

(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
2017年12月7日(07.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/209289 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 63/12 (2006.01) **G03G 9/087** (2006.01)
C08G 63/133 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/020660

(22) 国際出願日: 2017年6月2日(02.06.2017)

(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 2016-111018 2016年6月2日(02.06.2016) JP
特願 2016-222003 2016年11月15日(15.11.2016) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 森 隆浩(MORI Takahiro); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 田村 陽子(TAMURA Yoko); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 金子 朝子(KANEKO Asako); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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:** POLYESTER RESIN FOR TONERS, METHOD FOR PRODUCING SAME, TONER AND METHOD FOR PRODUCING TONER

(54) 発明の名称: トナー用ポリエステル樹脂とその製造方法、およびトナーとその製造方法

(57) **Abstract:** A polyester resin for toners, which comprises a constituent unit derived from at least one compound selected from the group consisting of specific compounds (A) and specific compounds (B) and a constituent unit derived from a trivalent or higher valent carboxylic acid (excluding the specific compounds (A) and the specific compounds (B)), and wherein: the content of the constituent unit derived from a trivalent or higher valent carboxylic acid relative to all the constituent units derived from carboxylic acids is 0.5% by mole or more; and the acid value after melt-kneading is 55 mgKOH/g or less.

(57) 要約: 特定の化合物 (A) および特定の化合物 (B) からなる群から選択される少なくとも一種の化合物に由来する構成単位、及び3価以上のカルボン酸(ただし前記化合物 (A) 及び前記化合物 (B) を除く)由来の構成単位を含有し、カルボン酸由来の全構成単位に対し、前記3価以上のカルボン酸由来の構成単位の含有量が、0.5モル%以上であり、熔融混練後の酸価が55mgKOH/g以下であるトナー用ポリエステル樹脂。



WO 2017/209289 A1

明 細 書

発明の名称：

トナー用ポリエステル樹脂とその製造方法、およびトナーとその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、トナー用ポリエステル樹脂とその製造方法、およびトナーとその製造方法に関する。

本願は、2016年6月2日に、日本に出願された特願2016-111018号、及び2016年11月15日に、日本に出願された特願2016-222003号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 電子写真印刷法や静電荷現像法により画像を得る方法においては、感光体上に形成された静電荷像をあらかじめ摩擦により帯電させたトナーによって現像した後、定着が行われる。

定着方式については、現像によって得られたトナー像を加圧および加熱されたローラーを用いて定着するヒートローラー方式と、電気オーブンまたはフラッシュビーム光を用いて定着する非接触定着方式とがある。

[0003] これらのプロセスを問題なく通過するためには、トナーには、安定した帯電量を保持することや、紙への定着性が良好であることが求められる。

さらに、近年のプリンターの高速化、小型化、省エネルギー化等により、トナーには、低温定着性等のトナー特性の向上も求められている。

[0004] 低温定着性に優れたトナーを得るためには、融点が高いワックスやガラス転移温度（ T_g ）が低い樹脂を多量に用いることが有効である。

しかし、融点が高いワックスや T_g が低い樹脂を多量に用いると、トナーの高温下での弾性が低下し、高温下でオフセットが発現しやすくなる（すなわち、耐ホットオフセット性が低下する）。そのため、トナー用のバインダー樹脂として、高温での弾性が高いポリエステル樹脂が使用されている。

[0005] 高温での樹脂の弾性を向上させる手法としては、例えばポリエステル樹脂

に3価以上の多官能モノマーを使用することで架橋構造を形成する方法が知られている。

例えば特許文献1には、4価の多価カルボン酸であるピロメリット酸を用いてオフセット発生温度が高いトナー用ポリエステル樹脂が開示されている。

特許文献2、3には、種々の4価以上の多価カルボン酸を使用したトナー用ポリエステル樹脂が開示されている。

[0006] また、定着の際などにトナーが加熱されると、揮発性有機化合物（VOC：Volatile Organic Compound）が発生することがある。

VOCの発生は、使用者の健康や環境へ影響を及ぼすおそれがある。そのため、近年、健康や環境保護を考慮してVOCの総量（TVOC：Total Volatile Organic Compound）の低減が求められており、トナーにおいてもTVOCの低減（低TVOC化）が求められている。

[0007] 結着樹脂のTVOCを低減する方法としては、例えば、結着樹脂の製造において重合後に揮発成分を留去する方法（特許文献4）、結着樹脂の製造時の減圧反応時間を長くして結着樹脂の残留モノマーを除去する方法（特許文献5）、ポリエステル樹脂に起因する揮発成分（脂肪族ジオール成分）の量を調整する方法（特許文献6）などが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭62-45622号公報

特許文献2：特開平10-60100号公報

特許文献3：特開2015-111228号公報

特許文献4：特開2012-128127号公報

特許文献5：特開2008-40286号公報

特許文献6：特開2000-305315号公報

発明の概要

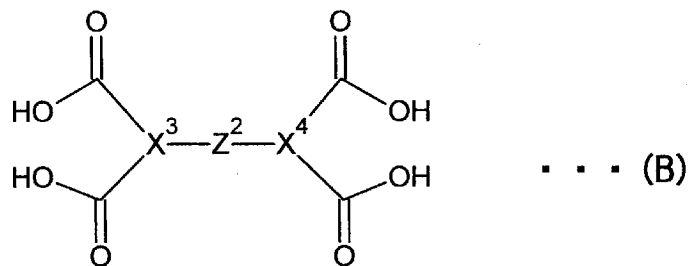
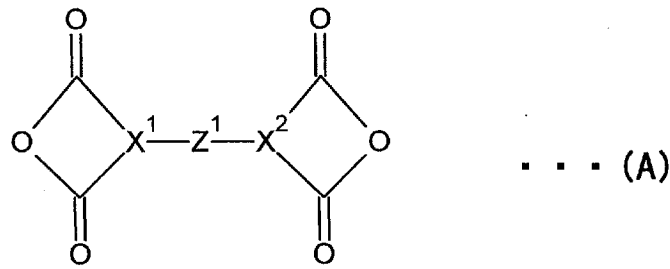
発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、特許文献1～3に記載のように、3価以上の多官能モノマーを多量に使用した場合、著しく粘度が上昇することで重合装置内において樹脂が固化する恐れがあった。さらに、弾性が高い樹脂が得られたとしても重合装置からの取り出しが困難となりやすかった。
- [0010] また、特許文献4、5に記載の方法は、生産性に劣るものであった。
- 特許文献6に記載のように、脂肪族ジオール成分の量を調整する方法では、ポリエステル樹脂の低TVOC化に限界があった。
- [0011] 本発明は、耐ホットオフセット性に優れ、かつ重合装置から取り出しやすいトナー用ポリエステル樹脂とその製造方法、およびトナーとその製造方法を提供することを目的とする。
- [0012] 本発明は、TVOCが十分に低減された、生産性が高くまた安全面にも配慮したトナー用ポリエステル樹脂、および前記トナー用ポリエステル樹脂を含有す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

- [0013] 本発明は以下の態様を有する。
- [1] 下記化合物(A)および化合物(B)からなる群から選択される少なくとも一種の化合物に由来する構成単位、及び3価以上のカルボン酸(ただし前記化合物(A)及び前記化合物(B)を除く)由来の構成単位を含有し、
- カルボン酸由来の全構成単位に対し、前記3価以上のカルボン酸由来の構成単位の含有量が、0.5モル%以上であり、
- 溶融混練後の酸価が55mg KOH/g以下であるトナー用ポリエステル樹脂。

[化1]



(式 (A) および (B) 中、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ独立に、3 価の有機基であり、 Z^1 および Z^2 は、それぞれ独立に、単結合または 2 価の有機基を示す。)

[2] さらに、沸点が 290°C 以下の脂肪族アルコールに由来する構成単位、およびビスフェノール A アルキレンオキサイド付加物由来の構成単位を含有し、TVOC が 380 ppm 以下である、[1] に記載のトナー用ポリエステル樹脂。

