

(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
2010年10月28日(28.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/123099 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/02 (2006.01) G03G 9/087 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/057238
- (22) 国際出願日: 2010年4月23日(23.04.2010)
- (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 2009-105527 2009年4月23日(23.04.2009) JP
特願 2009-135003 2009年6月4日(04.06.2009) JP
特願 2009-185781 2009年8月10日(10.08.2009) JP
特願 2009-244075 2009年10月23日(23.10.2009) JP
特願 2009-297939 2009年12月28日(28.12.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社(KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 福利 憲廣(FUKURI, Norihiro). 久保 貴史(KUBO, Takashi). 稲垣 泰規(INAGAKI, Yasunori).
- (74) 代理人: 細田 芳徳(HOSODA, Yoshinori); 〒5406591 大阪府大阪府中央区大手前一丁目7番

31号 OMMビル5階 私書箱26号 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).

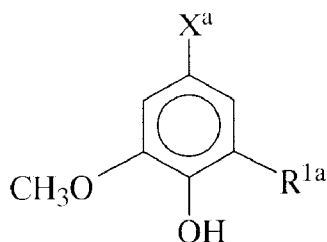
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

(54) 発明の名称: 電子写真用トナー



(Ia)

(57) Abstract: Provided is a polyester resin for toners that is obtained by performing condensation polymerization of a carboxylic acid component and an alcohol component, wherein the polyester resin for toners includes an aromatic compound represented by formula (Ia) (wherein R^{1a} represents a hydrogen atom, a hydroxyl group, or a methoxy group; and X^a represents a hydrogen atom, an aldehyde group, an allyl group, a vinyl group, a methoxy group, or either a hydroxyl group or a carboxyl group that may optionally have a linking group) as the carboxylic acid component and/or the alcohol component. An electrophotographic toner comprising the polyester resin for toners is suitable for use as the toner binding resin used for the development of latent images, or the like, that are formed in processes such as electrophotographic processes, electrostatographic processes, and electrostatic printing processes.

(57) 要約: 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トナー用ポリエステル系樹脂であって、式(Ia): (式中、R^{1a}は、水素原子、水酸基又はメトキシ基を示し、X^aは、水素原子、アルデヒド基、アリル基、ビニル基、メトキシ基又は連結基を有していてもよい水酸基もしくはカルボキシル基を示す。)で表される芳香族化合物を、カルボン酸成分及び/又はアルコール成分として含む、トナー用ポリエステル系樹脂。本発明のトナー用ポリエステル系樹脂を含有した電子写真用トナーは、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の結着樹脂として好適に用いられる。

WO 2010/123099 A1

明 細 書

発明の名称： 電子写真用トナー

技術分野

[0001] 本発明は、電子写真法、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トナー用ポリエステル系樹脂、該ポリエステル系樹脂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、マシンの高速化、省エネ化に伴い、低温定着性に優れたトナーが要求されている。そこで、トナー用結着樹脂として、低温定着性に優れるポリエステルが多数検討されており、その中でも、低い軟化点を維持しつつ、ガラス転移点を向上させることが可能である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用いられている。しかしながら、かかるポリエステルを使用したトナーは、帯電の立ち上がりが遅いという課題がある。

[0003] 特許文献 1 には、帯電立ち上がり性及び耐湿、耐熱保存性に優れたトナーの提供を課題として、少なくとも結着樹脂、ワックス、着色剤及び帯電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、前記帯電制御剤として芳香族オキシカルボン酸の金属錯体を用い、さらに第三物質としてヒドロキシ化芳香族オキシカルボン酸化合物を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーが開示されている。

[0004] 特許文献 2 には、少なくとも結着樹脂及び帯電制御剤を含有するトナー材料を有機溶剤に溶解乃至分散させた溶解乃至分散物を、水系媒体中に分散させた分散液から有機溶剤を除去することにより得られるトナーであって、前記結着樹脂が少なくともイオン結合可能な官能基を有し、前記トナー内部で前記帯電制御剤が前記結着樹脂とイオン結合していることを特徴とするトナーが開示されている。

- [0005] 特許文献3には、低温定着性及び耐オフセット性に優れ、かつ機内汚染を低減することのできるトナーを提供することを課題として、アルコール成分と炭素数が10以上のアルキルコハク酸及び／又は炭素数が10以上のアルケニルコハク酸を0.5～50モル%含有したカルボン酸成分とを縮重合して得られるトナー用ポリエステルであって、加熱脱着ーガスクロマトグラフィー質量分析において6-メチル-2-ヘプタノン及び5-メチル-2-ヘプタノンの検出量が各々0.5ppm以下であるトナー用ポリエステルが開示されている。
- [0006] 特許文献4には、少なくともポリエステル含む結着樹脂を含有した原料成分を水系媒体中又は溶液中で粒子化する工程を有するトナーの製造に用いられ、アルコール成分と、アルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸から選ばれる少なくとも一種を含有するカルボン酸成分とを縮重合させて得られる、優れた耐加水分解性を有するポリエステル、及び該ポリエステルを含有する、保存性及び定着性に優れた電子写真トナー用ポリエステルが開示されている。
- [0007] また、トナー用結着樹脂として、結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステル系樹脂を含有してなるトナー用結着樹脂が提案されている。
- [0008] 特許文献5には、低温定着性、環境安定性及び耐ブロッキング性に優れたトナー用結着樹脂として、結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステル系樹脂を含有してなるトナー用結着樹脂であって、前記結晶性ポリエステルが、炭素数2～8の脂肪族ジオールを70モル%以上含有したアルコール成分と芳香族ジカルボン酸化合物を70モル%以上含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる、トナー用結着樹脂が開示されている。
- [0009] 特許文献6には、低温定着性及び帯電性のみならず、力学的強度にも優れ、非磁性一成分現像方式においても耐久性に優れたトナー用結着樹脂として、トナー用結晶性ポリエステルと非晶質樹脂とを含有してなるトナー用結着樹脂であって、トナー用結晶性ポリエステルが、1,6-ヘキサジオールを70モル%以上含有したアルコール成分と芳香族カルボン酸化合物を70モル%以上含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られるポリエステルが開示さ

れている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2006-71970号公報
特許文献2：特開2008-51873号公報
特許文献3：特開2007-163682号公報
特許文献4：特開2007-248582号公報
特許文献5：特開2005-300867号公報
特許文献6：特開2005-321747号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] しかしながら、マシンの高速化に対応したトナーでは、さらなる帯電立ち上がり性の向上が望まれる。
- [0012] 本発明は、トナーの低温定着性と保存性を維持しつつ、帯電立ち上がり性を向上させることができる電子写真用トナー、該トナーに用いられる結着樹脂及びトナー用ポリエステル系樹脂に関する。

また、本発明は、優れた低温定着性と保存性とを維持しつつ、帯電立ち上がり性と高温高湿下での帯電安定性に優れたトナー用ポリエステル系樹脂、該ポリエステル系樹脂を含有した結着樹脂、及び該結着樹脂を含有した電子写真用トナーに関する。

また、本発明は、トナーの低温定着性、保存性及び耐ホットオフセット性を維持しつつ、帯電立ち上がり性を向上させることができるトナー用ポリエステル系樹脂、該ポリエステル系樹脂を含有した結着樹脂、及び該結着樹脂を含有した電子写真用トナーに関する。

また、本発明は、トナーの低温定着性、保存性及び耐久性を維持しつつ、帯電立ち上がり性を向上させることができるトナー用ポリエステル系樹脂及びその製造方法、該ポリエステル系樹脂を含有したトナー用ポリエステル系

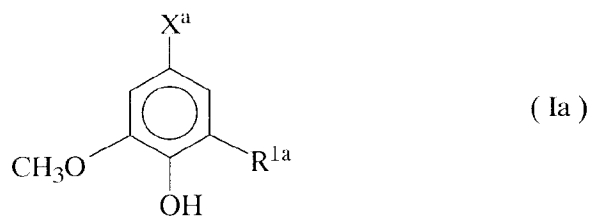
樹脂、該ポリエステル系樹脂を含有した結着樹脂、及び該結着樹脂を含有した電子写真用トナーに関する。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、

〔１〕 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トナー用ポリエステル系樹脂であって、式(1a)：

[0014] [化1]

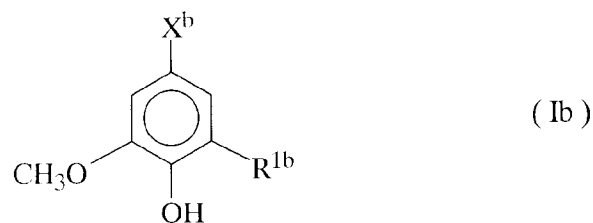


[0015] (式中、 R^{1a} は、水素原子、水酸基又はメトキシ基を示し、 X^a は、水素原子、アルデヒド基、アリル基、ビニル基、メトキシ基又は連結基を有していてもよい水酸基もしくはカルボキシル基を示す。)

で表される芳香族化合物を、カルボン酸成分及び／又はアルコール成分として含む、トナー用ポリエステル系樹脂、

〔２〕 式(1b)：

[0016] [化2]



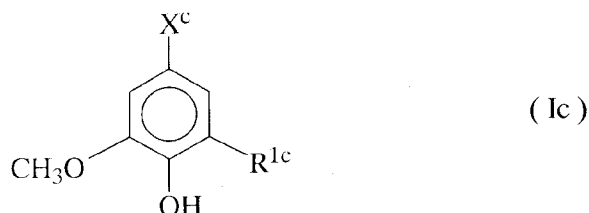
[0017] (式中、 R^{1b} は、水素原子、水酸基又はメトキシ基を示し、 X^b は、連結基を有していてもよい水酸基又はカルボキシル基を示す。)

で表される、１又は複数の芳香族化合物同士の反応生成物と、カルボン酸成分及びアルコール成分の少なくともいずれかとを縮重合させて得られる、ト

ナー用ポリエステル系樹脂、

〔3〕 式(Ic)：

[0018] [化3]



[0019] (式中、 R^{1c} は、水素原子、水酸基又はメトキシ基を示し、 X^c は、水酸基又はカルボキシ基を有していてもよい、不飽和炭化水素基を示す。)

で表される芳香族化合物と反応性不飽和基を有するカルボン酸とを反応させて得られる反応物、カルボン酸成分、及びアルコール成分を縮重合させて得られる、トナー用ポリエステル系樹脂、

〔4〕 前記〔1〕～〔3〕いずれか記載のトナー用ポリエステル系樹脂を含有してなる、電子写真トナー用結着樹脂、

〔5〕 軟化点が 10°C 以上異なる、高軟化点樹脂と低軟化点樹脂とを含む結着樹脂であって、前記高軟化点樹脂と低軟化点樹脂のうち、少なくとも一方が、前記〔1〕～〔3〕いずれか記載のポリエステル系樹脂である、電子写真トナー用結着樹脂、

〔6〕 非晶質樹脂及び結晶性樹脂を含有してなる電子写真トナー用結着樹脂であって、前記非晶質樹脂と前記結晶性樹脂のいずれもが、アルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合させて得られる縮重合系樹脂であり、前記非晶質樹脂及び結晶性樹脂の少なくともいずれかが前記〔1〕記載のポリエステル系樹脂である、電子写真トナー用結着樹脂、

〔7〕 前記〔4〕～〔6〕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、並びに

〔8〕 結着樹脂を含む原料を水系媒体中で粒子化する工程を含む方法により得られる電子写真用トナーであって、前記結着樹脂が、前記〔1〕～〔3〕いずれか記載のポリエステル系樹脂を含有してなる、電子写真用トナー

に関する。

発明の効果

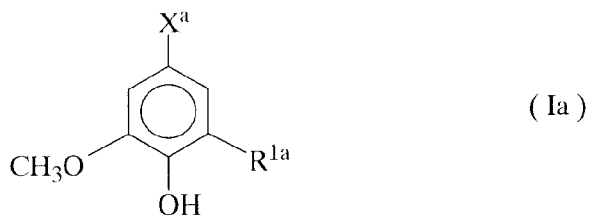
[0020] 本発明の電子写真用トナーは、低温定着性と保存性を維持しつつ、帯電立ち上がり性を向上させることができるという優れた効果を奏するものである。また、結着樹脂として用いるポリエステル系樹脂に、カルボン酸成分として特定のコハク酸誘導体を用いることにより、さらに、高温高湿下での帯電安定性が向上する。また、結着樹脂として用いるポリエステル系樹脂に、特定の芳香族化合物同士の反応性生成物を用いることにより、さらに、耐ホットオフセット性が向上する。また、結着樹脂として用いるポリエステル系樹脂に、特定の芳香族化合物と反応性不飽和基を有するカルボン酸との反応物を用いることにより、さらに耐久性が向上する。また、結着樹脂を含む原料を水系媒体中で粒子化する工程を含む方法により得られる電子写真用トナーにポリエステル系樹脂を用いることにより、高温高湿下での帯電安定性や耐カブリ性も向上する。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明のトナー用ポリエステル系樹脂は、隣接する炭素原子に水酸基とメトキシ基とが結合した、特定の基本構造を有する芳香族化合物を用いて得られるものである点に特徴を有しており、以下の3つの態様(態様A～C)がある。

[0022] 態様A：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トナー用ポリエステル系樹脂であって、式(Ia)：

[0023] [化4]



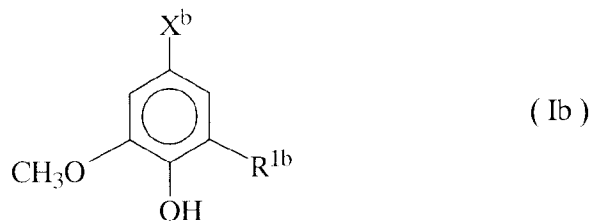
[0024] (式中、R^{1a}は、水素原子、水酸基又はメトキシ基を示し、X^aは、水素原子、

アルデヒド基、アリル基、ビニル基、メトキシ基又は連結基を有していてもよい水酸基もしくはカルボキシル基を示す。)

で表される芳香族化合物を、カルボン酸成分及び／又はアルコール成分として含む、トナー用ポリエステル系樹脂

[0025] 態様B：式(Ib)：

[0026] [化5]

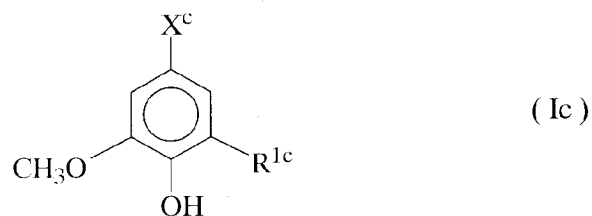


[0027] (式中、 R^{1b} は、水素原子、水酸基又はメトキシ基を示し、 X^b は、連結基を有していてもよい水酸基又はカルボキシル基を示す。)

で表される、1又は複数の芳香族化合物同士の反応生成物と、カルボン酸成分及びアルコール成分の少なくともいずれかを縮重合させて得られる、トナー用ポリエステル系樹脂

[0028] 態様C：式(Ic)：

[0029] [化6]



[0030] (式中、 R^{1c} は、水素原子、水酸基又はメトキシ基を示し、 X^c は、水酸基又はカルボキシル基を有していてもよい、不飽和炭化水素基を示す。)

で表される芳香族化合物と反応性不飽和基を有するカルボン酸とを反応させて得られる反応物、カルボン酸成分、及びアルコール成分を縮重合させて得られる、トナー用ポリエステル系樹脂

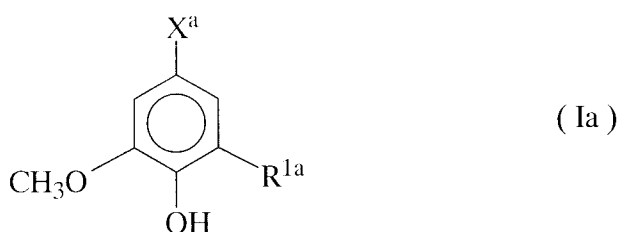
[0031] 本発明のトナー用ポリエステル系樹脂は、トナーの低温定着性と保存性を

維持しつつ、帯電立ち上がりのいずれにも優れるが、この理由の詳細は不明なるも、本発明に用いられる芳香族化合物は、芳香族環を有しているため、ポリエステルモノマーとして用いた場合、軟化点を低くしつつガラス転移点を高くすることが可能であるとともに、従来のテレフタル酸やイソフタル酸と比べ、電子供与性を有するメトキシ基が、水酸基と隣接して芳香環に結合しているため、 pK_a (等電点)の高いフェノール性の水酸基を有するモノマーとなり、芳香環中に電子が貯蔵され、芳香環中の電子密度が上がる結果、帯電の立ち上がり性が向上するものと考えられる。水酸基が結合する炭素原子に隣接する炭素原子のメトキシ基の数は、少なくとも1つあれば、トナーの帯電の立ち上がり性が向上するが、2つであってもよい。

[0032] まず、態様Aのポリエステル系樹脂について説明する。

[0033] 態様Aは、式(1a)：

[0034] [化7]



[0035] (式中、 R^{1a} は、水素原子、水酸基又はメトキシ基を示し、 X^a は、水素原子、アルデヒド基、アリル基、ビニル基、メトキシ基又は連結基を有していてもよい水酸基もしくはカルボキシル基を示す。)

で表される芳香族化合物をカルボン酸成分及び／又はアルコール成分として用いて得られた樹脂である点に大きな特徴を有している。

[0036] X^a において、水酸基又はカルボキシル基が有していてもよい連結基としては、好ましくは不飽和結合を有する2価の炭化水素基であり、炭素数は、好ましくは2～4、より好ましくは2又は3の2価の炭化水素基が望ましく、連結基を有さない場合は、 X^a は、水酸基又はカルボキシル基となる。より好ましい X^a の具体例としては、 $-CH=CH-COOH$ 又は $-CH=CH-CH_2OH$ で表わされる基が挙げられる。なお、カルボキシル基はアルキル(炭素数1～3)

エステルであってもよい。但し、 X^a がカルボキシ基のとき、即ち、連結基を有さないカルボキシ基のとき、 R^{1a} はメトキシ基を示すことが好ましい。

[0037] R^{1a} と X^a の好ましい組み合わせとしては、 R^{1a} が水素原子のとき、 X^a は、アルデヒド基、アリル基、ビニル基、メトキシ基又は連結基を有していてもよい水酸基もしくはカルボキシ基であることが好ましい。 R^{1a} が水酸基のとき、 X^a は、メトキシ基又は連結基を有していてもよい水酸基もしくはカルボキシ基であることが好ましい。また、 R^{1a} がメトキシ基のとき、 X^a は、水素原子、アルデヒド基、又は連結基を有していてもよい水酸基もしくはカルボキシ基が好ましい。

[0038] 芳香族化合物の分子量は、縮重合の反応性の観点から、1000以下が好ましく、800以下がより好ましく、400以下がさらに好ましく、300以下がよりさらに好ましい。また、下限は、 R^{1a} 及び X^a がともに水素原子である場合の124である。

[0039] 式(1a)で表される芳香族化合物は、官能基の種類によって、ポリエステルの原料モノマーとして、縮重合の際に、カルボン酸成分とアルコール成分のいずれの成分としても作用する。ヒドロキシカルボン酸は、主にカルボン酸成分として縮重合するため、本発明においては、便宜上、芳香族化合物が、 X^a がカルボキシ基を有しているヒドロキシカルボン酸である場合には、カルボン酸成分として、 X^a がカルボキシ基を有していないアルコールである場合には、アルコール成分としてみなし、含有量やモル比の計算に用いる。一般に、芳香環に直接結合した水酸基の反応性は低いが、式(1a)で表される芳香族化合物は、水酸基が結合する炭素原子に隣接する炭素原子にメトキシ基が結合しているため、反応性は高くなるものと考えられる。

[0040] 式(1a)で表される芳香族化合物において、カルボン酸成分として用いられる芳香族化合物としては、トナーの帯電立ち上がり性、帯電安定性及び耐カブリ性の観点から、フェルラ酸(X^a : $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 、 R^{1a} : 水素原子)、5-ヒドロキシフェルラ酸(X^a : $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 、 R^{1a} : 水酸基)、シナピン酸(X^a : $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 、 R^{1a} : メトキシ基)、バニリン酸

(X^a : $-\text{COOH}$ 、 R^{1a} : H) 及びシリンガ酸(X^a : $-\text{COOH}$ 、 R^{1a} : メトキシ基)からなる群より選ばれた少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸が好ましく、フェルラ酸、5-ヒドロキシフェルラ酸、シナピン酸、及びシリンガ酸からなる群より選ばれた少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸がより好ましい。

[0041] また、アルコール成分として用いられる芳香族化合物としては、バニリン(X^a : $-\text{CHO}$ 、 R^{1a} : 水素原子)、オイゲノール(X^a : $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 R^{1a} : 水素原子)、2-メトキシ-4-ビニルフェノール(X^a : $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 R^{1a} : 水素原子)、2,4-ジメトキシフェノール(X^a : メトキシ基、 R^{1a} : 水素原子)、2,6-ジメトキシフェノール(X^a : 水素原子、 R^{1a} : メトキシ基)等のモノアルコール(フェノール性の水酸基); コニフェリルアルコール(X^a : $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 R^{1a} : 水素原子)、5-ヒドロキシコニフェリルアルコール(X^a : $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 R^{1a} : 水酸基)、シナピルアルコール(X^a : $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 R^{1a} : メトキシ基)等のジオール(フェノール性の水酸基を含む)が挙げられ、これらの中では、トナーの帯電立ち上がり性、帯電安定性及び耐カブリ性の観点から、ジオールが好ましく、コニフェリルアルコール、5-ヒドロキシコニフェリルアルコール及びシナピルアルコールからなる群より選ばれた少なくとも1種のジオールがより好ましい。

[0042] 本発明のトナー用ポリエステル系樹脂において、式(1a)で表される芳香族化合物は、カルボン酸成分とアルコール成分のいずれか一方であっても、両方に含まれていてもよい。また、2種類以上の式(1a)で表される芳香族化合物が、用いられていてもよい。

[0043] 式(1a)で表される芳香族化合物の含有量は、トナーの保存性、帯電立ち上がり性、高温高湿下での帯電安定性及び耐カブリ性の観点から、ポリエステル系樹脂を構成するカルボン酸成分とアルコール成分の総量中、好ましくは0.5~80モル%、より好ましくは2.5~80モル%、さらに好ましくは2.5~60モル%、よりさらに好ましくは5~50モル%であり、よりさらに好ましくは5~25モル%である。

[0044] 式(Ia)で表される芳香族化合物がヒドロキシカルボン酸である場合、該ヒドロキシカルボン酸の含有量は、トナーの帯電立ち上がり性、高温高湿下での帯電安定性及び耐カブリ性の観点から、ポリエステル系樹脂を構成するカルボン酸成分の総量中、好ましくは5～100モル%、好ましくは5～90モル%、より好ましくは10～90モル%、よりさらに好ましくは10～80モル%、よりさらに好ましくは10～50モル%である。

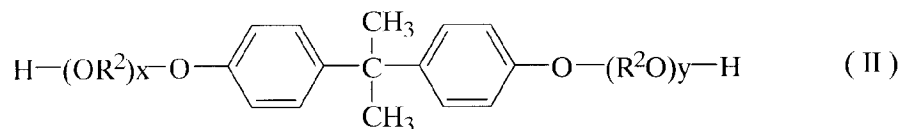
[0045] 式(Ia)で表される芳香族化合物がカルボキシル基を有していないジオールである場合、該ジオールの含有量は、トナーの帯電立ち上がり性、高温高湿下での帯電安定性及び耐カブリ性の観点から、ポリエステル系樹脂を構成するアルコール成分の総量中、好ましくは5～100モル%、より好ましくは10～100モル%、さらに好ましくは10～80モル%、よりさらに好ましくは10～50モル%である。

[0046] 式(Ia)で表される芳香族化合物がカルボキシル基を有していないモノアルコールである場合、該モノアルコールの含有量は、トナーの帯電立ち上がり性、高温高湿下での帯電安定性及び耐カブリ性の観点から、ポリエステル系樹脂を構成するアルコール成分の総量中、好ましくは1～80モル%、より好ましくは3～70モル%、さらに好ましくは5～50モル%である。

[0047] 本発明のトナー用ポリエステル系樹脂に用いられるカルボン酸成分及びアルコール成分には、前記芳香族化合物以外のカルボン酸化合物及び／又はアルコールが含まれていてもよい。

[0048] 前記芳香族化合物以外のアルコール成分としては、式(II)：

[0049] [化8]



[0050] (式中、 R^2O 及び OR^2 はオキシアルキレン基であり、 R^2 はエチレン及び／又はプロピレン基であり、 x 及び y はアルキレンオキシ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)

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又は脂肪族ジオールが好ましい。

[0051] ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物は、トナーの保存性の観点から好ましい。

[0052] 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。

[0053] 前記ビスフェノール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、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%である。

[0054] 前記芳香族化合物をカルボン酸成分として用いる場合(即ち、式(Ia)で表される芳香族化合物がカルボキシル基を有しているヒドロキシカルボン酸である場合、以下同じ)、前記ビスフェノール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、アルコール成分中、好ましくは30~100モル%、より好ましくは50~100モル%、さらに好ましくは80~100モル%である。

[0055] 前記芳香族化合物をアルコール成分として用いる場合(即ち、式(Ia)で表される芳香族化合物がカルボキシル基を有さないアルコールである場合、以下同じ)、又はアルコール成分とカルボン酸成分の両方に前記芳香族化合物を用いる場合、前記ビスフェノール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、アルコール成分中、好ましくは0~90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。

[0056] 脂肪族ジオール、好ましくは炭素数2~8、より好ましくは炭素数2~6の脂肪族ジオールは、トナーの低温定着性の観点から好ましい。

- [0057] 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。
- [0058] それらの中で、トナーの低温定着性と保存安定性に優れる観点から、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る。
- [0059] 従って、前記芳香族化合物のカルボン酸成分として、フェルラ酸(X^a : $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 、 R^{1a} : 水素原子)、5-ヒドロキシフェルラ酸(X^a : $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 、 R^{1a} : 水酸基)、バニリン酸(X^a : $-\text{COOH}$ 、 R^{1a} : 水素原子)、シナピン酸(X^a : $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 、 R^{1a} : メトキシ基)、及びシリンガ酸(X^a : $-\text{COOH}$ 、 R^{1a} : メトキシ基)からなる群より選ばれた少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸を含むカルボン酸成分を用いた場合、前記脂肪族ジオールを用いて得られるポリエステル系樹脂が、反応性を高め、低温定着性、保存性及び帯電立ち上がり性のバランスの観点から好ましい。
- [0060] 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、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%である。
- [0061] 前記芳香族化合物をカルボン酸成分として用いる場合、前記脂肪族ジオー

ルの含有量は、トナーの低温定着性の観点から、アルコール成分中、好ましくは30～100モル%、より好ましくは50～90モル%、さらに好ましくは80～100モル%である。

[0062] 前記芳香族化合物をアルコール成分として用いる場合、又はアルコール成分とカルボン酸成分の両方に前記芳香族化合物を用いる場合、前記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、アルコール成分中、好ましくは0～90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。

[0063] その他のアルコールとして、グリセリン、ペンタエリスリトール、及びトリメチロールプロパン等の3価以上のアルコールを用いてもよい。

[0064] 前記芳香族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1～3)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。

[0065] フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸化合物は、トナーの低温定着性及び保存性の観点から好ましい。

[0066] 従って、前記芳香族化合物として、コニフェリルアルコール(X^a : $-CH=CH-CH_2OH$ 、 R^{1a} : 水素原子)、5-ヒドロキシコニフェリルアルコール(X^a : $-CH=CH-CH_2OH$ 、 R^{1a} : 水酸基)、及びシナピルアルコール(X^a : $-CH=CH-CH_2OH$ 、 R^{1a} : メトキシ基)からなる群より選ばれた少なくとも1種のジオールを含むアルコール成分を用いた場合、芳香族ジカルボン酸化合物を含むカルボン酸を用いて得られるポリエステル系樹脂が、低温定着性、保存性及び帯電立ち上がり性のバランスの観点から好ましい。

[0067] 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30～90モル%、さらに好ましくは40～80モル%である。

[0068] 前記芳香族化合物をカルボン酸成分として用いる場合、又はアルコール成分とカルボン酸成分の両方に前記芳香族化合物を用いる場合、前記芳香族ジ

カルボン酸化合物の含有量は、トナーの低温定着性及び保存性の観点から、カルボン酸成分中、好ましくは20～90モル%、より好ましくは30～90モル%、さらに好ましくは30～80モル%である。

[0069] 前記芳香族化合物をアルコール成分として用いる場合、前記芳香族ジカルボン酸化合物の含有量は、トナーの低温定着性及び保存性の観点から、カルボン酸成分中、好ましくは20～100モル%、より好ましくは30～90モル%、さらに好ましくは40～80モル%である。

[0070] 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、アゼライン酸等の脂肪族ジカルボン酸化合物、好ましくは炭素数2～8の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。

[0071] また、カルボン酸成分は、トナーの低温定着性及び高温高湿下での帯電安定性を更に高める観点から、アルキル(炭素数9～18)コハク酸及びアルケニル(炭素数9～18)コハク酸から選ばれる少なくとも1種のコハク酸誘導体を含有することが好ましい。なお、コハク酸誘導体は、アルキル(炭素数9～18)コハク酸及びアルケニル(炭素数9～18)コハク酸の無水物や炭素数1～3の低級アルキルエステルであってもよい。上記コハク酸誘導体により高温高湿下での帯電安定性が高まるのは、上記特定の構造を有する芳香族化合物がポリエステル主鎖の疎水性を高めるとともに、疎水性の高い長鎖炭化水素基を有するコハク酸誘導体を側鎖に用いているため吸湿性が低下することによるものと推定される。

[0072] アルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸におけるアルキル基又はアルケニル基の炭素数は、トナーの低温定着性、保存性及び高温高湿下での帯電安定性を高める観点から、9～18であり、好ましくは9～14、より好ましくは10～12である。それらのアルキル基及びアルケニル基は、直鎖であっても分岐鎖であってもよいが、高温高湿下での帯電安定性を高める観点から、分岐鎖であることが好ましい。

[0073] さらに、トナーの低温定着性及び高温高湿下での帯電安定性を高める観点

から、コハク酸誘導体は、炭素数9～18、好ましくは9～14の分岐鎖のアルキル基を有するアルキルコハク酸及び炭素数9～18、好ましくは9～14の分岐鎖のアルケニル基を有するアルケニルコハク酸からなる群から選ばれる2種以上からなるものが好ましい。従って、コハク酸誘導体は、炭素数9～18、好ましくは9～14の分岐鎖のアルキル基を有するアルキルコハク酸の2種以上からなるもの、炭素数9～18、好ましくは9～14の分岐鎖のアルケニル基を有するアルケニルコハク酸の2種以上からなるもの、又は前記アルキルコハク酸及び前記アルケニルコハク酸の各々1種以上からなるものが好ましい。

[0074] 炭素数の異なる、分岐鎖のアルキル基及び／又はアルケニル基を有するコハク酸誘導体を併用することにより、得られる樹脂は、示差走査熱量分析(DSC)におけるガラス転移点付近の吸熱ピークがブロードとなるため、トナー用結着樹脂として、非常に広範囲な定着領域を有するものとなる。

[0075] ここでいう「種類」は、アルキル基又はアルケニル基に由来するもので、アルキル基又はアルケニル基の炭素数の鎖長が異なるものや構造異性体は異なる種類のアルキルコハク酸又はアルケニルコハク酸として扱う。

[0076] 分岐鎖を有する炭素数9～18のアルキル基及びアルケニル基としては、具体的には、イソドデセニル基、イソドデシル基等が挙げられる。

[0077] トナーの保存性及び低温定着性、高温高湿下での帯電安定性を向上させる観点から、アルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸は、アルキレン基を有する化合物(アルキレン化合物)と、マレイン酸、フマル酸及びそれらの酸無水物から選ばれる少なくとも1種とから得られるものであることが好ましい。

