

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年3月5日 (05.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/028176 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/087 (2006.01) G03G 9/09 (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01) 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 佐々木一郎 (SASAKI, Ichirou) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/002317 (74) 代理人: 速水進治, 外(HAYAMI, Shinji et al.); 〒1410031 東京都品川区西五反田7-9-2 五反田TGビル9階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2008年8月27日 (27.08.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-224152 2007年8月30日 (30.08.2007) JP (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂田一也 (SAKATA, Kazuya) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 松岡洋史 (MATSUOKA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 武井宏之 (TAKELI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 内山健治 (UCHIYAMA, Kenji) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-

(54) Title: BINDER RESIN FOR COLOR TONERS AND COLOR TONERS MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: カラートナー用バインダー樹脂およびこれを用いるカラートナー

(57) Abstract: A binder resin for color toners which comprises a carboxyl-containing vinyl resin (C), a glycidyl-containing vinyl resin (E), and a reaction product of both as the essential components and contains both tetrahydrofuran(THF)-soluble matter and THF-insoluble matter, which THF-soluble matter exhibits the main peak within a molecular weight region of 10,000 to less than 15,000 in the chromatogram of gel permeation chromatography (GPC) and the content of which THF-insoluble matter is less than 1% by mass, and which has a softening point of 130°C or below.

(57) 要約: 本発明によれば、少なくともカルボキシル基含有ビニル樹脂 (C)、グリシジル基含有ビニル樹脂 (E)、およびこれらの反応物を含み、テトラヒドロフラン (THF) の可溶分および不溶ゲル分の両方を含み、前記THF可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) のクロマトグラムにおいて、分子量10,000以上15,000未満の領域にメインピークを有し、前記THF不溶ゲル分の含有量が1質量%未満であり、軟化点が130°C以下である、カラートナー用バインダー樹脂が提供される。

WO 2009/028176 A1

明 細 書

カラートナー用バインダー樹脂およびこれを用いるカラートナー 技術分野

[0001] 本発明は、カラートナー用バインダー樹脂およびこれを用いるカラートナーに関する。

背景技術

[0002] 一般に、感光体上に形成したトナー画像を記録紙に転写するPPC（Plain Paper Copy）複写機やプリンターにおける電子写真法は、以下のような手順で行われる。まず、光感光体上に静電氣的潜像を形成する。ついで該潜像をトナーを用いて現像し、紙等の被定着シート上にトナー画像を転写した後、熱ロールやフィルムで加熱定着する。この方法は、熱ロールやフィルムと被定着シート上のトナーが直接接触した状態で加熱下にて定着が行われるので、迅速でしかも熱効率が極めて良好である。したがって、定着効率が非常に良い。しかしながら、この加熱定着方式においては熱効率が良い反面、熱ロールやフィルム表面とトナーが熔融状態で接触するため、いわゆるオフセット現象という問題がある。

[0003] 定着性と耐オフセット性の良好な樹脂を得るために、高分子量の樹脂と低分子量の樹脂とを混合使用し、かつ高分子量部分を架橋した樹脂が知られている。また、低温定着性と耐オフセット性を両立すべく、種々の技術が文献に開示されている（例えば、特許文献1～3）。しかしながら、これらの文献は、モノクロ用トナーに適した設計を開示するものである。これらの文献に開示の技術は、低温定着性と耐オフセット性との両立には効果があるものの、カラートナーに応用する場合には、モノクロ用トナーとは異なる設計が必要である。

[0004] カラートナー特有の課題として、光沢性の要求がある。モノクロ用トナーをカラートナーに応用した場合、依然として光沢性の点で改善の余地があった。特に、モノクロ用トナーでは、耐オフセット性を良好にするためには高

弾性が要求されるが、カラートナーにおいては印刷表面に凹凸が発生し、光沢性が損なわれるという問題があった。

[0005] 特許文献4には、ゲル分を含まないバインダー樹脂、および特許文献5には、ゲル成分の含有量が5重量%未満のカラートナーが記載されている。しかしながら、これらの文献では、 M_w/M_n の範囲が狭いため、耐オフセット性が十分でない。そのため、光沢性と耐オフセット性とのバランスに改善の余地がある。

特許文献1：特開2002-189316号公報

特許文献2：特開2004-144860号公報

特許文献3：特開平10-90943号公報

特許文献4：特開2004-177969号公報

特許文献5：特開平10-171162号公報

発明の開示

[0006] したがって、本発明は光沢性というカラートナー特有の問題を解決するものである。具体的には、本発明は、光沢性およびトナーに要求される種々の特性のバランスに優れたカラートナー用バインダー樹脂およびカラートナーを提供するものである。本発明のカラートナー用バインダー樹脂は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける、静電荷像を現像するための電子写真用カラートナーに好適に用いることができる。

[0007] 本発明によれば、少なくともカルボキシル基含有ビニル樹脂(C)、グリシジル基含有ビニル樹脂(E)、およびこれらの反応物を含み、テトラヒドロフラン(THF)の可溶分および不溶ゲル分の両方を含み、前記THF可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)のクロマトグラムにおいて、分子量10,000以上15,000未満の領域にメインピークを有し、前記THF不溶ゲル分の含有量が1質量%未満であり、軟化点が130°C以下である、カラートナー用バインダー樹脂が提供される。

[0008] 上記カラートナー用バインダー樹脂は、重量平均分子量(M_w)／数平均

分子量 (M_n) が 8 以上であり得る。

- [0009] 上記カラートナー用バインダー樹脂は、重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) が 9 以上 4.1 以下であり得る。
- [0010] 上記カラートナー用バインダー樹脂は、好ましくは、GPC のクロマトグラムにおいて、分子量 400,000 以上の領域に実質的にピークを有さない。
- [0011] また、本発明によれば、少なくともカルボキシル基含有ビニル樹脂 (C)、グリシジル基含有ビニル樹脂 (E)、およびこれらの反応物を含み、テトラヒドロフラン (THF) の可溶分および不溶ゲル分の両方を含み、前記 THF 可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) のクロマトグラムにおいて、分子量 10,000 以上 15,000 未満の領域にメインピークを有し、前記 THF 不溶ゲル分の含有量が 1 質量% 未満であり、軟化点が 130°C 以下であり、重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) が 9 以上 4.1 以下であり、GPC のクロマトグラムにおいて、分子量 400,000 以上の領域に実質的にピークを有さない、カラートナー用バインダー樹脂が提供される。
- [0012] 上記カラートナー用バインダー樹脂において、バインダー樹脂中の残留揮発性成分の含有量は 200 ppm 以下であり得る。
- [0013] 上記カラートナー用バインダー樹脂は、160°C における貯蔵弾性率 G' が、測定周波数 6.28 ラジアン/秒において、50 Pa 以上 10,000 Pa 未満であり得る。
- [0014] 上記カラートナー用バインダー樹脂は、以下の条件を満たし得る：
前記カルボキシル基含有ビニル樹脂 (C) は、THF 可溶分が、GPC のクロマトグラムにおいて、分子量 150,000 以上 600,000 未満の領域にピークを有する高分子量ビニル樹脂 (H) と、THF 可溶分が、GPC のクロマトグラムにおいて、分子量 10,000 以上 15,000 未満の領域にピークを有する低分子量ビニル樹脂 (L) とを含み、
前記カルボキシル基含有ビニル樹脂 (C) 中の、前記高分子量ビニル樹脂

(H) と前記低分子量ビニル樹脂 (L) との質量比 (H/L) が、5/95 ~ 40/60 であり、

前記カルボキシル基含有ビニル樹脂 (C) の酸価が、1 mg KOH/g 以上、35 mg KOH/g 以下であり、

前記グリシジル基含有ビニル樹脂 (E) は、THF 可溶分が、GPC のクロマトグラムにおいて、分子量 20,000 以上 80,000 以下の領域にピークを有し、前記グリシジル基含有ビニル樹脂 (E) のエポキシ価が 0.003 ~ 0.1 Eq/100 g である。

[0015] 上記カラートナー用バインダー樹脂は、GPC のクロマトグラムにおいて、分子量 200,000 以上 300,000 未満の領域に第二のピークを有し得る。

[0016] 上記カラートナー用バインダー樹脂は、分子量 400,000 以上の成分が 18 質量% 以下であり得る。

[0017] また、本発明によれば、少なくとも 1 種のカルボキシル基含有ビニル樹脂 (C) と少なくとも 1 種のグリシジル基含有ビニル樹脂 (E) とを 140°C 以上 220°C 以下の温度範囲で熔融混練し、カルボキシル基とグリシジル基とを反応させる工程を含む、上記カラートナー用バインダー樹脂の製造方法が提供される。

[0018] また、本発明によれば、少なくとも上記カラートナー用バインダー樹脂と、着色剤と、帯電調整剤とを含有するカラートナーが提供される。

[0019] 上記カラートナーは、粉砕法によって得られ得る。

[0020] 上記カラートナーは、160°C における貯蔵弾性率 G' が、測定周波数 6.28 ラジアン/秒において、50 Pa 以上 10,000 Pa 未満であり得る。

[0021] 本発明により、光沢性およびトナーに要求される種々の特性のバランスに優れたカラートナー用バインダー樹脂およびカラートナーが提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下、本発明を詳細に説明する。

- [0023] 本発明において、重合という語を共重合の意味で使うことがあり、重合体という語を共重合体の意味で使うことがある。
- [0024] 本発明のカラートナー用バインダー樹脂は、少なくともカルボキシル基含有ビニル樹脂（C）、グリシジル基含有ビニル樹脂（E）、およびこれらの反応物を含む。このような樹脂を含有することで、定着性と耐オフセット性のバランスに優れたトナーとすることができる。さらに、本発明のカラートナー用バインダー樹脂は、テトラヒドロフラン（THF）の可溶分および不溶分の両方を含む。これらの両方を含むことで、光沢性および種々の特性のバランスに優れたバインダー樹脂が得られる。
- [0025] 本発明のカラートナー用バインダー樹脂は、バインダー樹脂中のテトラヒドロフラン（THF）可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布において、分子量10,000以上15,000未満の領域にメインピークを有し、好ましくは分子量12,500以上14,500未満の領域、にメインピークを有する。
- メインピークがこの領域にあることで、トナーの定着性、耐久性、保存性等の種々の特性のバランスが良好となる。メインピークの分子量が上記下限値以上であると、トナーの保存性および耐久性向上の観点から好ましく、上記上限値以下であると、定着性向上の観点から好ましい。
- [0026] また、本発明のカラートナー用バインダー樹脂は、好ましくは、GPCのクロマトグラムにおいて、分子量400,000以上の領域に実質的にピークを有さない。さらに、本発明のカラートナー用バインダー樹脂は、分子量200,000以上300,000未満の領域に少なくとも1つのピークショルダーを有していてもよい。ピークショルダーをこの領域に有することで、耐オフセット性が良好になるという効果が得られる。
- [0027] さらに、本発明のカラートナー用バインダー樹脂は、好ましくは、分子量400,000以上の成分が18%以下であり、より好ましくは10%以下である。上記構成により、優れた光沢性を有するとともに、定着性に優れたカラートナー用バインダー樹脂を得ることができる。