[3] 熔融混練後の 180°C における貯蔵弾性率 G' が 300 Pa 以上である、[1] 又は [2] に記載のトナー用ポリエステル樹脂。

[4] 240°C における貯蔵弾性率 G' が 1000 Pa 以下である、[1] ～ [3] の何れか一項に記載のトナー用ポリエステル樹脂。

[5] [1] ～ [4] の何れか一項に記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法。

[4] [1] ～ [4] の何れか一項に記載のトナー用ポリエステル樹脂を含有する、トナー。

[5] [1] ～ [4] の何れか一項に記載のトナー用ポリエステル樹脂を

混練する工程を含む、トナーの製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、耐ホットオフセット性に優れ、かつ重合装置から取り出しやすいトナー用ポリエステル樹脂とその製造方法、およびトナーとその製造方法を提供できる。

[0015] 本発明によれば、TVOCが十分に低減された、トナー用ポリエステル樹脂、および前記トナー用ポリエステル樹脂を含有するトナーを提供できる。

発明を実施するための形態

[0016] 「トナー用ポリエステル樹脂」

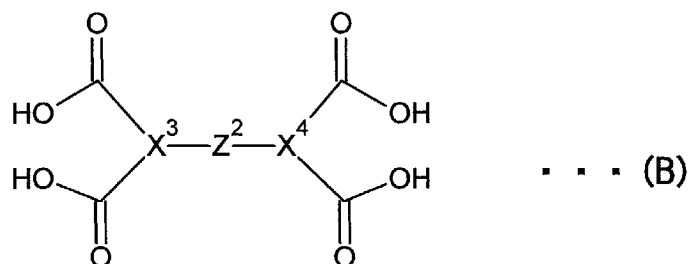
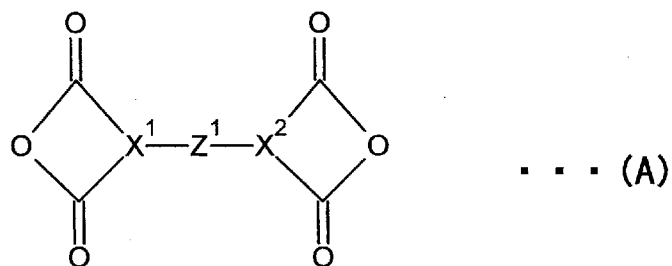
本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、以下に示す化合物（A）および化合物（B）からなる群から選択される少なくとも一種の化合物（以下、「4価のカルボン酸（a）」ともいう。）に由来する構成単位を含む。以下に示す化合物（1）、化合物（2）、化合物（3）および化合物（4）からなる群から選択される少なくとも1種の化合物に由来する単位を構成単位として含むことが好ましい。

[0017] <4 価のカルボン酸（a）>

本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、下記化合物（A）および化合物（B）からなる群から選択される少なくとも1種の化合物（4 価のカルボン酸（a））に由来する構成単位を含む。

[0018]

[化2]



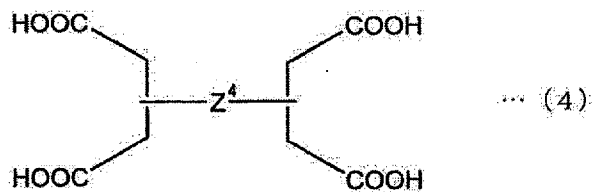
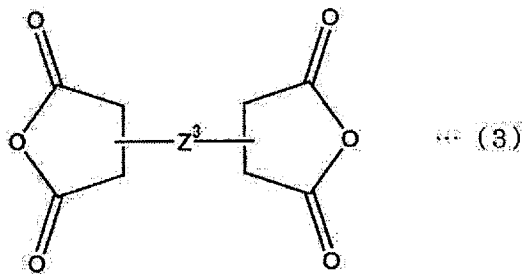
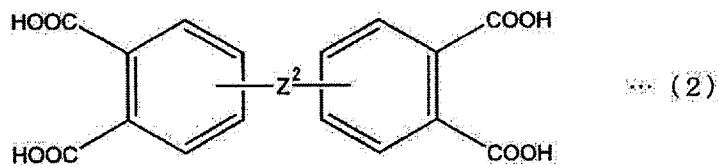
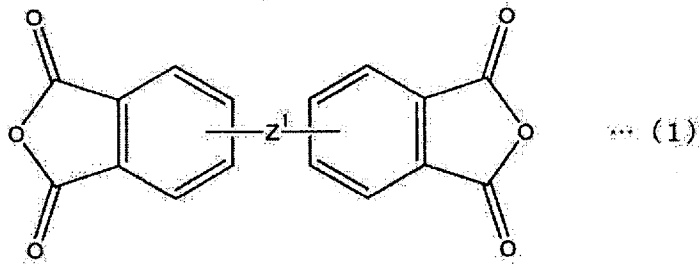
[0019] (式 (A) および (B) 中、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ独立に、3 価の有機基であり、 Z^1 および Z^2 は、それぞれ独立に、単結合または 2 価の有機基を示す。)

[0020] X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、具体的には、3 価のベンゼン環、3 価のフルオレン環、3 価のナフタレン環、3 価のシクロヘキサン環等が挙げられる。

[0021] 下記式 (1) で表される化合物 (1)、下記式 (2) で表される化合物 (2)、下記式 (3) で表される化合物 (3) および下記式 (4) で表される化合物 (4) からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物に由来する単位を構成単位として含むことが好ましい。

[0022]

[化3]



[0023] 式(1)中、 Z^1 は単結合または2価の連結基である。

式(2)中、 Z^2 は単結合または2価の連結基である。

式(3)中、 Z^3 は単結合または2価の連結基である。

式(4)中、 Z^4 は単結合または2価の連結基である。

[0024] $Z^1 \sim Z^4$ はそれぞれ単結合または2価の連結基であり、分子量が400未満の化学結合基である。

2価の連結基の構造としては、例えば、メチル基やトリフルオロメチル基

を有する脂肪族鎖、エーテル基、カルボニル基、スルホン基、ビスフェノール、フルオレン、テトラヒドロナフタレン、シクロヘキセン等の誘導体が挙げられる。

[0025] このような4価のカルボン酸 (a) としては、具体的に、1, 1-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、4, 4'-(p-フェニレンジオキシ) ジフタル酸二無水物、4, 4'-(m-フェニレンジオキシ) ジフタル酸二無水物、2, 2', 6, 6'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロトリメチレン) -ジフタル酸二無水物、4, 4'-(オクタフルオロテトラメチレン) -ジフタル酸二無水物、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ) ジフタル酸無水物、9, 9-Bis [4-(3, 4-dicarboxyphenyl) fluorene Dianhydride、9, 9-Bis (3, 4-dicarboxyphenyl) fluorene dianhydride、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-11, 2-ジカルボン酸無水物、トリシ

クロ [6. 4. 0. 0 2, 7] ドデカン-1, 8 : 2, 7-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ [2. 2. 2] オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸無水物、1, 1'-ビシクロヘキサン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

これらの中でも、コスト、得られるトナー用ポリエステル樹脂の貯蔵弾性率のバランス、及び重合の制御に優れる観点から3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0026] 化合物(A)、および化合物(B)からなる群から選択される少なくとも1種の化合物に由来する構成単位の割合は、全カルボン酸由来の構成単位100モル%に対し、0.1~10モル%であることが好ましい。ここで「全カルボン酸由来の構成単位100モル%」とは、4価のカルボン酸(a)由来の構成単位、多価カルボン酸(b)由来の構成単位、および1価のカルボン酸由来の構成単位の合計を100モル%とすることを意味する。

[0027] <多価カルボン酸(b)>

多価カルボン酸(b)(ただし、化合物(A)および化合物(B)を除く)としては、2価のカルボン酸、3価のカルボン酸が挙げられる。

また、多価カルボン酸(b)として、化合物(A)および化合物(B)以外の4価のカルボン酸(以下、「他の4価のカルボン酸」という。)を用いてもよい。

[0028] 2価のカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フランジカルボン酸またはそれらの低級アルキルエステル、フタル酸、セバシン酸、イソデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、またはそれらのモノメチル、モノエチル、ジメチル、ジエチルエステルまたはそれらの酸無水物などが挙げられる。テレフタル酸、イソフタル

酸の低級アルキルエステルとしては、例えばテレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジブチル、イソフタル酸ジブチルなどが挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸成分も適宜に使用することができる。

これらの中でも、作業性およびコストの点でテレフタル酸、イソフタル酸が好ましい。

これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0029] 3価のカルボン酸としては、例えばトリメリット酸、トリメシン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、またはそれらの酸無水物、または低級アルキルエステルなどが挙げられる。

