する場合には、予め架橋反応開始剤を希釈剤に分散させた混合物を調製し、この混合物を溶融状態のポリエステル樹脂に添加することが好ましい。

[0120] 架橋反応開始剤としてラジカル反応開始剤を使用する場合、この方法は特に好ましい。架橋反応開始剤を希釈剤で希釈して添加することによって、ラジカル反応開始剤の自己誘発分解を抑制できる傾向にあり、ポリエステル樹脂製造時に高い安全性が確保できることと、自己誘発分解によるラジカル反応開始剤の無駄な消費が抑えられ、ラジカル反応開始剤の使用量を低減させることができるとなる傾向にある。

希釈剤として用いられる化合物は、特に制限されないが、ポリエステル樹脂の構成成分として用いられる酸化合物、アルコール化合物を用いてもよいし、低分子量のポリエステル樹脂を希釈剤として用いてもよい。その他にも、多価カルボン酸ポリアルキルエステル、リン酸エステル、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアルキレングリコール、シリコンオイル、離型剤等が挙げられ、これらは2種以上を併用してもよい。

[0121] これらの中でも、離型剤が特に好ましい。希釈剤は、トナー用ポリエステル樹脂中に残存することになるが、離型剤はトナーの添加剤として使用されものであるため、トナー用ポリエステル樹脂中に残存してもトナー性能に悪影響を及ぼさないからである。さらに、予めトナー用ポリエステル樹脂に離型剤が含有されることによって、トナー化時に添加される場合よりも、離型剤の分散性が良好となる傾向にあるからである。

ラジカル反応開始剤の希釈剤として離型剤を用いる場合には、不飽和二重結合の架橋反応を阻害しないものを用いることが好ましい。不飽和二重結合の架橋反応を阻害しないものとしては、炭化水素系の離型剤が好ましく、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；またはこれらのブロック化合物などが挙げられる。

[0122] これらの中では、ラジカル反応開始剤との混合が容易であり、トナーの低温定着性

をさらに高めることができる傾向にあることから、離型剤の融点は120°C以下であることが好ましい。融点が120°C以下の離型剤としては、パラフィンワックスが最も好ましく、日本精鑄社製HNPシリーズ:例えばHNP-3(融点64°C)、HNP-5(融点62°C)、HNP-9、10(融点75°C)、HNP-11(融点68°C)、HNP-12(融点67°C)、HNP-51(融点77°C)、SPシリーズ:例えば、SP-0165(融点74°C)、SP-0160(融点71°C)、SP-0145(融点62°C)、HNP-3(融点64°C)、FTシリーズ:FT-070(融点72°C)、FT-0165(融点73°C)等が挙げられる。

[0123] 架橋反応開始剤の希釈率(架橋反応開始剤と離型剤の混合比率)は、特に制限されないが、架橋反応開始剤／離型剤(質量比)=0.1/99.9~50/50の範囲であることが好ましい。この比が0.1/99.9以上である場合に架橋反応を効率よく起こさせができる傾向にあり、また50/50以下である場合に自己誘発分解を抑制できる傾向にある。架橋反応を行う時間は、用いるラジカル反応開始剤の10時間半減期温度を考慮して設定することが好ましいが、ポリエステル樹脂の熱分解反応を考慮すると、0.5分~10分の範囲が好ましい。

架橋反応を行う温度は、用いるラジカル反応開始剤の10時間半減期温度を考慮して設定することが好ましいが、ポリエステル樹脂の粘度、熱分解反応、架橋反応性を考慮すると、100°C~250°Cの範囲が好ましい。

[0124] 架橋反応を行う装置については、ポリエステル樹脂の重縮合工程と同様の装置を用いてもよいが、ポリエステル樹脂と架橋反応開始剤を短時間で均一に混合するという観点から、溶融混合装置が好ましい。

溶融混合装置としては、特に制限されないが、例えば、単軸押出機、2軸押出機、連続密閉式混合機、ギア押出機、ディスク押出機およびロールミル押出機、スタティックミキサー等の連続溶融混合装置;バンバリーミキサー、ブラベンダーミキサー及びハーケミキサー等のバッチ密閉式溶融混合装置が挙げられる。

これらの中でも、短時間で効率よくポリエステル樹脂中に架橋反応開始剤を分散させることができることから、連続溶融混合装置が好ましい。

また、重合直後の溶融状態にあるポリエステル樹脂に架橋反応開始剤を添加して架橋反応を行う場合には、溶融混合装置は重縮合反応釜に連結されていることが好

ましい。

[0125] スタティックミキサーとしては、公知のものを使用することができ、例えば、以下のものを工業的に入手することができる。

- (1) 緑機械工業(株)製 スルザーミキサーSMX型(SMX-15A:6エレメント、12エレメント) 配管25A(内径:27.2mm)のもの。
- (2) 東京日進ジャバラ(株)製 NSミキサー(WB-15A:24エレメント) 配管15A(内径16.1mm)のもの。
- (3) ノリタケカンパニー(株)製スタティックミキサー(15A:24エレメント)内径5mmのもの。

[0126] ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)とを含有するトナー用ポリエステル樹脂を架橋反応させる場合には、ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)の混合と架橋反応とを同時にやってよいし、予めポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)とを混合した後に、架橋反応を行ってよい。得られる樹脂の均一性という観点からは、予めポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)とを混合した後に、架橋反応を行う方法が好ましい。

[0127] ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)とを含有するトナー用ポリエステル樹脂を架橋反応させる場合には、ポリエステル樹脂(1)の構成成分としては、1,4-シクロヘキサンジメタノールから導かれる構成単位を含有することが好ましく、ポリエステル樹脂(2)としては、ネオペンチルグリコールから導かれる構成単位、前述のビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物から導かれる構成単位、および不飽和二重結合を有する構成単位から選ばれる少なくとも1種の構成単位を含有することが好ましい。

また、ラジカル反応開始剤の使用量は、特に制限されないが、ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)の合計量100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましい。ラジカル反応開始剤の使用量が、0.1質量部以上の場合に架橋反応が進行し易くなる傾向にあり、10質量部以下の場合に、臭気が良好となる傾向にある。この使用量は、3質量部以下であることがより好ましく、1質量部以下であることがさらに好ましく、0.5質量部以下であることが特に好ましい。

[0128] 次に、THF可溶分とTHF不溶分を含むトナー用ポリエステル樹脂であって、該THF可溶分の質量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が6以上であり、該THF不溶分の酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以下であるトナー用ポリエステル樹脂の製造方法について説明する。

まず最初に、酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以下であるTHF不溶分の製造方法について説明する。前述したように、酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以下であるTHF不溶分は、縮合度の大きい高分子量のポリエステル樹脂が高密度で架橋している成分である。従って、酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以下であるTHF不溶分を製造するためには、酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以下である高分子量のポリエステル樹脂を架橋反応させればよい。

[0129] 架橋反応の方法は、特に制限されず、カルボン酸または水酸基の反応による架橋反応でもよいし、ラジカル反応による架橋反応でもよい。カルボン酸または水酸基の反応による架橋反応としては、例えば、3価以上の多価カルボン酸、3価以上の多価アルコール、3価以上の多価エポキシ化合物、3価以上の多価イソシアネート化合物等の3価以上の多官能化合物による反応が挙げられる。また、ラジカル反応による架橋反応では、ラジカルによる不飽和二重結合への付加反応やラジカルによる水素引き抜き反応等が挙げられる。

カルボン酸または水酸基の反応による架橋反応の場合、3価以上の多官能化合物のすべての官能基を反応させることが必要である。カルボン酸、水酸基等の3価以上の多官能化合物の官能基の一部が反応せずに残った場合には、酸価又は水酸基価が増大し、THF不溶分の酸価と水酸基価の和が40mgKOH/gを超える。

[0130] 3価以上の多官能化合物による架橋反応により、THF不溶分の酸価と水酸基価の和を40mgKOH/g以下に制御することは、通常困難であるため、THF不溶分の酸価と水酸基価の和を40mgKOH/g以下にする方法としては、ラジカルによる不飽和二重結合への付加反応やラジカルによる水素引き抜き反応が好ましい。

以上説明したように、酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以下であるTHF不溶分は、酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以下である高分子量のポリエステル樹脂を架橋反応させればよく、例えば、ピーク分子量が12,000以上であるポリエス

ル樹脂(1)を架橋反応させる方法が好ましい。

[0131] 次に、質量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が6以上であるTHF可溶分の製造方法について説明する。

前述したように、THF可溶分のMw/Mnが6以上であることはTHF可溶分の分子量分布が広いことを意味し、THF可溶分のMw/Mnを6以上にする方法としては、以下の2つの方法が挙げられる。

(a) THFに溶解する高分子量のポリエステル樹脂とTHFに溶解する低分子量のポリエステル樹脂とをブレンドする方法。

(b) THFに溶解するポリエステル樹脂を架橋反応させることにより、THFに溶解する架橋成分を生成させる方法。

この2つの方法の中では、前述した $I(M_{100000})/I(M_p)$ の値を0.04~0.2の範囲にすることが効率よくできるという点で、方法(b)が好ましい。

