

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6485228号
(P6485228)

(45) 発行日 平成31年3月20日(2019.3.20)

(24) 登録日 平成31年3月1日(2019.3.1)

(51) Int.Cl.

G03G 9/087 (2006.01)

F 1

G O 3 G 9/087 3 3 1

請求項の数 7 (全 48 頁)

(21) 出願番号 特願2015-112090 (P2015-112090)
 (22) 出願日 平成27年6月2日 (2015.6.2)
 (65) 公開番号 特開2016-224329 (P2016-224329A)
 (43) 公開日 平成28年12月28日 (2016.12.28)
 審査請求日 平成30年5月22日 (2018.5.22)

(73) 特許権者 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100107515
 弁理士 廣田 浩一
 (72) 発明者 永田 幸介
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 (72) 発明者 中山 慎也
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 (72) 発明者 杉本 強
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー、現像剤、及び画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともポリエステル樹脂を含有するトナーであって、前記ポリエステル樹脂が、以下構造 (A) で表される構造を有しており、前記トナーの 60° における貯蔵弾性率 G' (60°) が 2.0×10^6 (Pa) < G' (60°) < 4.0×10^7 (Pa) であり、かつ 130° における損失正接 $\tan (\alpha)$ (130°) が $1.3 < \tan (\alpha) < 4.5$ であることを特徴とするトナー。

構造 (A) : 3 以上の結合手を有する R₁ と、前記結合手の数と同数の R₂ とを有し、前記 R₁ の各結合手と各 R₂ とが、ウレタン結合又はウレア結合を介して結合した構造であって、前記 R₁ の各結合手と各 R₂ との結合が、下記構造式 1) ~ 3) のいずれかで表される構造。

- 1) R₁ - N H C O N H - R₂
- 2) R₁ - N H C O O - R₂
- 3) R₁ - O C O N H - R₂

ここで、

R₁ : 3 個以上のアルコールに由来する、又は 3 個以上のポリイソシアネートに由来する、芳香族、又は脂肪族系の有機基、

R₂ : ポリエステルポリオールに由来する基を表す。

【請求項 2】

前記トナーのテトラヒドロフラン (THF) に対する不溶分 (THF 不溶分) の示差走

差熱量測定（DSC）の昇温2回目におけるガラス転移温度（Tg2nd）が-25以上0以下である請求項1に記載のトナー。

【請求項3】

前記トナーのTHF不溶分が、3価の脂肪族のイソシアネートに由来する構造部分を複数有する請求項1から2のいずれかに記載のトナー。

【請求項4】

更に、ガラス転移温度が40以上70以下である第二のポリエステル樹脂を含有し、前記トナーの示差走査熱量測定（DSC）の昇温1回目におけるガラス転移温度（Tg1st）が20以上50以下である請求項1から3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】

更に、結晶性ポリエステル樹脂を含有し、前記結晶性ポリエステル樹脂の融点が、60以上80以下であり、前記トナーの示差走査熱量測定（DSC）の昇温1回目のガラス転移温度（Tg1st）と昇温2回目のガラス転移温度（Tg2nd）との差（Tg1st-Tg2nd）が、10以上である請求項1から4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】

請求項1から5のいずれかに記載のトナーを含むことを特徴とする現像剤。

【請求項7】

静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像担持体に形成された前記静電潜像を現像して可視像を形成する、トナーを備える現像手段とを有し、

前記トナーが、請求項1から5のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トナー、現像剤、及び画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、トナーには、出力画像の高品質化のための小粒径化、及び耐高温オフセット性、省エネルギー化のための低温定着性、並びに製造後の保管時や運搬時における高温高湿に耐えうる耐熱保存性が要求されている。特に、定着時における消費電力は画像形成工程における消費電力の多くを占めるため、低温定着性の向上は非常に重要である。

【0003】

従来、混練粉碎法で作製されたトナーが使用されてきた。混練粉碎法で作製されたトナーは、小粒径化が困難であると共に、その形状が不定形かつ粒径分布がプロードであることから出力画像の品質が十分ではないこと、定着エネルギーが高いことなどの問題点があった。また、定着性向上のためにワックス（離型剤）を添加している場合、混練粉碎法で作製されたトナーは、粉碎の際にワックスの界面で割れるために、ワックスがトナー表面に多く存在してしまう。そのため、離型効果が出る一方で、キャリア、感光体及びブレードへのトナーの付着（フィルミング）が起こりやすくなり、全体的な性能としては、満足のいくものではないとう問題点があった。

【0004】

そこで、混練粉碎法による上述の問題点を克服するために、重合法によるトナーの製造方法が提案されている。重合法で製造されたトナーは、小粒径化が容易であり、粒度分布も粉碎法で製造されたトナーの粒度分布に比べてシャープであり、更に、離型剤の内包化も可能である。重合法によるトナーの製造方法としては、低温定着性の改良及び耐高温オフセット性の改良を目的として、トナーバインダーとして、ウレタン変性されたポリエステルの伸長反応物からトナーを製造する方法が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

また、小粒径トナーとした場合の粉体流動性及び転写性に優れると共に、耐熱保存性、

10

20

30

40

50

低温定着性及び耐高温オフセット性のいずれにも優れたトナーの製造方法が開示されている（例えば、特許文献2、3参照）。

また、安定した分子量分布のトナーバインダーを製造し、低温定着性及び耐高温オフセット性を両立させるための、熟成工程を有するトナーの製造方法が開示されている（例えば、特許文献4、5参照）。

しかし、これら提案の技術は、近年要求される高いレベルの低温定着性を満足するものでない。

そこで、高いレベルの低温定着性を得る目的で、結晶性ポリエステル樹脂を含む樹脂、及び離型剤を含有し、樹脂とワックスが互いに非相溶で海島状の相分離構造を有するトナーが提案されている（例えば、特許文献6参照）。

また、結晶性ポリエステル樹脂、離型剤及びグラフト重合体を含有するトナーが提案されている（例えば、特許文献7参照）。

更により高いレベルの低温定着性を得る目的で、ガラス転移温度が非常に低い分岐構造を有する反応性前駆体と硬化剤との反応によって得られる非晶質ポリエステルを含んでなるトナーが提案されている（例えば、特許文献8参照）。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記特許文献6や7に記載の提案の技術は、結晶性ポリエステル樹脂が非晶質ポリエステル樹脂に比べて急速に溶融するため低温定着化を成し得る。しかし、海島状の相分離構造における島にあたる結晶性ポリエステル樹脂が融解しても、大部分の海にあたる非晶質ポリエステル樹脂は未だ融解しない。そうすると、結晶性ポリエステル樹脂、及び非晶質ポリエステル樹脂の双方がある程度融解しないと定着しないため、これらの提案の技術は、近年更に高まっている高いレベルの低温定着性を満足するものでない。

また、特許文献8に記載の提案の技術は、ガラス転移温度が非常に低いポリエステル樹脂が低温で変形する性質を利用し、定着時の加熱、及び加圧に対して変形し、より低温で紙などの記録媒体に接着しやすくなる性質を利用する。また、反応性前駆体が非線状であることから、分子骨格中に分岐構造を有し、分子鎖が三次元的な網目構造となるため、低温で変形するが、流動しないというゴム的な性質を有する。そのため、トナーの耐熱保存性、耐高温オフセット性の保持が可能となる。

しかし、この技術によると三次元的な網目構造は、ジオール、ジカルボン酸、多価アルコール、又は酸のエステル反応により得られるものであり、分岐構造となる多価アルコール又は酸が不均一に存在するため、網目構造が緩い部分と、緻密な部分が存在し、緩い部分は保存温度領域における貯蔵弾性率の低下に起因する耐熱保存性の悪化を招き、緻密な部分は定着温度領域における損失正接の低下に起因する低温定着性、画像光沢、画像濃度、色再現性の低下を招く。

また、分岐を形成している部分はエステル構造であり、樹脂の架橋点としては凝集力が弱く、従って緻密な網目構造を持たせないと耐熱保存性の保持は困難であり、それに伴って十分な低温定着性、画像光沢は得られない。近年更に高まっている高いレベルの低温定着性、画質を満足するものでない。

【0006】

また、特に最近の少量印刷の傾向下では、より高いレベルの高画質、高画像安定性が求められている。

従って、フィルミングがなく、優れた低温定着性、耐高温オフセット性、高光沢、及び耐熱保存性を示し、これらの性能をより確実により高いレベルで満足するトナーであって、さらに耐高温高湿保存性をも満足できるトナーが求められているのが現状である。

そこで、本発明は、フィルミングがなく、優れた低温定着性、耐高温オフセット性、高光沢、耐熱保存性、及び耐高温高湿保存性を示し、これら全ての性能を、より確実により高いレベルで満足することができるトナーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0007】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

本発明のトナーは、少なくともポリエステル樹脂を含有するトナーであって、前記ポリエステル樹脂が、以下構造式 1) ~ 3) のいずれかで表される構造を有しており、前記トナーの 60 における貯蔵弾性率 $G' (60)$ が $2.0 \times 10^6 (\text{Pa}) < G' (60) < 4.0 \times 10^7 (\text{Pa})$ であり、かつ 130 における損失正接 $\tan (130)$ が $1.3 < \tan (130) < 4.5$ である。

- 1) $R_1 - (NHCONH - R_2)_n -$
- 2) $R_1 - (NHCOO - R_2)_n -$
- 3) $R_1 - (OCONH - R_2)_n -$

(上記式中、 $n = 3$)

10

R_1 : 芳香族、又は脂肪族系の有機基、

R_2 : ポリカルボン酸、及びポリオールの少なくともいずれかからなるポリエステル、並びにポリエステルがイソシアネート変性された変性ポリエステルのいずれかの樹脂に由来する基を表す)

【発明の効果】

【0008】

本発明によると、フィルミングがなく、優れた低温定着性、耐高温オフセット性、高光沢、耐熱保存性、及び耐高温高湿保存性を示し、これら全ての性能を、より確実により高いレベルで満足することができるトナーを提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】図 1 は、本発明の画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【図 2】図 2 は、本発明の画像形成装置の他の一例を示す概略構成図である。

【図 3】図 3 は、従来のポリエステル樹脂の分岐構造を説明するためのイメージ図である。

【図 4】図 4 は、本発明で規定するポリエステル樹脂の分岐構造を説明するためのイメージ図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

30

(トナー)

本発明のトナーは、ポリエステル樹脂を少なくとも含有し、好ましくは更に結晶性ポリエステル樹脂を含有し、更に必要に応じて、着色剤などのその他の成分を含有する。

前記ポリエステル樹脂は、以下構造式 1) ~ 3) のいずれかで表される構造を有する。

- 1) $R_1 - (NHCONH - R_2)_n -$
- 2) $R_1 - (NHCOO - R_2)_n -$
- 3) $R_1 - (OCONH - R_2)_n -$

(上記式中、 $n = 3$)

R_1 : 芳香族、又は脂肪族系の有機基、

R_2 : ポリカルボン酸、及びポリオールの少なくともいずれかからなるポリエステル、並びにポリエステルがイソシアネート変性された変性ポリエステルのいずれかの樹脂に由来する基を表す)

40

つまり、前記ポリエステル樹脂は、ポリエステル又は変性ポリエステル部分である R_2 と、分岐構造に相当する R_1 とを、ウレタン又はウレア基により結合させた構造を持つ。

また、前記トナーの 60 における貯蔵弾性率 $G' (60)$ が $2.0 \times 10^6 (\text{Pa}) < G' (60) < 4.0 \times 10^7 (\text{Pa})$ であり、かつ 130 における損失正接 $\tan (130)$ が $1.3 < \tan (130) < 4.5$ である。

【0011】

低温定着性を向上させるためには、ポリエステル樹脂(例えば、非晶質ポリエステル樹脂)を結晶性ポリエステル樹脂と共に溶融するように、ガラス転移温度を低くする方法又は

50

分子量を小さくする方法が考えられる。しかし、単純にポリエステル樹脂のガラス転移温度を低くする又は分子量を小さくすることにより溶融粘性を低下させた場合、トナーの耐熱保存性、及び定着時の高温オフセット性が悪化することは容易に想像される。

それに対して、本発明の前記トナーにおいて、前記ポリエステル樹脂は、ウレタン、又はウレア結合により分子骨格中に分岐構造を有し、分子鎖が三次元的な網目構造となるため、低温で変形するが、流動しないというゴム的な性質を有する。そのため、前記ポリエステル樹脂のガラス転移温度を非常に低くした場合にも、トナーの耐熱保存性、耐高温オフセット性の保持が可能となる。

また、網目構造が不均一であると、網目が粗な部分は樹脂の流動抑制が不十分であるため耐熱保存性の悪化を生じ、網目が密な部分は樹脂の変形性が不十分であるため低温定着性、画像光沢の低下を招く。10

例えば、上記背景技術で記載した特許第5408210号公報（上記特許文献8に対応）に記載のポリエステル樹脂において、分岐を形成している部分が、エステル構造である場合（つまり、本願で規定する上記1)～3)のいずれかで表される構造式中、R2の部分が分岐構造を有する場合）、図3のイメージ図で示すように分岐構造が不均一に存在するため、低温定着性や画像光沢性が十分に満足のいくものとはならない。図3は、従来の合成方法で得られるポリエステル樹脂の分岐構造の概略図である。

このように、従来のポリエステル樹脂では、低温定着性や画像光沢性も良く、一方、耐熱保存性や耐高温オフセット性も良いという、これらの全ての項目が満足のいくバランスのとれた結果を得ることは容易ではない。20

【0012】

しかし、本発明の前記ポリエステル樹脂は、ポリエステル又は変性ポリエステル部分であるR2を合成した後に、R1とウレタンまたはウレア基により結合させ網目構造を形成させることが出来るため、R2部分の分子量分布を狭分布化させることで、網目構造を均一化することが可能となる。

本発明で規定する上記1)～3)のいずれかで表される構造式を有する前記ポリエステル樹脂の状態は、図4のイメージ図のように示される。図4は、以下で記載する合成方法により得られる前記ポリエステル樹脂の分岐構造の概略図である。R2部分の直鎖のポリエステル樹脂部分の長さが揃っているため、図4で示されるように、前記ポリエステル樹脂の分岐構造は均一化されている。30

このように、前記ポリエステル樹脂の網目構造が均一化されることで、トナーの耐熱保存性、低温定着性、画像光沢、耐高温オフセット性の両立が可能となる。

更に、前記ポリエステル樹脂は、分岐構造部分が凝集エネルギーの高いウレタン結合又はウレア結合を有するため、強い架橋点のような挙動を示すことから、より粗い網目構造であった場合でも、樹脂の流動抑制の効果が強いため、トナーの耐熱保存性、低温定着性、画像光沢、耐高温オフセット性の両立が可能となる。

また、トナーの貯蔵弾性率G'及び損失正接tan δ を規定したことにより、より確実に高いレベルで低温定着性、耐高温オフセット性、高光沢、及び耐熱保存性を満足させることができ、さらに耐高温高湿保存性にも優れたものとなる。

【0013】

<ポリエステル樹脂>

前記ポリエステル樹脂は、上記構造式1)～3)のいずれかで表される構造を有し、ポリエステル又は変性ポリエステル部分であるR2と、分岐構造に相当するR1とをウレタン又はウレア基により結合させた構造を持つ。

前記ポリエステル樹脂は、分岐構造部分にウレタン結合及びウレア結合の少なくともいずれかを有しているため、ウレタン結合又はウレア結合が擬似架橋点のような挙動を示し、前記ポリエステル樹脂のゴム的な性質が強くなり、耐熱保存性、耐高温オフセット性に優れたトナーを作製することができる。

前記ポリエステル樹脂は、構成成分として、ジオール成分を含み、更に好ましくは構成成分としてジカルボン酸成分を含む。50

前記ポリエステル樹脂は、非晶質ポリエステル樹脂であることが好ましい。

前記ポリエステル樹脂は、ポリエステル又は変性ポリエステル部分に相当するR₂と、分岐構造部分に相当するR₁とをウレタンまたはウレア基により結合させたものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記R₁とR₂との結合方法としては、以下に制限されるものではないが、例えば以下三点のような方法がある。

【0014】

a) ジオール成分とジカルボン酸成分とをエステル反応させ、末端が水酸基になるポリエステルポリオール(R₂)を作製し、得られたポリエステルポリオールを3価以上のポリイソシアネート(R₁)で反応させる方法。10

b) ジオール成分とジカルボン酸成分とをエステル反応させ、末端が水酸基になるポリエステルポリオール(R₂)を作製し、得られたポリエステルポリオールを2価のポリイソシアネートと反応させ、イソシアネート変性ポリエステル(R₂)を作製し、得られたイソシアネート変性ポリエステルを3価以上のアルコール(R₁)と反応させる方法。

c) ジオール成分とジカルボン酸成分とをエステル反応させ、末端が水酸基になるポリエステルポリオール(R₂)を作製し、得られたポリエステルポリオールを2価のポリイソシアネートと反応させ、イソシアネート変性ポリエステル(R₂)を作製し、純水の存在下、得られたイソシアネート変性ポリエステルに3価以上のポリイソシアネート(R₁)を反応させる方法。