[0078] アルキレン化合物としては、炭素数が9～18、好ましくは9～14のものが好ましく、具体的には、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ノルマルブチレン等から得られるもの、例えばこれらのトリマー、テトラマー等が好ましく用いられる。アルキレン化合物の合成に使用される好適な原料としては、構造異性体数を増やす観点から、分子量の小さいプロピレンが好ましい。また、アルキレン化合物は、コハク酸誘導体を用いて得られる縮重合系樹脂が、トナー用結着樹脂として、非常に広範囲な定着領域を有する観点から、ガ

スクロマトグラフィー質量分析において、後述の測定条件で、炭素数9～18、好ましくは9～14のアルキレン化合物に相当するピークを2以上有することが好ましく、10以上がより好ましく、20以上がさらに好ましく、30以上がよりさらに好ましく、また、80以下が好ましく、60以下がより好ましい。

[0079] アルキレン化合物の合成に使用される好適な触媒としては、液体リン酸、固体リン酸、タングステン、三フッ化ホウ素錯体等が挙げられる。なお、構造異性体の数の制御容易性の観点から、ランダム重合した後に、蒸留により調整する方法が好ましい。

[0080] 一方、マレイン酸、フマル酸及びそれらの酸無水物のなかでは、反応性の観点から、無水マレイン酸が好ましい。

[0081] アルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸は、公知の製造方法により得ることができるが、例えば、アルキレン化合物と、マレイン酸、フマル酸及びそれらの酸無水物から選ばれる少なくとも1種とを混合し、加熱することで、エン反応を利用することにより得られる（特開昭48-23405号公報、特開昭48-23404号公報、米国特許3374285号明細書等参照）。

[0082] コハク酸誘導体の含有量は、トナーの低温定着性、保存性及び高温高湿下での帯電安定性の観点から、カルボン酸成分中、3～60モル%が好ましく、5～45モル%がより好ましく、10～40モル%がさらに好ましい。

[0083] コハク酸誘導体と前記芳香族化合物のモル比（コハク酸誘導体／前記芳香族化合物）は、帯電立ち上がり性及び高温高湿下での帯電安定性の観点から、0.1～5が好ましく、0.2～3がより好ましく、0.25～1.5がさらに好ましい。

[0084] カルボン酸成分には、コハク酸誘導体以外に、ジカルボン酸化合物や3価以上の多価カルボン酸化合物が含有されていてもよい。

[0085] 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、アゼライン酸等の脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の

脂環式ジカルボン酸；及びこれらの酸の無水物、アルキル(炭素数1～3)エステル等が挙げられる。本発明において、上記のような酸、これらの酸の無水物、及び酸のアルキルエステルを、本明細書では総称してカルボン酸化合物と呼ぶ。

[0086] カルボン酸成分が前記コハク酸誘導体を含む場合、カルボン酸成分は、保存性の観点から、芳香族ジカルボン酸化合物を含むことが好ましい。カルボン酸成分中、芳香族ジカルボン酸化合物の含有量は、トナーの低温定着性及び保存性の観点から、好ましくは10～80モル%、より好ましくは20～80モル%、さらに好ましくは20～70モル%である。

[0087] その他のカルボン酸化合物として、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸；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。

[0088] 3価以上の多価カルボン酸化合物としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸、及びこれらの酸無水物、アルキル(炭素数1～3)エステル等の誘導体が挙げられる。

[0089] カルボン酸成分は、樹脂の分子量を上げ、トナーの低温定着性及び保存性を高める観点から、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むことが望ましい。3価以上の多価カルボン酸化合物の含有量は、カルボン酸成分中、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。

[0090] 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、樹脂の分子量調整やトナーの耐オフセット性向上の観点から、適宜含有されていてもよい。

[0091] 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、0.75～1.3が好ましく、0.8～1.3がより好ましい。

- [0092] アルコール成分とカルボン酸成分との縮重合は、錫化合物、チタン化合物等のエステル化触媒の存在下、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、前記芳香族化合物を添加した後の縮重合反応は、反応性や熱分解性の観点から、160～210℃が好ましく、170～200℃がより好ましい。より好ましくは、前記芳香族化合物以外の2価のアルコール成分及びカルボン酸成分を縮重合反応させた後、前記芳香族化合物を添加し、上記の温度で縮重合反応を行なうことが、反応性や熱分解性の観点から、好ましい。
- [0093] 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、 S_n-C 結合を有していない錫(II)化合物が好ましい。
- [0094] S_n-C 結合を有していない錫(II)化合物としては、 S_n-O 結合を有する錫(II)化合物、 S_n-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、 S_n-O 結合を有する錫(II)化合物がより好ましい。
- [0095] S_n-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、 S_n-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、 $(R^3COO)_2S_n$ (ここで R^3 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)、 $(R^4O)_2S_n$ (ここで R^4 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 S_nO で表される酸化錫(II)が好ましく、 $(R^3COO)_2S_n$ 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。
- [0096] チタン化合物としては、 $Ti-O$ 結合を有するチタン化合物が好ましく、

総炭素数1~28のアルコキシ基、総炭素数2~28のアルケニルオキシ基又は総炭素数1~28のアシルオキシ基を有する化合物がより好ましい。

[0097] チタン化合物の具体例としては、チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミネート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_3H_7O)_2]$ 、チタンジイソプロピレートビスジエタノールアミネート $[Ti(C_4H_{10}O_2N)_2(C_3H_7O)_2]$ 、チタンジペンチレートビストリエタノールアミネート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_5H_{11}O)_2]$ 、チタンジエチレートビストリエタノールアミネート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_2H_5O)_2]$ 、チタンジヒドロキシオクチレートビストリエタノールアミネート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(OHC_8H_{16}O)_2]$ 、チタンジステアレートビストリエタノールアミネート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_2(C_{18}H_{37}O)_2]$ 、チタントリイソプロピレートトリエタノールアミネート $[Ti(C_6H_{14}O_3N)(C_3H_7O)_3]$ 、チタンモノプロピレートトリス(トリエタノールアミネート) $[Ti(C_6H_{14}O_3N)_3(C_3H_7O)]$ 等が挙げられ、これらの中ではチタンジイソプロピレートビストリエタノールアミネート、チタンジイソプロピレートビスジエタノールアミネート及びチタンジペンチレートビストリエタノールアミネートが好ましく、これらは、例えばマツモト交商(株)の市販品としても入手できる。

[0098] 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 $[Ti(C_{14}H_{29}O)_2(C_8H_{17}O)_2]$ 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、テトラミリスチルチタネート、テトラオクチルチタネート及びジオクチルジヒドロキシオクチルチタネートが好ましい。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。

[0099] 上記錫(II)化合物及びチタン化合物は、1種又は2種以上を併せて使用する

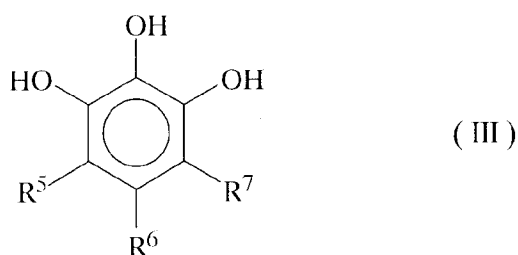
ことができる。

[0100] 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。

[0101] 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、本発明に用いられる芳香族化合物の反応性を高め、トナーの保存性を向上させる観点から好ましい。

[0102] 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ラート等のカテキン誘導体等が挙げられ、これらの中では、得られる樹脂の耐久性の観点から、式(III)：

[0103] [化9]



[0104] (式中、 $R^5 \sim R^7$ はそれぞれ独立して、水素原子又は $-\text{COOR}^8$ (R^8 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^8 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^5 及び R^7 が水素原子、 R^6 が水素原子又は $-\text{COOR}^8$ 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($R^5 \sim R^7$ ：水素原子)、没食子酸(R^5 及び R^7 ：水素原子、 R^6 ： $-\text{COOH}$)、没食子酸エチ

ル(R^5 及び R^7 : 水素原子、 R^6 : $-\text{COOC}_2\text{H}_5$)、没食子酸プロピル(R^5 及び R^7 : 水素原子、 R^6 : $-\text{COOC}_3\text{H}_7$)、没食子酸ブチル(R^5 及び R^7 : 水素原子、 R^6 : $-\text{COOC}_4\text{H}_9$)、没食子酸オクチル(R^5 及び R^7 : 水素原子、 R^6 : $-\text{COOC}_8\text{H}_{17}$)、没食子酸ラウリル(R^5 及び R^7 : 水素原子、 R^6 : $-\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$)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。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 態様Aのポリエステル系樹脂は、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、耐久性及び帯電立ち上がり性の観点から、ポリエステルが好ましい。

[0109] 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

[0110] 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。

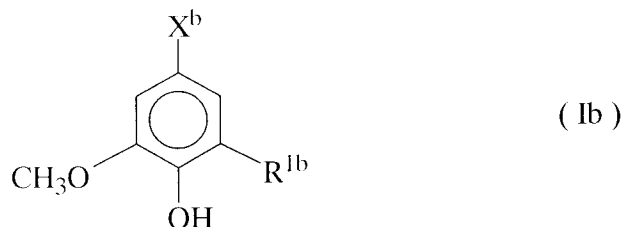
[0111] ポリエステル成分とビニル系樹脂成分とを有する複合樹脂は、それぞれの樹脂を必要に応じて開始剤等の存在下に溶融混練する方法、それぞれの樹脂を溶剤に溶解させ混合する方法、それぞれの樹脂の原料モノマー混合物を重合させる方法等の、いずれの方法により製造されたものでもよい。好ましくは、前記ポリエステル成分の原料モノマー及びビニル系樹脂成分の原料モノマーを用いて、縮重合反応と付加重合反応とを行う方法により得られる樹脂(特開平7-98518号公報)である。具体的には、縮重合系樹脂の原料モノマーと付加重合系樹脂の原料モノマーに加えて、さらに縮重合系樹脂の原料モノマー及び付加重合系樹脂の原料モノマー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。

[0112] 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。

- [0113] 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。
- [0114] 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、70/30～90/10がさらに好ましい。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。
- [0115] 本発明のポリエステル系樹脂の軟化点は、トナーの定着性、保存性及び耐久性の観点から、90～160℃が好ましく、100～150℃がより好ましく、105～145℃がさらに好ましい。
- [0116] ポリエステル系樹脂を結着樹脂として用いる場合は、軟化点の高い樹脂と低い樹脂とを両方用いることが、トナーの低温定着性と保存性の観点から好ましく、軟化点が好ましくは10℃以上、より好ましくは10～60℃、さらに好ましくは20～60℃異なる高軟化点樹脂と低軟化点樹脂とからなることが好ましい。高軟化点樹脂の軟化点は、好ましくは125℃を超えて、160℃、より好ましくは130～150℃であり、低軟化点樹脂の軟化点は、好ましくは90～125℃、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、1/3～2/1がより好ましい。高軟化点樹脂と低軟化点樹脂のうち、少なくとも一方が、本発明のポリエステル系樹脂であることが好ましく、両方とも本発明のポリエステル系樹脂であることがより好ましい。
- [0117] ガラス転移点は、トナーの定着性、保存性及び耐久性の観点から、45～85℃が好ましく、50～80℃がより好ましい。
- [0118] 帯電立ち上がり性の観点から、酸価は、5～90mgKOH/gが好ましく、10～80mgKOH/gがより好ましく、10～70mgKOH/gがさらに好ましく、水酸基価は、1～80mgKOH/gが好ましく、8～60mgKOH/gがより好ましく、8～55mgKOH/gがさらに好ましい。
- [0119] 次に、態様Bのポリエステル系樹脂について説明する。

[0120] 態様Bのトナー用ポリエステル系樹脂は、カルボン酸成分及びアルコール成分の少なくともいずれかと、隣接する炭素原子に水酸基とメトキシ基が結合した、式(1b)：

[0121] [化10]



[0122] (式中、 R^{1b} は、水素原子、水酸基又はメトキシ基を示し、 X^b は、連結基を有していてもよい水酸基又はカルボキシル基を示す。)

で表される、1又は複数の芳香族化合物同士の反応生成物とを縮重合反応させて得られた樹脂である点に特徴を有している。態様Bでは、低温定着性、保存性及び帯電立ち上がり性に加えて、耐ホットオフセット性も維持される。これは、前記芳香族化合物同士の反応生成物を用いることで、前記芳香族化合物を直接縮重合反応させるよりも、前記芳香族化合物の縮重合反応の反応性が高まり、ポリエステル系樹脂を高分子量化させることができるためと推定される。

[0123] 本発明において、式(1b)で表される芳香族化合物同士の反応には、

- (i) 前記芳香族化合物がカルボキシル基と水酸基とを有する場合に生じる縮合反応、
- (ii) 前記芳香族化合物が水酸基を2つ以上有する場合に生じるエーテル反応、
- (iii) 前記芳香族化合物が不飽和炭化水素基を有する場合に生じる付加反応等が含まれる。なお、付加反応では、ジカルボン酸化合物や3価以上の多価アルコール化合物も生成し得る。また、前記芳香族化合物は1種類の化合物だけで反応させてもよく、2種類以上の複数の化合物を同時に反応させてもよい。従って、前記(i)～(iii)の反応が同時に生じていてもよい。

[0124] X^b における、連結基としては、炭素数が好ましくは2～4、より好ましくは2

又は3の、2価の不飽和炭化水素基が好ましい。X^bの具体例としては、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ で表わされる基等が挙げられる。

[0125] 式(1b)で表される芳香族化合物としては、帯電立ち上がり性の観点から、フェルラ酸(X^b: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 、R^{1b}: 水素原子)、5-ヒドロキシフェルラ酸(X^b: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 、R^{1b}: 水酸基)、シナピン酸(X^b: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 、R^{1b}: メトキシ基)、シリング酸(X^b: $-\text{COOH}$ 、R^{1b}: メトキシ基)、及びバニリン酸(X^b: $-\text{COOH}$ 、R^{1b}: 水酸基)からなる群より選ばれた少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸；コニフェリルアルコール(X^b: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、R^{1b}: 水素原子)、5-ヒドロキシコニフェリルアルコール(X^b: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、R^{1b}: 水酸基)、及びシナピルアルコール(X^b: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、R^{1b}: メトキシ基)等のジオール等が挙げられ、反応性の観点から、ヒドロキシカルボン酸が好ましい。

[0126] 式(1b)で表される芳香族化合物の分子量は、縮重合の反応性の観点から、800以下が好ましく、500以下がより好ましく、300以下がさらに好ましく、250以下がさらに好ましい。また、下限は、R^{1b}が水素原子、X^bが水酸基である場合の140である。

[0127] 式(1b)で表される芳香族化合物同士を反応させる際の反応温度は、反応性と式(1b)で表される芳香族化合物の熱安定性の観点から、140°C~210°Cが好ましく、150~180°Cがより好ましい。前述のとおり、反応は、式(1b)で表される芳香族化合物がカルボキシ基を有する場合は、縮合反応が生じると考えられ、式(1b)で表される芳香族化合物がカルボキシル基を有していない場合は、水酸基間の反応によりエーテル化が生じると考えられる。また、X^bにおける連結基として、不飽和炭化水素基を有する場合は、付加反応も生じると考えられる。

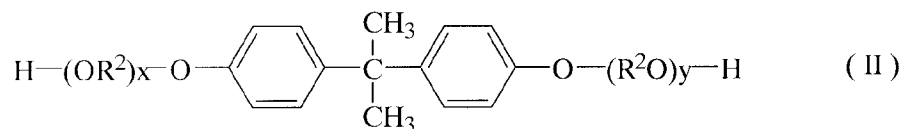
[0128] 反応性の観点から、式(1b)で表される芳香族化合物中、X^bは、不飽和炭化水素基を連結基として有することが好ましく、官能基としては、カルボキシル基を有することが好ましい。

- [0129] 溶媒は適宜用いてもよい。反応時間は、2～20時間が好ましく、5～13時間がより好ましい。
- [0130] 触媒は、目的とする反応に応じて、酸やアルカリあるいは後述する金属触媒等を適宜用いてもよい。
- [0131] 反応の終点は、後述するGPCによる分子量測定において、重量平均分子量が、用いる芳香族化合物の脱水縮重合物(二量体)の分子量以上を目安にすることができる。得られる反応生成物の重量平均分子量は、トナーの帯電立ち上がり性と耐ホットオフセット性の観点から、350～2000が好ましく、400～1500がより好ましく、450～1000がさらに好ましく、450～800がよりさらに好ましい。
- [0132] 反応生成物は、式(1b)で表される芳香族化合物同士の縮合反応もしくはエーテル化、又は連結基として不飽和炭化水素基を有する場合は、付加反応により得られるものを主成分として含むものと考えられる。本発明では式(1b)で表される芳香族化合物同士の反応生成物を用いることで、カルボン酸成分及びアルコール成分のすくなくともいずれかとの縮重合反応での反応性が高まり、結果的に式(1b)で表される芳香族化合物を効率よく、ポリエステルの分子鎖に取り込むことができるものと考えられる。
- [0133] 本発明のトナー用ポリエステル系樹脂は、前記1又は複数の芳香族化合物同士の反応生成物とカルボン酸成分及びアルコール成分の少なくともいずれかを、縮重合させて得られる。例えば、X^bがカルボキシル基である前記芳香族化合物同士の反応生成物を用いる場合は、アルコール成分だけであってもよく、X^bが水酸基である前記芳香族化合物同士の反応生成物を用いる場合は、カルボン酸成分だけであってもよい。縮重合の反応性を向上させ、トナーの保存性を向上させる観点からは、前記1又は複数の芳香族化合物同士の反応生成物、カルボン酸成分、及びアルコール成分を縮重合させて得られる、トナー用ポリエステル系樹脂が好ましい。

[0134] アルコール成分としては、式(11)：

[0135]

[化11]



[0136] (式中、 R^2O 及び OR^2 はオキシアルキレン基であり、 R^2 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)

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又は脂肪族ジオールが好ましい。

[0137] ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物は、トナーの保存性の観点から好ましい。

[0138] 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。

[0139] 前記ビスフェノール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、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%である。

[0140] 脂肪族ジオール、好ましくは炭素数2~8、より好ましくは炭素数2~6の脂肪族ジオールは、トナーの低温定着性の観点から好ましい。

[0141] 脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパングリコール、1,3-プロパングリコール、1,2-ブタングリコール、1,3-ブタングリコール、1,4-ブタングリコール、1,2-ペンタングリコール、1,3-ペンタングリコール、1,4-ペンタングリコール、1,5-ペンタングリコール、1,2-ヘキサングリコール、1,3-ヘキサングリコール、1,4-ヘキサングリコール、1,5-ヘキサングリコール、1,6-ヘキサングリコール、1,4-ブテナングリコール、ネオペンチルグリコール、2,3-ブタングリコール

、2,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,3-ヘキサンジオール、3,4-ヘキサンジオール、2,4-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール等が挙げられる。

[0142] それらの中で、トナーの低温定着性と保存安定性との優れる観点から、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る。

[0143] 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、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%である。

[0144] その他のアルコールとして、グリセリン、ペンタエリスリトール、及びトリメチロールプロパン等の3価以上のアルコールを用いてもよい。

[0145] 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炭素数2~8の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1~3)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。

[0146] フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸化合物は、トナーの低温定着性、保存性及び帯電立ち上がり性のバランスの観点から好ましい。

[0147] 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30~90モル%、さらに好ましくは40~80モル%である。

[0148] 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、アゼライン酸等の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。

- [0149] その他のカルボン酸化合物として、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸；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。
- [0150] カルボン酸成分は、分子量を上げ、トナーの低温定着性及び保存性を高める観点から、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、カルボン酸成分中、0.1～50モル%が好ましく、1～30モル%がより好ましく、5～25モル%がさらに好ましい。
- [0151] 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、樹脂の分子量の調整やトナーの耐オフセット性向上の観点から、適宜含有されていてもよい。
- [0152] 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、0.5～1.3が好ましく、0.6～1.1がより好ましい。
- [0153] 式(Ib)で表される芳香族化合物同士の反応生成物、アルコール成分、及びカルボン酸成分を縮重合させて、本発明のトナー用ポリエステル系樹脂が得られる。
- [0154] 縮重合反応に供する反応生成物の量は、保存性、帯電立ち上がり性、及び耐ホットオフセット性の観点から、カルボン酸成分とアルコール成分の合計量100重量部に対して、2.5～160重量部が好ましく、2.5～80重量部がより好ましく、10～70重量部がさらに好ましく、15～60重量部がよりさらに好ましい。
- [0155] 縮重合反応は、錫化合物、チタン化合物等のエステル化触媒の存在下、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い。より好ましくは、前記反応生成物の反応性を向上させ、帯電立ち上がり性と耐ホットオフセット性を向上させるとともに分解安定性を向上させるの観点から、カルボン酸成分とアルコール成分とを、好ましくは200～250℃、より好ましく

は210～240℃で、縮重合反応させた後、前記反応生成物を添加し、好ましくは160～210℃、より好ましくは170～200℃で、縮重合反応させる工程を含む、方法が望ましい。

[0156] 錫化合物及びチタン化合物としては、態様Aと同様の化合物が挙げられる。

[0157] エステル化触媒の存在量は、前記反応生成物とアルコール成分とカルボン酸成分の合計量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。

[0158] 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助触媒として用いることが、態様Bに用いられる反応生成物の反応性を高め、トナーの保存性を向上させる観点から好ましい。

[0159] ピロガロール化合物としては、態様Aと同様の化合物が挙げられる。

[0160] 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前記反応生成物とアルコール成分とカルボン酸成分の合計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。

[0161] 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。

[0162] 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。

[0163] 態様Bのトナー用ポリエステル系樹脂は、反応生成物とアルコール成分と

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う。

[0164] 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

[0165] ポリエステル変性樹脂としては、例えば、ポリエステル・ポリアミド、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。

[0166] 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については、態様Aと同様の樹脂である。

[0167] 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(反応生成物を含む)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、70/30~90/10がさらに好ましい。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。

[0168] トナー用ポリエステル系樹脂の軟化点は、トナーの定着性、保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、90~160℃が好ましく、100~150℃がより好ましく、105~145℃がさらに好ましい。

[0169] ポリエステル系樹脂を結着樹脂として用いる場合は、軟化点の高い樹脂と低い樹脂とを両方用いることが、トナーの低温定着性と保存性と帯電立ち上がり性の観点から好ましく、軟化点が好ましくは10℃以上、より好ましくは10~60℃、さらに好ましくは20~60℃異なる高軟化点樹脂と低軟化点樹脂とからなることが好ましい。高軟化点樹脂の軟化点は、好ましくは125℃を超えて160℃以下、より好ましくは130~150℃であり、低軟化点樹脂の軟化点は、好ましくは90~125℃、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、1/3~2/1がより好ましい。高軟化点樹脂と低軟化点樹脂のうち、少な

くとも一方が、本発明のポリエステル系樹脂であることが好ましく、両方とも本発明のポリエステル系樹脂であることがより好ましい。

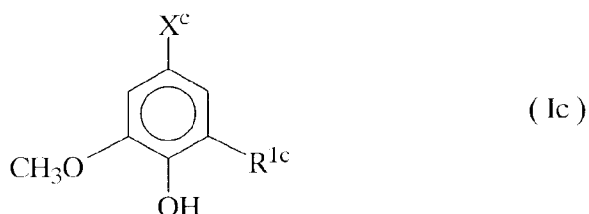
[0170] ガラス転移点は、トナーの定着性、保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、45～85℃が好ましく、50～80℃がより好ましい。

[0171] 帯電立ち上がり性の観点から、酸価は、5～90mgKOH/gが好ましく、10～80mgKOH/gがより好ましく、10～70mgKOH/gがさらに好ましく、水酸基価は、1～80mgKOH/gが好ましく、8～60mgKOH/gがより好ましく、8～55mgKOH/gがさらに好ましい。

[0172] 次に、態様Cのポリエステル系樹脂について説明する。

[0173] 態様Cのトナー用ポリエステル系樹脂は、アルコール成分とカルボン酸成分に加えて、式(Ic)：

[0174] [化12]



[0175] 式中、R^{1c}は、水素原子、水酸基又はメトキシ基を示し、X^cは、水酸基又はカルボキシル基を有していてもよい、不飽和炭化水素基を示す。）

で表される芳香族化合物と反応性不飽和基を有するカルボン酸とを反応させて得られる反応物を縮重合反応させて得られた樹脂である点に大きな特徴を有している。態様Cでは、低温定着性、保存性及び帯電立ち上がり性に加えて、耐久性も維持される。これは、前記芳香族化合物と反応性不飽和基を有するカルボン酸とを反応させた反応物を用いることで、前記芳香族化合物を直接縮重合反応させるよりも、前記芳香族化合物の縮重合反応の反応性が高まり、ポリエステル系樹脂を高分子量化させることができるためと推定される。

[0176] X^cにおいて、水酸基又はカルボキシル基を有していてもよい不飽和炭化水素基としては、炭素数が好ましくは2～4、より好ましくは2又は3の不飽和炭

化水素基が望ましい。X^oの具体例としては、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ で表わされる基等が挙げられる。

[0177] 芳香族化合物の分子量は、縮重合の反応性の観点から、1000以下が好ましく、800以下がより好ましい。また、下限は、R^{1o}が水素原子、X^oが $-\text{CH}=\text{CH}_2$ である場合の140である。

[0178] 式(Ic)で表される芳香族化合物としては、フェルラ酸(X^o: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 、R^{1o}: 水素原子)、5-ヒドロキシフェルラ酸(X^o: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 、R^{1o}: 水酸基)及びシナピン酸(X^o: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 、R^{1o}: メトキシ基)からなる群より選ばれた少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸；オイゲノール(X^o: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、R^{1o}: 水素原子)、2-メトキシ-4-ビニルフェノール(X^o: $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、R^{1o}: 水素原子)等のモノアルコール；コニフェリルアルコール(X^o: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、R^{1o}: 水素原子)、5-ヒドロキシコニフェリルアルコール(X^o: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、R^{1o}: 水酸基)、及びシナピルアルコール(X^o: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、R^{1o}: メトキシ基)等のジオール等が挙げられる。

[0179] これらの中では、帯電立ち上がり性の観点から、ヒドロキシカルボン酸としては、フェルラ酸、5-ヒドロキシフェルラ酸、及びシナピン酸からなる群より選ばれた少なくとも1種が、ジオールとしては、コニフェリルアルコール、5-ヒドロキシコニフェリルアルコール及びシナピルアルコールからなる群より選ばれた少なくとも1種が、それぞれ好ましい。

[0180] 反応性不飽和基を有するカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等の多価カルボン酸が挙げられ、反応性の観点から、(メタ)アクリル酸、フマル酸及びマレイン酸が好ましい。これらは、アルキル(炭素数1~8)エステルや無水物として用いられていてもよい。

[0181] 式(Ic)で表される芳香族化合物と反応性不飽和基を有するカルボン酸と反

応させる際の、反応温度は140℃～210℃が好ましく、150～180℃がより好ましい。反応させる際には、反応性不飽和基を有するカルボン酸同士の付加反応を抑制するため、重合禁止剤を用いることが好ましい。反応に供する式(1c)で表される芳香族化合物と反応性不飽和基を有するカルボン酸成分との混合モル比は、反応性の向上と、帯電立ち上がり性及び耐久性の向上の観点から、好ましくは1/5～5/1、より好ましくは1/3～3/1、さらに好ましくは1/2～2/1であり、等モル付近がよりさらに好ましい。

[0182] 反応性の観点から、式(1c)で表される芳香族化合物を加熱溶融させた後に、反応性不飽和基を有するカルボン酸と反応させることが好ましい。溶媒は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜用いてもよい。反応時間は、2～20時間が好ましく、5～13時間がより好ましい。

[0183] 反応の終点は、付加反応が主反応であることを考慮すると、後述するGPCによる分子量測定において、重量平均分子量が、用いる芳香族化合物と反応性不飽和基を有するカルボン酸との合計分子量以上となるのを目安にすることができる。一般に、GPCの重量平均分子量が、350に達した時点を付加反応の終点とみなしてもよい。得られた反応物の重量平均分子量は、後述する測定条件において、350～2000が好ましく、350～1500がより好ましく、350～1000がさらに好ましく、350～700がよりさらに好ましい。

[0184] 反応物は、式(1c)で表される芳香族化合物と反応性不飽和基を有するカルボン酸との付加反応により得られるものを主成分として含むと考えられる。即ち、前記芳香族化合物がカルボキシル基を有するヒドロキシカルボン酸の場合、芳香族化合物と反応性不飽和基を有するカルボン酸との付加反応により得られる主反応物は、ヒドロキシ基を有するジカルボン酸又はヒドロキシ基を有する3価以上の多価カルボン酸と考えられる。また、前記芳香族化合物がジオールの場合、前記芳香族化合物と反応性不飽和基を有するカルボン酸との付加反応により得られる主反応物は、ヒドロキシ基を2個有するカルボン酸又はヒドロキシ基を2個有する2価以上の多価カルボン酸と考えられる。本発明において、反応物は、ジカルボン酸化合物を含むことが、アルコール

成分やカルボン酸成分との縮重合反応との反応性の観点から好ましい。

[0185] アルコール成分とカルボン酸成分については、態様Bと同様である。

[0186] 式(Ic)で表される芳香族化合物と反応性不飽和基を有するカルボン酸との反応により得られた反応物、アルコール成分、及びカルボン酸成分を縮重合させて、本発明のトナー用ポリエステル系樹脂が得られる。

[0187] カルボン酸成分とアルコール成分との縮重合反応に供する反応物の量は、トナーの低温定着性、保存性、帯電立ち上がり性、耐久性の観点から、カルボン酸成分とアルコール成分との合計量100重量部に対して、2.5～80重量部が好ましく、5～50重量部がより好ましく、5～30重量部がさらに好ましく、10～30重量部がよりさらに好ましい。

[0188] 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、0.5～1.3が好ましく、0.6～1.1がより好ましい。

[0189] 縮重合反応は、錫化合物、チタン化合物等のエステル化触媒の存在下、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い。より好ましくは、前記反応物の反応性を向上させ、帯電立ち上がり性と耐久性を向上させるとともに分解安定性を向上させるの観点から、カルボン酸成分とアルコール成分とを、好ましくは200～250℃、より好ましくは210～240℃で、縮重合反応させた後、前記反応物を添加し、好ましくは160～210℃、より好ましくは170～200℃で、縮重合反応させる工程を含む、方法が望ましい。

[0190] 錫化合物及びチタン化合物としては、態様Aと同様の化合物が挙げられる。

[0191] エステル化触媒の存在量は、前記反応物とアルコール成分とカルボン酸成分の合計量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。

[0192] 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助触媒として用いることが、態様Cに用いられる反応物の反応性を高め、トナーの保存

性を向上させる観点から好ましい。

[0193] ピロガロール化合物としては、態様Aと同様の化合物が挙げられる。

[0194] 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前記反応物とアルコール成分とカルボン酸成分の合計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。

[0195] 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。

[0196] 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。

[0197] 本発明のポリエステル系樹脂は、反応物と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う。

[0198] 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

[0199] ポリエステル変性樹脂としては、例えば、ポリエステル・ポリアミド、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。

[0200] 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については、態様Aと同様の樹脂である。

[0201] 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(反応物を含む)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、70/30～90/10がさらに好ましい。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。

[0202] 本発明のポリエステル系樹脂の軟化点は、トナーの定着性、保存性及び耐久性の観点から、90～160℃が好ましく、100～150℃がより好ましく、105～145℃がさらに好ましい。

[0203] ポリエステル系樹脂を結着樹脂として用いる場合は、軟化点の高い樹脂と低い樹脂とを両方用いることが、トナーの低温定着性と保存性と帯電立ち上がり性の観点から好ましく、軟化点が好ましくは10℃以上、より好ましくは10～60℃、さらに好ましくは20～60℃異なる高軟化点樹脂と低軟化点樹脂とからなることが好ましい。高軟化点樹脂の軟化点は、好ましくは125℃を超えて160℃以下、より好ましくは130～150℃であり、低軟化点樹脂の軟化点は、好ましくは90～125℃、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、1/3～2/1がより好ましい。高軟化点樹脂と低軟化点樹脂のうち、少なくとも一方が、本発明のポリエステル系樹脂であることが好ましく、両方とも本発明のポリエステル系樹脂であることがより好ましい。