これらの中でも、作業性およびコストの点でトリメリット酸またはその酸無水物が好ましい。

これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0030] 他の4価のカルボン酸としては、例えばピロメリット酸、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、メチルシクロヘキサントテトラカルボン酸、またはそれらの酸無水物、または低級アルキルエステルなどが挙げられる。

これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0031] 3価以上のカルボン酸としては、例えばトリメリット酸、トリメシン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、メチルシクロヘキサントテトラカルボン酸またはそれらの酸無水物、または低級アルキルエステル等が挙げられる。

これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0032] カルボン酸由来の全構成単位に対し、3価以上のカルボン酸由来の構成単位の含有量は、0.5モル%以上であり、30モル%以下が好ましく、20モル%以下がより好ましい。具体的には、0.5～30モル%が好ましく、0.5～20モル%がより好ましい。

[0033] <多価アルコール(c)>

多価アルコール(c)としては、2価のアルコール、3価以上のアルコールが挙げられる。

2価のアルコールとしては、例えばエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,2-プロピレングリコール、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物の具体例としては、ポリオキシエチレンー(2.0)ー2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2.0)ー2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2.3)ー2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2)ーポリオキシエチレンー(2.0)ー2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)ー2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2)ー2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2.4)ー2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)ー2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。なお、括弧内の数値はアルキレンオキサイドの付加モル数を表す。

これらの中でも、トナーの保存性が向上する観点では、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物が好ましく、その中でも、常温でのスラリー低粘度化の観点から、ポリオキシプロピレンー(2.3)ー2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。また、重合反応性や樹脂のガ

ラス転移温度（ T_g ）を 40°C 以上に設計しやすい観点では、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールが好ましく、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコールが特に好ましい。

これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0034] ところで、2価のポリアルコールである脂肪族アルコールは沸点が 290°C 以下の成分が含まれるためVOCに該当するものがある。

そのため、多価ポリアルコールとして脂肪族アルコールを用いるとポリエステル樹脂の生産性には優れるが、TVOCの高いポリエステル樹脂が得られやすい。

しかし、理由は明確になっていないが、本発明ではアルコールとの反応性が良好である酸無水物構造を有する4価のカルボン酸（a）を使用することで、TVOCが低いポリエステル樹脂が得られやすい。

なお、沸点が 290°C 以下の脂肪族アルコールとしては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,2-プロピレングリコール、ブタジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等が挙げられる。

[0035] 3価以上のアルコールとしては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサテトラロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチル-1,2,3-プロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼンなどが挙げられる。

これらの中でも、作業性およびコストの点でトリメチロールプロパンが好ましい。

これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0036] <その他>

トナー用ポリエステル樹脂の原料として、本発明の効果を損なわない範囲

内であれば、末端官能基数の調整や他のトナー用材料の分散性向上を目的として、上述した4価のカルボン酸（a）、多価カルボン酸（b）および多価アルコール（c）以外の原料（他の原料）を用いてもよい。

[0037] 他の原料としては、1価のカルボン酸、1価のアルコールなどが挙げられる。

1価のカルボン酸としては、例えば安息香酸、p-メチル安息香酸等の炭素数30以下の芳香族カルボン酸；ステアリン酸、ベヘン酸等の炭素数30以下の脂肪族カルボン酸等；桂皮酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の不飽和二重結合を分子内に一つ以上有する不飽和カルボン酸などが挙げられる。

1価のアルコールとしては、例えばベンジルアルコール等の炭素数30以下の芳香族アルコール；オレイルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の炭素数30以下の脂肪族アルコールなどが挙げられる。

[0038] <トナー用ポリエステル樹脂の物性>

本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、下記混練条件により混練した後の180℃における貯蔵弾性率（G'）が300Pa以上であることが好ましく、600Pa以上であることがより好ましい。詳しくは後述するが、トナーは、例えばトナー用ポリエステル樹脂と配合物（例えば着色剤等）と混合した後、熔融混練して製造されることから、下記混練条件により混練したトナー用ポリエステル樹脂は、トナーとなったときとほぼ同じ状態である。よって、混練後の180℃における貯蔵弾性率（G'）が300Pa以上であれば、トナーに使用した際、耐ホットオフセット性が良好となる。混練後の180℃における貯蔵弾性率（G'）の上限値については特に制限されず高いほど好ましいが、実質的には2000Pa以下である。具体的には、300～2000Paが好ましく、600～2000Paがより好ましい。

なお、貯蔵弾性率は回転型レオメーターの方法で測定することができる。

（混練条件）

二軸押出機を用い、設定温度 120℃、滞在時間 3 分の条件でポリエステル樹脂を熔融混練する。

[0039] ポリエステル樹脂の TVOC は、380 ppm 以下であり、330 ppm 以下が好ましく、300 ppm 以下がより好ましい。

ポリエステル樹脂等の結着樹脂は、通常、トナー中に 90 質量% 以下程度含まれる。

ポリエステル樹脂の TVOC が 380 ppm 以下であれば、前記ポリエステル樹脂を含有するトナーの TVOC は、概ね 300 ppm 以下となるので、TVOC が十分に低減されたトナーが得られる。

ポリエステル樹脂の TVOC は、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) を用いて測定することができる。

[0040] また、本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、240℃における貯蔵弾性率 (G') が 1000 Pa 以下であることが好ましく、600 Pa 未満であることがより好ましく、400 Pa 未満であることがさらに好ましい。240℃における貯蔵弾性率 (G') が 1000 Pa 以下であれば、重合装置からの取り出し性に優れる。240℃における貯蔵弾性率 (G') の下限値については特に制限されず低いほど好ましいが、実質的には 50 Pa 以上である。具体的には、50～1000 Pa が好ましく、50 以上 600 Pa 未満がより好ましく、50 以上 400 Pa 未満がさらに好ましい。

[0041] トナー用ポリエステル樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、40℃以上 75℃未満が好ましい。トナーの保存性の点から 45℃以上が好ましく、低温定着性の点から 73℃以下が好ましい。特に好ましくは、48～68℃である。

トナー用ポリエステル樹脂の T_g は、示差走査熱量計の測定により求めたものである。

具体的には、100℃で 10 分間加熱してメルトクエンチを行った後、昇温速度 5℃/min で測定したときのチャートの低温側のベースラインと、 T_g 近傍にある吸熱カーブの接線との交点の温度を求め、これを T_g とする。

。

[0042] トナー用ポリエステル樹脂の軟化温度（ T_4 ）は、 $90 \sim 180^\circ\text{C}$ が好ましい。トナー用ポリエステル樹脂の T_g が、 90°C 以上であればバインダー樹脂としての耐久性を良好に維持でき、 180°C 以下であれば低温流動性を良好に維持できる。

トナー用ポリエステル樹脂の T_4 は、 $1\text{ mm } \phi \times 10\text{ mm}$ のノズルにより、荷重 294 N （ 30 Kg f ）、昇温速度 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の等速昇温下の条件で測定し、サンプル 1.0 g 中の 4 mm が流出したときの温度である。

[0043] トナー用ポリエステル樹脂を溶融混練した後の酸価は、 55 mg KOH/g 以下であり、 $2 \sim 25\text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $3 \sim 20\text{ mg KOH/g}$ がより好ましい。トナー用ポリエステル樹脂の酸価が、 55 mg KOH/g 以下であれば、耐ホットオフセット性に優れる。また、 2 mg KOH/g 以上であればトナー用ポリエステル樹脂の反応性が向上する傾向にあり、 25 mg KOH/g 以下であればトナーの画像濃度がより安定する傾向にある。

なお、溶融混練した後の酸価の測定方法は以下のとおりである。

<酸価の測定方法>

溶融混練後の樹脂の酸価は、以下のようにして求められる。

二軸押出機を用い、設定温度 120°C 、滞在時間3分の条件でポリエステル樹脂を溶融混練する。

測定サンプル約 0.2 g を枝付き三角フラスコ内に秤量し（ $A\text{ (g)}$ ）、ベンジルアルコール 10 ml を加え、窒素雰囲気下として 230°C のヒーターにて15分加熱し測定サンプルを溶解する。室温まで放冷後、ベンジルアルコール 10 ml 、クロロホルム 20 ml 、フェノールフタレイン溶液数滴を加え、 0.02 規定の KOH 溶液にて滴定する（滴定量 $= B\text{ (ml)}$ ）、 KOH 溶液の力価 $= p$ ）。ブランク測定を同様に言い（滴定量 $= C\text{ (ml)}$ ）、以下の式に従って酸価を算出する。