上記a)~c)のいずれかにより得られたポリオールに残留した水酸基を更に2価以上のポリイソシアネートと反応させポリエステルプレポリマーとし、トナー作製プロセスにおいて硬化剤と反応させ使用することも可能である。20

【0015】

前記ポリエステル樹脂のT_gを低くし、低温で変形する性質を付与しやすくするために、前記ポリエステル樹脂は、構成成分にジオール成分を含み、前記ジオール成分は、炭素数3以上12以下の脂肪族ジオールを含有することが好ましく、炭素数4以上12以下の脂肪族ジオールを含有することがより好ましい。

前記ポリエステル樹脂において、前記炭素数3~12の脂肪族ジオールを50mol%以上含有することが好ましく、80mol%以上含有することがより好ましく、90mol%以上含有することがさらに好ましい。30

【0016】

前記炭素数3~12の脂肪族ジオールとしては、例えば、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオールなどが挙げられる。

特に、前記ポリエステル樹脂において、前記ジオール成分が、炭素数4以上12以下の脂肪族ジオールであって、ジオール成分の主鎖となる部分の炭素数が、奇数であり、前記ジオール成分が、アルキル基を側鎖に有するものであることがさらに好ましい。

主鎖となる部分の炭素数が奇数であり、アルキル基を側鎖に有する炭素数4~12の脂肪族ジオールとして、例えば、下記一般式(1)で表される脂肪族ジオールが挙げられる。



ただし、前記一般式(1)中、R¹、及びR²は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~3のアルキル基を表す。nは、3~9の奇数を表す。n個の繰り返し単位において、R¹は、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。また、n個の繰り返し単位において、R²は、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。

また、前記ポリエステル樹脂のT_gを低くし、低温で変形する性質を付与しやすくするために、前記ポリエステル樹脂は、全アルコール成分中に炭素数3以上12以下の脂肪族ジオールを50mol%以上含有することが好ましい。40

10

20

30

40

50

【0017】

前記ポリエステル樹脂の T_g を低くし、低温で変形する性質を付与しやすくするために、前記ポリエステル樹脂は、構成成分にジカルボン酸成分を含み、前記ジカルボン酸成分は、炭素数4以上12以下の脂肪族ジカルボン酸を含有することが好ましい。

前記ポリエステル樹脂において、前記炭素数4～12の脂肪族ジカルボン酸を、30mol%以上含有することが好ましい。

前記炭素数4～12の脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などが挙げられる。

【0018】

10

-ジオール成分-

前記ジオール成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール等の脂肪族ジオール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のオキシアルキレン基を有するジオール；1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の脂環式ジオール；脂環式ジオールに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したもの；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール類；ビスフェノール類に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したもの等のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物などが挙げられる。これらの中でも、炭素数4～12の脂肪族ジオールが好ましい。

20

これらのジオールは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0019】

30

-ジカルボン酸成分-

前記ジカルボン酸成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。また、これらの無水物を用いてもよいし、低級(炭素数1～3)アルキルエステル化物を用いてもよいし、ハロゲン化物を用いてもよい。

前記脂肪族ジカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

前記芳香族ジカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸が好ましい。

前記炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。

40

これらの中でも、炭素数4～12の脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

これらのジカルボン酸は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0020】

-3価以上のアルコール-

前記3価以上のアルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、3価以上の脂肪族アルコール、3価以上のポリフェノール類、3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキシド付加物などが挙げられる。

前記3価以上の脂肪族アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペニタエリスリトール、ソルビトールなどが挙げられる。

前記3価以上のポリフェノール類としては、例えば、トリスフェノールPA、フェノー

50

ルノボラック、クレゾールノボラックなどが挙げられる。

前記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキシド付加物としては、例えば、3価以上のポリフェノール類に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加したものなどが挙げられる。

【0021】

- ポリイソシアネート -

前記ポリイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジイソシアネート、3価以上のイソシアネートなどが挙げられる。

前記ジイソシアネートとしては、例えば、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、イソシアヌレート類、これらをフェノール誘導体、オキシム、カブロラクタム等でブロックしたものなどが挙げられる。

前記3価以上のイソシアネートとしては、例えばリジントリイソシアネート、又は3価以上のアルコールをジイソシアネートで反応させたものなどが挙げられる。

前記脂肪族ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトカブロン酸メチル、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサンジイソシアネート、テトラメチルヘキサンジイソシアネートなどが挙げられる。

前記脂環式ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシリルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。

前記芳香族ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、ジイソシアナトジフェニルメタン、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトジフェニル、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルジフェニル、4,4'-ジイソシアナト-3-メチルジフェニルメタン、4,4'-ジイソシアナト-ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

前記芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、-, -, -, -, -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。

前記イソシアヌレート類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリス(イソシアナトアルキル)イソシアヌレート、トリス(イソシアナトシクロアルキル)イソシアヌレートなどが挙げられる。

これらのポリイソシアネートは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0022】

- 硬化剤 -

前記硬化剤としては、ポリエステルプレポリマー(前記R2のポリエステル樹脂部と前記ポリイソシアネートとの反応生成物、つまり硬化剤と反応させる反応前駆体をいう)と反応し、前記ポリエステル樹脂を生成できる硬化剤であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、活性水素基含有化合物などが挙げられる。

- 活性水素基含有化合物 - -

前記活性水素基含有化合物における活性水素基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水酸基(アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカブト基などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記活性水素基含有化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ウレア結合を形成可能な点で、アミン類が好ましい。

前記アミン類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例え

10

20

30

40

50

ば、ジアミン、3価以上のアミン、アミノアルコール、アミノメルカプタン、アミノ酸、これらのアミノ基をブロックしたものなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、ジアミン、ジアミンと少量の3価以上のアミンとの混合物が好ましい。

前記ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、脂肪族ジアミンなどが挙げられる。前記芳香族ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどが挙げられる。前記脂環式ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシリルメタン、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミンなどが挙げられる。前記脂肪族ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。10

前記3価以上のアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。

前記アミノアルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。

前記アミノメルカプタンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。20

前記アミノ酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。

前記アミノ基をブロックしたものとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミノ基を、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類でブロックすることにより得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。

【0023】

前記ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、-60以上0以下であることが好ましく、-25以上0以下がより好ましく、-25以上-20以下がさらに好ましい。30

前記ガラス転移温度が、-60以上であると、低温でのトナーの流動が抑制できずには、耐熱保存性が悪化し、また、耐フィルミング性が悪化するという問題を防ぐことができる。

前記ガラス転移温度が、0以下であると、定着時の加熱及び加圧によるトナーが十分に変形できず、低温定着性が不十分であるという問題を防ぐことができる。

【0024】

また、前記ポリエステル樹脂において、上記構造式1)~3)中、nは3であるとより好ましい。

また、前記ポリエステル樹脂において、上記構造式1)~3)中、R1の有機基としては、炭素数が短い有機基で構成されることが、網目構造が均一化しやすい点で好ましく、炭素数20以下の脂肪族、芳香族有機基が好ましい。40

またR1の有機基は、エステル結合を含んでもよい。

中でも、架橋点の凝集力を適切な範囲に調整でき、高光沢と耐熱保存性を両立しやすい点から、R1の有機基としては、脂肪族系、又はエステル結合を含んでなる脂肪族系化合物が好ましい。

【0025】

前記ポリエステル樹脂の重量平均分子量(Mw)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)測定において、20,000以上1,000,000以下が好ましい。50

前記ポリエステル樹脂の重量平均分子量は、前記反応性前駆体と前記硬化剤とを反応させた反応生成物の分子量をいう。

前記重量平均分子量が、20,000以上であると、トナーが低温で流動しやすくなり、耐熱保存性に劣るという問題を防ぐことができる。

また溶融時の粘性が低くなり、高温オフセット性が低下するという問題も防ぐことができる。

前記ポリエステル樹脂は、テトラヒドロフラン(THF)に不溶であるほどの高分子量体を有していることが好ましい。

【0026】

本発明でいう前記ポリエステル樹脂としては、上記構造式1)～3)のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂が含有されていればよく、上記構造式1)～3)のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂を単独で使用してもよいし、あるいは上記構造式1)～3)のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂(第一のポリエステル樹脂ともいう)の他に、他のポリエステル樹脂(第二のポリエステル樹脂ともいう)を併用してもよい。10

【0027】

<<他のポリエステル樹脂>>

前記他のポリエステル樹脂(第二のポリエステル樹脂)は、例えば、構成成分として、ジオール成分及びジカルボン酸成分を含む。

前記他のポリエステル樹脂は、上記1)～3)のいずれかの構造式を有する前記ポリエステル樹脂とは異なる種類のポリエステル樹脂をいう。20

前記他のポリエステル樹脂は、非晶質ポリエステル樹脂であることが好ましい。

また、前記他のポリエステル樹脂は、線状のポリエステル樹脂であることが好ましい。

さらにまた、前記他のポリエステル樹脂としては、未変性ポリエステル樹脂であることが好ましい。

ここで、未変性ポリエステル樹脂とは、多価アルコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステルなどの多価カルボン酸又はその誘導体とを用いて得られるポリエステル樹脂であって、イソシアネート化合物などにより変性されていないポリエステル樹脂をいう。

【0028】

前記多価アルコールとしては、例えば、ジオールなどが挙げられる。

前記ジオールとしては、例えば、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、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)プロパン等のビスフェノールAのアルキレン(炭素数2～3)オキサイド(平均付加モル数1～10)付加物；エチレングリコール、プロピレングリコール；水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレン(炭素数2～3)オキサイド(平均付加モル数1～10)付加物などが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記多価カルボン酸としては、例えば、ジカルボン酸などが挙げられる。

前記ジカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸；ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸等の炭素数1～20のアルキル基又は炭素数2～20のアルケニル基で置換されたコハク酸などが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

また、酸価、水酸基価を調整する目的で、前記他のポリエステル樹脂は、その樹脂鎖の末端に3価以上のカルボン酸及び3価以上のアルコールの少なくともいずれかを含んでいてもよい。

前記3価以上のカルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、又はそれらの酸無水物などが挙げられる。

前記3価以上のアルコールとしては、例えば、グリセリン、ペンタエリストール、ト50

リメチロールプロパンなどが挙げられる。

【0029】

前記他のポリエステル樹脂の分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、分子量が低すぎる場合、トナーの耐熱保存性、現像機内の攪拌等のストレスに対する耐久性に劣る場合があり、分子量が高すぎる場合、トナーの溶融時の粘弾性が高くなり低温定着性に劣る場合があることから、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)測定において、重量平均分子量(M_w)3,000~10,000であることが好ましい。

また、数平均分子量(M_n)は、1,000~4,000であることが好ましい。

また、 M_w/M_n は、1.0~4.0であることが好ましい。

10

前記重量平均分子量(M_w)は、4,000~7,000がより好ましい。

前記数平均分子量(M_n)は、1,500~3,000がより好ましい。

前記 M_w/M_n は、1.0~3.5がより好ましい。

前記他のポリエステル樹脂の酸価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1mg KOH/g~50mg KOH/gが好ましく、5mg KOH/g~30mg KOH/gがより好ましい。

前記酸価が、1mg KOH/g以上であることにより、トナーが負帯電性となりやすく、更には、紙への定着時に、紙とトナーの親和性が良くなり、低温定着性を向上させることができる。

前記酸価が、50mg KOH/g以下であると、帯電安定性、特に環境変動に対する帯電安定性の低下を防ぐことができる。

20

前記他のポリエステル樹脂の水酸基価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5mg KOH/g以上であることが好ましい。

前記他のポリエステル樹脂のガラス転移温度(T_g)は、40以上70以下が好ましく、50以上60以下がより好ましい。

前記ガラス転移温度が、40以上であると、トナーの耐熱保存性、及び現像機内の攪拌等のストレスに対する耐久性が劣り、また、耐フィルミング性が悪化するという問題を防ぐことができる。

前記ガラス転移温度が、70以下であると、トナーの定着時における加熱及び加圧による変形が十分ではなく、低温定着性が不十分となるという問題を防ぐことができる。

30

【0030】

前記ポリエステル樹脂(上記構造式1)~3のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂の単独使用、及び他のポリエステル樹脂との併用のいずれの場合も含む)の分子構造は、溶液又は固体によるNMR測定の他、X線回折、GC/MS、LC/MS、IR測定などにより確認することができる。簡便には赤外線吸収スペクトルにおいて、 $965 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 及び $990 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ にオレフィンのCH(面外変角振動)に基づく吸収を有しないものを前記ポリエステル樹脂として検出する方法が挙げられる。

【0031】

前記ポリエステル樹脂(上記構造式1)~3のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂の単独使用、及び他のポリエステル樹脂との併用のいずれの場合も含む)の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記ポリエステル樹脂が、上記構造式1)~3))のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂と他のポリエステル樹脂との2種類を含有する場合には、前記トナー100質量部に対して、上記構造式1)~3))のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂は、5質量部~25質量部含有させることができ、10質量部~20質量部がより好ましい。前記含有量が、5質量部以上であると、低温定着性、及び耐高温オフセット性が悪化するという問題を防ぐことができ、25質量部以下であると、耐熱保存性の悪化、及び定着後に得られる画像の光沢度が低下するという問題を防ぐことができる。前記含有量が、前記より好ましい範囲内であると、低温定着性、耐高温オフセット性、及び耐熱保存性の全てに優れる点で有利である。

40

50

一方、前記トナー 100 質量部に対して、他のポリエステル樹脂は、50 質量部～90 質量部含有させることができが好ましく、60 質量部～80 質量部がより好ましい。前記含有量が、50 質量部以上であると、トナー中の顔料、離型剤の分散性が悪化し、画像のかぶり、乱れを生じやすくなるという問題を防ぐことができ、90 質量部以下であると、後述する結晶性ポリエステル樹脂や上記構造式 1) ～ 3) のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂の含有量が少なくなることによる低温定着性の低下を防ぐことができる。前記含有量が、前記より好ましい範囲であると、高画質、及び低温定着性の全てに優れる点で有利である。

【 0032 】

< 結晶性ポリエステル樹脂 >

10

前記結晶性ポリエステル樹脂は、高い結晶性をもつために、定着開始温度付近において急激な粘度低下を示す熱溶融特性を示す。このような特性を有する前記結晶性ポリエステル樹脂を前記ポリエステル樹脂と共に用いることで、溶融開始温度直前までは結晶性による耐熱保存性がよく、溶融開始温度では結晶性ポリエステル樹脂の融解による急激な粘度低下（シャープメルト）を起こし、それに伴い前記ポリエステル樹脂と相溶し、共に急激に粘度低下することで定着することから、良好な耐熱保存性と低温定着性とを兼ね備えたトナーが得られる。また、離型幅（定着下限温度と耐高温オフセット発生温度との差）についても、良好な結果を示す。

前記結晶性ポリエステル樹脂は、多価アルコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステルなどの多価カルボン酸又はその誘導体とを用いて得られる。

20

なお、本発明において結晶性ポリエステル樹脂とは、上記のごとく、多価アルコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステル等の多価カルボン酸又はその誘導体とを用いて得られるものを指し、ポリエステル樹脂を変性したもの、例えば、前記プレポリマー、及びそのプレポリマーを架橋及び／又は伸長反応させて得られる樹脂は、前記結晶性ポリエステル樹脂には属さない。

本発明での結晶性ポリエステル樹脂の結晶性の有無は、結晶解析 X 線回折装置（例えば X' Pert Pro MRD フィリップス社）により確認することができる。以下測定方法を記す。

まず、対象試料を乳鉢によりすり潰し試料粉体を作成し、得られた試料粉体を試料ホルダーに均一に塗布する。その後、回折装置内に試料ホルダーをセットし、測定を行い、回折スペクトルを得る。

30

得られた回折ピークに $20^\circ < 2 < 25^\circ$ の範囲に得られたピークのうち最もピーク強度が大きいピークのピーク半値幅が 2.0 以下である場合結晶性を有すると判断する。

結晶性ポリエステル樹脂に対し、上記状態を示さないポリエステル樹脂を、本発明では、非晶質ポリエステル樹脂という。

以下に X 線回折の測定条件を記す。

[測定条件]

Tension kV : 45 kV

Current : 40 mA

40

MPSS

Upper

Gonio

Scanmode : continuous

Start angle : 3°

End angle : 35°

Angle Step : 0.02°

Incident beam optics

Divergence slit : Div slit 1 / 2

Diffraction beam optics

50

Anti scatter slit: As Fixed 1 / 2
 Receiving slit : Prog rec slit

【0033】

- 多価アルコール -

前記多価アルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジオール、3価以上のアルコールが挙げられる。

前記ジオールとしては、例えば、飽和脂肪族ジオールなどが挙げられる。前記飽和脂肪族ジオールとしては、直鎖飽和脂肪族ジオール、分岐飽和脂肪族ジオールが挙げられるが、これらの中でも、直鎖飽和脂肪族ジオールが好ましく、炭素数が2以上12以下の直鎖飽和脂肪族ジオールがより好ましい。前記飽和脂肪族ジオールが分岐型であると、結晶性ポリエステル樹脂の結晶性が低下し、融点が低下してしまうことがあるため、直鎖飽和脂肪族ジオールが好ましい。また、前記飽和脂肪族ジオールの炭素数が12以下であると、実用上、材料の入手が容易である。炭素数としては12以下であることがより好ましい。