[0204] ガラス転移点は、トナーの定着性、保存性及び耐久性の観点から、45～85℃が好ましく、50～80℃がより好ましい。

[0205] 帯電立ち上がり性の観点から、酸価は、5～90mgKOH/gが好ましく、10～80mgKOH/gがより好ましく、10～70mgKOH/gがさらに好ましく、水酸基価は、1～80mgKOH/gが好ましく、8～60mgKOH/gがより好ましく、8～55mgKOH/gがさらに好ましい。

[0206] 本発明のポリエステル系樹脂を結着樹脂として用いることにより、トナーの低温定着性と保存性を維持しつつ、帯電立ち上がり性に優れた電子写真用トナーが得られる。

[0207] 本発明のトナー用結着樹脂は、非晶質樹脂と結晶性樹脂を含有し、それら

のいずれもが、アルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合させて得られる縮重合系樹脂である場合に、非晶質樹脂及び結晶性樹脂の少なくともいずれかが、式(1a)で表される芳香族化合物を、カルボン酸成分及び／又はアルコール成分として用いて得られる樹脂であることが好ましい。式(1a)で表される芳香族化合物自身による帯電の立ち上がり性に対する効果だけでなく、樹脂中において、式(1a)で表される芳香族化合物により、結晶性樹脂と非晶質樹脂との過剰な相溶が制御されて結晶性樹脂の結晶化が進み易く、保存性が向上するものと考えられる。

[0208] 式(1a)で表される芳香族化合物は、非晶質樹脂のカルボン酸成分及び／又はアルコール成分として用いられていてもよく、結晶性樹脂のカルボン酸成分及び／又はアルコール成分として用いられていてもよいが、保存性及び帯電立ち上がり性の観点から両者の樹脂に含まれていることが好ましい。なお、カルボン酸成分として用いられるのは、式(1a)で表される芳香族化合物がカルボキシル基を有する場合である。

[0209] 本発明では、非晶質樹脂と結晶性樹脂はいずれも、ポリエステル系樹脂であることが好ましいが、非晶質樹脂は、後述するように、縮重合系樹脂と付加重合系樹脂とを含む複合樹脂であってもよい。

[0210] 樹脂の結晶性は、軟化点と示差走査熱量計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表わされ、一般にこの値が1.4を超えると樹脂は非晶質であり、0.6未満の時は結晶性が低く非晶質部分が多い。樹脂の結晶性は、原料モノマーの種類とその比率、及び製造条件(例えば、反応温度、反応時間、冷却速度)等により調整することができる。本発明において、「結晶性樹脂」とは、軟化点／吸熱の最高ピーク温度の値が0.6～1.4、好ましくは0.8～1.2、より好ましくは0.9～1.1である樹脂をいい、「非晶質樹脂」とは、軟化点／吸熱の最高ピーク温度の値が1.4より大きい、0.6未満、好ましくは1.4より大きい樹脂をいう。なお、吸熱の最高ピーク温度とは、観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの温度を指す。最高ピーク温度が軟化点と20℃以内の差であれば融点とし、軟化点との差が2

0°Cを超えるピークはガラス転移に起因するピークとする。なお、本発明において、単に「樹脂」という場合は、結晶性樹脂及び非晶質樹脂の両方を意味する。

[0211] (結晶性樹脂)

結晶性樹脂の原料モノマーである、カルボン酸成分とアルコール成分のいずれか一方に、前記式(1a)で表される芳香族化合物が含有されていることが、トナーの保存性及び帯電立ち上がり性の観点から好ましい。

[0212] 式(1a)で表される芳香族化合物の含有量は、トナーの低温定着性、保存性及び帯電立ち上がり性の観点から、結晶性樹脂の製造に供されるカルボン酸成分とアルコール成分の総量中、好ましくは0.5~40モル%、より好ましくは2.5~40モル%、さらに好ましくは2.5~35モル%、よりさらに好ましくは5~30モル%であり、よりさらに好ましくは5~25モル%、よりさらに好ましくは5~15モル%である。

[0213] 式(1a)で表される芳香族化合物がヒドロキシカルボン酸である場合、該ヒドロキシカルボン酸の含有量は、トナーの低温定着性、保存性及び帯電立ち上がり性の観点から、結晶性樹脂の製造に供されるカルボン酸成分の総量中、好ましくは1~80モル%、より好ましくは5~80モル%、さらに好ましくは10~70モル%、よりさらに好ましくは10~50モル%、よりさらに好ましくは10~30モル%である。

[0214] 式(1a)で表される芳香族化合物がカルボキシル基を有していないアルコールである場合、該アルコールの含有量は、トナーの低温定着性、保存性及び帯電立ち上がり性の観点から、結晶性樹脂の製造に供されるアルコール成分の総量中、好ましくは1~80モル%、より好ましくは3~70モル%、よりさらに好ましくは5~50モル%、よりさらに好ましくは10~50モル%、よりさらに好ましくは10~30モル%である。

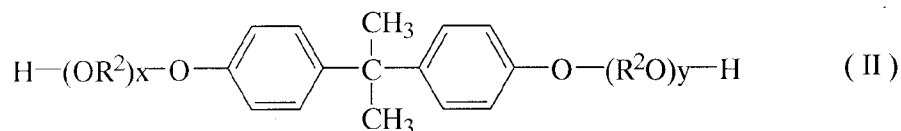
[0215] 結晶性樹脂に用いられるカルボン酸成分及びアルコール成分には、前記芳香族化合物以外のカルボン酸化合物及び／又はアルコールが含まれていてもよい。

- [0216] 結晶性樹脂に用いられるアルコール成分としては、好ましくは脂肪族ジオール、好ましくは α , ω -直鎖アルカンジオールであり、好ましくは炭素数2~8、より好ましくは炭素数2~6の脂肪族ジオールが、トナーの低温定着性及び結晶性の観点から好ましい。
- [0217] 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。
- [0218] これらの中では、トナーの低温定着性及び結晶性の観点から、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ブテンジオール等の炭素数2~8、より好ましくは炭素数2~6の α , ω -脂肪族ジオールが好ましく、トナーの保存性の観点から、一種類の脂肪族アルコール（同一炭素数かつ同一構造）の含有量が、アルコール成分中、80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。
- [0219] 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、結晶性樹脂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%である。
- [0220] 前記芳香族化合物がカルボン酸成分として用いられている場合（即ち、式(Ia)で表される芳香族化合物がヒドロキシカルボン酸である場合、以下同じ）、前記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、結晶性樹脂のアルコール成分中、好ましくは30~100モル%、より好ましくは50~100モル%、さらに好ましくは80~100モル%である。

[0221] 前記芳香族化合物がアルコール成分として用いられている場合(即ち、式(Ia)で表される芳香族化合物がカルボキシ基を有さないアルコールである場合、以下同じ)、又はアルコール成分とカルボン酸成分の両方に前記芳香族化合物を用いる場合(即ち、式(Ia)で表される芳香族化合物として、ヒドロキシカルボン酸とカルボキシ基を有さないアルコールとを併用する場合、以下同じ)、前記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、結晶性樹脂のアルコール成分中、好ましくは0~90モル%、より好ましくは20~90モル%である。

[0222] 前記脂肪族アルコール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、式(II)：

[0223] [化13]



[0224] (式中、 R^2O 及び OR^2 はオキシアルキレン基であり、 R^2 はエチレン及び／又はプロピレン基であり、 x 及び y はアルキレンオキシ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)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキシサイド付加物が好ましい。

[0225] 式(II)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキシ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のアルキレンオキシサイド付加物等が挙げられる。

[0226] その他のアルコールとして、グリセリン、ペンタエリスリトール、及びトリメチロールプロパン等の3価以上のアルコール等が挙げられる。

[0227] 結晶性樹脂に用いられる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1~3)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。

[0228] 芳香族ジカルボン酸化合物としては、トナーの低温定着性及び保存性の観点から、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が好ましい。

[0229] 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、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸等の脂肪族ジカルボン酸化合物が挙げられ、これらの中では、トナーの低温定着性及び結晶性の観点から、炭素数2~8の脂肪族ジカルボン酸化合物が好ましく、フマル酸がより好ましい。なお、脂肪族ジカルボン化合物とは、前記の如く、脂肪族ジカルボン酸、その無水物及びそのアルキル(炭素数1~3)エステルを指すが、これらの中では、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

[0230] カルボン酸成分中、芳香族ジカルボン酸化合物及び／又は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30~90モル%、さらに好ましくは40~80モル%である。

[0231] 式(1a)で表される芳香族化合物をカルボン酸成分として用いる場合、又はアルコール成分とカルボン酸成分の両方に式(1a)で表される芳香族化合物を用いる場合、芳香族ジカルボン酸化合物及び／又は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及び保存性の観点から、カルボン酸成分中、好ましくは20~90モル%、より好ましくは30~90モル%である。

[0232] 式(1a)で表される芳香族化合物をアルコール成分として用いる場合、芳香族ジカルボン酸化合物及び／又は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及び保存性の観点から、カルボン酸成分中、好ましくは20~100モル%、より好ましくは30~90モル%、さらに好ましくは40~90モル%である。

[0233] その他のカルボン酸化合物として、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボ

ン酸；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。

[0234] 3価以上の多価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、カルボン酸成分中、15モル%以下が好ましく、10モル%以下がより好ましく、3モル%以下がさらに好ましい。

[0235] (非晶質樹脂)

非晶質樹脂の原料モノマーである、カルボン酸成分とアルコール成分のいずれか一方に、前記式(1a)で表される芳香族化合物が含有されていることが、トナーの帯電立ち上がり性の観点から好ましい。

[0236] 式(1a)で表される芳香族化合物の含有量は、トナーの保存性及び帯電立ち上がり性の観点から、非晶質樹脂の製造に供されるカルボン酸成分とアルコール成分との総量中、好ましくは0.5～80モル%、より好ましくは2.5～80モル%、さらに好ましくは2.5～60モル%、よりさらに好ましくは5～50モル%であり、よりさらに好ましくは5～25モル%である。

[0237] 式(1a)で表される芳香族化合物がヒドロキシカルボン酸である場合、該ヒドロキシカルボン酸の含有量は、トナーの保存性及び帯電立ち上がり性の観点から、非晶質樹脂の製造に供されるカルボン酸成分の総量中、好ましくは10～100モル%、より好ましくは10～80モル%、さらに好ましくは10～50モル%である。

[0238] 式(1a)で表される芳香族化合物がカルボキシル基を有していないアルコールである場合、該アルコールの含有量は、トナーの保存性及び帯電立ち上がり性の観点から、非晶質樹脂の製造に供されるアルコール成分の総量中、好ましくは10～100モル%、より好ましくは10～70モル%、よりさらに好ましくは10～50モル%である。

[0239] 非晶質樹脂に用いられるカルボン酸成分及びアルコール成分には、前記芳香族化合物以外のカルボン酸化合物及び／又はアルコールが含まれていてもよい。

[0240] 非晶質樹脂に用いられるアルコール成分としては、脂肪族ジオールが好ま

しく、好ましくは炭素数2~8、より好ましくは炭素数2~6の脂肪族ジオールが、トナーの低温定着性の観点からより好ましい。

[0241] 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。

[0242] それらの中で、トナーの低温定着性と保存安定性とに優れる観点から、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る。

[0243] 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、非晶質樹脂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%である。

[0244] 式(Ia)で表される芳香族化合物をカルボン酸成分として用いる場合、前記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、非晶質樹脂のアルコール成分中、好ましくは30~100モル%、より好ましくは50~100モル%、さらに好ましくは80~100モル%である。

[0245] 前記芳香族化合物をアルコール成分として用いる場合、又はアルコール成分とカルボン酸成分の両方に前記芳香族化合物を用いる場合、前記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、非晶質樹脂のアルコー

ル成分中、好ましくは0～90モル%、より好ましくは20～90モル%、さらに好ましくは30～90モル%である。

[0246] 前記脂肪族アルコール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、前記式(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が好ましい。

[0247] 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。

[0248] 非晶質樹脂に用いられるカルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸化合物が好ましい。

[0249] フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸化合物は、トナーの低温定着性及び保存性の観点から好ましい。

[0250] 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30～90モル%、さらに好ましくは40～80モル%である。

[0251] 式(Ia)で表される芳香族化合物をカルボン酸成分として用いる場合、又はアルコール成分とカルボン酸成分の両方に式(Ia)で表される芳香族化合物を用いる場合、芳香族ジカルボン酸化合物の含有量は、トナーの低温定着性及び保存性の観点から、カルボン酸成分中、好ましくは20～90モル%、より好ましくは30～90モル%、さらに好ましくは30～80モル%である。

[0252] 式(Ia)で表される芳香族化合物をアルコール成分として用いる場合、芳香族ジカルボン酸化合物の含有量は、トナーの低温定着性及び保存性の観点から、カルボン酸成分中、好ましくは20～100モル%、より好ましくは30～90モル%、さらに好ましくは40～80モル%である。

[0253] 他のカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシ

ン酸、アゼライン酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸等の脂肪族ジカルボン酸及びこれらの酸の無水物、アルキル(炭素数1~3)エステル等が挙げられ、これらの中では、炭素数2~8のジカルボン酸化合物が好ましく、フマル酸化合物がより好ましい。なお、脂肪族ジカルボン化合物とは、前記の如く、脂肪族ジカルボン酸、その無水物及びそのアルキル(炭素数1~3)エステルを指すが、これらの中では、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

[0254] その他のカルボン酸化合物として、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸；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。

[0255] 3価以上の多価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、カルボン酸成分中、0~30モル%が好ましく、3~20モル%がより好ましい。

[0256] なお、結晶性樹脂と非晶質樹脂のいずれにおいても、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、樹脂の分子量調整やトナーの耐オフセット性向上の観点から、適宜含有されていてもよい。

[0257] 非晶質樹脂及び結晶性樹脂のいずれにおいても、前記芳香族化合物を含む、アルコール成分とカルボン酸成分とに含まれる、ヒドロキシ基の総モル数とカルボキシ基の総モル数とのモル比（ヒドロキシ基の総モル数／カルボキシ基の総モル数）は、前記芳香族化合物の反応性を高めて、トナーの帯電立ち上がり性を向上させる観点から、好ましくは0.9~1.5であり、より好ましくは1.0~1.4であり、さらに好ましくは1.0~1.3である。

[0258] 非晶質樹脂及び結晶性樹脂のいずれにおいても、アルコール成分とカルボン酸成分との縮重合反応は、例えば、錫化合物、チタン化合物等のエステル化触媒、重合禁止剤等の存在下、不活性ガス雰囲気中で行うことができ、温度条件は、通常、150~250℃程度が好ましいが、前記芳香族化合物の反応性を向上させ、帯電立ち上がり性を向上させるとともに分解安定性を向上させ

る観点から、前記芳香族化合物を添加した後は好ましくは150～200℃、より好ましくは160～200℃で反応させることが望ましい。さらに好ましい態様は、前記芳香族化合物の反応性を向上させ、帯電立ち上がり性を向上させるとともに分解安定性を向上させる観点から、前記芳香族化合物以外の、芳香族ジカルボン酸化合物、脂肪族ジカルボン酸化合物等のカルボン酸成分と脂肪族ジオール、芳香族ジオール等のアルコール成分とを、好ましくは200～250℃、より好ましくは210～240℃で、縮重合反応させた後、前記芳香族化合物を添加し、好ましくは150～200℃、より好ましくは160～200℃で、縮重合反応させる工程を含む製造方法である。前記芳香族化合物を添加する際、上記のカルボン酸成分とアルコール成分との反応率は、理論反応水量からの計算値換算で、好ましくは50～100%、より好ましくは60～90%である。

[0259] エステル化触媒については、態様Aと同様である。

[0260] 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助触媒として用いることが、本発明に用いられる芳香族化合物の反応性を高め、トナーの保存性を向上させる観点から好ましい。

[0261] ピロガロール化合物については、態様Aと同様である。

[0262] 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。

[0263] 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。

[0264] 縮重合系樹脂としては、トナーの低温定着性の観点から、ポリエステル、ポリエステル・ポリアミド等が挙げられるが、トナーの耐久性及び帯電安定性の観点からは、ポリエステルが好ましい。

[0265] 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。変性されたポリエステルとしては、例えば、特開平 11-133668 号公報、特開平 10-239903 号公報、特開平 8-20636 号公報等に記載の方法によりフェノール、ウレタン、エポキシ等によりグラフト化やブロック化したポリエステルをいう。

[0266] また、非晶質樹脂は、縮重合系樹脂とビニル系樹脂等の付加重合系樹脂とを含有した複合樹脂であってもよい。複合樹脂としては、縮重合系樹脂と付加重合系樹脂との混合物であってもよいが、例えば、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を同一反応容器中で重合させることにより得ることもできる。

[0267] 複合樹脂としては、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両反応性モノマーを用いることにより、縮重合系樹脂成分中に付加重合系樹脂成分がより微細に、かつ均一に分散したハイブリッド樹脂が好ましい。両反応性モノマーは、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であり、アクリル酸、メタクリル酸及びフマル酸等が好ましい。

[0268] なお、本発明において、両反応性モノマーの量は、縮重合系樹脂の原料モノマーとしてアルコール成分及びカルボン酸成分の総量に含める。

[0269] 非晶質樹脂の軟化点は、トナーの低温定着性及び保存性の観点から、90～160℃が好ましく、95～155℃がより好ましく、115～150℃がさらに好ましい。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、45～85℃が好ましく、50～80℃がより好ましく、58～75℃がさらに好ましい。なお、ガラス転移点は非晶質樹脂に特有の物性であり、吸熱の最高ピーク温度とは区別される。

[0270] 非晶質樹脂の酸価は、トナーの帯電性と環境安定性の観点から、1～90mgKOH/gが好ましく、5～90mgKOH/gがより好ましく、5～88mgKOH/gがさらに好ましい。水酸基価は、帯電性と環境安定性の観点から、5～90mgKOH/gが好ましく

、5～70mgKOH/gがより好ましい。

[0271] 一方、結晶性樹脂の融点は、トナーの低温定着性の観点から、70～140℃が好ましく、より好ましくは80～120℃、さらに好ましくは90～115℃である。結晶性樹脂の融点は、後述する樹脂の吸熱の最高ピーク温度として求めることができる。

[0272] 結晶性樹脂の軟化点は、トナーの低温定着性の観点から、60～130℃が好ましく、より好ましくは70～125℃、さらに好ましくは85～120℃である。結晶性樹脂の融点及び軟化点は、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。

[0273] 本発明の結着樹脂において、結晶性樹脂と非晶質樹脂との重量比(結晶性樹脂／非晶質樹脂)は、10/90～50/50が好ましく、10/90～40/60がより好ましく、10/90～30/70がさらに好ましく、20/80～30/70がよりさらに好ましい。

[0274] 本発明のトナーには、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明の結着樹脂以外の公知の結着樹脂、例えば、ポリエステル、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、ポリウレタン等の樹脂が併用されていてもよいが、本発明の結着樹脂の含有量は、全結着樹脂中、30重量%以上が好ましく、50重量%以上がより好ましく、70重量%以上がさらに好ましく、80重量%以上がさらに好ましく、90重量%以上がさらに好ましく、実質的に100重量%であることがさらに好ましい。

[0275] 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。

[0276] 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、黒色顔料、フタロシアニブルー、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、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。

[0277] 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。

[0278] 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、フィッシュートロプ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。

[0279] 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。

[0280] 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。

[0281] 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。

[0282] 正帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、例えば「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックBS」、「オイルブラックS0」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-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級アンモニウム塩化合物、例えば「ボントロンP-51」（オリエント化学工業社製）、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、「COPY CHARGE PX VP435」（ヘキスト社製）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。

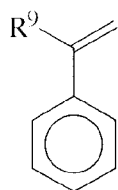
[0283] また、負帯電性の荷電制御剤としては、含金属アゾ染料、例えば「バリファーストブラック3804」、「ボントロンS-31」(以上、オリエント化学工業社製)、「T-77」(保土谷化学工業社製)、「ボントロンS-32」、「ボントロンS-34」、「ボントロンS-36」(以上、オリエント化学工業社製)、「アイゼンスピロンブラックTRH」(保土谷化学工業社製)等；ベンジル酸化合物の金属化合物、例えば、「LR-147」、「LR-297」(以上、日本カーリット社製)；サリチル酸化合物の金属化合物、例えば、「ボントロンE-81」、「ボントロンE-84」、「ボントロンE-88」、「E-304」(以上、オ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」(ヘキスト社製)、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。

[0284] 荷電制御剤の含有量は、トナーの帯電立ち上がり性の観点から、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。

[0285] 本発明のトナーは、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。

[0286] 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)：

[0287] [化14]



(IVa)

[0288] (式中、 R^9 は水素原子又はメチル基を示す)

で表される単量体、式(IVb)：

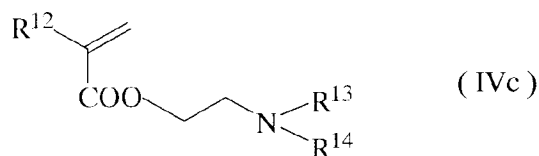
[0289] [化15]



[0290] (式中、 R^{10} は水素原子又はメチル基、 R^{11} 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)：

[0291] [化16]



[0292] (式中、 R^{12} は水素原子又はメチル基、 R^{13} 及び R^{14} 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。

[0293] 式(IVa)で表される単量体としては、好ましくは R^9 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^{10} が好ましくは水素原子であり、 R^{11} 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^{12} がメチル基、 R^{13} 及び R^{14} 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^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} 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。

- [0294] 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。
- [0295] 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。
- [0296] 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。
- [0297] 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。
- [0298] 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。
- [0299] 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ニトリル等の重合開始剤の存在下で不活性ガス雰囲気

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。

[0300] 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。

[0301] 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、トナーの帯電性発現の観点から、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。

[0302] 本発明のトナーは、溶融混練法、乳化転相法、重合法等の従来より公知のいずれの方法により得られたトナーであってもよいが、生産性や着色剤の分散性の観点から、溶融混練法による粉碎トナーが好ましい。溶融混練法による粉碎トナーの場合、例えば、結着樹脂、着色剤、荷電制御剤等の原料をヘンシェルミキサー等の混合機で均一に混合した後、密閉式ニーダー、1軸もしくは2軸の押出機、オープンロール型混練機等で溶融混練し、冷却、粉碎、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。

[0303] また、本発明のポリエステル系樹脂を結着樹脂を含む原料を水系媒体中で粒子化する工程を含む方法に用いることにより、高温高湿下での帯電安定性と耐カブリ性も向上する。従って、本発明の電子写真用トナーのもう一つの態様は、結着樹脂を含む原料を水系媒体中で粒子化する工程を含む方法により得られる電子写真用トナーにおいて、結着樹脂が、式(1a)で表される芳香族化合物を、カルボン酸成分及び／又はアルコール成分として用いて得られる樹脂である、電子写真用トナーである。式(1a)で表される芳香族化合物は、従来のテレフタル酸やイソフタル酸等の芳香族カルボン酸化合物を用いた場合と比べ、高温高湿下での帯電安定性（以下、単に帯電安定性ともいう）の向上にも効果的である。これは、芳香環が共鳴安定化する結果、芳香環中に電子が貯蔵されるためと考えられる。さらに、結着樹脂を含む原料を水系媒体中で粒子化する工程の際に、式(1a)で表される芳香族化合物を用いるこ

とで、印刷時に発生する耐カブリ性も改善される。これは、メトキシ基により親水性が高まることにより、結着樹脂の乳化性が向上し、トナー粒子径がより均一になっているものと推定される。

[0304] 式(1a)で表される芳香族化合物については、態様Aと同様である。

[0305] 式(1a)で表される芳香族化合物以外のカルボン酸成分としては、ジカルボン酸化合物又は3価以上の多価カルボン酸化合物を使用することができる。

[0306] 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、アルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸等の脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸が挙げられる。本発明において、上記のような酸、これらの酸の無水物、及び酸のアルキル(炭素数1~3)エステルを、本明細書では総称してカルボン酸化合物と呼ぶ。

[0307] カルボン酸成分は、保存性の観点から、芳香族ジカルボン酸化合物を含有することが好ましい。カルボン酸成分中、芳香族ジカルボン酸化合物の含有量は、トナーの低温定着性及び保存性の観点から、好ましくは10~80モル%、より好ましくは20~80モル%、さらに好ましくは20~70モル%である。

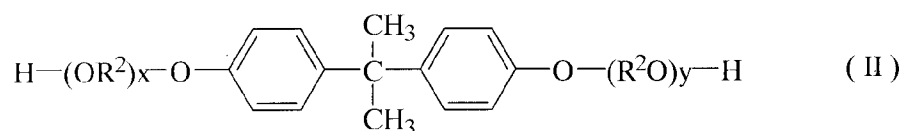
[0308] 3価以上の多価カルボン酸化合物としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸、及びこれらの酸無水物、アルキル(炭素数1~3)エステル等の誘導体が挙げられる。

[0309] 本発明において、カルボン酸成分は、樹脂の分子量を上げ、トナーの低温定着性及び保存性を高める観点から、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、カルボン酸成分中、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。

[0310] その他のカルボン酸化合物として、ロジン；フマル酸、マレイン酸、アクリル酸等で変性されたロジン等も挙げられる。

[0311] 式(Ia)で表される芳香族化合物以外のアルコール成分としては、式(II)：

[0312] [化17]



[0313] (式中、 R^2O 及び OR^2 はオキシアルキレン基であり、 R^2 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)

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又は脂肪族ジオールが好ましい。

[0314] ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物は、トナーの保存性の観点から好ましい。

[0315] 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。

[0316] 前記ビスフェノール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、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%である。

[0317] 前記芳香族化合物をカルボン酸成分として用いる場合(即ち、式(Ia)で表される芳香族化合物がカルボキシル基を有しているヒドロキシカルボン酸である場合、以下同じ)、前記ビスフェノール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、アルコール成分中、好ましくは30～100モル%、より好ましくは50～100モル%、さらに好ましくは80～100モル%

である。

[0318] 前記芳香族化合物をアルコール成分として用いる場合(即ち、式(Ia)で表される芳香族化合物がカルボキシキル基を有さないアルコールである場合、以下同じ)、又はアルコール成分とカルボン酸成分の両方に前記芳香族化合物を用いる場合、前記ビスフェノール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、アルコール成分中、好ましくは0~90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。

[0319] 脂肪族ジオール、好ましくは炭素数2~8、より好ましくは炭素数2~6の脂肪族ジオールは、トナーの低温定着性の観点から好ましい。

[0320] 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。

[0321] それらの中で、トナーの低温定着性と保存安定性とに優れる観点から、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る。

[0322] 従って、前記芳香族化合物のカルボン酸成分として、フェルラ酸(X^a : $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 、 R^{1a} : 水素原子)、5-ヒドロキシフェルラ酸(X^a : $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 、 R^{1a} : 水酸基)、バニリン酸(X^a : $-\text{COOH}$ 、 R^{1a} : 水素

原子)、シナピン酸(X^a : $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 、 R^{1a} : メトキシ基)、及びシリング酸(X^a : $-\text{COOH}$ 、 R^{1a} : メトキシ基)からなる群より選ばれた少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸を含むカルボン酸成分を用いた場合、前記脂肪族ジオールを用いて得られるポリエステル系樹脂が、反応性を高め、低温定着性、保存性、帯電立ち上がり性、帯電安定性、耐カブリ性のバランスの観点から好ましい。

[0323] 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、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%である。

[0324] 前記芳香族化合物をカルボン酸成分として用いる場合、前記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、アルコール成分中、好ましくは30～100モル%、より好ましくは50～90モル%、さらに好ましくは80～100モル%である。

[0325] 前記芳香族化合物をアルコール成分として用いる場合、又はアルコール成分とカルボン酸成分の両方に前記芳香族化合物を用いる場合、前記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、アルコール成分中、好ましくは0～90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。

[0326] その他のアルコールとして、グリセリン、ペンタエリスリトール、及びトリメチロールプロパン等の3価以上のアルコールを用いてもよい。

[0327] 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、樹脂の分子量調整やトナーの耐オフセット性向上の観点から、適宜含有されていてもよい。

[0328] 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、0.75～1.3が好ましく、0.8～1.3がより好ましい。

[0329] アルコール成分とカルボン酸成分との縮重合は、錫化合物、チタン化合物等のエステル化触媒の存在下、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、前記芳香族化合物を添加した後の縮重合反応は、反

応性や熱分解性の観点から、160～210℃が好ましく、170～200℃がより好ましい。より好ましくは、前記芳香族化合物以外の2価のアルコール成分及びカルボン酸成分を縮重合反応させた後、前記芳香族化合物を添加し、上記の温度で縮重合反応を行うことが、反応性や熱分解性の抑制の観点から、好ましい。

[0330] エステル化触媒については、態様Aと同様である。

[0331] 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、本発明に用いられる芳香族化合物の反応性を高め、トナーの保存性を向上させる観点から好ましい。

[0332] ピロガロール化合物については、態様Aと同様である。

[0333] 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。

[0334] 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。

[0335] 本発明のポリエステル系樹脂は、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、耐久性及び帯電立ち上がり性の観点から、ポリエステルが好ましい。

[0336] 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

[0337] ポリエステル変性樹脂については、態様Aと同様である。

[0338] ポリエステル系樹脂の軟化点、ガラス転移点、酸価及び水酸基価については、態様Aと同様である。

[0339] 結着樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で、公知の結着樹脂、例え

ば、スチレン-アクリル樹脂等のビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン等の他の樹脂が併用されていてもよいが、本発明のポリエステル系樹脂の含有量は、結着樹脂中、70重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましく、90重量%以上がさらに好ましく、実質的に100重量%であることがさらに好ましい。

[0340] 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。

[0341] 離型剤、荷電制御剤、荷電制御樹脂及び着色剤については、前記と同様である。

[0342] 本発明の電子写真用トナーは、本発明に係る結着樹脂を含む原料を水系媒体中で粒子化する工程を含む方法により得られるものであれば、その製造方法は特に限定されず、例えば、（A）水系媒体中で予め結着樹脂を含有する一次粒子を形成させた後、一次粒子を凝集・合一させる方法、（B）水系媒体中で予め結着樹脂を含有する一次粒子を形成させた後、一次粒子を融着させる方法、（C）結着樹脂を含む原料を水系媒体中で分散させて、粒子化する方法等が挙げられる。

[0343] 本発明においては、方法（A）が好ましく、結着樹脂を含有した原料を有機溶剤中に溶解又は分散させて調製された混合溶液に、水性媒体を導入した後、有機溶剤を除去し、結着樹脂を含有した一次粒子の水分散液を得る工程（1）、及び該一次粒子を凝集、合一させる工程（2）を含む方法が好ましい。なお、方法（A）の他の具体例としては、結着樹脂を含有した一次粒子を、非イオン性界面活性剤の存在下、水系媒体中で生成させる工程（1'）、及び該一次粒子を凝集、合一させる工程（2）を含む方法がある。方法（B）の具体例としては、結着樹脂を溶解したラジカル重合性単量体溶液を乳化重合して樹脂微粒子を得、この樹脂微粒子を水系媒体中で融着させる方法（特開2001-42568号公報参照）、方法（C）の具体例としては、結着樹

脂を含有した原料を加熱溶融し、結着樹脂の溶融状態を維持しながら、有機溶剤を含まない水性媒体中に分散し、次いで乾燥する方法（特開2001-235904号公報参照）等がそれぞれ挙げられる。

[0344] 工程（1）は、結着樹脂を含有した原料を有機溶剤中に溶解又は分散させて調製された混合溶液に、水性媒体を導入した後、有機溶剤を除去し、結着樹脂を含有した一次粒子の水分散液を得る工程である。