酸価（ mg KOH/g ） $= \{ (B - C) \times 0.02 \times 56.11 \times p \} /$

A

[0044] トナー用ポリエステル樹脂のゲル分率は、トナー用ポリエステル樹脂の総質量に対して10質量%以上が好ましい。ゲル分率が10質量%以上であれば、トナーの耐ホットオフセット性がより良好になる傾向にある。また、トナー用ポリエステル樹脂のゲル分率は、トナー用ポリエステル樹脂の総質量に対して50質量%以下が好ましい。ゲル分率が50質量%以下であれば、トナー用ポリエステル樹脂が重合装置からより取り出しやすくなる、すなわち、取り出し性により優れる傾向にある。具体的には、ゲル分率は10～50質量%が好ましい。

[0045] トナー用ポリエステル樹脂のゲル分率は、以下のようにして求められる。

まず、トナー用ポリエステル樹脂約0.5gを100mLの三角フラスコ内に秤量し(D(g))、テトラヒドロフラン(THF)を50mL加え、トナー用ポリエステル樹脂を溶解する。

別途、ガラスフィルターに6～7分目までセライト545をきつく充填し、十分に乾燥した後に、乾燥したガラスフィルターを秤量する(E(g))。

次いで、乾燥したガラスフィルター内に、トナー用ポリエステル樹脂が溶解したTHF溶液を移して吸引濾過する。アセトンを用いて三角フラスコの壁に残存した内容物の全てをガラスフィルター内に移し、ガラスフィルター内はアセトンを流して可溶解分は吸引瓶に落とし、フィルター内に溶剤が残らないように吸引続けた後に、真空乾燥機で十分に乾燥して、乾燥したガラスフィルターを秤量し(F(g))、以下の式に従ってゲル分率(THF不溶解分)を算出する。

$$\text{ゲル分率(質量\%)} = (F - E) / D \times 100$$

[0046] トナー用ポリエステル樹脂の数平均分子量(M_n)は、1000～300000が好ましく、1000～30000がより好ましく、1000～10000がさらに好ましい。

トナー用ポリエステル樹脂のM_nが上記範囲内であれば、トナーの耐久性

や定着性がより向上する。

ポリエステル樹脂のM_nは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定することができる。例えば、テトラヒドロフラン等の溶媒を溶離液とし、ポリスチレン換算分子量として求めることができる。

[0047] トナー用ポリエステル樹脂は、バインダー樹脂としての性能を考慮して、非晶質であることが好ましい。

非晶質とするためには、原料成分の種類や比率を調整すればよい。具体的には、3価以上の多価カルボン酸や多価アルコールの量を増やすことで、非晶質のトナー用ポリエステル樹脂が得られやすくなる。

[0048] トナー用ポリエステル樹脂は、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 6, 6'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、9, 9-Bis(3, 4-dicarboxyphenyl)fluorendianhydride、及び4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物に由来する構成単位を含み、ピロメリット酸二無水物、及びトリメリット酸無水物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物に由来する構成単位を含むことが好ましい。

[0049] トナー用ポリエステル樹脂は、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 6, 6'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、9, 9-Bis(3, 4-dicarboxyphenyl)fluorendianhydride、及び4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物に由来する構成単位を含み、ピロメリット酸二無水物、及びトリメリット酸無水物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物に由来する構成単位を含み、エチレングリコール、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2.3モル付加物、ビスフェノールAエチレンオキサイド2.0モル付加物、及びビスフェノール

Aエチレンオキサイド2、3モル付加物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物に由来する構成単位を含むことが好ましい。

[0050] <トナー用ポリエステル樹脂の製造>

本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、上述した化合物（A）および化合物（B）からなる群から選択される少なくとも1種の化合物（4価のカルボン酸（a））の存在下で、多価カルボン酸（b）と、多価アルコール（c）と、必要に応じて他の材料とを反応させることで得られる。

[0051] 4価のカルボン酸（a）の量は、4価のカルボン酸（a）と多価カルボン酸（b）との合計を100モル%としたときに、1～30モル%が好ましく、2～25モル%がより好ましい。4価のカルボン酸（a）の量が1モル%以上であれば、架橋構造が十分に形成されたトナー用ポリエステル樹脂が得られやすくなり、トナーの耐ホットオフセット性がより向上する。一方、4価のカルボン酸（a）の量が30モル%以下であれば、反応中の粘度上昇を抑制でき、重合安定性を良好に維持できる。

[0052] また、多価アルコール（c）の量は、4価のカルボン酸（a）と多価カルボン酸（b）との合計100モル部に対して、80～250モル部が好ましく、105～180モル部がより好ましい。多価アルコール（c）の量が上記範囲内であれば、トナー用ポリエステル樹脂のT_gとT₄と酸価とのバランスが良好となる。

特に、多価アルコール（c）としてビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を用いる場合、前記ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物の量は、4価のカルボン酸（a）と多価カルボン酸（b）との合計100モル部に対して、5～140モル部が好ましく、10～120モル部がより好ましい。ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物の量が、5モル部以上であればトナーの保存性が向上し、140モル部以下であれば重合安定性を良好に維持できる。

[0053] ポリエステル樹脂は公知の重合方法により得られるが、通常は、エステル化反応もしくはエステル交換反応、ならびに縮合反応を経て得られる。

一般的に、エステル化反応およびエステル交換反応は、反応系から水の留出がなくなるまで行われる。その後引き続き重縮合反応を実施するが、このとき反応装置内を徐々に減圧し、150 mmHg (20 kPa) 以下、好ましくは15 mmHg (2 kPa) 以下の真空下でジオール成分を留出除去させながら重縮合を行う。一方、縮合反応は、攪拌翼のトルクが所望の軟化温度を示す値となるまで行われる。

なお、反応を終了させるとは、重合装置の攪拌を停止し、重合装置内部を常圧とした後、窒素等の不活性ガスにより重合装置内部を加圧して重合装置下部より反応物（トナー用ポリエステル樹脂）を取り出して100℃以下に冷却することをいう。

[0054] 重合温度は、180～280℃の範囲とするのが好ましい。重合温度が、180℃以上であれば生産性が良好となる傾向にあり、280℃以下であればポリエステル樹脂の分解や、臭気の要因となる揮発分の副生成を抑制できる傾向にある。重合温度の下限値は200℃以上がより好ましく、上限値は270℃以下がより好ましい。

[0055] エステル化反応、エステル交換反応、縮合反応の際には、重合触媒を用いてもよい。

重合触媒としては、チタンアルコキシド化合物（例えばテトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン等）、酸化チタン、ジブチル錫オキシド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウムなどが挙げられる。

[0056] また、本発明の効果を損なわない範囲であれば、離型剤の存在下で前記反応を行ってもよい。離型剤の存在下で前記反応を行うことにより、トナーの定着性、ワックス分散性が向上する傾向にある。

離型剤としては、後述するトナーの配合物として使用できるワックスと同様のものが挙げられ、いずれか1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0057] さらに、トナー用ポリエステル樹脂の重合安定性を高める目的で、安定剤の存在下で前記反応を行ってもよい。

安定剤としては、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ヒンダードフェノール化合物などが挙げられる。

[0058] <作用効果>

以上説明した本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、上述した4価のカルボン酸(a)に由来する単位を構成単位として含むので、耐ホットオフセット性に優れ、かつ重合装置から取り出しやすい。具体的には、本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、上記混練条件により混練した後の180℃における貯蔵弾性率(G')が300Pa以上となりやすいため、耐ホットオフセット性に優れる。また、本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、240℃における貯蔵弾性率(G')が600Pa未満となりやすいため、重合装置から取り出しやすい。

[0059] また、本発明のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法によれば、240℃における貯蔵弾性率(G')が600Pa未満以下であり、上記混練条件により混練した後の180℃における貯蔵弾性率(G')が300Pa以上であるトナー用ポリエステル樹脂が得られやすい。

[0060] 本発明のポリエステル樹脂は、4価のカルボン酸(a)を用い、TVOCが380ppm以下となるように製造されたものである。

よって、本発明のポリエステル樹脂は、TVOCが十分に低減されている。

しかも、本発明のポリエステル樹脂であれば、従来のように樹脂の製造において重合後に揮発成分を留去したり、樹脂の製造時の減圧反応時間を長くして残留モノマーを除去したりする必要がなく、また反応性の高いエチレングリコールを用いているので、生産性が高い。