前記飽和脂肪族ジオールとしては、例えば、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-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,14-エイコサンデカンジオールなどが挙げられる。これらの中でも、前記結晶性ポリエステル樹脂の結晶性が高く、シャープメルト性に優れる点で、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオールが好ましい。

前記3価以上のアルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0034】

- 多価カルボン酸 -

前記多価カルボン酸としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、2価のカルボン酸、3価以上のカルボン酸が挙げられる。

前記2価のカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,14-テトラデカンジカルボン酸、1,18-オクタデカンジカルボン酸等の飽和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、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、マロン酸、メサコニン酸等の二塩基酸等の芳香族ジカルボン酸；などが挙げられ、更に、これらの無水物やこれらの低級（炭素数1～3）アルキルエステルも挙げられる。

前記3価以上のカルボン酸としては、例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸等、及びこれらの無水物やこれらの低級（炭素数1～3）アルキルエステルなどが挙げられる。

また、前記多価カルボン酸としては、前記飽和脂肪族ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸の他に、スルホン酸基を持つジカルボン酸が含まれていてもよい。更に、前記飽和脂肪族ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸の他に、2重結合を持つジカルボン酸を含有してもよい。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0035】

前記結晶性ポリエステル樹脂は、炭素数4以上12以下の直鎖飽和脂肪族ジカルボン酸と、炭素数2以上12以下の直鎖飽和脂肪族ジオールとから構成されることが好ましい。即ち、前記結晶性ポリエステル樹脂は、炭素数4以上12以下の飽和脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位と、炭素数2以上12以下の飽和脂肪族ジオールに由来する構成単位とを有することが好ましい。そうすることにより、結晶性が高く、シャープメルト性に優れることから、優れた低温定着性を発揮できる点で好ましい。

10

20

30

40

50

前記結晶性ポリエステル樹脂の融点としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、60以上80以下であることが好ましい。前記融点が、60以上であると、結晶性ポリエステル樹脂が低温で溶融しやすく、トナーの耐熱保存性が低下するという問題を防ぐことができ、80以下であると、定着時の加熱による結晶性ポリエステル樹脂の溶融が不十分で、低温定着性が低下するという問題を防ぐことができる。

前記結晶性ポリエステル樹脂の分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、分子量分布がシャープで低分子量のものが低温定着性に優れ、かつ分子量が低い成分が多いと耐熱保存性が低下するという観点から、前記結晶性ポリエステル樹脂のオルトジクロロベンゼンの可溶分が、GPC測定において、重量平均分子量(Mw)3,000~30,000、数平均分子量(Mn)1,000~10,000、Mw/Mn1.0~1.0であることが好ましい。さらには、重量平均分子量(Mw)5,000~15,000、数平均分子量(Mn)2,000~10,000、Mw/Mn1.0~5.0であることが好ましい。

前記結晶性ポリエステル樹脂の酸価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、紙と樹脂との親和性の観点から、所望の低温定着性を達成するためには、5mgKOH/g以上が好ましく、10mgKOH/g以上がより好ましい。一方、耐高温オフセット性を向上させるには、45mgKOH/g以下が好ましい。

前記結晶性ポリエステル樹脂の水酸基価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、所望の温定着性を達成し、かつ良好な帯電特性を達成するためには、0mgKOH/g~50mgKOH/gが好ましく、5mgKOH/g~50mgKOH/gがより好ましい。

【0036】

前記結晶性ポリエステル樹脂の分子構造は、溶液又は固体によるNMR測定の他、X線回折、GC/MS、LC/MS、IR測定などにより確認することができる。簡便には赤外線吸収スペクトルにおいて、 $965 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 又は $990 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ にオレフィンのCH(面外変角振動)に基づく吸収を有するものを結晶性ポリエステル樹脂として検出する方法が挙げられる。

前記結晶性ポリエステル樹脂の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー100質量部に対して、3質量部~20質量部が好ましく、5質量部~15質量部がより好ましい。前記含有量が、3質量部以上であると、結晶性ポリエステル樹脂によるシャープメルト化が不十分なため低温定着性に劣るという問題を防ぐことができ、20質量部以下であると、耐熱保存性が低下すること、及び画像のかぶりが生じやすくなるという問題を防ぐことができる。前記含有量が、前記より好ましい範囲内であると、高画質、及び低温定着性の全てに優れる点で有利である。

【0037】

<その他の成分>

前記その他の成分としては、例えば、離型剤、着色剤、帯電制御剤、外添剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、磁性材料などが挙げられる。

【0038】

-離型剤-

前記離型剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができる。

ロウ類及びワックス類の離型剤としては、例えば、カルナウバワックス、綿ロウ、木ロウライスワックス等の植物系ワックス；ミツロウ、ラノリン等の動物系ワックス；オゾケライト、セルシン等の鉱物系ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等の石油ワックス；などの天然ワックスが挙げられる。

また、これら天然ワックスのほか、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成炭化水素ワックス；エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックス；などが挙げられる。

10

20

30

40

50

前記離型剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー 100 質量部に対して、2 質量部～10 質量部が好ましく、3 質量部～8 質量部がより好ましい。

【0039】

- 着色剤 -

前記着色剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、黒色顔料、イエロー顔料、マゼンタ顔料、シアン顔料などが挙げられる。

前記着色剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー 100 質量部に対して、1 質量部～15 質量部が好ましく、3 質量部～10 質量部がより好ましい。

10

前記着色剤は、樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスター バッチの製造又はマスター バッチとともに混練される樹脂としては、例えば、前記他のポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリ p - クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン又はその置換体の重合体など、目的に応じて適宜選択することができる。

【0040】

前記マスター バッチは、マスター バッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合し、混練して得ることができる。この際、着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いることができる。また、いわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練を行い、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いることができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。

20

【0041】

- 帯電制御剤 -

前記帯電制御剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4 級アンモニウム塩（フッ素変性 4 級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体又は化合物、タンゲステンの単体又は化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩などが挙げられる。

前記帯電制御剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー 100 質量部に対して、0.1 質量部～10 質量部が好ましく、0.2 質量部～5 質量部がより好ましい。

30

【0042】

- 外添剤 -

前記外添剤としては酸化物微粒子の他に、無機微粒子や疎水化処理無機微粒子を併用することができるが、疎水化処理された一次粒子の平均粒径は 1 nm～100 nm が好ましく、5 nm～70 nm の無機微粒子がより好ましい。

前記外添剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シリカ微粒子、疎水性シリカ、脂肪酸金属塩（例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム等）、金属酸化物（例えばチタニア、アルミナ、酸化錫、酸化アンチモン等）、フルオロポリマーなどが挙げられる。

40

好適な添加剤としては、疎水化されたシリカ、チタニア、酸化チタン、アルミナ微粒子が挙げられる。

前記外添剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナー 100 質量部に対して、0.1 質量部～5 質量部が好ましく、0.3 質量部～3 質量部がより好ましい。

【0043】

- 流動性向上剤 -

前記流動性向上剤は、表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止可能なものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択す

50

ることができ、例えば、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが挙げられる。前記シリカ、前記酸化チタンは、このような流動性向上剤により表面処理を行い、疎水性シリカ、疎水性酸化チタンとして使用するのが特に好ましい。

【0044】

- クリーニング性向上剤 -

前記クリーニング性向上剤は、感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するために前記トナーに添加されるものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸等の脂肪酸金属塩、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子等のソープフリー乳化重合により製造されたポリマー微粒子などが挙げられる。

10

【0045】

- 磁性材料 -

前記磁性材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、鉄粉、マグнетタイト、フェライトなどが挙げられる。これらの中でも、色調の点で白色のものが好ましい。

【0046】

<トナーの貯蔵弾性率G'、損失正接tan>

トナーの60における貯蔵弾性率G'(60)は、 2.0×10^6 (Pa) < G'(60) < 4.0×10^7 (Pa)である。

20

また、トナーの130における損失正接tan(130)は、 $1.3 < \tan(130) < 4.5$ である。

本発明では、上記のようにトナーの貯蔵弾性率、及び損失正接についても規定したことにより、低温定着性、耐高温オフセット性、高光沢、耐熱保存性、及び耐高温高湿保存性の全ての項目についてより高いレベルで確実に満足させることができる。

貯蔵弾性率G'(60)が 2.0×10^6 以上であると、高いレベルの耐フィルミング性、耐熱保存性、耐高温高湿保存性を確実に満足させることができる。貯蔵弾性率G'(60)が 4.0×10^7 以下であると、低温定着性を確実に満足させることができる。tan(130)が1.3以上であると、低温定着性、光沢性を確実に満足させることができる。tan(130)が4.5以下であると、高いレベルの耐フィルミング性、耐熱保存性、耐高温高湿保存性を確実に満足させることができる。

30

前記G'(60)、及び前記tan(130)は、例えば、前記ポリエステル樹脂の構成成分である2官能以上のポリオールや2官能以上の酸成分や分岐成分を調整することにより、その数値を調整できる。

具体的には、例えば、以下のようにする。G'(60)を上げるには、前記ポリエステル樹脂の構成成分のうち、ウレタン/ウレア結合の距離を短くしたり、分岐成分の割合を増やしたり、樹脂組成における芳香族モノマーの割合を増やすこと等が挙げられる。

tan(130)を上げるには、前記ポリエステル樹脂の構成成分のうち、ウレタン/ウレア結合の距離を長くしたり、分岐成分の割合を減らしたり、樹脂組成における脂肪族モノマーの割合を増やすこと等が挙げられる。

40

【0047】

<<貯蔵弾性率G'、損失正接tanの測定>>

本発明におけるトナーの貯蔵弾性率(G')、損失正接(tan)は、例えば、動的粘弹性測定装置(ARIES(TAインスツルメント社製))を用いて測定できる。

具体的には、まず、測定試料を直径8mm、厚み1mm~2mmのペレットに成型し、直径8mmのパラレルプレートに固定した後、40で安定させ、周波数1Hz(6.28rad/s)、歪み量0.1%(歪み量制御モード)にて200まで昇温速度2.0/分間で昇温させて、貯蔵弾性率および損失正接を測定する。

【0048】

50

< THF 不溶分 >

前記トナーのテトラヒドロフラン(THF)に対する不溶分(THF不溶分)の示差走査熱量測定(DSC)の昇温2回目におけるガラス転移温度(Tg2nd)は、-25以上0以下がより好ましく、-25以上-20以下がさらに好ましい。

前記トナーのTHF不溶分の抽出方法は、例えば、次のようにして行うことができる。

THF40部に対してトナー1部を添加し6時間還流した後に、遠心分離機により不溶成分を沈降させて、不溶成分と上澄み液とを分離する。前記不溶成分を40、20時間乾燥させて、THF不溶分を得る。

前記トナーのTHF不溶分は、トナー100質量部のうち3質量部～20質量部含まれていることが好ましく、5質量部～11質量部含まれていることがより好ましい。前記THF不溶分が、3質量部以上であれば、低温定着性を十分確保することができ、20質量部以下であれば、良好な耐熱保存性を確保することができる。
10

前記THF不溶分は、非線状のポリエステル樹脂に該当する。従って、前記THF不溶分には、3価の脂肪族のイソシアネートに由来する構造部分が複数存在する。

本発明のトナーは、従来のトナーよりTgが低いが、前記THF不溶分を特定量含有していることで、さらにより高いレベルの耐熱保存性を確保することができる。特に、前記非晶質ポリエステル樹脂が凝集力の高いウレタン結合又はウレア結合を有する場合には、耐熱保存性を保持する効果がより顕著になる。

また、THF不溶分のTg2ndは、低温定着性と耐熱保存性を両立させる上で、-25以上0以下であることが好ましい。
20

前記トナーのTHF不溶分のTg2ndが-25以上であれば、良好な耐熱保存性を確保することができ、0以下であれば、低温定着性を十分確保することができる。

THF不溶分のTg2ndは、例えば、樹脂組成(2官能以上のポリオール、2官能以上の酸成分、分岐成分)を調整することにより、その数値を調整できる。具体的には、例えば、以下のようにすることで調整できる。

Tgを下げる場合には、前記ポリエステル樹脂の構成成分として、側鎖にアルキル基を持つポリオールを使用したり、酸、ポリオール、分岐成分中の脂肪族モノマーの割合を増やしたりすることが挙げられる。

Tgを上げる場合には、前記ポリエステル樹脂の構成成分として、酸成分、ポリオール、分岐成分中の芳香族モノマーの割合を増やすこと等が挙げられる。
30

【0049】

< ガラス転移温度(Tg1st) >

前記トナーは、示差走査熱量測定(DSC)の昇温1回目におけるガラス転移温度(Tg1st)が、20以上50以下であることが好ましい。

従来のトナーであると、Tgが50以下程度になると、夏場や熱帯地方を想定したトナーの輸送時、及び保管環境での温度変化によりトナーの凝集が発生しやすくなる。その結果、トナーボトル中での固化、及び現像機内でのトナーの固着が発生する。また、トナーボトル内でのトナー詰りによる補給不良、及び現像機内でのトナー固着による画像異常が発生しやすくなる。

本発明の前記トナーは、従来のトナーよりTgが低い。しかし、トナー中の低Tg成分である、上記構造式1)～3)のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂が非線状であるため、本発明の前記トナーは、耐熱保存性を保持することができる。特に、上記構造式1)～3)のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂が凝集力の高いウレタン結合又はウレア結合を有する場合には、耐熱保存性を保持する効果がより顕著になる。
40

前記Tg1stが、20以上であると、耐熱保存性の低下、現像機内でのブロッキング、及び感光体へのフィルミングが発生するという問題を防ぐことができ、50以下であると、トナーの低温定着性が低下するという問題を防ぐことができる。

【0050】

本発明の好ましい態様として、前記ポリエステル樹脂が、上記1)～3)のいずれかで
50

表される構造を有するポリエステル樹脂及び前記他のポリエステル樹脂の2種類を含有し、前記ポリエステル樹脂を含有するトナーのTg_{1st}が、20以上50以下である態様が挙げられる。

また、前記トナーの示差走査熱量測定(DSC)の昇温1回目のガラス転移温度(Tg_{1st})と昇温2回目のガラス転移温度(Tg_{2nd})との差(Tg_{1st}-Tg_{2nd})としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10以上であることがより好ましい。前記差の上限は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記差(Tg_{1st}-Tg_{2nd})は、50以下が好ましい。

本発明の好ましい態様として、前記ポリエステル樹脂に、更に結晶性ポリエステル樹脂を含有し、これらを含有するトナーのTg_{1st}とTg_{2nd}との差(Tg_{1st}-Tg_{2nd})が、10以上である態様が挙げられる。
10

前記差が10以上であると、より低温定着性に優れる点で有利である。前記差が10以上であることは、加熱前(昇温1回目の前)には非相溶状態で存在していた前記結晶性ポリエステル樹脂と、前記ポリエステル樹脂とが、加熱後(昇温1回目の後)には相溶状態になることを意味する。

なお、加熱後の相溶状態は、完全な相溶状態である必要はない。

前記トナーの融点としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、60以上80以下が好ましい。

【0051】

<体積平均粒径>

20

前記トナーの体積平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、3μm以上7μm以下であることが好ましい。また、個数平均粒径に対する体積平均粒径の比は1.2以下であることが好ましい。また、体積平均粒径が2μm以下である成分を1個数%以上10個数%以下含有することが好ましい。

【0052】

<トナー及びトナー構成成分の各種特性の算出方法及び分析方法>

前記ポリエステル樹脂、前記結晶性ポリエステル樹脂、及び離型剤のSP値、Tg、酸価、水酸基価、分子量、及び融点は、それぞれ、それ自体について測定してもよいが、実際のトナーからゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)等により分離を行い、その分離した各成分について後述の分析手法を探ることで、SP値、Tg、分子量、融点、構成成分の質量比を算出してもよい。
30

GPCによる各成分の分離は、例えば、以下の方法により行うことができる。

THF(テトラヒドロフラン)を移動相としたGPC測定において、溶出液についてフラクションコレクターなどにより分取を行い、溶出曲線の全面積分のうちの所望の分子量部分に相当するフラクションをまとめる。

このまとめた溶出液をエバボレーターなどにより濃縮及び乾燥した後、固体分を重クロロホルム又は重THFなどの重溶媒に溶解させ、¹H-NMR測定を行い、各元素の積分比率から、溶出成分における樹脂の構成モノマー比率を算出する。

また、他の手法としては、溶出液を濃縮後、水酸化ナトリウムなどにより加水分解を行い、分解生成物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)などにより定性定量分析することで構成モノマー比率を算出する。
40

なお、前記トナーの製造方法が、前記非線状の反応性前駆体と前記硬化剤との伸長反応及び/又は架橋反応によりポリエステル樹脂を生成しながら、トナー母体粒子を形成する場合には、実際のトナーからGPC等により分離を行い、前記ポリエステル樹脂のTgなどを求めてよいし、別途、前記非線状の反応性前駆体と前記硬化剤との伸長反応及び/又は架橋反応によりポリエステル樹脂を合成し、その合成したポリエステル樹脂からTgなどを測定してもよい。