[0132] 方法(b)については、下記に示すように、さらに3つの方法が挙げられる。

(b-1) 高分子量のポリエステル樹脂を低密度で架橋させる方法

(b-2) 低分子量のポリエステル樹脂を架橋させる方法

(b-3) 高分子量のポリエステル樹脂と低分子量のポリエステル樹脂を架橋反応させる方法

[0133] 方法(b-1)については、高分子量のポリエステル樹脂を上述した方法により架橋反応させればよいが、THFに溶解する架橋密度の低い架橋成分を生成させるためには、架橋密度の制御が必要である。

例えば、上述した3価以上の多官能化合物を用いて架橋成分を生成させる場合には、すべての官能基を反応させるのではなく、一部の官能基を反応せずに残すことによって、低架橋の架橋成分を製造することができる。

また、ラジカル反応によって架橋成分を生成させる場合には、不飽和二重結合の含有量を制御することによって、低架橋の架橋成分を製造することができる。例えば、ポリエステル樹脂(1)を架橋させる場合には、不飽和二重結合の含有量は、不飽和二重結合を有する構成成分がカルボン酸化合物である場合には、ポリエステル樹脂(1)を構成する酸成分100モル部中、50モル部以下であることが好ましく、不飽和二

重結合を有する構成成分がアルコール化合物である場合には、ポリエステル樹脂(1)を構成する酸成分100モル部に対して、50モル部以下であることが好ましい。また、両者を併用する場合には、両者の合計が50モル部以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂(1)の不飽和二重結合の含有量が50モル部以下である場合に、THFに溶解する架橋成分が生成する傾向にある。この含有量は、45モル部以下がより好ましく、40モル部以下がさらに好ましく、35モル部以下が特に好ましく、30モル部以下が最も好ましい。

[0134] 方法(b-2)については、低分子量のポリエステル樹脂を上述した方法により架橋反応させればよく、架橋反応の方法としては方法(b-1)と同様である。なお、方法(b-2)によって架橋させたポリエステル樹脂は、架橋させるポリエステル樹脂の分子量が小さいため、方法(b-1)によって架橋させたポリエステル樹脂よりも、THFに溶解しやすい傾向にある。なお、低分子量のポリエステル樹脂をラジカル反応によって架橋させる場合には、低分子量のポリエステル樹脂が不飽和二重結合を含有することが好ましい。例えば、ポリエステル樹脂(2)を架橋せる場合には、ポリエステル樹脂(2)は、不飽和二重結合を含有することが好ましい。ポリエステル樹脂(2)中の不飽和結合の含有量は、不飽和二重結合を有する構成成分がカルボン酸化合物である場合には、ポリエステル樹脂(2)を構成する酸成分100モル部中、1~50モル部であることが好ましく、不飽和二重結合を有する構成成分がアルコール化合物である場合には、ポリエステル樹脂(2)を構成する酸成分100モル部に対して、1~50モル部であることが好ましい。また、両者を併用する場合には、両者の合計が1~50モル部であることが好ましい。ポリエステル樹脂(2)中の不飽和二重結合の含有量の下限値は、3モル部以上がより好ましく、5モル部以上が特に好ましい。また、この含有量の上限値は、40モル部以下がより好ましく、35モル部以下がさらに好ましく、25モル部以下が特に好ましい。

[0135] 方法(b-3)については、方法(b-1)および方法(b-2)と同様である。以上説明したように、Mw/Mnが6以上であるTHF可溶分は、上記方法(a)、方法(b-2)、方法(b-2)、方法(b-3)等の方法によって製造することができる。また、方法(b-1)~(b-3)の場合には、それぞれ、架橋反応の反応性を制御すること

によって、THF可溶分のMw/Mnを制御することができる。すなわち、高分子量のポリエステル樹脂(1)を架橋させる場合には、ポリエステル樹脂(1)の架橋反応性を低下させることによって、また、ポリエステル樹脂(2)を架橋させる場合には、ポリエステル樹脂(2)の架橋反応性を増大させることによって、THF可溶分のMw/Mnの値を増加させることができる。

[0136] 以上、THF不溶分の酸価と水酸基価の和を40mgKOH/g以下にする方法、THF可溶分のMw/Mnを6以上にする方法についてそれぞれ説明したが、両者を同時に満足するトナー用ポリエステル樹脂を製造する方法としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12,000以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエステル樹脂(1)とゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12,000未満であるトナー用ポリエステル樹脂(2)とを含有するトナー用ポリエステル樹脂を架橋反応させる方法が、特に好ましい。

この際、THF可溶分のMw/Mnが6以上となるためには、高分子量であるポリエステル樹脂(1)だけでなく、低分子量であるポリエステル樹脂(2)も架橋反応に関与することが好ましい。また、THF不溶分の酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以下になるためには、高分子量であるポリエステル樹脂(1)が、低分子量であるポリエステル樹脂(2)よりも優先的に架橋反応することが好ましい。

[0137] このように、ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)の両者が架橋反応に関与し、さらにポリエステル樹脂(1)の法を優先的に架橋反応させるためには、ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)の構成単位、不飽和二重結合の含有量を制御すればよい。例えば、ポリエステル樹脂(1)の構成成分としては、1,4-シクロヘキサンジメタノールから導かれる構成単位を含有することが好ましく、また、不飽和二重結合の含有量は、ポリええ捨てる樹脂(1)を構成する酸性分100モル部に対して、50モル部以下であることが好ましい。また、ポリエステル樹脂(2)としては、不飽和二重結合を有することが好ましく、この場合、ポリエステル樹脂(2)の不飽和二重結合の含有量は、ポリエステル樹脂(1)の不飽和二重結合の含有量以下であることが好ましい。

[0138] 次に、本発明のトナーについて説明する。

本発明のトナーは、下記(A)～(E)のいずれかのトナー用ポリエステル樹脂、離型剤、および着色剤を溶融混練して得られるトナーである。

- [0139] (A) GPCにおけるピーク分子量が12,000以上であり、不飽和二重結合を有するポリエステル樹脂(1)、
(B) GPCにおけるピーク分子量が12,000以上であり、不飽和二重結合を有するポリエステル樹脂(1)を架橋反応させて得られるトナー用ポリエステル樹脂、
(C) GPCにおけるピーク分子量が12,000以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエステル樹脂(1)と、GPCにおけるピーク分子量が12,000未満であるトナー用ポリエステル樹脂(2)とを含有するトナー用ポリエステル樹脂、
(D) GPCにおけるピーク分子量が12,000以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエステル樹脂(1)とGPCにおけるピーク分子量が12,000未満であるトナー用ポリエステル樹脂(2)とを含有するトナー用ポリエステル樹脂を、架橋反応させて得られるトナー用ポリエステル樹脂、
(E) THF可溶分とTHF不溶分を含むトナー用ポリエステル樹脂であって、該THF可溶分の質量平均分子量と数平均分子量の比(M_w/M_n)が6以上であり、該THF不溶分の酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以下であるトナー用ポリエステル樹脂。
- [0140] トナー用ポリエステル樹脂の含有量については、特に制限されないが、磁性粉を含有する磁性トナーの場合にはトナー全量中40～60質量%であることが好ましく、磁性粉を含まない非磁性トナーの場合にはトナー全量中80～95質量%であることが好ましい。
- [0141] 本発明のトナーは、上記(A)～(E)のポリエステル樹脂以外にも、所望に応じて、環状オレフィン樹脂、エポキシ樹脂、スチレンーアクリル樹脂等の樹脂を結着樹脂として含有してもよい。
- [0142] 純型剤としては、特に制限されないが、例えば、融点が60～130°Cの範囲の離型剤が好ましい。離型剤の融点が60°C以上の場合に、トナーの耐ブロッキング性が良好となる傾向にあり、130°C以下の場合に、トナーの低温定着性が良好となる傾向にある。離型剤の融点の下限値は、65°C以上がより好ましくは、また上限値は、110°C

以下がより好ましく、90°C以下が特に好ましい。

- [0143] 離型剤の種類としては、特に制限されないが、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、またはそれらのブロック化合物；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、および脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステル類の一部または全部を脱酸化したものが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸類の如き飽和直鎖脂肪酸類；ブランジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルアルコール類の如き飽和アルコール類；ソルビトールの如き多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；また、脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；また、ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；また、植物性油脂の水素添加によって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物等が挙げられる。
- [0144] 離型剤の含有量は、特に制限されないが、トナー全量中0.1～10質量%が好ましい。離型剤の含有量が0.1質量%以上の場合に、特に定着オイルの塗布量を減らした場合もしくは全く使用しない場合でも離型効果が十分発現する傾向にあり、10質

