

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 24 日 (24.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/111730 A1

(51) 国際特許分類: **G03G 9/087**, C08G 81/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/009090

(22) 国際出願日: 2005 年 5 月 18 日 (18.05.2005)

(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2004-148715 2004 年 5 月 19 日 (19.05.2004) 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): 廣田 義人 (HI-ROTA, Yoshihito) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BINDER RESIN FOR TONER, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND TONER

(54) 発明の名称: トナー用バインダー樹脂、その製法、及びトナー

(57) Abstract: A binder resin for a toner, which is produced by subjecting an amorphous resin and a crystalline resin to melting, kneading and reaction and is characterized in that it comprises a network structure having the crystalline resin as a component; a method for producing the binder resin; and a toner using said binder resin. The above binder resin for a toner is used in an electronic photography and the like, and is a binder resin containing a crystalline resin which combines excellent low temperature fixation property and excellent offset resistance.

(57) 要約: 本発明は、電子写真等において用いられるトナー用バインダー樹脂に関するものであり、優れた低温定着性と耐オフセット性を両立させた、結晶性樹脂含有トナー用バインダー樹脂とその製造方法、及び該バインダー樹脂を用いたトナーを得ることを課題とする。この課題は、非晶性樹脂と結晶性樹脂を熔融混練反応させて得られる、結晶性樹脂を一成分とするネットワーク構造を含むことを特徴とするトナー用バインダー樹脂を用いることで解決できる。



WO 2005/111730 A1

明 細 書

トナー用バインダー樹脂、その製法、及びトナー

技術分野

- [0001] 本発明は電子写真法、静電記録法、静電印刷法において用いられるトナー用バインダー樹脂、その製法、およびトナーに関する。

背景技術

- [0002] 電子写真等において用いられるトナーの定着性と耐オフセット性は互いにトレードオフの関係にある。従って、如何に両者を両立させるかがトナー用バインダー樹脂を設計する際の課題となる。また、トナーには保存性、すなわち定着装置内でトナー粒子が凝集すなわちブロッキングしない特性も同時に要求される。
- [0003] このような要求に対して、非晶樹脂より構成されるバインダー樹脂中に結晶性成分を導入することで低温での定着性を改良させる技術が知られている。結晶性樹脂はその融点を介して急激に溶融・低粘度化するため、少ない熱エネルギーで樹脂の粘度を下げる事が可能であり、定着性の改善が期待される。
- [0004] 非晶性樹脂より構成されるバインダー樹脂中に結晶性樹脂を導入する公知の技術として、(i)ブロック共重合体、グラフト共重合体という形で、非晶性樹脂と結晶性樹脂を分子鎖レベルでハイブリッドする方法(例えば、特許文献1参照)、(ii)相溶性の良い非晶性樹脂と結晶性樹脂の組合せを、溶融ブレンド、紛体ブレンドなどの物理的な混練方法でブレンドする方法(例えば、特許文献2参照)、そして、(iii)相溶性の悪い非晶性樹脂と結晶性樹脂の組合せを、溶融ブレンド、紛体ブレンドなどの物理的な混練方法でブレンドする方法(例えば特許文献3、特許文献4参照)などが提案されている。しかし、上記(i)、(ii)の方法では、非晶質部と結晶質部の相溶性が良好であり、結晶に成長できない結晶性ポリマー鎖が非晶質部に多く残存し、十分な保存性を維持することが難しい。そのため、一定時間の熱処理を施すなどして、結晶の成長を促進、制御する工程を要する場合がある(特許文献5参照)。また、(iii)の方法では、非晶質部と結晶質部の相溶性が乏しく、結晶性樹脂の分散が困難となり、トナー特性の安定性を確保することが困難となる。また、結晶性ポリエステルと非晶性

ポリエステルモノマー組成を適度に調整することで、両成分の相溶性を制御し、結晶性ポリエステルの分散径を $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ で微分散させる方法も知られている(例えば、特許文献6参照)。しかしながら、その場合でも、バインダー樹脂製造時、及びトナー製造時の冷却条件によって結晶のサイズ、分布が変動してしまうため、トナー特性の安定性を確保することにおいて課題が残る。加えて、使用できるモノマーの種類、組成が限定されてしまう。

特許文献1:特開平4-26858号公報

特許文献2:特開2001-222138号公報

特許文献3:特開昭62-62369号公報

特許文献4:特開2003-302791号公報

特許文献5:特開平1-35456号公報

特許文献6:特開2002-287426号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、優れた低温定着性と耐オフセット性を両立させた、結晶性樹脂含有トナー用バインダー樹脂を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討し、本発明を完成した。すなわち本発

明は、結晶性樹脂を一成分とするネットワーク構造を含むことを特徴とするトナー用バインダー樹脂である。

- [0007] 本発明はまた、以下の(1)～(3)の要件をすべて満たすことを特徴とするトナー用バインダー樹脂である。

(1) DSC測定において測定される結晶融解熱量が 5J/g 以上であり、且つ融解ピーク温度が $60 \sim 120^\circ\text{C}$ である。

(2) 180°C での貯蔵弾性率(G')が 100Pa 以上である。

(3) Carr Purcel Meiboom Gill(CPMG)法を用いて行うパルスNMR測定において、求められる ^1H 核の自由誘導減衰曲線(FID)の初期シグナル強度を100%と

したとき、20msの相対シグナル強度が30%以下で、且つ80msの相対シグナル強度が20%以下である。

[0008] 本発明はまた、テトラヒドロフラン(THF)可溶分とTHF不溶分からなり、塊状の当該樹脂をTHFに浸漬した際、塊状の樹脂全体が膨潤することを特徴とするトナー用バインダー樹脂である。

[0009] 本発明はまた、官能基を有するモノマー量が仕込み総モノマー量に対して8重量%以上であり、且つピーク分子量が2万以上である非晶性樹脂(X)、官能基を有するモノマー量が仕込み総モノマー量に対して5重量%未満であり、且つピーク分子量が1万未満である非晶性樹脂(Y)及び、結晶性樹脂(Z)を溶融混練反応させる工程を有することを特徴とする上記のトナー用バインダー樹脂の製造方法である。

発明の効果

[0010] 本発明のトナー用バインダー樹脂を用いることで、低温での優れた定着性と耐オフセット性を両立させ、且つ保存性にも優れ、安定なトナー特性を有する電子写真用トナーを提供することが出来る。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]実施例1で使用了樹脂をTHFに浸漬した様子を表した写真
[図2]比較例4で使用了樹脂をTHFに浸漬した様子を表した写真
[図3]実施例1で使用了トナー用バインダー樹脂の走査型電子顕微鏡写真
[図4]実施例1で使用了トナー用バインダー樹脂の走査型電子顕微鏡写真
[図5]実施例1で使用了トナー用バインダー樹脂から抽出されたTHF不溶部の電子顕微鏡写真
[図6]比較例1で使用了トナー用バインダー樹脂の走査型電子顕微鏡写真