[0028] さらに、本発明のカラートナー用バインダー樹脂は、カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）とグリシジル基含有ビニル樹脂（E）との反応により生成する架橋成分に由来するTHF不溶分を含有している。本発明のカラートナー用バインダー樹脂中のTHF不溶分の含有量はバインダー樹脂中、1質量%未満である。ここで、カラートナーの場合、光沢性の要求があり、モノクロ用トナーとは異なる設計が必要である。ゲル分が多過ぎる場合、高弾性により耐オフセット性は良好になる。しかしながら、それをカラートナーに用いた場合、トナー定着の際に熱ロールなどで一時的に平滑な表面を形成したとしても、樹脂弾性に起因する表面の復元力により、印刷表面に凹凸が発生してしまう問題が生じる。その結果、光沢性が低下してしまう。特に、従来のモノクロ用バインダー樹脂では、高分子成分およびゲル分を多く含んでいるため、弾性率が高くなり光沢性が損なわれるという問題があった。したがって、従来のモノクロ用バインダー樹脂はカラートナー用途には適さないものであった。本発明では、THF不溶分を1質量%未満で含むことにより、光沢性に優れたカラートナー用バインダー樹脂が得られる。

[0029] さらに、本発明のバインダー樹脂中のTHF不溶分の含有量は、光沢性と耐オフセット性とのバランスの観点から、より好ましくは0.1質量%以上、0.8質量%未満、より好ましくは0.4質量%以上、0.6質量%未満である。THF不溶分の含有量が上記範囲内であると、耐オフセット性を維持しつつ、優れた光沢性を実現することができる。さらには、トナーが粉碎しやすくなるためトナー生産性も向上する。

[0030] 本発明のカラートナー用バインダー樹脂は、軟化点が130℃以下であり、好ましくは90℃以上、130℃以下である。カラートナーの場合、THF不溶分の含有量の制御に加えて軟化点の制御も重要である。軟化点は荷重下での熱による樹脂の変形のしやすさを示しており、定着部を通過するときの圧力と熱によるトナーの変形しやすさの指標となる。よって、軟化点が低いほど定着部を通過するとき印刷表面が平滑化し、トナーの光沢性が向上しやすくなる。軟化点が前記範囲内であると、光沢性および種々の特性のバ

ランスに優れたカラートナー用途に適したバインダー樹脂が得られる。

[0031] さらに、本発明のカラートナー用バインダー樹脂は、バインダー樹脂中の残留揮発性成分の含有量が、好ましくは200ppm以下であり、より好ましくは100ppm以下である。また、残留揮発性成分の含有量の下限値は特に限定されるものではないが、例えば、10ppm以上である。残留揮発性成分の含有量が前記範囲内であると、トナー生産設備内へのトナー付着が抑えられ、トナーの生産性が向上するため好ましい。さらには、トナーを印刷した際の臭気も抑えられることも好ましい理由の一つである。

[0032] また、本発明のカラートナー用バインダー樹脂は、160°Cにおける貯蔵弾性率 G' が、測定周波数6.28ラジアン/秒において、好ましくは50Pa以上10,000Pa未満であり、より好ましくは100Pa以上5,000Pa未満であり、さらに好ましくは100Pa以上1,500Pa未満である。本発明では、THF不溶分の含有量が低いため、低弾性のカラートナー用バインダー樹脂が得られる。光沢性を得るためには、低弾性であることが重要であり、160°Cにおける貯蔵弾性率 G' が上記範囲内であると、カラートナーにおける光沢性が良好となる。

[0033] また、本発明のカラートナー用バインダー樹脂は、好ましくは、重量平均分子量(M_w) / 数平均分子量(M_n)が8以上である。より好ましくは、 M_w/M_n は、8以上45以下であり、さらに好ましくは9以上41以下であり、なおさらに好ましくは9以上30以下である。 M_w/M_n の値を上記範囲内にすることにより、得られるカラートナー用バインダー樹脂の耐オフセット性を向上させることができる。

[0034] 以下、さらに、本発明のカラートナー用バインダー樹脂に含まれるカルボキシル基含有ビニル樹脂(C)およびグリシジル基含有ビニル樹脂(E)について詳細に説明する。

[0035] <カルボキシル基含有ビニル樹脂(C)>

カルボキシル基含有ビニル樹脂(C)は、少なくとも1種のカルボキシル基含有単量体と、少なくとも1種のスチレン系単量体と、少なくとも1種の

アクリル系単量体（メタクリル系単量体も含む。以下同じ。）とを用いて公知の重合方法を用いることによって得られる。

[0036] 本発明におけるカルボキシル基含有単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、ケイヒ酸、フマル酸メチル、フマル酸エチル、フマル酸プロピル、フマル酸ブチル、フマル酸オクチル、マレイン酸メチル、マレイン酸エチル、マレイン酸プロピル、マレイン酸ブチル、マレイン酸オクチル等の不飽和二塩基酸のモノエステル類等が挙げられる。好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、フマル酸メチル、フマル酸エチル、フマル酸プロピル、フマル酸ブチル、フマル酸オクチルであり、特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸である。

[0037] 本発明において使用されるスチレン系単量体としては、例えば、スチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*t e r t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン等が挙げられ、特に好ましくは、スチレンである。

[0038] 本発明において使用されるアクリル系単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フルフリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸ジメチルアミノメチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フルフリル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ジメチルアミノメチ

ル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N置換アクリルアミド、N置換メタクリルアミド等のアミド等が挙げられる。これらのうち、好ましくはアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルであり、特に好ましくは、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ヒドロキシエチルである。

[0039] 本発明において、上記単量体の他に、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル等の不飽和二塩基酸のジエステル類も単量体として使用することができる。

[0040] 本発明のカルボキシル基含有ビニル樹脂（C）において、単量体として、必要に応じて2個以上の二重結合を有する架橋性モノマーを使用してもよい。架橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族ジビニル化合物、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシエチレン（2）-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン（4）-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジアクリレート等のジアクリレート化合物およびそれらのメタクリレート化合物、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート等の多官能架橋性モノマーおよびそれらのメタクリレート化合物等が挙げられる。これら架橋性モノマーを使用する場合は、架橋性モノマーの含有量は、カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）中に含まれる他の

モノマー100質量%に対して0.5質量%未満であることが好ましい。架橋性モノマーの含有量が多すぎると、後述するカルボキシル基とグリシジル基との反応により架橋体が生成しやすくなる。かかる架橋体の生成を抑制し、高温での弾性が高くなることおよび光沢性の低下を抑制するため、架橋性モノマーの含有量は上記範囲内であることが好ましい。

[0041] <グリシジル基含有ビニル樹脂(E)>

また、グリシジル基含有ビニル樹脂(E)は、少なくとも1種のグリシジル基含有単量体と、少なくとも1種の他の単量体とを用いて、公知の重合方法を用いることにより得られる。グリシジル基含有ビニル樹脂(E)を構成する単量体としては、グリシジル基含有単量体のほかに、上述の単量体が挙げられる。

[0042] グリシジル基含有ビニル樹脂(E)は、THF可溶分が、GPCのクロマトグラムにおいて、好ましくは分子量20,000以上80,000以下の領域にピークを有し、より好ましくは30,000以上70,000以下、さらに好ましくは40,000以上60,000以下の領域にピークを有する。また、グリシジル基含有ビニル樹脂(E)のエポキシ価は、0.003~0.1Eq/100g、より好ましくは0.007~0.045Eq/100g、さらに好ましくは0.010~0.032Eq/100gである。バインダー樹脂においては、低分子成分と架橋成分を含む高分子成分とが最適な相分離状態になることにより、カラートナーに要求される優れた光沢性に加え、耐久性、保存性、生産性、定着性、耐オフセット性能等のバランスを得ることができる。この観点で、グリシジル基含有ビニル樹脂(E)のピーク分子量やエポキシ価は重要な制御因子の一つとなる。ピーク分子量が上記下限値以上であると、トナーにした際の耐久性が良好となり、現像維持特性が向上する。また、十分な架橋形成が得られ、耐オフセット性能が良好となる。また、ピーク分子量が低すぎたり、エポキシ価が大きすぎる場合には、耐オフセット性の低下が発生する可能性がある。これは、後述するカルボキシル基とグリシジル基の反応において、架橋点間分子量が短くなり、反応

の進行に伴い、非架橋の低分子成分と相分離し過ぎることが考えられる。その結果、架橋成分の耐オフセット性効果が低下することに起因すると考えられる。一方で、ピーク分子量が上記上限値以下である場合やエポキシ価が上記上限値以上である場合、定着性の悪化やトナー生産性の悪化を抑制することができる。ピーク分子量が大きすぎると、高分子成分が低分子成分の紙への定着性を阻害する可能性がある。さらに、ピーク分子量が大きすぎると、粉碎するのにより多くの時間とエネルギーが必要となり、生産性が低下する可能性がある。本発明においてエポキシ価は、樹脂100g中に存在するエポキシ基のモル数であり、その測定はJIS K-7236に準じて行うことができる。

[0043] 本発明におけるグリシジル基含有単量体としては、アクリル酸グリシジル、アクリル酸 β メチルグリシジル、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸 β メチルグリシジルなどが挙げられ、好ましくはメタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸 β メチルグリシジルである。

[0044] グリシジル基含有ビニル樹脂(E)は、必ずしも1種のグリシジル含有ビニル樹脂である必要はなく、2種以上のグリシジル基含有ビニル樹脂を使用してもよい。その場合、グリシジル基含有ビニル樹脂(E)全体として上記特性を満たしていることが好ましい。また、単独の重合体を生成する際に、グリシジル基含有単量体を重合途中に添加、若しくは重合初期と後期に分けて添加することにより、グリシジル基の分子内分布に幅を持たせることも可能である。

[0045] 本発明のカルボキシル基含有ビニル樹脂(C)は、高分子量ビニル樹脂(H)と低分子量ビニル樹脂(L)を含むことが好ましい。

カルボキシル基含有ビニル樹脂(C)における高分子量ビニル樹脂(H)と低分子量ビニル樹脂(L)との比率(H/L)は、カラートナーの光沢性に加え、トナーの生産性、定着性、耐オフセット性、耐久性等の総合バランスの観点から、5/95~40/60であることが好ましく、より好ましくは、10/90~30/70である。高分子量ビニル樹脂(H)の比率が高

い場合、トナーにした際の耐オフセット性および耐久性が向上する。一方、光沢性向上の観点から、高分子量ビニル樹脂（H）の比率は一定以下であることが好ましい。したがって、H/Lが上記範囲内であると、上記性能のバランスに優れたカラートナーを製造することができる。

[0046] カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）は、酸価が、好ましくは1 mg KOH/g以上、35 mg KOH/g以下である、より好ましくは5 mg KOH/g以上、13 mg KOH/g以下である。酸価が上記下限値以上であると、グリシジル基含有ビニル樹脂（E）との反応が進行しやすく、トナーにした際の耐オフセット性が良好となる。また、未反応の高分子量ビニル樹脂（H）の量を低減でき、低分子量ビニル樹脂（L）の定着性を向上させる。酸価が上記上限値以下であると、グリシジル基含有ビニル樹脂との過剰な反応を抑制でき、架橋成分が非架橋成分と相分離し過ぎることを防止できる。その結果、耐オフセット性の低下を抑制できる。

[0047] <高分子量ビニル樹脂（H）>

本発明において、カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）中に含まれる高分子量ビニル樹脂（H）は、THF可溶分が、GPCのクロマトグラムにおいて、好ましくは分子量150,000以上600,000未満の領域にピークを有し、より好ましくは170,000以上450,000未満にピークを有する。THF可溶分が上記範囲内であると、優れた光沢性と、トナーに要求される耐久性、定着性、耐オフセット性等の種々の特性とのバランスを実現することができる。ピーク分子量が上記下限値以上の場合、樹脂の強度が十分に得られ、トナーにした際の耐久性が良好となり、また、後述するグリシジル基との反応による架橋体形成において、十分な架橋形成が得られ、良好な耐オフセット性が得られる。また、ピーク分子量が上記上限値以下の場合、良好な光沢性が得られる。また、適正なトナーの粘弾性範囲に調整した際に未反応の高分子量ビニル樹脂が多く残存することを防止し、未反応の高分子量ビニル樹脂による定着性低下を防止することができる。

[0048] 高分子量ビニル樹脂（H）は、好ましくは酸価（AVH）が3.0～3.2

5 mg KOH/g、より好ましくは6.0~23.0 mg KOH/g、さらに好ましくは9.0~19.0 mg KOH/gである。酸価が上記範囲内であると、光沢性と、トナーの定着性、耐オフセット性等の特性とのバランスの面で好ましい。酸価が上記下限値以上であると、後述するグリシジル基含有ビニル樹脂との反応が起きやすく、トナーの耐オフセット性が良好となる。一方、酸価が上記上限値以下であると、グリシジル基含有ビニル樹脂との反応が起きすぎて増粘しすぎることを防止することができ、トナーの定着温度域での損失弾性率が高くなりすぎるのを防止することができる。その結果、定着性能の低下を抑制できる。なお、本発明において、酸価は、樹脂1gを中和するために必要な水酸化カリウムのmg数である。

[0049] 高分子量ビニル樹脂(H)は、必ずしも単独の重合体である必要はなく、2種以上の高分子量ビニル樹脂を使用してもよい。その場合、高分子量ビニル樹脂(H)全体として上記特性を満たしていることが好ましい。また、単独の重合体を生成する際に、カルボキシル基含有単量体を重合途中に添加、または重合初期と後期とに分けて添加することにより、カルボキシル基の分子内分布に幅を持たせることも可能である。

[0050] <低分子量ビニル樹脂(L)>

本発明において、カルボキシル基含有ビニル樹脂(C)中に含まれる低分子量ビニル樹脂(L)は、THF可溶分が、GPCのクロマトグラムにおいて、好ましくは分子量10,000以上15,000未満の領域にピークを有し、より好ましくは12,000以上14,500未満にピークを有する。THF可溶分が上記範囲内であると、良好な定着性が得られる。ピーク分子量が上記下限値以上の場合、トナーの保存性や耐久性を良好に保つことができる。ピーク分子量が上記上限値以下の場合、定着性能を良好に保つことができる。

[0051] 低分子量ビニル樹脂(L)は、好ましくは酸価(AVL)が1.3~50.0 mg KOH/g、さらに好ましくは3.0~10.0 mg KOH/gである。酸価が上記範囲内であると、優れた定着性能と耐オフセット性能を発揮

する。酸価（AVL）が上記下限値以上であると、高分子量ビニル樹脂（H）との相溶性が良好であり、耐久性の低下を防ぎ、微細なオフセットの発生を防止することができる。酸価が上記上限値以下であると、グリシジル基含有ビニル樹脂（E）との反応性が增大しすぎるのを防ぎ、実質的にグリシジル基含有ビニル樹脂（E）と高分子量ビニル樹脂（H）との反応が阻害されるのを防ぐことができる。また、耐オフセット性および定着性を良好に保つことができる。

[0052] 低分子量ビニル樹脂（L）は、必ずしも単独の重合体である必要はなく、2種以上の低分子量ビニル樹脂を使用しても構わない。そのときには、低分子量ビニル樹脂（L）全体として、上述の特性を満たしていることが好ましい。また、単独の重合体を生成する際に、カルボキシル基含有単量体を重合途中に添加、または重合初期と後期に分けて添加することにより、カルボキシル基の分子内分布に幅を持たせることも可能である。

[0053] 本発明において、カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）およびグリシジル基含有ビニル樹脂（E）の製造方法としては、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の重合方法及びそれらの組み合わせが採用できる。分子量分布の調整や、高分子量ビニル樹脂（H）と低分子量ビニル樹脂（L）の混合性、カルボキシル基やグリシジル基の分布調整の簡便さから、溶液重合、塊状重合またはそれらの組み合わせが好適に採用される。

[0054] カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）は、高分子量ビニル樹脂（H）と低分子量ビニル樹脂（L）を、それぞれをあらかじめ単独で重合し、それらを溶融状態もしくは溶液状態で混合して得ることができる。また、高分子量ビニル樹脂（H）または低分子量ビニル樹脂（L）の一方を単独で重合した後、そのビニル樹脂の存在下に他方のビニル樹脂を重合して得ることもできる。

[0055] 溶液重合に用いられる溶剤としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、キュメン等の芳香族炭化水素が挙げられ、単独またはこれらの混合物を使用してもよい。好ましくはキシレンが用いられる。

[0056] 重合は、重合開始剤を用いてもよく、重合開始剤を用いずに、いわゆる熱重合を行ってもよい。重合開始剤としては通常、ラジカル重合開始剤として使用可能なものを使用することができる。例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサノールニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)などのアゾ系開始剤、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、1, 1-ビス(ブチルパーオキシ)シクロヘキサノール、2-2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール類、t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイドなどのヒドロパーオキサイド類、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサノール、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルパーオキサイド類、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、m-トルオイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイドなどのスルフォニルパーオキサイド類、t-ブチルパーオキ

シアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエイト、クミルパーオキシネオデカノエイト、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエイト、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-*t*-ブチルジパーオキシソフタレートなどのパーオキシエステル類等が例示できる。これらの開始剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。その種類、量は反応温度、単量体濃度等により適宜選択できる。通常、重合開始剤は、用いる単量体100質量%当たり0.01~10質量%で使用される。

[0057] 本発明のバインダー樹脂は、上述の通り、少なくともカルボキシル基含有ビニル樹脂（C）とグリシジル基含有ビニル樹脂（E）を含有している。耐オフセット性の観点から、カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）とグリシジル基含有ビニル樹脂（E）との比率（C/E）は質量比で好ましくは87/13~99/1、より好ましくは90/10~97/3である。グリシジル基含有ビニル樹脂（E）の比率が高すぎると、粘度が増大し、十分な定着性が得られない場合がある。これは、後述するカルボキシル基とグリシジル基との反応において、架橋点間分子量が短くなり、反応の進行に伴い架橋成分が収縮し過ぎることが考えられる。これにより、網目内に低分子成分が入り込めずに非架橋成分と相分離し過ぎ、結果的に架橋成分の耐オフセット性効果が低下することが考えられる。また、グリシジル基含有ビニル樹脂（E）の比率が低すぎる場合、カルボキシル基含有ビニル樹脂とグリシジル基含有ビニル樹脂との反応による架橋成分が十分に生成せず、耐オフセット性が低下する可能性がある。

[0058] カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）とグリシジル基含有ビニル樹脂（E）とを反応させる方法としては、少なくとも1種のカルボキシル基含有ビニル樹脂（C）と少なくとも1種のグリシジル基含有ビニル樹脂（E）とを溶解状態で混合し、反応させる方法が好ましい。このような方法は、従来公知の方法を用いることができる。例えば攪拌機付きの反応容器等に両樹脂を仕

込み、加熱して熔融状態で反応させる方法、または溶剤存在下で反応させ脱溶剤する方法も採用できる。特に、2軸混練機を用いる方法が好ましい。具体的には、カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）およびグリシジル基含有ビニル樹脂（E）の粉体をヘンシェルミキサー等で混合後、2軸混練機を用いて熔融混練、反応させる方法、または熔融状態のカルボキシル基含有ビニル樹脂（C）とグリシジル基含有ビニル樹脂（E）とを2軸混練機にフィードして熔融混練、反応させる方法が挙げられる。熔融混練、反応時の温度は、カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）およびグリシジル基含有ビニル樹脂（E）の種類によって異なるが、140℃～220℃、好ましくは150℃～220℃の範囲である。反応温度が低すぎる場合、反応速度が低下し、十分な架橋体形成が起こらない可能性がある。良好な耐オフセット性を得るためには十分な架橋体形成が起こったほうがよい。また、反応温度が高すぎる場合、解重合が起きバインダー樹脂中の残存揮発分が増加する可能性がある。トナーの良好な現像維持特性および臭気等の問題の抑制の観点から、反応温度は一定以下であることが好ましい。

[0059] トナーにおける離型剤の分散を良化させる目的で、カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）およびグリシジル基含有ビニル樹脂（E）に、さらに後述する離型剤を混合して熔融混練および反応を行ってもよい。さらにはカルボキシル基含有ビニル樹脂（C）および／またはグリシジル基含有ビニル樹脂（E）のいずれかの製造段階において、離型剤を添加して、離型剤を含有するカルボキシル基含有ビニル樹脂（C）および／またはグリシジル基含有ビニル樹脂（E）を製造してもよい。その後、上述の熔融混練および反応を行っても良好な離型剤の分散状態を得ることが出来る。この際の離型剤の添加量は、バインダー樹脂100質量部に対して10質量部以下であることが好ましい。

[0060] このようにして得られた樹脂を冷却・粉砕してトナー用バインダー樹脂とする。冷却・粉砕する方法は従来公知のいかなる方法も採用できる。また、冷却方法として、スチールベルトクーラー等を使用して急冷することも可能

である。

[0061] 本発明のバインダー樹脂は、THF不溶分量やカルボキシル基含有ビニル樹脂（C）とグリシジル基含有ビニル樹脂（E）との反応度合い、およびTHF可溶分のピーク分子量などを最適な範囲に調整することにより、バインダー樹脂中の低分子成分と架橋成分も含めた高分子成分との間に適度な相分離構造が形成され、優れた定着性能と耐オフセット性能を発現していると考えられる。さらに、カラートナーに要求される光沢性が向上し、定着性能、耐オフセット性能等のトナーに要求される種々の特性とカラートナーに要求される光沢性とのバランスに優れたものとなった。従来のモノクロ用バインダー樹脂では高弾性のため、耐オフセット性は優れるものの、カラートナーへの使用には適さなかった。すなわち、優れた光沢性能を発現することができないという問題があった。本発明では、優れた光沢性とカラートナーに要求される種々の特性との良好なバランスが実現された。

[0062] 本発明のカラートナーは、本発明のカラートナー用バインダー樹脂と、着色剤と、帯電調整剤とを少なくとも含有する。

本発明のカラートナーは、従来公知の方法によって製造される。好ましくは、本発明のカラートナーは粉砕法により得られる。例えば、本発明のカラートナー用バインダー樹脂、着色剤、および帯電調整剤を少なくとも加え、必要であればその他の離型剤等の添加剤も加えて粉体混合機により十分に混合する。その後、加熱ロール、ニーダー、またはエクストルーダーといった混練機を用いて熔融、混練して各構成成分を十分に混合する。これを冷却後、粉砕、分級を行う。通常4～15 μ mの範囲の粒子を集め、粉体混合法により表面処理剤をまぶしてトナーを得る。また、必要に応じて、表面処理装置等により、トナーを球形化処理してもよい。表面処理の方法としては、例えば、高温空気噴流中に流入させトナーを球形化する方法や機械的な衝撃によりトナーの角を取る方法などが挙げられる。

[0063] 本発明のカラートナーは、JIS K-7121規格により求められるガラス転移温度（T_g）が45～75℃であることが好ましく、より好ましくは

50～65℃である。T_gが低すぎると、保存性が不足することがあり、T_gが高すぎると定着性が不足することがある。

[0064] また、本発明のカラートナーは、また、測定周波数6.28ラジアン/秒において、160℃の貯蔵弾性率G'が、好ましくは50Pa以上10,000Pa以下であり、より好ましくは100Pa以上5,000Pa以下である。貯蔵弾性率G'が上記範囲内であることにより、光沢性および種々の特性のバランスに優れたカラートナーが得られる。

[0065] <離型剤>

本発明の離型剤としては従来公知のものを使用することができる。例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合体、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプシュワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス、酸化ポリエチレンワックスのような脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ライスワックス、ホホバろうのような植物系ワックス、蜜蝋、ラノリン、鯨ろうのような動物系ワックス、オゾケライト、セレシン、ペトロラタムのような鉱物系ワックス、モンタン酸エステル、カスターワックスのような脂肪酸エステルを主成分とするワックス、脱酸カルナバワックスのような脂肪酸エステルを一部または全部を脱酸化したもの、さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、またはさらに長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸類のような飽和直鎖脂肪酸、ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸のような不飽和脂肪酸、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、またはさらに長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルアルコールのような飽和アルコール、ソルビトールのような多価アルコール、リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドのような脂肪酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドのような飽和

脂肪酸ビスアミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミドのような不飽和脂肪酸アミド、m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミドのような芳香族系ビスアミド、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムのような脂肪酸金属塩、脂肪族炭化水素系ワックスにスチレン系単量体やアクリル系単量体、カルボキシル基含有単量体、グリシジル基含有単量体のようなビニル系単量体を用いてグラフト化させたワックス、ベヘニン酸モノグリセリドのような脂肪族と多価アルコールの部分エステル化物、植物性油脂を水素添加することにより得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物、さらにはエチレン重合法や石油系炭化水素の熱分解によるオレフィン化法で得られる二重結合を1個以上有する高級脂肪族炭化水素や石油留分から得られるn-パラフィン混合物やエチレン重合法により得られるポリエチレンワックスやフィッシャートロプシュ合成法により得られる高級脂肪族炭化水素などをホウ酸及び無水ホウ酸の存在下で分子状酸素含有ガスで液相酸化することにより得られる水酸基やエステル基やカルボキシル基などの官能基を有するワックス、メタロセン触媒によって合成されたポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン、ポリヘキセン、ポリヘプタン、ポリオクテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、ブテン-プロピレン共重合体や、長鎖アルキルカルボン酸と多価アルコールを縮合したり長鎖アルキルカルボン酸のハロゲン化物と多価アルコールの反応にて得られるエステル基含有ワックスなどが挙げられる。これらの離型剤は単独または2種以上組み合わせて使用してもよい。本発明において、離型剤の添加量は、バインダー樹脂100質量部に対して、好ましくは0.2~12質量部、より好ましくは1~10質量部、さらに好ましくは2~8質量部である。これらの離型剤はトナー製造時に添加してもよく、または上述したように重合体成分中に添加したり、カルボキシル基とグリシジル基の反応時に添加してもよい。さらにはこ

これらの添加法を組み合わせてもよい。

[0066] <帯電調整剤>

本発明のカラートナーは、正帯電性または負帯電性を保持させるために帯電調整剤を含有することが好ましい。帯電調整剤としては従来公知のものを使用してよい。正帯電性の帯電調整剤としては、例えば、ニグロシンおよび脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートのような四級アンモニウム塩、およびこれらの類似体であるホスホニウム塩のようなオニウム塩およびこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料およびこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）；高級脂肪酸の金属塩；ジブチル錫オキシド、ジオクチル錫オキシド、ジシクロヘキシル錫オキシドのようなジオルガノ錫オキシド；ジブチル錫ボレート、ジオクチル錫ボレート、ジシクロヘキシル錫ボレートのようなジオルガノ錫ボレート類、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、イミダゾリウム塩類、さらにはジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレートとスチレン系単量体と必要によりアクリル系単量体を共重合した後にパラトルエンスルホン酸アルキルエステルで四級化する等の手法によって得られる四級アンモニウム塩基含有共重合体が挙げられる。負帯電性の帯電調整剤としては、例えば、有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸金属錯体、芳香族ジカルボン酸金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸や芳香族モノカルボン酸や芳香族ポリカルボン酸およびその金属塩や無水物やエステル類、ビスフェノールのようなビスフェノール誘導体があり、さらには配位中心金属がSc、Ti、V、Cr、Co、Ni、Mn、およびFeからなる群より選択され且つカチオンが水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンから選択されるアゾ系金属化合物や、配位中心金属がCr、Co、Ni

、Mn、Fe、Ti、Zr、Zn、Si、B、およびAlからなる群より選択され且つカチオンが水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、および脂肪族アンモニウムからなる群より選択される芳香族ヒドロキシカルボン酸誘導体や芳香族ポリカルボン酸誘導体の金属化合物（芳香族ヒドロキシカルボン酸誘導体および芳香族ポリカルボン酸は置換基としてアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、またはカルバモイル基を有していてもよい）、スルホン酸基含有アクリルアミド系単量体とスチレン系単量体とアクリル系単量体との共重合体のようなスルホン酸基含有単量体を構成成分とする重合体などが挙げられる。特に好ましいのは、Ca、Al、Zr、Zn、Crを含有するサリチル酸系の金属化合物である。これらの帯電調整剤は単独で使用しても2種以上を組み合わせ使用してもよい。帯電調整剤の添加量は、帯電量とトナーの流動性のバランスから、バインダー樹脂100質量%に対して、好ましくは0.05~10質量%、より好ましくは0.1~5質量%、さらに好ましくは0.2~3質量%である。また、添加方法としては、トナー内部に添加、または外添する方法や、それらを組み合わせたものが適用できる。

[0067] <着色剤>

本発明のカラートナーは、着色剤を含有する。着色剤としては、従来公知の顔料及び染料を使用することができる。顔料としては例えば、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ

、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGなどが挙げられる。マゼンタ用着色顔料としては、C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、209、238、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35などが挙げられる。シアン用着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー2、3、15、15:1、15:2、15:3、16、17、C. I. アシッドブルー6、C. I. アシッドブルー45又はフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1~5個置換した銅フタロシアニン顔料などが挙げられる。イエロー用着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、74、83、93、97、155、180、185、C. I. バットイエロー1、3、20などが挙げられる。黒色顔料としては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラックなどのカーボンブラックなどが挙げられる。染料としては、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6、ソルベントイエロー162などが挙げられる。これらの着色剤は単独で使用して

も2種以上を組み合わせ使用してもよい。着色剤のトナーへの添加量は、バインダー樹脂100質量%に対して、0.05~20質量%が好ましく、より好ましくは0.1~15質量%、さらに好ましくは0.2~10質量%である。

[0068] また、本発明のカラートナーは、必要に応じて本発明の効果を阻害しない範囲において、例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリビニールブチラール、ポリウレタン、ポリアミド、ロジン、重合ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、芳香族石油樹脂、塩ビ樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-(メタ)アクリル共重合体、クロマン-インデン樹脂、メラミン樹脂等を一部添加使用してもよい。

[0069] <表面処理剤>

本発明のカラートナーは、トナーの表面に対して表面処理剤を添加することによって、トナーとキャリア、あるいはトナー相互の間に該表面処理剤を存在させることが好ましい。表面処理剤を添加することにより、粉体流動性、保存性、帯電安定性、および環境安定性が向上され、かつさらに現像剤の寿命をも向上させることができる。表面処理剤としては、従来公知のものを使用することができる。例えば、シリカ微粉体、酸化チタン微粉体、およびそれらの疎水化物などが挙げられる。シリカ微粉体は、湿式シリカ、乾式シリカ、乾式シリカと金属酸化物の複合体などが使用でき、さらに、これらを有機ケイ素化合物等で疎水化処理されたものが使用できる。疎水化処理は、例えば、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体をシラン化合物で処理し、有機ケイ素化合物で処理する方法などが挙げられる。疎水化処理に用いられるシラン化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 α -クロルエチルトリク

ロルシラン、 β -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1、3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1、3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンなどが挙げられる。疎水化処理に用いられる有機ケイ素化合物としては、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイルなどのシリコーンオイル類が挙げられる。また、酸化チタン微粉末にオイル処理したものや、 $0.03\ \mu\text{m}\sim 1\ \mu\text{m}$ のビニル樹脂の微粒子なども使用してもよい。これら以外の表面処理剤として、ポリフッ化エチレン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンのような滑剤、酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム、磁性粉、アルミナ等の研磨剤、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化錫等の導電性付与剤なども使用してもよい。ただし、光沢性等の性能をバランス良く有するカラートナーを得る観点から、含めなくてもよい。さらには、表面処理剤の形状として、粒径が $100\ \text{nm}$ 以下の小粒径の粒子、粒径が $100\ \text{nm}$ 以上の大粒径の粒子、八面体状、六面体状、針状、繊維状など様々な形状のものを使用してもよい。表面処理剤は単独または二種以上を組み合わせ使用してよい。該表面処理剤の添加量は、トナー 100 質量部中、好ましくは $0.1\sim 10$ 質量部、より好ましくは $0.1\sim 5$ 質量部である。

[0070] <キャリア>

本発明のカラートナーを二成分現像剤として使用する場合、キャリアとして従来公知のものを使用できる。例えば、表面酸化または未酸化の鉄、コバルト、マンガン、クロム、希土類のような金属およびそれらの合金または酸化物からなる平均粒径 $20\sim 300\ \mu\text{m}$ の粒子が使用できる。これらのキャリアはスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリエステル

樹脂、フッ素系樹脂などにより表面コートされているものを使用してもよい。

[0071] 本発明により得られるカラートナーは、公知の種々の現像プロセスに用いることができる。例えば、限定されないが、カスケード現像法、磁気ブラシ法、パウダー・クラウド法、タッチダウン現像法、キャリアとして粉砕法によって製造された磁性トナーを用いる所謂マイクロトナーニング法、磁性トナー同士との摩擦帯電によって必要なトナー電荷を得る所謂バイポーラー・マグネチックトナー法等が挙げられる。また、本発明により得られるカラートナーは、従来公知のファーブラシ法、ブレード法等の種々のクリーニング方法にも用いることができる。また、本発明により得られるカラートナーは、従来公知の種々の定着方法に用いることができる。具体的には、オイルレスヒートロール法、オイル塗布ヒートロール法、熱ベルト定着法、フラッシュ法、オープン法、圧力定着法などが例示される。また、電磁誘導加熱方式を採用した定着装置に使用してもよい。さらには中間転写工程を有する画像形成方法に用いてもよい。

実施例

[0072] 以下実施例により本発明を具体的に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。なお、以降、「部」は、特にことわらない限り重量部を表わす。また、データの測定法及び判定法は次の通りである。

[0073] <酸価>

本発明における酸価は、以下の通り算出した。キシレン：n-ブタノール = 1 : 1 質量比の混合溶媒に精秤した試料を溶解した。予め標定された N / 10 水酸化カリウムのアルコール（特級水酸化カリウム 7 g にイオン交換水 5 g 添加し、1 級エチルアルコールで 1 L（リットル）とし、N / 10 塩酸と 1% フェノールフタレイン溶液にて力価 = F を標定したもの）で滴定し、その中和量から次式に従って算出した。

$$\text{酸価 (mg KOH / g)} = (\text{N / 10 KOH 滴定量 (ml)} \times F \times 5.61) / (\text{試料 g} \times 0.01)$$

[0074] <ピーク分子量>

本発明におけるピーク分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法により求めたものであり、単分散標準ポリスチレンで検量線を作成した換算分子量である。測定条件は下記の通りである。

GPC装置； SHODEX GPC SYSTEM-21（Showa Denko K.K.）

DETECTOR； SHODEX RI SE-31（Showa Denko K.K.）

COLUMN； SHODEX GPC KF-807Lを3本とGPC KF-800Dを1本（Showa Denko K.K.）を直列に接続して用いた

溶媒； テトラヒドロフラン（THF）

流速； 1.2 ml / 分

サンプル濃度； 0.002 g-resin/ml-THF

注入量； 100 μ L

[0075] サンプル溶液は、測定直前にフィルターを用い、THFに不溶な成分を除去した。また、トナーの分子量を測定する際には、トナー10質量%をTHF90質量%に十分溶解させた後、シムゴントルク50質量部、チタン（CR-95）50質量部を添加し、遠心分離を行い、得られた上澄み液を所定の濃度に調整し測定した。

[0076] <THF不溶分>

本発明におけるバインダー樹脂のTHF不溶分は以下の通り算出した。樹脂0.4g、THF39.5gを50ml蓋付ガラス製サンプル管に投入した。このサンプル管を回転数50rpm、22°Cの条件で48時間攪拌した後、22°Cで24時間静置した。その後、サンプル管の上澄み液5gを150°Cで1時間乾燥させた。その後の重量を測定し、その重量をXgとして、以下の式を用いてTHF不溶分率（質量%）を計算した。

なお、バインダー樹脂がワックスを含有し、ワックス中にTHFに不溶のワックスが存在する場合、THFに不溶のワックスはTHF不溶分には含まれない。本明細書中では、THF不溶分とはTHFに不溶のゲル分をいう。

[0077]

$$\text{THF不溶分(質量\%)} = \frac{(0.4 / (0.4 + 39.5)) - X / 5}{0.4 / (0.4 + 39.5)} \times 100$$

[0078] また、本発明におけるカラートナーのTHF不溶分は以下の通り求めた。
トナー1.0gを秤量し、円筒濾紙に入れた。ソックスレー抽出器にかけ、THF200mlで12時間抽出し、抽出された可溶分をエバポレートした。その後、100℃で6時間真空乾燥させた後、THF可溶性分量を測定した。測定した重量をXgとする。トナー中の樹脂以外の成分量をYgとして、下記式よりTHF不溶分率(質量%)を計算した。

$$\text{THF不溶分(質量\%)} = \frac{1.0 - (X + Y)}{1.0 - Y} \times 100$$

[0080] <軟化点(T_m)>

本発明におけるT_mの測定には、島津製作所製高架式フローテスターCF-T-500を用いた。ダイスの細孔の径1mm、加圧20kg/cm²、昇温速度6℃/分の条件で、1cm³の試料を熔融流出させた時の流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度をT_mとして測定した。

[0081] <エポキシ価>

エポキシ価は以下の手順で計算した。樹脂試料0.2~5gを精秤し、200mlの三角フラスコに入れた。その後、ジオキサン25mlを加えて溶解させた。1/5規定の塩酸溶液(ジオキサン溶媒)25mlを加え、密栓して十分に混合した。その後、30分間静置した。次に、トルエン-エタノール混合溶液(1:1容量比)50mlを加えた後、クレゾールレッドを指示薬として1/10規定水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。滴定結果に基づいて、下記式にしたがってエポキシ価(E_q/100g)を計算した。

$$\text{エポキシ価 (E}_q\text{/100g)} = [(B - S) \times N \times F] / (10 \times W)$$

ここで、Wは試料採取量(g)、Bは空試験に要した水酸化ナトリウム水溶液の量(ml)、Sは試料の試験に要した水酸化ナトリウム水溶液の量(ml)、Nは水酸化ナトリウム水溶液の規定度、およびFは水酸化ナトリウム水溶

液の力価である。

[0082] <残留揮発物の定量方法（内標法）>

1, 2-ジクロロベンゼン 0.01 g を精秤し、アセトン 70 mL に希釈した。その後、よく混合し、内標液を作成した。この時の内標液中の 1, 2-ジクロロベンゼン濃度を z とする。測定する樹脂 1 g および内標液 1 g を加え、アセトン 20 g をそれぞれ精秤して混合し、樹脂を溶解させた（樹脂： x_0 グラム、内標液： y_0 グラム）。溶解後、静置して沈殿と上澄みとを分離させた。この上澄み液 3 μ L を下記の条件下、ガスクロマトグラフィで分析を行った。

装置：ジーエルサイエンス（株）

GC-353 カラム：50 m * 0.25 mm

ULBON HR-1

カラム温度：60°C

インジェクション温度：180°C

N₂ ガス流量：10 mL / 分

試料溶液：5% のアセトン溶液

溶液注入量：3 μ L

検出器：FID

[0083] 得られたガスクロマトグラムから樹脂内に含有されていた揮発成分を特定した。次いで、これらの揮発成分を定量した。ここではスチレンを例にとって説明するが、他の成分に関しても同様に行った。

まず、特定された成分の検量線を作成した。

検量線の作成は以下のように行った。

1. 20 mL のスクリー管に 1, 2-ジクロロベンゼン 0.2 g、スチレン 0.1 g を精秤し、アセトン 10 g で希釈する。その後、よく混合する。
2. 20 mL のスクリー管に 1, 2-ジクロロベンゼン 0.2 g、スチレン 0.2 g を精秤し、アセトン 10 g で希釈する。その後、よく混合する。

- 。
3. 20 mLのスクリー管に1, 2-ジクロロベンゼン 0.2 g、スチレン 0.3 gを精秤し、アセトン 10 gで希釈する。その後、よく混合する。
 - 。
 4. 上記の1～3の工程で調整した試料をそれぞれ、20 mLのスクリー管にマイクロシリンジにて、1 μ Lを分取し、アセトン 10 gで希釈する。その後、よく混合する。
 5. 4の工程で得られた試料をそれぞれ、上記条件でガスクロマトグラフに注入する。
 6. ガスクロマトグラフより、各試料の濃度に応じてAREA値が得られる。
 - 。
 7. スチレン/1, 2-ジクロロベンゼンのAREA値の比(= x_1)に対して、スチレン/1, 2-ジクロロベンゼンの重量比(= y_1)をプロットする。最小自乗法にて一次近似式: $Y = ax + b$ を算出し、検量線を作成する。この時の R^2 値が0.9800以上であることを確認する。0.9800未満の場合は、再度検量線作成を行う。

[0084] 試料中のスチレン量の算出は以下のように行った。

1. ガスクロマトグラフより得られた試料中のスチレンのAREA値と1, 2-ジクロロベンゼンのAREA値の比を x_2 とする。
2. 検量線の一次近似式へ x_2 を代入し、スチレン/1, 2-ジクロロベンゼンの重量比(= y_2)を算出する。
3. 樹脂中のスチレンは以下の式によって算出される。

$$\text{スチレン量 (ppm)} = y_2 * z * y_0 / (1000000 * x_0)$$

トナーに関しても同様に測定を行った。

[0085] <分子量40万以上の成分の量>

バインダー樹脂中の分子量40万以上の成分の質量比は、GPC測定により得られる分子量分布曲線の面積比から算出した。具体的には、以下の式に基づいて算出した。

分子量40万以上の成分の質量比（質量％）＝{（分子量40万以上3600万以下の面積積算値）／（分子量100以上3600万以下の面積積算値）}×100

[0086] 次に、以下に本発明で行ったトナーの評価方法を記載する。

1. 光沢性

市販の電子写真複写機を改造した複写機にて未定着画像を作成した。その後、この未定着画像を市販の複写機の定着部を改造した熱ベルト定着装置を用いて、熱ローラーの定着速度を125mm/秒とし、150℃の温度で定着させた。このとき定着画像の画像濃度は、マクベス式反射濃度計で測定し、1.4となるように調整した。得られた定着画像を、変角光沢計GM-3D（村上色彩技術研究所製）を用い、入射角75°で光沢度を測定した。また、上記複写機の雰囲気は、温度22℃、相対湿度55%とした。

（評価基準）

- ; 30% ≤ 光沢度
- △ ; 25% ≤ 光沢度 < 30%
- × ; 光沢度 < 25%

[0087] 2. 定着評価

5℃刻みで定着ロールの温度を変えて、72枚/分のコピースピードでコピーした。このコピーしたベタ黒部分と白地の間において、砂消しゴム（トンボ鉛筆社製プラスチック砂消しゴム“MONO”）を1kgfの力で10回往復させた。ベタ黒部分の黒度をインキ濃度計で測定した。トナーの残存比率を濃度比で表し、60%以上残っている最低温度で評価をした。

- ◎ ; 140℃以下
- ; 140℃より高く150℃以下
- △ ; 150℃より高く160℃以下
- × ; 160℃よりも高い

[0088] 3. オフセット評価

コピーした場合のオフセットが発生する温度を評価した。

- ◎ ; 230°C以上
- ; 220°C以上230°Cより低い
- △ ; 210°C以上220°Cより低い
- × ; 210°Cよりも低い

[0089] 4. 粉砕性評価

トナー製造時、2軸混練冷却したものを一部採取して粉砕した。10メッシュアンダー16メッシュオンの粒度に揃えてジェットミルにて粉砕した。コールターカウンターにて粒度分布を測定、5~20 μ の粒度の割合を求める。

- ◎ ; 85%以上
- ; 70%以上85%未満
- △ ; 50%以上70%未満
- × ; 50%未満

[0090] 5. 現像耐久性評価

上記のトナーを用いて市販の高速複写機（72枚/分のコピースピード）で10,000枚連続コピーした。その後、線幅100 μ mの線がある原紙をコピーして再現性をチェックした。上記の原紙は、予め紙上にて、マイクロスコープにて観察し、線幅を5点測定した。この紙をコピーし、定着させた後のコピー紙も同様に線幅を5点測定した。原紙とコピー紙の線幅の平均をそれぞれ求めた。以下の式で表される線幅増加分 δ により、以下のように評価した。

線幅増加分 δ = コピー紙線幅 - 原紙線幅

- ; $\delta < 5 \mu\text{m}$
- △ ; $5 \leq \delta < 10 \mu\text{m}$
- × ; $\delta \geq 10 \mu\text{m}$

[0091] [グリシジル基含有ビニル樹脂（E）の製造例]

<製造例E-1>

キシレン50部を窒素置換したフラスコに仕込み昇温し、キシレン還流下

において、予め混合溶解しておいたスチレン78部、アクリル酸n-ブチル20.5部、メタアクリル酸グリシジル1.5部、およびジ-tert-ブチルパーオキサイド0.5部を5時間かけて連続添加した。さらに1時間還流を続けた。その後、内温130°Cに保ち、ジ-tert-ブチルパーオキサイド0.5質量部を加えて1時間反応を続けた。さらに、ジ-tert-ブチルパーオキサイド0.5質量部を加えて2時間反応を行うことにより反応を完結させて、重合液を得た。これを200°C、10mmHgのベッセル中にフラッシュして溶剤等を留去した。得られたビニル樹脂の物性値を表1に示す。

[0092] <製造例E-2~E-5>

表1に示す仕込み量で製造例E-1と同様に操作を行い、グリシジル基含有ビニル樹脂E-2~E-5を得た。これらの物性値を表1に示す。

[0093] <製造例E-6>

特開2002-189316号公報の製造例A-1に従い、グリシジル基含有ビニル樹脂E-6を得た。具体的には、以下の通りである。キシレン75部を窒素置換したフラスコに仕込み昇温した。キシレン還流下において、スチレン65部、アクリル酸n-ブチル30部、メタクリル酸グリシジル5部、およびジ-tert-ブチルパーオキサイド1部を5時間かけて連続添加した。さらに1時間還流を続けた。その後、2時間の残モノマー重合を2回行い、重合液を得た。その後、溶剤等を留去した。得られたグリシジル基含有ビニル樹脂E-6の物性値は、エポキシ価が0.039Eq/100g、重量平均分子量Mwが30,000であった。

[0094] <製造例E-7>

特開平10-90943号公報の製造例Aに従い、グリシジル基含有ビニル樹脂E-7を得た。具体的には、以下の通りである。キシレン75部を窒素置換したフラスコに仕込んだ。昇温し、キシレン還流下において、スチレン55部、アクリル酸n-ブチル40部、メタアクリル酸グリシジル5部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2部を5時間かけて連続添加し、さらに1時間還流した。その後2時間の残モノマー重合を2回行い、重合液を得た。そ

の後、溶剤等を留去し、冷却および粉碎した。得られたグリシジル基含有ビニル樹脂 E-7 の重量平均分子量は 19,000、エポキシ価 0.035 Eq/100g であった。

[0095] 表1

	単位	製造例						
		E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7
スチレン	部	78	81.5	75	76	76	65	55
アクリル酸 n-ブチル	部	20.5	18.5	23.5	21.5	15	30	40
メタアクリル酸グリシジル	部	1.5	1.5	1.5	0.65	13	5	5
ジ-n-ブチルパーオキサイド(1回目)	部	0.5	1.5	0.25	0.5	0.5	1	2
ジ-n-ブチルパーオキサイド(2回目)	部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
ジ-n-ブチルパーオキサイド(3回目)	部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
キシレン	部	50	50	40	50	50	75	75
エポキシ価	Eq/100g	0.012	0.012	0.012	0.005	0.095	0.039	0.035
ピーク分子量		45,000	25,000	70,000	45,000	45,000	30,000 (重合平均分子 子量)	19,000 (重合平均分子 子量)

[0096] [低分子量ビニル樹脂 (L) の製造例]

<製造例 L-1>

キシレン 75 部を窒素置換したフラスコに仕込み昇温し、キシレン還流下において、予め混合溶解しておいたスチレン 80.5 部、アクリル酸 n-ブチル 18.5 部、メタアクリル酸 1.0 部、t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサエート 2.5 部を 5 時間かけて連続添加し、さら 1 時間還流を継続した。その後、内温 98°C に保ち、t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサエート 0.5 質量部を加えて、1 時間反応を継続した。さらに、t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサエート 0.5 質量部を加えて 2 時間反応を行うことにより反応を完結させ、重合液 (L-1) を得た。得られたビニル樹脂の物性値を表 2 に示す。

[0097] <製造例 L-2 ~ L-9>

表 2 に示した仕込量で、製造例 L-1 と同様に操作を行い、低分子量ビニル樹脂 L-2 ~ L-9 を得た。これらの物性値を表 2 に示す。

[0098]

表2

	単位	製造例								
		L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6	L-7	L-8	L-9
キシレン	部	75	75	75	75	75	75	75	75	75
スチレン	部	80.5	81.3	76.5	83	79	81.5	73.5	84	80
アクリル酸 n-ブチル	部	18.5	18.5	18.5	16	20	18.5	18.5	15	19
メタクリル酸	部	1	0.2	5	1	1	0	7.5	1	1
t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサエート(1回目)	部	2.5	2.5	2.5	3	2.3	2.5	2.5	5	2
t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサエート(2回目)	部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサエート(3回目)	部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ピーク分子量		13500	13500	13500	11000	14500	13500	13500	8000	18000
酸価	KOHmg/g	6.5	1.3	32.5	6.5	6.5	0	48.75	6.5	6.5

[0099] [高分子量ビニル樹脂 (H) の製造例]

<製造例H-1>

ビニル単量体として、スチレン74.0部、アクリル酸n-ブチル23.5部、メタクリル酸2.5部を窒素置換したフラスコに仕込んだ。内温120°Cに昇温後、同温度に保ち、バルク重合を10時間行った。ついで、キシレン50部とテトラエチレンジアクリレート0.2部を加え、予め混合溶解しておいたジブチルパーオキサイドの0.1部キシレン60部を130°Cに保ちながら8時間かけて連続添加した。さらに、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを0.2質量%加えて2時間反応を継続した。その後、さらに1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを0.5質量%加えて2時間保持を行うことにより、反応完結し、高分子量重合液(H-1)を得た。得られたビニル樹脂の物性値を表3に示す。

[0100] <製造例H-2~H-6>

表3に示す仕込量で製造例H-1と同様に操作を行い、高分子量ビニル樹脂H-2~H-6を得た。これらの物性値を表3に示す。

[0101]

表3

	単位	製造例					
		H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
スチレン	部	74	75	73.5	74	76.5	71.9
アクリル酸 n-ブチル	部	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5
メタクリル酸	部	2.5	1.5	3	2.5	0	4.6
バルク重合温度	°C	120	120	120	120	120	120
キシレン	部	50	50	50	50	50	50
テトラエチレンジアクルレート	部	0.2	0.2	0.2	0	0.2	0.2
ピーク分子量		30万	30万	30万	20万	30万	30万
酸価	KOHmg/g	16.25	9.75	19.5	16.25	0	29.9

[0102] [カルボキシル基含有ビニル樹脂 (C) の製造例]

<製造例 C-1 ~ C-12>

高分子量ビニル樹脂 (H) と低分子量ビニル樹脂 (L) との質量比が表 4 に記載の比率となるように、各重合液を混合した。その後、これを 200°C、1.33 kPa のベッセル (容器) 中にフラッシュして溶剤等を留去して樹脂 C-1 ~ C-12 を得た。得られたビニル樹脂の物性値を表 4 に示す。

[0103] <製造例 C-13>

特開 2002-189316 号公報の製造例 B-1 に従い、樹脂 C-13 を得た。具体的には、以下の通りである。

まず、スチレン 57.4 部、アクリル酸 n-ブチル 11.9 部、メタクリル酸 0.7 部とキシレン溶媒 30 部とからなる溶液に、スチレン 100 部当たり 0.6 部のジブチルパーオキシドを均一に溶解したものを、内温 190°C、内圧 0.59 MPa に保持した 5 L の反応器に 750 cc/h で連続的に供給した。これらを重合させて低分子量重合液を得た。

[0104] 上記とは別に、ビニル単量体として、スチレン 75 部、アクリル酸 n-ブチル 23.5 部、メタクリル酸 1.5 部を窒素置換したフラスコに仕込んだ。内温 120°C に昇温後、バルク重合を 10 時間行った。次いで、キシレン 50 部を加え、ジブチルパーオキシド 0.1 部およびキシレン 50 部を 130°C に保ちながら 8 時間かけて連続添加した。さらに 2 時間残モノマー重合して、高分子量重合液を得た。得られたビニル樹脂の物性値は、酸価が 7.3 mg KOH/g、Tg が 58°C であった。

最後に、上記低分子量重合液100部と高分子量重合液60部とを混合した。その後、溶剤等を留去した。

[0105] <製造例C-14>

特開2002-189316号公報の製造例B-2に従い、樹脂C-14を得た。具体的には、以下の通りである。製造例C-13において低分子量重合液を製造する際に、スチレン57.4部を54.6部およびメタクリル酸0.7部を3.5部とした以外は製造例C-16と同様にしてカルボキシル基含有ビニル樹脂C-14を得た。

[0106] <製造例C-15>

特開平10-90943号公報の製造例Aに従い、樹脂C-15を得た。具体的には、以下の通りである。ビニル単量体として、スチレン56.0部、アクリル酸n-ブチル11.9部、メタアクリル酸2.1部とキシレン溶媒30部とからなる溶液に、ビニル単量体100部当たり0.6部のジ-tert-ブチルパーオキサイドを均一に溶解したものを、重合してビニル樹脂重合液を得た。その後、溶剤等を留去し、冷却および粉碎した。得られたカルボキシル基含有ビニル樹脂C-15のピーク分子量は18,000、Tgは59°C、酸価は19mg KOH/gであった。

[0107] <製造例C-16>

高分子量ビニル樹脂H-1と低分子量ビニル樹脂L-1の質量比が40:60になるように重合液を配合した以外は、製造例C-1と同様にして、樹脂C-16を得た。得られた樹脂の物性値を表4に示す。

[0108] <製造例C-17>

パラフィンワックス、HNp-9（日本精蠟株式会社製）2部をさらに添加した以外は、製造例C-1と同様にして、樹脂C-17を得た。

[0109]

表4

	単位	製造例							
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
高分子量ビニル樹脂(H)		H1	H2	H3	H4	H1	H1	H1	H1
低分子量ビニル樹脂(L)		L1	L2	L3	L1	L4	L5	L1	L1
高分子量ビニル樹脂(H)比率	部	20	20	20	20	20	20	10	30
低分子量ビニル樹脂(L)比率	部	80	80	80	80	80	80	90	70
酸価	KOHmg/g	8.5	3.0	30	8.5	8.5	8.5	7.5	9.4

	単位	製造例				
		C-9	C-10	C-11	C-12	C-16
高分子量ビニル樹脂(H)		H5	H1	H1	H1	H1
低分子量ビニル樹脂(L)		L6	L8	L9	L1	L1
高分子量ビニル樹脂(H)比率	部	20	20	20	50	40
低分子量ビニル樹脂(L)比率	部	80	80	80	50	60
酸価	KOHmg/g	0.0	8.5	8.5	11.4	10.4

[0110] [カラートナー用バインダー樹脂 (R) の製造例]

<製造例R-1~R-17、およびR-21~R-22>

カルボキシル基含有ビニル樹脂 (C) とグリシジル基含有ビニル樹脂 (E) との質量比が表6記載の比率となるように各樹脂を混合した。その後、表5および表6記載の通り温度設定した2軸混練機 (KEXN S-40型、栗本鉄工所製) で反応させながら、途中、水を2.0MPaで1段圧入した。樹脂と水との接触時間は1.5秒であった。さらに上記の水の圧入口より出口側に設置した減圧口に減圧ポンプ装着をし、絶対圧で0.095MPaに減圧して揮発成分を除去した。滞留時間90秒後、冷却・粉砕し、バインダー樹脂R-1~R-24を得た。冷却は、スチールベルトクーラー (NR3-Hiダブルクーラー、日本ベルティング株式会社製) を使用し、冷却水温10°C、冷却水量90L/分、ベルトスピード6m/分の条件で行なった。物性値を表5および表6に示す。

[0111] [電子写真トナー (T) の製造例]

<製造例T-1~T-17、およびT-21~T-22>

表6記載のバインダー樹脂 (R) 100質量部に対し、カーボンブラック (MA100; 三菱化成製) 6質量部、ポリプロピレンワックス (ハイワックスNP105; 三井化学製) 2.5質量部、帯電調整剤 (T-77; 保土ヶ谷化学工業社製) 0.5質量部添加し、ヘンシェルミキサーにて混合した

。その後、2軸混練機(PCM-30型、池貝機械製)にて2軸混練機吐出部樹脂温度120℃、滞留時間30秒で混練させた。ついで冷却、粉碎、および分級した。コールターカウンターにて測定した体積中位径D50が約8μmのカラートナーT-1~T-17、およびT-21~T-22を得た。

[0112] (実施例1~15および比較例1~4)

カラートナーT-1を3質量部に対し、キャリア(パウダーテック株式会社製、F-150)97質量部を混合して現像剤とした。市販の高速複写機を改造して、画像を書くことにより評価した。その他のトナー(T-2~T-17、およびT-21~T-22)についても同様に現像剤を作製し、評価を行った。結果を表5および表6に示す。

なお実施例15における樹脂R-22は、上記<製造例C-17>に記載のようにパラフィンワックスを含む。前述したように、本明細書において、THF不溶分はTHF不溶ゲル分であると定義されている。したがって、実施例15におけるTHF不溶分は、パラフィンワックスを含まない場合の樹脂R-22のTHF不溶分をいう。

[0113]

表5

実施例	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
トナー(T)		T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8	T-9	T-10	T-11	T-12	T-13	T-21	T-22
ハインダー樹脂(R)		R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11	R-12	R-13	R-21	R-22
カルボキシル基含有ビニル樹脂(C)		C-1	C-2	C-3	C-1	C-1	C-1	C-1	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-1	C-16	C-17
クワジシル基含有ビニル樹脂(E)		E-1	E-1	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1
カルボキシル基含有ビニル樹脂(G)	部	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93
クワジシル基含有ビニル樹脂(E)	部	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
熔融混練温度	°C	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	220	170	170
滞留時間	秒	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	60	90	90
水添加		有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
残存揮発分	ppm	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	180	80	80
スチレンビーク分子量		1.35万	1.35万	1.35万	1.35万	1.35万	1.35万	1.35万	1.35万	1.1万	1.45万	1.35万	1.35万	1.35万	1.35万	1.35万
Mw/Mn		26	25	23	27	24	28	25	24	25	26	9	41	20	26	27
分子量40万以上の面積比率(%)	%	6.1	7.5	3.1	6.9	5.2	8.2	3.9	5.7	7.6	7.3	2.4	9.8	3.5	16.6	5.8
THF不溶分	%	0.5	0.2	0.7	0.4	0.7	0.2	0.8	0.4	0.5	0.5	0.3	0.8	0.9	0.8	0.6
160°C貯蔵弾性率G'	Pa	163	155	136	130	212	82	245	106	122	204	82	1060	228	1352	153
軟化点	°C	118	116	120	117	120	117	120	111	116	119	110	127	122	129	117
【トナー評価項目】																
光沢性		○	○	△	○	△	○	△	○	○	○	○	△	△	△	○
定着評価		◎	◎	○	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	△	◎
オフセット評価		◎	○	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
粉砕性評価		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎
理像耐久性評価		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
160°C貯蔵弾性率G'	Pa	478	472	522	460	532	411	573	443	458	538	396	1322	587	1522	442

[0114] (比較例5~7)

以下の通りトナーを製造し、評価を行った。

まず、上記製造例R-1~R-17、およびT-21~T-22と同様に
して、トナー用バインダー樹脂R-18~R-20をそれぞれ製造した。次

いで、上記実施例および比較例と同様にして、トナーT-18~T-20を製造した。上記実施例および比較例と同様にして、現像剤を作製し、評価を行った。結果を表6に示す。

[0115]

比較例	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
トナー(T)		T-14	T-15	T-16	T-17	T-18	T-19	T-20
バインダー樹脂(R)		R-14	R-15	R-16	R-17	R-18	R-19	R-20
カルボキシル基含有ビニル樹脂(C)		C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15
グリシジル基含有ビニル樹脂(E)		E-1	E-1	E-1	E-1	E-6	E-6	E-7
カルボキシル基含有ビニル樹脂(C)	部	93	93	93	93	93	97	90
グリシジル基含有ビニル樹脂(E)	部	7	7	7	7	7	3	10
溶融混練温度	°C	170	170	170	170	185	185	170
滞留時間	秒	90	90	90	90	90	90	90
水添加		有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
残存揮発分	ppm	80	80	80	80	80	80	80
メインピーク分子量		1.35万	0.8万	1.8万	1.35万	1.2万	1.2万	1.8万
Mw/Mn		31	23	27	51	15	17	18
分子量40万以上面積比率	%	8.8	6.1	6.1	21.5	11.0	10.3	3.0
THF不溶分	%	0	0.5	0.5	0.9	15	3	4
160°C 貯蔵弾性率G'	Pa	33	81	253	1823	4521	1226	2351
軟化点	°C	114	114	121	136	140	131	134
【トナー評価項目】								
光沢性		○	○	○	×	×	×	×
定着評価		◎	◎	×	×	○	◎	○
オフセット評価		×	×	◎	◎	◎	○	○
粉砕性評価		◎	◎	△	×	○	○	○
現像耐久性評価		△	×	○	○	○	○	○
160°C 貯蔵弾性率G'	Pa	330	418	578	1963	4725	1398	1532

[0116] 以上より、実施例においてはトナーに要求される種々の特性のバランスに優れたトナーが得られた。また、光沢性に優れ、カラートナー用途に適したカラートナーが得られた。本実施例および比較例では、黒色トナーを作製したが、カラートナーとして用いる場合、黒色トナーであっても光沢性が必要である。したがって、モノクロ用の黒色トナーでは十分な光沢性は得られない。比較例1~4では、種々の特性のバランスに劣ったカラートナーが得られた。また、比較例5~7では、THF不溶分が多いことにより、カラートナーに要求される光沢性能を得ることができなかった。

請求の範囲

- [1] 少なくともカルボキシル基含有ビニル樹脂（C）、グリシジル基含有ビニル樹脂（E）、およびこれらの反応物を含み、
テトラヒドロフラン（THF）の可溶分および不溶ゲル分の両方を含み、
前記THF可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）のクロマトグラムにおいて、分子量10,000以上15,000未満の領域にメインピークを有し、
前記THF不溶ゲル分の含有量が1質量%未満であり、
軟化点が130℃以下である、
カラートナー用バインダー樹脂。
- [2] 前記バインダー樹脂中の残留揮発性成分の含有量が200ppm以下である、請求項1に記載のカラートナー用バインダー樹脂。
- [3] 160℃における貯蔵弾性率 G' が、測定周波数6.28ラジアン/秒において、50Pa以上10,000Pa未満である、請求項1に記載のカラートナー用バインダー樹脂。
- [4] 以下の条件を満たす、請求項1に記載のカラートナー用バインダー樹脂：
前記カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）は、THF可溶分が、GPCのクロマトグラムにおいて、分子量150,000以上600,000未満の領域にピークを有する高分子量ビニル樹脂（H）と、THF可溶分が、GPCのクロマトグラムにおいて、分子量10,000以上15,000未満の領域にピークを有する低分子量ビニル樹脂（L）とを含み、
前記カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）中の、前記高分子量ビニル樹脂（H）と前記低分子量ビニル樹脂（L）との質量比（H/L）が、5/95～40/60であり、
前記カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）の酸価が、1mg KOH/g以上、35mg KOH/g以下であり、
前記グリシジル基含有ビニル樹脂（E）は、THF可溶分が、GPCのクロマトグラムにおいて、分子量20,000以上80,000以下の領域に

- ピークを有し、前記グリシジル基含有ビニル樹脂（E）のエポキシ価が0.003～0.1Eq/100gである。
- [5] 重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）が8以上である、請求項1に記載のカラートナー用バインダー樹脂。
- [6] 重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）が9以上41以下である、請求項1に記載のカラートナー用バインダー樹脂。
- [7] GPCのクロマトグラムにおいて、分子量400,000以上の領域に実質的にピークを有さない、請求項1に記載のカラートナー用バインダー樹脂。
- [8] GPCのクロマトグラムにおいて、分子量200,000以上300,000未満の領域に第二のピークを有する、請求項1に記載のカラートナー用バインダー樹脂。
- [9] 分子量400,000以上の成分が18質量%以下である、請求項1に記載のカラートナー用バインダー樹脂。
- [10] 少なくとも1種のカルボキシル基含有ビニル樹脂（C）と少なくとも1種のグリシジル基含有ビニル樹脂（E）とを140℃以上220℃以下の温度範囲で熔融混練し、カルボキシル基とグリシジル基とを反応させる工程を含む、請求項1に記載のカラートナー用バインダー樹脂の製造方法。
- [11] 少なくとも請求項1に記載のカラートナー用バインダー樹脂と、着色剤と、帯電調整剤とを含有するカラートナー。
- [12] 前記カラートナーが粉砕法によって得られる、請求項11に記載のカラートナー。
- [13] 160℃における貯蔵弾性率G'が、測定周波数6.28ラジアン／秒において、50Pa以上10,000Pa未満である、請求項11または12に記載のカラートナー。
- [14] 少なくともカルボキシル基含有ビニル樹脂（C）、グリシジル基含有ビニル樹脂（E）、およびこれらの反応物を含み、
テトラヒドロフラン（THF）の可溶分および不溶ゲル分の両方を含み、