量%以下の場合に、トナーの透明性が良好となり、彩度や、現像時の耐久性が良好となる傾向にある。

- [0145] 着色剤としては、特に制限されず、公知の顔料、染料等を用いることができる。例えば、モノクロトナーの場合は、カーボンブラック、ニグロシン、スーダンブラックSM、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染料もしくは顔料などを挙げられる。カラートナーの場合には、例えば、C. I. ソルベントイエロー21、C. I. ソルベントイエロー77、C. I. ソルベントイエロー114、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー83、C. I. ソルベントレッド19、C. I. ソルベントレッド49、C. I. ソルベントレッド128、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド13、C. I. ピグメントレッド22、C. I. ピグメントレッド48・2、C. I. ディスパースレッド11、C. I. ソルベントブルー25、C. I. ソルベントブルー94、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントブルー15・3等が挙げられる。着色剤は、それぞれ単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。
- [0146] 着色剤の含有量は、特に制限されないが、トナーの色調や画像濃度、帶電安定性、熱特性の点から、トナー全量中0.1～15質量%の範囲が好ましい。着色剤の含有量の下限値は1質量%以上がより好ましく、2質量%以上が特に好ましい。また、この含有量の上限値は、10質量%以下がより好ましく、8質量%以下が特に好ましい。
- [0147] 本発明のトナーは、前述のポリエステル樹脂、離型剤、および着色剤を含有するものであるが、必要に応じて、荷電制御剤、流動改質剤、磁性体等の各種添加剤を含有してもよい。
- [0148] 荷電制御剤としては、特に制限されないが、例えば、正帶電制御剤として4級アンモニウム塩や、塩基性または電子供与性の有機物質等が挙げられ、負帶電制御剤として金属キレート類、含金属染料、酸性または電子求引性の有機物質等が挙げられる。またサリチル酸またはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウム等との金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物、カリックスアレン化合物等が挙げられる。さらに、スチレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体、スルホン酸基を有するビニル系重合体を荷電制御剤として用いてもよい。
- [0149] 荷電制御剤の含有量は、特に制限されないが、トナー全量中0.25～5質量%であ

ることが好ましい。この含有量が0.25質量%以上の場合に、トナーの帶電量が充分なレベルとなる傾向にあり、5質量%以下の場合に、荷電制御剤の凝集による帶電量の低下が抑制される傾向にある。

- [0150] 流動改質剤としては、特に制限されないが、微粉末のシリカ、アルミナ、チタニア等の流動性向上剤、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末、スチレン樹脂、アクリル樹脂などの抵抗調節剤、滑剤などが挙げられる。
- [0151] 流動性改質剤の含有量は、特に制限されないが、トナー全量中0.05～10質量%であることが好ましい。この含有量が0.05質量%以上の場合に、トナーの流動性改質効果が充分に得られる傾向にあり、10質量%以下の場合に、トナーの耐久性が良好となる傾向にある。
- [0152] 本発明のトナーは、磁性1成分現像剤、非磁性1成分現像剤、2成分現像剤の何れの現像剤としても使用できる。磁性1成分現像剤として用いる場合には磁性体を含有し、磁性体としては、例えば、フェライト、マグネタイト等の、鉄、コバルト、ニッケル等を含む強磁性の合金の他、化合物や強磁性元素を含まないが適当に熱処理することによって強磁性を表すようになる合金、例えば、マンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-スズ等のマンガンと銅とを含む所謂ホイスラー合金、二酸化クロム等が挙げられる。
- [0153] これらの磁性体の含有量は、特に制限されないが、磁性トナーの場合には、トナー全量中40～60質量%であることが好ましい。磁性体の含有量が40質量%以上の場合に、トナーの帶電量が充分なレベルとなる傾向にあり、60質量%以下の場合に、トナーの定着性が良好となる傾向にある。
- [0154] また、2成分現像剤として用いる場合には、キャリアと併用して用いられる。キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉などの磁性物質、それらの表面に樹脂コーティングを施したもの、磁性キャリア等の公知のものを使用することができる。樹脂コーティングキャリアのための被覆樹脂としては、一般に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル共重合系樹脂、シリコーン系樹脂、変性シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、それらの樹脂の混合物などを利用することができる。

[0155] 次に、本発明のトナーの製造方法について説明する。

本発明のトナーは、上述のトナー用ポリエステル樹脂、離型剤、および着色剤、並びに所望に応じて、荷電制御剤、流動改質剤、磁性体等の添加剤を混合した後、2軸押出機などで溶融混練し、粗粉碎、微粉碎、分級を行い、必要に応じて流動改質剤の外添処理等を行って製造することができる。

[0156] 特に、混練工程においては、押出機のシリンダー内温度がポリエステル樹脂の軟化温度よりも高くなるような温度で混練するのが好ましい。また、上記工程において、微粉碎～分級後にトナー粒子を球形にするなどの処理を行ってもよい。

なお、本発明において、ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)とを含有するトナー用ポリエステル樹脂の架橋反応を、トナーの溶融混練工程において行ってよい。

実施例

[0157] 以下に本発明の実施例を示すが、本発明の実施の態様はこれに限定されるものではない。また、本実施例で示される樹脂やトナーの評価方法は以下の通りである。

[0158] (1)樹脂評価方法

1)軟化温度

フローテスターCFT-500(島津製作所(株)製)を用い、 $1\text{mm } \phi \times 10\text{mm}$ のノズルにより、荷重294N(30Kgf)、予熱時間5分、昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定した時、サンプル1.0g中の $1/2$ が流出した温度を軟化温度とした。

[0159] 2)酸価

試料約0.2gを枝付き三角フラスコ内に精秤し(A(g))、ベンジルアルコール10mlを加え、窒素雰囲気下として 230°C のヒーターにて15分加熱し樹脂を溶解した。室温まで放冷後、ベンジルアルコール10ml、クロロホルム20ml、フェノールフタレン数滴を加え、0.02規定のKOH溶液にて滴定した。(滴定量=B(ml)、KOH溶液の力価=f)。ブランク測定を同様に行い(滴定量=C(ml))、以下の式に従って算出した。

$$\text{酸価}(\text{mgKOH/g}) = \{(B - C) \times 0.02 \times 56.11 \times f\} / A$$

[0160] 3)ガラス転移温度

示差走差熱量計(DSC測定装置)、DSC-60(島津製作所(株)製)を用い、測定試料10mgを精秤してこれをアルミパンに入れ、リファレンスとしてアルミナを入れたアルミパンを用い、昇温速度5°C／分で測定した時、チャートのベースラインとガラス転移温度近傍にある吸熱カープの接線との交点の温度をガラス転移温度とした。

[0161] 4)ピーク分子量(M_p)、質量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)

GPC法により、得られた溶出曲線のピーク値に相当する保持時間から、ピーク分子量(M_p)を標準ポリスチレン換算により求めた。なお、溶出曲線のピーク値とは、溶出曲線が極大値を示す点であり、極大値が2点以上ある場合は、溶出曲線の最大値を与える点のことである。また、ピーク分子量の位置におけるGPC曲線の信号強度I(M_p)、分子量10万の位置におけるGPC曲線の信号強度I(M₁₀₀₀₀₀)とは、それぞれ、ピーク分子量の位置における信号強度とベースラインの信号強度との差、分子量10万の位置における信号強度とベースラインの信号強度との差であり、電位(mV)で表したものである。

[0162] 装置:東洋ソーダ工業(株)製、HLC8020

カラム:東洋ソーダ工業(株)製、TSKgelGMHXL(カラムサイズ:7.8mm(ID)×30.0cm(L))を3本直列に連結に連結

オーブン温度:40°C

溶離液:THF

試料濃度:4mg／10mL

濾過条件:0.45μmテフロン(登録商標)メンブレンフィルターで試料溶液を濾過
流速:1mL／分

注入量:0.1mL

検出器:RI

検量線作成用標準ポリスチレン試料:東洋ソーダ工業(株)製TSK standard、A-500(分子量5.0×10²)、A-2500(分子量2.74×10³)、F-2(分子量1.96×10⁴)、F-20(分子量1.9×10⁵)、F-40(分子量3.55×10⁵)、F-80(分子量7.06×10⁵)、F-128(分子量1.09×10⁶)、F-288(分子量2.89×10⁶)、F-700(分子量6.77×10⁶)、F-2000(分子量2.0×10⁷)。