符号の説明

- [0012] (1)未反応の結晶性ポリエステル樹脂及び結晶性ポリエステル樹脂とスチレンアクリル系樹脂との反応物
(2)未反応のスチレンアクリル系樹脂
(3)結晶性ポリエステルのラメラ
(4)THF不溶部中の穴

(5) スチレンアクリル系樹脂

(6) 結晶性ポリエステル樹脂

発明を実施するための最良の形態

- [0013] 本発明のトナー用バインダー樹脂は、結晶性樹脂を一成分とするネットワーク構造を含有する。本発明において、結晶性樹脂を一成分とするネットワーク構造とは、非晶性樹脂と結晶性樹脂とを骨格成分に有するネットワーク構造を表す。この構造をとることで、融点を介して急激に低粘度化する結晶性樹脂の特性を活用することができる。すなわち、本発明の結晶性樹脂を一成分とするネットワーク構造は公知のネットワーク構造よりも熱応答性が高く、少ない熱エネルギーで樹脂全体の粘度を下げる事が可能である。さらに、熔融状態における樹脂粘度の低下を抑制することができる。そのため、十分な耐オフセット性を維持したまま、従来のトナー用バインダー樹脂よりも優れた定着性を発現することができる。本発明の結晶性樹脂を一成分とするネットワーク構造を、トナーよりも十分に小さな大きさで、トナー粒子中に均一に形成させることで、トナー粒子間の品質差が少ない、安定なトナー特性を発現することができる。
- [0014] また、当該結晶性樹脂を一成分とするネットワーク構造は、公知の結晶性樹脂導入技術に対して以下の特徴を有する。(a) 結晶性樹脂と非晶性樹脂とは熔融状態で非相溶の関係にあり、両成分は混ざり合わない。(b) 保存性を悪化させる懸念のある結晶性樹脂が、保存性改善効果のある高分子量、もしくは高ガラス転移温度(T_g)の樹脂中に $1\mu\text{m}$ 以下のサイズで分布している。(c) 結晶性樹脂がランダムに分散しているのではなく、連続相もしくは部分的な連続相を構成する成分の1つとして存在している。(a)の特徴によって結晶に成長できない結晶性樹脂が非晶質部へ残存する可能性は低下し、更に(b)の特徴によって結晶性樹脂と非晶性樹脂の界面が保存性改善効果のある高分子量、もしくは高 T_g の樹脂によって保護されるため十分な保存性を維持することが可能となる。また、(b)の特徴によって結晶性樹脂は $1\mu\text{m}$ 以下のサイズで分散するためトナー特性の安定性を確保することが可能となる。また、一般的に複数成分より構成されるポリマーブレンドにおいては、そのブレンド物が固体から高粘度熔融物、そして低粘度熔融物へと熔融する特性(熔融特性)は、特に高粘

度の溶融状態において、連続相を構成する成分の本来有する溶融特性が支配的に寄与する。そのため、(c)の特長によって、少ない結晶性樹脂導入量で樹脂全体の溶融特性を改良することができ、定着性を改善することができる。結果的には、結晶性樹脂の導入量が少量となるため、十分な保存性を維持すること及びトナー特性の安定性を確保することを解決できる。

[0015] 本発明の結晶性樹脂を一成分とするネットワーク構造を含むトナー用バインダー樹脂は、以下の3つの要件を同時に満足する。

- (1) DSC測定において測定される結晶融解熱量が 5J/g 以上であり、且つ融解ピーク温度が $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ である。
- (2) 180°C での貯蔵弾性率(G')が 100Pa 以上である。
- (3) Carr Purcel Meiboom Gill (CPMG)法を用いて行うパルスNMR測定において、求められる ^1H 核の自由誘導減衰曲線(FID)の初期シグナル強度を100%としたとき、 20ms の相対シグナル強度が30%以下で、且つ 80ms の相対シグナル強度が20%以下である。

[0016] 要件(1)は、トナー用バインダー樹脂中に結晶性樹脂が含有されていることを示すものである。要件(2)は、トナー用バインダー樹脂中に、溶融した樹脂の粘度が低下することを抑制する成分が存在することを示すものである。また、要件(3)は、トナー用バインダー樹脂中に含有される結晶性樹脂が、トナー粒子よりも十分小さなサイズで非晶性樹脂中に導入されており、且つ溶融状態にあるバインダー樹脂中では、結晶性樹脂のポリマー鎖が非晶性樹脂のポリマー鎖との相互作用によって、自由に運動できない状態であることを示すものである。上記の3つの要件を満たすことによって、(A)結晶性樹脂は十分に小さなスケールで、且つ結晶化できる状態で非晶性樹脂中に導入されている、(B)結晶性樹脂はバインダー樹脂が溶融した状態にあっても、非晶性樹脂が障害となって自由に運動できない状態である、(C)バインダー樹脂中には溶融した樹脂の粘度低下を抑制する成分が存在することが示される。つまりは、当該結晶性樹脂を一成分とするネットワーク構造の特徴である(b)「保存性を悪化させる懸念のある結晶性樹脂が、保存性改善効果のある高分子量、もしくは高 T_g の樹脂中に $1\mu\text{m}$ 以下のサイズで分布している」が

(A)、(B)、及び原料となる樹脂物性から示され、(c)「結晶性樹脂がランダムに分散しているのではなく、連続相もしくは部分的な連続相を構成する成分の1つとして存在している」が(B)、(C)、及び原料となる樹脂物性から示される。また、(a)「熔融状態で結晶性樹脂と非晶性樹脂とは非相溶の関係にあり、両成分は混ざり合わない」については原料となる樹脂物性から示される。

[0017] 上記の要件(1)は示差走査熱量測定(DSC)を用いて評価される。その測定方法は以下の通りである。10℃/minで20℃から170℃まで昇温後、10℃/minで0℃まで降温して、再度10℃/minで170℃まで昇温するDSC測定において、2度目の昇温時に測定される結晶融解熱量が1～50J/g、好ましくは5～40J/g、更に好ましくは10～30J/gであり、且つ融解ピーク温度が50～130℃、好ましくは60～120℃、更に好ましくは70～110℃である。結晶融解熱量が1J/g未満では定着性改善効果が見られず、50J/g以上ではトナー特性が不安定となる。また、融解ピーク温度が50℃未満では保存性に悪影響を及ぼし、130℃以上では定着性改善効果が見られない。

[0018] 本発明において要件(2)は粘弾性測定装置を用いて評価される。ギャップ長1mm、周波数1Hzで50℃から200℃まで2℃/minで行う粘弾性測定において、180℃での貯蔵弾性率(G')が50～10,000Pa、好ましくは100～3,000Pa、更に好ましくは300～2,000Paである。 G' が50Pa未満では十分な耐オフセット性が得られず、10,000Pa以上では定着性を悪化させる。