本発明のポリエステル樹脂は、トナー用のバインダー樹脂として好適であり、本発明のポリエステル樹脂を用いれば、TVOCが十分に低減されたトナーを得ることができる。

[0061] 「トナー」

本発明のトナーは、上述した本発明のトナー用ポリエステル樹脂を含有する。

本発明のトナー用ポリエステル樹脂の含有量は、トナーの総質量に対して、5～95質量%が好ましい。

[0062] 本発明のトナーは、必要に応じて着色剤、荷電制御剤、離型剤、流動改質剤、磁性体、本発明のトナー用ポリエステル樹脂以外の樹脂（他のバインダー樹脂）などの配合物を含んでいてもよい。

[0063] 着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染顔料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染料もしくは顔料などが挙げられる。これらの染料や顔料は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

トナーをカラートナーとして用いる場合、イエロー系着色剤としてはベンジジンイエロー、モノアゾ系染顔料、縮合アゾ系染顔料などが挙げられ、マゼンタ系着色剤としてはキナクリドン、ローダミン系染顔料、モノアゾ系染顔料などが挙げられ、シアン系着色剤としてはフタロシアニンブルーなどが挙げられる。

着色剤の含有量は特に制限されないが、トナーの色調や画像濃度、熱特性に優れる点から、トナーの総質量に対して、2～10質量%が好ましい。

[0064] 荷電制御剤としては、4級アンモニウム塩や、塩基性もしくは電子供与性の有機物質等の正帯電性の荷電制御剤；金属キレート類、含金属染料、酸性もしくは電子求引性の有機物質等の負帯電性の荷電制御剤が挙げられる。

トナーをカラートナーとして用いる場合、荷電制御剤としては無色ないし淡色で、トナーへの色調障害が少ないものが適しており、このような荷電制御剤としては、例えばサリチル酸またはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウム等との金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物

、ナフトール化合物などが挙げられる。さらに、スチレン系、アクリル酸系、メタクリル酸系、スルホン酸基を有するビニル重合体を荷電制御剤として用いてもよい。

荷電制御剤の含有量は、トナーの総質量に対して、0.5～5質量%が好ましい。荷電制御剤の含有量が0.5質量%以上であればトナーの帯電量が十分なレベルとなる傾向にあり、5質量%以下であれば荷電制御剤の凝集による帯電量の低下が抑制される傾向にある。

[0065] 離型剤としては、トナーの離型性、保存性、定着性、発色性等を考慮して、カルナバワックス、ライスワックス、蜜蝋、ポリプロピレン系ワックス、ポリエチレン系ワックス、合成エステル系ワックス、パラフィンワックス、脂肪酸アミド、シリコン系ワックス等を適宜選択して使用できる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

離型剤の融点は、上記トナー性能を考慮して適宜決定すればよい。

離型剤の含有量は特に制限されないが、上記のトナー性能を左右することから、トナーの総質量に対して、0.3～15質量%が好ましい。離型剤の含有量の下限値は、1質量%以上がより好ましく、2質量%以上が特に好ましい。また、離型剤の含有量の上限値は、13質量%以下がより好ましく、12質量%以下が特に好ましい。

[0066] 流動改質剤などの添加剤としては、微粉末のシリカ、アルミナ、チタニア等の流動性向上剤；マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末；スチレン樹脂、アクリル樹脂等の抵抗調節剤；滑剤などが挙げられ、これらは内添剤または外添剤として使用される。

これらの添加剤の含有量は、トナーの総質量に対して、0.05～10質量%が好ましい。これらの添加剤の含有量が0.05質量%以上であればトナーの性能改質効果が十分に得られる傾向にあり、10質量%以下であればトナーの画像安定性が良好となる傾向にある。

[0067] 他のバインダー樹脂としては、例えばポリエステル樹脂（ただし、本発明

のトナー用ポリエステル樹脂を除く。）、スチレン系樹脂、スチレンーアクリル系樹脂、環状オレフィン樹脂、メタクリル酸系樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらは、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0068] 本発明のトナーは、磁性１成分現像剤、非磁性１成分現像剤、２成分現像剤の何れの現像剤としても使用できる。

[0069] 本発明のトナーを磁性１成分現像剤として用いる場合、トナーは磁性体を含有する。磁性体としては、例えばフェライト、マグネタイト、鉄、コバルト、ニッケル等を含む強磁性の合金；化合物や強磁性元素を含まないが、適当に熱処理することによって強磁性を示すようになる合金（例えばマンガンー銅ーアルミニウム、マンガンー銅ースズ等のマンガンと銅とを含む、所謂ホイスラー合金、二酸化クロム等）などが挙げられる。

磁性体の含有量は特に制限されないが、トナーの粉砕性に大きく影響を与えるため、トナーの総質量に対して、３～７０質量％が好ましい。磁性体の含有量が３質量％以上であればトナーの帯電量が十分なレベルとなる傾向にあり、７０質量％以下であればトナーの定着性や粉砕性が良好となる傾向にある。磁性体の含有量の上限值は、６０質量％以下がより好ましく、５０質量％以下が特に好ましい。

[0070] 本発明のトナーを２成分現像剤として用いる場合、本発明のトナーはキャリアと併用して用いられる。

キャリアとしては、例えば鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉等の磁性物質、それらの表面に樹脂コーティングを施したもの、磁性キャリアなどが挙げられる。樹脂コーティングキャリアのための被覆樹脂としては、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル共重合系樹脂、シリコーン系樹脂、変性シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、それらの樹脂の混合物などが挙げられる。

キャリアの使用量は、トナー１００質量部に対して、５００～１０００質量部が好ましい。キャリアの使用量が５００質量部以上であればかぶり等が

発生しにくくなる傾向にあり、1000質量部以下であれば定着画像の濃度が十分なものとなる傾向にある。

[0071] <トナーの製造方法>

本発明のトナーを製造する方法としては特に制限されず、粉碎法、ケミカル法のいずれの方法も採用できる。本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、トナー用ポリエステル樹脂を混練する工程を含む粉碎法に特に適している。

[0072] 粉碎法では、例えば本発明のトナー用ポリエステル樹脂と、上述した配合物とを混合した後、2軸押出機などで熔融混練し、粗粉碎、微粉碎、分級を行い、必要に応じて無機粒子の外添処理等を行って、トナーを製造する。

ケミカル法では、例えば本発明のトナー用ポリエステル樹脂と配合物とを溶剤に溶解または分散させ、得られた液を、分散安定剤が溶解または分散した水系媒体に分散させて造粒した後に溶剤を除去し、造粒物を洗浄、乾燥してトナー粒子を得て、必要に応じて無機粒子の外添処理等を行って、トナーを製造する。また、例えば本発明のトナー用ポリエステル樹脂を溶剤に溶解させ、得られた液を、分散安定剤が溶解または分散した水系媒体中で乳化した後に溶剤を除去し、得られたポリエステル乳化液と、配合物を分散した水系媒体とを混合して、微粒子を凝集、融合させた後、凝集物を分離し、洗浄、乾燥してトナー粒子を得て、必要に応じて無機粒子の外添処理等を行うことでもトナーを製造できる。

[0073] 本発明のトナーの平均粒子径は特に制限されないが、3～15 μm が好ましく、5～10 μm がより好ましい。トナーの平均粒子径が3 μm 以上であれば、生産性が良好となる傾向にある、また、塵肺の問題も生じにくい傾向にある。一方、トナーの平均粒子径が15 μm 以下であれば、高画質な画像を安定して形成できる傾向にある。なお、平均粒子径は粒度分布測定装置で測定できる。

[0074] 本発明のトナーは、上述した本発明のトナー用ポリエステル樹脂を含有するので、耐ホットオフセット性に優れる。

実施例

[0075] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0076] 「測定・評価方法」

<構成単位の組成分析>

ポリエステル樹脂の構成単位（組成）は、以下のようにして分析した。

超伝導核磁気共鳴装置を用い、以下の条件にて ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRを測定し、各構成単位由来の帰属ピークの積分比から、4価のカルボン酸（a）、多価カルボン酸（b）および多価アルコール（c）の割合を求めた。