【0053】

<<トナー構成成分の分離手段>>

前記トナーを分析する際の各成分の分離手段の一例を詳細に示す。

50

まず、トナー 1 g を 100 mL の THF 中に投入し、25 の条件下、30 分間攪拌しながら可溶分が溶解した溶解液を得る。

これを目開き 0.2 μm のメンプランフィルターにてろ過し、トナー中の THF 可溶分を得る。

次いで、これを THF に溶解して GPC 测定用の試料とし、前述の各樹脂の分子量測定に用いる GPC に注入する。

一方、GPC の溶出液排出口にフラクションコレクターを配置して、所定のカウントごとに溶出液を分取しておき、溶出曲線の溶出開始（曲線の立ち上がり）から面積率で 5 % 每に溶出液を得る。

次いで、各溶出分について、1 mL の重クロロホルムに 30 mg のサンプルを溶解させ、基準物質として 0.05 体積 % のテトラメチルシラン（TMS）を添加する。 10

溶液を 5 mm 径の NMR 測定用ガラス管に充填し、核磁気共鳴装置（日本電子株式会社製 JNM-AL400）を用い、23 ~ 25 の温度下、128 回の積算を行い、スペクトルを得る。

トナーに含まれる前記ポリエステル樹脂及び前記結晶性ポリエステル樹脂などのモノマー組成、及び構成比率は得られたスペクトルのピーク積分比率から求めることができる。

例えば、以下のようにピークの帰属を行い、それぞれの積分比から構成モノマーの成分比率を求める。

ピークの帰属は、例えば、

8.25 ppm 付近：トリメリット酸のベンゼン環由来（水素 1 個分） 20

8.07 ppm ~ 8.10 ppm 付近：テレフタル酸のベンゼン環由来（水素 4 個分）

7.1 ppm ~ 7.25 ppm 付近：ビスフェノール A のベンゼン環由来（水素 4 個分）

6.8 ppm 付近：ビスフェノール A のベンゼン環由来（水素 4 個分）及びフマル酸の二重結合由来（水素 2 個分）

5.2 ppm ~ 5.4 ppm 付近：ビスフェノール A プロピレンオキサイド付加物のメチル由来（水素 1 個分）

3.7 ppm ~ 4.7 ppm 付近：ビスフェノール A プロピレンオキサイド付加物のメチレン由来（水素 2 個分）及びビスフェノール A エチレンオキサイド付加物のメチレン由来（水素 4 個分） 30

1.6 ppm 付近：ビスフェノール A のメチル基由来（水素 6 個分）
とすることができる。

これらの結果から、例えば、上記構造式 1) ~ 3) のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂が 90 % 以上を占めるフラクションに回収された抽出物を上記構造式 1) ~ 3) のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂として扱うことができる。

また、同様に前記他のポリエステル樹脂が 90 % 以上を占めるフラクションに回収された抽出物を前記他のポリエステル樹脂として扱うことができる。

また、前記結晶性ポリエステル樹脂が 90 % 以上を占めるフラクションに回収された抽出物を前記結晶性ポリエステル樹脂として扱うことができる。 40

【0054】

<< 水酸基価、酸価の測定方法 >>

水酸基価は、JIS K 0070-1966 に準拠した方法を用いて測定することができる。

酸価は、JIS K 0070-1992 に準拠した方法を用いて測定することができる。
。

【0055】

<< 融点、及びガラス転移温度 (Tg) の測定方法 >>

本発明における融点、ガラス転移温度 (Tg) は、例えば、DSC システム（示差走査熱量計）（「Q-200」、TA インスツルメント社製）を用いて測定することができる 50

。

具体的には、対象試料の融点、ガラス転移温度は、下記手順により測定できる。

まず、対象試料約 5.0 mg をアルミニウム製の試料容器に入れ、試料容器をホルダーユニットに載せ、電気炉中にセットする。次いで、窒素雰囲気下、-80 から昇温速度 10 / min にて 150 まで加熱する（昇温 1 回目）。その後、150 から降温速度 10 / min にて -80 まで冷却させ、更に昇温速度 10 / min にて 150 まで加熱（昇温 2 回目）する。この昇温 1 回目、及び昇温 2 回目のそれぞれにおいて、示差走査熱量計（「Q-200」、TA インストルメント社製）を用いて DSC 曲線を計測する。

得られる DSC 曲線から、Q-200 システム中の解析プログラムを用いて、1 回目の昇温時における DSC 曲線を選択し、対象試料の昇温 1 回目におけるガラス転移温度を求めることができる。また同様に、2 回目の昇温時における DSC 曲線を選択し、対象試料の昇温 2 回目におけるガラス転移温度求めることができる。10

また、得られる DSC 曲線から、Q-200 システム中の解析プログラムを用いて、1 回目の昇温時における DSC 曲線を選択し、対象試料の昇温 1 回目における吸熱ピークトップ温度を融点として求めることができる。また同様に、2 回目の昇温時における DSC 曲線を選択し、対象試料の昇温 2 回目における吸熱ピークトップ温度を融点として求めることができる。

本明細書では、対象試料としてトナーを用いた際の、1 回目昇温時におけるガラス転移温度を Tg1st、2 回目昇温時におけるガラス転移温度を Tg2nd とする。20

また、本明細書では、前記ポリエステル樹脂、前記結晶性ポリエステル樹脂、更には前記離型剤等のその他構成成分のガラス転移温度、融点については、特に断りが無い場合、2 回目昇温時における吸熱ピークトップ温度、Tg を各対象試料の融点、Tg とする。

【0056】

<<粒度分布の測定方法>>

前記トナーの体積平均粒径 (D4) と個数平均粒径 (Dn)、その比 (D4 / Dn) は、例えば、コールターカウンター TA-II、コールターマルチサイザー II (いずれもコールター社製) 等を用いて測定することができる。

本発明ではコールターマルチサイザー II を使用した。

以下に測定方法について述べる。

まず、電解水溶液 100 mL ~ 150 mL 中に分散剤として界面活性剤（好ましくはボリオキシエチレンアルキルエーテル（非イオン性の界面活性剤））を 0.1 mL ~ 5 mL 加える。ここで、電解水溶液とは 1 級塩化ナトリウムを用いて 1 質量 % NaCl 水溶液を調製したもので、例えば I S O T O N-II (コールター社製) が使用できる。ここで、更に測定試料を 2 mg ~ 20 mg 加える。

試料を懸濁した電解水溶液は、超音波分散器で約 1 分間 ~ 3 分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャードとして 100 μm アパーチャードを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。

得られた分布から、トナーの体積平均粒径 (D4)、個数平均粒径 (Dn) を求めることができる。40

チャンネルとしては、2.00 μm 以上 2.52 μm 未満；2.52 μm 以上 3.17 μm 未満；3.17 μm 以上 4.00 μm 未満；4.00 μm 以上 5.04 μm 未満；5.04 μm 以上 6.35 μm 未満；6.35 μm 以上 8.00 μm 未満；8.00 μm 以上 10.08 μm 未満；10.08 μm 以上 12.70 μm 未満；12.70 μm 以上 16.00 μm 未満；16.00 μm 以上 20.20 μm 未満；20.20 μm 以上 25.40 μm 未満；25.40 μm 以上 32.00 μm 未満；32.00 μm 以上 40.30 μm 未満の 13 チャンネルを使用し、粒径 2.00 μm 以上 40.30 μm 未満の粒子を対象とする。

【0057】

<<分子量の測定>>

10

20

30

40

50

トナーの各構成成分の分子量は、例えば、以下の方法で測定することができる。

ゲルパーキュレーションクロマトグラフィ (G P C) 測定装置 : G P C - 8 2 2 0 G P C
(東ソー社製)

カラム : T S K g e l S u p e r H Z M - H 1 5 c m 3 連 (東ソー社製)

温度 : 4 0

溶媒 : テトラヒドロフラン (T H F)

流速 : 0 . 3 5 m L / m i n

試料 : 0 . 1 5 質量 % の試料を 0 . 4 m L 注入

試料の前処理 : トナーをテトラヒドロフラン T H F (安定剤含有和光純薬製) に 0 . 1 5 質量 % で溶解後 0 . 2 μ m フィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。 10

前記 T H F 試料溶液を 1 0 0 μ L 注入して測定する。

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。

検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、昭和電工社製 S h o w d e x S T A N D A R D の S t d . N o S - 7 3 0 0 、 S - 2 1 0 、 S - 3 9 0 、 S - 8 7 5 、 S - 1 9 8 0 、 S - 1 0 . 9 、 S - 6 2 9 、 S - 3 . 0 、 S - 0 . 5 8 0 を用いる。

検出器には R I (屈折率) 検出器を用いる。

【 0 0 5 8 】

< トナーの製造方法 >

前記トナーの製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナーは、前記ポリエステル樹脂を含み、好ましく前記結晶性ポリエステル樹脂を更に含み、更に必要に応じて、前記離型剤、前記着色剤などを含む油相を水系媒体中で分散させることにより造粒されることが好ましい。特に前記ポリエステル樹脂が、上記構造式 1) ~ 3) のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂と、前記他のポリエステル樹脂との 2 種類のポリエステル樹脂を含んでいるとより好ましい。

また、前記トナーは、前記ポリエステル樹脂として、前記ポリエステルプレポリマー (前記 R 2 のポリエステルの樹脂部と前記ポリイソシアネートとの反応生成物、つまり硬化剤と反応させる反応前駆体をいう) であるポリエステル樹脂と、ウレタン結合及びウレア結合を有しない前記他のポリエステル樹脂を含み、好ましくは前記結晶性ポリエステル樹脂を含み、更に必要に応じて、前記硬化剤、前記離型剤、前記着色剤などを含む油相を水系媒体中で分散させることにより造粒されることがさらに好ましい。 30

【 0 0 5 9 】

このような前記トナーの製造方法の一例としては、公知の溶解懸濁法が挙げられる。前記トナーの製造方法の一例として、前記ポリエステルプレポリマーと前記硬化剤との伸長反応及び / 又は架橋反応により上記構造式 1) ~ 3) のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂を生成しながら、トナー母体粒子を形成する方法を以下に示す。このような方法においては、水系媒体の調製、トナー材料を含有する油相の調製、トナー材料の乳化乃至分散、有機溶媒の除去を行う。

【 0 0 6 0 】

- 水系媒体 (水相) の調製 -

前記水系媒体の調製は、例えば、樹脂粒子を水系媒体に分散させることにより行うことができる。前記樹脂粒子の水系媒体中の添加量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記水系媒体 1 0 0 質量部に対して、0 . 5 質量部 ~ 1 0 質量部が好ましい。

前記水系媒体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水、水と混和可能な溶媒、これらの混合物などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、水が好ましい。

前記水と混和可能な溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セロソルブ類、低級ケトン類などが挙げられる。前記アルコールとしては、特に制限はなく、目的に応

20

30

40

50

じて適宜選択することができ、例えば、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなどが挙げられる。前記低級ケトン類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。

【0061】

- 油相の調製 -

前記トナー材料を含有する油相の調製は、前記ポリエステルプレポリマーと、前記他のポリエステル樹脂と、前記結晶性ポリエステル樹脂とを少なくとも含み、更に必要に応じて前記硬化剤、前記離型剤、前記着色剤などを含むトナー材料を、有機溶媒中に溶解乃至分散させることにより行うことができる。

前記有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、除去が容易である点で、沸点が150℃未満の有機溶媒が好ましい。

前記沸点が150℃未満の有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、酢酸エチル、トルエン、キシレン、ベンゼン、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等が好ましく、酢酸エチルがより好ましい。

【0062】

- 乳化乃至分散 -

前記トナー材料の乳化乃至分散は、前記トナー材料を含有する油相を、前記水系媒体中に分散させることにより行うことができる。そして、前記トナー材料を乳化乃至分散させる際に、前記硬化剤と前記ポリエステルプレポリマーとを伸長反応及び/又は架橋反応させることにより、上記構造式1)~3)のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂が生成する。

上記構造式1)~3)のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂は、例えば、以下の(1)~(3)の方法により生成させることができる。

(1) 前記ポリエステルプレポリマーと前記硬化剤とを含む油相を、水系媒体中で乳化又は分散させ、水系媒体中で前記硬化剤と前記ポリエステルプレポリマーとを伸長反応及び/又は架橋反応させることにより上記構造式1)~3)のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂を生成させる方法。

(2) 前記ポリエステルプレポリマーを含む油相を、予め前記硬化剤を添加した水系媒体中で乳化又は分散させ、水系媒体中で前記硬化剤と前記ポリエステルプレポリマーとを伸長反応及び/又は架橋反応させることにより上記構造式1)~3)のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂を生成させる方法。

(3) 前記ポリエステルプレポリマーを含む油相を水系媒体中で乳化又は分散させた後で、水系媒体中に前記硬化剤を添加し、水系媒体中で粒子界面から前記硬化剤と前記ポリエステルプレポリマーとを伸長反応及び/又は架橋反応させることにより上記構造式1)~3)のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂を生成させる方法。

なお、粒子界面から前記硬化剤と前記ポリエステルプレポリマーとを伸長反応及び/又は架橋反応させる場合、生成するトナーの表面に優先的に上記構造式1)~3)のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂が形成され、トナー中に上記構造式1)~3)のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂の濃度勾配を設けることもできる。

【0063】

上記構造式1)~3)のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂を生成させるための反応条件(反応時間、反応温度)としては、特に制限はなく、前記硬化剤と、前記ポリエステルプレポリマーとの組み合わせに応じて、適宜選択することができる。

10

20

30

40

50

前記反応時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10分間～40時間が好ましく、2時間～24時間がより好ましい。

前記反応温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0～150が好ましく、40～98がより好ましい。

前記水系媒体中において、前記ポリエステルプレポリマーを含有する分散液を安定に形成する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水系媒体相中に、トナー材料を溶媒に溶解乃至分散させて調製した油相を添加し、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。

前記分散のための分散機としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、低速せん断式分散機、高速せん断式分散機、摩擦式分散機、高圧ジェット式分散機、超音波分散機などが挙げられる。10

これらの中でも、分散体（油滴）の粒子径を2μm～20μmに制御することができる点で、高速せん断式分散機が好ましい。

前記高速せん断式分散機を用いた場合、回転数、分散時間、分散温度等の条件は、目的に応じて適宜選択することができる。

前記回転数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1,000rpm～30,000rpmが好ましく、5,000rpm～20,000rpmがより好ましい。

前記分散時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、バッチ方式の場合、0.1分間～5分間が好ましい。20

前記分散温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、加圧下において、0～150が好ましく、40～98がより好ましい。なお、一般に、前記分散温度が高温である方が分散は容易である。

前記トナー材料を乳化乃至分散させる際の、水系媒体の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、トナー材料100質量部に対して、50質量部～2,000質量部が好ましく、100質量部～1,000質量部がより好ましい。

前記水系媒体の使用量が、50質量部以上であると、前記トナー材料の分散状態が悪くなつて、所定の粒子径のトナー母体粒子が得られないという問題を防ぐことができ、2,000質量部以下であると、生産コストを抑えることができる。30

【0064】

前記トナー材料を含有する油相を乳化乃至分散する際には、油滴等の分散体を安定化させ、所望の形状にすると共に粒度分布をシャープにする観点から、分散剤を用いることが好ましい。

前記分散剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、界面活性剤、難水溶性の無機化合物分散剤、高分子系保護コロイドなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、界面活性剤が好ましい。

前記界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤などを用いることができる。40

前記陰イオン界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、-オレフィンスルホン酸塩、リン酸エチルなどが挙げられる。これらの中でも、フルオロアルキル基を有するものが好ましい。

上記構造式1)～3)のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂を生成させる際の伸長反応及び/又は架橋反応には、触媒を用いることができる。

前記触媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジブチルスズラウレート、ジオクチルスズラウレートなどが挙げられる。

【0065】

10

20

30

40

50

- 有機溶媒の除去 -

前記乳化スラリー等の分散液から有機溶媒を除去する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、反応系全体を徐々に昇温させて、油滴中の有機溶媒を蒸発させる方法、分散液を乾燥雰囲気中に噴霧して、油滴中の有機溶媒を除去する方法などが挙げられる。

前記有機溶媒が除去されると、トナー母体粒子が形成される。トナー母体粒子に対しては、洗浄、乾燥等を行うことができ、さらに分級等を行うことができる。前記分級は、液中でサイクロン、デカンター、遠心分離などにより、微粒子部分を取り除くことにより行ってもよいし、乾燥後に分級操作を行ってもよい。

前記得られたトナー母体粒子は、前記外添剤、前記帯電制御剤等の粒子と混合してもよい。このとき、機械的衝撃力を印加することにより、トナー母体粒子の表面から前記外添剤等の粒子が脱離するのを抑制することができる。10

前記機械的衝撃力を印加する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、高速で回転する羽根を用いて混合物に衝撃力を印加する方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させて粒子同士又は粒子を適當な衝突板に衝突させる方法などが挙げられる。