[0345] 有機溶剤としては、エタノール、イソプロパノール、及びイソブタノール等のアルコール系溶媒；アセトン、2-ブタノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、及びジエチルケトン等のケトン系溶媒；ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、及びジオキサン等のエーテル系溶媒；酢酸エチルが挙げられる。

[0346] 有機溶剤の使用量は、結着樹脂100重量部に対して、100～1000重量部が好ましい。混合溶液に、水、さらに必要に応じ中和剤を混合し、攪拌した後、得られた分散体から有機溶剤を除去し、自己分散型樹脂の一次粒子水分散液を得ることができる。

[0347] 水系媒体の使用量は、有機溶剤100重量部に対して、100～1000重量部が好ましい。なお、方法（1）及び後述の工程（1'）に用いられる水系媒体は、有機溶剤等の溶剤を含有していてもよいが、水を好ましくは50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは99重量%以上含有するものである。

[0348] 混合物を攪拌させる際には、アンカー翼等の一般に用いられている混合攪拌装置を用いることができる。

[0349] 中和剤としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウム等のアルカリ金属；アンモニア、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、及びトリブチルアミン等の有機塩基が挙げられる。

[0350] また、結着樹脂を含有した一次粒子の分散液は、工程（1'）のように有機溶剤を使用せずに、分散液とすることもできる。

- [0351] 工程(1')は、結着樹脂を含有した一次粒子を、非イオン性界面活性剤の存在下、水系媒体中で生成させる工程である。
- [0352] 工程(1')の方法によれば、実質的に有機溶剤を用いることなく水のみを用いても結着樹脂を微粒化させることができる。
- [0353] 工程(1')において、縮重合系樹脂を含む結着樹脂と非イオン性界面活性剤とを混合することにより、有機溶剤を使用せずに、分散液とすることもできる。これは、混合物の粘度が低下し、結着樹脂を微粒化させることができるが、これは、非イオン性界面活性剤が結着樹脂に相溶し、混合物の粘度の低下が、樹脂の軟化点が見掛け上、低下することによるものである。この現象を利用して、非イオン性界面活性剤が相溶した結着樹脂の見かけ上の軟化点を水の沸点以下に下げることができ、樹脂単独では100℃以上の融点又は軟化点を有する結着樹脂でも、常圧で水を滴下することにより、結着樹脂が水中に分散した分散液を得ることができる。この方法は、少なくとも水と非イオン性界面活性剤があればよいため、有機溶剤に不溶な樹脂にも適用できる他、有機溶剤の回収や作業環境維持のための設備負担が不要であり、また機械的手段を利用する場合に必要とされる特別な装置も不要であるため、経済的に樹脂分散液を製造できるという利点も有する。
- [0354] 工程(1')で用いられる非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルあるいはポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル類、ポリエチレングルコールモノラウレート、ポリエチレングルコールモノステアレート、ポリエチレングルコールモノオレエート等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、オキシエチレン／オキシプロピレンブロックコポリマー等が挙げられる。また、非イオン性界面活性剤にアニオン性界面活性剤やカチオン性界面活性剤を併用してもよい。

- [0355] 非イオン性界面活性剤としては、結着樹脂との相溶性のよいものを選択することが好ましい。安定な結着樹脂の分散液を得るためには、非イオン性界面活性剤のHLBは12～20であることが好ましく、結着樹脂の種類によっては2種以上の異なるHLBの非イオン性界面活性剤を用いることがより好ましい。例えば、親水性が高い樹脂の場合は、HLBが12～18の非イオン性界面活性剤を少なくとも1種用いればよいが、疎水性の高い樹脂の場合は、HLBの低いもの、例えばHLBが7～10程度のものと、HLBの高いもの、例えばHLBが14～20ものを併用して、両者のHLBの加重平均を12～20に調整することが好ましい。この場合、主としてHLBが7～10程度のものは樹脂を相溶化させることができ、HLBの高いものは水中での樹脂の分散を安定化させることができると推定される。
- [0356] また、着色剤を使用する場合、非イオン性界面活性剤は、着色剤に吸着させることが好ましい。非イオン性界面活性剤のHLBを前記範囲に調整することにより、非イオン性界面活性剤が着色剤表面に吸着し易くなり、結着樹脂中で安定に存在させることができる。
- [0357] 非イオン性界面活性剤の曇点は、常圧、水中で結着樹脂を微粒化させる場合には、70～105℃が好ましく、80～105℃がより好ましい。
- [0358] 非イオン性界面活性剤の使用量は、結着樹脂の融点を下げる観点から、結着樹脂100重量部に対して、5重量部以上が好ましく、トナーに残存する非イオン性界面活性剤を制御する観点からは、80重量部以下が好ましい。従って、これらを両立させる観点から、非イオン性界面活性剤の使用量は、結着樹脂100重量部に対して、5～80重量部が好ましく、10～70重量部がより好ましく、20～60重量部がさらに好ましい。
- [0359] 工程（1'）において、結着樹脂を含有した一次粒子を、非イオン性界面活性剤の存在下、水系媒体中で生成させる際、系内の温度は、非イオン性界面活性剤の分散能及び分散効率の低下を防止する観点から、非イオン性界面活性剤の曇点から上下にそれぞれ10℃、好ましくは8℃、より好ましくは5℃の温度範囲内に保つことが望ましい。

- [0360] 工程（1'）では、例えば、結着樹脂及び非イオン性界面活性剤の混合物を攪拌し、系内に均一に混合した状態で、水系媒体（好ましくは、脱イオン水または、蒸留水）を滴下することが好ましい。なお、着色剤を使用する場合には、非イオン性界面活性剤と相溶した着色剤を含む結着樹脂が水と分離しないようにすることが好ましい。
- [0361] 工程（1'）における水系媒体の使用量は、続く工程で均一な凝集粒子を得る観点から、結着樹脂100重量部に対して100～3000重量部が好ましく、400～3000重量部がより好ましく、800～3000重量部がさらに好ましい。
- [0362] 縮重合系樹脂を含む結着樹脂を含有する一次粒子の粒径は、非イオン性界面活性剤の量、攪拌の程度、水の添加速度等により制御することができる。工程（1'）において、少なくとも結着樹脂及び非イオン性界面活性剤を含有した混合物に、水系媒体を添加する速度は、均一な一次粒子を得る観点から、混合物100gあたり0.1～50g/minが好ましく、0.5～40g/minがより好ましく、1～30g/minがさらに好ましい。
- [0363] なお、結着樹脂がカルボキシル基、スルホン基等の酸性基を有する場合は、結着樹脂の全部もしくは一部を中和した後、又は中和しながら水を添加してもよい。結着樹脂に酸性基を有するものを用いる場合は、非イオン性界面活性剤の因子に加え、樹脂の自己乳化性が一次粒子の粒径の制御因子となる。
- [0364] 結着樹脂の溶融粘度及び融点の低下、並びに生成する一次粒子の分散性の向上を目的として、分散剤を用いることができる。分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等のアニオン界面活性剤；ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン界面活性剤；ラウリルジメチルア

ミノキサイド等の両性界面活性剤；リン酸三カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等の無機塩が挙げられる。分散剤の使用量は、乳化安定性及び洗浄性の観点から、結着樹脂100重量部に対して、20重量部以下が好ましく、15重量部以下がより好ましく、10重量部以下がさらに好ましい。

[0365] 工程(1)又は工程(1')により、得られた結着樹脂を含有した一次粒子（以下、単に一次粒子ともいう）の分散液の固形分濃度は、分散液の安定性と凝集工程での分散液の取扱い性の観点から、7～50重量%が好ましく、より好ましくは7～40重量%である。なお、固形分には、樹脂、非イオン性界面活性剤等の不揮発性成分が含まれる。

[0366] 一次粒子の平均粒径は、続く工程で均一に凝集させる観点から、0.05～3 μm が好ましく、0.05～1 μm がより好ましく、0.05～0.8 μm がさらに好ましい。本発明において一次粒子の平均粒径とは、体積中位粒径（ D_{50} ）を指し、レーザー回折型粒径測定機等により測定できる。

[0367] 続いて、工程(1)又は工程(1')で得られた一次粒子を、凝集、合一させる工程（工程(2)）について説明する。

[0368] 工程(2)において、工程(1)又は工程(1')で得られた一次粒子を凝集させる凝集工程における系内の固形分濃度は、結着樹脂の分散液に水を添加して調整することができ、均一な凝集を起こさせるために、5～50重量%が好ましく、5～30重量%がより好ましく、5～20重量%がさらに好ましい。

[0369] 凝集工程における系内のpHは、混合液の分散安定性と、結着樹脂等の微粒子の凝集性とを両立させる観点から、2～10が好ましく、2～9がより好ましく、3～8がさらに好ましい。

[0370] 同様の観点から、凝集工程における系内の温度は、結着樹脂の軟化点－70℃以上、軟化点以下が好ましい。

[0371] また、着色剤、荷電制御剤等の添加剤は、一次粒子を調製する際に結着樹脂に予め混合してもよく、別途各添加剤を水等の分散媒中に分散させた分散液を調製して、一次粒子と混合し、凝集工程に供してもよい。一次粒子を調

製する際に結着樹脂に添加剤を予め混合する場合には、予め結着樹脂と添加剤とを熔融混練することが好ましい。熔融混練には、オープンロール型二軸混練機を使用することが好ましい。オープンロール型二軸混練機は、2本のロールが並行に近接して配設された混練機であり、各ロールに熱媒体を通すことにより、加熱機能又は冷却機能を付与することができる。従って、オープンロール型二軸混練機は、熔融混練する部分がオープン型であり、また加熱ロールと冷却ロールを備えていることから、従来用いられている二軸押出機と異なり、熔融混練の際に発生する混練熱を容易に放熱することができる。

[0372] 凝集工程においては、凝集を効果的に行うために凝集剤を添加することができる。凝集剤としては、有機系では、4級塩のカチオン性界面活性剤、ポリエチレンイミン等、無機系では、無機金属塩、2価以上の金属錯体等が用いられる。無機金属塩としては、例えば、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム等の金属塩、及びポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、多硫化カルシウム等の無機金属塩重合体が挙げられる。

[0373] 凝集剤の使用量は、トナーの耐環境特性の観点から、結着樹脂100重量部に対して、30重量部以下が好ましく、20重量部以下がより好ましく、10重量部以下がさらに好ましい。

[0374] 続いて、前記凝集工程で得られた少なくとも結着樹脂を含有した凝集粒子を加熱して、合一させる（合一工程）。

[0375] 合一工程における系内の温度は、目的とするトナーの粒径、粒度分布、形状制御、及び粒子の融着性の観点から、結着樹脂の軟化点 -50°C 以上、軟化点 $+10^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、軟化点 -45°C 以上、軟化点 $+10^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく、軟化点 -40°C 以上、軟化点 $+10^{\circ}\text{C}$ 以下がさらに好ましい。また、攪拌速度は凝集粒子が沈降しない速度が好ましい。なお、本発明において、結着樹脂として、2種類以上の樹脂を混合して用いた場合は、加重平均した樹脂

の軟化点を、混合樹脂の軟化点とする。

[0376] 工程(2)により得られた合一粒子を、適宜、ろ過などの固液分離工程、洗浄工程、乾燥工程に供することにより、トナーを得ることができる。

[0377] 洗浄工程では、トナーとして十分な帯電特性及び信頼性を確保する目的から、トナー表面の金属イオンを除去するため酸を用いることが好ましい。また、添加した非イオン性界面活性剤も洗浄により完全に除去することが好ましく、非イオン性界面活性剤の曇点以下での水系溶液での洗浄が好ましい。洗浄は複数回行うことが好ましい。

[0378] また、乾燥工程では、振動型流動乾燥法、スプレードライ法、冷凍乾燥法、フラッシュジェット法等、任意の方法を採用することができる。

[0379] 製造方法に限らず、本発明のトナーの体積中位粒径(D_{50})は、 $3\sim 15\mu\text{m}$ が好ましく、 $3\sim 10\mu\text{m}$ 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。

[0380] 本発明のトナーには、転写性を向上させるために、無機微粒子が外添剤として用いられていることが好ましい。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。

[0381] 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。

[0382] シリカを疎水化する方法としては、シリカ粒子の表面のシラノール基を好ましくは炭素数1~12のアルキルシリル基(例えば、メチルシリル基、ヘキシルシリル基等)等の疎水基により修飾するか、または、疎水性樹脂により表面を被覆することが好ましい。

[0383] 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。

[0384] シリカ粒子表面のシラノール基をアルキルシリル基等の疎水基で置換する方法としては、例えば、水分散シリカコロイドにアルキルシラノールアルカリ金属塩を反応させる方法(特公平7-33250号公報等参照)；水分散シリカコロイドに有機溶剤、カチオン性界面活性剤、アルキルトリアルコキシシランを添加した後、共沸脱水し、さらに加熱還流する方法(特開平6-73389号公報参照)；湿式シリカ又は乾式シリカにアルキルトリアルコキシシラン、有機ハロゲン化ケイ素化合物等の反応させる方法(特開平6-206720号公報、特開平7-187647号公報等参照)等が挙げられる。

[0385] シリカ粒子表面のシラノール基の少なくとも一部が疎水基により置換され疎水化されたシリカにおいて、シリカ粒子表面のシラノール基は、好ましくはその5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上が疎水基により置換されていることが望ましい。

[0386] なお、シリカ粒子表面のシラノール基は、アミノ基やイミノ基をイオンのに吸着することができることから、シラノール基が前記疎水基により修飾された割合は、例えば、修飾反応前及び修飾後の各々のシリカに対するジ-n-ブチルアミンの吸着量を測定することにより知ることができる。疎水化処理剤の処理量は、シリカの表面積当たり1~7mg/m²が好ましい。

[0387] 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がより好ましく、15~90nmがさらに好ましい。

[0388] 外添剤の含有量は、外添剤で処理する前のトナー粒子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。

[0389] 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

[0390] 以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

[0391] 〔樹脂の軟化点〕

フローテスター（島津製作所、GFT-500D）を用い、1gの試料を昇温速度6°C/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。

[0392] 〔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°Cまで昇温し、その温度から降温速度10°C/分で0°Cまで冷却したサンプルを昇温速度10°C/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。

[0393] 〔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・インスツルメント・ジャパン社製、DSC Q20）を用いて200°Cまで昇温し、その温度から降温速度10°C/分で0°Cまで冷却したサンプルを昇温速度10°C/分で昇温し、吸熱の最高ピーク温度を求める。

[0394] 〔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。

[0395] 〔樹脂の水酸基価〕

JIS K0070の方法に基づき測定する。

[0396] 〔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°Cまで昇温し、その温度から降温速度10°C/分で0°Cまで冷却したサンプルを昇温速度10°C/分で昇温し、融解熱の最大ピーク温度を融点とする。

[0397] 〔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。

[0398] 〔トナーの体積中位粒径 (D_{50}) 〕

測定機：コールターマルチサイザーII (ベックマンコールター社製)

アパチャー径：50 μm

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

[0399] <実施例 1>

1.1 樹脂製造例 1 [樹脂 A 1、A 3～A 9]

表 1-1、1-2 に示す無水トリメリット酸と式 (Ia) で表される芳香族化合物以外の原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、230℃で10時間縮重合反応させ、さらに230℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。さらに、表 1-1、1-2 に示す前記芳香族化合物を添加し、180℃で5時間反応させた後、表 1-1、1-2 に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0400] 1.2 樹脂製造例2〔樹脂A2〕

表1-1に示す式(Ia)で表される芳香族化合物以外の原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、230℃で10時間縮重合反応させ、さらに230℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。さらに、表1-1に示す前記芳香族化合物を添加し、180℃で5時間反応させて、ポリエステルを得た。

[0401] 1.3 樹脂製造例3〔樹脂A10〕

表1-2に示す無水トリメリット酸と式(Ia)で表される芳香族化合物以外の原料モノマー、エステル化触媒、及び重合禁止剤を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、200℃で8時間縮重合反応させ、さらに200℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。さらに、表1-2に示す前記芳香族化合物を添加し、180℃で5時間反応させた後、表1-2に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0402] 1.4 樹脂製造例4〔樹脂A11、A13、A14、A16～A22〕

表1-2、1-3に示す無水トリメリット酸と式(Ia)で表される芳香族化合物以外の原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管、100℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃で1時間保温した後に180℃から230℃まで10℃/hrで昇温し、その後230℃で10時間縮重合反応させた。さらに、表1-2、1-3に示す前記芳香族化合物を添加し、180℃で5時間反応させた後、表1-2、1-3に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0403] 1.5 樹脂製造例5〔樹脂A12、A15〕

表1-2に示す式(Ia)で表される芳香族化合物以外の原料モノマー及びエ

ステル化触媒を、窒素導入管、100℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃で1時間保温した後に180℃から230℃まで10℃/hrで昇温し、その後230℃で10時間縮重合反応させた。さらに、表1-2に示す前記芳香族化合物を添加し、180℃で5時間反応させて、ポリエステルを得た。

[0404] 1.6 樹脂製造例6〔樹脂B1〕

表1-4に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、230℃で10時間縮重合反応させ、さらに230℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。さらに、表1-4に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0405] 1.7 樹脂製造例7〔樹脂B2〕

表1-4に示す原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、230℃で10時間縮重合反応させ、さらに230℃、8.0kPaにて1時間反応を行って、ポリエステルを得た。

[0406] 1.8 樹脂製造例8〔樹脂B3〕

表1-4に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管、100℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃で1時間保温した後に180℃から230℃まで10℃/hrで昇温し、その後230℃で10時間縮重合反応させた。さらに、表1-4に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0407] 1.9 樹脂製造例9〔樹脂H1〕

表1-5に示す無水トリメリット酸と式(Ia)で表される芳香族化合物以外のポリエステルの原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備し

た脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、160℃まで昇温した。その後、表1-5に示す両反応性モノマー(アクリル酸)、スチレン系樹脂の原料モノマー及び重合開始剤の混合物を滴下ロートにより1時間かけて滴下した。滴下後、160℃に保持したまま、1時間付加重合反応を熟成させた後、230℃で10時間縮重合反応させ、さらに230℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。さらに、表1-5に示す前記芳香族化合物を添加し、180℃で5時間反応させた後、表1-5に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ハイブリッド樹脂を得た。

[0408] 1.10 樹脂製造例10〔樹脂H2〕

表1-5に示す式(Ia)で表される芳香族化合物以外のポリエステルの原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、160℃まで昇温した。その後、表1-5に示す両反応性モノマー(アクリル酸)、スチレン系樹脂の原料モノマー及び重合開始剤の混合物を滴下ロートにより1時間かけて滴下した。滴下後、160℃に保持したまま、1時間付加重合反応を熟成させた後、230℃で10時間縮重合反応させ、さらに230℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。さらに、表1-5に示す前記芳香族化合物を添加し、180℃で5時間反応させて、ハイブリッド樹脂を得た。

[0409] 1.11 樹脂製造例11〔樹脂H3〕

表1-5に示す無水トリメリット酸以外のポリエステルの原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、160℃まで昇温した。その後、表1-5に示す両反応性モノマー(アクリル酸)、スチレン系樹脂の原料モノマー及び重合開始剤の混合物を滴下ロートにより1時間かけて滴下した。滴下後、160℃に保持したまま、1時間付加重合反応を熟成させた後、230℃で10時間縮重合反応させ、さらに230℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。さらに、表1-5に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応

させ、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ハイブリッド樹脂を得た。

[0410] 1.12 樹脂製造例 12〔樹脂H4〕

表1-5に示す無水トリメリット酸と式(1a)で表される芳香族化合物以外のポリエステル原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管、100℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、160℃まで昇温した。その後、表1-5に示す両反応性モノマー(アクリル酸)、スチレン系樹脂原料モノマー及び重合開始剤の混合物を滴下ロートにより1時間かけて滴下した。滴下後、160℃に保持したまま、1時間付加重合反応を熟成させた後、230℃で10時間縮重合反応させ、さらに230℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。180℃まで冷却した後、表1-5に示す前記芳香族化合物を添加し、180℃で5時間反応させた後、表1-5に示す無水トリメリット酸を添加し、200℃、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ハイブリッド樹脂を得た。

[0411]

[表1]

表 1 - 1

	樹脂A1		樹脂A2		樹脂A3		樹脂A4		樹脂A5		樹脂A6		樹脂A7		樹脂A8		
	使用量		使用量		使用量		使用量		使用量		使用量		使用量		使用量		
	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル	
原料モノマー	アルコール成分																
	BPA-PO ¹⁾		2450	7	2450	7	2450	7	2450	7	1750	5	2450	7	1750	5	
	BPA-EO ²⁾		975	3	975	3	975	3	975	3	975	3	975	3	975	3	
	エニフェリアルコール ³⁾		--	--	--	--	--	--	--	--	360	2	--	--	--	--	
	ジニフェリアルコール ³⁾		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	420	2	
モノマー	カルボン酸成分																
	フェリ酸 ³⁾		388	2	388	2	388	2	388	2	--	--	--	--	--	--	
	シリカ酸 ³⁾		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	396	2	--	--	
	テフタル酸		996	6	996	6	996	6	996	6	1162	7	996	6	1162	7	
	無水トリメリット酸		384	2	--	384	2	384	2	384	2	384	2	384	2	384	2
エステル化触媒	2-エチルヘキサ酸錫(II)		26.0	--	24.0	--	26.0	--	--	--	23.2	--	26.0	--	23.5	--	
	没食子酸		2.6	--	2.4	--	2.6	--	2.6	--	2.3	--	2.6	--	2.3	--	
	タン触媒 ⁴⁾		--	--	--	--	--	--	26.0	--	--	--	--	--	--	--	
軟化点(℃)			139.5		100.3		118.6		136.8		137.3		138.5		137.2		135.9
ガラス転移点(℃)			68.2		61.3		65.2		66.5		65.9		65.2		65.8		65.1
酸価(mgKOH/g)			25.0		10.2		30.2		26.5		25.6		23.4		22.1		23.6
水酸基価(mgKOH/g)			20.6		40.6		38.4		21.5		23.5		24.1		24.6		25.7

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) 式(1a)で表される芳香族化合物

4) 酢酸イソブチレート・ブチルアクリレート・ブチルメタクリレート

[0412] [表2]

表 1 - 2

	樹脂A9		樹脂A10		樹脂A11		樹脂A12		樹脂A13		樹脂A14		樹脂A15	
	使用量		使用量		使用量		使用量		使用量		使用量		使用量	
	g	ml	g	ml	g	ml	g	ml	g	ml	g	ml	g	ml
原料モノマー	アロコ-リ成分													
	BPA-PO ¹⁾		2450		7		2450		7		2450		7	
	BPA-EO ²⁾		975		3		975		3		975		3	
	1, 2-プロパジオール		---		---		---		---		---		---	
	2, 3-ブタンジオール		---		---		---		---		---		---	
	カルボン酸成分		---		---		---		---		---		---	
モノマー	フェル酸 ³⁾		194		1		388		2		776		4	
	シリガ酸 ³⁾		198		1		---		---		---		---	
	テラカル酸		996		6		---		---		---		---	
	無水トリメリット酸		384		2		384		2		768		4	
	フマル酸		---		---		696		6		---		---	
エステル化触媒	2-エチルヘキサン酸錫(II)		26.0		---		24.5		---		---		---	
	没食子酸		2.6		---		---		---		---		---	
重合禁止剤	タンニル ³⁾ チルカデコ-ル		---		---		2.0		---		---		---	
			---		---		---		---		---		---	
軟化点(℃)			137.8		140.1		142.0		140.3		142.5		142.5	
			68.4		67.9		63.5		58.7		74.2		74.2	
ガラス転移点(℃)			---		---		---		---		---		---	
			---		---		---		---		---		---	
酸価(mgKOH/g)			23.6		28.6		25.4		41.3		34.9		29.4	
			---		---		---		---		---		---	
水酸基価(mgKOH/g)			25.4		31.2		30.6		50.6		43.6		30.2	
			---		---		---		---		---		---	

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) 式(1a)で表される芳香族化合物

[0413]

[表3]

表 1 - 3

	樹脂A16		樹脂A17		樹脂A18		樹脂A19		樹脂A20		樹脂A21		樹脂A22	
	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル
アルコール成分	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	279	4.5
エチンガリコ-ル	1216	16	1520	20	1216	16	1140	15	1140	15	1140	15	798	10.5
1, 2-プロパンジ-オール	720	4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
コニフェリアルコール ¹⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
シタ ²⁾ アルコール ¹⁾	--	--	--	--	840	4	--	--	--	--	--	--	--	--
カルボン酸成分	--	--	--	--	--	--	1746	9	291	1.5	1164	6	582	3
フェル酸 ¹⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	297	1.5	--	--	--	--
シリンガ ²⁾ 酸 ¹⁾	--	--	792	4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
テレフタル酸	2324	14	1992	12	2324	14	1245	7.5	1494	9	1494	9	1494	9
無水トリメリット酸	768	4	768	4	768	4	576	3	576	3	576	3	576	3
エステル化触媒	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
2-エチルヘキサン酸錫(II)	25.1	--	25.4	--	25.7	--	23.5	--	19.0	--	21.9	--	18.6	--
没食子酸	2.5	--	2.5	--	2.6	--	2.4	--	1.9	--	2.2	--	1.9	--
軟化点(℃)	137.5		140.1		138.4		140.6		138.4		134.1		136.5	
ガラス転移点(℃)	64.5		64.3		64.8		67.4		63.1		60.6		58.4	
酸価(mgKOH/g)	31.6		27.8		32.5		29.6		42.1		47.2		28.4	
水酸基価(mgKOH/g)	32.5		35.4		31.9		31.2		31.2		31.2		32.4	

1) 式(1a)で表される芳香族化合物

[表4]

表 1 - 4

		樹脂B1		樹脂B2		樹脂B3	
		使用量		使用量		使用量	
		g	モル	g	モル	g	モル
原料モノマー	アルコール成分						
	BPA-PO ¹⁾	2450	7	2450	7	--	--
	BPA-EO ²⁾	975	3	975	3	--	--
	1,2-プロパンジオール	--	--	--	--	1520	20
	カルボン酸成分						
	テレフタル酸	1162	7	1328	8	1992	12
	無水トリメリット酸	384	2	--	--	768	4
エステル化触媒							
	2-エチルヘキサン酸錫(II)	24.9	--	23.8	--	21.4	--
	没食子酸	2.5	--	2.4	--	2.1	--
軟化点(℃)		138.6		98.6		118.9	
ガラス転移点(℃)		70.5		61.0		63.5	
酸価(mgKOH/g)		20.3		10.2		40.2	
水酸基価(mgKOH/g)		21.4		15.2		51.2	

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

[0415]

[表5]

表1-5

	樹脂H1		樹脂H2		樹脂H3		樹脂H4	
	使用量		使用量		使用量		使用量	
	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル
ポリエステル(原料)モノマー (PES)								
アルコール成分								
BPA-PO ¹⁾	1470	4.2	1470	4.2	1470	4.2	--	--
BPA-EO ²⁾	585	1.8	585	1.8	585	1.8	--	--
1,2-ブ ^o ロパ ⁿ ジ ^o ール	--	--	--	--	--	--	1140	15
カルボン酸成分								
フェル酸 ³⁾	232.8	1.2	232.8	1.2	--	--	582	3
テレフタル酸	597.6	3.6	597.6	3.6	697.2	4.2	1494	9
無水トリメリット酸	230.4	1.2	--	--	230.4	1.2	576	3
エステル化触媒								
2-エチルヘキサン酸錫(II)	15.7	--	14.5	--	15.0	--	19.0	--
没食子酸	1.6	--	1.5	--	1.5	--	1.9	--
両反応性モノマー								
アクリル酸	22.32	0.36	22.32	0.36	22.32	0.36	55.8	0.9
スチレン系樹脂の原料モノマー (St)								
スチレン	659.0	--	610.6	--	631.0	--	796.3	--
2-エチルヘキシルアクリレート	125.5	--	116.3	--	120.2	--	151.7	--
重合開始剤								
ジブチルパーオキサイド	47.1	--	43.6	--	45.1	--	56.9	--
PES総量/St総量(重量比)	4		4		4		4	
軟化点(℃)	140.3		99.4		118.6		120.3	
ガラス転移点(℃)	63.9		59.7		65.3		62.5	
酸価(mgKOH/g)	24.1		17.5		32.4		36.9	
水酸基価(mgKOH/g)	22.1		35.2		35.2		50.4	

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) 式(Ia)で表される芳香族化合物

[0416] 1.13 実施例1、5～15、19～31及び比較例1～3

表1-6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 S-34」(オリエント化学工業社製、アゾ金属化合物)1重量部、着色剤「Regal 330 R」(キャボット社製、カーボンブラック)4.0重量部、及びポリプロピレンワックス「NP-105」(三井化学社製、融点:140℃)2.0重量部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。得られた混合物を二軸押出機により溶融混練し、冷却後、ハンマーミルを用いて1mm程度に粗粉碎した。得られた粗粉碎物をエアージェット方式の粉碎機(IDS-2型、日本ニューマチック(株)製)により微粉

砕後、分級し、体積中位粒径(D_{50})が $7.5\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。

[0417] 得られたトナー粒子100重量部に、外添剤として疎水性シリカ「アエロジル R-972」(日本アエロジル(株)製、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。

[0418] 1.14 実施例 2～4

着色剤として、カーボンブラック「Regal 330R」の代わりに、実施例 2 では、シアン顔料「Toner Cyan BG」(クラリアント社製、P. B. 15:3)6重量部、実施例 3 では、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)6重量部、実施例 4 では、イエロー顔料「Palitol Yellow D1 155」(BASF社製、P. Y. 185)6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。

[0419] 1.15 実施例 1 6

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°C)を7重量部使用した以外は、実施例 1 と同様にして、トナーを得た。

[0420] 1.16 実施例 1 7

外添剤として、「アエロジル R-972」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。

[0421] 1.17 実施例 1 8

負帯電性荷電制御剤として、「ボントロン S-34」(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、ベンジル酸化合物のホウ素錯体)1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。

[0422] 1.18 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ように改良した装置(但し、実施例 1 6 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、未定着画像を得た。その後、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）で、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。テープを貼る前とテープを貼って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）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1-6に示す。なお、定着試験に用いた紙は、シャープ（株）製のCopyBond SF-70NA（75g/m²）である。

[0423] 〔評価基準〕

- A：最低定着温度が150℃未満である。
- B：最低定着温度が150℃以上、170℃未満である。
- C：最低定着温度が170℃以上である。

[0424] 1.19 試験例2〔保存性〕

トナー4gを温度55℃、相対湿度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、以下の評価基準より保存性を評価した。結果を表1-6に示す。

[0425] 〔評価基準〕

- A：72時間後で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時間後では凝集が認められる。
- C：48時間で凝集が認められる。

[0426] 1.20 試験例3〔帯電立ち上がり性〕

トナー0.6gとシリコンフェライトキャリア（関東電化工業社製、平均粒子径90μm）（但し、実施例16については、キャリアを「P-01」（フェライトキャリア：日本画像学会標準品、平均粒子径：70μm）に変更した）19.4gとを50mL容のポリ瓶に入れ、ボールミルを用いて250r/minで10分間混合し、1分、1

0分における帯電量をq/mメーター(EPPING社製)を用いて測定した。所定の混合時間後、q/mメーター付属のセルに規定量の現像剤を投入し、目開き $32\mu\text{m}$ のふるい(ステンレス製、綾織、線径: 0.0035mm)を通してトナーのみを90秒間前述の測定機で吸引した。そのとき発生するキャリア上の電圧変化をモニターし、以下の評価基準に従って、帯電立ち上がり性を評価した。結果を表1-6に示す。

[0427] 〔評価基準〕

(混合時間1分における帯電量)/(混合時間10分における帯電量)の値が

A : 0.95以上

B : 0.9以上0.95未満

C : 0.9未満

[0428]

[表6]