- ・装置：日本電子株式会社製、「ECS-400」
- ・マグネット：JMT C-400/54/SS
- ・観測周波数： ^1H -NMR（400MHz）、 ^{13}C -NMR（100MHz）
- ・溶媒：重水素化クロロホルム
- ・温度：50℃
- ・積算回数： ^1H -NMR（256回）、 ^{13}C -NMR（5000回）

[0077] <ガラス転移温度（ T_g ）の測定>

ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、示差走差熱量計（島津製作所社製、「DSC-60」）を用いて、昇温速度5℃/minにおけるチャートのベースラインと吸熱カーブの接線との交点から測定した。測定試料は10mg±0.5mgをアルミパン内に計量し、ガラス転移温度以上の100℃で10分融解後、ドライアイスを用いて急冷却処理したサンプルを用いた。

[0078] <軟化温度（ T_4 ）の測定>

ポリエステル樹脂の軟化温度は、フローテスター（島津製作所社製、「CFT-500D」）を用いて、1mmφ×10mmのノズル、荷重294N、昇温速度3℃/minの等速昇温下で、樹脂サンプル1.0g中の4mmが流出したときの温度を測定し、これを軟化温度とした。

[0079] <酸価の測定>

溶融混練後のポリエステル樹脂の酸価は、以下のようにして測定した。

二軸押出機を用い、設定温度 120℃、滞在時間 3 分の条件でポリエステル樹脂を溶融混練した。

測定サンプル約 0.2 g を枝付き三角フラスコ内に秤量し (A (g))、ベンジルアルコール 10 ml を加え、窒素雰囲気下として 230℃ のヒーターにて 15 分加熱し測定サンプルを溶解した。室温まで放冷後、ベンジルアルコール 10 ml、クロロホルム 20 ml、フェノールフタレイン溶液数滴を加え、0.02 規定の KOH 溶液にて滴定した (滴定量 = B (ml))、KOH 溶液の力価 = p)。ブランク測定を同様に言い (滴定量 = C (ml))、以下の式に従って酸価を算出した。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = \{ (B - C) \times 0.02 \times 56.11 \times p \} / A$$

[0080] <数平均分子量 (M_n) の測定>

ポリエステル樹脂の数平均分子量は、以下のようにして測定した。

テトラヒドロフラン (THF) に溶解した測定サンプルについて、ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) によって溶出曲線を測定し、標準ポリスチレンによる検量線を基に測定サンプルの数平均分子量を算出した。

[0081] <ゲル分率 (THF 不溶解分) の測定>

ポリエステル樹脂のゲル分率は、以下のようにして測定した。

測定サンプル約 0.5 g を 100 mL の三角フラスコ内に秤量し (D (g))、THF 50 mL を加え、70℃ に設定したウォーターバスに 3 時間浸漬し、測定サンプルを THF に溶解させた。

別途、ガラスフィルター 1 GP 100 に 6～7 分目までセライト 545 をぎつく充填し、105℃ の乾燥機で 3 時間以上乾燥して、乾燥したガラスフィルターを秤量した (E (g))。

次いで、乾燥したガラスフィルター内に、測定サンプルが溶解した THF 溶液を移して、吸引ろ過した。アセトンを用いて三角フラスコの壁に残存した内容物すべてをガラスフィルター内に移し、ガラスフィルター内はアセト

ンを流して可溶解分は吸引瓶に落とし、フィルター内に溶剤が残らないように吸引続けた後に、80℃の真空乾燥機で1時間以上乾燥して、乾燥したガラスフィルターを秤量し（F（g））、以下の式に従ってゲル分率（THF不溶解分）を算出した。

$$\text{ゲル分率（質量％）} = (F - E) / D \times 100$$

[0082] <取り出し性の評価>

前処理として、測定試料を220℃、GAP 1mmで10分間保持後、10分間で80℃（14℃/minで冷却速度）まで冷却した後、回転型レオメーター（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、「HAAKE MARS III」）を用い、以下の測定条件により貯蔵弾性率（G'）を測定した。

- ・ジオメトリー：25mmφ平行プレート
- ・GAP：1mm
- ・周波数：1Hz
- ・歪：1%
- ・測定範囲：80～240℃（3℃/minの昇温速度）

[0083] 240℃における貯蔵弾性率（G'）から、以下の評価基準にて取り出し性を評価した。

◎（極めて良好）：貯蔵弾性率（G'）が400Pa未満である。

○（良好）：貯蔵弾性率（G'）が400Pa以上、600Pa未満である。

×（劣る）：貯蔵弾性率（G'）が600Pa以上である。

[0084] <耐ホットオフセット性の評価>

二軸押出機を用い、設定温度120℃、滞在時間3分の条件でポリエステル樹脂を溶融混練した。

取り出し性の評価と同様にして貯蔵弾性率（G'）を測定した。

180℃における貯蔵弾性率（G'）から、以下の評価基準にて耐ホットオフセット性を評価した。

◎（極めて良好）：貯蔵弾性率（ G' ）が600Pa以上である。

○（良好）：貯蔵弾性率（ G' ）が300Pa以上、600Pa未満である。

×（劣る）：貯蔵弾性率（ G' ）が300Pa未満である。

[0085] 「実施例1-1」

表1に示す仕込み組成の4価のカルボン酸（a）、多価カルボン酸（b）および多価アルコール（c）と、重合触媒としてテトラ-*n*-ブトキシチタンとを蒸留塔備え付けの重合装置に投入した。なお、重合触媒の量は、4価のカルボン酸（a）および多価カルボン酸（b）に対して500ppmとした。

次いで昇温を開始し、反応系内の温度が265℃になるように加熱し、この温度を保持し、反応系からの水の留出がなくなるまでエステル化反応を行った。次いで、反応系内の温度を235℃とし、重合装置内を減圧し、反応系からポリアルコールを留出させながら、攪拌翼のトルクが所望の軟化温度を示す値となるまで縮合反応を実施した。

その後、重合装置の攪拌を停止し、重合装置内部を常圧とした後、窒素により重合装置内部を加圧して重合装置下部より反応物を取り出して100℃以下に冷却し、トナー用ポリエステル樹脂を得た。

得られたトナー用ポリエステル樹脂について、構成単位の組成（樹脂組成）分析を行い、ガラス転移温度（ T_g ）、軟化温度（ T_4 ）、酸価、ゲル分率および数平均分子量（ M_n ）を測定した。溶融混練後のトナー用ポリエステル樹脂の酸価を測定した。結果を表2に示す。

[0086] また、得られたトナー用ポリエステル樹脂を、3mmメッシュを吐出口に備えた粉砕器を用いて粗粉砕し、さらにトリオブレンダー粉砕器（トリオサイエンス社製）にて粉砕し、分級機（篩い分け）で平均粒子径250～500 μ mの樹脂粉末を得た。この樹脂粉末を用いて、重合装置からの取り出し性を評価した。結果を表2に示す。

[0087] また、得られたトナー用ポリエステル樹脂100質量部を、二軸押出機（

池貝社製、「PCM-29」)を用いて、設定温度120℃、滞在時間3分の条件で熔融混練し、冷却した。その後、粉碎し、さらに分級機(篩い分け)で平均粒径250~500 μ mの樹脂粉末を得た。この樹脂粉末を用いて、耐ホットオフセット性を評価した。結果を表2に示す。

[0088] 「実施例1-2~1-9」

仕込み組成を表1に示すように変更した以外は、実施例1-1と同様にし、トナー用ポリエステル樹脂を製造し、各種測定および評価を行った。結果を表2に示す。

[0089] 「比較例1-1~1-6」

仕込み組成を表3に示すように変更した以外は、実施例1-1と同様にし、トナー用ポリエステル樹脂を製造し、各種測定および評価を行った。結果を表4に示す。

[0090]

[表1]

	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	実施例 1-6	実施例 1-7	実施例 1-8	実施例 1-9
仕込み 組成 [モル部]	BPDA	15	15	10	10	—	—	—	—
	a-BPDA	—	—	—	—	10	—	—	—
	ODPA	—	—	—	—	—	10	—	—
	BPAF	—	—	—	—	—	—	10	—
	BPA-DA	—	—	—	—	—	—	—	10
	TPA	55	55	60	60	60	60	60	60
	IPA	30	30	30	30	30	30	30	30
	PMDA	—	—	—	—	—	—	—	—
	TMA	—	—	—	—	—	—	—	—
	EG	10	30	30	60	60	60	60	60
	BPP	100	100	100	70	70	70	70	70
	BPE	20	—	—	—	—	—	—	—
樹脂組成 [モル部]	BPDA	11	12	8	8	—	—	—	—
	a-BPDA	—	—	—	—	8	—	—	—
	ODPA	—	—	—	—	—	8	—	—
	BPAF	—	—	—	—	—	—	8	—
	BPA-DA	—	—	—	—	—	—	—	7
	TPA	55	55	60	60	60	60	60	60
	IPA	30	30	30	30	—	30	30	30
	PMDA	—	—	—	—	—	—	—	—
	TMA	—	—	—	—	—	—	—	—
	EG	13	32	31	63	64	62	63	62
	BPP	95	98	97	67	67	68	65	65
	BPE	19	—	—	—	—	—	—	—