前記方法に用いる装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、オングミル（ホソカワミクロン社製）、エ式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して粉碎エアー圧力を下げた装置、ハイブリダイゼイションシステム（奈良機械製作所製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などが挙げられる。20

【 0 0 6 6 】

(現像剤)

本発明の現像剤は、少なくとも前記トナーを含み、必要に応じてキャリア等の適宜選択されるその他の成分を含む。

このため、転写性、帯電性等に優れ、高画質な画像を安定に形成することができる。なお、現像剤は、一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよいが、近年の情報処理速度の向上に対応した高速プリンタ等に使用する場合には、寿命が向上することから、二成分現像剤が好ましい。

< キャリア >

前記キャリアとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、芯材と、芯材を被覆する樹脂層を有するものが好ましい。30

【 0 0 6 7 】

(画像形成装置、及び画像形成方法)

本発明の画像形成装置は、静電潜像担持体と、静電潜像形成手段と、現像手段とを少なくとも有し、更に必要に応じて、その他の手段を有する。

本発明に関する画像形成方法は、静電潜像形成工程と、現像工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて、その他の工程を含む。

前記画像形成方法は、前記画像形成装置により好適に行うことができ、前記静電潜像形成工程は、前記静電潜像形成手段により好適に行うことができ、前記現像工程は、前記現像手段により好適に行うことができ、前記その他の工程は、前記その他の手段により好適に行うことができる。40

【 0 0 6 8 】

< 静電潜像担持体 >

前記静電潜像担持体の材質、構造、大きさとしては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、その材質としては、例えば、アモルファスシリコン、セレン等の無機感光体、ポリシラン、フタロボリメチン等の有機感光体などが挙げられる。これらの中でも、長寿命性の点でアモルファスシリコンが好ましい。

【 0 0 6 9 】

< 静電潜像形成手段 >

前記静電潜像形成手段としては、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する手段であ50

れば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記静電潜像担持体の表面を帯電させる帯電部材と、前記静電潜像担持体の表面を像様に露光する露光部材とを少なくとも有する手段などが挙げられる。

【0070】

<現像手段>

前記現像手段としては、前記静電潜像担持体に形成された前記静電潜像を現像して可視像を形成する、トナーを備える現像手段であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0071】

<その他の手段>

前記その他の手段としては、例えば、転写手段、定着手段、クリーニング手段、除電手段、リサイクル手段、制御手段などが挙げられる。

【0072】

次に、本発明の画像形成装置により画像を形成する方法を実施する一の態様について、図1を参照しながら説明する。図1に示すカラー画像形成装置100Aは、前記静電潜像担持体としての感光体ドラム10(以下「感光体10」と称することがある)と、前記帯電手段としての帯電ローラ20と、前記露光手段としての露光装置30と、前記現像手段としての現像器40と、中間転写体50と、クリーニングブレードを有する前記クリーニング手段としてのクリーニング装置60と、前記除電手段としての除電ランプ70とを備える。

中間転写体50は、無端ベルトであり、その内側に配置されこれを張架する3個のローラ51によって、矢印方向に移動可能に設計されている。3個のローラ51の一部は、中間転写体50へ所定の転写バイアス(一次転写バイアス)を印加可能な転写バイアスローラとしても機能する。中間転写体50の近傍には、クリーニングブレードを有するクリーニング装置90が配置されている。また、中間転写体50の近傍には、記録媒体としての転写紙95に現像像(トナー画像)を転写(二次転写)するための転写バイアスを印加可能な前記転写手段としての転写ローラ80が、中間転写体50に対向して配置されている。中間転写体50の周囲には、中間転写体50上のトナー画像に電荷を付与するためのコロナ帯電器58が、該中間転写体50の回転方向において、感光体10と中間転写体50との接触部と、中間転写体50と転写紙95との接触部との間に配置されている。

現像器40は、前記現像剤担持体としての現像ベルト41と、現像ベルト41の周囲に併設したブラック現像ユニット45K、イエロー現像ユニット45Y、マゼンタ現像ユニット45M及びシアン現像ユニット45Cとから構成されている。なお、ブラック現像ユニット45Kは、現像剤収容部42Kと現像剤供給ローラ43Kと現像ローラ44Kとを備えている。イエロー現像ユニット45Yは、現像剤収容部42Yと現像剤供給ローラ43Yと現像ローラ44Yとを備えている。マゼンタ現像ユニット45Mは、現像剤収容部42Mと現像剤供給ローラ43Mと現像ローラ44Mとを備えている。シアン現像ユニット45Cは、現像剤収容部42Cと現像剤供給ローラ43Cと現像ローラ44Cとを備えている。また、現像ベルト41は、無端ベルトであり、複数のベルトローラに回転可能に張架され、一部が静電潜像担持体10と接觸している。

図1に示すカラー画像形成装置100において、例えば、帯電ローラ20が感光体ドラム10を一様に帯電させる。露光装置30が感光体ドラム10上に像様に露光を行い、静電潜像を形成する。感光体ドラム10上に形成された静電潜像を、現像器40からトナーを供給して現像してトナー画像を形成する。該トナー画像が、ローラ51から印加された電圧により中間転写体50上に転写(一次転写)され、更に転写紙95上に転写(二次転写)される。その結果、転写紙95上には転写像が形成される。なお、感光体10上の残存トナーは、クリーニング装置60により除去され、感光体10における帯電は除電ランプ70により一旦、除去される。

【0073】

図2に、本発明の画像形成装置の他の一例を示す。図2に示す画像形成装置は、複写装

10

20

30

40

50

置本体 150 と、給紙テーブル 200 と、スキャナ 300 と、原稿自動搬送装置 (ADF) 400 を備えている。

複写装置本体 150 には、無端ベルト状の中間転写体 50 が中央部に設けられている。そして、中間転写体 50 は、支持ローラ 14、15 及び 16 に張架され、図 2 中、時計回りに回転可能とされている。支持ローラ 15 の近傍には、中間転写体 50 上の残留トナーを除去するための中間転写体クリーニング装置 17 が配置されている。支持ローラ 14 と支持ローラ 15 とにより張架された中間転写体 50 には、その搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックの 4 つの画像形成手段 18 が対向して並置されたタンデム型現像器 120 が配置されている。タンデム型現像器 120 の近傍には、前記露光部材である露光装置 21 が配置されている。中間転写体 50 における、タンデム型現像器 120 が配置された側とは反対側には、二次転写装置 22 が配置されている。二次転写装置 22 においては、無端ベルトである二次転写ベルト 24 が一対のローラ 23 に張架されており、二次転写ベルト 24 上を搬送される転写紙と中間転写体 50 とは互いに接触可能である。二次転写装置 22 の近傍には前記定着手段である定着装置 25 が配置されている。定着装置 25 は、無端ベルトである定着ベルト 26 と、これに押圧されて配置された加圧ローラ 27 とを備えている。10

なお、タンデム画像形成装置においては、二次転写装置 22 及び定着装置 25 の近傍に、転写紙の両面に画像形成を行うために該転写紙を反転させるためのシート反転装置 28 が配置されている。20

【0074】

次に、タンデム型現像器 120 を用いたフルカラー画像の形成（カラーコピー）について説明する。即ち、先ず、原稿自動搬送装置 (ADF) 400 の原稿台 130 上に原稿をセットするか、あるいは原稿自動搬送装置 400 を開いてスキャナ 300 のコンタクトガラス 32 上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置 400 を閉じる。20

スタートスイッチ（不図示）を押すと、原稿自動搬送装置 400 に原稿をセットした時は、原稿が搬送されてコンタクトガラス 32 上へと移動された後で、一方、コンタクトガラス 32 上に原稿をセットした時は直ちに、スキャナ 300 が駆動する。そして、第 1 走行体 33 及び第 2 走行体 34 が走行する。このとき、第 1 走行体 33 により、光源からの光が照射されると共に原稿面からの反射光を第 2 走行体 34 におけるミラーで反射し、結像レンズ 35 を通して読取りセンサ 36 で受光されてカラー原稿（カラー画像）が読み取られ、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの画像情報とされる。30

そして、ブラック、イエロー、マゼンタ、及びシアンの各画像情報は、タンデム型現像器 120 における各画像形成手段 18（ブラック用画像形成手段、イエロー用画像形成手段、マゼンタ用画像形成手段、及びシアン用画像形成手段）にそれぞれ伝達される。そして、各画像形成手段において、ブラック、イエロー、マゼンタ、及びシアンの各トナー画像が形成される。即ち、タンデム型現像器 120 における各画像形成手段 18（ブラック用画像形成手段、イエロー用画像形成手段、マゼンタ用画像形成手段及びシアン用画像形成手段）は、それぞれ、静電潜像担持体 10（ブラック用静電潜像担持体 10K、イエロー用静電潜像担持体 10Y、マゼンタ用静電潜像担持体 10M、及びシアン用静電潜像担持体 10C）と、該静電潜像担持体 10 を一様に帯電させる前記帯電手段である帯電装置 160 と、各カラー画像情報に基づいて各カラー画像対応画像様に前記静電潜像担持体を露光し、該静電潜像担持体上に各カラー画像に対応する静電潜像を形成する露光装置と、該静電潜像を各カラートナー（ブラックトナー、イエロートナー、マゼンタトナー、及びシアントナー）を用いて現像して各カラートナーによるトナー画像を形成する前記現像手段である現像装置 61 と、該トナー画像を中間転写体 50 上に転写させるための転写帶電器 62 と、クリーニング装置 63 と、除電器 64 とを備えている。そして、各画像形成手段 18 は、それぞれのカラーの画像情報に基づいて各単色の画像（ブラック画像、イエロー画像、マゼンタ画像、及びシアン画像）を形成可能である。こうして形成された該ブラック画像、該イエロー画像、該マゼンタ画像及び該シアン画像は、支持ローラ 14、15 及び 16 により回転移動される中間転写体 50 上にそれぞれ、ブラック用静電潜像担持体40
50

10 K 上に形成されたブラック画像、イエロー用静電潜像担持体 10 Y 上に形成されたイエロー画像、マゼンタ用静電潜像担持体 10 M 上に形成されたマゼンタ画像及びシアン用静電潜像担持体 10 C 上に形成されたシアン画像が、順次転写(一次転写)される。そして、中間転写体 50 上に前記ブラック画像、前記イエロー画像、マゼンタ画像、及びシアン画像が重ね合わされて合成カラー画像(カラー転写像)が形成される。

一方、給紙テーブル 200においては、給紙ローラ 142 の 1 つを選択的に回転させ、ペーパーバンク 143 に多段に備える給紙カセット 144 の 1 つからシート(記録紙)を繰り出す。シートは、分離ローラ 145 で 1 枚ずつ分離されて給紙路 146 に送り出され、搬送ローラ 147 で搬送されて複写機本体 150 内の給紙路 148 に導かれ、レジストローラ 49 に突き当てて止められる。あるいは、給紙ローラ 142 を回転して手差しトレイ 154 上のシート(記録紙)を繰り出し、分離ローラ 52 で 1 枚ずつ分離して手差し給紙路 53 に入れ、同じくレジストローラ 49 に突き当てて止める。なお、レジストローラ 49 は、一般には接地されて使用されるが、シートの紙粉除去のためにバイアスが印加された状態で使用されてもよい。そして、中間転写体 50 上に合成された合成カラー画像(カラー転写像)にタイミングを合わせてレジストローラ 49 を回転させ、中間転写体 50 と二次転写装置 22 との間にシート(記録紙)を送出させ、二次転写装置 22 により該合成カラー画像(カラー転写像)を該シート(記録紙)上に転写(二次転写)する。そうすることにより、該シート(記録紙)上にカラー画像が転写され形成される。なお、画像転写後の中間転写体 50 上の残留トナーは、中間転写体クリーニング装置 17 によりクリーニングされる。

カラー画像が転写され形成された前記シート(記録紙)は、二次転写装置 22 により搬送されて、定着装置 25 へと送出され、定着装置 25 において、熱と圧力とにより前記合成カラー画像(カラー転写像)が該シート(記録紙)上に定着される。その後、該シート(記録紙)は、切換爪 55 で切り換えて排出口ローラ 56 により排出され、排紙トレイ 57 上にスタックされる。あるいは、シートは、切換爪 55 で切り換えてシート反転装置 28 により反転されて再び転写位置へと導かれ、裏面にも画像を記録した後、排出口ローラ 56 により排出され、排紙トレイ 57 上にスタックされる。

【実施例】

【0075】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。「部」は、特に明示しない限り「質量部」を表す。「%」は、特に明示しない限り「質量%」を表す。

下記実施例における各測定値は、本明細書中に記載の方法により測定した。尚、上記構造式 1) ~ 3) のいずれかで表される構造を有するポリエステル樹脂、前記他のポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂などの Tg、分子量は、製造例で得られた各樹脂から測定した。

【0076】

(製造例 1)

<ケチミンの合成>

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン 170 部、及びメチルエチルケトン 75 部を仕込み、50 °C で 5 時間反応を行い、[ケチミン化合物 1]を得た。

[ケチミン化合物 1] のアミン価は 4.18 であった。

【0077】

(製造例 A - 1)

<ポリエステル樹脂 A - 1 の合成>

- プレポリマー A - 1 の合成 -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、テレフタル酸、アジピン酸を、水酸基とカルボキシル基のモル比である OH / COOH が 1 . 2 であり、ジオール成分の構成が 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール

10

20

30

40

50

100 mol %であり、ジカルボン酸成分の構成がテレフタル酸50 mol %及びアジピン酸50 mol %となるように、チタンテトライソプロポキシド（樹脂成分に対して1,000 ppm）とともに投入した。

その後、4時間程度で200まで昇温し、次いで、2時間かけて230に昇温し、流出水がなくなるまで反応を行った。

その後更に、10 mmHg～15 mmHgの減圧下で5時間反応し中間体ポリエステルA'-1を得た。

得られた中間体ポリエステルA'-1のTgは-40、Mw 15,000、Mw/Mn 2.0であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA'-1とリジントリイソシアネート（RTI）とをモル比（RTIのイソシアネート基／中間体ポリエステルの水酸基）0.2で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100で5時間反応させ、中間体ポリエステルA-1溶液を得た。 10

得られた中間体ポリエステルA-1のTgは-35、Mw 20,000、Mw/Mn 2.2であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA-1溶液とイソホロンジイソシアネート（IPDI）とをモル比（IPDIのイソシアネート基／中間体ポリエステルの水酸基）1.5で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100で5時間反応させ、プレポリマーA-1溶液を得た。 20

- ポリエステル樹脂A-1の合成 -

得られたプレポリマーA-1を加熱装置、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中で攪拌し、更にプレポリマーA-1中のイソシアネート量に対して[ケチミン化合物1]のアミン量が等モルになる量の[ケチミン化合物1]を反応容器に滴下していき、45で10時間攪拌後にプレポリマー伸長物を取り出した。

得られたプレポリマー伸長物を残酢酸エチル量が100 ppm以下になるまで50で減圧乾燥させ、非晶質のポリエステル樹脂A-1を得た。

得られたポリエステル樹脂A-1の物性値を表1-1に示す。

【0078】

(製造例A-2)

<ポリエステル樹脂A-2の合成>

- プレポリマーA-2の合成 -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、3-メチル-1,5-ペンタジオール、テレフタル酸、アジピン酸を、水酸基とカルボキシル基のモル比であるOH/COOHが1.2であり、ジオール成分の構成が3-メチル-1,5-ペンタジオール100 mol %であり、ジカルボン酸成分の構成がテレフタル酸50 mol %及びアジピン酸50 mol %となるように、チタンテトライソプロポキシド（樹脂成分に対して1,000 ppm）とともに投入した。 30

その後、4時間程度で200まで昇温し、次いで、2時間かけて230に昇温し、流出水がなくなるまで反応を行った。

その後更に、10 mmHg～15 mmHgの減圧下で5時間反応し中間体ポリエステルA'-2を得た。 40

得られた中間体ポリエステルA'-2のTgは-40、Mw 15,000、Mw/Mn 2.0であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA'-2とイソホロンジイソシアネート（IPDI）とをモル比（IPDIのイソシアネート基／中間体ポリエステルの水酸基）1.5で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100で5時間反応させ、中間体ポリエステルA-2溶液を得た。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステル溶液A-2とトリメチロールプロパン（TMP）とをモル比（中間体ポリエステルA-2のイ 50

ソシアネート基 / T M P の水酸基) 5 . 0 で投入し、酢酸エチルで 5 0 % 酢酸エチル溶液となるように希釀後、 1 0 0 で 5 時間反応させ、プレポリマー A - 2 を得た。

- ポリエステル樹脂 A - 2 の合成 -

得られたプレポリマー A - 2 を加熱装置、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中で攪拌し、更にプレポリマー A - 2 中のイソシアネート量に対して [ケチミン化合物 1] のアミン量が等モルになる量の [ケチミン化合物 1] を反応容器に滴下していき、 4 5 で 1 0 時間攪拌後にプレポリマー伸長物を取り出した。

得られたプレポリマー伸長物を残酢酸エチル量が 1 0 0 p p m 以下になるまで 5 0 で減圧乾燥させ、非晶質のポリエステル樹脂 A - 2 を得た。

得られたポリエステル樹脂 A - 2 の物性値を表 1 - 1 に示す。 10

【 0 0 7 9 】

(製造例 A - 3)