表1-6

No. 1-	結着樹脂(重量部)	樹脂 〔芳香族化合物の〕 含有量(%)	着色剤	CCA	CCR	外添剤	低温 定着性	保存性	帯電 立ち上がり性
実施例1	樹脂A1/樹脂A2=50/50	A1(10) A2(11.1)	黒	S-34	---	R-972	B	A	A
実施例2	樹脂A1/樹脂A2=50/50	A1(10) A2(11.1)	1EJ-	S-34	---	R-972	B	A	A
実施例3	樹脂A1/樹脂A2=50/50	A1(10) A2(11.1)	ゼンタ	S-34	---	R-972	B	A	A
実施例4	樹脂A1/樹脂A2=50/50	A1(10) A2(11.1)	ゾン	S-34	---	R-972	B	A	A
実施例5	樹脂A1/樹脂B2=50/50	A1(10) B2(0)	黒	S-34	---	R-972	B	A	B
実施例6	樹脂B1/樹脂A2=50/50	B1(0) A2(11.1)	黒	S-34	---	R-972	B	A	B
実施例7	樹脂A3=100	A3(10)	黒	S-34	---	R-972	B	B	A
実施例8	樹脂A4/樹脂A2=50/50	A4(10) A2(11.1)	黒	S-34	---	R-972	B	B	A
実施例9	樹脂A5/樹脂A2=50/50	A5(10) A2(11.1)	黒	S-34	---	R-972	B	B	A
実施例10	樹脂A6/樹脂A2=50/50	A6(10.5) A2(11.1)	黒	S-34	---	R-972	B	B	A
実施例11	樹脂A7/樹脂A2=50/50	A7(10) A2(11.1)	黒	S-34	---	R-972	B	B	A
実施例12	樹脂A8/樹脂A2=50/50	A8(10.5) A2(11.1)	黒	S-34	---	R-972	B	B	A
実施例13	樹脂A9/樹脂A2=50/50	A9(10) A2(11.1)	黒	S-34	---	R-972	A	A	A
実施例14	樹脂H1/樹脂H2=50/50	H1(10) H2(11.1)	黒	S-34	---	R-972	B	B	A
実施例15	樹脂H1/樹脂A2=50/50	H1(10) A2(11.1)	黒	S-34	---	R-972	B	B	A
実施例16	樹脂A1/樹脂A2=50/50	A1(10) A2(11.1)	黒	S-34	FCA-701PT	R-972	B	A	B
実施例17	樹脂A1/樹脂A2=50/50	A1(10) A2(11.1)	黒	S-34	---	TG-C243	B	A	A
実施例18	樹脂A1/樹脂A2=50/50	A1(10) A2(11.1)	黒	LR-147	---	R-972	B	A	A
実施例19	樹脂A11/樹脂A12=50/50	A11(10) A12(10)	黒	S-34	---	R-972	A	A	A
実施例20	樹脂A11/樹脂A2=50/50	A11(10) A2(11.1)	黒	S-34	---	R-972	B	A	A
実施例21	樹脂A13=100	A13(10)	黒	S-34	---	R-972	A	B	A
実施例22	樹脂A14/樹脂A15=50/50	A14(10) A15(10)	黒	S-34	---	R-972	A	A	A
実施例23	樹脂H4=100	H4(10)	黒	S-34	---	R-972	B	B	A
実施例24	樹脂A10/樹脂A2=50/50	A10(10) A2(11.1)	黒	S-34	---	R-972	B	B	A
実施例25	樹脂A16/樹脂A12=50/50	A16(10.5) A12(10)	黒	S-34	---	R-972	A	B	A
実施例26	樹脂A17/樹脂A12=50/50	A17(10) A12(10)	黒	S-34	---	R-972	A	B	A
実施例27	樹脂A18/樹脂A12=50/50	A18(10.5) A12(10)	黒	S-34	---	R-972	A	B	A
実施例28	樹脂A19/樹脂A12=50/50	A19(10) A12(10)	黒	S-34	---	R-972	A	A	A
実施例29	樹脂A20/樹脂A12=50/50	A20(18.2) A12(10)	黒	S-34	---	R-972	A	B	A
実施例30	樹脂A21/樹脂A12=50/50	A21(26) A12(10)	黒	S-34	---	R-972	A	B	A
実施例31	樹脂A22/樹脂A13=50/50	A23(10) A13(10)	黒	S-34	---	R-972	A	B	A
比較例1	樹脂B1/樹脂B2=100	B1(0) B2(0)	黒	S-34	---	R-972	B	A	C
比較例2	樹脂H3=100	H3(0)	黒	S-34	---	R-972	C	B	C
比較例3	樹脂B3=100	B3(0)	黒	S-34	---	R-972	A	B	C

[0429] 以上の結果より、特定の芳香族化合物をカルボン酸成分及び／又はアルコール成分として用いて得られたポリエステル系樹脂を結着樹脂として含有し

た実施例 1-1 ~ 1-3 のトナーは、比較例 1-1 ~ 1-3 のトナーと対比して、トナーの低温定着性と保存性のいずれもが良好であり、トナーの帯電立ち上がり性に優れることが分かる。

[0430] <実施例 2>

〔アルキレン化合物の質量分析ガスクロマトグラフィーによる分析〕

質量分析ガスクロマトグラフ (GC/MS) に CI イオンソースと下記分析カラムを取り付け、立上げを行う。なお、CI 反応ガス (メタン) を流し、MS 部の真空排気作業から 24 時間経過後にチューニングを行う。

[0431] (1) GC

ガスクロマトグラフ	:	Agilent 社	HP6890N
分析カラム	:	HP 社製	Ultra1 (カラム長 50m、内径 0.2mm、膜厚 0.33 μ m)
GC オープン昇温条件	:	初期温度	100°C (0min)
		第 1 段階昇温速度	1°C/min (150°C まで)
		第 2 段階昇温速度	10°C/min (300°C まで)
		最終温度	300°C (10min)
サンプル注入量	:	1 μ L	
注入口条件	:	注入モード	スプリット法
		スプリット比	50:1
		注入口温度	300°C
キャリアガス	:	ガス	ヘリウム
		流量	1ml/min (定流量モード)

[0432] (2) 検出器

質量分析器	:	Agilent 社製	5973N MSD
イオン化法	:	化学イオン化法	
反応ガス	:	イソブタン	
温度設定	:	四重極	150°C
		イオン源	250°C

検出条件	:	スキャン	
スキャン範囲	:	m/z 75~300	
検出器ON時間	:	5min	
キャリブレーション (質量校正及び感度調整)	:	反応ガス	メタン
		キャリブラント	PFDTD (ペルフルオロ-5, 8-ジメチル-3, 6, 9-トリオキシドデカン)
		チューニング法	オートチューニング

[0433] (3) 試料調製

プロピレンテトラマーを、5重量%の濃度でイソプロピルアルコールに溶解させる。

[0434] (データ処理法)

炭素数が9～14の範囲にある各炭素数のアルケン成分について、それぞれ分子イオンに該当する質量数によるマスクロマトグラムを抽出し、S/N(シグナル／ノイズ比)＞3の条件下で、成分毎の積分条件に従い積分を実行する。表2-1～2-5の各々に示す検出結果から、特定アルキル鎖長成分の割合を以下の式により計算する。

[0435] [数1]

$$\text{特定アルキル鎖長成分の割合} = \frac{\text{特定アルキル鎖長の積分値の総和}}{\text{C9} \sim \text{C14全ての積分値の総和}} \times 100(\%)$$

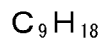
[0436]

[表7]

表 2 - 1

	分子量 Mw	分子イオン M/Z	モニターマスレンジ M/Z～M/Z
C ₉ H ₁₈	126	127	126.70～127.70
C ₁₀ H ₂₀	140	141	140.70～141.70
C ₁₁ H ₂₂	154	155	154.70～155.70
C ₁₂ H ₂₄	168	169	168.70～169.70
C ₁₃ H ₂₆	182	183	182.70～183.70
C ₁₄ H ₂₈	196	197	196.70～197.70

[0437] (4) 積分条件



[0438] [表8]

表 2 - 2

積分条件	値 (V)	時間 (T)
Initial Area Reject	0	初期
Initial Peak Width	0.200	初期
Shoulder Detection	OFF	初期
Initial Threshold	5.0	初期
Peak Width	2.000	5.000

[0439] C₁₀H₂₀

[0440] [表9]

表 2 - 3

積分条件	値 (V)	時間 (T)
Initial Area Reject	0	初期
Initial Peak Width	0.200	初期
Shoulder Detection	OFF	初期
Initial Threshold	7.0	初期
Peak Width	2.000	5.000

[0441] $C_{11}H_{22}$ 、 $C_{12}H_{24}$ 及び $C_{13}H_{26}$

[0442] [表10]

表2-4

積分条件	値 (V)	時間 (T)
Initial Area Reject	0	初期
Initial Peak Width	0.200	初期
Shoulder Detection	OFF	初期
Initial Threshold	7.0	初期
Peak Width	2.000	5.000

[0443] $C_{14}H_{28}$

[0444] [表11]

表2-5

積分条件	値 (V)	時間 (T)
Initial Area Reject	0	初期
Initial Peak Width	0.200	初期
Shoulder Detection	OFF	初期
Initial Threshold	5.0	初期
Peak Width	2.000	11.000

[0445] 本発明において、炭素数9～14に相当するアルキレン化合物とは、ガスクロマトグラフィー質量分析において、分子イオンに対応するピークのことをいう。

[0446] 2.1 アルキレン化合物Aの製造例

新日本石油株式会社製のプロピレンテトラマー(商品名：ライトテトラマー)を用いて、183～208℃の加熱条件で分留してアルキレン化合物Aを得た。得られたアルキレン化合物Aは、ガスクロマトグラフィー質量分析において、40個のピークを有していた。アルキレン化合物の分布は、C9：0.5重量%、C10：4重量%、C11：20重量%、C12：66重量%、C13：9重量%、C14：0.5重量%であった。

[0447] 2.2 アルキレン化合物Bの製造例

アルキレン化合物Aの製造例において、分留条件を171～175℃に変更した以外は同様にして、アルキレン化合物Bを得た。得られたアルキレン化合物Bはガスクロマトグラフィー質量分析において、25個のピークを有していた。アルキレン化合物の分布は、アルキレン化合物Aと同様の分布を有していた。

[0448] 2.3 アルケニル無水コハク酸Aの製造例

1Lの日東高圧製オートクレーブにアルキレン化合物A 542.4g、無水マレイン酸157.2g、チェレックス-0 0.4g(堺化学工業(株)社製)、ブチルヒドロキノン0.1gを仕込み、加圧窒素置換(0.2MPaG)を3回繰り返した。60℃で攪拌開始後、230℃まで1時間かけて昇温して6時間反応を行った。反応温度到達時の圧力は、0.3MPaGであった。反応終了後、80℃まで冷却し、常圧(101.3kPa)に戻して1Lの4つ口フラスコに移しかえた。180℃まで攪拌しながら昇温し、1.3kPaにて残存アルキレン化合物を1時間で留去した。ひきつづき、室温(25℃)まで冷却後、常圧(101.3kPa)に戻して目的物のアルケニル無水コハク酸A 406.1gを得た。酸価より求めたアルケニル無水コハク酸Aの平均分子量は268であった。

[0449] 2.4 アルケニル無水コハク酸Bの製造例

原料として、アルキレン化合物Aに代えてアルキレン化合物Bを用いた以外は、アルケニル無水コハク酸Aの製造例と同様にして、アルケニル無水コハク酸B(平均分子量：268)を得た。

[0450] 2.5 樹脂製造例1〔樹脂1～3、5～8、10、13～15〕

表2-6～2-8に示す無水トリメリット酸と式(1a)で表される芳香族化合物以外の原料モノマー(アルコール成分及びカルボン酸成分)及びエステル化触媒を、窒素導入管、100℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃で反応させた後に180℃から230℃まで5℃/hrで昇温し、その後230℃で反応率が90%に到達するまで、縮重合反応させた。さらに、温度を180℃に

下げ、表 2-6 ~ 2-8 に示す前記芳香族化合物を添加し、180°C で 5 時間反応させた後、表 2-6 ~ 2-8 に示す無水トリメリット酸を添加して、210°C で 1 時間常圧にて反応させ、その後、10kPa にて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0451] 2.6 樹脂製造例 2 [樹脂 4]

表 2-6 に示す無水トリメリット酸と式 (Ia) で表される芳香族化合物以外の原料モノマー (アルコール成分及びカルボン酸成分) 及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、235°C で反応率が 90% に到達するまで、縮重合反応させ、さらに 235°C、8.0kPa にて 1 時間反応を行った。さらに、温度を 180°C に下げ、表 2-6 に示す前記芳香族化合物を添加し、180°C で 5 時間反応させた後、表 2-6 に示す無水トリメリット酸を添加して、200°C で反応させ、10kPa にて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0452] 2.7 樹脂製造例 3 [樹脂 9]

表 2-7 に示すフマル酸、無水トリメリット酸及び式 (Ia) で表される芳香族化合物以外の原料モノマー (アルコール成分及びカルボン酸成分) 及びエステル化触媒を、窒素導入管、100°C の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180°C で 2 時間反応した後に 180°C から 230°C まで 5°C/hr で昇温し、その後 230°C で反応率が 90% に到達するまで、縮重合反応させた。さらに、180°C に冷却後、表 2-7 に示す前記芳香族化合物を添加し、180°C で 5 時間反応させた後、表 2-7 に示すフマル酸及び無水トリメリット酸と重合禁止剤 (ターシャルブチルカテコール) 0.5g を添加して、180°C から 210°C まで常圧にて 5 時間かけて反応させ、その後、10kPa にて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0453] 2.8 樹脂製造例 4 [樹脂 11]

表 2-9 に示す無水トリメリット酸と式 (Ia) で表される芳香族化合物以外

のポリエステル原料モノマー（アルコール成分及びカルボン酸成分）及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、160℃まで昇温した。その後、表2-9に示す両反応性モノマー（アクリル酸）、スチレン系樹脂の原料モノマー及び重合開始剤の混合物を滴下ロートにより1時間かけて滴下した。滴下後、160℃に保持したまま、1時間付加重合反応を熟成させた。その後、180℃まで昇温し、2時間反応させた後、210℃まで5℃/hrにて昇温し、210℃にて反応率が90%に到達するまで反応させた。その後、180℃に冷却し、表2-9に示す前記芳香族化合物を添加し、180℃で5時間反応させた後、表2-9に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ハイブリッド樹脂を得た。

[0454] 2.9 樹脂製造例5〔樹脂12〕

表2-7に示す原料モノマー（アルコール成分及びカルボン酸成分）及びエステル化触媒を、窒素導入管、100℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃で反応した後に180℃から210℃まで5℃/hrで昇温し、その後、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0455] 2.10 樹脂製造例6〔樹脂16、17、19〕

表2-8に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー（アルコール成分及びカルボン酸成分）及びエステル化触媒を、窒素導入管、100℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃で2反応した後に180℃から230℃まで5℃/hrで昇温し、その後230℃で反応率が90%に到達するまで、縮重合反応させた。さらに、表2-8に示す前記芳香族化合物を添加し、180℃で5時間反応させた後、表2-8に示す無水トリメリット酸を添加して、210℃で1時間常圧にて反応させ、その後、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0456] 2.11 樹脂製造例7〔樹脂18〕

表 2-8 に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、235℃で反応率が90%に到達するまで、縮重合反応させ、さらに235℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。その後、210℃に冷却し、表 2-8 に示す無水トリメリット酸を添加して、210℃で1時間常圧にて反応させた後、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0457]

[表12]

表 2-6

	樹脂1			樹脂2			樹脂3			樹脂4			樹脂5			樹脂6		
	使用量			使用量			使用量			使用量			使用量			使用量		
	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比
アルコール成分 1, 2-ブタジオール 2, 3-ブタジオール BPA PO ¹⁾ BPA-EO ²⁾ エチレングリコール ³⁾	1216	16	80	1216	16	80	1216	16	80	--	--	--	912	12	80	798	10.5	70
	360	4	20	360	4	20	360	4	20	--	--	--	270	3.6	20	270	3.6	20
	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3675	48.4	70	--	--	--	--	--	--
	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1462.5	19.2	30	--	--	--	--	--	--
	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	540	7.1	20
カルボン酸成分 フェル酸 ³⁾ シラ酸 ³⁾ テフタル酸 アルキル無水コハク酸A 無水トリメッ酸	1164	5.9	30	1164	5.9	30	1164	6	30	1164	5.9	30	--	--	--	1164	5.9	30
	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	891	4.5	30	--	--	--
	1660	10	50	664	4	20	2158	13	65	1660	10	50	1245	7.5	50	1660	10	50
	1072	4	20	2680	10	50	268	1	5	1072	4	20	804	3	20	1072	4	20
	384	2	10	384	2	10	384	2	10	384	2	10	288	1.7	10	384	2	10
エステル化触媒 (助触媒含む) 2-エチルヘキサン酸錫(II) 没食子酸	29.3	--	--	32.3	--	--	27.8	--	--	47.1	--	--	22.1	--	--	29.4	--	--
	2.9	--	--	3.2	--	--	2.8	--	--	4.7	--	--	2.2	--	--	2.9	--	--
	102.1	102.1	102.1	103.4	103.4	103.4	101.5	101.5	101.5	102.2	102.2	102.2	105.9	105.9	105.9	104.4	104.4	104.4
軟化点(°C)																		
ガラス転移点(°C)				57.3	51.6	51.6	60.2	60.2	60.2	56.7	56.7	56.7	56.6	56.6	56.6	55.8	55.8	55.8
酸価(mgKOH/g)				25.4	20.7	20.7	30.4	30.4	30.4	19.4	19.4	19.4	24.7	24.7	24.7	28.7	28.7	28.7
水酸基価(mgKOH/g)				36.4	32.1	32.1	39.7	39.7	39.7	27.4	27.4	27.4	39.6	39.6	39.6	40.5	40.5	40.5

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, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシエチル)プロパン

3) 式(Ia)で表される芳香族化合物

[0458]

[表13]

表 2-7

	樹脂7			樹脂8			樹脂9			樹脂10			樹脂12			樹脂13		
	使用量			使用量			使用量			使用量			使用量			使用量		
	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比
アルコール成分																		
1,2-ブタンジオール	1064	14	70	1216	16	80	1216	16	80	1140	15	100	912	12	80	912	12	80
2,3-ブタンジオール	360	4	20	360	4	20	360	4.7	20	--	--	--	270	3.6	20	270	3.6	20
シピアルコール	840	4.7	20	--	--	--	840	4	20	--	--	--	--	--	--	--	--	--
カルボン酸成分																		
フェルテ酸	1164	5.9	30	873	4.5	30	873	4.5	30	582	3	20	5820	29.4	150	436.5	2.25	15
シリカ酸	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	445.5	2.25	15
テトラ酸	1660	10	50	1245	7.5	50	747	4.5	30	1245	7.5	50	--	--	--	1245	7.5	50
アルコール無水コハク酸A	1072	4	20	--	--	--	804	3	20	804	3	20	1072	4	20	804	3	20
アルコール無水コハク酸B	--	--	--	804	3	20	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
無水トリメチト酸	384	2	10	288	1.7	10	288	1.7	10	576	3	20	--	--	--	288	1.5	10
アクリル酸	--	--	--	--	--	--	348	2.1	20	--	--	--	--	--	--	--	--	--
エステル化触媒 (助触媒含む)																		
2-エチルヘキサ酸錫 (II)	32.7	--	--	23.9	--	--	27.4	--	--	17.7	--	--	40.4	--	--	18.0	--	--
没食子酸	3.3	--	--	2.4	--	--	2.7	--	--	1.8	--	--	4.0	--	--	1.8	--	--
軟化点 (°C)	104.3			99.8			101.8			142.2			96.2			103.7		
ガラス転移点 (°C)	56.1			55.8			55.4			65.4			51.3			58.4		
酸価 (mgKOH/g)	26.6			24.5			20.4			25.6			11.2			24.9		
水酸基価 (mgKOH/g)	34.5			36.3			32.2			37.8			68.4			33.3		

[0459]

[表14]

表 2-8

	樹脂14			樹脂15			樹脂16			樹脂17			樹脂18			樹脂19		
	使用量			使用量			使用量			使用量			使用量			使用量		
	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比
アルコール成分																		
1, 2-ブタンジオール	798	10.5	70	798	10.5	70	912	12	80	912	12	80	--	--	--	912	12	80
2, 3-ブタンジオール	270	3.6	20	270	3.6	20	270	3.6	20	270	3.6	20	--	--	--	270	3.6	20
BPA-P0 ¹⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3675	48.4	70	--	--	--
BPA-E0 ²⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1462.5	19.2	30	--	--	--
エポキシ樹脂 ³⁾	540	7.1	20	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
シハロ樹脂 ³⁾	--	--	--	630	8.3	20	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
カルボン酸成分																		
フェラ酸 ³⁾	1164	5.9	30	1164	5.9	30	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
テレフタル酸	1660	10	50	1660	10	50	2656	16	80	2324	14	70	2656	16	80	1660	10	50
アクリル酸無水コポリマー	1072	4	20	1072	4	20	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1072	4	20
無水トリメチル酸	384	2	10	384	2	10	384	2	10	768	4	20	384	2	10	768	4	20
エステル化触媒 (助触媒含む)																		
2-エチルヘキサン酸錫(II)	29.4	--	--	29.9	--	--	21.1	--	--	21.4	--	--	40.9	--	--	23.4	--	--
没食子酸	2.9	--	--	3.0	--	--	2.1	--	--	2.1	--	--	4.1	--	--	2.3	--	--
軟化点 (°C)	102.3			98.3			102.5			144.5			102.2			101.1		
ガラス転移点 (°C)	56.6			55.4			59.3			65.7			60.6			55.3		
酸価 (mgKOH/g)	21.3			23.7			36.9			41.2			25.8			30.2		
水酸基価 (mgKOH/g)	42.1			44.5			40.1			45.8			31.2			35.9		

1) ポリキシアリレート(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

2) ポリキシアリレート(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

3) 式(1a)で表される芳香族化合物

[0460] [表15]

表 2 - 9

	樹脂11		
	使用量		
	g	モル	比率
ポリエステル原料モノマー (P)			モル比
アルコール成分			
1, 2-プロパンジオール	912	12	80
2, 3-ブタンジオール	270	3.6	20
カルボン酸成分			
フェルラ酸 ¹⁾	873	5.9	30
テレフタル酸	1245	7.5	50
アルケニル無水コハク酸A	804	3	20
無水トリメリット酸	384	2	10
エステル化触媒 (助触媒含む)			
2-エチルヘキサン酸錫 (II)	22.0	---	---
没食子酸	2.2	---	---
両反応性モノマー			
アクリル酸	67	0.9	6
ビニル系樹脂原料モノマー (V)			重量比
スチレン	922	---	84
2-エチルヘキシルアクリレート	176	---	16
重合開始剤			
ジブチルパーオキサイド	44	---	4
Pの合計重量/Vの合計重量	4		
軟化点 (°C)	103.4		
ガラス転移点 (°C)	55.2		
酸価 (mgKOH/g)	16.7		
水酸基価 (mgKOH/g)	26.6		

1) 式 (Ia) で表される芳香族化合物

[0461] 2.12 実施例 1 ~ 23 及び比較例 1 ~ 3

表 2 - 10 に示す結着樹脂100重量部、着色剤5重量部、荷電制御剤1重量部及び離型剤2重量部、実施例 18 ではさらに荷電制御樹脂5重量部を、ヘンシェルミキサーで十分混合した後、同方向回転二軸押出し機を用い、ロール回転速度200r/min、ロール内の加熱温度80°Cで溶融混練した。得られた粗粉碎

物をエアージェット方式の粉碎機(IDS-2型、日本ニューマチック(株)製)により微粉碎後、分級し、体積中位粒径(D_{50})が $7.5\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。

[0462] 得られたトナー粒子100重量部に、表2-10に示す外添剤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。

[0463] 各実施例及び比較例で用いた着色剤、荷電制御剤、離型剤及び荷電制御樹脂は以下のとおりである。

[0464] [着色剤]

黒色顔料:「Mougl-L」(キャボット社製)、カーボンブラック

シアン顔料:「ECB-301」(大日精化社製)、ピグメント・ブルー15:3

マゼンタ顔料:「Super Magenta R」(大日本インキ化学工業社製)、ピグメント・レッド122

イエロー顔料:「Palitol Yellow D1155」(BASF社製)、ピグメント・イエロー185

[0465] [荷電制御剤]

CCA-A:「ボントロンS-34」(オリエント化学工業社製)、負帯電性荷電制御剤

CCA-B:「ボントロンN-04」(オリエント化学工業社製)、正帯電性荷電制御剤

CCA-C:「LR-147」(日本カーリット社製)、負帯電性荷電制御剤

CCA-D:「ボントロンE-84」(オリエント化学工業社製)、負帯電性荷電制御剤

[0466] [離型剤]

ワックス-A:「ハイワックスNP-056」(三井化学社製)、ポリプロピレンワックス、融点 125°C

ワックス-B:「HNP-9」(日本精蠟社製)、パラフィンワックス、融点 75°C

ワックス-C:「カルナバワックス G1」(加藤洋行社製)、融点 80°C

[0467] [荷電制御樹脂]

CCR-A:「FCA-701PT」(藤倉化成社製)、正帯電性荷電制御樹脂、4級アンモニウム塩基含有スチレンアクリル系共重合体、軟化点: 123°C

[0468] [外添剤]

シリカ-A:「R-972」(日本アエロジル社製)、負帯電性疎水性シリカ、平均粒

径 16nm、疎水化処理剤 DMS(ジメチルジクロロシラン)

シリカ-B:「HDK H3050VP」(クラリアント社製)、正帯電性疎水性シリカ、平均粒径 8nm、疎水化処理剤 アミノシラン

シリカ-C:「SI-Y」(日本アエロジル社製)、負帯電性疎水性シリカ、平均粒径 40nm、疎水化処理剤 ジメチルシリコンオイル

[0469] 2.13 試験例 1 A〔低温定着性〕(実施例 18 以外)

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造した装置にトナーを実装し、未定着画像を得た。その後、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)で、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。テープを貼る前とテープを貼って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)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2-10に示す。なお、定着試験に用いた紙は、シャープ(株)製のCopyBond SF-70NA(75g/m²)である。

[0470] 2.14 試験例 1 B〔低温定着性〕(実施例 18)

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、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を得た。その後は、試験例 1 Aと同じ方法、低温定着性を評価した。

[0471] 〔評価基準〕

A: 最低定着温度が150℃未満である。

B: 最低定着温度が150℃以上、170℃未満である。

C: 最低定着温度が170℃以上である。

[0472] 2.15 試験例 2〔保存性〕

トナー4gを温度55℃、相対湿度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、以下の評価基準より保存性を評価した。結果を表2-10に示す。

[0473] 〔評価基準〕

A：72時間後で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時間後では凝集が認められる。

C：48時間で凝集が認められる。

[0474] 2.16 試験例3A〔帯電立ち上がり性〕（実施例18以外）

トナー0.6gとシリコンフェライトキャリア（関東電化工業社製、平均粒子径 $90\mu\text{m}$ ）19.4gとを50mL容のポリ瓶に入れ、ボールミルを用いて250r/minで10分間混合し、1分、10分における帯電量をq/mメーター（EPPING社製）を用いて測定した。所定の混合時間後、q/mメーター付属のセルに規定量の現像剤を投入し、目開き $32\mu\text{m}$ のふるい（ステンレス製、綾織、線径：0.0035mm）を通してトナーのみを90秒間前述の測定機で吸引した。そのとき発生するキャリア上の電圧変化をモニターし、以下の評価基準に従って、帯電立ち上がり性を評価した。結果を表2-10に示す。

[0475] 2.17 試験例3B〔帯電立ち上がり性〕（実施例18）

キャリアを「P-01」（フェライトキャリア：日本画像学会標準品、平均粒子径： $70\mu\text{m}$ ）に変更した以外は、試験例3Aと同じ本発明法で、帯電立ち上がり性を評価した。

[0476] 〔評価基準〕

（混合時間1分における帯電量）/（混合時間10分における帯電量）の値が

A：0.95以上

B：0.9以上0.95未満

C：0.9未満

[0477] 2.18 試験例4A〔高温高湿（HH）下での帯電安定性〕（実施例18以外）

温度32℃、相対湿度85%の条件下にて、トナー0.6gとシリコンフェライトキャリア（関東電化工業社製、平均粒子径： $90\mu\text{m}$ ）19.4gとを50ml容のポリ

ビンに入れ、ボールミルを用いて250r/minで混合し、以下の方法により、トナーの帯電量をQ/Mメーター(EPPING社製)を用いて測定した。

[0478] 所定の混合時間後、Q/Mメーター付属のセルに規定量のトナーとキャリアの混合物を投入し、目開き $32\mu\text{m}$ のふるい(ステンレス製、綾織、線径： 0.0035mm)を通してトナーのみを90秒間吸引した。そのとき発生するキャリア上の電圧変化をモニターし、〔90秒後の総電気量(μC)／吸引されたトナー量(g)〕の値を帯電量($\mu\text{C/g}$)とした。混合時間60秒後における帯電量と混合時間600秒後における帯電量の比率(混合時間60秒後における帯電量／混合時間600秒後の帯電量)を計算し、以下の評価基準に従って帯電安定性を評価した。結果を表2-10に示す。

[0479] 2.19 試験例4B〔高温高湿(HH)下での帯電安定性〕(実施例18)

キャリアを「P-01」(フェライトキャリア：日本画像学会標準品、平均粒子径： $70\mu\text{m}$)に変更した以外は、試験例4Aと同じ本発明法で、帯電安定性を評価した。

[0480] 〔評価基準〕

A：0.8以上

B：0.6以上、0.8未満

C：0.6未満

[0481]

[表16]

表 2-10

No. 2-	結着樹脂				混合重量比		着色剤	荷電制御剤	離型剤	荷電制御樹脂	外添剤	低温定着性	保存性	帯電立ち上がり性	田下帯電安定性
	樹脂L	(1)	(2)	樹脂H	(1)	(2)									
実施例1	樹脂1	14	18	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	A	A	A	A
実施例2	樹脂2	14	45	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	A	B	A	A
実施例3	樹脂3	14	5	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	A	A	A	B
実施例4	樹脂4	14	18	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	B	A	A	A
実施例5	樹脂5	14	18	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	A	A	A	A
実施例6	樹脂6	23	18	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	A	A	A	A
実施例7	樹脂7	23	18	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	A	A	A	A
実施例8	樹脂8	14	18	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	A	A	A	B
実施例9	樹脂9	22	18	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	A	A	A	B
実施例10	樹脂1	14	18	--	--	--	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	A	B	A	A
実施例11	--	--	--	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	B	A	A	A
実施例12	樹脂11	14	9.5	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	B	A	A	A
実施例13	樹脂12	56	12	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	B	A	A	A
実施例14	樹脂13	14	18	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	A	B	A	A
実施例15	樹脂14	23	18	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	A	A	A	A
実施例16	樹脂15	23	18	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	A	A	A	A
実施例17	樹脂1	14	18	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	A	A	A	A
実施例18	樹脂1	14	18	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-B	ワックス-A	CCR-A	シカ-B	A	A	A	A
実施例19	樹脂1	14	18	樹脂10	10	18	シロ顔料	CCA-C	ワックス-B	なし	シカ-C	A	A	A	A
実施例20	樹脂1	14	18	樹脂10	10	18	マゼンタ顔料	CCA-D	ワックス-B	なし	シカ-C	A	A	A	A
実施例21	樹脂1	14	18	樹脂10	10	18	イエロー顔料	CCA-C	ワックス-B	なし	シカ-C	A	A	A	A
実施例22	樹脂1	14	18	樹脂17	0	0	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	A	B	B	B
実施例23	樹脂16	0	0	樹脂10	10	18	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	B	A	B	B
比較例1	樹脂19	0	22	樹脂17	0	0	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	A	B	C	B
比較例2	樹脂16	0	0	樹脂17	0	0	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	A	B	C	C
比較例3	樹脂18	0	0	樹脂17	0	0	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シカ-A	B	B	C	C