前記THF可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）のクロマトグラムにおいて、分子量10,000以上15,000未満の領域にメインピークを有し、

前記THF不溶ゲル分の含有量が1質量%未満であり、

軟化点が130°C以下であり、

重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）が9以上41以下であり、

GPCのクロマトグラムにおいて、分子量400,000以上の領域に実質的にピークを有さない、

カラートナー用バインダー樹脂。

[15] 前記バインダー樹脂中の残留揮発性成分の含有量が200ppm以下である、請求項14に記載のカラートナー用バインダー樹脂。

[16] 160°Cにおける貯蔵弾性率 G' が、測定周波数6.28ラジアン／秒において、50Pa以上10,000Pa未満である、請求項14に記載のカラートナー用バインダー樹脂。

[17] 以下の条件を満たす、請求項14に記載のカラートナー用バインダー樹脂：

前記カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）は、THF可溶分が、GPCのクロマトグラムにおいて、分子量150,000以上600,000未満の領域にピークを有する高分子量ビニル樹脂（H）と、THF可溶分が、GPCのクロマトグラムにおいて、分子量10,000以上15,000未満の領域にピークを有する低分子量ビニル樹脂（L）とを含み、

前記カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）中の、前記高分子量ビニル樹脂（H）と前記低分子量ビニル樹脂（L）との質量比（H/L）が、5/95～40/60であり、

前記カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）の酸価が、1mg KOH/g以上、35mg KOH/g以下であり、

前記グリシジル基含有ビニル樹脂（E）は、THF可溶分が、GPCのク

ロマトグラムにおいて、分子量 20,000 以上 80,000 以下の領域にピークを有し、前記グリシジル基含有ビニル樹脂 (E) のエポキシ価が 0.003 ~ 0.1 Eq / 100 g である。

- [18] GPC のクロマトグラムにおいて、分子量 200,000 以上 300,000 未満の領域に第二のピークを有する、請求項 14 に記載のカラートナー用バインダー樹脂。
- [19] 分子量 400,000 以上の成分が 18 質量% 以下である、請求項 14 に記載のカラートナー用バインダー樹脂。
- [20] 少なくとも 1 種のカルボキシル基含有ビニル樹脂 (C) と少なくとも 1 種のグリシジル基含有ビニル樹脂 (E) とを 140°C 以上 220°C 以下の温度範囲で熔融混練し、カルボキシル基とグリシジル基とを反応させる工程を含む、請求項 14 に記載のカラートナー用バインダー樹脂の製造方法。
- [21] 少なくとも請求項 14 に記載のカラートナー用バインダー樹脂と、着色剤と、帯電調整剤とを含有するカラートナー。
- [22] 前記カラートナーが粉砕法によって得られる、請求項 21 に記載のカラートナー。
- [23] 160°C における貯蔵弾性率 G' が、測定周波数 6.28 ラジアン / 秒において、50 Pa 以上 10,000 Pa 未満である、請求項 21 または 22 に記載のカラートナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/002317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G03G9/087(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/09(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03G9/087, G03G9/08, G03G9/09		
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 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-144860 A (Canon Inc.), 20 May, 2004 (20.05.04), Par. Nos. [0063] to [0065], [0092] to [0093], [0129], [0197], [0205]; Par. No. [0241], comparative example 3 (Family: none)	1-2, 7, 9-12
X	JP 2005-134891 A (Canon Inc.), 26 May, 2005 (26.05.05), Par. Nos. [0033], [0045], [0085] to [0087], [0090] to [0093]; Par. No. [0098], C-1, C-2, C-4 & US 2005/0106485 A1 & EP 001522901 A2 & CN 001605946 A	1-2, 7, 9-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 20 November, 2008 (20.11.08)		Date of mailing of the international search report 02 December, 2008 (02.12.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/002317

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 2006-171364 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 29 June, 2006 (29.06.06), Par. Nos. [0006], [0027] to [0031], [0041], [0045], [0050]; Par. No. [0085], example 15 (Family: none)	1-2, 7, 9-12
A	WO 2005/028545 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 31 March, 2005 (31.03.05), Claims; Par. Nos. [0009], [0044] to [0045] (Family: none)	2
A	JP 10-142838 A (Ricoh Co., Ltd.), 29 May, 1998 (29.05.98), Par. Nos. [0054] to [0055], [0134], [0188] & US 006329115 B1	2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/002317

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

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

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

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

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

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

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

The matter common to the inventions of claims 1-23 is "a binder resin for color toners which comprises a carboxyl-containing vinyl resin (C), a glycidyl-containing vinyl resin (E), and a reaction product of both as the essential components and contains both tetrahydrofuran (THF) -soluble matter and THF-insoluble matter, which THF-soluble matter exhibits the main peak within a molecular weight region of 10,000 to less than 15,000 in the chromatogram of gel permeation chromatography (GPC) and the content of which THF-insoluble matter is less than 1% by mass, and which has a softening point of 130°C or below" (hereinafter referred to as "binder resin A").

(continued to extra sheet)

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

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-2, 7, 9-12

Remark on Protest
the

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/002317

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (3)

As a result of search, however, binder resin A is disclosed in documents JP2004-144860 A (Canon Inc.) 2004.05.20, paragraphs [0197], [0205], [0241] Comparative Example 3; JP2005-134891 A (Canon Inc.) 2005.05.26, paragraphs [0085] - [0087], [0090] - [0093], [0098] styrene/acrylic resins C-1 and C-2; and JP2006-171364 A (Mitsui Chemicals, Inc.) 2006.06.29, paragraphs [0045], [0050], [0085] Example 15 and is therefore not novel. Although these documents do not contain any description on the softening point of binder resin, limiting the softening point to 130°C or below in order to improve fixing properties is an ordinary means made by a person skilled in the art. Thus, the constitutional requirement that the softening point should be 130°C or below is considered to be substantially described matter.

As a result, binder resin A remains within the bounds of prior art and is therefore not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Thus, there is no matter common to all of the inventions of claims 1-23.

There is no other common matter considered to be special technical features within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, so that no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 can be found among the different inventions.

Consequently, it is apparent that the inventions of claims 1-23 do not satisfy the requirement of unity of invention.

Claim 1 and claim 2 considered as a group of inventions, search is continued.

Search about claims 7, 9, 10, 11, 12 is continued, because the search can be made by a little additional work.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G03G9/087(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i, G03G9/09(2006.01)i										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G03G9/087, G03G9/08, G03G9/09										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2008年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2008年	日本国実用新案登録公報	1996-2008年	日本国登録実用新案公報	1994-2008年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2008年									
日本国実用新案登録公報	1996-2008年									
日本国登録実用新案公報	1994-2008年									
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号								
X	J P 2 0 0 4 - 1 4 4 8 6 0 A (キャノン株式会社) 2004.05.20, 段落【0063】 - 【0065】, 【0092】 - 【0093】, 【0129】, 【0197】, 【0205】, 【0241】比較例3 (ファミリーなし)	1-2, 7, 9 -12								
X	J P 2 0 0 5 - 1 3 4 8 9 1 A (キャノン株式会社) 2005.05.26, 段落【0033】, 【0045】, 【0085】 - 【0087】, 【0090】 - 【0093】, 【0098】C-1, C-2, C-4	1-2, 7, 9 -12								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 20.11.2008	国際調査報告の発送日 02.12.2008									
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) 藤井 勲 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 4079								

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 請求の範囲の番号
	& US 2005/0106485 A1 & EP 001522901 A2 & CN 001605946 A	
X	JP 2006-171364 A (三井化学株式会社) 2006.06.29, 段落【0006】、【0027】-【0031】、【0041】、【0045】、【0050】、【0085】実施例15 (ファミリーなし)	1-2, 7, 9 -12
A	WO 2005/028545 A1 (三井化学株式会社) 2005.03.31, 請求の範囲, 段落【0009】、【0044】-【0045】 (ファミリーなし)	2
A	JP 10-142838 A (株式会社リコー) 1998.05.29, 段落【0054】-【0055】、【0134】、【0188】 & US 006329115 B1	2

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

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

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

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

請求の範囲1-23に係る発明の共通事項は、「少なくともカルボキシル基含有ビニル樹脂(C)、グリシジル基含有ビニル樹脂(E)、およびこれらの反応物を含み、テトラヒドロフラン(THF)の可溶分および不溶ゲル分の両方を含み、前記THF可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)のクロマトグラムにおいて、分子量10,000以上15,000未満の領域にメインピークを有し、前記THF不溶ゲル分の含有量が1質量%未満であり、軟化点が130℃以下である、カラートナー用バインダー樹脂」(以下「バインダー樹脂A」という。)である。

(特別ページへ続く)

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

4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1-2, 7, 9-12

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

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

(第Ⅲ欄の続き)

しかしながら、調査の結果、バインダー樹脂Aは、文献JP2004-144860 A (キャノン株式会社) 2004. 05. 20, 段落【0197】, 【0205】 【0241】の比較例3、文献JP2005-134891 A (キャノン株式会社) 2005. 05. 26, 段落【0085】 - 【0087】, 【0090】 - 【0093】, 【0098】のスチレンアクリル樹脂C-1及びC-2、及び、文献JP2006-171364 A (三井化学株式会社) 2006. 06. 29, 段落【0045】, 【0050】, 【0085】実施例15に開示されているから、新規ではないことが明らかとなった。なお、以上の文献には、バインダー樹脂の軟化点について記載はないが、定着性を向上させるために、軟化点を130℃以下とすることは通常なし得る程度の範囲なので、軟化点が130℃以下という構成は、実質記載されているに等しい。

結果として、バインダー樹脂Aは、先行技術の域を出ないから、PCT規則13. 2の第2文の意味において、この共通事項 (バインダー樹脂A) は特別な技術的特徴ではない。

それ故、請求の範囲1-23に係る発明全てに共通の事項はない。

PCT規則13. 2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできない

よって、請求の範囲1-23に係る発明は、発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

なお、請求の範囲2は、請求の範囲1と一群の発明であるとみなして、調査を継続する。

請求の範囲7, 9, 10, 11, 12は、わずかの追加の作業で国際調査を行うことができるので、調査を継続する。