[0163] 5) テトラヒドロフラン(THF)不溶分

内径3.5cmの円筒状のガラスろ過器1GP100(柴田化学社製)に、セライト545(キシダ化学社製)を約2g入れ、セライト545の層の高さが変化しなくなるまで、ガラスろ過器をコルク台に軽くたたきつけた。この操作を4回繰り返して、セライト545の層の高さがフィルター面から2cmとなるように、ガラスろ過器へセライト545を充填した。このセライト545が充填されたガラスろ過器を105°Cで3時間以上乾燥させて、その重さを秤量した(Yg)。次いで、サンプル約0.5gを三角フラスコ内に入れて精秤し(Xg)、次いでTHF50mlを加え、70°Cのウォーターバスにて3時間加熱して、THF還流下でサンプルを溶解させた。この溶液を上記セライト545が充填されたガラスろ過器へ投入し、吸引ろ過した。THF不溶分を捕捉したガラスろ過器を80°Cで3時間以上乾燥させて、その重さを秤量し(Zg)、以下の式に従って、THF不溶分を算出した。

$$\text{THF不溶分} = (Z - Y) / X \times 100 \text{ (質量%)}$$

[0164] 6) テトラヒドロフラン(THF)不溶分の酸価、水酸基価

THF不溶分の酸価は、上記5)に記載した方法で得られたTHF不溶分を用いて、上記2)に記載した方法により求めた。

THF不溶分の水酸基価については、上記5)に記載した方法で得られたTHF不溶分0.5g(A(g))にアセチル化剤(無水酢酸5mLにピリジン500mLを加えて調製)20mLを加え、95°Cで60分攪拌した後、溶解液を冷却し、さらに蒸留水5mLを加え、指示薬としてフェノールフタレン溶液(0.1質量%)を用い、0.2規定のNaOH/水溶液を用いて滴定した(滴定量=B(ml)、KOH溶液の力価=f)。ブランク測定を同様に行い(滴定量=C(ml))、以下の式に従って算出した。

$$\text{水酸基価(mgKOH/g)} = [(C - B) \times 0.2 \times 56.11 \times f] / A + \text{酸価}$$

[0165] (2)トナー評価方法

1) 定着特性:耐高温オフセット性

複写機「PAGEPREST N4-612 II」(カシオ電子工業社製)を改造した装置を用い、未定着画像を画出し、定着温度領域のテストを行った。ここで用いた定着ローラーは、シリコーンオイルが塗布されていない定着ローラーであり、ニップ幅3mm、線速30mm/分に設定したものである。熱ローラー設定温度を5°Cずつ上昇させ、A4

普通紙(大昭和製紙製:BM64T)の上部に印刷した1%の印字比率のベタ画像がローラーに付着し、紙の下余白部分を汚すかどうかを目視にて確認し、汚れの生じない最高の設定温度を最高定着温度とし、以下の基準で判定した。

- ◎+(極めて良好) : 最高定着温度が200°C以上
- ◎(非常に良好) : 最高定着温度が190°C以上200°C未満
- +(良好) : 最高定着温度が180°C以上190°C未満
- (使用可能) : 最高定着温度が170°C以上180°C未満
- ×(劣る) : 最高定着温度が170°C未満

[0166] 2) 定着特性:最低定着温度

上記の測定に準じて、複写・定着処理を前記熱ローラーの設定温度を5°Cずつ低下させながら100°Cまで繰り返し、この定着画像について擦り試験を行い、定着率が90%を超える温度を最低定着温度とした。

定着率は、上記定着温度幅評価に使用した印刷用紙を用い、印刷部分を折り曲げて加重5kg/cm²をかけた後、セロハンテープ(日東電工包装システム社製、品番:N. 29)を貼って剥がし、この操作の前後における印刷部分の光量をマクベス光量計にて測定し、その測定値から定着率を算出した。

- $$\text{定着率}(\%) = (\text{セロハンテープ剥離試験後の光量}) / (\text{試験前の光量}) \times 100(\%)$$
- ◎+(極めて良好) : 最低定着温度が120°C以下
 - ◎(非常に良好) : 最低定着温度が120°Cを超えて以上130°C以下
 - +(良好) : 最低定着温度が130°Cを超えて140°C以下
 - (使用可能) : 最低定着温度が140°Cを超えて150°C以下
 - ×(劣る) : 最低定着温度が150°Cを超える

[0167] 3) 定着特性:定着温度幅

最高定着温度と最低定着温度の差を定着温度幅とし、以下の基準で判定した。

- ◎(非常に良好) : 定着温度幅が70°C以上
- +(良好) : 定着温度幅が60°C以上70°C未満
- (使用可能) : 定着温度幅が50°C以上60°C未満
- ×(劣る) : 定着温度幅が50°C未満

[0168] 4)トナー保存性

トナーを約5g秤量してサンプル瓶に投入し、これを45°Cに保温された乾燥機に約24時間放置し、トナーの凝集程度を評価して耐ブロッキング性の指標とした。評価基準を以下の通りとした。

◎(良好) :サンプル瓶を逆さにするだけで分散する

○(使用可能) :サンプル瓶を逆さにし、2~3回叩くと分散する

×(劣る) :サンプル瓶を逆さにし、4~5回以上叩くと分散する

[0169] 5)耐久性

評価機として、SPEEDIA N5300(カシオ電子工業社製)を使用し、2%の印字比率の未定着画像を画出した以外は定着特性の評価方法と同じ条件で印刷を5,000枚行った後、帯電部材の汚染の有無および定着画像の欠損の有無について観察を行った。

◎(非常に良好) :部材の汚染は全くなく、画像欠損は全く発生していない

○+(良好) :わずかに部材の汚染はあるが、画像欠損は全く発生していない

○(使用可能) :部材汚染があり、画像欠損もわずかに発生しているが、問題ないレベル

×(劣る) :部材汚染がひどく、画像欠損も目立つレベル

[0170] 実施例1

表1に示される仕込み組成のモノマー成分と、全酸成分に対して1500ppmの三酸化アンチモンと、全酸成分に対して2000ppmのヒンダードフェノール化合物(旭電化工業(株)製AO-60)とを蒸留塔備え付けの反応容器に投入した。次いで昇温を開始し、反応系内の温度が260°Cになるように加熱し、この温度を保持し、反応系からの水の留出がなくなるまでエステル化反応を継続した。次いで、反応系内の温度を225°Cとし、反応容器内を減圧し、反応系からジオール成分を留出させながら縮合反応を実施した。反応とともに反応系の粘度が上昇し、攪拌翼のトルクが所望の軟化温度を示す値となるまで反応を行った。そして、所定のトルクを示した時点で反応物を取り出し冷却して、ポリエステル樹脂(1b)を得た。ポリエステル樹脂(1b)の特性値を表1に示す。

[0171] 得られたポリエステル樹脂(1b)93質量部、キナクリドン顔料(クラリアント社製E02)3質量部、カルナバワックス(東洋ペトロライド社製)3質量部、および負帯電性の荷電制御剤(日本カーリット社製LR-147)1質量部を予備混合し、2軸押出機を用いて160°Cで溶融混練し、粗粉碎後、ジェットミル微粉碎機で微粉碎し、分級機でトナーの粒径を整え、平均粒径を5 μmの微粉末を得た。得られた微粉末に対して、0.2質量%となるようにシリカ(日本アエロジル社製R-972)を加え、ヘンシェルミキサーで混合し付着させ、トナー1を得た。このトナーを非磁性1成分乾式複写機に実装し、その性能を評価した。トナー1の評価結果を表4に示す。

[0172] 比較例1

仕込みモノマー組成を表1のように変更し、減圧下の縮合工程を270°Cとした以外は、実施例1と同様の方法で、不飽和二重結合を有さないポリエステル樹脂(1'j)を得た。ポリエステル樹脂(1'j)の特性値を表1に示す。

ポリエステル樹脂(1b)の代わりにポリエステル樹脂(1'j)を用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー2を得た。トナー2の評価結果を表4に示す。

[0173] 比較例2

仕込みモノマー組成を表5のように変更すること以外は、実施例1と同様の方法でピーカ分子量が9200であるポリエステル樹脂(2i)を得た。ポリエステル樹脂(2i)の特性値を表1に示す。

ポリエステル樹脂(1b)の代わりにポリエステル樹脂(2i)を用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー3を得た。トナー3の評価結果を表4に示す。

[0174] 合成例1

表1に示される仕込み組成のモノマー成分と、全酸成分に対して1000ppmのジブチル錫オキサイドとを蒸留塔備え付けの反応容器に投入した。次いで昇温を開始し、反応系内の温度が265°Cになるように加熱し、この温度を保持し、反応系からの水の留出がなくなるまで反応を継続した。次いで、反応系内の温度を220°Cに保ち、反応容器内を減圧し、反応系からジオール成分を留出させながら反応を継続した。反

応の進行とともに、サンプリングして軟化温度を測定するという作業を繰り返しながら、所望の軟化温度を示すまで反応を行った。所定の軟化温度を示した時点で反応物を取り出し、冷却してポリエステル樹脂(2a)を得た。ポリエステル樹脂(2a)の特性値を表5に示す。

[0175] 実施例2

ポリエステル樹脂(1b)93質量部の代わりに、ポリエステル樹脂(1b)と合成例1で得たポリエステル樹脂(2a)とを50対50(質量比)の割合で混合したポリエステル樹脂を93質量部用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー4を得た。トナー4の評価結果を表4に示す。

[0176] 比較例3

ポリエステル樹脂(1b)93質量部の代わりに、ポリエステル樹脂(1'j)とポリエステル樹脂(2a)とを50対

50(質量比)の割合で混合したポリエステル樹脂を93質量部用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー5を得た。トナー5の評価結果を表4に示す。