< ポリエステル樹脂 A - 3 の合成 >

- プレポリマー A - 3 の合成 -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、テレフタル酸、アジピン酸を、水酸基とカルボキシル基のモル比である O H / C O O H が 1 . 2 であり、ジオール成分の構成が 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール 1 0 0 m o l % であり、ジカルボン酸成分の構成がテレフタル酸 5 0 m o l % 及びアジピン酸 5 0 m o l % となるように、チタンテトライソプロポキシド（樹脂成分に対して 1 , 0 0 0 p p m ）とともに投入した。 20

その後、 4 時間程度で 2 0 0 まで昇温し、次いで、 2 時間かけて 2 3 0 に昇温し、流出水がなくなるまで反応を行った。

その後更に、 1 0 m m H g ~ 1 5 m m H g の減圧下で 5 時間反応し中間体ポリエステル A ' - 3 を得た。

得られた中間体ポリエステル A ' - 3 の T g は - 4 0 、 M w 1 5 , 0 0 0 、 M w / M n 2 . 0 であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステル A ' - 3 とイソホロンジイソシアネート (I P D I) をモル比 (I P D I のイソシアネート基 / 中間体ポリエステルの水酸基) 1 . 5 で投入し、酢酸エチルで 5 0 % 酢酸エチル溶液となるように希釀後、 1 0 0 で 5 時間反応させ、中間体ポリエステル A - 3 溶液を得た。 30 得られた中間体ポリエステル A - 3 の T g は - 3 5 、 M w 2 0 , 0 0 0 、 M w / M n 2 . 2 であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステル A - 3 とリジントリイソシアネート (R T I) をモル比 (R T I のイソシアネート基 / 中間体ポリエステルのイソシアネート基) 0 . 2 で投入し、酢酸エチルで 5 0 % 酢酸エチル溶液となるように希釀後、反応系内に存在する N C O 量に対して、モル比で 0 . 5 となる量の純水を滴下した後、 1 0 0 で 5 時間反応させ、プレポリマー A - 3 溶液を得た。

- ポリエステル樹脂 A - 3 の合成 -

得られたプレポリマー A - 3 を加熱装置、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中で攪拌し、更にプレポリマー A - 3 中のイソシアネート量に対して [ケチミン化合物 1] のアミン量が等モルになる量の [ケチミン化合物 1] を反応容器に滴下していき、 4 5 で 1 0 時間攪拌後にプレポリマー伸長物を取り出した。 40

得られたプレポリマー伸長物を残酢酸エチル量が 1 0 0 p p m 以下になるまで 5 0 で減圧乾燥させ、非晶質のポリエステル樹脂 A - 3 を得た。

得られたポリエステル樹脂 A - 3 の物性値を表 1 - 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

(製造例 A - 4)

< ポリエステル樹脂 A - 4 の合成 >

- プレポリマー A - 4 の合成 -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ヘキサンジオール、テレフタル 50

酸、アジピン酸を、水酸基とカルボキシル基のモル比であるOH / COOHが1.2であり、ジオール成分の構成がヘキサンジオール100mol%であり、ジカルボン酸成分の構成がテレフタル酸80mol%及びアジピン酸20mol%となるように、チタンテトライソプロポキシド（樹脂成分に対して1,000ppm）とともに投入した。

その後、4時間程度で200まで昇温し、次いで、2時間かけて230に昇温し、流出水がなくなるまで反応を行った。

その後更に、10mmHg～15mmHgの減圧下で5時間反応し中間体ポリエステルA'-4を得た。

得られた中間体ポリエステルA'-4のTgは-30、Mw12,000、Mw/Mn2.1であった。
10

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA'-4とリジントリイソシアネート(RTI)とをモル比(RTIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基)0.2で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100で5時間反応させ、中間体ポリエステルA'-4溶液を得た。

得られた中間体ポリエステルA'-4のTgは-25、Mw18,000、Mw/Mn2.3であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA'-4溶液とイソホロンジイソシアネート(IPDI)とをモル比(IPDIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基)1.5で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100で5時間反応させ、プレポリマーA'-4溶液を得た。
20

- ポリエステル樹脂A'-4の合成 -

得られたプレポリマーA'-4を加熱装置、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中で攪拌し、更にプレポリマーA'-4中のイソシアネート量に対して[ケチミン化合物1]のアミン量が等モルになる量の[ケチミン化合物1]を反応容器に滴下していき、45で10時間攪拌後にプレポリマー伸長物を取り出した。

得られたプレポリマー伸長物を残酢酸エチル量が100ppm以下になるまで50で減圧乾燥させ、非晶質のポリエステル樹脂A'-4を得た。

得られたポリエステル樹脂A'-4の物性値を表1-1に示す。

【0081】

(製造例A-5)
30

<ポリエステル樹脂A-5の合成>

- プレポリマーA-5の合成 -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、テレフタル酸、アジピン酸を、水酸基とカルボキシル基のモル比であるOH / COOHが1.2であり、ジオール成分の構成が3-メチル-1,5-ペンタンジオール100mol%であり、ジカルボン酸成分の構成がテレフタル酸30mol%及びアジピン酸70mol%となるように、チタンテトライソプロポキシド（樹脂成分に対して1,000ppm）とともに投入した。

その後、4時間程度で200まで昇温し、次いで、2時間かけて230に昇温し、流出水がなくなるまで反応を行った。
40

その後更に、10mmHg～15mmHgの減圧下で5時間反応し中間体ポリエステルA'-5を得た。

得られた中間体ポリエステルA'-5のTgは-50、Mw13,000、Mw/Mn2.2であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA'-5とリジントリイソシアネート(RTI)とをモル比(RTIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基)0.2で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100で5時間反応させ、中間体ポリエステルA'-5溶液を得た。

得られた中間体ポリエステルA'-5のTgは-45、Mw19,000、Mw/Mn2.3であった。
50

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA-5溶液とイソホロンジイソシアネート(IPPDI)とをモル比(IPPDIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基)1.5で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100で5時間反応させ、プレポリマーA-5溶液を得た。

- ポリエステル樹脂A-5の合成 -

得られたプレポリマーA-5を加熱装置、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中で攪拌し、更にプレポリマーA-5中のイソシアネート量に対して[ケチミン化合物1]のアミン量が等モルになる量の[ケチミン化合物1]を反応容器に滴下していき、45で10時間攪拌後にプレポリマー伸長物を取り出した。

得られたプレポリマー伸長物を残酢酸エチル量が100ppm以下になるまで50で減圧乾燥させ、非晶質のポリエステル樹脂A-5を得た。 10

得られたポリエステル樹脂A-5の物性値を表1-1に示す。

【0082】

(製造例A-6)

<ポリエステル樹脂A-6の合成>

- プレポリマーA-6の合成 -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、テレフタル酸、アジピン酸、及びトリメチロールプロパンを、水酸基とカルボキシル基のモル比であるOH/COOHが1.5であり、ジオール成分の構成が3-メチル-1,5-ペンタンジオール100mol%であり、ジカルボン酸成分の構成がテレフタル酸60mol%及びアジピン酸40mol%であり、全モノマー中におけるトリメチロールプロパンの量が1mol%となるように、チタンテトライソプロポキシド(樹脂成分に対して1,000ppm)とともに投入した。 20

その後、4時間程度で200まで昇温し、次いで、2時間かけて230に昇温し、流出水がなくなるまで反応を行った。

その後更に、10mmHg~15mmHgの減圧下で5時間反応し中間体ポリエステルA-6を得た。

得られた中間体ポリエステルA-6のTgは-30、Mw10,000、Mw/Mn2.5であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA-6とイソホロンジイソシアネート(IPPDI)とをモル比(IPPDIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基)1.8で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100で5時間反応させ、プレポリマーA-6を得た。 30

- ポリエステル樹脂A-6の合成 -

得られたプレポリマーA-6を加熱装置、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中で攪拌し、更にプレポリマーA-6中のイソシアネート量に対して[ケチミン化合物1]のアミン量が等モルになる量の[ケチミン化合物1]を反応容器に滴下していき、45で10時間攪拌後にプレポリマー伸長物を取り出した。

得られたプレポリマー伸長物を残酢酸エチル量が100ppm以下になるまで50で減圧乾燥させ、非晶質のポリエステル樹脂A-6を得た。 40

得られたポリエステル樹脂A-6の物性値を表1-2に示す。

【0083】

(製造例A-7)

<ポリエステル樹脂A-7の合成>

- プレポリマーA-7の合成 -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、テレフタル酸、アジピン酸を、水酸基とカルボキシル基のモル比であるOH/COOHが1.2であり、ジオール成分の構成が3-メチル-1,5-ペンタンジオール100mol%であり、ジカルボン酸成分の構成がテレフタル酸50mol%及びアジピン酸50mol%となるように、チタンテトライソプロポキシド(樹脂成分に対して1, 50

0 0 0 p p m) とともに投入した。

その後、4時間程度で200まで昇温し、次いで、2時間かけて230に昇温し、流出水がなくなるまで反応を行った。

その後更に、10mmHg～15mmHgの減圧下で5時間反応し中間体ポリエステルA' - 7を得た。

得られた中間体ポリエステルA' - 7のTgは-40、Mw15,000、Mw/Mn2.0であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA' - 7とイソホロンジイソシアネート(IPDI)とをモル比(IPDIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基)0.2で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100で5時間反応させ、中間体ポリエステルA' - 7溶液を得た。

得られた中間体ポリエステルA' - 7のTgは-34、Mw17,000、Mw/Mn2.2であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA' - 7溶液とイソホロンジイソシアネート(IPDI)とをモル比(IPDIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基)1.5で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100で5時間反応させ、プレポリマーA' - 7溶液を得た。

- ポリエステル樹脂A' - 7の合成 -

得られたプレポリマーA' - 7を加熱装置、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中で攪拌し、更にプレポリマーA' - 7中のイソシアネート量に対して[ケチミン化合物1]のアミン量が等モルになる量の[ケチミン化合物1]を反応容器に滴下していき、45で10時間攪拌後にプレポリマー伸長物を取り出した。

得られたプレポリマー伸長物を残酢酸エチル量が100ppm以下になるまで50で減圧乾燥させ、非晶質のポリエステル樹脂A' - 7を得た。

得られたポリエステル樹脂A' - 7の物性値を表1 - 2に示す。

【0084】

(製造例A' - 8)

<ポリエステル樹脂A' - 8の合成>

- プレポリマーA' - 8の合成 -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、テレフタル酸、アジピン酸を、水酸基とカルボキシル基のモル比であるOH/COOHが1.2であり、ジオール成分の構成が3-メチル-1,5-ペンタンジオール100mol%であり、ジカルボン酸成分の構成がテレフタル酸50mol%及びアジピン酸50mol%となるように、チタンテトライソプロポキシド(樹脂成分に対して1,000ppm)とともに投入した。

その後、4時間程度で200まで昇温し、次いで、2時間かけて230に昇温し、流出水がなくなるまで反応を行った。

その後更に、10mmHg～15mmHgの減圧下で5時間反応し中間体ポリエステルA' - 8を得た。

得られた中間体ポリエステルA' - 8のTgは-40、Mw15,000、Mw/Mn2.0であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA' - 8とリジントリイソシアネート(RTI)とをモル比(RTIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基)0.35で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100で5時間反応させ、中間体ポリエステルA' - 8溶液を得た。

得られた中間体ポリエステルA' - 8のTgは-36、Mw20,000、Mw/Mn2.2であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA' - 8溶液とイソホロンジイソシアネート(IPDI)とをモル比(IPDIのイソシアネー

ト基 / 中間体ポリエステルの水酸基) 1 . 5 で投入し、酢酸エチルで 5 0 % 酢酸エチル溶液となるように希釀後、 1 0 0 で 5 時間反応させ、プレポリマー A - 8 溶液を得た。

- ポリエステル樹脂 A - 8 の合成 -

得られたプレポリマー A - 8 を加熱装置、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中で攪拌し、更にプレポリマー A - 8 中のイソシアネート量に対して [ケチミン化合物 1] のアミン量が等モルになる量の [ケチミン化合物 1] を反応容器に滴下していき、 4 5 で 1 0 時間攪拌後にプレポリマー伸長物を取り出した。

得られたプレポリマー伸長物を残酢酸エチル量が 1 0 0 p p m 以下になるまで 5 0 で減圧乾燥させ、非晶質のポリエステル樹脂 A - 8 を得た。

得られたポリエステル樹脂 A - 8 の物性値を表 1 - 2 に示す。

10

【 0 0 8 5 】

(製造例 A - 9)

< ポリエステル樹脂 A - 9 の合成 >

- プレポリマー A - 9 の合成 -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、テレフタル酸、アジピン酸を、水酸基とカルボキシル基のモル比である O H / C O O H が 1 . 2 であり、ジオール成分の構成が 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール 1 0 0 m o l % であり、ジカルボン酸成分の構成がテレフタル酸 7 0 m o l % 及びアジピン酸 3 0 m o l % となるように、チタンテトライソプロポキシド（樹脂成分に対して 1 , 0 0 0 p p m ）とともに投入した。

20

その後、 4 時間程度で 2 0 0 まで昇温し、次いで、 2 時間かけて 2 3 0 に昇温し、流出水がなくなるまで反応を行った。

その後更に、 1 0 m m H g ~ 1 5 m m H g の減圧下で 5 時間反応し中間体ポリエステル A ' - 9 を得た。

得られた中間体ポリエステル A ' - 9 の T g は - 3 0 、 M w 1 6 , 0 0 0 、 M w / M n 2 . 0 であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステル A ' - 9 とリジントリイソシアネート (R T I) とをモル比 (R T I のイソシアネート基 / 中間体ポリエステルの水酸基) 0 . 3 5 で投入し、酢酸エチルで 5 0 % 酢酸エチル溶液となるように希釀後、 1 0 0 で 5 時間反応させ、中間体ポリエステル A - 9 溶液を得た。

30

得られた中間体ポリエステル A - 9 の T g は - 2 5 、 M w 2 1 , 0 0 0 、 M w / M n 2 . 2 であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステル A - 9 溶液とイソホロンジイソシアネート (I P D I) とをモル比 (I P D I のイソシアネート基 / 中間体ポリエステルの水酸基) 1 . 5 で投入し、酢酸エチルで 5 0 % 酢酸エチル溶液となるように希釀後、 1 0 0 で 5 時間反応させ、プレポリマー A - 9 溶液を得た。

- ポリエステル樹脂 A - 9 の合成 -

得られたプレポリマー A - 9 を加熱装置、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中で攪拌し、更にプレポリマー A - 9 中のイソシアネート量に対して [ケチミン化合物 1] のアミン量が等モルになる量の [ケチミン化合物 1] を反応容器に滴下していき、 4 5 で 1 0 時間攪拌後にプレポリマー伸長物を取り出した。

40

得られたプレポリマー伸長物を残酢酸エチル量が 1 0 0 p p m 以下になるまで 5 0 で減圧乾燥させ、非晶質のポリエステル樹脂 A - 9 を得た。

得られたポリエステル樹脂 A - 9 の物性値を表 1 - 2 に示す。

【 0 0 8 6 】

(製造例 A - 1 0)

< ポリエステル樹脂 A - 1 0 の合成 >

- プレポリマー A - 1 0 の合成 -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、テレフタル酸、アジピン酸を、水酸基とカルボキシル基のモル比である O H /

50

COOHが1.2であり、ジオール成分の構成が3-メチル-1,5-ペンタンジオール100mol1%であり、ジカルボン酸成分の構成がテレフタル酸10mol1%及びアジピン酸90mol1%となるように、チタンテトライソプロポキシド（樹脂成分に対して1,000ppm）とともに投入した。

その後、4時間程度で200まで昇温し、次いで、2時間かけて230に昇温し、流出水がなくなるまで反応を行った。

その後更に、10mmHg～15mmHgの減圧下で5時間反応し中間体ポリエステルA'-10を得た。

得られた中間体ポリエステルA'-10のTgは-72、Mw13,000、Mw/Mn2.2であった。 10

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA'-10とリジントリイソシアネート(RTI)とをモル比(RTIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基)0.2で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100で5時間反応させ、中間体ポリエステルA'-10溶液を得た。

得られた中間体ポリエステルA'-10のTgは-65、Mw19,000、Mw/Mn2.4であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA'-10溶液とイソホロンジイソシアネート(IPDI)とをモル比(IPDIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基)1.5で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100で5時間反応させ、プレポリマーA'-10溶液を得た。 20

- ポリエステル樹脂A'-10の合成 -

得られたプレポリマーA'-10を加熱装置、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中で攪拌し、更にプレポリマーA'-10中のイソシアネート量に対して[ケチミン化合物1]のアミン量が等モルになる量の[ケチミン化合物1]を反応容器に滴下していき、45で10時間攪拌後にプレポリマー伸長物を取り出した。

得られたプレポリマー伸長物を残酢酸エチル量が100ppm以下になるまで50で減圧乾燥させ、非晶質のポリエステル樹脂A'-10を得た。

得られたポリエステル樹脂A'-10の物性値を表1-2に示す。

【0087】

(製造例A'-11)