[0019] 本発明において要件(3)はパルスNMRを用いて評価される。パルスNMRはポリマー分子鎖の運動性や異成分間の相互作用状態を評価する方法として一般的に行われている分析であり、樹脂を構成する全成分の ^1H 横緩和時間を測定することで評価される。ポリマー鎖の運動性が低いほど緩和時間は短くなるため、シグナル強度の減衰は早くなり、初期シグナル強度を100%としたときの相対シグナル強度は少ない時間で低下する。また、ポリマー鎖の運動性が高いほど緩和時間は長くなるため、シグナル強度の減衰は遅くなり、初期シグナル強度を100%としたときの相対シグナル強度は長時間かけて緩やかに低下する。Carr Purcel Meiboom Gill(CPMG)法により、測定温度160℃、観測パルス幅2.0 μsec 、繰り返し時間4secで行うパル

スNMR測定において、求められる¹H核の自由誘導減衰曲線(FID)の初期シグナル強度を100%としたとき、20msの相対シグナル強度が3~40%、好ましくは3~30%、更に好ましくは3~20%であり、且つ80msの相対シグナル強度が0.5~30%、好ましくは0.5~20%、更に好ましくは0.5~10%である。20msの相対シグナル強度が3%未満、且つ80msの相対シグナル強度が0.5%未満では定着性改善効果が見られず、20msの相対シグナル強度が40%以上、且つ80msの相対シグナル強度が30%以上ではトナー特性が不安定となる。

[0020] 本発明の結晶性樹脂を一成分とするネットワーク構造は、例えばテトラヒドロフラン(THF)などの溶剤を用いて抽出試験を行うことで、不溶分としてバインダー樹脂中より分離される。該THF不溶部の含有量は、バインダー樹脂中に10~90重量%、好ましくは15~85重量%である。THF不溶部の含有量を上記の範囲内とすることで、良好な耐オフセット性が得られる。

[0021] 当該THF抽出試験は、樹脂固形物をTHFに浸漬した後、エタノールに浸漬し、乾燥することで行われる。当該THF不溶部は、THFに浸漬した状態において、一般に形状が崩れることなく、図1に示すように、樹脂全体が膨潤した形態で観察される。また、当該樹脂固形物は粉体の樹脂を溶融、塊状化させたものであってもかまわない。本現象は本発明のトナー用バインダー樹脂に特徴的なものであり、結晶性樹脂を非晶性樹脂中にランダムに分散させた樹脂では、図2に示すように観察することができない。

[0022] 当該THF不溶部は、一般に走査型電子顕微鏡(SEM)によって平均孔径が0.05~2 μ m、好ましくは0.1~1 μ mの多孔質構造として観察され、且つ当該THF不溶分の結晶融解熱量が樹脂全体の結晶融解熱量に対して1.2倍以上、好ましくは1.5倍以上、更に好ましくは2倍以上である。平均孔径が0.05 μ m未満では保存性に悪影響を及ぼし、2 μ m以上ではトナー特性が不安定となる。また、当該THF不溶分の結晶融解熱量が樹脂全体の結晶融解熱量に対して1.2倍未満でも、トナー特性が不安定となる。当該THF不溶分が多孔構造を有し、かつ当該THF不溶分の結晶融解熱量が樹脂全体の結晶融解熱量の1.5倍以上であることで、当該結晶性樹脂を一成分とするネットワーク構造の特徴である(c)「結晶性樹脂がランダムに分散して

いるのではなく、連続相もしくは部分的な連続相を構成する成分の1つとして存在している」をより確かなものとして確認できる。

- [0023] 本発明のネットワーク構造は、例えば走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 観察を行うことで、THFによる抽出を行うことなく、直接観察することができる。SPMは、粘弾性などの物理情報をナノスケールの分解能で検出することが出来る測定装置であり、ネットワーク成分とそれ以外の成分とをコントラストをつけて画像化することが出来る。
- [0024] 本発明のトナー用バインダー樹脂に含有される非晶性樹脂は、スチレンアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエステルポリアミド系樹脂、及びそれらを複合化させたハイブリッド樹脂など特に制限されるものではないが、THF可溶分であることが好ましい。
- [0025] これらの中でもスチレンアクリル系樹脂は、吸水性が極めて低く、環境安定性に優れているため、本発明において特に好ましく使用できる。スチレンアクリル系樹脂のガラス転移温度は10～120℃であることが好ましい。ガラス転移温度が10℃未満では十分な保存性が得られない場合があり、140℃を超えると十分な低温定着性が得られない場合がある。また、スチレンアクリル系樹脂のピーク分子量は好ましくは1000～500000、さらに好ましくは3000～100000である。ピーク分子量が1000未満では十分な樹脂強度が得られない場合があり、500000を超えるものでは、低温での十分な定着性が発現されない場合がある。
- [0026] 本発明において、スチレンアクリル系樹脂とは、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合体を表す。スチレンアクリル系樹脂に用いられるスチレン系モノマー、アクリル系モノマーは特に限定されない。好ましくは、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-アセトキシスチレン等のスチレン系モノマー；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどのアルキル基の炭素数が0～18のアルキル(メタ)アクリレート；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノ基含有(メタ)アクリレート；(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のグリシジル基含有(メタ)アクリレートが挙げられる。その他、上記モノマーと共重合可能なモノマーとしてアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系モノマー、酢酸ビニルなどのビニルエステル類;ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル類;マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸のモノエステルなどの不飽和カルボン酸もしくはその無水物等を用いてもよい。

- [0027] これらのうちスチレン系モノマー、アルキル基の炭素数が0~18のアルキル(メタ)アクリレート、不飽和カルボン酸が好ましく、スチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸が更に好ましい。
- [0028] スチレンアクリル系樹脂の重合方法としては、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合と溶液重合の組み合わせなど、任意の方法を選択できる。これらの重合法のうち、溶液重合が好ましい。溶液重合では、多くの官能基を導入した樹脂や比較的分子量の小さい樹脂を得やすい。
- [0029] 本発明のトナー用バインダー樹脂に含有される結晶性樹脂は、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、及びそれらを複合化させたハイブリッド樹脂など特に制限されるものではないが、THF不溶分であることが好ましい。
- [0030] これらの中でもポリエステル系樹脂は、融点の制御が容易であるため、本発明において特に好ましく使用できる。結晶性ポリエステル系樹脂の融解ピーク温度は、好ましくは50~170℃、更に好ましくは80~110℃である。50℃未満では十分な保存性が得られない場合があり、170℃を超えると十分な低温定着性が発現されない場合がある。また、結晶性ポリエステル系樹脂のピーク分子量は1000~100000であることが好ましい。1000未満では十分な保存性が得られない場合があり、100000を超えると結晶化速度の低下に伴い生産性が低下する場合がある。
- [0031] 該結晶性ポリエステル系樹脂は、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を重縮合させて得られた樹脂が好ましい。脂肪族ジオールの炭素数は2~6であることが好ましく、更に好ましくは4~6である。脂肪族ジカルボン酸の炭素数は2~22であることが好ましく、更に好ましくは6~20である。
- [0032] 炭素数が2~6の脂肪族ジオールとしては、1,4-ブタンジオール、エチレングリコ

ール、1、2-プロピレングリコール、1、3-プロピレングリコール、1、6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1、4-ブテンジオール、1、5-ペンタンジオール等が好ましい。