[0177] 実施例3

仕込みモノマー組成を表1のように変更すること以外は、実施例1と同様の方法でポリエステル樹脂(1f)を得た。ポリエステル樹脂(1f)の質量平均分子量と数平均分子量の比(Mw/Mn)は4.5であった。その他の物性を表1に示す。

得られたポリエステル樹脂(1f)100質量部に対して、ベンゾイルパーオキサイド(BPO)0.2質量部を混合した後、2軸押出機PCM-30(池貝工業(株)社製)に供給して溶融混練し、架橋反応させてポリエステル樹脂(3f-1)を得た。架橋反応は、外温設定180°C、約1分の平均滞留時間の条件を用いて、2軸押出機中で行った。得られたポリエステル樹脂(3f-1)のTHF可溶分の質量平均分子量と数平均分子量の比(Mw/Mn)は7.2であった。架橋反応の前後でMw/Mnが4.5から7.2へ変化しており、架橋反応によってTHFに可溶な架橋成分が生成していることが確認された。その他の特性値を表3に示す。

ポリエステル樹脂(1b)の代わりにポリエステル樹脂(3f-1)を用いること以外は、

実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー6を得た。トナー6の評価結果を表4に示す。

[0178] 実施例4

仕込みモノマー組成を表1のように変更すること以外は、実施例1と同様の方法でポリエステル樹脂(1a)を得た。ポリエステル樹脂の特性値を表1に示す。

ポリエステル樹脂(1a)40質量部、ポリエステル樹脂(2a)60質量部、およびベンゾイルパーオキサイド(BPO)0.2質量部を混合した後、2軸押出機PCM-30(池貝工業(株)社製)に供給して溶融混練し、実施例3と同様の条件で架橋反応させてポリエステル樹脂(3a-2)を得た。ポリエステル樹脂(3a-2)の物性を表3に示す。

ポリエステル樹脂(1b)の代わりにポリエステル樹脂(3a-2)を用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー7を得た。トナー7の評価結果を表4に示す。

[0179] 実施例5～11

仕込みモノマー組成を表1のように変更すること以外は、実施例1と同様の方法でポリエステル樹脂(1b)～ポリエステル樹脂(1h)を得た。各ポリエステル樹脂の特性値を表1に示す。

表2に示す配合とすること以外は、実施例4と同様の方法で架橋反応を行い、ポリエステル樹脂(3b-2)～ポリエステル樹脂(3h-2)を得た。各ポリエステル樹脂の特性値を表3に示す。

ポリエステル樹脂(1b)の代わりに、それぞれポリエステル樹脂(3b-2)～ポリエステル樹脂(3h-2)を用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー8～トナー14を得た。各トナーの評価結果を表4に示す。

[0180] 実施例12

表2に示す配合とすること以外は、実施例4と同様の方法で架橋反応を行い、ポリエステル樹脂(3b-3)を得た。ポリエステル樹脂(3b-3)の特性値を表3に示す。

ポリエステル樹脂(1b)の代わりに、ポリエステル樹脂(3b-3)を用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー15を得た。トナー15の評価結果を表4に示す。

[0181] 実施例13～14

仕込みモノマー組成を表5のように変更すること以外は、合成例1と同様の方法でポリエステル樹脂(2b)、ポリエステル樹脂(2c)を得た。各ポリエステル樹脂の特性値を表5に示す。

表6に示す配合とすること以外は、実施例4と同様の方法で架橋反応を行い、ポリエステル樹脂(3a-3)、ポリエステル樹脂(3c-3)を得た。各ポリエステル樹脂の特性値を表7に示す。

ポリエステル樹脂(1b)の代わりに、それぞれポリエステル樹脂(3a-3)、ポリエステル樹脂(3c-3)を用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー16、トナー17を得た。各トナーの評価結果を表8に示す。

[0182] 実施例15

仕込みモノマー組成を表5のように変更すること以外は、実施例1と同様の方法でポリエステル樹脂(2d)を得た。ポリエステル樹脂(2d)の特性値を表5に示す。

表6に示す配合とすること以外は、実施例4と同様の方法で架橋反応を行い、ポリエステル樹脂(3c-4)を得た。ポリエステル樹脂(3c-4)の特性値を表7に示す。

ポリエステル樹脂(1b)の代わりに、ポリエステル樹脂(3c-4)を用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー18を得た。トナーの評価結果を表8に示す。

[0183] 実施例16

表6に示す配合とすること以外は、実施例4と同様の方法で架橋反応を行い、ポリエステル樹脂(3c-5)を得た。架橋反応前のポリエステル樹脂(ポリエステル樹脂(1c)とポリエステル樹脂(2d)の混合物)の質量平均分子量と数平均分子量の比(Mw/Mn)は4.4であり、架橋反応後のポリエステル樹脂(3c-5)のTHF可溶分の質量平均分子量と数平均分子量の比(Mw/Mn)は13.6であった。

架橋反応の前後でMw/Mnが4.4から13.6へ変化していることから、架橋反応によってTHFに可溶な架橋成分が生成していることが確認された。ポリエステル樹脂(3c-5)の特性値を表7に示す。

ポリエステル樹脂(1b)の代わりに、それぞれポリエステル樹脂(3c-5)を用いるこ

と以外は、実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー19を得た。トナーの評価結果を表8に示す。

[0184] 実施例17

表6に示す配合とすること以外は、実施例4と同様の方法で架橋反応を行い、ポリエステル樹脂(3c-6)を得た。ポリエステル樹脂(3c-6)の特性値を表7に示す。

ポリエステル樹脂(1b)の代わりに、それぞれポリエステル樹脂ポリエステル樹脂(3c-6)を用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー20を得た。トナーの評価結果を表8に示す。

[0185] 実施例18~19

パラフィンワックス(商品名SP-160:日本精鑑社製):1. 35質量部を70°Cに加熱して溶融させ、ジーオーブチルパーオキシド0. 15質量部を添加し、得られた混合物(パラフィンワックス/ジーオーブチルパーオキシド=90/10)を冷却、粉碎して、架橋反応開始剤Iを調整した。

表6に示した配合のポリエステル樹脂100質量部に対し、架橋反応開始剤I:1. 5質量部を混合した後、2軸押出機PCM-30(池貝工業(株)社製)に供給して溶融混練し、架橋反応させてポリエステル樹脂(3c-7)、ポリエステル樹脂(3c-8)を得た。架橋反応は、外温設定200°C、約3分の平均滞留時間で行った。各ポリエステル樹脂の特性値を表7に示す。

ポリエステル樹脂(1b)の代わりに、それぞれポリエステル樹脂(3c-7)、ポリエステル樹脂(3c-8)をそれぞれ用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー21、トナー22を得た。各トナーの評価結果を表8に示す。

[0186] 実施例20~21

仕込みモノマー組成を表5のように変更すること以外は、合成例1と同様の方法でポリエステル樹脂(2e)を得た。ポリエステル樹脂(2e)の特性値を表5に示す。

仕込みモノマー組成を表1のように変更すること以外は、実施例1と同様の方法でポリエステル樹脂(1k)を得た。ポリエステル樹脂(1k)の特性値を表1に示す。

表6に示す配合とすること以外は、実施例4と同様の方法で架橋反応を行い、ポリエステル樹脂(3k-2)、ポリエステル樹脂(3k-3)を得た。各ポリエステル樹脂の特

性値を表7に示す。

ポリエステル樹脂(1b)の代わりに、ポリエステル樹脂(3c-2)、ポリエステル樹脂(3c-3)をそれぞれ用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー-23、トナー-24を得た。各トナーの評価結果を表8に示す。

[0187] 実施例22

仕込みモノマー組成を表5のように変更すること以外は、合成例1と同様の方法でポリエステル樹脂(2f)を得た。ポリエステル樹脂(2f)の特性値を表5に示す。

パラフィンワックス(商品名SP-160:日本精鑑社製):0.9質量部を70°Cに加熱して溶融させ、2,5-ジメチル-2,5-ビス(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン0.1質量部を添加し、得られた混合物(パラフィンワックス/2,5-ジメチル-2,5-ビス(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン=90/10)を冷却、粉碎して、架橋反応開始剤IIを調整した。表6に示す配合とすること以外は、実施例18と同様の方法で架橋反応を行い、ポリエステル樹脂(3c-9)を得た。架橋反応前のポリエステル樹脂(ポリエステル樹脂(1c)とポリエステル樹脂(2f)の混合物)の質量平均分子量と数平均分子量の比(Mw/Mn)は4.4であり、架橋反応後のポリエステル樹脂(3c-9)のTHF可溶分の質量平均分子量と数平均分子量の比(Mw/Mn)は46.0であった。架橋反応の前後でMw/Mnが4.4から46.0へ変化していることから、架橋反応によってTHFに可溶な架橋成分が生成していることが確認された。ポリエステル樹脂(3c-9)の他の特性値を表7に示す。