[0091]

[表2]

		実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	実施例 1-6	実施例 1-7	実施例 1-8	実施例 1-9
樹脂特性	ガラス転移温度 (Tg) (°C)	65	66	65	60	63	63	59	64	62
	軟化温度 (T4) (°C)	178	157	146	142	146	172	141	149	163
	酸価 (mgKOH/g)	15	16	9	9	8	9	9	9	9
	ゲル分率 (質量%)	42	39	23	39	29	42	32	32	38
	数平均分子量 (Mn)	1660	1370	1430	1320	1320	1380	1360	1250	1340
耐オフセット性	180°Cの貯蔵弾性率 (Pa)	681	1080	323	560	509	705	461	627	1214
	評価	◎	◎	○	○	○	◎	○	◎	◎
取り出し性	240°Cの貯蔵弾性率 (Pa)	357	480	95	169	306	218	295	142	207
	評価	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0092] [表3]

			比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3	比較例 1-4	比較例 1-5	比較例 1-6
仕込み 組成 [モル部]	(a)	BPDA	—	—	—	—	—	1
		a-BPDA	—	—	—	—	—	—
		ODPA	—	—	—	—	—	—
		BPAF	—	—	—	—	—	—
		BPA-DA	—	—	—	—	—	—
	(b)	TPA	58	55	52	50	75	—
		IPA	30	30	30	30	—	95
		PMDA	12	15	18	—	—	—
		TMA	—	—	—	20	25	4
	(c)	EG	—	—	—	30	45	35
		BPP	100	100	100	100	85	25
		BPE	30	30	30	—	—	20
樹脂組成 [モル部]	(a)	BPDA	—	—	—	—	—	1
		a-BPDA	—	—	—	—	—	—
		ODPA	—	—	—	—	—	—
		BPAF	—	—	—	—	—	—
		BPA-DA	—	—	—	—	—	—
	(b)	TPA	58	55	52	50	75	—
		IPA	30	30	30	30	—	94
		PMDA	10	12	15	—	—	—
		TMA	—	—	—	18	22	4
	(c)	EG	—	—	—	32	48	36
		BPP	95	96	95	96	81	24
		BPE	30	29	30	—	—	21

[0093] [表4]

		比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3	比較例 1-4	比較例 1-5	比較例 1-6
樹脂特性	ガラス転移温度 (T _g) (°C)	58	60	58	62	60	60
	軟化温度 (T ₄) (°C)	111	141	142	105	152	114
	酸価 (mgKOH/g)	14	16	17	15	9	56
	ゲル分率 (質量%)	0	25	32	0	26	0
	数平均分子量 (M _n)	1340	1150	930	1180	1440	2400
耐オフセット性	180°Cの貯蔵弾性率 (Pa)	52	110	184	81	259	48
	評価	×	×	×	×	×	×
取り出し性	240°Cの貯蔵弾性率 (Pa)	14	69	989	15	1195	10
	評価	◎	○	×	◎	×	◎

[0094] 表1、3中の略号は以下の通りである。

- ・BPDA: 3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
- ・a-BPDA: 2, 2', 6, 6' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
- ・ODPA: 4, 4' -オキシジフタル酸二無水物
- ・BPAF: 9, 9-Bis (3, 4-dicarboxyphenyl) fluorendianhydride
- ・BPA-DA: 4, 4' - (4, 4' -イソプロピリデンジフェノキシ) ジフタル酸無水物
- ・TPA: テレフタル酸
- ・IPA: イソフタル酸
- ・PMDA: ピロメリット酸二無水物
- ・TMA: トリメリット酸無水物
- ・EG: エチレングリコール
- ・BPP: ビスフェノールAプロピレンオキサイド2.3モル付加物
- ・BPE: ビスフェノールAエチレンオキサイド2.0モル付加物

[0095] 各実施例で得られたトナー用ポリエステル樹脂は、重合装置からの取り出し性および耐ホットオフセット性に優れていた。

一方、比較例1-1、1-2においては、ピロメリット酸二無水物を使用した、十分に重合度が上がらなかったため、耐ホットオフセット性が不十分であった。

比較例1-3においては、比較例1-1、1-2よりも多くのピロメリット酸二無水物を使用したため重合度は上がったが、各実施例に比べると耐ホットオフセット性は不十分であった。また、重合度が上がったため、重合装置からの取り出し性も不十分であった。

比較例1-4においては、トリメリット酸無水物を使用した、十分に重合度が上がらなかったため、耐ホットオフセット性が不十分であった。

比較例1-5においては、比較例1-4よりも多くのトリメリット酸無水

物を使用したので重合度は上がったが、各実施例に比べると耐オフセット性は不十分であった。また、重合度が上がったため、重合装置からの取り出し性も不十分であった。

比較例 1－6 においては、熔融混練後の酸価が 56 mg KOH/g であったため、耐ホットフセット性が不十分である。

[0096] <TVOCの測定>

ポリエステル樹脂のTVOCは、以下のようにして測定した。

測定サンプル約 10 mg (9.9 mg 以上、 10.1 mg 未満) を精秤し、測定サンプルから揮発成分を加熱脱着装置内で 130°C にて 10 分間加熱抽出した後、冷却モジュールにてトラップ（濃縮）した。次いで、急速加熱した後、GC-MSに供試し、TVOCを定量した。測定装置、測定条件、定量方法は以下の通りである。

[0097] (測定装置)

- ・加熱脱着装置：ゲステル株式会社製、「加熱脱着導入システム TDS A/TDS 2/CIS 4」
- ・GC-MS：アジレント・テクノロジー株式会社製、「GC/MS 6890N/5975」

[0098] (加熱脱着条件)

- ・試料加熱温度： 50°C (0.5 min) $\rightarrow 50^\circ\text{C/min} \rightarrow 130^\circ\text{C}$ (10 min)
- ・クライオフォーカスおよび急速加熱条件： -30°C (0.5 min) $\rightarrow 12^\circ\text{C/sec} \rightarrow 130^\circ\text{C}$ (10 min)
- ・インターフェイス： 130°C
- ・キャリアガス：ヘリウム
- ・Desorption Mode：スプリットレス

[0099] (GC条件)

- ・カラム：フロンティア・ラボ株式会社製、「UA-5 ($30 \text{ min} \times 0.25 \text{ mm I.D.}$ 膜厚 $0.25 \mu\text{m}$)

- ・カラム温度：35℃（3min）→10℃/min→330℃（7min）
- ・キャリアガス：ヘリウム（流量1.0ml/min）
- ・注入モード：ソルベントベント（ベント流量50ml/min、スプリットベントライン流量30ml/min@0.02min）
- ・トランスファーライン温度：280℃

[0100]（MS条件）

- ・イオン化法：EI
- ・イオン化電圧：70V
- ・イオン化電流：300μA
- ・スキャンレンジ：29～550amu

[0101]（TVOCの定量方法）

得られたクロマトグラムにおいて、n-ヘキサンおよびn-ヘキサデカンのピーク溶出時間の間に検出される成分について、エチレングリコール（EG）を除く各成分のピーク面積総和を、予め作成しておいたトルエン溶液（1000ppm、上記GC条件およびMS条件にて、注入量1μl）の測定結果（ピーク面積）より、トルエン換算濃度として算出した。

EGについては、EGのピーク面積を、予め作成しておいたEG溶液（1000ppm、上記GC条件およびMS条件にて、注入量1μl）の測定結果（ピーク面積）より、EG濃度として算出した。

EGを除く各成分の面積総和の濃度と、EGの濃度の和の値をTVOCとした。

[0102]「実施例2-1」

表5に示す仕込み組成の4価のカルボン酸（a）、多価カルボン酸（b）および多価アルコール（c）と、重合触媒としてテトラ-n-ブトキシチタンとを蒸留塔備え付けの重合装置に投入した。なお、重合触媒の量は、4価のカルボン酸（a）および多価カルボン酸（b）に対して1000ppmとした。