[0033] 炭素数2～22の脂肪族ジカルボン酸としてはマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸などの不飽和脂肪族ジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、デカンジオール酸、ウンデカンジオール酸、ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジオン酸、オクタデカンジオン酸、エイコサンジオン酸などの飽和脂肪族ジカルボン酸及びこれらの酸の無水物、アルキル(炭素数1～3)エステル等が挙げられる。

[0034] 結晶性ポリエステル系樹脂は、例えばアルコール成分とカルボン酸成分を、不活性ガス雰囲気中にて、好ましくは120～230℃の温度で反応させること等により得ることができる。この反応において、必要に応じて公知のエステル化触媒や重合禁止剤を用いても良い。また、重合反応の後半に反応系を減圧することにより、反応を促進させてもよい。

[0035] 本発明のネットワーク構造は、例えば結晶性樹脂と非晶性樹脂とを溶融混練させながら、両成分を反応させることで得られる。結晶性樹脂、非晶性樹脂の組み合わせとしては特に制限はないが、お互いに非相溶であることが好ましい。

[0036] 結晶性樹脂が有する官能基としては、水酸基やカルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基等が挙げられる。また、非晶性樹脂が有する官能基としては、結晶性樹脂が有する官能基との反応性を有していれば良く、カルボキシル基、水酸基、エステル基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基等が挙げられる。これらの中でも、特に末端に水酸基を有する結晶性樹脂(Z)と、カルボキシル基を有する非晶性樹脂間での脱水縮合反応が好ましい。

[0037] また、該非晶性樹脂は分子量、及び官能基を有するモノマー組成が異なる、複数成分より構成されることが好ましい。非晶性樹脂を構成する成分のうち、1成分はピーク分子量1万以上、官能基を有するモノマーが仕込み総モノマー当たり5%以上、好ましくはピーク分子量2万以上、官能基を有するモノマーが仕込み総モノマー当たり

8%以上、更に好ましくはピーク分子量3万以上、官能基を有するモノマーが仕込み総モノマー当たり10%以上の非晶性樹脂(X)である。更に、もう1成分はピーク分子量12,000未満、官能基を有するモノマーが仕込み総モノマー当たり8%以下、好ましくはピーク分子量10,000以下、官能基を有するモノマーが仕込み総モノマー当たり5%以下、更に好ましくはピーク分子量8,000以下、官能基を有するモノマーが仕込み総モノマー当たり3%以下の非晶性樹脂(Y)である。

[0038] 更に、反応を促進するために、官能基を多く有する低分子化合物、オリゴマー、ポリマー等を反応促進剤として添加しても良い。本発明のトナー用バインダー樹脂は好ましくは、非晶性樹脂(X)、非晶性樹脂(Y)、及び結晶性樹脂(Z)が混在する状態で、加熱・混練することで製造される。結晶性樹脂(Z)は官能基を有するモノマー含量の違いに依存して、非晶性樹脂(X)と優先して反応する。この反応性の違いにより、非晶性樹脂成分間に相分離が誘起され、非晶性樹脂(Y)に対して非晶性樹脂(X)及び結晶性樹脂(Z)が分離し、結果的に、結晶性樹脂を一成分とするネットワーク構造を創ることができる。また、結晶性樹脂は、反応の進行に伴いその界面が安定化されるため、その分散径は微細化してゆき、結果的に、トナー粒径に対して十分に小さなサイズで、結晶性樹脂を均一に分布させることが出来る。

[0039] 本発明のトナー用バインダー樹脂を製造するためには、結晶性樹脂と非晶性樹脂間の相溶性を精度良く制御する必要がないため、幅広い樹脂選択性、モノマー選択性を可能とする。

[0040] 本発明のトナー用バインダー樹脂を、結晶性樹脂と非晶性樹脂との反応によって形成させる場合の反応条件は、反応させる官能基の組み合わせにより異なる。例えば末端に水酸基を有する結晶性ポリエステル系樹脂と、カルボキシル基を有するスチレンアクリル系樹脂とを反応させる場合には、両成分を150～250℃の温度で1～50時間、熔融混練することによって製造される。

[0041] また、結晶性樹脂と非晶性樹脂との反応は、溶媒を用いて溶解、均一分散させた後に、溶剤を除去して反応を開始させることが好ましい。反応前に溶剤を使用することで、均一に反応を進行させることができる。ここで使用する溶剤としては、特に制限はなく、好ましくは、キシレン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、THF

である。

- [0042] 結晶性樹脂／非晶性樹脂の重量比は、1／99～50／50が好ましく、5／95～30／70がより好ましい。1／99未満では低温での定着性が不十分な場合があり、50／50を超えるとトナー特性が不安定となる。
- [0043] 本発明のトナー用バインダー樹脂中における結晶性樹脂の分散状態は、透過型電子顕微鏡や走査型プローブ顕微鏡で観察することができる。
- [0044] 本発明のトナー用バインダー樹脂は、着色剤、必要に応じて帯電制御剤、ワックス、顔料分散剤と共に、公知の方法で電子写真用トナーとすることが出来る。
- [0045] 着色剤としては、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、マグネタイト等の黒色顔料、黄鉛、黄色酸化鉄、ハンザイエローG、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、シスアゾイエロー、モリブデンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレン、ブリリアントオレンジGK、ベンガラ、キナクリドン、ブリリアントカーミン6B、フリザリンレーキ、メチルバイオレットレーキ、ファストバイオレットB、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、酸化チタン、亜鉛華等の公知の有機および無機顔料が挙げられる。その量は通常、本発明のトナー用バインダー樹脂100重量部に対して5～250重量部である。
- [0046] また、ワックスとして、必要に応じて本発明の効果を阻害しない範囲に於いて、例えばポリ酢酸ビニル、ポリオレフィン、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、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族石油樹脂、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、脂肪酸アミドワックス、塩ビ樹脂、スチレンーブタジエン樹脂、クロマンーインデン樹脂、メラミン樹脂等を一部添加使用してもよい。
- [0047] また、ニグロシン、4級アンモニウム塩や含金属アゾ染料をはじめとする公知の荷電調整剤を適宜選択して使用でき、使用量は本発明のトナー用バインダー樹脂100重量部に対し、好ましくは0.1～10重量部である。
- [0048] 本発明の電子写真用トナーを作る方法としては、公知の方法が採用できる。例えば、本発明のトナー用バインダー樹脂、着色剤、荷電調整剤、ワックス等を予めプレミッ

クスした後、2軸混練機を用いて加熱溶融状態で混練し、冷却後微粉碎機を用いて微粉碎し、さらに空気式分級器により分級し、通常8～20 μ mの範囲の粒子を集めて電子写真用トナーが得られる。この場合、2軸混練機での加熱溶融条件は2軸混練機吐出部の樹脂温度は165℃未満で、滞留時間180秒未満であることが好ましい。上記により得られた電子写真用トナー中のトナー用バインダー樹脂の含有量は目的に応じて調整できる。含有量は、好ましくは50重量%以上、更に好ましくは60重量%以上である。含有量の上限は、好ましくは99重量%である。

実施例

[0049] (融解ピーク温度、熱量およびガラス転移温度)

示差走査熱量計(TA Instruments製、DSC-Q1000)を用いて、トナーもしくはバインダー樹脂、及びそれらのTHF不溶分の結晶融解ピーク温度、結晶融解熱量、ガラス転移温度を求めた。10℃/minで20℃から170℃まで昇温後、10℃/minで0℃まで降温して、再度10℃/minで170℃まで昇温する過程において、2度目の昇温時における融解ピーク温度、及びガラス転移温度を、JIS K7121「プラスチックの転移温度測定方法」に習い算出した。ガラス転移温度は補外ガラス転移開始温度をもって測定値とした。また、2度目の昇温時における結晶融解熱の熱量はJIS K7122「プラスチックの転移熱量測定方法」に習い、吸熱ピーク面積から算出した。

[0050] (粘弾性測定)

粘弾性測定装置(レオロジカ社製、STRESS TECH)を用い、以下の条件でトナー及びバインダー樹脂の粘弾性測定を行った。

測定モード: Oscillation StrainControl

ギャップ長: 1mm

周波数: 1Hz

プレート: パラレルプレート

測定温度: 50℃から200℃

昇温速度: 2℃/min

[0051] 測定は150℃の測定ステージ上に、粉体の樹脂サンプルを溶融させ、厚さ1mmの

パラレルプレートサイズに成形した後に、50℃まで降温して測定を開始した。上記測定より、180℃での貯蔵弾性率(G')を求めた。

[0052] (パルスNMR測定)

固体NMR測定装置(日本電子製、HNH-MU25)を用い、以下の条件でトナー及びバインダー樹脂のパルスNMR測定を行った。

サンプル形状: 粉体

測定手法: Carr Purcel Meiboom Gill (CPMG) 法

観測核: ^1H

測定温度: 160℃

観測パルス幅: 2.0 μsec

繰り返し時間: 4sec

積算回数: 8回

[0053] 求められる ^1H 核の自由誘導減衰曲線(FID)の初期シグナル強度を100%とし、20 ms及び80ms後の相対シグナル強度を求めた。

[0054] (形態観察)

走査電子顕微鏡(日立製作所製、S-800)を用い、任意の倍率でトナー及びバインダー樹脂のTHF不溶分をSEM観察に供した。また、透過型電子顕微鏡(日立製作所製、H-7000)を用い、任意の倍率でトナー及びバインダー樹脂のTEM観察を行った。TEM観察の測定試料は冷却下、ウルトラミクロトームを用いて超薄膜切片を作成し、ルテニウム染色を施して測定に供した。本染色方法では、結晶性ポリエステルは染色されず白く観察される。白く観察されるドメインサイズのうち、最も大きなものの直径(楕円体の場合は長径)を測定し、結晶サイズとした。また、0.5 μm 以上のドメインが観察されなかった場合には、結晶サイズを<0.5 μm とした。

[0055] (分子量の測定)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(JASCO製、TWINCLE HPLC)を用いて、以下の条件でトナー及びバインダー樹脂の分子量分布を測定した。

検出器: RI検出器(SHODEX製、SE-31)

カラム: GPCA-80M $\times$ 2本+KF-802 $\times$ 1本(SHODEX製)

移動層： テトラヒドロフラン

流量： 1. 2ml/min

単分散標準ポリスチレンより作成した検量線を用いて、樹脂サンプルのピーク分子量を算出した。

[0056] (軟化点の測定)

全自動滴点装置(メラー製、FP5/FP53)を用いて、以下の条件でバインダー樹脂の軟化点を測定した。

[0057] 滴下口径： 6. 35mm

昇温速度： 1℃/min

昇温開始温度： 100℃

反応器より取り出した溶融状態のサンプルを、サンプリングホルダー内に空気の混入に注意しながら加え、常温になるまで冷却してから測定カートリッジにセットした。

[0058] (結晶性樹脂の製造例)

表1に示す原料モノマーを、窒素導入管、脱水管、攪拌器を装備した1リットル容の四つ口フラスコに入れ、150℃で1時間反応させた。次に、モノマー総量に対して0. 16重量%のチタンラクテート(松本製薬工業(株)製、TC-310)を加え、200℃まで緩やかに昇温して5～10時間反応させた。さらに8. 0kPa以下の減圧下で約1時間反応させ、酸価が2以下となることで反応を完結させた。得られた結晶性樹脂を原樹脂a、bとした。

[0059] [表1]

	原樹脂a	原樹脂b
ジオール (g)	1, 4-ブタンジオール 115	1, 6-ヘキサンジオール 115
ジカルボン酸 (g)	オクタデカンジオン酸 385	セバシン酸 500
融解ピーク温度 (℃)	88	67

[0060] (非晶性樹脂の製造例)

窒素導入管、脱水管、攪拌器を装備した2リットル容の四つ口フラスコに、キシレン500gを加え、キシレン還流温度(約138℃)まで昇温して、表2に示す原料モノマー、

反応開始剤を5時間かけて反応フラスコ内に滴下させた。さらに1時間そのまま反応を継続し、その後、98℃に降温して α -ブチルパーオキシオクトエート2.5gを加えて2時間反応を行った。得られた重合液は、195℃に昇温して1時間、8.0kPa以下の減圧下で溶剤を除去した。得られた樹脂を原樹脂c～fとした。

[0061] [表2]

	原樹脂 c	原樹脂 d	原樹脂 e	原樹脂 f
スチレン (g)	438	420	393	350
アクリル酸ブチル (g)	52	60	57	50
メタアクリル酸 (g)	10	20	50	100
ジ- α -ブチルパーオキサイド (g)	50	50	2	20
ガラス転移温度 (°C)	60	63	93.4	94.5
ピーク分子量	5000	5000	47000	7900

[0062] (混練反応)

窒素導入管、攪拌器を装備した2リットル容の四つ口フラスコに、表3に示す組成の原樹脂と、酢酸エチル200ml、ジメチルホルムアミド5mlを加え、約80℃で攪拌し、均一に溶解・分散させた。次いで190℃まで昇温し、8.0kPa以下の減圧下で1時間、脱溶剤を行い、そのままの温度で軟化点が150℃以上となるまで混練反応を行った。得られた樹脂を樹脂A～Dとした。

[0063] [表3]

		樹脂A	樹脂B	樹脂C	樹脂D
結晶性樹脂	原樹脂a(g)	250	250	150	
	原樹脂b(g)				250
非晶性樹脂	原樹脂 c (g)		450		
	原樹脂 d (g)	450		500	450
	原樹脂 e (g)	200	200	250	200
	原樹脂 f (g)	100	100	100	100
軟化点 (°C)		175	153	160	168

[0064] (THF不溶部の分取)

トナーもしくはバインダー樹脂1.5gを、THF30ml中に室温で18時間静置して浸漬させ、上澄み液を廃棄した。さらにTHF30mlを加え、3時間後に上澄みを廃棄する操作を2回繰り返した。次にエタノール30mlを加え、室温で18時間静置して浸漬させ、上澄み液を廃棄することで溶媒置換を行った。さらにエタノール30mlを加え、

3時間後に上澄みを廃棄する操作を2回繰り返した。最後に8.0kPa以下、30℃の条件で18時間真空乾燥することでTHF不溶部を得た。得られたTHF不溶分はDSC分析、SEM観察に供した。なお、樹脂固形物は一度粉砕されたものを再度、溶融、塊状化したものを用いてもかまわない。

[0065] (実施例1～4)

表3に示す樹脂A～Dそれぞれにカーボンブラック(CABOT CORPORATION製、REGAL 330r)6部、荷電制御剤(オリエント化学工業製、ボントロンS34)1部をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、2軸混練機(池貝機械製、PCM-30型)にて設定温度110℃、滞留時間60秒で溶融混練させ、冷却、粗粉砕した。その後、ジェットミルにより粉砕・分級して、体積平均粒子径が8.5 μ mの粉体を得た。得られた粉体100重量部に、外添材(日本アエロジル製、AEROSIL r972)0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合することにより、電子写真用トナーを得た。樹脂A～Dから調製された電子写真用トナーをそれぞれ実施例1～4とする。表5に実施例1～4の諸特性を示す。

[0066] (比較例1)

樹脂Aの組成(実施例1)において、混練反応に供することなく、粉体ブレンドを行い、実施例1と同様に作成したトナーを比較例1とした。

[0067] (比較例2)

比較例2として、以下の製法により調製される、スチレンアクリル系樹脂を使用した。

[0068] スチレン57.4部、アクリル酸n-ブチル11.9部、メタアクリル酸0.7部、キシレン30部からなる溶液に、スチレン100部当たり0.6部のジ- α -ブチルパーオキシドを均一に溶解したものを、内温190℃、内圧0.59MPaに保持した5lの反応器に750cc/hで連続的に供給して重合し、低分子量重合液を得た。

[0069] 別にスチレン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み、内温120℃に昇温後、同温度で10時間、バルク重合を行った。次いでキシレン50部を加え、予め混合溶解しておいたジ- α -ブチルパーオキシド0.1部、キシレン50部を130℃に保ちながら8時間かけて連続添加し、更に2時間、継続して重合し、高分子量重合液を得た。

次いで上記低分子重合液100部と高分子重合液100部とを混合した後、160℃、1.33kPaのベッセル中にフラッシュして溶剤等を除去した。

[0070] 以下、実施例1と同様にトナーを作成した。

[0071] (比較例3)

比較例3として、以下の製法により調製される、架橋反応を施したスチレンアクリル系樹脂を使用した。

[0072] キシレン75部を窒素置換したフラスコに仕込み、キシレン還流温度(約138℃)まで昇温させた。予め混合溶解しておいたスチレン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、ジ-tert-ブチルパーオキサイド1部を5時間かけてフラスコ中に連続滴下し、更に1時間、反応を継続させた。その後、内温を130℃に保ち、2時間反応を行うことで、重合を完結させた。これを160℃、1.33kPaのベッセル中にフラッシュして溶剤等を除去し、グリシジル基含有ビニル樹脂を得た。

[0073] 比較例2で得られた低分子重合液100部と、高分子重合液60部を混合した後、160℃、1.33kPaのベッセル中にフラッシュして溶剤等を除去した。該樹脂混合物97部と、上記のグリシジル基含有ビニル樹脂3部とをヘンシェルミキサーにて混合後、2軸混練機(栗本鉄工所製、KEXN S-40型)にて吐出部樹脂温度170℃、滞留時間90秒で混練反応させた。

[0074] 以下、実施例1と同様にトナーを作成した。

[0075] (比較例4)

比較例4として、以下の製法により調製される、非晶性ポリエステルと結晶性ポリエステルとを溶融ブレンドさせたトナーバインダー樹脂を使用した。

[0076] 1,4-ブタンジオール1013g、1,6-ヘキサンジオール143g、フマル酸1450g、ハイドロキノン2gを窒素導入管、脱水管、攪拌器を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、160℃で5時間反応させた後、200℃に昇温して1時間反応させ、さらに8.3kPaにて1時間反応させ結晶性ポリエステルを得た。

[0077] 表4に示す原料モノマー、及び酸化ジブチル錫4gを、窒素導入管、脱水管、攪拌器、熱伝対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、220℃で8時間かけて反応を行った。さらに8.3kPaで約1時間、反応を行い、非晶性ポリエステルを得た。

[0078] 以下、結晶性ポリエステル20部、非晶性ポリエステルA60部、非晶性ポリエステルB20部をブレンドし、実施例1と同様にトナーを作成した。

[0079] [表4]

	非晶性ポリエステルA	非晶性ポリエステルB
BPA-PO (g)	2000	
BPA-BO (g)	800	
エチレングリコール (g)		400
ネオペンチルグリコール (g)		1200
テレフタル酸 (g)	600	1900
ドデセニル無水コハク酸	500	
無水トリメリット酸 (g)		700

[0080] (注:BPA-PO:ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(平均付加モル数:2.2モル)、BPA-BO:ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物(平均付加モル数:2.2モル))

[0081] (比較例5)

比較例5として、以下の製法により調製される、非晶性樹脂と結晶性樹脂とをグラフト反応させたトナーバインダー樹脂を使用した。

[0082] 窒素導入管、脱水管、攪拌器を装備した容量1lのセパラブルフラスコにトルエン100g、スチレン15g、n-ブチルアクリレート5g、過酸化ベンゾイル0.04gを加え、80℃で15時間反応を行った。その後、40℃に冷却してスチレン85g、n-ブチルメタクリレート10g、アクリル酸5g、過酸化ベンゾイル4gを添加し、80℃に再昇温して8時間反応を行った。得られた重合液は、195℃に昇温して1時間、8.0kPa以下の減圧下で溶剤を除去し、非晶性樹脂を得た。

[0083] 原樹脂b15部と上記非晶性樹脂85部、p-トルエンスルホン酸0.05部、及びキシレン100部とを容量3lのセパラブルフラスコ内に入れ、150℃で1時間還流させ、その後、キシレンをアスピレーター及び真空ポンプによって除去することにより、グラフト重合体を得た。

[0084] 以下、実施例1と同様にトナーを作成した。

[0085] (電子顕微鏡観察)

実施例1で使用したトナー用バインダー樹脂の走査型電子顕微鏡写真を図3、図4に示す。今回用いた染色法では、スチレンアクリル系樹脂は染色されやすく、結晶性ポリエステル樹脂は染色されにくい。白く見える部分(1)は、未反応の結晶性ポリエス

テル樹脂及び結晶性ポリエステル樹脂とスチレンアクリル系樹脂の反応物である。黒く見える部分(2)は未反応のスチレンアクリル系樹脂である。図3より、(1)が連続相であるネットワーク構造体を形成し、その中に(2)が不連続相として存在していることが分かる。また、(1)を拡大した図4においては、指紋のように白く筋状に見える部分(3)が観察できる。これは、結晶性ポリエステル樹脂のラメラであり、これによりネットワークの骨格を形成する一成分として結晶性ポリエステルを含んでいることが分かる。ここでは、数 μm サイズの結晶は観察されず、数百nmサイズの微小な結晶が分散していることが分かる。さらにDSC測定からは、結晶成分の存在を示す吸熱ピークが観察される。比較例1～5では、本発明のネットワーク構造は得られない。

[0086] 実施例1で使用したトナー用バインダー樹脂から抽出した、THF不溶部の走査型電子顕微鏡写真を図5に示す。1目盛りは150nmを示す。黒く見える部分(4)が穴であり、200nm以下の多数の穴を有していることが観察できる。代表的な穴を図5中に矢印で示した。比較例1～5のTHF不溶部を走査型電子顕微鏡写真で観察しても(4)のような穴は観察されない。

[0087] 比較例1で使用したトナー用バインダー樹脂の走査型電子顕微鏡写真を図6に示す。黒く見える部分(5)がスチレンアクリル系樹脂、白く見える部分(6)が結晶性ポリエステル樹脂である。ここでは、スチレンアクリル系樹脂中で、結晶性ポリエステル樹脂が数 μm サイズの結晶に成長し、不均一な相分離構造を呈していることが分かる。

[0088] (トナーの性能評価)

以下に示す定着性、耐オフセット性、保存性の評価を行った。すべての項目で◎又は○の評価となったものを合格とした。

[0089] (定着性)

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後、この未定着画像を市販の複写機の定着部の温度と定着速度を任意に制御できる様に改造した熱ローラー定着装置を用いて定着させた。熱ローラーの定着速度は190mm/secとし、熱ローラーの温度を10℃ずつ変化させてトナーの定着を行った。得られた定着画像を砂消しゴム(トンボ鉛筆社製、プラスチック砂消しゴム“MONO”)により、1.0 Kg重の荷重をかけ、10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。各温度での画像濃度の変化率が60%以上となった最低の定着温度をもって最低定着温度とし、下記の規定に従って評価した。なお、ここに用いた熱ローラ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る。即ち、オフセット防止液は使用しない。また、環境条件は、常温常圧(温度22℃、相対湿度55%)とした。

◎:最低定着温度が120℃未満

○:最低定着温度が120℃以上、150℃未満

×:最低定着温度が150℃以上

[0090] (耐オフセット性)

コピーした場合のオフセットの発生しない温度幅(耐オフセット温度領域と表す)を以下の基準で評価した。表5に一連の結果を示す。耐オフセット性の評価は、上記最低定着温度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後、トナー像を転写して上述の熱ローラ定着装置により定着処理を行った。次いで白紙の転写紙を同様の条件下で当該熱ローラ定着装置に送って転写紙上にトナー汚れが生ずるか否かを目視観察する操作を、前記熱ローラ定着装置の熱ローラーの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返した。この際、トナーによる汚れの生じた最低の設定温度をもってホットオフセット発生温度とした。同様に、前記熱ローラ定着装置の熱ローラーの設定温度を順次下降させた状態で試験を行い、トナーによる汚れの生じた最高の設定温度をもってコールドオフセット発生温度とした。これらホットオフセット、コールドオフセット発生温度の温度差をもって耐オフセット温度領域とし、下記の規定に従って評価した。また、環境条件は、常温常圧(温度22℃、相対湿度55%)とした。

◎:耐オフセット温度領域が50℃以上

○:耐オフセット温度領域が50℃未満、30℃以上

×:耐オフセット温度領域が30℃未満

[0091] (保存性)

トナーを50℃の環境下に24時間放置した後の、粉体の凝集程度を目視にて以下のように判定した。表5に一連の結果を示す。

◎: 全く凝集していない

○: わずかに凝集している。

×: 完全に団塊化している。

[0092] (安定性)

トナーの色合を目視で評価することで、トナー粒子の品質確認を行った。顔料分散性が良好なトナーは黒光りを呈し、不良なものは灰色のトナーを与えた。表5と表6に一連の結果を示す。

◎: 黒光りを呈するトナー。

○: 光沢のない黒いトナー。

×: 灰色のトナー。

[0093] [表5]

		樹脂全体の 結晶融解熱 量 (J/g)	結晶サイズ (μm)	THF不溶分中 の結晶融解熱 量 (J/g)	G' (Pa)	20ms での相対 ピーク強 度 (%)	80ms での相対 ピーク強 度 (%)	THF浸漬時 の様子	結晶融解 熱量比 (THF不溶 分/樹脂全 体)
実 施 例	1	15	<0.5	43	110	23	6	膨潤	2.8
	2	16	1	48	80	29	15	膨潤	3
	3	9	<0.5	23	120	18	3	膨潤	2.6
	4	13	<0.5	34	110	22	6	膨潤	2.6
比 較 例	1	25	5	110	6	42	29	一部沈降	4.4
	2	0	-	0	2800	4.5	0.9	溶解	-
	3	0	-	0	5140	3.6	0.7	膨潤	-
	4	36	1	108	60	76	44	一部沈降	3
	5	0	-	0	3	15	4	溶解	-

[0094] [表6]

		定着性	耐オフセッ ト性	保存性	安定性
実 施 例	1	◎	◎	○	◎
	2	○	◎	◎	○
	3	○	◎	◎	◎
	4	◎	◎	○	◎
比 較 例	1	×	×	×	×
	2	×	◎	◎	◎
	3	○	◎	◎	◎
	4	◎	○	×	○
	5	◎	×	×	◎

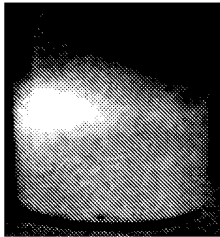
請求の範囲

- [1] 結晶性樹脂を一成分とするネットワーク構造を含むことを特徴とするトナー用バインダー樹脂。
- [2] 以下の(1)～(3)の要件をすべて満たすことを特徴とするトナー用バインダー樹脂。
 - (1) DSC測定において測定される結晶融解熱量が5J/g以上であり、且つ融解ピーク温度が60～120℃である。
 - (2) 180℃での貯蔵弾性率(G')が100Pa以上である。
 - (3) Carr Purcel Meiboom Gill(CPMG)法を用いて行うパルスNMR測定において、求められる¹H核の自由誘導減衰曲線(FID)の初期シグナル強度を100%としたとき、20msの相対シグナル強度が30%以下で、且つ80msの相対シグナル強度が20%以下である。
- [3] テトラヒドロフラン(THF)可溶分とTHF不溶分からなり、塊状の当該樹脂をTHFに浸漬した際、塊状の樹脂全体が膨潤することを特徴とするトナー用バインダー樹脂。
- [4] THF不溶分をSEM観察に供した際に多孔構造が観察され、かつ当該THF不溶分の結晶融解熱量が樹脂全体の結晶融解熱量の1.5倍以上であることを特徴とする請求項3記載のトナー用バインダー樹脂。
- [5] THF可溶分がスチレンアクリル系樹脂であることを特徴とする請求項3記載のトナー用バインダー樹脂。
- [6] THF不溶分として、結晶性ポリエステルを含むことを特徴とする請求項3記載のトナー用バインダー樹脂。
- [7] 官能基を有するモノマー量が仕込み総モノマー量に対して8重量%以上であり、且つピーク分子量が2万以上である非晶性樹脂(X)、官能基を有するモノマー量が仕込み総モノマー量に対して5重量%未満であり、且つピーク分子量が1万未満である非晶性樹脂(Y)及び、結晶性樹脂(Z)を熔融混練反応させる工程を有することを特徴とする請求項1～3いずれか記載のトナー用バインダー樹脂の製造方法。
- [8] 請求項1～7いずれかに記載のトナー用バインダー樹脂を含むことを特徴とするトナー。