ポリエステル樹脂(1b)の代わりに、ポリエステル樹脂(3c-9)を用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー-25を得た。トナーの評価結果を表8に示す。

[0188] 実施例23

仕込みモノマー組成を表5のように変更すること以外は、合成例1と同様の方法でポリエステル樹脂(2g)を得た。ポリエステル樹脂(2g)の特性値を表5に示す。

表6に示す配合とすること以外は、実施例18と同様の方法で架橋反応を行い、ポリエステル樹脂(3c-10)を得た。ポリエステル樹脂(3c-10)の特性値を表7に示す。

。

ポリエステル樹脂(1b)の代わりに、ポリエステル樹脂(3c-10)を用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー26を得た。トナーの評価結果を表8に示す。

[0189] 実施例24

ポリエステル樹脂(1c)およびポリエステル樹脂(2f)をそれぞれ200°Cに加熱して溶融状態とし、ギヤポンプを用い、ポリエステル樹脂(1c)を流速0.45kg／時間の供給速度で、ポリエステル樹脂(2f)を流速2.55kg／時間の供給速度で、配合比が(1c)/(2f)=15/85(質量比)となるように混合用スタティックミキサー(商品名スルザーミキサーSMX-15A:6エレメント:緑機械工業(株)製)へ供給して、ポリエステル樹脂(1c)およびポリエステル樹脂(2f)を混合した。続いて、得られた混合ポリエステル樹脂に対し、フィーダーを用いて実施例22で得られた架橋反応開始剤IIを流速0.06kg／時間で投入し、反応用スタティックミキサー(商品名スルザーミキサーSMX-15A:12エレメント:緑機械工業(株)製)で、上記混合ポリエステル樹脂と架橋反応開始剤を混合させながら架橋反応を進めポリエステル樹脂(3c-11)を得た。ポリエステル樹脂(3c-11)の物性を表7に示す。

ポリエステル樹脂(1b)の代わりに、ポリエステル樹脂(3c-11)を用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー27を得た。トナー27の評価結果を表8に示す。

[0190] 比較例4

仕込みモノマー組成を表5のように変更すること以外は、合成例1と同様の方法でポリエステル樹脂(2l)を得た。ポリエステル樹脂(2l)の特性値を表5に示す。

表6に示す配合とする以外は、実施例3と同様の方法で架橋反応を行い、ポリエステル樹脂(3l-1)を得た。ポリエステル樹脂(3l-1)の特性値を表7に示す。

ポリエステル樹脂(1b)の代わりにポリエステル樹脂(3l-1)を用いること以外は、実施例1と同様の方法でトナー化を行い、トナー28を得た。トナー28の評価結果を表8に示す。

[0191] [表1]

		合成例									
		1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1'j	1k
仕込み 組成 (mol 部)	テレフタル酸	90	80	80	80	80	80	80	80	77	80
	イソフタル酸	-	-	-	-	-	-	-	20	-	
	アジピン酸	-	-	-	-	-	-	-	3	-	
	フマル酸	10	20	20	-	20	20	20	-	20	
	無水マレイン酸	-	-	-	20	-	-	-	-	-	
	エチレングリコール	80	80	80	100	80	80	80	105	120	
	1,4-シクロヘキサンジメタノール	40	40	40	20	40	40	40	15	-	
樹脂 組成 (mol 部)	テレフタル酸	92.3	84.3	84.3	84.5	84.1	84.0	84.0	83.8	77.3	84.0
	イソフタル酸	-	-	-	-	-	-	-	19.8	-	
	アジピン酸	-	-	-	-	-	-	-	2.9	-	
	フマル酸	7.7	15.7	15.7	-	15.9	16.0	16.0	16.2	-	16.0
	無水マレイン酸	-	-	-	15.5	-	-	-	-	-	-
	エチレングリコール	62.3	62.3	62.6	76.2	62.5	63.9	65.7	67.5	83.8	98.8
	1,4-シクロヘキサンジメタノール	35.6	35.7	35.7	19.5	35.1	35.1	35.1	35.6	15.5	-
物性	SP値(cal/cm ³) ^{1/2}	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	12.1	12.3
	Tg(°C)	70.6	63.1	60.8	60.5	61.6	57.8	58.2	55.2	59.6	53.2
	軟化温度(°C)	176	171	163	157	146	140	137	126	161	170
	酸価(mgKOH/g)	2.6	2.3	2.5	2.7	3	2.3	4.1	4.5	2.1	2.6
	水酸基価(mgKOH/g)	8.5	8.4	11.1	11.2	13.3	15.7	16.2	18.0	9.3	5.8
	質量平均分子量(Mw)	46170	58300	38840	70250	29140	25090	23770	16230	32370	75360
	数平均分子量(Mn)	10100	11510	7190	13720	6890	5610	5530	4970	9850	13310
	Mw/Mn	4.6	5.1	5.4	5.1	4.2	4.5	4.2	3.3	3.3	5.7
	ピーク分子量(Mp)	29000	22900	20310	17800	17730	16360	14670	12290	30000	14040

[0192] [表2]

	ポリエステル樹脂1			ポリエステル樹脂2			樹脂1と樹脂2 のSP値の差	重合開始剤	
	No.	ピーク 分子量	配合量	No.	ピーク 分子量	配合量		種類	配合量
			(質量部)			(質量部)			(質量部)
樹脂 3a-2	1a	29000	40	2a	5000	60	0.2	BPO	0.2
樹脂 3b-2	1b	22900	40	2a	5000	60	0.2	BPO	0.2
樹脂 3c-2	1c	20310	40	2a	5000	60	0.2	BPO	0.2
樹脂 3d-2	1d	17600	40	3a	5000	60	0.2	BPO	0.4
樹脂 3e-2	1e	17730	40	2a	5000	60	0.2	BPO	0.4
樹脂 3f-1	1f	16360	100	-	-	-	-	BPO	0.2
樹脂 3f-2	1f	16360	40	2a	5000	60	0.2	BPO	0.4
樹脂 3g-2	1g	14670	40	2a	5000	60	0.2	BPO	0.4
樹脂 3h-2	1h	12290	40	2a	5000	60	0.2	BPO	0.4
樹脂 3b-3	1b	22900	30	2a	5000	70	0.2	BPO	0.4

※ BPO: ベンゾイルパーオキサイド

[0193] [表3]

	樹脂全体の物性				THF 可溶分の物性					THF 不溶分の物性		
	Tg	軟化温度	酸価	THF 不溶分	Mw / Mn	ピーク分子量 (Mp)	ピーク分子量 の位置にお ける GPC 信号強度 I(M _p) (mV)	分子量 10 万 の位置にお ける GPC 信号強度 I(M ₁₀₀₀₀₀) (mV)	I(M ₁₀₀₀₀₀) / I(M _p)	酸価 (mgKOH /g)	水酸基 価 (mgKOH /g)	酸価と水酸 基価の和 (mgKOH/g)
	(°C)	(°C)	(mgKOH /g)	(質量%)								
樹脂 3a-2	57.4	137	11.6	12.3	7.4	5040	158.3	12.8	0.08	0.4	10.7	11.1
樹脂 3b-2	55.5	134	11.5	17.6	8.0	4980	156.2	11.5	0.07	0.5	11.5	12.0
樹脂 3c-2	55.4	133	11.6	17	6.5	5030	162.2	11.4	0.07	0.5	11.8	12.1
樹脂 3d-2	55.3	135	11.6	20.3	6.8	5020	150.5	10.5	0.07	0.8	12.0	12.8
樹脂 3e-2	55.7	134	11.8	20	7.0	5020	160.2	11.2	0.07	0.8	13.9	14.7
樹脂 3f-1	58.8	147	2.1	25.1	7.2	9850	136.8	13.4	0.1	0.8	15.3	16.1
樹脂 3f-2	54.2	130	11.5	19.5	6.4	5050	161.2	12.7	0.08	0.9	16.9	17.8
樹脂 3g-2	53.3	127	12.2	19	6.9	5000	158.4	12.8	0.08	1.0	18.5	19.5
樹脂 3h-2	55.2	125	12.4	15.4	6.2	4960	164.4	13.2	0.08	1.1	19.9	21.0
樹脂 3b-3	54.4	131	13.1	19.8	6.5	5040	112.4	11.8	0.1	0.5	11.6	12.1

[0194] [表4]