次いで昇温を開始し、反応系内の温度が265℃になるように加熱し、この温度を保持し、反応系からの水の留出がなくなるまでエステル化反応を行った。次いで、反応系内の温度を235℃とし、重合装置内を減圧し、反応系からポリアルコールを留出させながら、攪拌翼のトルクが所望の軟化温度を示す値となるまで縮合反応を実施した。

その後、重合装置の攪拌を停止し、重合装置内部を常圧とした後、窒素により重合装置内部を加圧して重合装置下部より反応物を取り出して100℃以下に冷却し、トナー用ポリエステル樹脂を得た。

得られたトナー用ポリエステル樹脂について、TVOC、ガラス転移温度（ T_g ）、軟化温度（ T_4 ）、ゲル分率を測定した。溶融混練後のトナー用ポリエステル樹脂の酸価を測定した。結果を表5に示す。

[0103] 「実施例2-2～2-4」

仕込み組成を表5に示すように変更した以外は、実施例2-1と同様にし、トナー用ポリエステル樹脂を製造し、各種測定および評価を行った。結果を表5に示す。

[0104] 「比較例2-1」

仕込み組成を表5に示すように変更した以外は、実施例2-1と同様にし、トナー用ポリエステル樹脂を製造し、各種測定および評価を行った。結果を表5に示す。

[0105]

[表5]

		実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	比較例 2-1
仕込み組成 (モル%)	TPA	60	77	73.5	79	81
	IPA	30	—	—	—	1
	EG	60	45	45	45	55
	BPP	70	85	85	85	60
	BPE	—	—	—	—	10
	BPDA	10	3	1.5	6	—
	TMA	—	20	25	15	18
触媒 (ppm)	TBT	1000	1000	1000	1000	—
	Sb ₂ O ₃	—	—	—	—	900
樹脂特性	ガラス転移温度(°C)	60	65	65	64	64
	軟化温度(°C)	141	140	152	143	162
	酸価(mgKOH/g)	9	14	16	13	8
	ゲル分率(%)	31	30	45	17	22
VOC	TVOC(ppm)	79	4	2	20	548
	EG量(ppm)	73	0	0	12	496

[0106] 表 5 中の略号は以下の通りである。

- ・BPDA：3，3'，4，4'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
- ・TPA：テレフタル酸
- ・IPA：イソフタル酸
- ・TMA：トリメリット酸無水物
- ・EG：エチレングリコール
- ・BPP：ビスフェノールAプロピレンオキサイド2，3モル付加物
- ・BPE：ビスフェノールAエチレンオキサイド2，3モル付加物
- ・TBT：テトラ－n－ブトキシチタン
- ・Sb₂O₃：アンチモン

[0107] 各実施例で得られたトナー用ポリエステル樹脂は、4 価のカルボン酸（a）を含むために、TVOCが低い結果となった。

一方、比較例 2－1 は、4 価のカルボン酸（a）を含まないために TVOC が高い結果となった。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明によれば、耐ホットオフセット性に優れ、かつ重合装置から取り出しやすいトナー用ポリエステル樹脂とその製造方法、およびトナーとその製造方法を提供できる。

本発明によれば、TVOCが十分に低減された、トナー用ポリエステル樹脂、および前記トナー用ポリエステル樹脂を含有するトナーを提供できる。

請求の範囲

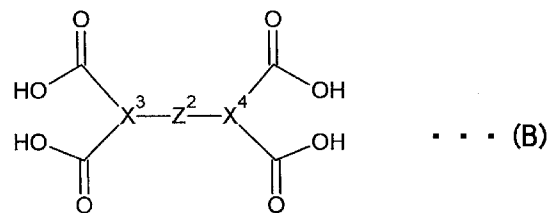
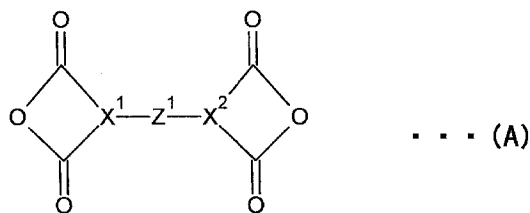
[請求項1]

下記化合物（A）および化合物（B）からなる群から選択される少なくとも一種の化合物に由来する構成単位、及び3価以上のカルボン酸（ただし前記化合物（A）及び前記化合物（B）を除く）由来の構成単位を含有し、

カルボン酸由来の全構成単位に対し、前記3価以上のカルボン酸由来の構成単位の含有量が、0.5モル%以上であり、

溶融混練後の酸価が55mg KOH/g以下であるトナー用ポリエステル樹脂。

[化1]



（式（A）および（B）中、X¹、X²、X³およびX⁴は、それぞれ独立に、3価の有機基であり、Z¹およびZ²は、それぞれ独立に、単結合または2価の有機基を示す。）

[請求項2]

沸点が290℃以下の脂肪族アルコールに由来する構成単位、およびビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物由来の構成単位を含有し、TVOCが380ppm以下である、請求項1に記載のトナー用ポリエステル樹脂。

[請求項3]

溶融混練後の180℃における貯蔵弾性率G'が300Pa以上である、請求項1又は2に記載のトナー用ポリエステル樹脂。

- [請求項4] 240℃における貯蔵弾性率 G' が1000Pa以下である、請求項1～3の何れか一項に記載のトナー用ポリエステル樹脂。
- [請求項5] 請求項1～4の何れか一項に記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～4の何れか一項に記載のトナー用ポリエステル樹脂を含有する、トナー。
- [請求項7] 請求項1～4の何れか一項に記載のトナー用ポリエステル樹脂を混練する工程を含む、トナーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/12(2006.01)i, C08G63/133(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, G03G9/087

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

CAPLUS/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 A	JP 2007-031509 A (Unitika Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), claims; paragraphs [0019] to [0047]; examples (Family: none)	1-5 6, 7
X A	JP 2005-194494 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 21 July 2005 (21.07.2005), claims; paragraphs [0015] to [0028]; examples (Family: none)	1-5 6, 7
X	JP 11-106494 A (Tomoe-gawa Paper Co., Ltd.), 20 April 1999 (20.04.1999), claims; paragraphs [0001] to [0028], [0052], [0053] (Family: none)	1-7

☒ 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
22 August 2017 (22.08.17)

Date of mailing of the international search report
29 August 2017 (29.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020660

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-123756 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 15 May 1998 (15.05.1998), claims; paragraphs [0001] to [0022], [0038] (Family: none)	1-7
X A	JP 50-135127 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 27 October 1975 (27.10.1975), claims; page 2, upper left column, line 20 to page 3, lower left column, line 3 (Family: none)	1, 5 2-4, 6, 7
X A	JP 2008-019368 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 31 January 2008 (31.01.2008), claims; paragraphs [0027] to [0034] (Family: none)	1-5 6, 7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G63/12(2006.01)i, C08G63/133(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（IPC））

Int.Cl. C08G63/00-64/42, G03G9/087

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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）

CAplus/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 A	JP 2007-031509 A（ユニチカ株式会社）2007.02.08, 特許請求の範囲, 【0019】－【0047】, 実施例（ファミリーなし）	1-5 6, 7
X A	JP 2005-194494 A（関西ペイント株式会社）2005.07.21, 特許請求の範囲, 【0015】－【0028】, 実施例（ファミリーなし）	1-5 6, 7
X	JP 11-106494 A（株式会社巴川製紙所）1999.04.20, 特許請求の範囲, 【0001】－【0028】, 【0052】, 【0053】（ファミリーなし）	1-7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.08.2017

国際調査報告の発送日

29.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大木 みのり

4 J

4871

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	JP 10-123756 A (株式会社巴川製紙所) 1998.05.15, 特許請求の範囲, 【0001】－【0022】, 【0038】 (ファミリーなし)	1-7
X A	JP 50-135127 A (日東電気工業株式会社) 1975.10.27, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第20行－第3頁左下欄第3行 (ファミリーなし)	1, 5 2-4, 6, 7
X A	JP 2008-019368 A (東洋インキ製造株式会社) 2008.01.31, 特許請求の範囲, 【0027】－【0034】 (ファミリーなし)	1-5 6, 7