注1) 結着樹脂において、樹脂Lは軟化点が125℃以下の樹脂を、樹脂Hは軟化点が125℃以上を越える樹脂を、それぞれ意味する。

注2) (1) カルボン酸成分と70-90成分の総量中の、式(1a)で表される芳香族化合物の含有量 (wt%)

注3) (2) カルボン酸成分中の、70-90成分の含有量 (wt%)

[0482] 以上の結果より、特定の芳香族化合物とコハク酸誘導体とを併用して得られたポリエステルを結着樹脂として含有した実施例 2-1~2-23 のトナーは、比較例 2-1~2-3 のトナーと対比して、トナーの低温定着性及び保存性のいずれもが良好であり、さらにトナーの高温高湿下での帯電安定性、及び帯電立ち上がり性にも優れていることが分かる。

[0483] <実施例 3>

3.1 反応生成物製造例〔反応生成物 A~H〕

表 3-1 に示す芳香族化合物を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃にて熔融させた後、180℃にて 8 時間反応を行った。その後、得られた反応生成物の重量平均分子量が 350 以上であることを確認した。

[0484]

[表17]

表 3 - 1

	反応生成物 A		反応生成物 B		反応生成物 C		反応生成物 D		反応生成物 E		反応生成物 F		反応生成物 G		反応生成物 H	
	仕込み量		仕込み量		仕込み量		仕込み量		仕込み量		仕込み量		仕込み量		仕込み量	
	g	ℓ	g	ℓ	g	ℓ	g	ℓ	g	ℓ	g	ℓ	g	ℓ	g	ℓ
芳香族化合物	--	--	--	--	--	--	3600	20	--	--	1800	10	1800	10	900	5
	--	--	--	--	--	--	--	--	4200	20	2100	10	--	--	1050	5
	3880	20	--	--	1940	10	--	--	--	--	--	--	1940	10	970	5
	--	--	3960	20	1980	10	--	--	--	--	--	--	--	--	990	5
重量平均分子量		550	730		650		420		480		510		560		590	

[0485] 3.2 樹脂製造例1〔樹脂1～3、5～11、13〕

表3-2～3-4に示すアルコール成分、無水トリメリット酸以外のカルボン酸成分、反応生成物及びエステル化触媒を、窒素導入管、98℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃から210℃まで10℃/hrで昇温し、その後210℃で反応率が90%に到達するまで縮重合反応させた。その後、無水トリメリット酸を添加して、210℃で1時間常圧にて反応させた後、20kPaにて表3-2～3-4に記載の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。ここで反応率とは、アルコール成分、カルボン酸成分、及び反応生成物のカルボキシ基と水酸基とから計算される理論反応水の排出完了時を100%として換算された値である。

[0486] 3.3 樹脂製造例2〔樹脂4〕

表3-2に示すアルコール成分、カルボン酸成分及びエステル化触媒を、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、235℃で反応率が90%に到達するまで縮重合反応させた。その後、200℃に冷却し、反応生成物を添加し、3時間常圧にて反応させた。その後、無水トリメリット酸を添加して、210℃で1時間、常圧にて反応させた後、20kPaにて表3-2に記載の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0487] 3.4 樹脂製造例3〔樹脂12〕

表3-5に示すアルコール成分、無水トリメリット酸以外のカルボン酸成分及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、160℃まで昇温した。その後、表3-5に示す両反応性モノマー(アクリル酸)、ビニル系樹脂の原料モノマー及び重合開始剤の混合物を滴下ロートにより1時間かけて滴下した。滴下後、160℃に保持したまま、1時間付加重合反応を熟成させた。その後、表3-5に示す反応生成物を添加し、180℃まで昇温し、2時間反応させた後、210℃まで5℃/hにて昇温し、210℃にて反応率が90%に到達

するまで反応させた。その後、無水トリメリット酸を添加して、200℃で常圧で1時間反応させ、10kPaにて表3-5に記載の軟化点に達するまで反応を行って、ハイブリッド樹脂を得た。

[0488] 3.5 樹脂製造例4〔樹脂14、15〕

表3-2～3-4に示すアルコール成分、無水トリメリット酸以外のカルボン酸成分及びエステル化触媒を、窒素導入管、98℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃から210℃まで10℃/hrで昇温し、その後210℃で反応率が90%に到達するまで縮重合反応させた。その後、無水トリメリット酸を添加して、210℃で1時間常圧にて反応させた後、20kPaにて表3-2～3-4に記載の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0489] 3.6 樹脂製造例5〔樹脂16〕

表3-4に示すアルコール成分、無水トリメリット酸以外のカルボン酸成分及びエステル化触媒を、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、235℃で反応率が90%に到達するまで縮重合反応させた。その後、無水トリメリット酸を添加して、210℃で1時間常圧にて反応させた後、20kPaにて表3-4に記載の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0490]

[表18]

表3-2

	樹脂1			樹脂2			樹脂3			樹脂4			樹脂5		
	使用量			使用量			使用量			使用量			使用量		
	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比
アルコール成分															
1,2-プロパンジオール	570	7.5	50	798	10.5	70	1216	16	80	--	--	--	570	7.5	50
2,3-ブタンジオール	675	7.5	50	405	4.5	30	--	--	--	--	--	--	675	7.5	50
グリセリン	--	--	--	--	--	--	368	4	20	--	--	--	--	--	--
BPA-PO ¹⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1960	5.6	70	--	--	--
BPA-EO ²⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	780	2.4	30	--	--	--
カルボン酸成分															
テフタル酸	1494	9.0	60	996	6.0	40	--	--	--	664	4.0	50	1494	9	60
無水トリメチット酸	288	1.5	14	864	4.5	30	--	--	--	--	--	--	288	1.5	10
反応生成物	A:1650	--	--	A:1000	--	--	A:2500	--	--	A:1700	--	--	B:1550	--	--
エステル化触媒 (助触媒含む)															
2-エチルヘキサ酸錫(II)	15.1	--	--	15.3	--	--	7.9	--	--	17.0	--	--	15.7	--	--
没食子酸	1.5	--	--	1.5	--	--	--	--	--	1.7	--	--	1.6	--	--
反応生成物/(カルボン酸成分+アルコール成分)×100	55			33			158			50			51		
軟化点(℃)	100.3			143.8			106.7			104.4			105.9		
ガラス転移点(℃)	63.1			68.3			58.7			58.2			60.2		
酸価(mgKOH/g)	18.4			15.4			15.1			10.2			24.7		
水酸基価(mgKOH/g)	33.6			36.9			45.1			38.8			39.6		

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(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシエチル)プロパン

[0491]

[表19]

表3-3

	樹脂6			樹脂7			樹脂8			樹脂9			樹脂10		
	使用量			使用量			使用量			使用量			使用量		
	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比
アルコール成分															
1,2-プロパンジオール	494	6.5	50	570	7.5	50	570	7.5	50	570	7.5	50	570	7.5	50
2,3-ブタンジオール	585	6.5	50	405	4.5	30	405	4.5	30	405	4.5	30	540	6.0	40
グリセリン	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
BPA-P0 ¹⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
BPA-E0 ²⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
カルボン酸成分															
テフタル酸	1295	7.8	60	1494	9	60	1494	9	60	1494	9	60	1494	9	60
無水トリメリット酸	250	1.3	10	576	3.0	20	576	3.0	20	576	3.0	20	288	1.5	10
反応生成物	C:1350	--	--	C:1600	--	--	E:1600	--	--	F:1400	--	--	G:1500	--	--
エステル化触媒 (助触媒含む)															
2-エチルヘキサ酸錫(II)	13.1	--	--	15.2	--	--	15.2	--	--	15.2	--	--	14.5	--	--
没食子酸	1.3	--	--	1.5	--	--	1.5	--	--	1.5	--	--	1.4	--	--
反応生成物/(カルボン酸成分+アルコール成分)×100	51			53			53			46			52		
軟化点(℃)	103.9			100.1			102.7			103.3			104.7		
ガラス転移点(℃)	61.8			54.8			62.2			59.6			60		
酸価(mgKOH/g)	22.3			27.5			26.7			15.7			20.8		
水酸基価(mgKOH/g)	41.5			33.3			31			37.1			36.9		

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(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシエチル)プロパン

[0492]

[表20]

表 3-4

	樹脂11			樹脂13			樹脂14			樹脂15			樹脂16		
	使用量			使用量			使用量			使用量			使用量		
	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比
アルコール成分															
1,2-プロパンジオール	570	7.5	50	570	7.5	50	912	12	80	912	12	80	--	--	--
2,3-ブタンジオール	540	6	40	675	7.5	50	270	3	20	270	3	20	--	--	--
グリセリン	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
BPA-P0 ⁽¹⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1715	4.9	70
BPA-E0 ⁽²⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	683	2.1	30
カルボン酸成分															
テフタル酸	1494	9	60	1494	9.0	60	1743	10.5	70	1743	10.5	70	813	4.9	70
無水トリメッ酸	288	1.5	10	288	1.5	10	288	1.5	10	586	3	20	269	1.4	20
反応生成物	H:1800	--	--	A:400	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
エステル化触媒 (助触媒含む)															
2-エチルヘキサン酸錫(II)	14.5	--	--	15.1	--	--	16.1	--	--	17.5	--	--	17.4	--	--
没食子酸	1.4	--	--	1.5	--	--	1.6	--	--	1.8	--	--	1.7	--	--
反応生成物/(カルボン酸成分+アルコール成分)×100	62			13			0			0			0		
軟化点(℃)	107.3			98.6			101.1			146.7			102.2		
ガラス転移点(℃)	62.5			60.5			60.4			66			60.6		
酸価(mgKOH/g)	26.4			14.5			28.6			22.5			25.8		
水酸基価(mgKOH/g)	44.3			30.2			40.1			35.6			31.2		

1) ポリキシンプロレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

2) ポリキシンプロレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

[0493]

[表21]

表 3 - 5

	樹脂12		
	使用量		
	g	モル	比率
ポリエステル原料モノマー (P)			モル比
アルコール成分			
1, 2-プロパンジオール	380	5	50
2, 3-ブタンジオール	450	5	50
カルボン酸成分			
テレフタル酸	996	6	60
無水トリメリット酸	192	1	10
反応生成物	A:1000	---	---
エステル化触媒(助触媒含む)			
2-エチルヘキサン酸錫(II)	15.2	---	---
没食子酸	1.5	---	---
両反応性モノマー			
アクリル酸	28.8	0.4	4
ビニル系樹脂原料モノマー (V)			重量比
スチレン	640	---	84
2-エチルヘキシルアクリレート	122	---	16
重合開始剤			
ジブチルパーオキサイド	35	---	---
Pの合計重量/Vの合計重量	4		
反応生成物/(カルボン酸成分+アルコール成分) × 100	33		
軟化点(°C)	103.5		
ガラス転移点(°C)	57.3		
酸価(mgKOH/g)	16.3		
水酸基価(mgKOH/g)	33.9		

[0494] 3.7 実施例 1 ~ 21、及び比較例 1、2

表 3 - 6 に示す結着樹脂100重量部、負帯電性荷電制御剤1.0重量部、着色剤5.0重量部、及びポリプロピレンワックス2.0重量部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。得られた混合物を二軸押出機により熔融混練し、冷却後、ハンマーミルを用いて1mm程度に粗粉碎した。得られた粗粉碎物をエアー

ジェット方式の粉碎機(IDS-2型、日本ニューマチック(株)製)により微粉碎後、分級し、体積中位粒径(D_{50})が $7.5\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。

[0495] 得られたトナー粒子100重量部に、外添剤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。

[0496] 各実施例及び比較例で用いた着色剤、荷電制御剤、離型剤及び荷電制御樹脂は以下のとおりである。

[0497] [着色剤]

黒色顔料:「Mogul-L」(キャボット社製)、カーボンブラック

シアン顔料:「ECB-301」(大日精化社製)、ピグメント・ブルー15:3

マゼンタ顔料:「Super Magenta R」(大日本インキ化学工業社製)、ピグメント・レッド122

イエロー顔料:「Palitol Yellow D1155」(BASF社製)、ピグメント・イエロー185

[0498] [荷電制御剤]

CCA-A:「ボントロンS-34」(オリエント化学工業社製)、負帯電性荷電制御剤

CCA-B:「ボントロンN-04」(オリエント化学工業社製)、正帯電性荷電制御剤

CCA-C:「LR-147」(日本カーリット社製)、負帯電性荷電制御剤

CCA-D:「ボントロンE-84」(オリエント化学工業社製)、負帯電性荷電制御剤

[0499] [離型剤]

ワックス-A:「ハイワックスNP-056」(三井化学社製)、ポリプロピレンワックス、融点 125°C

ワックス-B:「HNP-9」(日本精蠟社製)、パラフィンワックス、融点 75°C

ワックス-C:「カルナバワックス G1」(加藤洋行社製)、融点 80°C

[0500] [荷電制御樹脂]

CCR-A:「FCA-701PT」(藤倉化成社製)、正帯電性荷電制御樹脂、4級アンモニウム塩基含有スチレンアクリル系共重合体、軟化点: 123°C

[0501] [外添剤]

シリカ-A:「R-972」(日本アエロジル社製)、負帯電性疎水性シリカ、平均粒

径 16nm、疎水化処理剤 DMS(ジメチルジクロロシラン)

シリカ-B:「HDK H3050VP」(クラリアント社製)、正帯電性疎水性シリカ、平均粒径 8nm、疎水化処理剤 アミノシラン

シリカ-C:「SI-Y」(日本アエロジル社製)、負帯電性疎水性シリカ、平均粒径 40nm、疎水化処理剤 ジメチルシリコンオイル

[0502] 3.8 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ように改良した装置(但し、実施例15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)を改造した装置を用いた)にトナーを実装し、未定着画像を得た。その後、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)で、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。テープを貼る前とテープを貼って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)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3-6に示す。なお、定着試験に用いた紙は、シャープ(株)製のCopyBond SF-70NA(75g/m²)である。

[0503] 〔評価基準〕

A:最低定着温度が150℃未満である。

B:最低定着温度が150℃以上、170℃未満である。

C:最低定着温度が170℃以上である。

[0504] 3.9 試験例2〔保存性〕(全て共通)

トナー4gを20ml容の円筒型容器(直径約3cm)に入れ、温度55℃、相対湿度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、以下の評価基準より保存性を評価した。結果を表3-6に示す。

[0505] 〔評価基準〕

A : 72時間後で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時間後では凝集が認められる。

C : 48時間で凝集が認められる。

[0506] 3. 10 試験例 3 [帯電立ち上がり性]

トナー0.6gとシリコンフェライトキャリア(関東電化工業社製、平均粒子径 $90\mu\text{m}$)19.4g(但し、実施例15については、キャリアを「P-01」(フェライトキャリア:日本画像学会標準品、平均粒子径: $70\mu\text{m}$)に変更した)とを50mL容のポリ瓶に入れ、ボールミルを用いて250r/minで10分間混合し、1分、10分における帯電量をq/mメーター(EPPING社製)を用いて測定した。

[0507] 所定の混合時間後、q/mメーター付属のセルに規定量の現像剤を投入し、目開き $32\mu\text{m}$ のふるい(ステンレス製、綾織、線径: 0.0035mm)を通してトナーのみを90秒間前述の測定機で吸引した。そのとき発生するキャリア上の電圧変化をモニターし、以下の評価基準に従って、帯電立ち上がり性を評価した。結果を表3-6に示す。

[0508] [評価基準]

(混合時間1分における帯電量)/(混合時間10分における帯電量)の値が

A : 0.95以上

B : 0.9以上0.95未満

C : 0.9未満

[0509] 3. 11 試験例 4 [耐ホットオフセット性]

試験例1において、定着ロールの温度を 100°C から 240°C へと順次上昇させた際に、最初にオフセットが確認される温度を目視により判断し、以下の評価基準により、耐ホットオフセット性を評価した。結果を表3-6に示す。

[評価基準]

A : ホットオフセット発生温度が 210°C 以上

B : ホットオフセット発生温度が 180°C 以上、 210°C 未満

C : ホットオフセット発生温度が 180°C 未満

[0510]

[表22]

表3-6

No. 3-	樹脂種類*				混合重量比		着色剤	荷電 制御剤	ワックス	荷電 制御樹脂	外添剤	低温 定着性	保存性	帯電 立ち上がり性	耐ホット オフセット性
	樹脂L 物量	反応 生成 物量	樹脂H 物量	反応 生成 物量	樹脂L	樹脂H									
実施例1	1	55	2	33	70	30	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	A	A	A	A
実施例2	3	158	2	33	70	30	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	A	B	A	A
実施例3	4	50	2	33	70	30	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	B	A	A	A
実施例4	5	51	2	33	70	30	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	A	A	A	A
実施例5	6	51	2	33	70	30	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	A	A	A	A
実施例6	7	53	2	33	70	30	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	A	A	A	A
実施例7	8	53	2	33	70	30	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	B	A	A	A
実施例8	9	46	2	33	70	30	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	B	A	A	A
実施例9	10	52	2	33	70	30	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	B	A	A	A
実施例10	11	62	2	33	70	30	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	B	A	A	A
実施例11	12	33	2	33	70	30	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	B	A	B	B
実施例12	1	55	--	--	100	--	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	A	B	A	B
実施例13	--	--	2	33	--	100	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	B	A	A	A
実施例14	1	55	2	33	30	70	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	B	A	A	A
実施例15	1	55	2	33	70	30	黒色顔料	CCA-B	ワックス-A	CCR-A	シリカ-B	A	A	A	A
実施例16	1	55	2	33	70	30	ゾン顔料	CCA-C	ワックス-B	なし	シリカ-C	A	A	A	A
実施例17	1	55	2	33	70	30	ゼン顔料	CCA-D	ワックス-B	なし	シリカ-C	A	A	A	A
実施例18	1	55	2	33	70	30	イエロ-顔料	CCA-C	ワックス-B	なし	シリカ-C	A	A	A	A
実施例19	1	55	15	--	70	30	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	A	A	B	A
実施例20	14	--	2	33	70	30	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	A	A	B	A
実施例21	13	13	2	33	70	30	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	A	A	B	B
比較例1	16	--	15	--	70	30	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	B	A	C	A
比較例2	14	--	15	--	70	30	黒色顔料	CCA-A	ワックス-A	なし	シリカ-A	A	B	C	A

* 結着樹脂において、樹脂Lは軟化点が125℃以下の樹脂を、樹脂Hは軟化点が125℃を超える樹脂を、それぞれ意味する。
反応生成物量は、カルボン酸成分と7-ホル成分の総量中の、反応生成物の含有量(重量%)を示す。

[0511] 以上の結果より、式(1b)で表される芳香族化合物同士の反応生成物を用いて得られたポリエステル系樹脂を結着樹脂として含有した実施例3-1~3-21のトナーは、比較例3-1、3-2のトナーと対比して、トナーの低温定着性及び保存性のいずれもが良好であり、さらに帯電立ち上がり性及び耐ホットオフセット性にも優れていることが分かる。

[0512] <実施例4>

〔反応物の重量平均分子量〕

以下の方法により、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法により分子量分布を測定し、重量平均分子量を求める。

(1) 試料溶液の調製

濃度が0.5g/100mlになるように、反応物をテトラヒドロフランに、溶解させる。次いで、この溶液をポアサイズ2 μ mのフッ素樹脂フィルター(住友電気工業(株)製、FP-200)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℃の恒温槽中でカラムを安定させる。そこに試料溶液100 μ l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(5.0×10^2)、A-1000(1.01×10^3)、A-2500(2.63×10^3)、A-5000(5.97×10^3)、F-1(1.02×10^4)、F-2(1.81×10^4)、F-4(3.97×10^4)、F-10(9.64×10^4)、F-20(1.90×10^5)、F-40(4.27×10^5)、F-80(7.06×10^5)、F-128(1.09×10^6))を標準試料として作成したものを用いる。

測定装置：HLC-8220GPC(東ソー社製)

分析カラム：GMHXL+G3000HXL(東ソー社製)

[0513] 4.1 反応物製造例〔反応物A~F〕

表4-1に示す芳香族化合物、カルボン酸及び重合禁止剤を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラス

コに入れ、窒素雰囲気下、160℃で10時間反応させた。その後、得られた反応物の重量平均分子量が350以上であることを確認した。

[0514] [表23]

表 4 - 1

	反応物A		反応物B		反応物C		反応物D		反応物E		反応物F	
	使用量		使用量		使用量		使用量		使用量		使用量	
	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル
芳香族化合物												
エチレングリコール	--	--	--	--	--	--	--	--	1800	10	--	--
ジエチレングリコール	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2100	10
フェニル酸	1940	10	1940	10	1940	10	--	--	--	--	--	--
ジフェニル酸	--	--	--	--	--	--	2080	10	--	--	--	--
カルボン酸												
アクリル酸	620	10	--	--	--	--	620	10	620	10	620	10
マレイン酸	--	--	580	5	--	--	--	--	--	--	--	--
無水マレイン酸	--	--	--	--	580	5	--	--	--	--	--	--
重合禁止剤												
ターシャールブチルアルコール	1.28	--	1.26	--	1.26	--	1.35	--	1.21	--	1.55	--
重量平均分子量	530		600		610		500		470		480	

[0515] 4.2 樹脂製造例 1 [樹脂 A 1 ~ A 12]

表 4-2、4-3 に示すアルコール成分とテレフタル酸及びエステル化触媒を、窒素導入管、100℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃で1時間保温した後に180℃から230℃まで10℃/hrで昇温し、その後230℃で10時間縮重合反応させた。さらに、表 4-2、4-3 に示す反応物を180℃で添加し、5時間反応させた後、表 4-2、4-3 に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0516] 4.3 樹脂製造例 2 [樹脂 A 1 3]

表 4-3 に示すアルコール成分、テレフタル酸及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、230℃で10時間縮重合反応させ、さらに230℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。さらに、表 4-3 に示す反応物を180℃で添加し、5時間反応させた後、表 4-3 に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0517] 4.4 樹脂製造例 4 [樹脂 H 1]

表 4-4 に示す無水トリメリット酸と反応物以外のポリエステルの原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管、100℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、160℃まで昇温した。その後、表 4-4 に示す両反応性モノマー(アクリル酸)、スチレン系樹脂の原料モノマー及び重合開始剤の混合物を滴下ロートにより1時間かけて滴下した。滴下後、160℃に保持したまま、1時間付加重合反応を熟成させた後、230℃で10時間縮重合反応させ、さらに230℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。180℃まで冷却した後、表 4-4 に示す反応物を180℃で添加し、5時間反応させた後、最後に、表 4-4 に示す無水トリメリット酸を投入し、200℃、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ハイブリッド樹脂を得た。

[0518] 4.5 樹脂製造例5〔樹脂H2〕

表4-4に示す無水トリメリット酸と反応物以外のポリエステルの原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、160℃まで昇温した。その後、表4-4に示す両反応性モノマー(アクリル酸)、スチレン系樹脂の原料モノマー及び重合開始剤の混合物を滴下ロートにより1時間かけて滴下した。滴下後、160℃に保持したまま、1時間付加重合反応を熟成させた後、230℃で10時間縮重合反応させ、さらに230℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。さらに、表4-4に示す反応物を180℃で添加し、5時間反応させた後、表4-4に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ハイブリッド樹脂を得た。

[0519] 4.6 樹脂製造例6〔樹脂B1〕

表4-5に示すアルコール成分、テレフタル酸及びエステル化触媒を、窒素導入管、100℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃で1時間保温した後に180℃から230℃まで10℃/hrで昇温し、その後230℃で10時間縮重合反応させた。さらに、表4-5に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0520] 4.7 樹脂製造例7〔樹脂B2〕

表4-5に示すアルコール成分、テレフタル酸及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、230℃で10時間縮重合反応させ、さらに230℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。さらに、表4-5に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ポリエステルを得た。

[0521]

[表24]

表 4 - 2

	樹脂A1		樹脂A2		樹脂A3		樹脂A4		樹脂A5		樹脂A6	
	使用量		使用量		使用量		使用量		使用量		使用量	
	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル
アルコール成分												
1,2-プロパンジオール	1140	15	1140	15	1140	15	1140	15	1140	15	1140	15
2,3-ブタンジオール	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
カルボン酸成分												
テトラ酸	1618.5	9.75	1618.5	9.75	1618.5	9.75	1618.5	9.75	1618.5	9.75	1618.5	9.75
無水トリメリット酸	374.4	1.95	374.4	1.95	374.4	1.95	374.4	1.95	374.4	1.95	374.4	1.95
反応物	A:626.6	--	B:626.6	--	C:626.6	--	D:626.6	--	E:626.6	--	F:626.6	--
エポキシ化触媒 (助触媒含む)												
2-エチルヘキサン酸錫 (II)	15.7	--	15.7	--	15.7	--	15.7	--	15.7	--	15.7	--
没食子酸	1.6	--	1.6	--	1.6	--	1.6	--	1.6	--	1.6	--
反応物 / (アルコール成分 + カルボン酸成分) × 100 (重量比)	20		20		20		20		20		20	
軟化点 (°C)	115.6		116.7		114.1		116.5		115.2		116.2	
ガラス転移点 (°C)	63.1		62.3		62.5		60.3		61		61.3	
酸価 (mgKOH/g)	25.4		24.5		26.7		24.1		26.8		25.1	
水酸基価 (mgKOH/g)	31.2		34.1		31.5		29.8		31.5		30.2	

[0522]

[表25]

表 4-3

	樹脂A7		樹脂A8		樹脂A9		樹脂A10		樹脂A11		樹脂A12		樹脂A13	
	使用量		g	ml	g	ml	g	ml	g	ml	g	ml	g	ml
アクリル成分	--	--	1140	15	570	7.5	1140	15	1140	15	1140	15	--	--
1, 2-ブタンジオール	1350	15	--	--	675	7.5	--	--	--	--	--	--	--	--
2, 3-ブタンジオール	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1225	3.5
BPA-PO ¹⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	487.5	1.5
BPA-EO ²⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
カルボン酸成分	1618.5	9.75	1618.5	9.75	1618.5	9.75	1618.5	9.75	1618.5	9.75	1618.5	9.75	539.5	3.25
テフロン酸	374.4	1.95	374.4	1.95	374.4	1.95	374.4	1.95	374.4	1.95	374.4	1.95	124.8	0.65
無水トリメリット酸	A:668.6	--	A:626.6	--	A:647.6	--	A:626.6	--	A:626.6	--	A:1253.2	--	A:475.4	--
反応物	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
フェル酸	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
アクリル酸	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
エチル化触媒 (助触媒含む)	16.7	--	--	--	16.2	--	15.7	--	15.7	--	15.7	--	11.9	--
2-エチルヘキサ酸錫 (II)	1.7	--	1.6	--	1.6	--	1.6	--	1.6	--	1.6	--	1.2	--
没食子酸	--	--	15.7	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
チン触媒 ³⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
反応物/(アクリル成分+カルボン酸成分)×100 (重量比)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	40	40	20	20
軟化点 (°C)	120.8		114.1		115.4		95.4		135.4		110.3		113.9	
ガラス転移点 (°C)	67.4		58.2		66.2		51.9		68.7		60.2		65.6	
酸価 (mgKOH/g)	26.5		24.5		26.7		40.2		18.6		30.1		26.7	
水酸基価 (mgKOH/g)	31.6		36.4		34.2		43.5		21.6		35.4		34.2	

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) チタンジイソプロピレート・ビストリブチルアミン

[0523] [表26]

表 4-4

	樹脂H1		樹脂H2	
	使用量		使用量	
	g	モル	g	モル
ポリエステル原料モノマー (PES)				
アルコール成分				
1,2-ブドウ糖ジオール	1140	15	—	—
BPA-P(1)	—	—	1225	3.5
BPA-E(2)	—	—	487.5	1.5
カルボン酸成分				
テレフタル酸	1618.5	9.75	539.5	3.25
無水トリメリット酸	374.4	1.95	124.8	0.65
反応物	A:626.6	—	A:475.4	—
エステル化触媒(助触媒含む)				
没食子酸	1.6	—	1.2	—
2-エチルヘキサン酸錫(II)	15.7	—	11.9	—
両反応性モノマー				
アクリル酸	55.8	0.9	18.6	0.3
スチレン系樹脂原料モノマー (St)				
スチレン	657.9	—	499.1	—
2-エチルヘキシルアクリレート	125.3	—	95.1	—
反応物/(アルコール成分+カルボン酸成分)×100 (重量比)	20		20	
PES総量/St総量(重量比)	4.9		4.8	
軟化点(℃)	114.6		113.1	
ガラス転移点(℃)	61.2		61.4	
酸価(mgKOH/g)	28.4		26.4	
水酸基価(mgKOH/g)	30.4		31.9	

1) ポリオキシブドウ糖(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

[0524]

[表27]

表4-5

	樹脂B1		樹脂B2	
	使用量		使用量	
	g	モル	g	モル
アルコール成分				
1, 2-プロパンジオール	1140	15	--	--
BPA-PO ¹⁾	--	--	2450	7
BPA-EO ²⁾	--	--	975	3
カルボン酸成分				
テレフタル酸	1618.5	9.75	1079	6.5
無水トリメリット酸	374.4	1.95	249.6	1.3
エステル化触媒(助触媒含む)				
2-エチルヘキサン酸錫(II)	15.7	--	23.8	--
没食子酸	1.6	--	2.4	--
軟化点(°C)	114.6		114.9	
ガラス転移点(°C)	60.1		67.6	
酸価(mgKOH/g)	30.4		21.4	
水酸基価(mgKOH/g)	35.6		30.4	

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

[0525] 4.8 実施例1～6、10～17、及び比較例1、2

表4-6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 S-34」(オリエント化学工業社製、アゾ金属化合物)1重量部、着色剤「Regal 330 R」(キャボット社製、カーボンブラック)4.0重量部、及びポリプロピレンワックス「NP-105」(三井化学社製、融点: 140°C)2.0重量部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。得られた混合物を二軸押出機により熔融混練し、冷却後、ハンマーミルを用いて1mm程度に粗粉碎した。得られた粗粉碎物をエアージェット方式の粉碎機(IDS-2型、日本ニューマチック(株)製)により微粉碎後、分級し、体積中位粒径(D_{50})が $7.5\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。

[0526] 得られたトナー粒子100重量部に、外添剤として疎水性シリカ「アエロジル R-972」(日本アエロジル(株)製、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。

[0527] 4.9 実施例 7～9

着色剤として、カーボンブラック「Regal 330R」の代わりに、実施例 7 では、イエロー顔料「Palitol Yellow D1155」(BASF社製、P. Y. 185)6重量部、実施例 8 では、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)6重量部、実施例 9 では、シアン顔料「Toner Cyan BG」(クラリアント社製、P. B. 15:3)6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。

[0528] 4.10 実施例 18

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7重量部使用した以外は、実施例 1 と同様にして、トナーを得た。

[0529] 4.11 実施例 19

外添剤として、「アエロジル R-972」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。

[0530] 4.12 実施例 20

負帯電性荷電制御剤として、「ボントロン S-34」(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、ベンジル酸化合物のホウ素錯体)1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。

[0531] 4.13 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ように改良した装置(但し、実施例 18 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、未定着画像を得た。その後、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)で、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。テープを貼る前とテープを貼って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)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4-6に示す。なお、定着試験に用いた紙は、シャープ(株)製のCopyBond SF-70NA(75g/m²)である。

[0532] 〔評価基準〕

- A：最低定着温度が150℃未満である。
- B：最低定着温度が150℃以上、170℃未満である。
- C：最低定着温度が170℃以上である。

[0533] 4.14 試験例2〔保存性〕

トナー4gを温度55℃、相対湿度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、以下の評価基準より保存性を評価した。結果を表4-6に示す。

[0534] 〔評価基準〕

- A：72時間後で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時間後では凝集が認められる。
- C：48時間で凝集が認められる。

[0535] 4.15 試験例3〔帯電立ち上がり性〕

トナー0.6gとシリコンフェライトキャリア(関東電化工業社製、平均粒子径90μm)19.4g(但し、実施例18については、キャリアを「P-01」(フェライトキャリア：日本画像学会標準品、平均粒子径：70μm)に変更した)とを50mL容のポリ瓶に入れ、ボールミルを用いて250r/minで10分間混合し、1分、10分における帯電量をq/mメーター(EPPING社製)を用いて測定した。所定の混合時間後、q/mメーター付属のセルに規定量の現像剤を投入し、目開き32μmのふるい(ステンレス製、綾織、線径：0.0035mm)を通してトナーのみを90秒間前述の測定機で吸引した。そのとき発生するキャリア上の電圧変化をモニ

ターし、以下の評価基準に従って、帯電立ち上がり性を評価した。結果を表4-6に示す。

[0536] 〔評価基準〕

(混合時間1分における帯電量)/(混合時間10分における帯電量)の値が

A : 0.95以上

B : 0.9以上0.95未満

C : 0.9未満

[0537] 4.16 試験例4〔耐久性〕

「ページプレスト N-4」(カシオ計算機社製、定着：接触定着方式、現像：非磁性一成分現像方式、現像ロール径：2.3cm)にトナーを実装し、温度32℃、湿度85%の環境下にて黒化率5.5%の斜めストライプのパターンを連続して印刷した。途中、500枚ごとに黒ベタ画像を印字し、画像上のスジの有無を確認した。印刷は、画像上にスジが発生した時点で中止し、最高5000枚まで行った。画像上にスジが目視にて観察された時点までの印字枚数を、現像ロールにトナーが融着・固着したことによりスジが発生した枚数とし、以下の評価基準に従って、耐久性を評価した。即ち、スジの発生しない枚数が多いほど、トナーの耐久性が高いものと判断できる。結果を表4-6に示す。

[0538] 〔評価基準〕

A : スジが5000枚の印刷で発生せず

B : スジが2000枚以上5000枚未満の印刷で発生

C : スジが2000枚未満の印刷で発生

[0539]

[表28]

No. 4-	トナーの組成					トナーの評価					
	結着樹脂(重量部)	反応物*		着色剤	荷電 制御剤	荷電 制御樹脂	外添剤	低温 定着性	保存性	帯電立ち 上がり性	耐久性
実施例1	樹脂A1(100)	A(20)		黒	S-34	---	R-972	A	A	A	A
実施例2	樹脂A2(100)	B(20)		黒	S-34	---	R-972	A	A	A	A
実施例3	樹脂A3(100)	C(20)		黒	S-34	---	R-972	A	A	A	A
実施例4	樹脂A4(100)	D(20)		黒	S-34	---	R-972	A	B	A	B
実施例5	樹脂A5(100)	E(20)		黒	S-34	---	R-972	A	B	A	B
実施例6	樹脂A6(100)	F(20)		黒	S-34	---	R-972	A	B	A	B
実施例7	樹脂A1(100)	A(20)		黒	S-34	---	R-972	A	A	A	A
実施例8	樹脂A1(100)	A(20)		黒	S-34	---	R-972	A	A	A	A
実施例9	樹脂A1(100)	A(20)		黒	S-34	---	R-972	A	A	A	A
実施例10	樹脂A7(100)	A(20)		黒	S-34	---	R-972	B	A	A	A
実施例11	樹脂A8(100)	A(20)		黒	S-34	---	R-972	A	B	A	B
実施例12	樹脂A9(100)	A(20)		黒	S-34	---	R-972	A	A	A	A
実施例13	樹脂A10(50)/樹脂A11(50)	A(20)/A(20)		黒	S-34	---	R-972	A	A	A	A
実施例14	樹脂A12(100)	A(40)		黒	S-34	---	R-972	A	B	A	A
実施例15	樹脂A13(100)	A(20)		黒	S-34	---	R-972	B	A	A	A
実施例16	樹脂H1(100)	A(20)		黒	S-34	---	R-972	B	B	A	A
実施例17	樹脂H2(100)	A(20)		黒	S-34	---	R-972	B	B	A	A
実施例18	樹脂A1(100)	A(20)		黒	S-34	FCA-701PT	R-972	B	A	B	A
実施例19	樹脂A1(100)	A(20)		黒	S-34	---	TG-C243	B	A	A	A
実施例20	樹脂A1(100)	A(20)		黒	LR-147	---	R-972	B	A	A	A
比較例1	樹脂B1(100)	-		黒	S-34	---	R-972	A	B	C	B
比較例2	樹脂B2(100)	-		黒	S-34	---	R-972	B	A	C	A

表 4 - 6

* 樹脂の製造に用いられた反応物であり、カッコ内の数値は、反応物/(アクリル成分+カルボン酸成分)×100(重量比)を示す。

[0540] 以上の結果より、特定の芳香族化合物とカルボン酸の反応物を用いて得られたポリエステル系樹脂を結着樹脂として含有した実施例 4-1~4-20 のトナーは、比較例 4-1、4-2 のトナーと対比して、トナーの低温定着性と保存性と耐久性のいずれもが良好であり、トナーの帯電立ち上がり性に優れることが分かる。

[0541] <実施例 5>

5.1 非晶質ポリエステルの製造例 1 [樹脂 A 1、A 3、A 6]

表 5-1 に示す無水トリメリット酸と式 (Ia) で表される芳香族化合物以外の原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管、100℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃で 1 時間保温した後に 180℃から 230℃まで 10℃/hr で昇温し、その後 230℃で 10 時間縮重合反応させた（理論反応水量に基づく反応率 70~80%）。さらに、表 5-1 に示す前記芳香族化合物を添加し、180℃で 5 時間反応させた後、表 5-1 に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPa にて所望の軟化点に達するまで反応を行って、非晶質ポリエステルを得た。

[0542] 5.2 非晶質ポリエステルの製造例 2 [樹脂 A 2]

表 5-1 に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管、100℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃で 1 時間保温した後に 180℃から 230℃まで 10℃/hr で昇温し、その後 230℃で 10 時間縮重合反応させた。さらに、表 5-1 に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPa にて所望の軟化点に達するまで反応を行って、非晶質ポリエステルを得た。

[0543] 5.3 非晶質ポリエステルの製造例 3 [樹脂 A 4]

表 5-1 に示す無水トリメリット酸と式 (Ia) で表される芳香族化合物以外の原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下

、230℃で10時間縮重合反応させ、さらに230℃、8.0kPaにて1時間反応を行った（理論反応水量に基づく反応率70～80%）。さらに、表5－1に示す前記芳香族化合物を添加し、180℃で5時間反応させた後、表5－1に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、非晶質ポリエステルを得た。

[0544] 5.4 非晶質ポリエステルの製造例4〔樹脂A5〕

表5－1に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、230℃で10時間縮重合反応させ、さらに230℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。さらに、表5－1に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、非晶質ポリエステルを得た。

[0545]

[表29]

表5-1

	樹脂A1			樹脂A2			樹脂A3			樹脂A4			樹脂A5			樹脂A6		
	使用量			使用量			使用量			使用量			使用量			使用量		
	g	ml	ml比	g	ml	ml比	g	ml	ml比	g	ml	ml比	g	ml	ml比	g	ml	ml比
原料モノマー	アルコール成分																	
	1,2-ジメチルベンゼン			1140	15	100	570	7.5	50	--	--	--	--	--	--	1140	15	100
	2,3-ジメチルベンゼン			--	--	--	675	7.5	50	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	BPA PO ¹⁾			--	--	--	--	--	--	1715	4.9	70	1715	4.9	70	--	--	--
	BPA-EO ²⁾			--	--	--	--	--	--	682.5	2.1	30	682.5	2.1	30	--	--	--
イソ化触媒 (助触媒を含む)	カルボン酸成分																	
	テトラフル酸			1618.5	9.75	65	1618.5	9.75	65	755.3	4.55	65	755.3	4.55	65	1867.5	11.25	75
	無水トリメチル酸			374.4	1.95	13	374.4	1.95	13	174.72	0.91	13	174.72	0.91	13	374.4	1.95	13
	7-ヒドロキシ酸 ³⁾			582	3	20	582	3	20	271.6	1.4	20	--	--	--	58.2	0.3	2
式(1a)で表される芳香族化合物(4 ⁴⁾)	2-エチルヘキサ酸 ¹⁾			18.6	--	--	19.1	--	--	18.0	--	--	16.6	--	--	17.2	--	--
	没食子酸			1.9	--	--	1.9	--	--	1.8	--	--	1.7	--	--	1.7	--	--
	10.1			0	0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	0	0	0	1.05	1.05	1.05
	117.1			116.8	116.8	115.4	115.4	115.4	115.4	115.1	115.1	115.1	113.9	113.9	113.9	116.5	116.5	116.5
軟化点/最高ヒーク温度	68.3			69.4	69.4	69.2	69.2	69.2	69.2	68.4	68.4	68.4	68.6	68.6	68.6	70.2	70.2	70.2
	1.7			1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	66.9			65.4	65.4	66.2	66.2	66.2	66.2	66.8	66.8	66.8	65.6	65.6	65.6	65.7	65.7	65.7
	31.4			26.5	26.5	26.7	26.7	26.7	26.7	29.5	29.5	29.5	26.7	26.7	26.7	30.4	30.4	30.4
水酸基価 (mgKOH/g)	35.8			31.6	31.6	34.2	34.2	34.2	34.2	32.9	32.9	32.9	34.2	34.2	34.2	39.4	39.4	39.4

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) 式(1a)で表される芳香族化合物

4) 全原料モノマー中

[0546] 5.5 ハイブリッド樹脂の製造例1〔樹脂H1〕

表5-2に示す無水トリメリット酸以外のポリエステルの原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管、100℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、160℃まで昇温した。その後、表5-2に示す両反応性モノマー、スチレン系樹脂の原料モノマー及び重合開始剤の混合物を滴下ロートにより1時間かけて滴下した。滴下後、160℃に保持したまま、1時間付加重合反応を熟成させた後、230℃で10時間縮重合反応させ、さらに230℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。さらに、表5-2に示す無水トリメリット酸を添加し、200℃、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ハイブリッド樹脂を得た。

[0547] 5.6 ハイブリッド樹脂の製造例2〔樹脂H2〕

表5-2に示す無水トリメリット酸以外のポリエステルの原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、160℃まで昇温した。その後、表5-2に示す両反応性モノマー、スチレン系樹脂の原料モノマー及び重合開始剤の混合物を滴下ロートにより1時間かけて滴下した。滴下後、160℃に保持したまま、1時間付加重合反応を熟成させた後、230℃で10時間縮重合反応させ、さらに230℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。さらに、表5-2に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPaにて所望の軟化点に達するまで反応を行って、ハイブリッド樹脂を得た。

[0548]

[表30]

表5-2

	樹脂H1			樹脂H2		
	g	モル	モル比	g	モル	モル比
ポリエステル原料モノマー (PES)						
アルコール成分						
1,2-プロパンジオール	1140	15	100	—	—	—
BPA-PO ¹⁾	—	—	—	1715	4.9	70
BPA-EO ²⁾	—	—	—	682.5	2.1	30
カルボン酸成分						
テレフタル酸	1618.5	9.75	65	755.3	4.55	65
無水トリメリット酸	374.4	1.95	13	174.72	0.91	13
エステル化触媒 (助触媒を含む)						
2-エチルヘキサン酸錫(II)	15.7	—	—	16.6	—	—
没食子酸	1.6	—	—	1.7	—	—
両反応性モノマー						
アクリル酸	55.8	0.9	6	18.6	0.3	6
スチレン系樹脂原料モノマー (St)						
スチレン	657.9	—	—	698.8	—	—
2-エチルヘキシルアクリレート	125.3	—	—	133.1	—	—
重合開始剤						
ジブチルパーオキサイド	62.6	—	—	66.5	—	—
PES総量/St総量(重量比)	4			4		
軟化点(℃)	114.6			113.1		
吸熱の最高ピーク 温度(℃)	63.4			63.8		
軟化点/ 最高ピーク温度	1.8			1.8		
ガラス転移点(℃)	61.2			61.4		
酸価(mgKOH/g)	28.4			26.4		
水酸基価(mgKOH/g)	30.4			31.9		

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

[0549] 5.7 結晶性ポリエステルの製造例1〔樹脂C1、C3～C6、C8～C13〕

表5-3～5-5に示す原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ

、160℃で5時間かけて反応させた後、200℃に昇温、反応させて、結晶性ポリエステルを得た。

[0550] 5.8 結晶性ポリエステルの製造例2〔樹脂C2〕

表5-3に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、160℃で5時間かけて反応させた後、200℃に昇温した。さらに、表5-3に示す無水トリメリット酸を投入し、20分間反応させて、結晶性ポリエステルを得た。

[0551] 5.9 結晶性ポリエステルの製造例3〔樹脂C7〕

表5-4に示す原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、180℃で5時間かけて反応させた後、200℃に昇温、反応させて、結晶性ポリエステルを得た。

[0552]

[表31]

表5-3

	樹脂C1			樹脂C2			樹脂C3			樹脂C4			樹脂C5			樹脂C6		
	g	ml	ml比	g	ml	ml比	g	ml	ml比	g	ml	ml比	g	ml	ml比	g	ml	ml比
原料モノマー	アノール成分																	
	1,6-ヘキサジオール			1770	15	100	1239	11	70	1770	15	100	1770	15	100	1770	15	100
	1,4-ブタジオール			--	--	--	405	4.5	30	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	カルボン酸成分																	
	アノール			1566	13.5	90	1566	14	90	1392	12	80	1566	13.5	90	1566	13.5	90
モノマー	無水トリメリット酸			--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	7-オクタ酸 ¹⁾			582	3	20	582	3	20	1164	6	40	582	3	20	582	3	20
エステル化触媒 (助触媒を含む)																		
	2-エチルヘキサノ酸錫(II)			19.6	--	--	19.0	--	--	21.6	--	--	19.6	--	--	--	--	--
	没食子酸			--	--	--	--	--	--	--	--	--	2.0	--	--	2.0	--	--
	チタン触媒			--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	19.6	--	--
重合禁止剤																		
	ターシャリブチルアルコール			2.0	--	--	1.9	--	--	2.2	--	--	2.0	--	--	2.0	--	--
式(1a)で表される芳香族化合物 (wt% ²⁾)				9.5			9.5			18.2			9.5			9.5		
軟化点(°C)				105.4			107.5			98.7			104.9			104.5		
吸熱の最高ピーク温度(°C)				103.6			101.5			94.1			102.8			103.4		
軟化点/最高ピーク温度				1.02			1.06			1.05			1.02			1.01		

1) 式(1a)で表される芳香族化合物

2) 全原料モノマー中

[0553] [表32]

表5-4

	樹脂C7			樹脂C8			樹脂C9			樹脂C10		
	使用量			使用量			使用量			使用量		
	g	ml	ml比	g	ml	ml比	g	ml	ml比	g	ml	ml比
原料モノマー	アルコール成分											
	1,6-ヘキサジオール			1770	15	100	1770	15	100	1593	13.5	90
	コニフェリアルコール ¹⁾			--	--	--	--	--	--	--	--	--
	ジヒポリアルコール ¹⁾			--	--	--	--	--	--	540	3	20
	カルボン酸成分			--	--	--	--	--	--	630	3	20
モノマー	マレ酸			--	--	--	1566	13.5	90	1740	15	100
	テフタル酸			1992	12	80	--	--	--	--	--	--
	フェルラ酸 ¹⁾			582	3	20	--	--	--	--	--	--
	シリンガ酸 ¹⁾			--	--	--	594	3	20	--	--	--
	イソマル化触媒 (助触媒を含む)											
2-エチルヘキサン酸錫(II) 没食子酸	21.7	--	--	19.7	--	--	19.4	--	--	19.8	--	--
	2.2	--	--	2.0	--	--	1.9	--	--	2.0	--	--
重合禁止剤												
ターシャリアールアルコール		--	--	2.0	--	--	1.9	--	--	2.0	--	--
式(1a)で表される芳香族化合物 (ml% ²⁾)	20			9.5			9.5			9.5		
軟化点(℃)	123.1			106.1			105.7			105.3		
吸熱の最高ピーク温度(℃)	128.7			103.2			102.5			101.9		
軟化点/最高ピーク温度	0.96			1.03			1.03			1.03		

1) 式(1a)で表される芳香族化合物

2) 全原料モノマー中

[0554]

[表33]

表5-5

	樹脂C11				樹脂C12				樹脂C13			
	使用量				使用量				使用量			
	g	モル	モル比		g	モル	モル比		g	モル	モル比	
原料モノマー	アクリル成分											
	1,6-ヘキサジオール											
	エチレングリコール ¹⁾											
	1593	13.5	90		1770	15	100		1770	15	100	
カルボン酸成分	フマル酸											
	テレフタル酸											
	フエリ酸 ¹⁾											
	540	3	20		--	--	--		--	--	--	
エステル化触媒 (助触媒を含む)	1566	13.5	90		1740	15	100		1723	14.85	99	
	--	--	--		--	--	--		--	--	--	
	2-エチルキナ酸錫(II)											
	582	3	20		--	--	--		58	0.3	2	
没食子酸	21.4	--	--		17.6	--	--		17.8	--	--	
	2.1	--	--		--	--	--		--	--	--	
	重合禁止剤											
	2.1	--	--		1.8	--	--		1.8	--	--	
式(Ia)で表される芳香族化合物 (モル%) ²⁾	18.2				0				1.0			
	軟化点(°C)											
	100.6				111.6				110.1			
	97.5				113.5				111.9			
軟化点/最高ヒック温度	1.03				0.98				0.98			
	1) 式(Ia)で表される芳香族化合物											
	2) 全原料モノマー中											

[0555] 5.10 実施例1～12、16～21、25及び比較例1～4

表5-6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 S-34」(オリエント化学工業社製、アゾ金属化合物)1重量部、着色剤「Regal 330 R」(キャボット社製、カーボンブラック)4.0重量部、及びポリプロピレンワックス「NP-105」(三井化学社製、融点:140°C)2.0重量部を、ヘンシェルミ

キサーを用いて混合した。得られた混合物を二軸押出機により熔融混練し、冷却後、ハンマーミルを用いて1mm程度に粗粉碎した。得られた粗粉碎物をエアージェット方式の粉碎機(IDS-2型、日本ニューマチック(株)製)により微粉碎後、分級し、体積中位粒径(D_{50})が $7.5\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。

[0556] 得られたトナー粒子100重量部に、外添剤として疎水性シリカ「アエロジル R-972」(日本アエロジル(株)製、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。

[0557] 5.11 実施例 13～15

着色剤として、カーボンブラック「Regal 330R」の代わりに、実施例 13 では、イエロー顔料「Palitol Yellow D1155」(BASF社製、P.Y.185)6重量部、実施例 14 では、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)6重量部、実施例 15 では、シアン顔料「Toner Cyan BG」(クラリアント社製、P.B.15:3)6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。

[0558] 5.12 実施例 22

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°C)を7重量部使用した以外は、実施例 1 と同様にして、トナーを得た。

[0559] 5.13 実施例 23

外添剤として、「アエロジル R-972」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。

[0560] 5.14 実施例 24

負帯電性荷電制御剤として、「ボントロン S-34」(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、ベンジル酸化合物のホウ素錯体)1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。

[0561] 5.15 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ように改良した装置(但し、実施例22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、未定着画像を得た。

[0562] その後、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)で、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)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。なお、定着試験に用いた紙は、シャープ(株)製のCopyBond SF-70NA(75g/m²)である。結果を表5-6に示す。

[0563] 〔評価基準〕

- 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。

[0564] 5.16 試験例2〔保存性〕

トナー4gを温度50℃、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5-6に示す。

[0565] 〔評価基準〕

- A: 72時間後で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時間後では凝集が認められる。
- C: 48時間で凝集が認められる。

[0566] 5.17 試験例3〔帯電立ち上がり性〕

トナー0.6gとシリコンフェライトキャリア(関東電化工業社製、平均粒子

径 $90\mu\text{m}$) 19.4g (但し、実施例 18 については、キャリアを「P-01」(フェライトキャリア：日本画像学会標準品、平均粒子径： $70\mu\text{m}$)に変更した)とを 50mL 容のポリ瓶に入れ、ボールミルを用いて 250r/min で 10 分間混合し、1 分、10 分における帯電量を q/m メーター (EPPING 社製) を用いて測定した。所定の混合時間後、q/m メーター付属のセルに規定量の現像剤を投入し、目開き $32\mu\text{m}$ のふるい (ステンレス製、綾織、線径： 0.0035mm) を通してトナーのみを 90 秒間吸引した。そのとき発生するキャリア上の電圧変化をモニターし、以下の評価基準に従って、帯電立ち上がり性を評価した。結果を表 5-6 に示す。

[0567] 〔評価基準〕

(混合時間 1 分における帯電量) / (混合時間 10 分における帯電量) の値が

- A : 0.95 以上
- B : 0.90 以上 0.95 未満
- C : 0.85 以上 0.90 未満
- D : 0.85 未満

[0568]

[表34]

表5-6

No. 5-	結着樹脂 (重量比)	式(1a)で表される芳香族化合物の含有量(%)		荷電制御剤	荷電制御樹脂	着色剤	外添剤	低温定着性	保存性	帯電立ち上がりの性
		非晶質樹脂	結晶性樹脂							
実施例1	樹脂A1/樹脂C1 (80/20)	A1 (10.1)	C1 (9.5)	S-34	---	黒	R-972	A	A	A
実施例2	樹脂A1/樹脂C2 (80/20)	A1 (10.1)	C2 (9.3)	S-34	---	黒	R-972	B	A	A
実施例3	樹脂A1/樹脂C3 (80/20)	A1 (10.1)	C3 (9.5)	S-34	---	黒	R-972	A	B	A
実施例4	樹脂A1/樹脂C4 (80/20)	A1 (10.1)	C4 (18.2)	S-34	---	黒	R-972	B	A	A
実施例5	樹脂A1/樹脂C5 (80/20)	A1 (10.1)	C5 (9.3)	S-34	---	黒	R-972	A	A	A
実施例6	樹脂A1/樹脂C6 (80/20)	A1 (10.1)	C6 (9.5)	S-34	---	黒	R-972	A	B	A
実施例7	樹脂A1/樹脂C7 (80/20)	A1 (10.1)	C7 (20)	S-34	---	黒	R-972	B	A	A
実施例8	樹脂A1/樹脂C8 (80/20)	A1 (10.1)	C8 (9.5)	S-34	---	黒	R-972	A	A	A
実施例9	樹脂A1/樹脂C9 (80/20)	A1 (10.1)	C9 (9.5)	S-34	---	黒	R-972	A	A	A
実施例10	樹脂A1/樹脂C10 (80/20)	A1 (10.1)	C10 (9.5)	S-34	---	黒	R-972	A	A	A
実施例11	樹脂A1/樹脂C11 (80/20)	A1 (10.1)	C11 (18.2)	S-34	---	黒	R-972	B	A	A
実施例12	樹脂A1/樹脂C12 (80/20)	A1 (10.1)	C12 (0)	S-34	---	黒	R-972	A	A	B
実施例13	樹脂A1/樹脂C1 (80/20)	A1 (10.1)	C1 (9.5)	S-34	---	黒	R-972	A	A	A
実施例14	樹脂A1/樹脂C1 (80/20)	A1 (10.1)	C1 (9.5)	S-34	---	黒	R-972	A	A	A
実施例15	樹脂A1/樹脂C1 (80/20)	A1 (10.1)	C1 (9.5)	S-34	---	黒	R-972	A	A	A
実施例16	樹脂A2/樹脂C1 (80/20)	A2 (0)	C1 (9.5)	S-34	---	黒	R-972	A	A	B
実施例17	樹脂A3/樹脂C1 (80/20)	A3 (10.1)	C1 (9.5)	S-34	---	黒	R-972	A	A	A
実施例18	樹脂A4/樹脂C1 (80/20)	A4 (10.1)	C1 (9.5)	S-34	---	黒	R-972	B	A	A
実施例19	樹脂A5/樹脂C1 (80/20)	A5 (0)	C1 (9.5)	S-34	---	黒	R-972	B	A	B
実施例20	樹脂H1/樹脂C1 (80/20)	H1 (0)	C1 (9.5)	S-34	---	黒	R-972	B	B	B
実施例21	樹脂H2/樹脂C1 (80/20)	H2 (0)	C1 (9.5)	S-34	---	黒	R-972	B	B	B
実施例22	樹脂A1/樹脂C1 (80/20)	A1 (10.1)	C1 (9.5)	S-34	FCA-701PT	黒	R-972	B	A	B
実施例23	樹脂A1/樹脂C1 (80/20)	A1 (10.1)	C1 (9.5)	S-34	---	黒	TG-C243	B	A	A
実施例24	樹脂A1/樹脂C1 (80/20)	A1 (10.1)	C1 (9.5)	LR-147	---	黒	R-972	B	A	A
実施例25	樹脂A6/樹脂C13 (80/20)	A6 (1.1)	C13 (1)	S-34	---	黒	R-972	A	A	C
比較例1	樹脂A2/樹脂C12 (80/20)	A2 (0)	C12 (0)	S-34	---	黒	R-972	A	B	D
比較例2	樹脂A5/樹脂C12 (80/20)	A5 (0)	C12 (0)	S-34	---	黒	R-972	B	B	D
比較例3	樹脂H1/樹脂C12 (80/20)	H1 (0)	C12 (0)	S-34	---	黒	R-972	C	B	D
比較例4	樹脂H2/樹脂C12 (80/20)	H2 (0)	C12 (0)	S-34	---	黒	R-972	C	B	D

[0569] 以上の結果より、結晶性樹脂と非晶質樹脂の少なくともいずれか一方に特

定の芳香族化合物を用いて得られたポリエステルを結着樹脂として含有した実施例 5-1 ~ 5-25 のトナーは、比較例 5-1 ~ 5-4 のトナーと対比して、トナーの低温定着性と保存性のいずれもが良好であり、トナーの帯電立ち上がり性にも優れていることが分かる。

[0570] <実施例 6>

[分散体中の粒子の平均粒径]

レーザー回折型粒径測定機（株式会社島津製作所製、SALD-2000J）を用いて、測定用セルに蒸留水を加え、吸光度が適正範囲になる濃度で体積中位粒径（ D_{50} ）を測定する。

[0571] 6.1 樹脂製造例 1 [樹脂 1、2、4、5、6、8、11、12]

表 6-1、6-2 に示す無水トリメリット酸と式 (Ia) で表される芳香族化合物以外の原料モノマー（アルコール成分及びカルボン酸成分）及びエステル化触媒を、窒素導入管 100℃ の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃ で 5 時間反応した後に 180℃ から 230℃ まで 5℃/hr で昇温し、その後 230℃ で反応率が 90% に到達するまで、縮重合反応させた。さらに、180℃ に冷却し、表 6-1、6-2 に示す前記芳香族化合物を添加し、180℃ で 5 時間反応させた後、表 6-1、6-2 に示す無水トリメリット酸を添加して、210℃ で 1 時間常圧にて反応させ、その後、10kPa にて表 6-1、6-2 に記載の軟化点となるように反応を行って、ポリエステルを得た。ここで反応率とは、アルコール成分及びカルボン酸成分のカルボキシ基と水酸基とから計算される理論反応水の排出完了時を 100% として換算された値である。

[0572] 6.2 樹脂製造例 2 [樹脂 3]

表 6-1 に示す無水トリメリット酸と式 (Ia) で表される芳香族化合物以外の原料モノマー（アルコール成分及びカルボン酸成分）及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、235℃ で反応率が 90% に到達するまで、縮重合反応させ、さらに 235℃、8.0kPa にて 1 時間反応を行った。さらに、

表6-1に示す前記芳香族化合物を添加し、180℃で5時間反応させた後、表6-1に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPaにて表6-1に記載の軟化点となるように反応を行って、ポリエステルを得た。

[0573] 6.3 樹脂製造例3〔樹脂7〕

表6-1に示すフマル酸、無水トリメリット酸及び式(Ia)で表される芳香族化合物以外の原料モノマー(アルコール成分及びカルボン酸成分)及びエステル化触媒を、窒素導入管、100℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃で2時間反応した後に180℃から230℃まで5℃/hrで昇温し、その後230℃で反応率が90%に到達するまで、縮重合反応させた。さらに、冷却後、表6-1に示す前記芳香族化合物を添加し、180℃で5時間反応させた後、表6-1に示すフマル酸、無水トリメリット酸及び重合禁止剤を添加して、180℃から210℃まで常圧にて5時間かけて反応させ、その後、10kPaにて表6-1に記載の軟化点となるように反応を行って、ポリエステルを得た。

[0574] 6.4 樹脂製造例4〔樹脂9〕

表6-3に示す無水トリメリット酸と式(Ia)で表される芳香族化合物以外のポリエステルの原料モノマー(アルコール成分及びカルボン酸成分)及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、160℃まで昇温した。その後、表6-3に示す両反応性モノマー(アクリル酸)、ビニル系樹脂の原料モノマー及び重合開始剤の混合物を滴下ロートにより1時間かけて滴下した。滴下後、160℃に保持したまま、1時間付加重合反応を熟成させた。その後、180℃まで昇温し、2時間反応させた後、210℃まで5℃/hrにて昇温し、210℃にて反応率が90%に到達するまで反応させた。その後、180℃に冷却し、表6-3に示す前記芳香族化合物を添加し、180℃で5時間反応させた後、表6-3に示す無水トリメリット酸を添加して、200℃で反応させ、10kPaにて表6-3に記載の軟化点となるように反応を行って、ハイブリッド樹脂を得た。

[0575] 6.5 樹脂製造例5〔樹脂10〕

表6-1に示す原料モノマー(アルコール成分及びカルボン酸成分)及びエステル化触媒を、窒素導入管、100℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃で2時間反応した後に180℃から210℃まで5℃/hrで昇温し、その後210℃で反応率が90%に到達するまで、縮重合反応させた。その後、20kPaにて表6-1に記載の軟化点となるように反応を行った。

[0576] 6.6 樹脂製造例6〔樹脂13、14〕

表6-2に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー(アルコール成分及びカルボン酸成分)及びエステル化触媒を、窒素導入管、100℃の熱水を通した分留管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、180℃で2反応した後に180℃から230℃まで5℃/hrで昇温し、その後230℃で反応率が90%に到達するまで、縮重合反応させた。さら無水トリメリット酸を添加して、210℃で1時間常圧にて反応させ、その後、10kPaにて表6-2に記載の軟化点となるように反応を行って、ポリエステルを得た。

[0577] 6.7 樹脂製造例7〔樹脂15〕

表6-2に示す無水トリメリット酸以外の原料モノマー及びエステル化触媒を、窒素導入管を装備した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、235℃で反応率が90%に到達するまで、縮重合反応させ、さらに235℃、8.0kPaにて1時間反応を行った。その後、210℃に冷却し、表6-2に示す無水トリメリット酸を添加して、210℃で1時間常圧にて反応させた後、10kPaにて表6-2に記載の軟化点となるように反応を行って、ポリエステルを得た。

[0578]

[表35]