	No.	ポリエステル樹脂	樹脂1と樹脂2のSP値の差	最低定着温度(°C)	低温定着性	最高定着温度(°C)	耐高温オフセット性	定着温度幅(°C)	定着幅	耐久性	保存性
実施例1	トナー1	樹脂1b	-	140	○+	190	◎	50	○	○	◎
比較例1	トナー2	樹脂1'j	-	135	○+	175	○	40	×	○	◎
比較例2	トナー3	樹脂2i	-	130	◎	160	×	30	×	×	◎
実施例2	トナー4	樹脂1b/ 樹脂2a	0.2	130	◎	180	○+	50	○	○	◎
比較例3	トナー5	樹脂1'j/ 樹脂2a	0.7	130	◎	170	○	40	×	○	○
実施例3	トナー6	樹脂3f-1	0.2	145	○	200	◎+	55	○	○+	◎
実施例4	トナー7	樹脂3a-2	0.2	125	◎	200	◎+	75	◎	○+	◎
実施例5	トナー8	樹脂3b-2	0.2	120	◎+	200	◎+	80	◎	○+	◎
実施例6	トナー9	樹脂3c-2	0.2	120	◎+	195	◎	75	◎	○+	◎
実施例7	トナー10	樹脂3d-2	0.2	120	◎+	190	◎	70	◎	○+	◎
実施例8	トナー11	樹脂3e-2	0.2	120	◎+	190	◎	70	◎	○+	◎
実施例9	トナー12	樹脂3f-2	0.2	120	◎+	190	◎	70	◎	○+	◎
実施例10	トナー13	樹脂3g-2	0.2	120	◎+	180	○+	60	○+	○+	◎
実施例11	トナー14	樹脂3h-2	0.2	120	◎+	180	○+	60	○+	○+	◎
実施例12	トナー15	樹脂3b-3	0.2	115	◎+	185	○+	70	◎	○+	◎

[0195] [表5]

		合成例 2a	合成例 2b	合成例 2c	合成例 2d	合成例 2e	合成例 2f	合成例 2g	合成例 2i	合成例 2l
仕込み組成	テレフタル酸(mol 部)	80	80	80	80	80	90	90	80	-
	イソフタル酸(mol 部)	20	20	20	-	20	-	-	-	-
	フマル酸(mol 部)	-	-	-	20	-	10	10	20	100
	エチレングリコール(mol 部)	25	25	39	45	60	45	55	80	-
	1,10-デカンジオール(mol 部)	-	-	6	-	-	-	-	-	-
	ネオペンチルグリコール(mol 部)	80	80	60	60	-	60	-	-	-
	1,4-シクロヘキサンジメタノール(mol 部)	-	-	-	-	-	-	-	40	-
	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(mol 部)	-	-	-	-	30	-	40	-	-
	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(mol 部)	-	-	-	-	-	-	-	-	100
	ユニリン 700(質量%)	-	3	5	-	-	1	-	-	-
樹脂組成	ワックスA(質量%)	-	-	-	-	-	-	2	-	-
	テレフタル酸(mol 部)	80.0	80.2	80.0	82.8	79.8	91.7	91.6	83.7	-
	イソフタル酸(mol 部)	20.0	19.8	20.0	-	20.2	-	-	-	-
	フマル酸(mol 部)	-	-	-	17.2	-	8.3	8.4	16.3	100.0
	エチレングリコール(mol 部)	22.2	23.0	37.4	40.1	59.5	39.0	54.4	69.4	-
	1,10-デカンジオール(mol 部)	-	-	6.1	-	-	-	-	-	-
	ネオペンチルグリコール(mol 部)	80.3	80.3	60.2	62.2	-	59.8	-	-	-
	1,4-シクロヘキサンジメタノール(mol 部)	-	-	-	-	-	-	-	35.5	-
	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(mol 部)	-	-	-	-	30.2	-	40.2	-	-
	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(mol 部)	-	-	-	-	-	-	-	-	103.2
物性	ユニリン 700(質量%)	-	2.9	4.8	-	-	1	-	-	-
	ワックスA(質量%)	-	-	-	-	-	-	1.9	-	-
	SP 値 (cal/cm ³) ^{1/2}	11.4	11.2	11.3	11.5	12	11.5	11.7	11.6	10.7
	Tg(°C)	51.8	49.8	47.9	47.6	60.2	48	61.8	51.6	52.4
	軟化温度(°C)	104	104	107	103	107	103	112	118	99
	酸価(mgKOH/g)	17.6	13.6	7.7	14.5	36.1	17.8	21.6	4.2	9.5
	水酸基価(mgKOH/g)	34.7	37.3	28.0	20.2	11.8	23.4	10.7	36.2	35.9
、	質量平均分子量(Mw)	5700	5540	9210	9690	6240	7090	10890	11030	13480
	数平均分子量(Mn)	2370	2200	3850	3770	2340	2720	4110	3180	4590
	Mw/Mn	2.4	2.5	2.5	2.6	2.7	2.6	2.7	3.5	2.9
	ピーク分子量(Mp)	5000	5000	8500	7340	5800	5570	9360	9200	7820

*ワックス A : Mn=1000 の PP をベースとして、片末端をマレイン酸変性したもの

[0196] [表6]

	ポリエステル樹脂1			ポリエステル樹脂2			樹脂1と樹脂2のSP値の差	重合開始剤	
	No.	ピーク分子量	配合量 (質量部)	No.	ピーク分子量	配合量 (質量部)		種類	配合量 (質量部)
樹脂3a-3	1a	29000	30	2c	8500	70	0.3	BPO	0.6
樹脂3c-3	1c	20310	30	2b	5000	70	0.4	BPO	0.4
樹脂3c-4	1c	20310	30	2d	7340	70	0.1	BPO	0.4
樹脂3c-5	1c	20310	15	2d	7340	85	0.1	BPO	0.4
樹脂3c-6	1c	20310	5	2d	7340	95	0.1	BPO	0.4
樹脂3c-7	1c	20310	30	2a	5000	70	0.2	I	1.5
樹脂3c-8	1c	20310	20	2a	5000	80	0.2	I	1.5
樹脂3k-2	1k	14040	40	2e	5800	60	0.3	BPO	0.4
樹脂3k-3	1k	14040	40	2a	5000	60	0.9	BPO	0.4
樹脂3c-9	1c	20310	15	2f	5570	85	0.1	II	0.75
樹脂3c-10	1c	20310	15	2g	9360	85	0.1	II	2.0
樹脂3c-11	1c	20310	15	2f	5570	85	0.1	II	1.6
樹脂3l-1	-	-	-	2l	7820	100	-	BPO	0.8

※ I: SP-160/ジ-*t*-ブチルバーオキシド=90/10(質量比)混合物

※ II: SP-160/2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルバーオキシ)ヘキサン=90/10(質量比)混合物

[0197] [表7]

	樹脂全体の物性				THF 可溶分の物性					THF 不溶分の物性		
	Tg (°C)	軟化 温度 (°C)	酸価 (mgKOH /g)	THF 不溶分 (質量 %)	Mw/ Mn	ピーク 分子量 (Mp)	ピーク分子量 の位置にお ける GPC 信号強度 I(M _p) (mV)	分子量 10 万 の位置にお ける GPC 信号強度 I(M ₁₀₀₀₀₀) (mV)	I(M ₁₀₀₀₀₀) / I(M _p)	酸価 (mgKOH /g)	水酸基価 (mgKOH /g)	酸価と水酸 基価の和 (mgKOH/g)
樹脂 3a-3	49.4	133	6.1	14.6	6.3	8400	137.8	12.5	0.09	0.4	10.6	11.0
樹脂 3c-3	47.5	124	10.4	18.6	6.3	4950	121.4	12.2	0.1	0.5	11.6	12.1
樹脂 3c-4	53.6	147	10.9	25.1	7.2	7840	163.2	8.4	0.05	0.5	11.5	12.0
樹脂 3c-5	51.9	136	12.7	21.3	13.6	7000	128.8	11.0	0.09	6.2	28.9	35.1
樹脂 3c-6	52.1	126	13.9	14.3	50.5	6700	118.5	10.3	0.09	6	30.7	36.7
樹脂 3c-7	53.3	127	13.1	23.8	6.2	7980	121.4	12.2	0.1	0.5	11.4	11.9
樹脂 3c-8	52.6	119	14.5	13.5	6.4	5050	141.6	12.4	0.09	0.5	11.5	11.9
樹脂 3k-2	57.3	133	31	20.9	6.1	5890	130.6	11.8	0.09	0.7	13.2	13.9
樹脂 3k-3	51.7	131	11.6	18.5	6.3	5050	149.5	11.2	0.07	0.7	13.3	14.0
樹脂 3c-9	54.5	134	15.5	19.4	46	5170	141.7	8.2	0.06	6.4	25.5	31.9
樹脂 3c-10	60.2	140	23.1	19.3	318.9	9050	121.7	9.8	0.08	4.4	20.8	25.2
樹脂 3c-11	54.9	132	15.4	14.1	52.1	5250	135.7	9.4	0.07	6.2	24.7	30.9
樹脂 3l-1	53.2	134	8.8	32.7	3.2	7760	169.5	5.6	0.03	6.8	41.1	47.9

[0198] [表8]