<ポリエステル樹脂A'-11の合成>

- プレポリマーA'-11の合成 -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、テレフタル酸、アジピン酸を、水酸基とカルボキシル基のモル比であるOH/COOHが1.1であり、ジオール成分の構成が3-メチル-1,5-ペンタンジオール100mol1%であり、ジカルボン酸成分の構成がテレフタル酸40mol1%及びアジピン酸60mol1%となるように、チタンテトライソプロポキシド（樹脂成分に対して1,000ppm）とともに投入した。

その後、4時間程度で200まで昇温し、次いで、2時間かけて230に昇温し、流出水がなくなるまで反応を行った。 40

その後更に、10mmHg～15mmHgの減圧下で5時間反応し中間体ポリエステルA'-11を得た。

得られた中間体ポリエステルA'-11のTgは-72、Mw12,000、Mw/Mn2.1であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA'-11とリジントリイソシアネート(RTI)とをモル比(RTIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基)0.15で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100で5時間反応させ、中間体ポリエステルA'-11溶液を得た。 50

得られた中間体ポリエステルA - 1 1 のTgは-68、Mw18,000、Mw/Mn2.4であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA - 1 1 溶液とイソホロンジイソシアネート(IPDI)とをモル比(IPDI のイソシアネート基 / 中間体ポリエステルの水酸基) 1 . 5 で投入し、酢酸エチルで 5 0 % 酢酸エチル溶液となるように希釈後、 1 0 0 で 5 時間反応させ、プレポリマーA - 1 1 溶液を得た。

- ポリエステル樹脂A - 1 1 の合成 -

得られたプレポリマーA - 1 1 を加熱装置、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中で攪拌し、更にプレポリマーA - 1 1 中のイソシアネート量に対して [ケチミン化合物 1] のアミン量が等モルになる量の [ケチミン化合物 1] を反応容器に滴下していき、 4 5 で 1 0 時間攪拌後にプレポリマー伸長物を取り出した。
10

得られたプレポリマー伸長物を残酢酸エチル量が 1 0 0 p p m 以下になるまで 5 0 で減圧乾燥させ、非晶質のポリエステル樹脂A - 1 1 を得た。

得られたポリエステル樹脂A - 1 1 の物性値を表 1 - 3 に示す。

【 0 0 8 8 】

(製造例 A - 1 2)

< ポリエステル樹脂A - 1 2 の合成 >

- プレポリマーA - 1 2 の合成 -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、テレフタル酸、アジピン酸を、水酸基とカルボキシル基のモル比である OH / COOH が 1 . 1 であり、ジオール成分の構成が 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール 1 0 0 m o l % であり、ジカルボン酸成分の構成がテレフタル酸 4 0 m o l % 及びアジピン酸 6 0 m o l % となるように、チタンテトライソプロポキシド(樹脂成分に対して 1 , 0 0 0 p p m)とともに投入した。
20

その後、 4 時間程度で 2 0 0 まで昇温し、次いで、 2 時間かけて 2 3 0 に昇温し、流出水がなくなるまで反応を行った。

その後更に、 1 0 m m H g ~ 1 5 m m H g の減圧下で 5 時間反応し中間体ポリエステル A ' - 1 2 を得た。

得られた中間体ポリエステル A ' - 1 2 のTgは-45、Mw20,000、Mw/Mn2.0であった。
30

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステル A ' - 1 2 とリジントリイソシアネート(RTI)とをモル比(RTI のイソシアネート基 / 中間体ポリエステルの水酸基) 0 . 2 で投入し、酢酸エチルで 5 0 % 酢酸エチル溶液となるように希釈後、 1 0 0 で 5 時間反応させ、中間体ポリエステルA - 1 2 溶液を得た。

得られた中間体ポリエステルA - 1 2 のTgは-40、Mw26,000、Mw/Mn2.1であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA - 1 2 溶液とイソホロンジイソシアネート(IPDI)とをモル比(IPDI のイソシアネート基 / 中間体ポリエステルの水酸基) 1 . 5 で投入し、酢酸エチルで 5 0 % 酢酸エチル溶液となるように希釈後、 1 0 0 で 5 時間反応させ、プレポリマーA - 1 2 溶液を得た。
40

- ポリエステル樹脂A - 1 2 の合成 -

得られたプレポリマーA - 1 2 を加熱装置、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中で攪拌し、更にプレポリマーA - 1 2 中のイソシアネート量に対して [ケチミン化合物 1] のアミン量が等モルになる量の [ケチミン化合物 1] を反応容器に滴下していき、 4 5 で 1 0 時間攪拌後にプレポリマー伸長物を取り出した。

得られたプレポリマー伸長物を残酢酸エチル量が 1 0 0 p p m 以下になるまで 5 0 で減圧乾燥させ、非晶質のポリエステル樹脂A - 1 2 を得た。

得られたポリエステル樹脂A - 1 2 の物性値を表 1 - 3 に示す。
50

【0089】

(製造例A-13)

<ポリエステル樹脂A-13の合成>

- プレポリマーA-13の合成 -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、テレフタル酸、アジピン酸を、水酸基とカルボキシル基のモル比であるOH/COOHが1.15であり、ジオール成分の構成が3-メチル-1,5-ペンタンジオール100mol%であり、ジカルボン酸成分の構成がテレフタル酸40mol%及びアジピン酸60mol%となるように、チタンテトライソプロポキシド（樹脂成分に対して1,000ppm）とともに投入した。

10

その後、4時間程度で200まで昇温し、次いで、2時間かけて230に昇温し、流出水がなくなるまで反応を行った。

その後更に、10mmHg～15mmHgの減圧下で5時間反応し中間体ポリエステルA'-13を得た。

得られた中間体ポリエステルA'-13のTgは-43、Mw17,000、Mw/Mn2.0であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA'-13とリジントリイソシアネート（RTI）とをモル比（RTIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基）0.2で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100で5時間反応させ、中間体ポリエステルA-13溶液を得た。

20

得られた中間体ポリエステルA-13のTgは-38、Mw23,000、Mw/Mn2.1であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA-12溶液とイソホロンジイソシアネート（IPDI）とをモル比（IPDIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基）2.1で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100で5時間反応させ、プレポリマーA-13溶液を得た。

- ポリエステル樹脂A-13の合成 -

得られたプレポリマーA-13を加熱装置、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中で攪拌し、更にプレポリマーA-13中のイソシアネート量に対して[ケチミン化合物1]のアミン量が等モルになる量の[ケチミン化合物1]を反応容器に滴下していき、45で10時間攪拌後にプレポリマー伸長物を取り出した。

30

得られたプレポリマー伸長物を残酢酸エチル量が100ppm以下になるまで50で減圧乾燥させ、非晶質のポリエステル樹脂A-13を得た。

得られたポリエステル樹脂A-13の物性値を表1-3に示す。

【0090】

(製造例A-14)

<ポリエステル樹脂A-14の合成>

- プレポリマーA-14の合成 -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、テレフタル酸、アジピン酸を、水酸基とカルボキシル基のモル比であるOH/COOHが1.3であり、ジオール成分の構成が3-メチル-1,5-ペンタンジオール100mol%であり、ジカルボン酸成分の構成がテレフタル酸70mol%及びアジピン酸30mol%となるように、チタンテトライソプロポキシド（樹脂成分に対して1,000ppm）とともに投入した。

40

その後、4時間程度で200まで昇温し、次いで、2時間かけて230に昇温し、流出水がなくなるまで反応を行った。

その後更に、10mmHg～15mmHgの減圧下で5時間反応し中間体ポリエステルA'-14を得た。

得られた中間体ポリエステルA'-14のTgは-35、Mw10,000、Mw/Mn2.0

50

Mn 2.2 であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA'-14とリジントリイソシアネート(RTI)とをモル比(RTIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基)0.2で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100℃で5時間反応させ、中間体ポリエステルA'-14溶液を得た。

得られた中間体ポリエステルA'-14のTgは-38℃、Mw 15,000、Mw/Mn 2.1であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA'-14溶液とイソホロンジイソシアネート(IPDI)とをモル比(IPDIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基)1.5で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100℃で5時間反応させ、プレポリマーA'-14溶液を得た。
10

- ポリエステル樹脂A'-14の合成 -

得られたプレポリマーA'-14を加熱装置、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中で攪拌し、更にプレポリマーA'-14中のイソシアネート量に対して[ケチミン化合物1]のアミン量が等モルになる量の[ケチミン化合物1]を反応容器に滴下していき、45℃で10時間攪拌後にプレポリマー伸長物を取り出した。

得られたプレポリマー伸長物を残酢酸エチル量が100 ppm以下になるまで50℃で減圧乾燥させ、非晶質のポリエステル樹脂A'-14を得た。

得られたポリエステル樹脂A'-14の物性値を表1-3に示す。
20

【0091】

(製造例A'-15)

<ポリエステル樹脂A'-15の合成>

- プレポリマーA'-15の合成 -

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、テレフタル酸、アジピン酸を、水酸基とカルボキシル基のモル比であるOH/COOHが1.35であり、ジオール成分の構成が3-メチル-1,5-ペンタンジオール100mol%であり、ジカルボン酸成分の構成がテレフタル酸70mol%及びアジピン酸30mol%となるように、チタンテトライソプロポキシド(樹脂成分に対して1,000ppm)とともに投入した。
30

その後、4時間程度で200℃まで昇温し、次いで、2時間かけて230℃に昇温し、流出水がなくなるまで反応を行った。

その後更に、10mmHg~15mmHgの減圧下で5時間反応し中間体ポリエステルA'-15を得た。

得られた中間体ポリエステルA'-15のTgは-39℃、Mw 8,000、Mw/Mn 2.2であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA'-15とリジントリイソシアネート(RTI)とをモル比(RTIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基)0.2で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100℃で5時間反応させ、中間体ポリエステルA'-15溶液を得た。
40

得られた中間体ポリエステルA'-15のTgは-36℃、Mw 14,000、Mw/Mn 2.1であった。

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、中間体ポリエステルA'-15溶液とイソホロンジイソシアネート(IPDI)とをモル比(IPDIのイソシアネート基/中間体ポリエステルの水酸基)1.3で投入し、酢酸エチルで50%酢酸エチル溶液となるように希釈後、100℃で5時間反応させ、プレポリマーA'-15溶液を得た。
。

- ポリエステル樹脂A'-15の合成 -

得られたプレポリマーA'-15を加熱装置、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中で攪拌し、更にプレポリマーA'-15中のイソシアネート量に対して[ケチミン化合物1]
50

] のアミン量が等モルになる量の [ケチミン化合物 1] を反応容器に滴下していき、45
で10時間攪拌後にプレポリマー伸長物を取り出した。

得られたプレポリマー伸長物を残酢酸エチル量が100 ppm以下になるまで50で
減圧乾燥させ、非晶質のポリエステル樹脂A-15を得た。

得られたポリエステル樹脂A-15の物性値を表1-3に示す。

【0092】

(製造例B-1)

<ポリエステル樹脂B-1の合成>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した四つ口フラスコに、ビスフェノール
Aエチレンオキサイドサイド2モル付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド3モ
ル付加物、イソフタル酸、及びアジピン酸を、ビスフェノールAエチレンオキサイドサイ
ド2モル付加物とビスフェノールAプロピレンオキサイド3モル付加物とがモル比(ビス
フェノールAエチレンオキサイドサイド2モル付加物/ビスフェノールAプロピレンオキ
サイド3モル付加物)で85/15であり、テレフタル酸とアジピン酸とがモル比(テレ
フタル酸/アジピン酸)で80/20であり、水酸基とカルボキシル基とのモル比である
OH/COOHが1.2となるように仕込み、チタンテトライソプロポキシド(樹脂成分
に対して500 ppm)と共に常圧で230で8時間反応し、更に10 mmHg~15
mmHgの減圧で4時間反応後、反応容器に無水トリメリット酸を全樹脂成分に対して1
mol 1%になるよう入れ、180、常圧で3時間反応し、非晶質のポリエステル樹脂B
-1を得た。

物性値を表1-1、1-2、及び1-3に記載した。

【0093】

(製造例C-1)

<結晶性ポリエステル樹脂C-1の合成>

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した5Lの四つ口フラスコに、ドデカン
二酸、及び1,6-ヘキサンジオールを、水酸基とカルボキシル基とのモル比であるOH
/COOHが0.9となるように仕込み、チタンテトライソプロポキシド(樹脂成分に対
して500 ppm)と共に、180で10時間反応させた後、200に昇温して3時間
反応させ、更に8.3 kPaの圧力にて2時間反応させて結晶性ポリエステル樹脂C-
1を得た。

物性値を表1-1、1-2、及び1-3に記載した。

【0094】

(実施例1)

<マスター パッチ(MB)の調製>

水1,200部、カーボンブラック(Printex35デクサ製)[DBP吸油量=42mL/100mg、pH=9.5]500部、及び前記ポリエステル樹脂B-1500部を加え、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で混合し、混合物を2本ロールを用いて150で30分間混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎し、[マスター パッチ1]を得た。

【0095】

<WAX分散液の作製>

攪拌棒、及び温度計をセットした容器に離型剤1としてパラフィンワックス50部(日本精鑑株式会社製、HNP-9、炭化水素系ワックス、融点75、SP値8.8)、及び酢酸エチル450部を仕込み、攪拌下80に昇温し、80のまま5時間保持した後、1時間で30に冷却し、ビーズミル(ウルトラビスコミル、アイメックス社製)を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒間、直径0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、分散を行い[WAX分散液1]を得た。

【0096】

<結晶性ポリエステル樹脂分散液の作製>

攪拌棒、及び温度計をセットした容器に結晶性ポリエステル樹脂C-150部、及び

10

20

30

40

50

酢酸エチル 450 部を仕込み、攪拌下 80 °C に昇温し、80 °C のまま 5 時間保持した後、1 時間で 30 °C に冷却し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度 1 kg / hr、ディスク周速度 6 m / 秒間、直径 0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積% 充填、3 パスの条件で、分散を行ない [結晶性ポリエステル樹脂分散液 1] を得た。

【0097】

<油相の調製>

[WAX 分散液 1] 500 部、[プレポリマー A - 1] 200 部、[結晶性ポリエステル樹脂分散液 1] 500 部、[ポリエステル樹脂 B - 1] 750 部、[マスター バッチ 1] 100 部、及び硬化剤として [ケチミン化合物 1] 2 部を容器に入れ、TK ホモミキサー（特殊機化製）で 5,000 rpm で 60 分間混合し、[油相 1] を得た。 10

【0098】

<有機微粒子エマルジョン（微粒子分散液）の合成>

攪拌棒、及び温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノール RS - 30：三洋化成工業株式会社製）11 部、スチレン 138 部、メタクリル酸 138 部、及び過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、400 回転 / 分間で 15 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75 °C まで昇温し、5 時間反応させた。更に、1% 過硫酸アンモニウム水溶液 30 部加え、75 °C で 5 時間熟成してビニル系樹脂（スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）の水性分散液 [微粒子分散液 1] を得た。 20

[微粒子分散液 1] を LA - 920 (HORIBA 社製) で測定した体積平均粒径は、0.14 μm であった。[微粒子分散液 1] の一部を乾燥して樹脂分を単離した。

【0099】

<水相の調製>

水 990 部、[微粒子分散液] 83 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5% 水溶液（エレミノール MON - 7：三洋化成工業株式会社製）37 部、及び酢酸エチル 90 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを [水相 1] とした。

【0100】

<乳化・脱溶剤>

[油相 1] が入った容器に、[水相 1] 1,200 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 13,000 rpm で 20 分間混合し [乳化スラリー 1] を得た。 30

攪拌機及び温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 1] を投入し、30 °C で 8 時間脱溶剤した後、45 °C で 4 時間熟成を行い、[分散スラリー 1] を得た。

【0101】

<洗浄・乾燥>

[分散スラリー 1] 100 部を減圧濾過した後、

(1) : 濾過ケーキにイオン交換水 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 10 分間）した後濾過した。

(2) : (1) の濾過ケーキに 10% 水酸化ナトリウム水溶液 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 30 分間）した後、減圧濾過した。 40

(3) : (2) の濾過ケーキに 10% 塩酸 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 10 分間）した後濾過した。

(4) : (3) の濾過ケーキにイオン交換水 300 部を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 10 分間）した後濾過する、という前記 (1) ~ (4) の操作を 2 回行い [濾過ケーキ] を得た。

[濾過ケーキ] を循風乾燥機にて 45 °C で 48 時間乾燥し、目開き 75 μm のメッシュで篩い [トナー母体粒子 1] を得た。

得られた [トナー母体粒子 1] の構成比、Tg1st、及び Tg2nd を表 1 - 1 に示す。 50

【0102】

<外添処理>

トナー母体粒子1を100質量部に対して、平均粒径100nmの疎水性シリカ0.6質量部と、平均粒径20nmの酸化チタン1.0質量部と、平均粒径15nmの疎水性シリカ微粉体を0.8部とをヘンシェルミキサーにて混合し、トナー1を得た。

【0103】

<キャリアの作製>

トルエン100質量部に、シリコーン樹脂（オルガノストレートシリコーン）100質量部、-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン5質量部、及びカーボンブラック10質量部を添加し、ホモミキサーで20分間分散させて、樹脂層塗布液を調製した。流動床型コーティング装置を用いて、平均粒径50μmの球状マグネタイト1,000質量部の表面に前記樹脂層塗布液を塗布して、キャリアを作製した。
10

【0104】

<現像剤の作製>

ボールミルを用いて、前記トナー1 5質量部と前記キャリア95質量部とを混合し、現像剤を作製した。次に、作製した各現像剤を用いて、以下のようにして諸特性の評価を行った。結果を表1-1に示す。

【0105】

<低温定着性、及び耐高温オフセット性>

imageo MP C5002（株式会社リコー製）の定着部を改造した装置を用いて、タイプ6200紙（株式会社リコー製）に複写テストを行った。
20

具体的には、定着温度を変化させてコールドオフセット温度（定着下限温度）及び高温オフセット温度（定着上限温度）を求めた。

定着下限温度の評価条件は、紙送りの線速度を230mm/秒間、面圧を1.0kgf/cm²、ニップ幅を7mmとした。

また、定着上限温度の評価条件は、紙送りの線速度を100mm/秒間、面圧を1.0kgf/cm²、ニップ幅を7mmとした。

定着下限温度110以下であれば、本発明で得られる低温定着性の効果として十分なものである。

定着上限温度170以上であれば、本発明で得られる耐高温オフセット性の効果として十分なものである。
30

【0106】

<画像光沢>

imageo MP C5002（株式会社リコー製）の定着部を改造した装置を用いて、PODグロスコート128g/m²（王子製紙株式会社製）に複写テストを行った。

具体的には、定着下限温度より10度高い温度で通紙した画像の光沢度を求めた。複写テスト後の画像を光沢度計VG-7000（日本電色株式会社製）で60度光沢を計測した。

定着評価条件は、紙送りの線速度を100mm/秒間、面圧を1.0kgf/cm²、ニップ幅を7mmとした。
40

：7以上

：5以上7未満

：3以上5未満

×：3未満

【0107】

<耐熱保存性>

トナーを50で48時間保管した後、42メッシュの篩で2分間篩い、金網上の残存率を測定した。このとき、耐熱保存性が良好なトナー程、残存率は小さい。

なお、耐熱保存性の評価基準は以下のとおりとした。

：残存率が5%未満
50

- ：残存率が 5 % 以上 15 % 未満
- ：残存率が 15 % 以上 30 % 未満
- ×：残存率が 30 % 以上

【 0 1 0 8 】

<耐高温高湿保存性>

トナー 5 g を 40 、 70 % の環境下に 2 週間保管した後、目開き 106 μm のメッシュの篩で 5 分間篩い、金網上のトナー量を計量し、下記評価基準により評価した。

- ：金網上のトナー量 0 mg。
- ：金網上のトナー量 2 mg 未満。
- ：金網上のトナー量 2 mg 以上 50 mg 未満。
- ×：金網上のトナー量 50 mg 以上。

10

【 0 1 0 9 】

<耐フィルミング性>

画像形成装置 Ricoh pro 6001 (株式会社リコー製) を用いて、60,000 枚画像を形成させた後の感光体を目視で検査し、トナー成分、主に離型剤の感光体への固着が生じていないかを下記評価基準により評価した。

- ：感光体へのトナー成分の固着が確認されない
- ：感光体へのトナー成分の固着が確認できるが、実用上、問題になるレベルではない
- ：感光体へのトナー成分の固着が確認でき、実用上問題の出るレベルである
- ×：感光体へのトナー成分の固着が確認でき、実用上大きく問題のあるレベルである

20

【 0 1 1 0 】

(実施例 2 から 5)

実施例 1 において、プレポリマー A - 1 をプレポリマー A - 2 からプレポリマー A - 5 にそれぞれ代えた以外は、実施例 1 と同様にして、[トナー母体粒子 2] から [トナー母体粒子 5] を得、係るトナー母体粒子を用いた [トナー 2] から [トナー 5] に対して、実施例 1 と同様にして評価を行った。実施例 2 から 5 の結果を表 1 - 1 に示す。

【 0 1 1 1 】

(実施例 6)

実施例 1 において、結晶性ポリエステル樹脂 C を使用していないこと以外は、実施例 1 と同様にして、[トナー母体粒子 6] を得、係る [トナー母体粒子 6] を用いた [トナー 6] に対して、実施例 1 と同様にして評価を行った。実施例 6 の結果を表 1 - 1 に示す。

30

【 0 1 1 2 】

(比較例 1 から 10)

実施例 1 において、プレポリマー A - 1 をプレポリマー A - 6 からプレポリマー A - 1 5 にそれぞれ代えた以外は、実施例 1 と同様にして、[比較用トナー母体粒子 1] から [比較用トナー母体粒子 10] を得、係るトナー母体粒子を用いた [比較用トナー 1] から [比較用トナー 10] に対して、実施例 1 と同様にして評価を行った。比較例 1 から 10 の結果を表 1 - 2 、及び 1 - 3 に示す。

【 0 1 1 3 】

【表1-1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ポリエステル樹脂A	種	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-1
	Mw	45,000	38,000	42,000	43,000	40,000	45,000
	Tg(°C)	-25	-23	-21	5	-35	-25
ポリエステル樹脂B	種	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	Mw	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
	Tg(°C)	55	55	55	55	55	55
結晶性ポリエステル樹脂C	種	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	-
	Mw	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	-
	mp(°C)	70	70	70	70	70	-
構成比(質量%)	樹脂A	10	10	10	10	10	10
	樹脂B	75	75	75	75	75	80
	樹脂C	5	5	5	5	5	0
	離型剤	5	5	5	5	5	5
	着色剤	5	5	5	5	5	5
測定及び評価結果	Tg(1st)(°C)	40	41	42	46	34	45
	Tg(2nd)(°C)	20	21	25	25	15	42
	Tg(1st) - Tg(2nd)(°C)	20	20	17	21	19	3
	G'(60)(Pa)	8.2×10^6	6.0×10^6	5.3×10^6	1.5×10^7	2.1×10^6	3.9×10^7
	tan δ(130)	2.4	3.1	3.6	1.4	4.4	1.6
	不溶分のTg(°C)	-21	-18	-16	7	-28	-20
	定着下限(°C)	100	105	105	110	100	110
	定着上限(°C)	190	180	180	190	180	190
	画像光沢(%)	◎	○	○	○	◎	◎
	耐熱保存性	◎	○	◎	◎	○	◎
30	高温高湿保存性	◎	○	○	◎	○	◎
	耐フィルミング性	◎	◎	○	◎	○	◎

【0114】

10

20

30

【表1 - 2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリエステル樹脂A	種	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
	Mw	32,000	48,000	46,000	47,000	40,000
	Tg(°C)	-25	-25	-26	-20	-62
ポリエステル樹脂B	種	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	Mw	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
	Tg(°C)	55	55	55	55	55
結晶性 ポリエステル 樹脂C	種	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
	Mw	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000
	mp(°C)	70	70	70	70	70
構成比 (質量%)	樹脂A	10	10	10	10	10
	樹脂B	75	75	75	75	75
	樹脂C	5	5	5	5	5
	離型剤	5	5	5	5	5
	着色剤	5	5	5	5	5
測定及び 評価結果	Tg(1st)(°C)	38	38	40	40	32
	Tg(2nd)(°C)	22	22	20	20	15
	Tg(1st) - Tg(2nd)(°C)	16	16	20	20	17
	G'(60)(Pa)	1.1×10^7	2.2×10^6	4.0×10^7	4.4×10^7	2.0×10^6
	tan δ(130)	2.0	4.4	1.5	1.4	4.2
	不溶分のTg(°C)	-22	-20	-21	-16	-56
	定着下限(°C)	120	105	120	130	105
	定着上限(°C)	180	160	190	200	150
	画像光沢(%)	×	◎	△	×	○
	耐熱保存性	△	×	○	◎	×
	高温高湿保存性	△	×	△	△	×
	耐フィルミング性	×	×	◎	◎	△

【0115】

10

20

30

【表1-3】

		比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
ポリエステル樹脂A	種	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15
	Mw	40,000	49,000	30,000	43,000	55,000
	Tg(°C)	-64	-28	-27	-25	-22
ポリエステル樹脂B	種	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	Mw	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
	Tg(°C)	55	55	55	55	55
結晶性ポリエステル樹脂C	種	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
	Mw	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000
	mp(°C)	70	70	70	70	70
構成比(質量%)	樹脂A	10	10	10	10	10
	樹脂B	75	75	75	75	75
	樹脂C	5	5	5	5	5
	離型剤	5	5	5	5	5
	着色剤	5	5	5	5	5
測定及び評価結果	Tg(1st)(°C)	30	35	38	40	42
	Tg(2nd)(°C)	12	17	19	18	22
	Tg(1st) - Tg(2nd)(°C)	18	18	19	22	20
	G'(60)(Pa)	1.5×10^6	2.9×10^6	2.3×10^6	3.0×10^7	3.6×10^6
	tan δ(130)	4.4	4.5	4.8	1.3	1.0
	不溶分のTg(°C)	-59	-23	-22	-19	-17
	定着下限(°C)	95	100	95	125	130
	定着上限(°C)	150	150	145	190	185
	画像光沢(%)	○	◎	×	△	×
	耐熱保存性	×	×	×	○	○
10	高温高湿保存性	×	△	×	△	×
	耐フィルミング性	×	△	×	○	○

【0116】

本発明の態様は、例えば、以下のとおりである。

<1> 少なくともポリエステル樹脂を含有するトナーであって、前記ポリエステル樹脂が、以下構造式1)～3)のいずれかで表される構造を有しており、前記トナーの60における貯蔵弾性率G'(60)が 2.0×10^6 (Pa) < G'(60) < 4.0×10^7 (Pa)であり、かつ130における損失正接tan(130)が $1.3 < \tan(130) < 4.5$ であることを特徴とするトナーである。

1) R1-(NHCONH-R2)n-

2) R1-(NHCOO-R2)n-

3) R1-(OCONH-R2)n-

(上記式中、n=3)

R1：芳香族、又は脂肪族系の有機基、

R2：ポリカルボン酸、及びポリオールの少なくともいずれかからなるポリエステル、並びにポリエステルがイソシアネート変性された変性ポリエステルのいずれかの

10

20

30

40

50

樹脂に由来する基を表す)

<2> 前記トナーのテトラヒドロフラン(THF)に対する不溶分(THF不溶分)の示差走査熱量測定(DSC)の昇温2回目におけるガラス転移温度(Tg2nd)が-25以上0以下である前記<1>に記載のトナーである。

<3> 前記トナーのTHF不溶分が、3価の脂肪族のイソシアネートに由来する構造部分を複数有する前記<1>から<2>のいずれかに記載のトナーである。

<4> 前記ポリエステル樹脂が、構成成分としてジオール成分を含み、前記ジオール成分が、炭素数4~12の脂肪族ジオールを50mol%以上含有し、かつ前記ジオール成分の主鎖となる部分の炭素数が奇数であり、前記ジオール成分が、アルキル基を側鎖に有する前記<1>から<3>のいずれかに記載のトナーである。 10

<5> 前記nが3である前記<1>から<4>のいずれかに記載のトナーである。

<6> 前記ポリエステル樹脂が、構成成分としてジカルボン酸成分を含み、前記ジカルボン酸成分が、炭素数4~12の脂肪族ジカルボン酸を30mol%以上含有する前記<1>から<5>のいずれかに記載のトナーである。

<7> 更に、ガラス転移温度が40以上70以下である第二のポリエステル樹脂を含有し、前記トナーの示差走査熱量測定(DSC)の昇温1回目におけるガラス転移温度(Tg1st)が20以上50以下である前記<1>から<6>のいずれかに記載のトナーである。

<8> 更に、結晶性ポリエステル樹脂を含有し、前記結晶性ポリエステル樹脂の融点が、60以上80以下であり、前記トナーの示差走査熱量測定(DSC)の昇温1回目のガラス転移温度(Tg1st)と昇温2回目のガラス転移温度(Tg2nd)との差(Tg1st-Tg2nd)が、10以上である前記<1>から<7>のいずれかに記載のトナーである。 20

<9> 前記結晶性ポリエステル樹脂が、炭素数4以上12以下の直鎖飽和脂肪族ジカルボン酸と、炭素数2以上12以下の直鎖飽和脂肪族ジオールとから構成される前記<8>に記載のトナーである。

<10> 前記<1>から<9>のいずれかに記載のトナーを含むことを特徴とする現像剤である。

<11> 静電潜像担持体と、前記静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、前記静電潜像担持体に形成された前記静電潜像を現像して可視像を形成する、トナーを備える現像手段とを有し、 30

前記トナーが、前記<1>から<9>のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成装置である。

【0117】

前記<1>から<9>のいずれかに記載のトナー、前記<10>に記載の現像剤、前記<11>に記載の画像形成装置は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、フィルミングがなく、優れた低温定着性、耐高温オフセット性、高光沢、耐熱保存性、及び耐高温高湿保存性の全ての項目を、確実により高いレベルで満足することができるトナー、該トナーを有する現像剤、及び該現像剤を用いた画像形成装置を提供することを目的とする。 40

【符号の説明】

【0118】

- 10 静電潜像担持体
- 21 露光装置
- 25 定着装置
- 61 現像装置
- 160 帯電装置

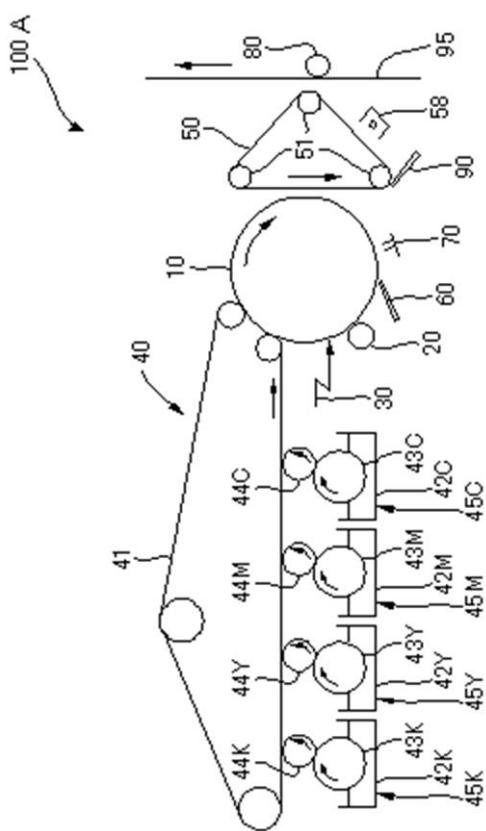
【先行技術文献】

【特許文献】

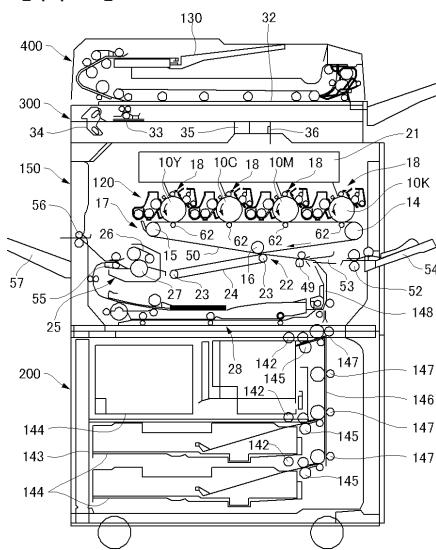
【0119】

【特許文献1】特開平11-133665号公報
【特許文献2】特開2002-287400号公報
【特許文献3】特開2002-351143号公報
【特許文献4】特許第2579150号公報
【特許文献5】特開2001-158819号公報
【特許文献6】特開2004-46095号公報
【特許文献7】特開2007-271789号公報
【特許文献8】特許第5408210号公報

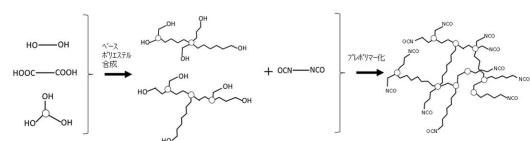
【図1】



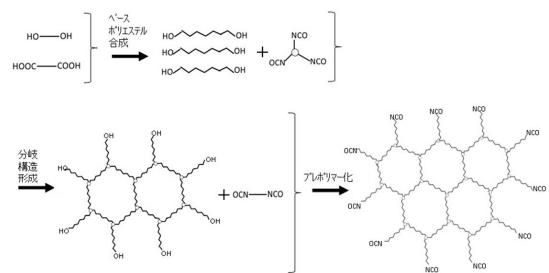
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 山東 秀行
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(72)発明者 長谷川 慎
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(72)発明者 雨森 涼香
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(72)発明者 大沼 航
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開平09-281746(JP,A)
特開2007-025622(JP,A)
特開2009-294418(JP,A)
特開2015-072467(JP,A)
特開2004-198692(JP,A)
特表2011-504199(JP,A)
特開2014-077995(JP,A)
特開2015-052697(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 087