表 6-1

	樹脂1			樹脂2			樹脂3			樹脂4			樹脂5			樹脂6			樹脂7		
	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比	g	モル	モル比
アルコール成分																					
1,2-プロパンジオール	1064	14	70	1064	14	70	--	--	--	798	10.5	70	1064	14	70	1064	14	70	798	10.5	70
2,3-ブタンジオール	540	6	30	540	6	30	--	--	--	405	4.5	30	360	4	20	360	4	20	405	4.5	30
BPA-P0 ¹⁾	--	--	--	--	--	--	2450	7	70	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
BPA-E0 ²⁾	--	--	--	--	--	--	975	3	30	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
エチレングリコール ³⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	720	4	20	--	--	--	--	--	--
ジエチレングリコール ³⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	840	4	20	--	--	--
カルボン酸成分																					
フェル酸 ³⁾	1940	10	50	1552	8	40	970	5	50	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1455	7.5	50
シリン酸 ³⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1485	7.5	50	--	--	--	--	--	--	--	--	--
テフタ酸	1992	12	60	1660	10	50	996	6	60	1494	9	60	2324	14	70	2324	14	70	1494	9	60
アルキル無水コハク酸-A	--	--	--	1072	4	20	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
無水トリメチル酸	384	2	10	384	2	10	192	1	10	288	1.5	10	384	2	10	384	2	10	288	1.5	10
アミ酸	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	348	3	20
エステル化触媒 (助触媒含む)																					
2-エチルヘキサン酸錫(II)	29.6	--	--	31.4	--	--	27.9	--	--	22.4	--	--	24.3	--	--	24.9	--	--	23.9	--	--
没食子酸	3.0	--	--	3.1	--	--	2.8	--	--	2.2	--	--	2.4	--	--	2.5	--	--	2.4	--	--
重合禁止剤																					
ターシャリブチルアルコール	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2.4	--	--
軟化点(℃)	104.2			103.4			100.6			105.9			103.6			101.8			102.5		
ガラス転移点(℃)	60.2			55.4			60.1			58.6			61.6			61			56.4		
酸価(mgKOH/g)	20.6			15.6			18.6			22.4			24.8			27.8			25.3		
水酸基価(mgKOH/g)	48.9			44.2			35.8			51.2			46.3			46.6			40.1		

3) 式(1a)で表される芳香族化合物

1) ポリプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシエチル)プロパン

2) ポリシクロヘキサン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシエチル)プロパン

[0579]

[表36]

表 6-2

	樹脂8		樹脂10		樹脂11		樹脂12		樹脂13		樹脂14		樹脂15	
	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル	g	モル
アルコール成分														
1, 2-プロパンジオール	1140	15	798	10.5	798	10.5	798	10.5	912	12	912	12	--	--
2, 3-ブタンジオール	--	--	405	4.5	405	4.5	270	3	270	3	270	3	--	--
BPA-PO ¹⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2450	7
BPA-EO ²⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	975	3
エポキシアルキド ³⁾	--	--	--	--	--	--	540	3	--	--	--	--	--	--
ジフェニルエーテル ³⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
カルボン酸成分														
フェル酸 ³⁾	873	4.5	4365	22.5	727.5	3.75	1455	7.5	--	--	--	--	--	--
シリン酸 ³⁾	--	--	--	--	742.5	3.75	25	--	--	--	--	--	--	--
テフタル酸	1245	7.5	--	--	1494	9	1494	9	1992	12	1743	10.5	1328	8
アルキル無水コハク酸-A	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
無水トリメチル酸	576	3	--	--	288	1.5	288	1.5	288	1.5	576	3	192	1
アミ酸	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
エステル化触媒 (助触媒含む)														
2-エチルキサン酸錫(II)	19.2	--	27.8	--	22.3	--	24.2	--	17.3	--	17.5	--	24.7	--
没食子酸	1.9	--	2.8	--	2.2	--	2.4	--	1.7	--	1.8	--	2.5	--
重合禁止剤														
ターシャリブチルアルコール	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
軟化点(°C)	143.6		96.2		103.7		102.3		103.5		145.9		103.5	
ガラス転移点(°C)	67.3		51.3		58.4		56.6		58.4		66.9		62.3	
酸価(mgKOH/g)	18.5		11.2		24.9		21.3		37.7		30.5		30.8	
水酸基価(mgKOH/g)	47.7		88.4		33.3		42.1		48.2		45.5		42.5	

3) 式(1a)で表される芳香族化合物

1) ポリキサン酸ビニル(2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)

2) ポリキサン酸ビニル(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)

[0580] [表37]

表 6 - 3

	樹脂9		
	使用量		
	g	モル	比率
ポリエステル原料モノマー (P)			モル比
アルコール成分			
1, 2-プロパンジオール	798	10.5	70
2, 3-ブタンジオール	405	5.3	30
カルボン酸成分			
フェルラ酸 ¹⁾	1455	7.3	50
テレフタル酸	1245	7.5	50
無水トリメリット酸	288	1.5	10
エステル化触媒 (助触媒含む)			
2-エチルヘキサン酸錫 (II)	21.2	---	---
没食子酸	2.1	---	---
両反応性モノマー			
アクリル酸	55.8	0.9	6
ビニル系樹脂原料モノマー (V)			重量比
スチレン	922	---	84
2-エチルヘキシルアクリレート	176	---	16
重合開始剤			
ジブチルパーオキサイド	44	---	4
Pの合計重量/Vの合計重量	4		
軟化点 (°C)	103.4		
ガラス転移点 (°C)	59.1		
酸価 (mgKOH/g)	25.6		
水酸基価 (mgKOH/g)	49.6		

1) 式 (Ia) で表される芳香族化合物

[0581] 6.8 実施例 1 ~ 20 及び比較例 1、2

〔樹脂分散液の調製〕

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を備えた 5 L 容の容器にメチルエチルケトン 600g を投入し、表 6 - 4 に示す結着樹脂 200g を室温にて添加し、溶解させた。得られた溶液に、トリエチルアミン 10g を添加して中和し、続いてイオン交換水 2000g を添加した後、250r/min の攪拌速度で

、減圧下、50℃以下の温度でメチルエチルケトンを留去し、自己分散型の水
系樹脂粒子分散液（樹脂含有量：9.6重量%（固形分換算））を得た。得られた樹
脂分散体中に分散するポリエステル粒子（一次粒子）の平均粒径（体積中位粒径
）は0.3 μm であった。

[0582] 〔着色剤分散液の調製〕

表6-4に示す着色剤50g、非イオン性界面活性剤（エマルゲン150、花王（
株）製、ポリオキシエチレン라우リルエーテル、HLB：18.4、曇点：100℃以上
）5g及びイオン交換水200gを混合し、銅フタロシアニン溶解させ、ホモジナ
イザーを用いて10分間分散させ、顔料が平均粒径（体積中位粒径）120nmで分
散した着色剤分散液を得た。

[0583] 〔離型剤分散液の調製〕

表6-4に示す離型剤50g、カチオン性界面活性剤（サニゾールB50、花王（
株）製）5g及びイオン交換水200gを95℃に加熱して、ホモジナイザーを用いて
、パラフィンワックスを分散させた後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処
理し、パラフィンワックスが平均粒径（体積中位粒径）550nmで分散した離型
剤分散液を得た。

[0584] 〔荷電制御剤分散液の調製〕

表6-4に示す荷電制御剤50g、非イオン性界面活性剤（エマルゲン150、花
王（株）製、ポリオキシエチレン라우リルエーテル、HLB：18.4、曇点：100℃
以上）5g及びイオン交換水200gを混合し、ガラスビーズを使用し、サンドグラ
インダーを用いて10分間分散させて、荷電制御剤が平均粒径（体積中位粒径
）500nmで分散した荷電制御剤分散液を調製した。

[0585] 〔着色剤〕

黒色顔料：「Mougl-L」（キャボット社製）、カーボンブラック

シアン顔料：「ECB-301」（大日精化社製）、ピグメント・ブルー15:3

マゼンタ顔料：「Super Magenta R」（大日本インキ化学工業社製）、ピグメン
ト・レッド122

イエロー顔料：「Palitol Yellow D1155」（BASF社製）、ピグメント・イエロ

—185

[0586] 〔離型剤〕

ワックス-A:「ハイワックスNP-056」(三井化学社製)、ポリプロピレンワックス、融点125°C

ワックス-B:「HNP-9」(日本精鑑社製)、パラフィンワックス、融点75°C

[0587] 〔着色剤〕

黒色顔料:「Mougl-L」(キャボット社製)、カーボンブラック

シアン顔料:「ECB-301」(大日精化社製)、ピグメント・ブルー15:3

マゼンタ顔料:「Super Magenta R」(大日本インキ化学工業社製)、ピグメント・レッド122

イエロー顔料:「Palitol Yellow D1155」(BASF社製)、ピグメント・イエロー185

[0588] 〔離型剤〕

ワックス-A:「ハイワックスNP-056」(三井化学社製)、ポリプロピレンワックス、融点125°C

ワックス-B:「HNP-9」(日本精鑑社製)、パラフィンワックス、融点75°C

[0589] 〔凝集工程〕

得られた樹脂粒子分散液490g、着色剤分散液20g、離型剤分散液15g、荷電制御剤分散液7g及びカチオン性界面活性剤(サニゾールB50、花王(株)製)2gを、丸型のステンレス製フラスコ中でホモジナイザーを用いて混合し、分散させた後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら48°Cまで加熱した。さらに、48°Cで1時間保持した後、平均粒径(体積中位粒径)が6.0 μm の凝集粒子が形成されていることが確認された。

[0590] 〔合一工程〕

凝集粒子が形成された凝集粒子分散液に、アニオン性界面活性剤(ペレックスSS-L、花王(株)製)3gを添加した後、前記ステンレス製フラスコに還流管を装着し、攪拌を継続しながら、5°C/minの速度で80°Cまで加熱し、5時間保持して、凝集粒子を合一し、融合させた。その後、冷却し、融合粒子をろ過し

、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥させることにより、得られた着色樹脂微粒子粉末の体積中位粒径(D_{50})は $6.3\mu\text{m}$ であった。

[0591] 〔表面処理工程〕

得られた着色樹脂微粒子粉末100重量部に対して1.0重量部の外添剤を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して外添し、シアントナーとした。得られたシアントナーの体積中位粒径(D_{50})は $6.5\mu\text{m}$ であった。

[0592] 各実施例及び比較例で用いた着色剤、離型剤、荷電制御剤及び外添剤は以下のとおりである。

[0593] 〔着色剤〕

黒色顔料：「Mougl-L」（キャボット社製）、カーボンブラック

シアン顔料：「ECB-301」（大日精化社製）、ピグメント・ブルー15:3

マゼンタ顔料：「Super Magenta R」（大日本インキ化学工業社製）、ピグメント・レッド122

イエロー顔料：「Palitol Yellow D1155」（BASF社製）、ピグメント・イエロー185

[0594] 〔離型剤〕

ワックス-A：「ハイワックスNP-056」（三井化学社製）、ポリプロピレンワックス、融点 125°C

ワックス-B：「HNP-9」（日本精鑑社製）、パラフィンワックス、融点 75°C

[0595] 〔荷電制御剤〕

CCA-A：「ボントロンS-34」（オリエント化学工業社製）、負帯電性荷電制御剤

CCA-B：「ボントロンN-04」（オリエント化学工業社製）、正帯電性荷電制御剤

CCA-C：「LR-147」（日本カーリット社製）、負帯電性荷電制御剤

CCA-D：「ボントロンE-84」（オリエント化学工業社製）、負帯電性荷電制御剤

[0596] 〔外添剤〕

シリカ-A：「R-972」（日本アエロジル社製）、負帯電性疎水性シリカ、平均粒径 16nm 、疎水化処理剤 DMS（ジメチルジクロロシラン）

シリカ-B：「HDK H3050VP」（クラリアント社製）、正帯電性疎水性シリカ、平

均粒径 8nm、疎水化処理剤 アミノシラン

シリカ-C:「SI-Y」(日本アエロジル社製)、負帯電性疎水性シリカ、平均粒径 40nm、疎水化処理剤 ジメチルシリコンオイル

[0597] 6.9 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ように改良した装置(但し、実施例15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)を改造した装置を用いた)にトナーを実装し、未定着画像を得た。その後、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)で、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。テープを貼る前とテープを貼って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)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6-4に示す。なお、定着試験に用いた紙は、シャープ(株)製のCopyBond SF-70NA(75g/m²)である。

[0598] 〔評価基準〕

A:最低定着温度が150℃未満である。

B:最低定着温度が150℃以上、170℃未満である。

C:最低定着温度が170℃以上である。

[0599] 6.10 試験例2〔保存性〕

トナー4gを20ml容の円筒型容器(直径約3cm)に入れ、温度55℃、相対湿度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、以下の評価基準より保存性を評価した。結果を表6-4に示す。

[0600] 〔評価基準〕

A:72時間後で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時間後では凝集が認められる。

C : 48時間で凝集が認められる。

[0601] 6. 11 試験例 3 [帯電立ち上がり性]

トナー0. 6gとシリコンフェライトキャリア(関東電化工業社製、平均粒子径 $90\mu\text{m}$)19. 4g(但し、実施例 1 5については、キャリアを「P-01」(フェライトキャリア: 日本画像学会標準品、平均粒子径: $70\mu\text{m}$)に変更した)とを50mL容のポリ瓶に入れ、ボールミルを用いて250r/minで10分間混合し、1分、10分における帯電量をq/mメーター(EPPING社製)を用いて測定した。

[0602] 所定の混合時間後、q/mメーター付属のセルに規定量の現像剤を投入し、目開き $32\mu\text{m}$ のふるい(ステンレス製、綾織、線径: 0.0035mm)を通してトナーのみを90秒間前述の測定機で吸引した。そのとき発生するキャリア上の電圧変化をモニターし、以下の評価基準に従って、帯電立ち上がり性を評価した。結果を表 6 - 4 に示す。

[0603] [評価基準]

(混合時間1分における帯電量)/(混合時間10分における帯電量)の値が

A : 0. 95以上

B : 0. 9以上0. 95未満

C : 0. 9未満

[0604] 6. 12 試験例 4 [高温高湿下での帯電安定性]

温度 32°C 、相対湿度85%の条件下にて、トナー0. 6gとシリコンフェライトキャリア(関東電化工業社製、平均粒子径: $90\mu\text{m}$)(ただし、実施例 1 5の評価には、キャリアとしてフェライトキャリア(P-01: 日本画像学会標準品、平均粒子径: $70\mu\text{m}$))19. 4gとを50ml容のポリビンに入れ、ボールミルを用いて250r/minで混合し、以下の方法により、トナーの帯電量をQ/Mメーター(EPPING社製)を用いて測定した。

[0605] 所定の混合時間後、Q/Mメーター付属のセルに規定量のトナーとキャリアの混合物を投入し、目開き $32\mu\text{m}$ のふるい(ステンレス製、綾織、線径: 0.0035mm)を通してトナーのみを90秒間吸引した。そのとき発生するキャリア上の電圧変化をモニターし、[90秒後の総電気量(μC)/吸引されたトナー量(g)]

の値を帯電量($\mu\text{C/g}$)とした。混合時間60秒後における帯電量と混合時間600秒後における帯電量の比率(混合時間60秒後における帯電量/混合時間600秒後の帯電量)を計算し、以下の評価基準に従って帯電安定性を評価した。結果を表6-4に示す。

[0606] 〔評価基準〕

A : 0.8以上

B : 0.6以上、0.8未満

C : 0.6未満

[0607] 6.13 試験例5〔耐カブリ性〕

「ページプレスト N-4」(カシオ計算機社製、定着：接触定着方式、非磁性一成分現像方式、)(但し、実施例15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)を改造した装置を用いた)にトナーを実装し、転写までを行い、外部定着機により定着を行った。この装置にトナーを実装し、2000枚の印刷後、A4紙(210mm×297mm)の上端中央から2cmのところに2cm四方の正方形のベタ画像を印刷し、かかるA4紙を用い、下記に示す方法に従ってカブリを評価した。

[0608] (1) 紙の上端中央から現像ロールの円周分の距離(7.2cm)からさらに2cm下、即ち上端中央から9.2cmの、ベタ画像によるカブリが生じる部分において、2cm四方の正方形内で4角から縦横それぞれ0.5cm内側の4点について、色彩色差計「CR-321」(ミノルタ社製)により L^* 値、 a^* 値及び b^* 値を測定し、それぞれの値の平均値を算出した。

(2) 画像中央上端から10.2cmの距離の中央から左右に4cm及び8cmの距離における白紙部分の4点について、(1)と同様にして L^* 値、 a^* 値及び b^* 値を測定し、それぞれの値の平均値を算出した。

[0609] (1)、(2)の2つの値の差(ΔE)を下記式により求め、以下の評価基準に従ってカブリの発生の程度を評価した。結果を表6-4に示す。

[0610]

[数2]

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2}$$

[0611] (式中、 L_1^* 、 a_1^* 及び b_1^* は(1)における各測定値を、 L_2^* 、 a_2^* 及び b_2^* は(2)における各測定値をそれぞれ示す。)

[0612] [評価基準]

A : ΔE が0.5未満

B : ΔE が0.5以上、1未満

C : ΔE が1以上

[0613]

[表38]

表 6 - 4

No. 6-	結着樹脂					芳香族化合物 (Ic)の含有量	着色剤	離型剤	荷電 制御剤	外添剤	低温 定着性	保存性	帯電立ち 上がり性	帯電 安定性	耐カブリ性
	樹脂		混合重量比		芳香族化合物 (Ic)の含有量										
	樹脂L	樹脂H	樹脂L	樹脂H											
実施例1	樹脂1	樹脂8	70	30	23	15	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	A	A	A	B	A
実施例2	樹脂2	樹脂8	70	30	18	15	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	A	B	A	B	A
実施例3	樹脂3	樹脂8	70	30	23	15	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	B	A	A	B	A
実施例4	樹脂4	樹脂8	70	30	23	15	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	A	A	A	B	A
実施例5	樹脂5	樹脂8	70	30	11	15	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	A	A	A	B	A
実施例6	樹脂6	樹脂8	70	30	11	15	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	A	A	A	B	A
実施例7	樹脂7	樹脂8	70	30	21	15	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	A	B	A	B	B
実施例8	樹脂1	--	100	0	23	--	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	A	B	A	B	A
実施例9	--	樹脂8	0	100	--	15	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	B	A	A	B	B
実施例10	樹脂9	樹脂8	70	30	23	15	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	A	B	A	B	A
実施例11	樹脂10	樹脂8	70	30	60	15	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	A	B	A	B	A
実施例12	樹脂11	樹脂8	70	30	23	15	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	A	A	A	B	A
実施例13	樹脂12	樹脂8	70	30	30	15	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	A	A	A	B	A
実施例14	樹脂1	樹脂8	30	70	23	15	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	B	A	A	B	A
実施例15	樹脂1	樹脂8	70	30	23	15	黒色顔料	ワックス-A	CCA-B	シカ-B	A	A	A	B	A
実施例16	樹脂1	樹脂8	70	30	23	15	シタ顔料	ワックス-B	CCA-C	シカ-C	A	A	A	B	A
実施例17	樹脂1	樹脂8	70	30	23	15	マゼンタ顔料	ワックス-B	CCA-D	シカ-C	A	A	A	B	A
実施例18	樹脂1	樹脂8	70	30	23	15	イエロ顔料	ワックス-B	CCA-C	シカ-C	A	A	A	B	A
実施例19	樹脂1	樹脂14	70	30	23	0	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	A	B	B	B	B
実施例20	樹脂13	樹脂8	70	30	0	15	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	B	A	B	B	B
比較例1	樹脂13	樹脂14	70	30	0	0	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	A	B	C	C	C
比較例2	樹脂15	樹脂14	70	30	0	0	黒色顔料	ワックス-A	CCA-A	シカ-A	B	B	C	C	C

注1) 結着樹脂において、樹脂Iは軟化点が125℃以下の樹脂を、樹脂IIは軟化点が125℃を超える樹脂を、それぞれ意味する。

注2) 式(Ia)で表される芳香族化合物の含有量とは、カルボン酸成分と7ℓコ-ll成分の総量中の含有量(%)

[0614] 以上の結果より、特定の芳香族化合物をカルボン酸成分及び／又はアルコール成分として用いて得られたポリエステルポリエステル系樹脂を結着樹脂として含有した実施例 6-1～6-20 のトナーは、比較例 6-1、6-2 のトナーと対比して、トナーの低温定着性及び保存性のいずれもが良好であり、さらに帯電立ち上がり性、高温高湿下での帯電安定性、及び耐カブリ性にも優れていることが分かる。

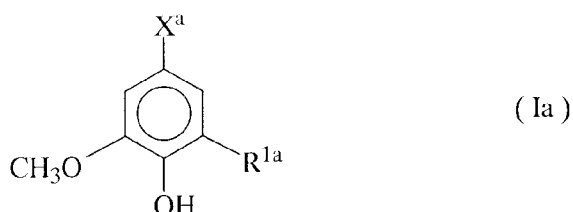
産業上の利用可能性

[0615] 本発明のトナー用ポリエステル系樹脂を含有した電子写真用トナーは、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の結着樹脂として好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 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トナー用ポリエステル系樹脂であって、式(1a)：

[化1]



(式中、 R^{1a} は、水素原子、水酸基又はメトキシ基を示し、 X^a は、水素原子、アルデヒド基、アリル基、ビニル基、メトキシ基又は連結基を有していてもよい水酸基もしくはカルボキシ基を示す。)

で表される芳香族化合物を、カルボン酸成分及び／又はアルコール成分として含む、トナー用ポリエステル系樹脂。

[請求項2] 式(1a)で表される芳香族化合物の含有量が、ポリエステル系樹脂を構成するカルボン酸成分とアルコール成分の総量中、0.5～80モル%である、請求項1記載のトナー用ポリエステル系樹脂。

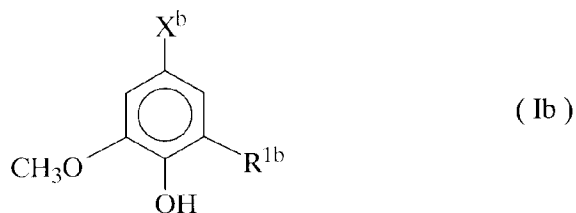
[請求項3] X^a における連結基が炭素数2～4の2価の炭化水素基である、請求項1又は2記載のトナー用ポリエステル系樹脂。

[請求項4] カルボン酸成分がアルキル(炭素数9～18)コハク酸及びアルケニル(炭素数9～18)コハク酸から選ばれる少なくとも1種のコハク酸誘導体を含む、請求項1～3いずれか記載のトナー用ポリエステル系樹脂。

[請求項5] コハク酸誘導体の含有量が、カルボン酸成分中、3～60モル%である、請求項4記載のトナー用ポリエステル系樹脂。

[請求項6] 式(1b)：

[化2]



(式中、R^{1b}は、水素原子、水酸基又はメトキシ基を示し、X^bは、連結基を有していてもよい水酸基又はカルボキシル基を示す。)

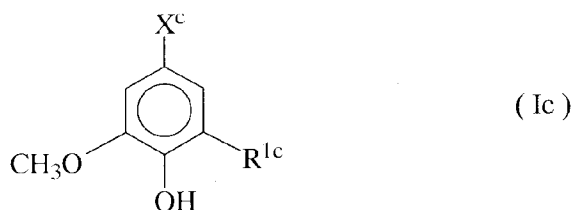
で表される、1又は複数の芳香族化合物同士の反応生成物と、カルボン酸成分及びアルコール成分の少なくともいずれかとを縮重合させて得られる、トナー用ポリエステル系樹脂。

[請求項7] 反応生成物の重量平均分子量が350～2000である、請求項6記載のトナー用ポリエステル系樹脂。

[請求項8] 式(Ib)中のX^bにおける連結基が炭素数2～4の2価の不飽和炭化水素基である、請求項6又は7記載のトナー用ポリエステル系樹脂。

[請求項9] 式(Ic)：

[化3]



(式中、R^{1c}は、水素原子、水酸基又はメトキシ基を示し、X^cは、水酸基又はカルボキシル基を有していてもよい、不飽和炭化水素基を示す。)

で表される芳香族化合物と反応性不飽和基を有するカルボン酸とを反応させて得られる反応物、カルボン酸成分、及びアルコール成分を縮重合させて得られる、トナー用ポリエステル系樹脂。

[請求項10] 反応性不飽和基を有するカルボン酸が、(メタ)アクリル酸、フマル

酸及びマレイン酸から選ばれた少なくとも１種のカルボン酸である、請求項９記載のトナー用ポリエステル系樹脂。

[請求項11] 式(Ic)における不飽和炭化水素基の炭素数が2～4である、請求項９又は１０記載のトナー用ポリエステル系樹脂。

[請求項12] 請求項１～１１いずれか記載のトナー用ポリエステル系樹脂を含有してなる、電子写真トナー用結着樹脂。

[請求項13] 軟化点が10℃以上異なる、高軟化点樹脂と低軟化点樹脂とを含む結着樹脂であって、前記高軟化点樹脂と低軟化点樹脂のうち、少なくとも一方が、請求項１～１１いずれか記載のポリエステル系樹脂である、電子写真トナー用結着樹脂。

[請求項14] 非晶質樹脂及び結晶性樹脂を含有してなる電子写真トナー用結着樹脂であって、前記非晶質樹脂と前記結晶性樹脂のいずれもが、アルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合させて得られる縮重合系樹脂であり、前記非晶質樹脂及び結晶性樹脂の少なくともいずれかが請求項１～５いずれか記載のポリエステル系樹脂である、電子写真トナー用結着樹脂。

[請求項15] 結晶性樹脂が、式(Ia)で表される芳香族化合物を、カルボン酸成分及び／又はアルコール成分として含む縮重合系樹脂であり、式(Ia)で表される芳香族化合物の含有量が、結晶性樹脂の原料モノマー中、0.5～40モル％である、請求項１４記載の結着樹脂。

[請求項16] 非晶質樹脂が、式(Ia)で表される芳香族化合物を、カルボン酸成分及び／又はアルコール成分として含む縮重合系樹脂であり、式(Ia)で表される芳香族化合物の含有量が、非晶質樹脂の原料モノマー中、0.5～80モル％である、請求項１４又は１５記載の結着樹脂。

[請求項17] 請求項１２～１６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。

[請求項18] 結着樹脂を含む原料を水系媒体中で粒子化する工程を含む方法により得られる電子写真用トナーであって、前記結着樹脂が、請求項１～

5 いずれか記載のポリエステル系樹脂を含有してなる、電子写真用トナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/02 (2006.01) i, 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)

C08G63/00-64/42

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-254127 A (Chisso Corp.), 20 October 1988 (20.10.1988), claims 1 to 4; column 9, lines 2 to 7; column 10, line 17 to column 11, line 12; column 19, lines 1 to 15; table 2 & US 4814417 A & EP 286444 A2	1-2
X	Qianjin ZHAO, Wenhui WU, Syntheses and photoluminescence properties of UV photocrosslinkable polyesters based on fluorene, Polymer, 2009.02.09, vol.50, no.4, pages 998 to 1004	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 July, 2010 (27.07.10)

Date of mailing of the international search report

10 August, 2010 (10.08.10)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057238

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Jie DU, Yuanyuan FANG, Yubin ZHENG, Synthesis and characterization of poly(L-lactic acid) reinforced by biomesogenic units, Polymer Degradation and Stability, 2008.04, vol.93, no.4, pages 838 to 845	1-3
X	Fukuji HIGASHI, Yasuo ITO, Kubota, KUBOTA, Preparation of aromatic copolyesters from hydroxycinnamic acids and hydroxybenzoic acids, Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1981.03.16, vol.2, no.1, pages 29 to 33	1-3
X	Joaquin A. PALACIOS, Carmen PEREZ, Poly (ferulic acid) by oxalyl chloride activated polycondensation, New Polymeric Materials, 1990, vol.2, no.2, pages 167 to 174	1, 3
X	JP 11-7156 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 12 January 1999 (12.01.1999), claims 1 to 6; paragraphs [0016], [0040] (Family: none)	1, 12-13, 17-18
A	JP 2001-13726 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 19 January 2001 (19.01.2001), entire text (Family: none)	1-5, 12-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057238

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:

Document 1: JP 63-254127 A (Chisso Corp.), 20 October 1988 (20.10.1988)

The following invention groups are involved in claims.

(Invention group 1) the inventions in claims 1 - 5, 12 - 18

(with respect to inventions in claims 12 - 18, only the inventions referring to the inventions in claims 1 - 5)

(Invention group 2) the inventions in claims 6 - 8, 12 - 13, 17

(with respect to the inventions in claims 12 - 13, 17, only the inventions referring to the inventions in claims 6 - 8)

(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 additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
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.:
1 - 5, 12 - 18

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the 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/JP2010/057238

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

(Invention group 3) the inventions in claims 9 - 13, 17
(with respect to the inventions in claims 12-13, 17, only the inventions referring to the inventions in claims 9 - 11)

Herein, it is deemed that the inventions, which may be classified into plural groups among the above-said invention groups, belong to the first group among said plural groups.

The matter common to the above-said invention groups 1 - 3 is relevant to a polyester resin having a structural unit derived from an aromatic compound represented by formula (Ia) set forth in claim 1.

However, the polyester resin having said structural unit is disclosed in the document 1, and therefore, the matter common to the invention groups 1 - 3 cannot be considered to be a special technical feature.

In conclusion, it is recognized that three invention groups are set forth in claims.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08G63/02(2006.01)i, 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（I P C）） Int.Cl. C08G63/00-64/42			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 0 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 0 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 0 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） CA/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	JP 63-254127 A (チツソ株式会社) 1988.10.20, 請求項 1-4, 第 9 欄第 2 行-第 7 行, 第 10 欄第 17 行-第 11 欄第 12 行, 第 19 行第 1 行-第 15 行, 表 2 & US 4814417 A & EP 286444 A2	1-2	
X	Qianjin ZHAO, Wenhui WU, Syntheses and photoluminescence properties of UV photocrosslinkable polyesters based on fluorene, Polymer, 2009.02.09, 第 50 巻, 第 4 号, 第 998 頁-第 1004 頁	1-3	
☒ 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 2 7 . 0 7 . 2 0 1 0		国際調査報告の発送日 1 0 . 0 8 . 2 0 1 0	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 鈴木 亨 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 3 5 5 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	Jie DU, Yuanyuan FANG, Yubin ZHENG, Synthesis and characterization of poly(L-lactic acid) reinforced by biomesogenic units, Polymer Degradation and Stability, 2008.04, 第93巻, 第4号, 第838頁-第845頁	1-3
X	Fukuji HIGASHI, Yasuo ITO, Kubota, KUBOTA, Preparation of aromatic copolyesters from hydroxycinnamic acids and hydroxybenzoic acids, Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1981.03.16, 第2巻, 第1号, 第29頁-第33頁	1-3
X	Joaquin A. PALACIOS, Carmen PEREZ, Poly(ferulic acid) by oxalyl chloride activated polycondensation, New Polymeric Materials, 1990, 第2巻, 第2号, 第167頁-第174頁	1, 3
X	JP 11-7156 A (富士ゼロックス株式会社) 1999.01.12, 請求項1-6, 【0016】, 【0040】 (ファミリーなし)	1, 12-13, 17-18
A	JP 2001-13726 A (富士ゼロックス株式会社) 2001.01.19, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 12-18

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（P C T 17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. ☐ 請求項 _____ 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. ☐ 請求項 _____ 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. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T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 発明の単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ろこの国際調査機関は認めた。

文献1：JP 63-254127 A（チツソ株式会社）1988.10.20

請求の範囲には、次に示す発明群が記載されている。

（発明群1）請求項1－5、12－18に係る発明

（請求項12－18に係る発明については、請求項1－5に係る発明を引用する発明に限る。）

（発明群2）請求項6－8、12－13、17に係る発明

（請求項12－13、17に係る発明については、請求項6－8に係る発明を引用する発明に限る。）

（特別ページに続く）

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項について作成した。
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項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った。
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ったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項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ったため、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項について作成した。

請求項 1-5, 12-18

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、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 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ったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

(第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見の続き)

(発明群 3) 請求項 9 - 1 3、1 7 に係る発明

(請求項 1 2 - 1 3、1 7 に係る発明については、請求項 9 - 1 1 に係る発明を引用する発明に限る。)

ただし、上記発明群区分の複数に区分されうる発明は、そのうちの最初の区分に属するものとする。

上記発明群 1 - 3 に共通する事項は、請求項 1 に記載の式 (I a) で表される芳香族化合物から誘導される構造単位を有するポリエステル樹脂である。

しかしながら、当該構造単位を有するポリエステル樹脂は、文献 1 に開示されているので、上記発明群 1 - 3 に共通する事項は、特別な技術的特徴とは認められない。

したがって、請求の範囲には、3 つの発明群が記載されているものと認められる。