	No.	ポリエステル樹脂	最低定着温度(°C)	低温定着性	最高定着温度(°C)	耐高温オフセット性	定着温度幅(°C)	定着幅	耐久性	保存性
実施例13	トナー16	樹脂3a-3	110	◎+	200	◎+	90	◎	○+	◎
実施例14	トナー17	樹脂3c-3	110	◎+	190	◎	90	◎	○+	◎
実施例15	トナー18	樹脂3c-4	120	◎+	200	◎+	80	◎	○+	◎
実施例16	トナー19	樹脂3c-5	110	◎+	200	◎+	90	◎	◎	◎
実施例17	トナー20	樹脂3c-6	105	◎+	195	◎	90	◎	◎	◎
実施例18	トナー21	樹脂3c-7	115	◎+	175	○	60	○+	○+	◎
実施例19	トナー22	樹脂3c-8	110	◎+	175	○	65	○+	○+	◎
実施例20	トナー23	樹脂3k-2	125	◎	190	◎	65	○+	○+	◎
実施例21	トナー24	樹脂3k-3	120	◎+	180	○+	60	○+	○+	○
実施例22	トナー25	樹脂3c-9	105	◎+	200	◎+	95	◎	◎	◎
実施例23	トナー26	樹脂3c-10	115	◎+	200	◎+	85	◎	◎	◎
実施例24	トナー27	樹脂3c-11	105	◎+	200	◎+	95	◎	◎	◎
比較例4	トナー28	樹脂3l-1	135	○+	180	○+	45	×	×	◎

[0199] 実施例1～24の結果から理解されるように、GPCにおけるピーク分子量が12,000以上で不飽和二重結合を有するポリエステル樹脂(1)を含むトナーは、低温定着性と耐高温オフセット性のバランスが良好であり、その結果50°C以上の広い定着温度幅を示し、保存性、耐久性も使用可能なレベルにあった。

[0200] トナー2(比較例1)は、ピーク分子量が30,000であるが、不飽和二重結合を有しないポリエステル樹脂(1'j)を用いているため、最低定着温度は135°Cと良好であるものの、最高定着温度が175°Cであり、定着幅は40°Cと劣っていた。

[0201] トナー3(比較例2)は、不飽和二重結合を有するが、ピーク分子量が12,000未満のポリエステル樹脂(2i)を用いているため、最低定着温度が130°Cと良好であるものの、最高定着温度が160°Cと使用できないレベルであり、定着幅は35°Cと劣っていた。

[0202] トナー5(比較例3)は、ピーク分子量が30,000であるが不飽和二重結合を有しないポリエステル樹脂(1'j)と、ピーク分子量が12,000未満のポリエステル樹脂(2a)とを用いているため、最低定着温度は130°Cと良好であるが、最高定着温度が170°Cと使用可能下限レベルであり、定着幅は40°Cと劣っていた。

[0203] トナー28(比較例4)は、不飽和二重結合を有するがピーク分子量が12,000未満であるポリエステル樹脂(21)を架橋させたポリエステル樹脂(31-1)を用いているため、最低定着温度は135°C、最高定着温度が180°Cと良好なもの、定着幅45°Cと使用できないレベルにあった。またTHF可溶分のMw/Mnが3.2であり、THF不溶分の酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以上であるため、耐久性が大きく劣っていた。

請求の範囲

- [1] ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12, 000以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエステル樹脂(1)。
- [2] ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12, 000以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエステル樹脂(1)を架橋反応させて得られるトナー用ポリエステル樹脂。
- [3] ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12, 000以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエステル樹脂(1)と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12, 000未満であるトナー用ポリエステル樹脂(2)とを含有するトナー用ポリエステル樹脂。
- [4] ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12, 000以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエステル樹脂(1)とゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12, 000未満であるトナー用ポリエステル樹脂(2)とを含有するトナー用ポリエステル樹脂を、架橋反応させて得られるトナー用ポリエステル樹脂。
- [5] THF可溶分とTHF不溶分を含むトナー用ポリエステル樹脂であって、該THF可溶分の質量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が6以上であり、該THF不溶分の酸価と水酸基価の和が40mgKOH/g以下であるトナー用ポリエステル樹脂。
- [6] 請求項1～5に記載のいずれかのトナー用ポリエステル樹脂、離型剤、および着色剤を溶融混練して得られるトナー。
- [7] ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12, 000以上であって、不飽和二重結合を有するトナー用ポリエステル樹脂(1)と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるピーク分子量が12, 000未満であるトナー用ポリエステル樹脂(2)とを混合し、架橋反応をさせるトナー用ポリエステル樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/318598

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03G9/087 (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

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-10456 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 January, 2005 (13.01.05), Par. Nos. [0247], [0249]; table 1; res 3 to 5; Par. No. [0250] (Family: none)	1, 6
X	JP 4-350667 A (Nippon Carbide Industries Co., Ltd.), 04 December, 1992 (04.12.92), Par. No. [0072], comparative example 1 to Par. No. [0073], [0076]; table 1; comparative example 1 (Family: none)	1, 6

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 November, 2006 (27.11.06)

Date of mailing of the international search report
05 December, 2006 (05.12.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/318598

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-325520 A (Canon Inc.), 16 December, 1997 (16.12.97), Par. No. [0186], manufacture example 8 of binder resin, [0219]; table 1, polyester resin No.8 & EP 800117 A1 & US 5851714 A	1, 6
A	JP 3-135578 A (Konishiroku Shashin Kogyo Kabushiki Kaisha), 10 June, 1991 (10.06.91), Claims; page 4, upper right column, line 12 to lower right column; table 1 (Family: none)	2
A	JP 8-152743 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 11 June, 1996 (11.06.96), Claims; Par. Nos. [0016] to [0020] & US 5629121 A	3, 4, 7
A	JP 2004-151535 A (Ricoh Co., Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), Claims (Family: none)	3, 4, 7
A	JP 2005-173063 A (Canon Inc.), 30 June, 2005 (30.06.05), Claims 1, 4 to 14; Par. No. [0236]; table 4 (Family: none)	5
A	JP 2000-242030 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 08 September, 2000 (08.09.00), Claims; Par. Nos. [0039] to [0056]; table 2 (Family: none)	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2006/318598**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claims 1-4, 6-7 and the invention of claim 5 do not have any common technical feature other than being a polyester resin for toners. A polyester resin for toners is not novel since it is disclosed in document JP 2005-10456 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 January, 2005 (13.01.05), claims. Consequently, the common technical feature is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, since a polyester resin for toners makes no contribution over the prior art.

Therefore, there is no technical feature common to claims 1-4, 6-7 and claim 5. Since there is no other common feature which can be considered as a special technical feature (continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/318598

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 can be seen between those different inventions.

Therefore, it is obvious that the invention of claims 1-4, 6-7 and the invention of claim 5 do not satisfy the requirement of unity of invention.

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

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

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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)

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 請求の範囲の番号
X	J P 2005-10456 A (松下電器株式会社) 2005.01.13, [0247], [0249]【表1】のRES3～RES5, [0250] (ファミリー無し)	1・6
X	J P 4-350667 A (日本カーバイド工業株式会社) 1992.12.04, [0072]比較例1～[0073], [0076]【表1】比較例1 (ファミリー無し)	1・6

 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 27. 11. 2006	国際調査報告の発送日 05. 12. 2006
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 磯貝 香苗 電話番号 03-3581-1101 内線 3231 2H 9607

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
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	
A	J P 9-325520 A (キヤノン株式会社) 1997.12.16, [0186] 結着樹脂製造例8, [0219] 【表1】 ポリエステル樹脂N0.8 & E P 800117 A1 & U S 5851714 A	1・6
A	J P 3-135578 A (小西六写真工業株式会社) 1991.06.10, 特許請求の範囲, 第4頁右上欄第12行~右下欄 第1表 (ファミリー無し)	2
A	J P 8-152743 A (株式会社巴川製紙所) 1996.06.11, 特許請求の範囲, [0016]~[0020] & U S 5629121 A	3・4・7
A	J P 2004-151535 (株式会社リコー) 2004.05.27, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	3・4・7
A	J P 2005-173063 A (キヤノン株式会社) 2005.06.30, 請求項1、請求項4~14, [0236] 【表4】 (ファミリー無し)	5
A	J P 2000-242030 A (富士ゼロックス株式会社) 2000.09.08, 特許請求の範囲, [0039]~[0056] 【表2】 (ファミリー無し)	5

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲_____は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲_____は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲_____は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の单一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-4, 6-7に係る発明と請求の範囲5に係る発明はトナー用ポリエステル樹脂であることの他に何等共通する構成がない。トナー用ポリエステル樹脂は文献JP 2005-10456 A（松下電器株式会社），2005.01.13, 特許請求の範囲に記載されているから新規ではない。トナー用ポリエステル樹脂は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2第2文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。

それ故、請求の範囲1-4, 6-7と請求の範囲5とに共通の事項はない。PCT規則13.2第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連性は見いだすことはできない。

よって、請求の範囲1-4, 6-7に係る発明と請求の範囲5に係る発明とは発明の单一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかつた。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかつたので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかつたので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立て手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあつた。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあつたが、異議申立て手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかつた。
- 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかつた。