

(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
2011年5月26日(26.05.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/061917 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/087 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/006696
- (22) 国際出願日: 2010年11月15日(15.11.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-265071 2009年11月20日(20.11.2009) JP
- (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).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 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(TAKEL, 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). ミュア I I 世 リンウッド ブラントン (MUIRE III, Linwood Blanton) [US/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (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).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, 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: BINDER RESIN FOR TONER, TONER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: トナー用バインダー樹脂、トナーおよびその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a binder resin for a toner, which contains at least a carboxyl group-containing vinyl resin (C), a glycidyl group-containing vinyl resin (E), a reaction product of the vinyl resins, and a crystalline saturated polyester (S). The crystalline saturated polyester (S) has a specific melting point and contains a specific metal component (M). The binder resin for a toner has a specific loss modulus (G'') and a specific storage modulus (G').

(57) 要約: 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)、これらの反応物、および結晶性を有する飽和ポリエステル(S)を含み、結晶性を有する飽和ポリエステル(S)は所定の融点および金属成分(M)を有しており、所定の損失弾性率(G'')および貯蔵弾性率(G')である、トナー用バインダー樹脂。



WO 2011/061917 A1

明 細 書

発明の名称：

トナー用バインダー樹脂、トナーおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、トナー用バインダー樹脂、トナーおよびその製造方法に関する。

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P P C (P l a i n P a p e r C o p y) 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。

[0003] 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。また、印刷速度の高速化に伴い、トナーには低温で定着させるいわゆる低温定着性能が求められようになってきているが、低温定着性を向上させると、トナーが経時的に凝集して固結するいわゆる保存性の不良や、感光体などに熔融付着して汚染し画像欠陥が発生しやすくなるといった問題がある。また、印刷の高速化を行う場合、原稿送り時あるいは両面複写時に、印刷後のトナーの温度が十分に下がらぬままローラーや紙で印刷画像が擦られて画像ににじみや汚れ等が発生しやすくなったり、トナーに十分に熱が伝わらずにトナーの定着性不良がおきて、それがローラーや紙で擦られて同様に画像ににじみや汚れ等が発生しやすくなったりする。

[0004] よってトナーにはこのような画質低下を起こさない性能、いわゆる耐スミ

ア性が求められている。更に、印刷の高速化を行う場合では、トナーを機内で搬送する際に攪拌によるトナーの破壊が起きやすくなり、破壊されたトナーが感光体などに付着し汚染しやすくなる。このためトナーには攪拌により破壊されない特性、いわゆる耐久性や、感光体汚染を起こさない特性、いわゆる耐感光体汚染性が求められている。

[0005] 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。しかし、これらの樹脂では十分な定着性能や耐スミア性を得ることは出来なかった。また、低温定着性と耐オフセット性を両立すべく異種の樹脂を複合化した樹脂が、種々の文献に開示されている（例えば、特許文献1～4）。しかしながら、これらの樹脂は、低温定着性と耐オフセット性を両立にはある程度効果があるとしても、ブロッキングや感光体汚染などに対しては十分な性能を有しているとはいえなかった。

また、結晶性ポリエステル樹脂に、非晶性樹脂、無機微粒子や有機金属塩を添加することが種々の文献に開示されている（例えば、特許文献8）。無機微粒子や有機金属塩を添加することで結晶性を制御することは示されているが、結晶性ポリエステル樹脂と非晶性樹脂の相溶性を制御しないと、結晶性ポリエステルの結晶化度を高くすることは困難であり、結果として満足な保存性が得られなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特許第3532033号公報
特許文献2：特許第3794762号公報
特許文献3：特許第2872347号公報
特許文献4：特許第2931899号公報
特許文献5：特許第3971228号公報
特許文献6：特開2006-171364号公報
特許文献7：特開2008-102390号公報

特許文献8：特開2007-127828号公報

特許文献9：特開2007-71993号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、このような従来のトナーの有する問題を解決するものであり、低温定着性、耐オフセット性、耐スミア性、保存性、耐久性、耐感光体汚染性に優れたトナー用バインダー樹脂及びトナーを提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] すなわち、本発明は、以下の発明を包含する。

[1]

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）、これらの反応物、および結晶性を有する飽和ポリエステル（S）、を含むトナー用バインダー樹脂であって、

前記結晶性を有する飽和ポリエステル（S）は、75℃以上120℃以下に融点を有し、

Zn、Ca、Mg、Al、Baから選択される金属成分（M）（ただし、金属酸化物を除く）は、前記結晶性を有する飽和ポリエステル（S）中に分散しており、

前記トナー用バインダー樹脂は、

測定周波数6.28ラジアン／秒において、

120℃での損失弾性率（G''）が 0.3×10^4 Pa以上 2.7×10^4 Pa以下であり、

貯蔵弾性率（G'）の50℃以上200℃以下における最小値が 1.0×10^2 Pa以上 1.5×10^4 Pa以下である、トナー用バインダー樹脂。

[0009] [2]

前記カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）、前記グリシジル基含有ビニル樹脂（E）、これらの反応物、および前記結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の合計100質量%に対して、前記金属成分（M）を0.011質量

%以上 1 質量%以下含有する、[1] に記載のトナー用バインダー樹脂。

[3]

前記金属成分 (M) が有機金属塩由来である、[1] または [2] に記載のトナー用バインダー樹脂。

[0010] [4]

前記金属成分 (M) が下記一般式で表される脂肪酸金属塩由来である、[1] から [3] のいずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。

[0011] [化1]



[0012] (n は 1 から 22 の整数であり、m は 2 から 3 の整数であり、M は Zn、Ca、Mg、Al、Ba から選択される金属である)

[0013] [5]

測定周波数 6. 28 ラジアン／秒において、70℃以上 85℃以下に損失弾性率 (G'') のピークを 1 つ有する、[1] から [4] のいずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。

[6]

前記結晶性を有する飽和ポリエステル (S) の融点以下に融点を有する離型剤を含む、[1] から [5] のいずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。

[7]

前記離型剤の融点が、

前記結晶性を有する飽和ポリエステル (S) の融点に対し、-50℃以上 0℃以下であり、

前記カルボキシ基含有ビニル樹脂 (C)、前記グリシジル基含有ビニル樹脂 (E)、およびこれらの反応物、前記結晶性を有する飽和ポリエステル (S) の合計 100 質量%に対して、前記離型剤を 1 質量%以上 10 質量%以下含む、

[6] に記載のトナー用バインダー樹脂。

[8]

前記結晶性を有する飽和ポリエステル (S) が、炭素数 2 以上 4 以下の脂肪族ジオールから選ばれるアルコール成分と炭素数 4 以上 6 以下の脂肪族ジカルボン酸から選ばれるカルボン酸成分とを重縮合して得られたものである、[1] から [7] のいずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。

[9]

前記カルボキシル基含有ビニル樹脂 (C) 、前記グリシジル基含有ビニル樹脂 (E) 、これらの反応物、および前記結晶性を有する飽和ポリエステル (S) の合計 1 0 0 質量%に対して、前記結晶性を有する飽和ポリエステル (S) を 1 質量%以上 2 5 質量%以下含有する、[1] から [8] のいずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。

[1 0]

前記結晶性を有する飽和ポリエステル (S) が、

クロロホルム可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) により測定される分子量分布において、5 0 0 0 以上 1 5 0 0 0 以下の領域にメインピークを有し、

前記結晶性を有する飽和ポリエステル (S) の酸価が 2 5 m g K O H / g 以上 7 0 m g K O H / g 以下である、[1] から [9] のいずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。

[1 1]

前記トナー用バインダー樹脂中のテトラヒドロフラン (T H F) 可溶分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) により測定される分子量分布において、分子量 3 , 0 0 0 以上 2 5 , 0 0 0 未満の領域にメインピークを有し、

前記トナー用バインダー樹脂中に T H F 不溶分を 3 質量%以上 3 0 質量%未満含み、

前記トナー用バインダー樹脂の酸価が 4 . 5 m g K O H / g 以上 3 0 m g

KOH/g 以下である、[1] から [10] のいずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。

[12]

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150000以上350000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3000以上25000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) は、10/90 以上50/50 以下であり、

前記カルボキシル基含有ビニル樹脂 (C) の酸価は、3mg KOH/g 以上25mg 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30000以上70000以下の領域にピークを有し、エポキシ価が0.003Eq/100g 以上0.100Eq/100g 以下であり、

前記カルボキシル基含有ビニル樹脂 (C) と前記グリシジル基含有ビニル樹脂 (E) との質量比 (C/E) は、87/13 以上99/1 以下である、

[1] から [11] のいずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。

[0014] [13]

トナー用バインダー樹脂、着色剤を含有するトナーであって、

測定周波数6.28ラジアン/秒において、

120℃での損失弾性率 (G'') が 0.3×10^4 Pa 以上 2.7×10^4 Pa 以下であり、

貯蔵弾性率 (G') の50℃以上200℃以下における最小値が 1.0×10^2 以上 1.5×10^4 であり、

前記トナー用バインダー樹脂が、[1] から [12] のいずれかに記載の

トナー用バインダー樹脂である、トナー。

[14]

測定周波数6.28ラジアン／秒において、

70℃以上85℃以下に損失弾性率（ G'' ）のピークを1つ有する、[13]に記載のトナー。

[15]

前記トナー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2,000以上25,000未満の領域にメインピークを有し、

前記トナー用バインダー樹脂由来のTHF不溶分を3質量%以上30質量%未満含む、

[13]または[14]に記載のトナー。

[0015] [16]

結晶性を有する飽和ポリエステル（S）に有機金属塩を加えて混合物を得る工程と、

得られた前記混合物、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）を混合する工程を含む、トナー用バインダー樹脂の製造方法。

[17]

トナー用バインダー樹脂を得る工程と、

前記トナー用バインダー樹脂と着色剤とを混合する工程と、を含み、

前記トナー用バインダー樹脂は、[16]に記載の製造方法で得られる、トナーの製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明により、低温定着性、耐オフセット性、耐スミア性、保存性、耐久性、耐感光体汚染性に優れたトナー用バインダー樹脂及びトナーが提供される。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を詳細に説明する。

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。また、「～」は、特に明示しない限り、上限値と下限値を含むことを表す。

[0018] <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、酸価が $3 \sim 25 \text{ mg KOH/g}$ である事が好ましい。より好ましくは、 $3 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ 、更に好ましくは $4 \sim 19 \text{ mg KOH/g}$ である。酸価が 3 mg KOH/g より低い場合、後述するグリシジル基含有ビニル樹脂 (E) との反応が進みづらくなり、その結果、トナーにした際の耐オフセット性の低下が発生しやすくなり、更には、未反応の高分子量ビニル樹脂 (H) が定着性を阻害しやすくなる。酸価が 25 mg KOH/g を超えると、グリシジル基含有ビニル樹脂 (E) との反応が進み過ぎ、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) の反応によって得られる架橋成分が、非架橋成分と相分離し過ぎて架橋成分が耐オフセット性に与える効果が無くなる事に起因すると考えられる耐オフセット性の低下が発生することがある。尚、本発明において、酸価は、樹脂 1 g を中和するために必要な水酸化カリウムの mg 数である。

[0019] 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 150000 以上 350000 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 3000 以上 25000 未満の領域にピークを有する低分子量ビニル樹脂 (L) を含むことが好ましい。ここで言うピークとはメインピークのことを指す。

[0020] カルボキシル基含有ビニル樹脂 (C) が高分子量ビニル樹脂 (H) と低分子量ビニル樹脂 (L) から構成される場合、その比率 (H/L) は、トナーの定着性、耐オフセット性、耐スミア性、耐久性の総合バランスの観点から、 $10/90 \sim 50/50$ であることが好ましい。より好ましくは、比率 (

H/L)は、10/90～45/55である。高分子量ビニル樹脂(H)の比率が10質量%より低い場合、トナーにした際の耐久性や耐オフセット性が悪化する場合があり、50質量%を超えるとトナーの定着性や耐スミア性が悪化する場合がある。

[0021] カルボキシル基含有ビニル樹脂(C)を構成する単量体としては、カルボキシル基含有単量体の他に、スチレン系単量体、アクリル系単量体(メタクリル系単量体も含む。以下同じ。)が挙げられる。

[0022] ここで、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-tert-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であり、特に好ましくは、スチレンである。

[0023] 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、アクリル酸ステアシル、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シル、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、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、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、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。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 本発明におけるカルボキシル基含有ビニル樹脂（C）は、単量体として、必要に応じて2個以上の2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、たとえば、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及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及びそれらのメタクリレート化合物等が挙げられる。

[0027] これら多官能架橋性モノマーを使用する場合は、カルボキシル基を含有するビニル樹脂（C）の、多官能架橋性モノマー以外のモノマー 100 質量%に対して 0.5 質量%未満であることが好ましい。0.5 質量%以上使用する場合、後述するカルボキシル基とグリシジル基の反応により生成する架橋体が、トナー製造の際に切断されてしまう事がある。これは、多官能架橋性モノマーによる架橋部分がトナー製造時の混練シェアに脆く、多官能架橋性モノマーによる架橋切断部分が起点となり、架橋切断が促進されるためと考えられる。

[0028] 本発明において、カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）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が、分子量分布の調整や、後述する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や塊状重合及びそれらの組み合わせが好適に採用される。

[0029] 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、それぞれ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）もしく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。

溶液重合に用いられる溶剤としては、例えば、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、これら単独またはこれらの混合物が使用され、好ましくはキシレンが好適である。

[0030] 重合は、重合開始剤を用いても良いし、重合開始剤を用いずに、い

わゆる熱重合を行っても良い。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-シクロヘキサンカーボニトリル)、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ン、1, 1-ビス(ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、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、ジー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)ヘキサン、 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ホ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ブロピルカーボネート、ジ-*t*-ブチルジパーオキシイ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、単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0031] その種類、量は反応温度、単量体濃度等により適宜選んで使用でき、通常、用いる単量体100質量%当たり0.01~10質量%使用される。

[0032] さらに、カルボキシル基含有ビニル樹脂(C)は、さらに、エチレン系炭化水素および/または共役ジエン系炭化水素由来の構成単位の連鎖からなるブロックとスチレン由来の連鎖からなるブロックとからなるブロック共重合体、および/またはそれらの水素添加物である水素添加ブロック共重合体を含有してもよい。

[0033] これらのブロック共重合体および水素添加ブロック共重合体の含有量は、前記カルボキシル基含有ビニル樹脂(C)100質量%に対して、好ましくは0.05質量%以上1.5質量%以下であり、より好ましくは0.1質量%以上1.0質量%以下である。上記範囲内とすることでトナー保存性や流動性などを損なうことなくバインダー樹脂内に離型剤を分散する事ができる。これにより、耐感光体汚染性の優れたトナーを得やすくなる。

[0034] これらのブロック共重合体を得るために、一般に、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチルー1-ブテン、3-メチルー1-ブテン、2-メチルー2-ブテン、1-ヘキセン、2,3-ジメチルー2-ブテン等のエチレン系炭化水素、およびブタジエン、イソプレン等の共役ジエン系炭化水素から選択される1種以上を使用してよい。これらを用いて公知のリビングアニオン重合やリビングカチオン重合により生成させたブロック共重合体の反応性基を利用し、さらにこれにスチレンをブロックさせる等の方法で製造される。しかしな

がら、製造方法に制限を受けるものではなく、従来公知のその他の製造方法により製造されたものを使用してもよい。さらに、上記のブロック共重合体の中には不飽和二重結合を有するものもある。これらは公知の方法により不飽和二重結合と水素とを反応させ、水素添加物として使用してもよい。

[0035] 上記ブロック共重合体としては、市販のものとして、クレイトンポリマー社のクレイトン（スチレンーエチレン／ブチレンースチレン系ブロック共重合体（SEBS）、スチレンーブタジエーンースチレン系ブロック共重合体、スチレンーイソプレンースチレン系ブロック共重合体、スチレンーエチレン／プロピレンースチレン系ブロック共重合体、スチレンーエチレン／プロピレン系ブロック共重合体）、株式会社クラレ製セプトン（スチレンーエチレン／プロピレン系ブロック共重合体、スチレンーイソプレン系ブロック共重合体の水添物）、旭化成製タフレン（スチレンーブタジエン系ブロック共重合体）等が挙げられる。

[0036] <高分子量ビニル樹脂（H）>

本発明において、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、分子量150000以上350000未満、より好ましくは160000以上300000未満にピークを有する事が、優れた定着性、耐オフセット性、耐久性のバランスを実現する上で好ましい。ピーク分子量が150000未満の場合、樹脂の強度が不足しトナーにした際の耐久性の低下が発生したり、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、架橋形成が不十分となり耐オフセット性の低下が起きる事がある。350000以上の場合、グリシジル基含有ビニル樹脂との反応によってバインダー樹脂が増粘しやすくなるものの、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しやすくなり、未反応の高分子量ビニル樹脂が定着性低下を引き起こす場合がある。

[0037] 高分子量ビニル樹脂（H）は、酸価（AVH）が3～30mg KOH/g、より好ましくは5～28mg KOH/gであることがトナーの定着性、耐オフセット性の面で好ましい。酸価が3mg KOH/gより低い場合、後述

するグリシジル基含有ビニル樹脂との反応が起きにくくなり、トナーの耐オフセット性が悪化する場合がある。酸価が 30 mg KOH/g を超えると、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、その結果、トナーの定着温度域での損失弾性率が高くなりすぎ、定着性能を低下させる場合がある。

[0038] 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無く、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、若しくは重合初期と後期に分けて添加する事により、重合体中において、カルボキシル基を多く含む部分とカルボキシル基を少なく含む部分とを意図的に作り分けることができる。

[0039] <低分子量ビニル樹脂（L）>

本発明において、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分子量 3000 以上 25000 未満にピークを有する事が良好な定着性能を得る上で好ましい。さらには、分子量 4000 以上 22000 未満にピークを有する事が好ましい。ピーク分子量が 3000 未満の場合、トナーの保存性や耐久性への悪影響が出やすくなる場合がある。ピーク分子量が 25000 以上の場合、定着性能や耐スミア性を悪化させる場合がある。

[0040] 低分子量ビニル樹脂（L）は、酸価（AVL）が $2\sim 20\text{ mg KOH/g}$ 、更に好ましくは $3\sim 18\text{ mg KOH/g}$ であることが優れた定着性能と耐オフセット性能を発揮する上で好ましい。酸価（AVL）が 2 mg KOH/g より低い場合、高分子量ビニル樹脂（H）との相溶性が悪化しすぎ、耐久性の低下や、微細なオフセットが発生する場合があり、 20 mg KOH/g よりも高い場合、グリシジル基含有ビニル樹脂（E）との反応性が増し、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）との反応を阻害し、且つ、低分子量ビニル樹脂（L）自体は高分子量化すること

となり、耐オフセット性の悪化や、定着性、耐スミア性の悪化を引き起こす事がある。

[0041] 低分子量ビニル樹脂（L）は、上記の特徴を有している必要があるが、必ずしも単独の重合体である必要は無く、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、若しくは重合初期と後期に分けて添加する事により、重合体中において、カルボキシル基を多く含む部分とカルボキシル基を少なく含む部分とを意図的に作り分けることができる。

[0042] <グリシジル基含有ビニル樹脂（E）>

本発明におけるグリシジル基含有ビニル樹脂（E）は、スチレン系単量体、アクリル系単量体（メタクリル系単量体も含む）の少なくとも1種と、少なくとも1種のグリシジル基含有単量体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。

本発明におけるスチレン系単量体、アクリル系単量体（メタクリル系単量体も含む）としては、カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）の説明で例示した単量体が良い。

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良く、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。

[0043] 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30000以上70000以下、より好ましくは30000以上60000以下にピークを有し、また、エポキシ価が0.003～0.100Eq/100g、より好ましくは0.003～0.080Eq/100gとする事が好ましい。グリシジル基含有ビニル樹脂（E）の、ピーク分子量およびエポキシ価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、長期連続印刷においてトナー破壊により画像の劣化が起きない、いわゆる現像維持特性が向上する。また、それと同時に、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、高分子量成分の分子量がより増大し、バインダー樹脂に適度な弾性を付与するため、耐オフセット性能が良好となる。ピーク分子量が小さすぎたりエポキシ価が小さすぎる場合には、バインダー樹脂の弾性が不足し、耐オフセット性の低下が発生することがある。一方で、ピーク分子量が大きすぎたりエポキシ価が大きすぎる場合、バインダー樹脂の弾性が大きくなりすぎ、定着性や耐スミア性が悪化することがある。

[0044] 本発明においてエポキシ価は、樹脂 100 g 中に存在するエポキシ基のモル数であり、その測定は J I S K-7236 に準じて行うことができる。

[0045] グリシジル基含有ビニル樹脂（E）は、必ずしも単独の重合体である必要は無く、2種以上のグリシジル基含有ビニル樹脂を使用しても良い。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事により、重合体中において、カルボキシル基を多く含む部分とカルボキシル基を少なく含む部分とを意図的に作り分けることができる。

[0046] <結晶性を有する飽和ポリエステル（S）>

本発明における結晶性を有する飽和ポリエステル（S）は、炭素数 2～4 の脂肪族ジオールから選ばれるアルコール成分と炭素数 4～6 の脂肪族ジカルボン酸から選ばれるカルボン酸成分を重縮合して得られることが好ましい。

[0047] 炭素数 2～4 の脂肪族ジオールから選ばれるアルコール成分としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、炭素数 4～6 の脂肪族ジカルボン酸から選ばれるカルボン酸成分としては、コハク酸、アジピン酸、及びそれらの酸無水物またはアルキルエステルが挙げられる。

また、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の酸価や水酸基価の調節を

目的として、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などの脂肪族モノカルボン酸や、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族モノアルコールも物性を損なわない範囲で使用することもできる。

[0048] 上記の炭素数 2 ～ 4 の脂肪族ジオールから選ばれるアルコール成分と炭素数 4 ～ 6 の脂肪族ジカルボン酸から選ばれるカルボン酸成分を用いることで、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）のエステル基濃度が高くなり親水性が増し、カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）やグリシジル基含有ビニル樹脂（E）に結晶性を有する飽和ポリエステル（S）が溶解し難くなる。つまり、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の可塑化が起きにくくなる。これにより保存性に優れ、耐感光体汚染性に優れたトナーを得ることができる。また、結晶性を有するポリエステルが不飽和結合を有する場合は、不飽和結合部分により結晶化が阻害されやすくなり、非晶部分が多くなる結果、トナーの低温定着性への効果が低くなるとともに保存性や耐感光体汚染性が悪化しやすくなる。

また、本発明に係る結晶性を有する飽和ポリエステル（S）は、原料となるアルコール成分やカルボン酸成分として、フマル酸に代表される 2 重結合を有するカルボン酸成分や 2 重結合を有するアルコール成分を含まないことが好ましい。フマル酸に代表される 2 重結合を有するカルボン酸成分を用いた場合、構造の規則性が乱れ、結晶性ポリエステル樹脂の結晶構造ができにくくなり、トナーのべたつきの原因となる非晶部分の割合が上がってしまうことがある。その結果、トナーの保存性が低下しやすくなることがある。また、不飽和結合を有するポリエステル樹脂は、重縮合の際に、ラジカル重合を起こしやすく、これに起因して結晶性ポリエステル樹脂に分岐構造や架橋構造が出来やすい。このことも結晶構造ができにくくなる一因と考えられる。

[0049] 結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の重縮合反応を行う際の温度は、

一般に、 $120^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $130^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $140^{\circ}\text{C}\sim 230^{\circ}\text{C}$ である。反応温度が 120°C 未満の場合は、反応時間が延び生産性が低下することがあり、 250°C を超える場合は、樹脂の分解が起こることがある。

[0050] 重縮合反応において、触媒を添加すると反応の進行が速やかになり好ましい。触媒としては、公知の重縮合反応用の触媒が使用できる。一例として、錫、アンチモン、チタン、ゲルマニウム、アルミニウム等の元素を含有する触媒が挙げられる。錫を含有する触媒としては、ジブチル錫オキサイド等が挙げられる。アンチモンを含有する触媒としては、三酸化アンチモン等が挙げられる。チタンを含有する触媒としては、チタンアルコキシド、チタンアシレート、チタンキレート等を使用することがさらに好ましく、特に好ましくは、テトラノルマルブチルチタネート、テトラ（２－エチルヘキシル）チタネート、テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネートを使用することが好ましい。ゲルマニウムを含有する触媒としては二酸化ゲルマニウム等が挙げられる。

[0051] また、触媒の添加量としては単量体１００質量部当たり０．０１質量部～０．５０質量部であることが好ましい。上記の触媒は、単独で使用しても複数を併用しても良い。また、触媒は、重合開始時に添加しても、重合途中で添加しても良い。

[0052] 特に、環境負荷を低減するために、結晶性を有する飽和ポリエステル（Ｓ）を製造するときには、錫やアンチモンを含有する触媒とは異なる触媒、特にチタンを含有する触媒を用いることが好ましい。チタンを含有する触媒としては、上述と同様な化合物が挙げられる。

[0053] 上記チタンを含有する触媒に相当するものの具体的商品名として、チタンアルコキシドとしては、オルガチックスＴＡ－２５（テトラノルマルブチルチタネート）、ＴＡ－３０（テトラ（２－エチルヘキシル）チタネート）、ＴＡ－７０（テトラメチルチタネート）等、チタンアシレートとしては、オルガチックスＴＰＨＳ（ポリヒドロキシチタンステアレート）等、チタンキ

レートとしては、オルガチックスTC-401（チタンテトラアセチルアセトナート）、TC-200（チタンオクチレングリコレート）、TC-750（チタンエチルアセトアセテート）、TC-310（チタンラクテート）、TC-400（チタントリエタノールアミネート）等（いずれも松本製薬工業株式会社製）、を例示することができるが、これに限定されるものではない。

[0054] 本発明において結晶性を有する飽和ポリエステル（S）は、クロロホルム可溶分の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、5000以上15000以下、好ましくは6000以上14000以下の領域にメインピークを有していることが保存性、耐久性、耐感光体汚染性の観点から好ましい。ピーク分子量が5000より低い場合、カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）やグリシジル基含有ビニル樹脂（E）に結晶性を有する飽和ポリエステル（S）が溶け込み易くなる。つまり、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の可塑化が起きやすくなる結果、保存性や耐感光体汚染性の悪化を起こすことがあり、15000よりも高い場合、カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）やグリシジル基含有ビニル樹脂（E）およびこれらの反応物への結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の分散性が悪化し、トナーとした際に結晶性を有する飽和ポリエステル（S）が抜け落ち耐久性の低下を引き起こす場合がある。

[0055] 本発明において結晶性を有する飽和ポリエステル（S）は、示差走査型熱量測定法（DSC）による測定において、75℃以上120℃以下、好ましくは80℃以上115℃以下に結晶融点に由来する吸熱ピークを有していることが定着性、耐スミア性、保存性のバランスの観点から好ましい。融点が75℃より低い場合、より低温で結晶性を有する飽和ポリエステル（S）が溶融するため定着性や耐スミア性は向上するものの、トナー表面に存在する結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の部分の外添剤が埋め込まれやすくなる結果、保存性が悪化してしまう場合がある。また、融点が120℃を超える場合には、保存性は良化するものの、トナーを定着させる際に十分に結

晶性を有する飽和ポリエステル（S）が溶融せず、定着性に効果がなくなってしまう場合がある。

[0056] 本発明において結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の酸価は、25 mg KOH/g 以上 70 mg KOH/g 以下、好ましくは 30 mg KOH/g 以上 65 mg KOH/g 以下であることが、トナーの耐久性の観点から好ましい。酸価が 25 mg KOH/g より低い場合、後述する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）の反応における結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の分散工程において、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の分散性が悪化する結果、抜け落ちてトナーの耐久性が悪化してしまう場合がある。

[0057] また、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の構造については、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の貧溶媒であるキシレンに溶解し、キシレン不溶成分を徹底的に加水分解した後、蒸留やLCによる分離とIR、NMR、LC、MSその他、ガスクロマトグラフィー（GC）等の分析法を組み合わせ、特定することが出来る。

[0058] 本発明において、Zn（亜鉛）、Ca（カルシウム）、Mg（マグネシウム）、Al（アルミニウム）、Ba（バリウム）から選択される金属成分（M）（ただし、金属酸化物を除く）は、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）中に分散している。この金属成分（M）は、滑り効果を目的としていないので、滑剤として外添剤に含まれる金属のようにトナーの表層に偏析するのではない。本発明に係る金属成分（M）は、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）中に分散している。

[0059] また、本発明に係る金属成分（M）が、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）中に存在していることは次の方法で確認できる。すなわち、トナー用バインダー樹脂の場合、トリミング、面出し後、1000倍～5000倍で走査型電子顕微鏡（SEM）／X線マイクロアナライザー（XMA）マッピング分析を行うことにより、確認できる。トナーの場合、まずトナーをエポキシ樹脂などで包埋した後、バインダー樹脂と同様の操作で確認できる。

一方、外添剤に含まれる金属がトナー表層に偏析していることは、走査型電子顕微鏡（SEM）／X線マイクロアナライザー（XMA）マッピング分析を行うことにより、確認できる。

[0060] また、本発明に係る金属成分（M）には、金属酸化物を含まない。すなわち、金属成分（M）には、この磁性材料に含有される金属成分を含まない。

本発明に係る金属成分（M）と磁性体（金属酸化物）とは、樹脂またはトナーをTHFに溶解し、磁石などを用いて磁性体を取り出すことで区別できる。蛍光X線分析（XRF）などの公知の方法で、取り出した磁性体中に含まれる金属成分を分析できる。

[0061] 金属成分（M）は、有機金属塩由来であるZn、Ca、Mg、Al、Baから選択される金属成分（M）とすることができる。より具体的には、金属成分（M）は、下記一般式で表される脂肪酸金属塩由来のZn、Ca、Mg、Al、Baから選択される金属成分（M）とすることができる。

[0062] [化2]



[0063] 上記一般式中、nは11から22の整数であり、mは2から3の整数であり、MはZn、Ca、Mg、Al、Baから選択される金属であることが好ましい。nを11から22の整数とすることにより、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の核剤としての効果を充分得ることができる。

[0064] また、金属成分（M）は、結晶性を有するポリエステル（S）100質量%に対して0.10質量%以上5.0質量%以下、好ましくは0.10質量%以上2.0質量%以下、より好ましくは0.15質量%以上0.95質量%以下で含有されていることが好ましい。

また、金属成分（M）は、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）、これらの反応物、および結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の合計100質量%に対して、0.011質量%以上1質量%以下含有されていることが好ましく、0.011質量%以上0.1

5質量%以下含有されていることがより好ましく、さらに0.011質量%以上0.12質量%以下含有されていることがより好ましい。

本発明のトナー用バインダー樹脂またはトナー中の金属成分(M)の重量は、XRFなどの公知の分析方法で測定することができる。

[0065] 上記の範囲で脂肪酸金属塩由来の金属成分(M)を含有することにより、耐オフセット性、保存性、耐久性、耐感光体汚染性に優れたトナーを得ることが出来る。また、脂肪酸金属塩は結晶性を有する飽和ポリエステル(S)に対して不溶であることから、結晶性を有する飽和ポリエステル(S)中にドメインとして存在し、その部分が結晶核剤として機能することにより結晶化を促進させる。これにより、結晶性を有する飽和ポリエステル(S)中に存在する極めてガラス転移温度(T_g)が低くベタツキの原因となる非晶質部分を低減でき、保存性に優れたトナーが得られる。

[0066] また、脂肪酸金属塩が入っていない場合は、トナーの定着時に一度溶融した結晶性を有する飽和ポリエステル(S)が冷却固化する際に、結晶化度が低下してしまい定着されたトナーが軟化して耐スミア性が低下してしまうが、脂肪酸金属塩を添加することにより、冷却時の結晶化速度が向上する為、軟化が防止でき耐スミア性が向上する。

[0067] 更に、上記脂肪酸金属塩は、後述する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)の反応工程において、触媒としての機能を有している。このため、結晶性を有する飽和ポリエステル(S)が脂肪酸金属塩を含有することにより、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)の反応工程において、結晶性を有する飽和ポリエステル(S)と両ビニル樹脂の界面近傍で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)の反応が加速され、混練シェアが効率的に結晶性を有する飽和ポリエステル(S)へ作用する。これにより、結晶性を有する飽和ポリエステル(S)が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)及びその反応物の中で分散されやすくなり、結晶性を有する飽和ポリエステル(S)がトナーから抜

け落ちにくくなり優れた耐久性を発現するとともに、架橋体形成が進みやすくなることから耐オフセット性にも優れたトナーが得られる。

また、本発明のバインダー樹脂の製造工程では、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）の反応工程を含むが、一般的に、スチレンを原料として含有するビニル樹脂は、より高温に加熱されるほど、解重合により揮発成分としてスチレンが発生しやすくなるため、上記反応の温度が高いとスチレンなどの揮発分が増加しやすくなる。しかし、上記脂肪酸金属塩の添加により、バインダー樹脂の製造過程で生じるスチレンなどの揮発成分を低減することができ、最終的にトナー中に含まれる揮発成分も低減することが出来る。これは、脂肪酸金属塩の添加により、架橋反応が促進されることにより、混練温度を低くしても架橋反応を十分に行うことができるためであると推察される。後述するように、貯蔵弾性率（ G' ）の $50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ における最小値が、脂肪酸金属塩の添加が無い場合と比較して大きくなることから、脂肪酸金属塩の添加により架橋反応を促進する性能が顕著に向上していると考えられる。

以上のことから、まず、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）に有機金属塩（上記脂肪酸金属塩）を加えて混合物を得る。この後、得られた当該混合物、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）を混合することが好ましい。

[0068] また、この触媒作用により、低温で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）の反応が行えるため、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の結晶化度を低下させることなく分散が可能となりトナーの保存性を向上できる。

[0069] 本発明において脂肪酸金属塩は、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸の Zn 塩、 Ca 塩、 Mg 塩、 Al 塩、 Ba 塩などが挙げられ、特に好ましくはステアリン酸亜鉛である。

[0070] 結晶性を有する飽和ポリエステル（S）中の脂肪酸金属塩においては、ポリエステルを融点以上 200°C 以下に加熱後、脂肪酸金属塩を添加して攪拌

しながら分散する方法が好ましい。

- [0071] 本発明において、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の添加量は、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と、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の合計100質量%に対して、1質量%以上25質量%以下、更には3質量%以上23質量%以下であることが低温定着性、耐オフセット性、耐スミア性、保存性、耐久性、耐感光体汚染性の総合バランスの観点から好ましい。添加量が下限値より少ないと低温定着性、耐スミア性が悪化するとともに後述する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）の反応が加速されず耐オフセット性が悪化する場合があります、添加量が上限値よりも多いと保存性、耐久性、耐感光体汚染性が悪化する場合がある。

[0072] <離型剤>

本発明に用いることのできる離型剤としては、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の融点に対し -50°C 以上 0°C 以下に融点を有し、且つ、融点 60°C 以上 120°C 以下の条件を満たす従来公知のものを使用することができる。

- [0073] 上記離型剤としては、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の一部または全部を脱酸化したワックス、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、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が、2種以上組み合わせる場合は、少なくとも1種の離型剤が結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の融点に対し -5°C 以上 0°C 以下に融点を有していればよい。

[0074] 本発明においては、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の融点に対し、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の融点以下、好ましくは -5°C 以上 0°C 以下、更に好ましくは -45°C 以上 0°C 以下に融点を有する離型剤を少なくとも1種必要とする。離型剤の融点を上記の範囲とすることにより、定着性、耐スミア性、耐オフセット性に優れたトナーを得ることが出来る。

[0075] 本発明における結晶性を有する飽和ポリエステル（S）は、炭素数2～4の脂肪族ジオールから選ばれるアルコール成分と炭素数4～6の脂肪族ジカルボン酸から選ばれるカルボン酸成分を主成分としており長鎖アルキルユニットを殆ど含有していないため、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）自体には離型性が無い。よって、含有される全ての離型剤の融点が、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の融点よりも高い場合、トナーを紙に定着する際に、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の方が離型剤よりも先に溶融して定着ロールに付着し、オフセットが発生してしまう場合がある。このため離型剤の融点は上記範囲であることが好ましい。

[0076] これらの離型剤は、トナー中での分散状態を良化させるために、高分子量ビニル樹脂（H）、低分子量ビニル樹脂（L）、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）や結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の製造工程、または、後述する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）の反応工程、若しくは各工程に分けて、添加することが好ましい。更に好ましくは、カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）の製造段階において、溶剤とエチレン系炭化水素および／または共役ジエン系炭化水素由来の構成単位の連鎖からなるブロックとスチレン由来の連鎖からなるブロックとからなるブロック共重合体、および／ま

たはそれらの水素添加物である水素添加ブロック共重合体の共存下で離型剤を添加して脱溶剤を行う方法である。しかし、これらの添加方法に何ら限定されるものではなく、上述の方法もしくはそれらの組み合わせで添加し、更に必要に応じてトナー製造時に添加することもできる。

[0077] 本発明において、離型剤の添加量は、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、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の合計100質量%に対して、1質量%以上10質量%以下、更には2質量%以上8質量%以下であることが耐オフセット性、保存性のバランスの観点から好ましい。離型剤の添加量が1質量%より少ない場合、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）のオフセットの抑制に効果が無く、10質量%を超えると離型剤がバインダー樹脂を可塑化しやすくなり外添剤がトナー表面に埋没してしまうことに起因すると思われる保存性の悪化や、感光体とクリーニングブレードとの摩擦熱によりトナー溶融してしまうことに起因すると思われる耐感光体汚染性の悪化が起こる場合があり、更には離型剤の分散が悪化してトナーから抜け落ちトナーの耐久性を低下させてしまう場合がある。

[0078] <バインダー樹脂>

本発明のバインダー樹脂は、上記の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）、これらの反応物、および結晶性を有する飽和ポリエステル（S）を含有することを特徴とし、さらに結晶性を有する飽和ポリエステル（S）よりも低融点の離型剤などを含有することを特徴とする。このような構成とすることで低温定着性、耐オフセット性、耐スミア性、保存性、耐久性、耐感光体汚染性のバランスに優れたトナーとすることができる。

[0079] 本発明のバインダー樹脂は、測定周波数6.28ラジアン/秒、50℃～200℃の測定範囲において70℃以上85℃以下、更には70℃以上82℃以下に損失弾性率（G''）のピークを1つ有していることが好ましい。上記範囲内に損失弾性率（G''）のピークを調整することにより、低温定着性

や耐スミア性と保存性のバランスに優れたトナーとすることが出来る。

[0080] 損失弾性率 (G'') のピークとは $50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の測定温度範囲において観察される極大値の中で、最も高温側にあるピークを指し、このピーク温度より高温では樹脂が溶融し始める。よって、このピーク温度はバインダー樹脂やトナーの耐熱性の尺度となる。

[0081] このピーク温度が 70°C よりも低い場合、より低温で紙に定着し始めるため低温定着性や耐スミア性は良化するものの、トナーがより低温から軟化し始めて外添剤がトナー表面に埋没してしまうことに起因すると思われる保存性の悪化や、感光体とクリーニングブレードとの摩擦熱によりトナー溶融してしまうことに起因すると思われる耐感光体汚染性の悪化が起こる場合がある。特に、結晶性成分を多く含むバインダー樹脂の場合には、結晶性成分がバインダー樹脂の可塑化を起こしたり、非晶部分がバインダー樹脂を軟化させたりすることにより耐熱性が損なわれやすくなるため、本発明のように結晶性成分の非晶性部分を低減したり、可塑化を防止することにより、トナーの G'' のピーク温度を制御し耐熱性を調整することが低温定着性や耐スミア性と保存性のバランスに優れたトナーを得るために重要である。一方で、ピーク温度が 85°C よりも高い場合、保存性や耐感光体汚染性は良化するものの、高温でもトナーが溶融しづらくなり、低温定着性や耐スミア性が損なわれる場合がある。

[0082] 本発明のバインダー樹脂は、 120°C での損失弾性率 (G'') の値は、 $0.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $2.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下、更には $0.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下であることが好ましい。上記範囲内に 120°C での損失弾性率 (G'') を調整することにより、トナーを定着させる際に十分に結晶性を有する飽和ポリエステル (S) が溶融し、バインダー樹脂の粘度が低下することにより、低温定着性や耐スミア性に優れたトナーとすることが出来る。結晶性を有する飽和ポリエステルの融点の上限を 120°C と考えると、上述のように 120°C での損失弾性率 (G'') で管理すると良い。

[0083] 本発明のバインダー樹脂は、貯蔵弾性率 (G') の $50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ におけ

る最小値が $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下、更には $5.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以上 $1.2 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下であることが定着性、耐スミア性と耐オフセット性のバランスの観点から好ましい。下限値より低いと耐オフセット性が不十分となる場合があり、上限値を超えると定着性や耐スミア性能に劣る場合がある。

[0084] 損失弾性率 (G'') のピーク、 120°C での損失弾性率 (G'') の値を上記範囲にするには、たとえば、結晶性を有する飽和ポリエステル (S) として、炭素数2～4の脂肪族ジオールから選ばれるアルコール成分と炭素数4～6の脂肪族ジカルボン酸から選ばれるカルボン酸成分を重縮合して得られたものを用いることで、結晶性を有する飽和ポリエステル (S) の構造や融点を制御することで調整できる。金属成分 (M) がこのような結晶性を有する飽和ポリエステル (S) 中に含まれることで、前述のように、架橋反応が促進され、貯蔵弾性率 (G') の $50 \sim 200^\circ\text{C}$ における最小値を上記範囲にすることができる。

[0085] 本発明のバインダー樹脂は、酸価が 4.5 mg KOH/g 以上 30 mg KOH/g 以下、更には 5.0 mg KOH/g 以上 20 mg KOH/g 以下であることが耐久性の観点から好ましい。上記範囲にすることにより、水素結合に基づく樹脂強度が増すと同時に他のトナー原料との混和性が増すため、トナーの耐久性が向上する。

[0086] 本発明のバインダー樹脂は、THF可溶分が、GPCのクロマトグラムにおいて、分子量 3000 以上 25000 未満の領域、好ましくは 4000 以上 22000 未満の領域にピークを有する。ここでピークとはGPCのクロマトグラムにおいて最も高いピークである。ピークがこの領域にあることで、トナーの定着性、耐久性、及び保存性が良好となる。ピークの分子量が 3000 未満の場合、樹脂強度が低下したり、オリゴマー成分が増加しやすくなる結果、トナーの保存性や耐久性への悪影響が出やすくなる場合がある。分子量 25000 以上の場合、 120°C での損失弾性率 (G'') の値が高くなりすぎて高温でも樹脂が熔融流動しにくくなり定着性を悪化させる場合が

ある。

- [0087] 本発明のバインダー樹脂は、THF不溶分が3質量%以上30質量%未満、更には4質量%以上25質量%未満含むことが耐オフセット性の観点から好ましい。THF不溶分が3質量%より低くなると上記の貯蔵弾性率（G'）の50℃～200℃における最小値が低くなりすぎ耐オフセット性が損なわれる場合があり、30質量%以上に高くなると貯蔵弾性率（G'）の50℃～200℃における最小値が高くなりすぎて定着性や耐スミア性能に劣る場合や、更にはTHF不溶分とTHF可溶分が相分離を引き起こしてしまい、THF不溶分が耐オフセット性に効果がなくなってしまう場合がある。
- [0088] 本発明のバインダー樹脂は、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）を含有しており、さらにカルボキシル基含有ビニル樹脂（C）由来のカルボキシル基とグリシジル基含有ビニル樹脂（E）由来のグリシジル基の反応により生成する架橋成分を含んでいる。
- [0089] 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）の比率（C/E）は質量比で87/13～99/1が好ましく、より好ましくは89/11～97/3である。
- [0090] 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）の合計100質量%に対して、グリシジル基含有ビニル樹脂（E）の比率が13質量%を超える場合、耐オフセット性の低下が発生することがある。これは、カルボキシル基とグリシジル基の反応において、架橋体の架橋点間分子量が短くなり、反応の進行に伴って架橋成分が収縮し過ぎて架橋体の網目構造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、結果的に架橋成分が耐オフセット性に与える効果が無くなってしまう事に起因すると考えられる。また、上記グリシジル基含有ビニル樹脂（E）の比率が1質量%より低い場合、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、耐オフセット性に劣る場合がある。
- [0091] 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、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の存在下で、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）とを熔融状態で混合し反応させる方法が耐オフセット性、耐久性の観点から好ましい。このような方法は、従来公知のいかなる方法、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や溶剤存在下で反応させ脱溶剤する方法も採用できるが、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）とグリシジル基含有ビニル樹脂（E）及び結晶性を有する飽和ポリエステル（S）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、もしくは、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）及び結晶性を有する飽和ポリエステル（S）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。

[0092] 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）やグリシジル基含有ビニル樹脂（E）の官能基量や分子量によって異なるが、好ましくは100℃～220℃であり、より好ましくは120℃～200℃、さらに好ましくは130℃～180℃の範囲である。反応温度が100℃より低いと架橋体形成が起きても混練のシアが強すぎて形成された架橋体が切断されてしまい耐オフセット性に劣る場合がある。220℃を超えると架橋反応が進みすぎて架橋成分が非架橋成分と相分離してしまい耐オフセット性に効果がなくなってしまう場合や、解重合が起きバインダー樹脂中の残存揮発分が増加しトナーの現像維持特性や臭気等の問題が発生する場合がある。

[0093] また、2軸混練機を用いて熔融混練、反応させる方法においては、2軸混練機に水を、好ましくは1MPa以上3MPa以下、より好ましくは1.7MPa以上2.3MPa以下の圧力で、樹脂100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上2.5質量部以下、より好ましくは1.0質量部以上2.0質量部以下で注入する。そして、圧入より出口側に設置した減圧口より、好ましくは0.001～0.200MPa、より好ましくは0.050

～0.150MPaで減圧して水および揮発成分を除去する方法が好ましい。なお、本発明において、圧力は特に断らない限りゲージ圧力、すなわち真空を基準とした絶対圧力から大気圧を減じた値である。注入圧力を上記範囲内とすることで十分に水が樹脂に混合され、減圧した際に樹脂中に残存していたモノマーや溶剤などの揮発成分が除去されやすくなる。また、水の注入量が少なすぎる場合、十分に揮発成分が除去できないことがある。一方、水の注入量が多すぎる場合、樹脂中の水の分散状態が悪化し、その結果、揮発成分が除去しにくくなることがある。また、減圧圧力は上記範囲内とすることで揮発成分を樹脂から十分に除去できる。また、このような手法を用いることにより、バインダー樹脂の残存揮発分を200ppm以下にでき、かつ分子量1,000以下のオリゴマー成分も同時に低減できるため好ましい。

[0094] また、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。

[0095] <荷電制御剤>

本発明のトナーは、正帯電性または負帯電性を保持させるために荷電制御剤を含有することが好ましい。荷電制御剤としては従来公知のものを使用できる。

[0096] 正帯電性の荷電制御剤としては、例えば、ニグロシン及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、及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及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及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；ジブチル錫オキシサイド、ジオクチル錫オキシサイド、ジシクロヘキシル錫オキシサイドのよう

なジオルガノ錫オキサイド；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、更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。

[0097] 負帯電性の荷電制御剤としては、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者カルボン酸や芳香族ポリカルボン酸及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、更には配位中心金属がSc、Ti、V、Cr、Co、Ni、Mn、Feから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、Alから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、脂肪族アンモニウムから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及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、カルボキシ基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、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。これらの荷電制御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良い。

[0098] 荷電制御剤のトナーへの添加量は、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0.05～10質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%、更には0.2～3質量%である。また、添加方法としては、トナー内部に添加する方法と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。

[0099] <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、従来公知の顔料および染料を使用することができる。

[0100] 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、ピラズロンオレンジ、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、マンガシ、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等が挙げられる。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等が挙げられる。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等が挙げられる。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等が挙げられる。黒色顔料としては、ファーンズブラック、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等が挙げられる。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等が挙げられる。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。

[0101] 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。

[0102] また、これらの着色剤の代わりとして磁性体を使用することも出来る。磁性材料としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、ケイ素などの元素を含む金属酸化物などが挙げられ、具体的には四三酸化鉄、三二酸化鉄、酸化鉄亜鉛、酸化鉄イットリウム、酸化鉄カドミウム、酸化鉄ガドリニウム、酸化鉄銅、酸化鉄鉛、酸化鉄ニッケル、酸化鉄ネオジム、酸化鉄バリウム、酸化鉄マグネシウム、酸化鉄マンガン、酸化鉄ランタン、鉄粉、コバルト粉、ニッケル粉などが挙げられる。これらの磁性材料は必要に応じて2種以上を組み合わせ使用しても良い。また、その形状としては、球形、八面体、六面体のものを使用することが好ましく、更には球形のものを使用することが磁性粉をトナー中に均一に分散させる点

で好ましい。

[0103] 磁性粉の窒素吸着法によるBET比表面積は、 $1 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ のものを使用することが好ましく、更には、 $2 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ のものを使用することが好ましく、更にモース硬度が4～8の磁性粉を使用することが好ましい。磁性体の平均粒子径は $0.01 \sim 0.8 \mu\text{m}$ が好ましく、更には $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のものを使用することが好ましい。また、磁性材料の磁気特性は、 795.8 kA/m 印加にて抗磁力が $1 \sim 20 \text{ kA/m}$ 、飽和磁化が $50 \sim 200 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、残留磁化が $1 \sim 20 \text{ Am}^2/\text{kg}$ のものが好ましい。磁性体の添加量はバインダー樹脂100質量%に対して4～200質量%が好ましく、より好ましくは10～170質量%、更には20～150質量%である。

[0104] また、本発明のトナーは、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、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、ポリアミド、ポリスチレン、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、スチレンーブタジエン樹脂、スチレンー（メタ）アクリル共重合体、クロマンーインデン樹脂、メラミン樹脂等を一部添加して使用してもよい。

[0105] また、顔料分散の向上を目的として、着色剤をバインダー樹脂もしくはそれら原料樹脂に予め分散して、いわゆるマスターバッチを製造しておき、それをトナーに添加する方法を行っても良い。具体的には着色剤20～60質量%、樹脂成分80～40質量%を粉体状態で混合し、得られた混合物を二軸混練機、オープンロール混練機や、加圧ニーダーなどのバッチ式混練機などで混練し、それを粉砕したものをトナー製造時に使用してもよい。

[0106] <表面処理剤>

本発明のトナーは、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。

[0107] 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。

[0108] 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。さ

らには、表面処理剤の形状として、粒径が100nm以下の小粒径の粒子、粒径が100nm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2種以上を組み合わせ使用してよい。

[0109] 該表面処理剤の添加量は、トナー100質量部中、好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部である。

[0110] <キャリア>

本発明の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、銅、亜鉛、ニッケル、マグネシウム、リチウム、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個数平均粒径15～300 μ 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。さらには、樹脂に磁性微粒子が分散されてなる磁性微粒子分散型コアと該磁性微粒子分散型コアの表面を被覆する被覆樹脂を含有する被覆層を有する磁性キャリアを使用してもよい。

[0111] 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。

[0112] <トナーの製造方法>

本発明のトナーは、従来公知の方法によって製造される。例えば、バインダー樹脂と着色剤、必要であればその他の離型剤、帯電調整剤などの添加剤をヘンシェルミキサーなどの粉体混合機により十分に混合した後、2軸混練機、オープンロール混練機などの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、分級を行って、通常 $4 \sim 15 \mu\text{m}$ 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方法が挙げられる。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が挙げられ、画質の向上などを目的として、これらの表面処理を行って、フロー式粒子像測定装置（例えばシスメックス社製 FIPA-3000）によって測定される平均円形度を0.960以上に調整してもよい。

[0113] <トナー>

本発明のトナーは、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）、これらの反応物、および結晶性を有する飽和ポリエステル（S）を含むことを特徴とする。

[0114] 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）、及びこれらを反応させて架橋成分を形成させることにより定着性と耐オフセット性の優れたトナーとすることができ、さらに結晶性を有する飽和ポリエステル（S）を含有させることによって結晶性ポリエステルの融点近傍でトナーの粘度が低下するために定着性を更に向上でき、且つ、定着したトナーの表面に結晶性ポリエステルが存在することで定着したトナー表面の摩擦抵抗が低下して耐スミア性に優れたトナーとすることが出来る。

[0115] 本発明に用いられる結晶性を有する飽和ポリエステル（S）は、 75°C 以上 120°C 以下好ましくは 80°C 以上 115°C 以下に融点を有し、Zn、C

a、Mg、Al、Baから選択される金属成分（M）を含有する。金属成分（M）（磁性材料の金属酸化物を除く）は、一般式1で表される脂肪酸金属塩由来であり、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）100質量%に対して金属成分（M）を0.10質量%以上5.0質量%以下、好ましくは0.10質量%以上2.0質量%以下、より好ましくは0.15質量%以上0.95質量%以下で含有していることを特徴とする。また、金属成分（M）は、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）、これらの反応物、および結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の合計100質量%に対して、0.011質量%以上1質量%以下含有されていることが好ましく、0.011質量%以上0.15質量%以下含有されていることがより好ましく、さらに0.011質量%以上0.12質量%以下含有されていることがより好ましい。（i）結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の融点を上記範囲に調整することによって定着性、耐スミア性、保存性のバランスが向上するとともに、（ii）結晶性を有する飽和ポリエステル（S）内にドメインとして存在する脂肪酸金属塩による結晶化促進効果により非晶部分を低減でき保存性や耐スミア性が向上できるとともに、（iii）脂肪酸金属塩の持つ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）の反応触媒作用により、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）が効率的に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）及び（iv）これら反応物中に微分散することで飽和ポリエステル（S）のトナーからの抜け落ちが防止できトナーの耐久性が向上するとともに、架橋体形成が促進される為に耐オフセット性に優れたトナーを得ることが出来る。

[0116] 本発明のトナーは、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の融点に対し、好ましくは -50°C 以上 0°C 以下、より好ましくは -45°C 以上 0°C 以下に融点を有する少なくとも1種の離型剤を、好ましくは1質量%以上10質量%以下、より好ましくは2質量%以上8質量%以下含有することを特徴とする。上記範囲に融点を有する離型剤を少なくとも1種含有することによっ

て、結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の定着ロールへの付着を防止し耐オフセット性を向上できる。

[0117] 本発明のトナーは、測定周波数6.28ラジアン／秒において、好ましくは70℃以上85℃以下、より好ましくは70℃以上82℃以下に損失弾性率（ G'' ）のピークを1つ有し、120℃での G'' が、好ましくは $0.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $2.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下、より好ましくは $0.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下であり、貯蔵弾性率（ G' ）の50℃～200℃における最小値が、好ましくは $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下、より好ましくは $5.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以上 $1.2 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下であることを特徴とする。トナーの貯蔵弾性率（ G' ）および損失弾性率（ G'' ）は、トナーバインダー樹脂の貯蔵弾性率（ G' ）および損失弾性率（ G'' ）を調整することで制御できる。

[0118] 損失弾性率（ G'' ）のピーク及び120℃での G'' を上記範囲内にすることにより、トナーの耐熱性を向上させて保存性や耐感光体汚染性に優れたトナーとすることができ、更にトナーを定着させる際に十分に結晶性を有する飽和ポリエステル（S）が熔融し、バインダー樹脂の粘度が低下することにより定着性や耐スミア性に優れたトナーとすることが出来る。

[0119] また、貯蔵弾性率（ G' ）の50℃～200℃における最小値を上記範囲とすることにより定着性、耐スミア性と耐オフセット性のバランスのよいトナーとすることが出来る。

[0120] 本発明のトナーは、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、好ましくは分子量3000以上25000未満、より好ましくは4000以上22000未満の領域にメインピークを有することを特徴とする。上記範囲にメインピークを有することにより定着性、耐久性、及び保存性の良好なトナーが得られる。

[0121] 本発明のトナーは、バインダー樹脂由来のTHF不溶分を3質量%以上30質量%未満、更には4質量%以上25質量%未満含むことが耐オフセット

性の観点から好ましい。THF不溶分を上記範囲に調整することにより定着性や耐スミア性を損なうことなく耐オフセット性を大幅に向上することが出来る。

実施例

[0122] 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。また、データの測定法および判定法は次の通りである。さらに、表中、Stはスチレン、Macはメタクリル酸、BAはアクリル酸n-ブチル、GMAはメタクリル酸グリシジルを表す。

[0123] <酸価>

本実施例における酸価（AV）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7gにイオン交換水5g添加し、1級エチルアルコールで1L（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。

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

[0124] <分子量>

本実施例におけるピーク分子量（結晶性を有するポリエステルを除外）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（登録商標） GPC SYSTEM-21（昭和電工株式会社製）

検出器：SHODEX（登録商標） RI SE-31（昭和電工株式会社製）

カラム：SHODEX（登録商標） GPC KF-Gを1本、GPC KF-807Lを3本、およびGPC KF-800Dを1本（昭和電工株式会

社製)、をこの順番に直列に連結して用いた。

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

[0125] 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質量部をTHF90質量部に十分溶解させた後、シムゴンタルク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。

[0126] また、結晶性を有するポリエステル分子量に関しても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：GPC Waters社製

検出器：Waters社製2414

カラム：SHODEX (登録商標) LF-Gを1本と、LF-804 (昭和電気株式会社製) を1本とをこの順番に直列に連結して用いた。

溶媒：クロロホルム

流速：1.0 ml / 分

サンプル濃度：0.001 g-resin / ml-クロロホルム

注入量：100 μ L

[0127] サンプル溶液は、測定直前にフィルターを用い、クロロホルムに不溶な成分を除去した。

本願では分子量として、上記の方法でメインピークの分子量を求めた。

[0128] <ガラス転移温度 (T_g) 及び融点>

本実施例における T_g は、示差走査型熱量測定法 (DSC) に従い、DSC-20 (セイコー電子工業社製) によって測定した。試料約10 mgを-

20℃から200℃まで10℃/分で昇温し、得られたカーブのベースラインと吸熱ピークの傾線の交点よりT_gを求めた。また、離型剤及びポリエステル融点も上記の装置を用い、吸熱ピークより融点を求めた。

[0129] <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（Eq/100g）を計算した。

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

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。

[0130] <粘弾性測定>

本発明における粘弾性測定は以下の測定によって求めた。

粘弾性装置：STRESS TECH レオメータ （レオロジカ社製）

測定モード：Oscillation strain control

測定温度範囲：50～200℃

昇温速度：2℃/分

周波数：1Hz（6.28ラジアン/秒）

ギャップ：1mm

プレート：パラレルプレート

応力歪み：1%

サンプル形状：厚さ1mm、直径約20mmの円柱状

[0131] <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求めた。

樹脂0.4 g、THF 39.5 gを50 ml 蓋付ガラス製サンプル管に投入し、このサンプル管を回転数50 rpm、22℃の条件で48時間攪拌した後、22℃で48時間静置した。その後、サンプル管の上澄み液5 gを150℃で1時間乾燥させた後の重量を測定し、その重量をX gとして以下の式にてTHF不溶分率（質量%）を計算した。

[0132] [数1]

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

[0133] 本発明におけるトナーのTHF不溶分は、バインダー樹脂の不溶分と同様にしてトナーのTHF可溶性分量を測定し、その重量をX gとする。トナー中の樹脂以外の成分量をY gとして、下記式よりTHF不溶分率（質量%）を計算した。

[0134] [数2]

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

[0135] 1. 定着評価

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ローラ一定着装置を用いて、熱ローラの定着速度を190 mm/秒とし、それぞれ130℃、150℃の温度で定着させた。得られた定着画像を砂消しゴム（株式会社トンボ鉛筆製）により、1.0 kgfの荷重をかけ、6回摩擦させ、この摩擦試験前後の画像濃度をマクベス式反射濃度計により測定した。摩擦後の画像濃度÷摩擦前の画像濃度×100を変化率とした。画像の濃度を変えて同様に変化率を測定し、変化率の最も低い数値を各温度での最低変化率とした。130℃、150℃でのそれぞれの最低変化率の平均値を定着率として算出し、下記評価基準で判定した。なお、ここで用いた熱ローラ一定着装置は

シリコンオイル供給機構を有しないものであった。また、環境条件は、常温常圧（温度 22°C 、相対湿度 55% ）とした。

（評価基準）

- : $65\% \leq \text{定着率}$
- △ : $60\% < \text{定着率} < 65\%$
- × : $\text{定着率} \leq 60\%$

[0136] 2. 耐オフセット性

上記定着評価の測定に準じて行った。すなわち、上記複写機にて未定着画像を作成した。その後、上述の熱ローラ一定着装置により定着処理を行い、非画像部分にトナー汚れが生ずるか否かを観察した。前記熱ローラ一定着装置の熱ローラの設定温度を 100°C から 5°C ずつ順次 250°C まで上昇させた状態で繰り返し、トナーによる汚れの生じない設定温度の幅をもって耐オフセット温度幅とした。また、上記複写機の雰囲気は、温度 22°C 、相対湿度 55% とした。

（評価基準）

- : $100^{\circ}\text{C} \leq \text{耐オフセット温度幅}$
- △ : $80^{\circ}\text{C} \leq \text{耐オフセット温度幅} < 100^{\circ}\text{C}$
- × : $\text{耐オフセット温度幅} < 80^{\circ}\text{C}$

[0137] 3. 耐スミア性

上記定着評価の測定に準じて $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ の 0.6 mg/cm^2 の未定着画像を作成し、定着速度を 190 mm/秒 として 150°C で定着させた。この試験片を学振型染色物摩擦堅牢度試験機（6連式）（日本TMC（株）製）を用いて、 200 g の荷重をかけ市販のOA紙（マイペーパー 株式会社NBSリコー製）で10回磨耗し、摩擦側試験紙の画像濃度をマクベス式反射濃度計により測定した。

（評価基準）

- : $\text{摩擦側試験紙の画像濃度} \leq 0.9$
- △ : $0.9 < \text{摩擦側試験紙の画像濃度} \leq 1.1$

× : 1. 1 < 摩擦側試験紙の画像濃度

[0138] 4. 保存性

温度 5 0 °C、相対湿度 6 0 % の環境条件下、トナー 5 g を 2 4 時間放置した。これを 1 5 0 メッシュのふるいにのせ、パウダーテスター（細川粉体工学研究所）の加減抵抗機を目盛りを 3 にして、1 分間振動を加えた。振動後の 1 5 0 メッシュのふるいの上に残った質量を測定し、残存質量比を求めた。

（評価基準）

○ : 残存質量比 < 2 5 %

△ : 2 5 % ≤ 残存質量比 < 3 0 %

× : 3 0 % ≤ 残存質量比

[0139] 5. 耐久性

1 0 m l ガラス製サンプル管に直径 4 m m のステンレス製ボール 2 4 g を入れ、この中にトナー 0. 0 5 g 添加した。蓋をして 3 0 0 r p m で 2 0 分間回転攪拌し、攪拌前後のトナーの粒度分布をコールターカウンターにて測定した。（攪拌前の個数中位径 D 5 0 − 攪拌後の個数中位径 D 5 0 ） ÷ 攪拌前の個数中位径 D 5 0 × 1 0 0 を粒径変化率とし、下記基準で判定した。

（評価基準）

○ : 粒径変化率 ≤ 2 1 %

△ : 2 1 % < 粒径変化率 ≤ 2 3 %

× : 2 3 % < 粒径変化率

[0140] 6. 耐感光体汚染性

上記複写機にて、2 2 °C、相対湿度 5 5 % で 2 0 0 0 0 枚の連続複写を行った。その後の感光体の汚染性を目視評価した。

（評価基準）

○ : 全く汚れていない。

△ : わずかに汚れが確認できる。

× : 汚れが確認できる。

[0141] [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 質量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、予め表 1 記載の単量体 100 質量部にジ-tert-ブチルパーオキサイド 0.5 質量部を混合溶解しておいた混合液を 5 時間かけて連続添加し、さらに 1 時間還流を継続する。その後内温 130℃に保ち、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 0.5 質量部を加えて 2 時間反応を継続し、重合液を得た。これを 160℃、1.33 kPa の容器中にフラッシュして溶剤等を除去し、樹脂 E-1 を得た。その物性値を表 1 に示す。

[0142] (製造例 E-2)

キシレン 50 質量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、予め表 1 記載の単量体 100 質量部にジ-tert-ブチルパーオキサイド 0.4 質量部を混合溶解しておいた混合液を 5 時間かけて連続添加し、さらに 1 時間還流を継続する。その後内温 130℃に保ち、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 0.5 質量部を加えて 2 時間反応を継続し、重合液を得た。これを 160℃、1.33 kPa の容器中にフラッシュして溶剤等を除去し、樹脂 E-2 を得た。その物性値を表 1 に示す。

[0143] (製造例 E-3)

表 1 に示す組成で、製造例 E-1 と同様にして、樹脂 E-3 を得た。その物性値を表 1 に示す。

[0144] (製造例 E-4)

キシレン 50 質量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、予め表 1 記載の単量体 100 質量部にジ-tert-ブチルパーオキサイド 1.2 質量部を混合溶解しておいた混合液を 5 時間かけて連続添加し、さらに 1 時間還流を継続する。その後内温 130℃に保ち、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 0.5 質量部を加えて 2 時間反応を継続し、重合液を得た。これを 160℃、1.33 kPa の容器中にフラッシュして溶剤等を除去し、樹脂 E-4 を得た。その物性値を表 1 に示す。

[0145] (製造例 E-5)

表 1 に示す組成で、製造例 E-1 と同様にして、樹脂 E-5 を得た。その物性値を表 1 に示す。

[0146] [表 1]

表 1
(グリシジル基含有樹脂 架橋剤 E)

樹脂名	モノマー構成					物性	
	St	BA	Mac	GMA	合計	ピークMW	エポキシ価
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	$\times 10^3$	Eq/100g
E-1	77.0	20.0	0.0	3.0	100	51.0	0.021
E-2	78.5	21.0	0.0	0.5	100	58.1	0.004
E-3	70.0	20.0	0.0	10.0	100	46.9	0.070
E-4	77.5	21.5	0.0	1.0	100	31.2	0.007
E-5	79.0	21.0	0.0	0.0	100	50.3	0.000

[0147] [低分子量ビニル樹脂 (L) の製造例]

(製造例 L-1)

キシレン 100 質量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、予め表 2 記載の単量体 100 質量部に *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 10 質量部を混合溶解しておいた混合液を 5 時間かけて連続添加し、さらに 1 時間還流を継続する。その後内温 98℃ に保ち、更に *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.5 質量部を加えて 1 時間反応を継続し、更に *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.5 質量部を加えて 2 時間反応を継続し、L-1 の重合液を得た。物性値を表 2 に示す。

[0148] (製造例 L-2)

キシレン 75 質量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、予め表 2 記載の単量体 100 質量部に *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 12 質量部を混合溶解しておいた混合液を 5 時間かけて連続添加し、さらに 1 時間還流を継続する。その後内温 98℃ に保ち、更に *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.3 質量部を加えて 1 時間反応を継続し、更に *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.5 質量部を加えて 2 時間反応を継続し、L-2 の重合液を得た。

。物性値を表 2 に示す。

[0149] (製造例 L-3)

キシレン 75 質量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、予め表 2 記載の単量体 100 質量部に *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 2.5 質量部を混合溶解しておいた混合液を 5 時間かけて連続添加し、さらに 1 時間還流を継続する。その後内温 98℃に保ち、更に *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.5 質量部を加えて 1 時間反応を継続し、更に *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.5 質量部を加えて 2 時間反応を継続し、L-3 の重合液を得た。物性値を表 2 に示す。

[0150] (製造例 L-4)

キシレン 50 質量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、予め表 2 記載の単量体 100 質量部に *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 1.8 質量部を混合溶解しておいた混合液を 5 時間かけて連続添加し、さらに 1 時間還流を継続する。その後内温 98℃に保ち、更に *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.5 質量部を加えて 1 時間反応を継続し、更に *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.5 質量部を加えて 2 時間反応を継続し、L-4 の重合液を得た。物性値を表 2 に示す。

[0151] (製造例 L-5、L-6)

表 2 に示す仕込み組成で、製造例 L-4 と同様の方法により、L-5、L-6 の重合液を得た。物性値を表 2 に示す。

[0152] (製造例 L-7)

表 2 に示す仕込み組成で、製造例 E-1 と同様の方法により、L-7 の重合液を得た。物性値を表 2 に示す。

[0153]

[表2]

表2
(低分子量ビニル樹脂(L))

樹脂名	モノマー構成			物性	
	St	BA	Mac	ピークMW	AV
	質量%	質量%	質量%	$\times 10^3$	KOHmg/g
L-1	93.0	6.0	1.0	4.6	6.5
L-2	100.0			4.0	0.0
L-3	79.0	20.0	1.0	13.5	6.5
L-4	81.5	17.5	1.0	21.9	6.5
L-5	79.0	18.5	2.5	13.7	16.3
L-6	79.0	20.5	0.5	13.4	3.3
L-7	78.0	20.5	1.0	53.0	6.5

[0154] [高分子量ビニル樹脂(H)の製造例]

(製造例H-1)

表3記載の単量体100質量部を窒素置換したフラスコに仕込み、内温120℃に昇温後同温度に保ち、バルク重合を8時間行った。ついで、キシレン50部を加え、テトラエチレングリコールジアクリレート0.2質量部を加えた後、110℃に昇温した。予め混合溶解しておいた1、1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンの0.35質量部、キシレン60質量部を110℃に保ちながら9時間かけて連続添加した後、1時間反応を継続し、1、1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン0.21質量部を加え2時間反応を継続し、更に1、1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンを0.52質量部を加え2時間反応を継続して重合を完結し、H-1の重合液を得た。物性値を表3に示す。

[0155] (製造例H-2)

表3記載の単量体100質量部を窒素置換したフラスコに仕込み、内温128℃に昇温後同温度に保ち、バルク重合を3時間行った。ついで、キシレン50部を加えた後、110℃に昇温した。予め混合溶解しておいた1、1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンの0.35質量部、キシレン60質量部を110℃に保ちながら9時間かけて連続添加した後、1時間反応を継続し、1、1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン0.

2 1 質量部を加え 2 時間反応を継続し、更に 1、1-ビス（ t -ブチルパーオキシ）シクロヘキサンを 0.5 2 質量部を加え 2 時間反応を継続して重合を完結し、H-2 の重合液を得た。物性値を表 3 に示す。

[0156] （製造例 H-3）

表 3 に示す仕込み組成で、製造例 H-1 と同様の方法で、H-3 の重合液を得た。物性値を表 3 に示す。

[0157] （製造例 H-4）

表 3 に示す仕込み組成で、製造例 H-2 と同様の方法で、H-4 の重合液を得た。物性値を表 3 に示す。

[0158] [表3]

表3
（高分子量ビニル樹脂（H））

樹脂名	モノマー構成				合計 質量%	物性	
	St	BA	Mac	GMA		ピークMW	AV
	質量%	質量%	質量%	質量%		$\times 10^4$	KOHmg/g
H-1	74.0	23.5	2.5	0.0	100	30	16.3
H-2	78.0	19.5	2.5	0.0	100	17	16.3
H-3	72.5	23.5	4.0	0.0	100	32	26.0
H-4	75.4	23.6	1.0	0.0	100	16	6.5

[0159] [結晶性を有する飽和ポリエステル樹脂（S）及び比較用ポリエステルの製造例]

（製造例 S-1）

四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、表 4 に示す仕込み組成でアルコール成分、カルボン酸成分を仕込み、アルコール成分とカルボン酸成分の総量 100 質量部に対し、0.15 質量部のチタンラクテートの 2-プロパノール溶液（濃度 45%）（松本製薬工業株式会社製；オルガチックス TC-310）を仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら 150℃ で 2 時間反応後、220℃ に昇温し 5 時間反応後、更に 8.0 kPa 以下の減圧下で 2 時間反応し、脱水重縮合を行った。反応後、180℃ に冷却し、樹脂 95 質量部に対しステアリン酸亜鉛 5 質量部を添加し 30 分混合後、フラスコより抜き出し冷却、粉碎して

ポリエステル樹脂 S-1 を得た。物性値を表 4 に示す。

[0160] (製造例 S-2 ~ S-15、S-19、S-20)

表 4 に示す仕込み組成で、製造例 S-1 と同様の方法で、S-2 ~ S-15、S-19、S-20 のポリエステル樹脂を得た。物性値を表 4 に示す。

[0161] (製造例 S-16)

四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、表 4 に示す仕込み組成でアルコール成分、カルボン酸成分を仕込み、アルコール成分とカルボン酸成分の総量 100 質量部に対し、0.15 質量部のチタンラクテートの 2-プロパノール溶液（濃度 45%）（松本製薬工業株式会社製；オルガチックス TC-310）及び 0.2 質量%のヒドロキノンを仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら 150℃で 2 時間反応後、220℃に昇温し 5 時間反応後、更に 8.0 kPa 以下の減圧下で 2 時間反応し、脱水重縮合を行った。反応後、180℃に冷却し、表 4 記載の脂肪酸金属塩を添加し 30 分混合後、フラスコより抜き出し冷却、粉碎してポリエステル樹脂 S-16 を得た。物性値を表 4 に示す。

[0162] (製造例 S-17)

表 4 に示す仕込み組成で、製造例 S-16 と同様の方法で、S-17 のポリエステル樹脂を得た。物性値を表 4 に示す。

[0163] (製造例 S-18)

四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、表 4 に示す仕込み組成でアルコール成分、カルボン酸成分を仕込み、アルコール成分とカルボン酸成分の総量 100 質量部に対し、0.3 質量部のジブチル錫オキサイドを仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら 180℃~220℃に昇温し 8 時間反応後、更に 8.0 kPa 以下の減圧下で 1 時間反応し、脱水重縮合を行った。反応後、180℃に冷却し、100 質量部に対し表 4 記載の脂肪酸金属塩を添加し 30 分混合後、フラスコより抜き出し冷却、粉碎してポリエステル樹脂 S-18 を得た。物性値を表 4 に示す。表 4 中、KB300 は、ビスフェノール A プロピレンオキサ

イド付加物（三井化学株式会社製）を示す。

[0164]

[表4]

樹脂名	モノマー構成										脂肪族金属塩			物性		
	アルコール成分					カルボン酸成分					種類	添加量 質量%	M含有量 質量%	融点 ℃	比重MW ×10 ³	AV KOHmg/g
	エチレングリ コール	1,4-ブタンジ オール	1,6-ヘキサジ オール	KE300	mol%	コハク酸	アジピン酸	セバシン酸	イコサン二 酸	フマル酸	イソブチル酸	安息香酸 mol%				
S-1		100.0				105.6					ステアリン酸亜鉛	5.0	0.52	113	11.1	35
S-2		100.0				105.6					ステアリン酸亜鉛	1.5	0.16	113	11.3	36
S-3		100.0				105.6					ステアリン酸亜鉛	9.0	0.93	113	10.9	34
S-4		100.0				105.6					ステアリン酸カルシウム	5.0	0.52	113	11.2	35
S-5		100.0				105.6					ステアリン酸カルシウム	5.0	0.52	113	10.8	35
S-6		100.0				105.6					ステアリン酸亜鉛	5.0	0.52	113	11.0	35
S-7		100.0				105.6					ステアリン酸亜鉛	5.0	0.52	113	11.3	35
S-8		100.0				105.6					ステアリン酸亜鉛	5.0	0.52	113	11.0	35
S-9		100.0				87.3	17.5				ステアリン酸亜鉛	5.0	0.52	97	14.0	31
S-10		100.0				91.0	18.2				ステアリン酸亜鉛	5.0	0.52	95	6.0	61
S-11	100.0					105.6					ステアリン酸亜鉛	5.0	0.52	101	10.2	39
S-12		100.0				77.3	32.2				ステアリン酸亜鉛	5.0	0.52	81	8.0	50
S-13		100.0				105.6					—	0.0	0.00	113	11.0	37.0
S-14	100.0							90.0			ステアリン酸亜鉛	5.0	0.52	74	12.1	1.9
S-15		100.0							111.0		ステアリン酸亜鉛	5.0	0.52	87	13.0	36
S-16		100.0								100.0	ステアリン酸亜鉛	5.0	0.52	139	14.5	23
S-17			100.0							109.2	ステアリン酸亜鉛	5.0	0.52	113	9.3	59
S-18				100.0							ステアリン酸亜鉛	5.0	0.52	なし	5.1	30
S-19	100.0							90.0			—	0.0	0.00	74	12.1	2.0
S-20		100.0							111.0		—	0.0	0.00	87	13.0	38

表4
(結晶性を有する飽和ポリエステル(S))

[0165] [カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）と離型剤成分の混合物の製造例]

（製造例 C-1）

表 5 に記載の離型剤を使用し、高分子量ビニル樹脂（H）、低分子量ビニル樹脂（L）と離型剤を表 6 に示す仕込み組成となるように混合し、さらに、高分子量ビニル樹脂（H）と低分子量ビニル樹脂（L）の総量 100 質量％に対し、添加剤としてスチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体（SEBS）（商品名 K r a t o n G 1 6 5 2 ; クレイトンポリマー ジャパン株式会社製）0.5 質量％を混合した。その後、キシレン還流下において 30 分間混合し、これを 190℃、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、樹脂 C-1 を得た。物性値を表 6 に示す。

[0166] （製造例 C-2 ～ C-23）

表 6 に示す仕込み組成で、製造例 C-1 と同様の方法で、C-2 ～ C-23 の樹脂を得た。物性値を表 6 に示す。

[0167] （製造例 C-24）

製造例 C-3 で得られた樹脂 C-3 に、さらにステアリン酸亜鉛を 0.40 質量％加えて混合した。物性値を表 6 に示す。

[0168] [表5]

表5
（離型剤 ワックス）

ワックス名	種類	製品名		融点(℃)
WAX-1	フィッシュエートロッシュWAX	FT100	日本精糖株式会社	98
WAX-2	パラフィンWAX	HNP-10	日本精糖株式会社	74
WAX-3	カルナバWAX	カルナバ1号	日本ワックス株式会社	84
WAX-4	ポリエチレンWAX	ポリワックス1000	ペーカー・ペトロライト社	113
WAX-5	パラフィンWAX	HNP-0190	日本精糖株式会社	85
WAX-6	エステルWAX	WEP-5	日本油脂株式会社	86
WAX-7	ポリプロピレンWAX	NP105	三井化学株式会社	140

[0169]

[表6]

表6
(カルボキシル基含有樹脂Cと離型剤の混合物)

原料仕込み												脂肪酸金属塩	分子量 ×10 ³	酸価 KOHmg/g
樹脂名	カルボキシル基含有樹脂C原料				離型剤				種類	添加量 質量%				
	高分子H		低分子L		離型剤1		離型剤2							
種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%							
C-1	H-1	45	L-1	55	WAX-1	6.0					4.8	10.3		
C-2	H-1	30	L-2/L-3	35/35	WAX-1	6.0					5.8	8.7		
C-3	H-1	30	L-3	70	WAX-1	6.0					13.5	8.9		
C-4	H-1	10	L-4	90	WAX-1	6.0					21.0	7.1		
C-5	H-2	30	L-3	70	WAX-1	6.0					13.7	8.9		
C-6	H-3	30	L-5	70	WAX-1	6.0					13.5	18.1		
C-7	H-4	30	L-6	70	WAX-1	6.0					13.7	4.0		
C-8	H-1	30	L-3	70	WAX-1	1.5					13.5	9.3		
C-9	H-1	30	L-3	70	WAX-1	10.0					13.3	8.6		
C-10	H-1	30	L-3	70	WAX-2	6.0					13.6	8.9		
C-11	H-1	30	L-3	70	WAX-3	6.0					13.4	8.9		
C-12	H-1	30	L-3	70	WAX-4	6.0					13.7	8.9		
C-13	H-1	30	L-3	70	WAX-5	6.0					13.1	8.9		
C-14	H-1	30	L-3	70	WAX-6	6.0					13.3	8.9		
C-15	H-1	30	L-3	70	WAX-4	2.5	WAX-5	2.5			13.5	9.0		
C-16	H-1	30	L-2/L-3	35/35	WAX-2	2.5	WAX-4	2.5			5.6	6.8		
C-17	H-1	30	L-2/L-3	35/35	WAX-2	2.5	WAX-7	2.5			5.6	6.8		
C-19	H-1	30	L-3	70	WAX-7	6.0					13.6	8.9		
C-20	H-2	30	L-7	70	WAX-1	6.0					54.0	8.9		
C-22	H-1	55	L-1	45	WAX-1	6.0					4.8	11.2		
C-23	H-1	5	L-1	95	WAX-1	6.0					4.8	6.6		
C-24	H-1	30	L-3	70	WAX-1	6.0			ステアリン酸亜鉛	0.4	13.5	8.9		

[0170] [バインダー樹脂 (R) の製造例]

(製造例 R-1 ~ R-52)

カルボキシル基含有ビニル樹脂 (C) と離型剤との混合物、グリシジル基含有ビニル樹脂 (E)、結晶性を有するポリエステル (S) との質量比が表 7 に記載の比率となるように各樹脂を混合した。その後、表 7 に記載の反応温度に温度設定した 2 軸混練機 (K E X N S-40 型、栗本鐵工所製) にて、25 kg/h、モーター回転数 1400 rpm で混練反応し、この混練物をスチールベルトクーラー (NR3-Hi ダブルクーラ、日本ベルティング株式会社製) を使用して冷却水温 10℃、冷却水量 90 L/分、ベルトスピード 6 m/分の条件で急冷した後、粉碎し、バインダー樹脂 R-1 ~ R-52 を得た。物性値を表 8 に示す。なお、表 7 中のバインダー樹脂の構成における各比率や M 含有量の計算において、C (カルボキシル基含有ビニル樹脂 (C)) の質量には、離型剤の質量は含まない。

[0171]

[表7]

バインダー 樹脂名	バインダー樹脂原料成分				バインダー樹脂の構成				樹脂S 融点 ℃	融点割 融点 ℃	M含有量 (対 C ₁₅ H ₁₈ 100%) 質量%
	種類	質量%	含有樹脂C と樹脂Dの混合物	含有樹脂E 質量%	結晶性を有する飽和ポ リエステルS 種類	質量%	樹脂S比率 (対 C ₁₅ H ₁₈ 100%) 質量%	樹脂E比率 (対 C ₁₅ H ₁₈ 100%) 質量%			
R-1	C-1	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-2	C-2	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-3	C-3	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-4	C-4	86.7	E-2	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-5	C-5	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-6	C-6	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-7	C-7	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-8	C-8	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-9	C-9	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-10	C-10	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-11	C-11	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-12	C-12	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-13	C-13	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-14	C-14	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-15	C-15	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-16	C-16	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-17	C-17	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-18	C-18	86.7	E-1	6.7	S-2	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-19	C-19	86.7	E-1	6.7	S-3	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-20	C-20	86.7	E-1	6.7	S-4	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-21	C-21	86.7	E-1	6.7	S-5	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-22	C-22	86.7	E-1	6.7	S-6	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-23	C-23	86.7	E-1	6.7	S-7	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-24	C-24	86.7	E-1	6.7	S-8	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-25	C-25	86.7	E-1	6.7	S-9	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-26	C-26	86.7	E-1	6.7	S-10	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-27	C-27	86.7	E-1	6.7	S-11	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-28	C-28	86.7	E-1	6.7	S-12	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-29	C-29	86.7	E-4	10.0	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-30	C-30	86.7	E-3	2.9	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-31	C-31	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-32	C-32	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-33	C-33	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-34	C-34	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-35	C-35	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-36	C-36	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-37	C-37	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-38	C-38	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-39	C-39	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-40	C-40	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-41	C-41	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-42	C-42	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-43	C-43	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-44	C-44	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-45	C-45	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-46	C-46	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-47	C-47	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-48	C-48	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-49	C-49	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-50	C-50	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-51	C-51	86.7	E-1	6.7	S-1	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036
R-52	C-52	86.7	E-1	6.7	S-20	6.7	7.5	7.0	113	98	0.036

[0172] [表8]

表8
(バインダー樹脂の物性)

バインダー 樹脂名	樹脂物性							
	ピーク分子 $\times 10^3$	THF不溶分 質量%	AV KOHmg/g	G'最小値 $\times 10^3$ Pa	G'ピーク °C	G''(120°C) $\times 10^4$ Pa	Mw $\times 10^3$	Mw/Mn
R-1	4.7	14.4	9.5	10.50	76	2.0	157.9	48
R-2	5.6	10.9	6.6	5.32	76	1.5	58.0	18
R-3	13.7	7.8	8.6	3.10	75	0.9	140.1	29
R-4	21.0	4.8	7.0	1.02	80	1.6	95.7	13
R-5	13.6	9.6	8.6	3.60	77	1.1	117.0	22
R-6	13.5	17.2	16.5	4.18	75	1.0	121.0	25
R-7	13.6	6.1	5.3	1.27	74	0.7	143.0	29
R-8	13.5	4.4	8.8	4.08	77	1.3	76.3	14
R-9	13.4	11.2	8.3	3.06	73	0.6	115.0	22
R-10	13.5	7.2	8.6	2.05	70	0.4	126.3	27
R-11	13.6	7.8	8.7	3.15	70	0.5	137.3	29
R-12	13.5	7.6	8.7	3.19	75	1.1	126.9	25
R-13	13.2	7.6	8.6	3.05	74	0.7	117.4	24
R-14	13.4	7.5	8.6	3.00	73	0.8	127.1	25
R-15	13.6	7.8	8.6	3.95	74	0.7	142.1	28
R-16	5.5	9.8	6.7	4.08	75	1.3	49.8	13
R-17	5.3	9.6	6.7	3.03	75	1.1	55.0	16
R-18	13.7	5.9	8.6	1.11	73	0.7	109.3	21
R-19	13.6	19.8	8.2	4.19	74	1.0	60.8	14
R-20	13.2	7.9	8.6	3.05	74	1.0	123.3	23
R-21	13.5	8.3	8.7	2.90	74	1.0	132.1	26
R-22	13.5	7.9	8.6	3.41	74	1.0	128.3	26
R-23	13.1	8.9	8.6	3.20	75	1.1	119.8	25
R-24	13.7	7.8	8.6	3.18	74	1.0	131.5	25
R-25	13.6	8.3	8.1	5.12	73	0.9	87.2	19
R-26	13.7	8.3	10.5	2.63	72	0.7	119.7	21
R-27	13.8	8.1	8.8	2.97	75	1.1	121.0	22
R-28	13.5	7.8	9.6	1.95	70	0.3	126.3	27
R-29	5.6	6.8	7.0	0.64	75	1.0	164.9	43
R-30	21.0	9.1	7.5	1.36	79	1.7	146.4	20
R-31	13.5	20.5	12.7	2.45	72	0.9	87.5	20
R-32	13.5	12.3	10.6	2.83	73	0.9	110.1	25
R-33	13.5	4.2	7.9	1.29	75	1.0	141.6	28
R-35	13.6	8.2	8.5	3.14	77	1.5	110.5	23
R-36	54.0	11.3	8.4	4.73	77	2.8	93.6	11
R-38	13.5	2.9	9.5	0.95	73	0.9	156.8	31
R-39	13.5	7.9	6.3	2.58	67	0.4	136.8	27
R-40	13.2	8.3	8.6	2.11	67	0.2	146.2	29
R-41	13.5	8.4	7.5	4.51	73	1.2	140.1	27
R-42	13.1	8.0	10.0	3.06	72	0.9	130.8	26
R-43	13.1	7.8	8.2	2.13	75	1.2	126.5	23
R-44	13.6	2.5	10.1	0.03	75	0.9	158.5	32
R-45	13.6	2.5	10.2	0.04	75	1.0	153.2	33
R-47	13.7	2.0	7.6	2.19	77	1.3	143.8	29
R-48	4.8	33.4	10.4	19.40	76	2.8	98.3	38
R-49	4.8	2.8	7.9	0.01	77	0.1	21.0	10
R-50	13.5	9.6	8.8	4.35	74	1.0	64.6	13
R-51	13.5	2.5	7.1	0.76	66	0.4	158.8	32
R-52	13.5	2.3	9.5	0.63	66	0.2	156.2	31

[0173] [電子写真トナー（T）の製造例]

(製造例T-1～T-49、T-53、T-54)

表7、または表8に記載のバインダー樹脂（R）100質量%に対し、着色剤としてカーボンブラック（MA100；三菱化学株式会社製）6質量%、荷電調整剤（T-77；保土谷化学工業社製）0.5質量%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・分級後、トナー粒子100質量%に対して疎水性シリカ微粉体（R-812、日本アエロジル株式会社製）0.5質量%、疎水性酸化チタン（NK-T-90、日本アエロジル株式会社製）0.2質量%添加し、コールターカウンターにて測定した体積中位径D50が約7.5 μm のトナーT-1～T-49、T-53、T-54を得た。物性値を表9または表11に示す。

[0174] （製造例T-50）

バインダー樹脂（R）としてR-47を93質量%及びポリエステル樹脂S-13を7質量%とした以外は製造例T-1と同様にしてトナーT-50を得た。物性値を表9に示す。

[0175] （製造例T-51）

疎水性シリカ微粉体（R-812、日本アエロジル株式会社製）0.5質量%、疎水性酸化チタン（NK-T-90、日本アエロジル株式会社製）0.2質量%に加えてステアリン酸亜鉛（関東化学株式会社製）0.2質量%添加した以外は製造例T-50と同様にしてトナーT-51を得た。物性値を表9に示す。

[0176] （製造例T-52）

バインダー樹脂（R）としてR-50を100質量%とした以外は製造例T-1と同様にしてトナーT-52を得た。物性値を表9に示す。

[0177]

[表9]

表9
(トナーの物性)

トナー名	バインダー 樹脂名	トナー物性							
		ビーク分子 ×10 ³	THF不溶分 質量%	AV KOHmg/g	G'最小値 ×10 ³ Pa	G''ビーク ℃	G''(120℃) ×10 ⁴ Pa	Mw ×10 ³	Mw/Mn
T-1	R-1	4.7	9.1	9.2	10.6	77	2.3	124.4	33
T-2	R-2	5.6	8.3	6.4	3.0	77	1.8	36.8	10
T-3	R-3	13.5	6.8	8.4	1.7	76	1.2	104.3	19
T-4	R-4	21.1	5.4	6.5	0.9	81	1.9	123.2	16
T-5	R-5	13.5	7.7	8.4	1.8	78	1.4	79.5	13
T-6	R-6	13.5	10.7	16.1	2.1	76	1.3	69.2	16
T-7	R-7	13.4	6.0	5.2	1.0	75	1.0	123.2	23
T-8	R-8	13.5	5.2	8.7	2.0	78	1.6	74.1	14
T-9	R-9	13.2	8.4	8.1	2.5	74	0.9	101.1	19
T-10	R-10	13.6	6.5	8.4	1.2	71	0.4	95.2	18
T-11	R-11	13.6	6.8	8.5	1.6	71	0.7	107.5	20
T-12	R-12	13.3	6.7	8.5	1.6	76	1.3	87.9	18
T-13	R-13	13.5	6.7	8.4	1.5	75	1.0	104.7	22
T-14	R-14	13.3	6.7	8.4	1.5	74	1.1	101.2	20
T-15	R-15	13.7	6.8	8.4	1.9	75	1.0	115.7	23
T-16	R-16	5.4	7.8	6.5	2.0	76	1.5	49.3	13
T-17	R-17	5.7	7.7	6.5	1.5	76	1.4	54.8	16
T-18	R-18	13.5	5.9	8.4	1.0	74	1.0	104.1	20
T-19	R-19	13.5	12.4	8.1	2.1	75	1.3	41.3	9
T-20	R-20	13.5	6.9	8.4	1.5	75	1.3	98.7	19
T-21	R-21	13.4	7.0	8.5	1.5	75	1.3	89.6	17
T-22	R-22	13.2	6.9	8.4	1.7	75	1.3	100.8	21
T-23	R-23	13.5	7.3	8.5	1.6	76	1.3	94.3	20
T-24	R-24	13.5	6.8	8.4	1.6	75	1.3	112.8	21
T-25	R-25	13.8	7.0	7.9	2.6	74	1.2	66.3	14
T-26	R-26	13.7	7.0	10.2	1.4	73	1.0	88.5	16
T-27	R-27	13.7	7.0	8.7	1.5	76	1.4	81.2	15
T-28	R-28	13.5	6.8	9.3	1.2	71	0.4	94.6	18
T-29	R-29	5.7	6.3	6.9	0.6	76	1.3	135.3	35
T-30	R-30	21.3	7.4	7.3	1.0	81	2.0	123.2	16
T-31	R-31	13.5	12.9	12.4	2.3	73	1.1	50.3	11
T-32	R-32	13.2	8.9	10.4	1.9	74	1.1	83.5	19
T-33	R-33	13.5	5.1	7.8	1.0	76	1.3	136.3	27
T-35	R-35	13.1	7.0	8.3	1.6	78	1.8	80.5	17
T-36	R-36	55.4	8.5	8.1	2.4	78	3.0	42.8	5
T-38	R-38	13.6	4.5	9.4	0.9	74	1.1	143.5	28
T-41	R-41	13.5	7.1	7.3	2.2	74	1.5	111.6	22
T-42	R-42	13.5	6.9	9.9	1.5	73	1.2	110.2	22
T-43	R-43	13.4	6.8	8.0	1.2	76	1.4	99.6	18
T-44	R-44	13.6	2.5	10.1	0.03	76	1.2	176.3	36
T-45	R-45	13.7	2.8	10.2	0.04	76	1.2	163.2	35
T-47	R-47	13.5	4.1	7.5	1.2	76	1.6	145.8	25
T-48	R-48	4.7	30.6	10.0	16.2	75	2.9	48.3	19
T-49	R-49	4.8	2.7	7.8	0.01	75	0.2	17.5	8
T-50	R-47/S-13	13.6	4.3	9.7	1.1	74	1.2	138.5	25
T-51	R-47/S-13	13.6	4.3	9.7	1.1	74	1.2	138.5	25
T-52	R-50	13.5	7.7	8.5	2.1	75	1.2	41.3	7

[0178] (実施例1～33および比較例1～14)

表9に記載のトナーを3質量%に対し、キャリア（パウダーテック株式会社製、F-150）97質量%を混合して現像剤とし、各種評価を行った。結果を表10に示す。

[0179]

[表10]

表10
(トナー性能の評価結果)

実施例/ 比較例 No.	トナー名	定着性	耐オフセッ ト性	耐スミア性	保存性	耐久性	耐感光体 汚染性
実施例1	T-1	○	○	○	○	○	○
実施例2	T-2	○	○	○	○	○	○
実施例3	T-3	○	○	○	○	○	○
実施例4	T-4	○	○	○	○	○	○
実施例5	T-5	○	○	○	○	○	○
実施例6	T-6	○	○	○	○	○	○
実施例7	T-7	○	○	○	○	○	○
実施例8	T-8	○	△	○	○	○	○
実施例9	T-9	○	○	○	△	○	△
実施例10	T-10	○	○	○	△	○	○
実施例11	T-11	○	○	○	△	○	○
実施例12	T-12	○	○	○	○	○	○
実施例13	T-13	○	○	○	○	○	○
実施例14	T-14	○	○	○	○	○	○
実施例15	T-15	○	○	○	○	○	○
実施例16	T-16	○	○	○	○	○	○
実施例17	T-17	○	○	○	○	○	○
実施例18	T-18	○	○	○	○	○	○
実施例19	T-19	○	○	○	○	○	○
実施例20	T-20	○	○	○	○	○	○
実施例21	T-21	○	○	○	○	○	○
実施例22	T-22	○	○	○	○	○	○
実施例23	T-23	○	○	○	○	○	○
実施例24	T-24	○	○	○	○	○	○
実施例25	T-25	○	○	○	○	○	○
実施例26	T-26	○	○	○	○	○	○
実施例27	T-27	○	○	○	○	○	○
実施例28	T-28	○	○	○	△	○	△
実施例29	T-29	○	○	○	○	○	○
実施例30	T-30	○	○	○	○	○	○
実施例31	T-31	○	○	○	△	△	△
実施例32	T-32	○	○	○	○	○	○
実施例33	T-33	△	○	△	○	○	○
比較例1	T-35	×	×	○	○	○	○
比較例2	T-36	×	○	×	○	○	○
比較例3	T-38	○	×	△	×	×	×
比較例4	T-41	×	○	×	○	×	×
比較例5	T-42	△	○	○	×	○	×
比較例6	T-43	×	○	×	○	○	○
比較例7	T-44	○	×	○	×	×	×
比較例8	T-45	○	×	○	×	×	×
比較例9	T-47	×	△	×	○	○	○
比較例10	T-48	×	○	×	○	○	○
比較例11	T-49	○	×	×	○	×	×
比較例12	T-50	○	△	△	×	×	×
比較例13	T-51	○	△	△	×	×	×
比較例14	T-52	○	○	△	×	△	×

[0180] 表10の結果から明らかなように、本発明により製造されたトナー用バインダー樹脂および該樹脂を用いたトナーはいずれも、種々の特性のバランス

に優れたものであった。

[0181] (実施例 3 4、3 5 および比較例 1 5、1 6)

実施例 3 4、3 5 として、以下の評価を行った。

表 1 1 に記載のトナー (T-3 9 および T-4 0) を 3 質量% に対し、キャリア (パウダーテック株式会社製、F-1 5 0) 9 7 質量% を混合して現像剤とし、各種評価を行った。

比較例 1 5、1 6 として、以下の評価を行った。

結晶性を有する飽和ポリエステル樹脂 (S) にステアリン酸亜鉛 5 質量% を添加しない以外は、表 1 1 に記載のトナー (T-3 9 および T-4 0) と同様にしたトナー (T-5 3 および T-5 4)、このトナーを 3 質量% に対し、キャリア (パウダーテック株式会社製、F-1 5 0) 9 7 質量% を混合して現像剤とし、各種評価を行った。

実施例 3 4、3 5 の保存性が、比較例 1 5、1 6 と比較して向上していた。

[0182] [表11]

表11
(トナーの物性)

トナー名	バインダー樹脂名	トナー物性							
		ビーク分子 ×10 ³	THF不溶分 質量%	AV KOHmg/g	G'最小値 ×10 ³ Pa	G'ビーク °C	G''(120°C) ×10 ⁴ Pa	Mw ×10 ³	Mw/Mn
T-39	R-39	13.5	6.9	6.1	1.4	67	0.6	110.3	22
T-40	R-40	13.5	7.0	8.4	1.2	68	0.4	98.6	19
T-53	R-51	13.5	4.3	6.9	0.8	67	0.5	136.2	24
T-54	R-52	13.5	4.2	9.2	0.7	67	0.3	133.8	24

[0183] この出願は、平成 2 1 年 1 1 月 2 0 日に出願された日本特許出願特願 2 0 0 9 - 2 6 5 0 7 1 を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] 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）、これらの反応物、および結晶性を有する飽和ポリエステル（S）、を含むトナー用バインダー樹脂であって、
- 前記結晶性を有する飽和ポリエステル（S）は、75℃以上120℃以下に融点を有し、
- Zn、Ca、Mg、Al、Baから選択される金属成分（M）（ただし、金属酸化物を除く）は、前記結晶性を有する飽和ポリエステル（S）中に分散しており、
- 前記トナー用バインダー樹脂は、
- 測定周波数6.28ラジアン／秒において、
- 120℃での損失弾性率（G''）が $0.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $2.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下であり、
- 貯蔵弾性率（G'）の50℃以上200℃以下における最小値が $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下である、トナー用バインダー樹脂。
- [請求項2] 前記カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）、前記グリシジル基含有ビニル樹脂（E）、これらの反応物、および前記結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の合計100質量％に対して、前記金属成分（M）を0.011質量％以上1質量％以下含有する、請求項1に記載のトナー用バインダー樹脂。
- [請求項3] 前記金属成分（M）が有機金属塩由来である、請求項1または2に記載のトナー用バインダー樹脂。
- [請求項4] 前記金属成分（M）が下記一般式で表される脂肪酸金属塩由来である、請求項1から3のいずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。
- [化1]



(n は11から22の整数であり、 m は2から3の整数であり、 M は Zn 、 Ca 、 Mg 、 Al 、 Ba から選択される金属である)

[請求項5] 測定周波数6.28ラジアン／秒において、70℃以上85℃以下に損失弾性率(G'')のピークを1つ有する、請求項1から4のいずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。

[請求項6] 前記結晶性を有する飽和ポリエステル(S)の融点以下に融点を有する離型剤を含む、請求項1から5のいずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。

[請求項7] 前記離型剤の融点が、
前記結晶性を有する飽和ポリエステル(S)の融点に対し、-50℃以上0℃以下であり、
前記カルボキシ基含有ビニル樹脂(C)、前記グリシジル基含有ビニル樹脂(E)、これらの反応物、および前記結晶性を有する飽和ポリエステル(S)の合計100質量%に対して、前記離型剤を1質量%以上10質量%以下含む、
請求項6に記載のトナー用バインダー樹脂。

[請求項8] 前記結晶性を有する飽和ポリエステル(S)が、炭素数2以上4以下の脂肪族ジオールから選ばれるアルコール成分と炭素数4以上6以下の脂肪族ジカルボン酸から選ばれるカルボン酸成分とを重縮合して得られたものである、請求項1から7のいずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。

[請求項9] 前記カルボキシ基含有ビニル樹脂(C)、前記グリシジル基含有ビニル樹脂(E)、これらの反応物、および前記結晶性を有する飽和ポリエステル(S)の合計100質量%に対して、前記結晶性を有する飽和ポリエステル(S)を1質量%以上25質量%以下含有する、請求項1から8のいずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。

[請求項10] 前記結晶性を有する飽和ポリエステル(S)が、クロロホルム可溶分の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、5000以上15000以下の領域にメインピークを有し、

前記結晶性を有する飽和ポリエステル（S）の酸価が25mg KOH/g以上70mg KOH/g以下である、請求項1から9のいずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。

[請求項11]

前記トナー用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3,000以上25,000未満の領域にメインピークを有し、

前記トナー用バインダー樹脂中にTHF不溶分を3質量%以上30質量%未満含み、

前記トナー用バインダー樹脂の酸価が4.5mg KOH/g以上30mg KOH/g以下である、請求項1から10のいずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。

[請求項12]

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150000以上350000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3000以上25000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）は、10/90以上50/50以下であり、

前記カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）の酸価は、3mg KOH/g以上25mg 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30000以上70000以下の領域にピークを有し、エポキシ価が0.003Eq/100g以上0.100Eq/100g以下であり、

前記カルボキシル基含有ビニル樹脂（C）と前記グリシジル基含有ビニル樹脂（E）との質量比（C/E）は、 $87/13$ 以上 $99/1$ 以下である、請求項1から11のいずれかに記載のトナー用バインダー樹脂。

- [請求項13] トナー用バインダー樹脂、着色剤を含有するトナーであって、
測定周波数 6.28 ラジアン/秒において、
 120°C での損失弾性率（ G'' ）が $0.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $2.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下であり、
貯蔵弾性率（ G' ）の 50°C 以上 200°C 以下における最小値が 1.0×10^2 以上 1.5×10^4 であり、
前記トナー用バインダー樹脂が、請求項1から12のいずれかに記載のトナー用バインダー樹脂である、トナー。

- [請求項14] 測定周波数 6.28 ラジアン/秒において、
 70°C 以上 85°C 以下に損失弾性率（ G'' ）のピークを1つ有する、請求項13に記載のトナー。

- [請求項15] 前記トナー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 $2,000$ 以上 $25,000$ 未満の領域にメインピークを有し、
前記トナー用バインダー樹脂由来のTHF不溶分を3質量%以上30質量%未満含む、
請求項13または14に記載のトナー。

- [請求項16] 結晶性を有する飽和ポリエステル（S）に有機金属塩を加えて混合物を得る工程と、
得られた前記混合物、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）を混合する工程を含む、トナー用バインダー樹脂の製造方法。

- [請求項17] トナー用バインダー樹脂を得る工程と、

前記トナー用バインダー樹脂と着色剤とを混合する工程と、を含み
、
前記トナー用バインダー樹脂は、請求項 16 に記載の製造方法で得られる、トナーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/006696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/087(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, G03G9/08(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, C08L67/00, G03G9/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-015232 A (Canon Inc.), 24 January 2008 (24.01.2008), (Family: none)	1-17
A	JP 2004-233983 A (Canon Inc.), 19 August 2004 (19.08.2004), & US 2004/0161688 A1 & EP 1437629 A2 & DE 602004023016 D	1-17
A	JP 2000-010343 A (Canon Inc.), 14 January 2000 (14.01.2000), & US 5989770 A & EP 952493 A1 & DE 69916523 T & DE 69916523 D	1-17
A	JP 3-231757 A (Konica Corp.), 15 October 1991 (15.10.1991), (Family: none)	1-17



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
07 December, 2010 (07.12.10)

Date of mailing of the international search report
14 December, 2010 (14.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03G9/087(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03G9/087, C08L67/00, G03G9/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

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
A	JP 2008-015232 A（キヤノン株式会社）2008.01.24,（ファミリーなし）	1 - 1 7
A	JP 2004-233983 A（キヤノン株式会社）2004.08.19, & US 2004/0161688 A1 & EP 1437629 A2 & DE 602004023016 D	1 - 1 7
A	JP 2000-010343 A（キヤノン株式会社）2000.01.14, & US 5989770 A & EP 952493 A1 & DE 69916523 T & DE 69916523 D	1 - 1 7
A	JP 3-231757 A（コニカ株式会社）1991.10.15,（ファミリーなし）	1 - 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

0 7 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 4 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

福田 由紀

2 H

9 1 1 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1