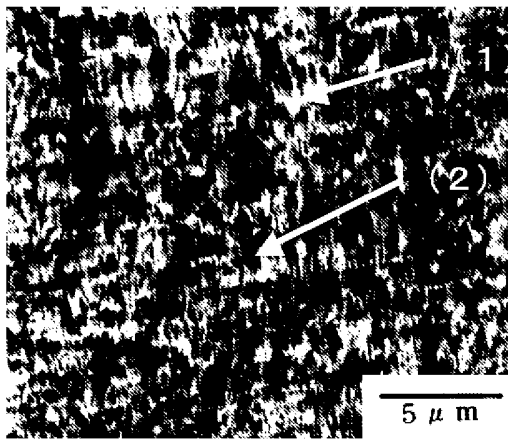
[図1]



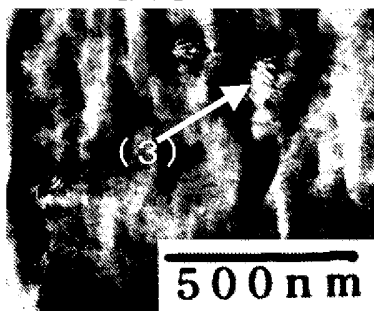
[図2]



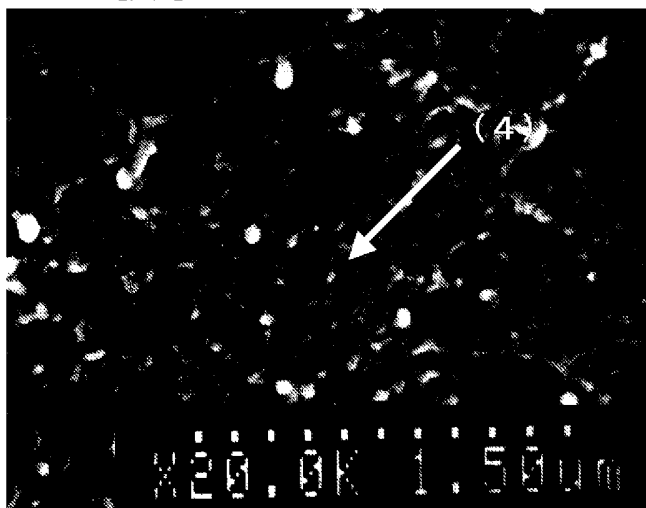
[図3]



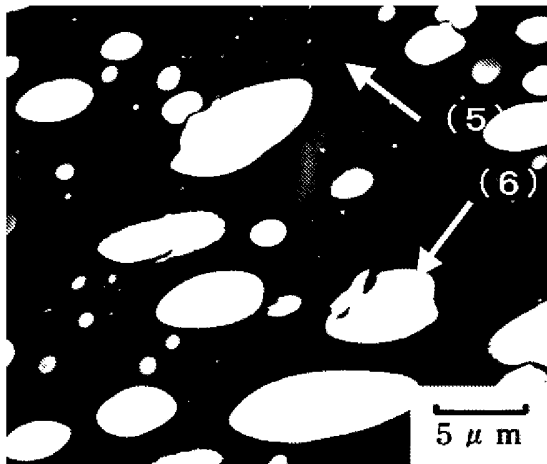
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G03G9/087, C08G81/00

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)

Int.Cl.⁷ G03G9/087, C08G81/00

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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 Y	JP 2001-117268 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 27 April, 2001 (27.04.01), Claim 1; Par. Nos. [0008] to [0009], [0014], [0021] to [0022], [0078] to [0087]; table 1 in the Par. No. [0097] (examples 1 to 3) (Family: none)	1, 8 3-6
X Y	JP 2001-305796 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 02 November, 2001 (02.11.01), Par. Nos. [0008], [0018], [0097] to [0098], [0118] to [0129]; table 1 in the Par. No. [0143] (examples 1 to 3); table 2 in the Par. No. [0149] (examples 1 to 3); Fig. 1 & US 2001-0046636 A1	1, 8 2-6

☒ 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
18 August, 2005 (18.08.05)Date of mailing of the international search report
06 September, 2005 (06.09.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009090

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 7-181726 A (Ricoh Co., Ltd.), 21 July, 1995 (21.07.95), Claim 1; Par. Nos. [0012] to [0014] (Family: none)	1, 8
Y	JP 2002-108018 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 10 April, 2002 (10.04.02), Par. Nos. [0021] to [0023], [0077] to [0078], [0091] to [0092], [0146] to [0149]; table 1 in the Par. No. [0162] (example 12) & US 2002-0055050 A1	2
Y	JP 2003-50476 A (Canon Inc.), 21 February, 2003 (21.02.03), Par. Nos. [0025] to [0026], [0051] to [0052], [0059] to [0061], [0205] to [0206], [0211], [0218] to [0227]; table 4 in the Par. No. [0237] (example 5) & US 2003-0134215 A1 & EP 1283451 A2	3-6
Y	JP 2003-262978 A (Sharp Corp.), 19 September, 2003 (19.09.03), Par. Nos. [0067], [0071] to [0074], [0140] to [0141] (Family: none)	3-6
A	JP 3-231757 A (Konica Corp.), 15 October, 1991 (15.10.91), Full text (Family: none)	2
A	JP 2002-99113 A (Canon Inc.), 05 April, 2002 (05.04.02), Par. Nos. [0053] to [0054], [0113], [0145] to [0147]; table 2 in the Par. No. [0160] (example 8) (Family: none)	3-7
A	JP 4-26858 A (Konica Corp.), 30 January, 1992 (30.01.92), Full text (Family: none)	7
A	JP 63-27856 A (Konica Corp.), 05 February, 1988 (05.02.88), Full text & US 4931375 A1 & EP 0254543 A2	7
A	JP 4-81770 A (Konica Corp.), 16 March, 1992 (16.03.92), Full text (Family: none)	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009090

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 according to claims 1 to 3 is a binder resin "which comprises a network structure having the crystalline resin as a component". The search has revealed that the above common matter is disclosed in JP 2001-117268 A (Fuji Xerox Co., Ltd.) 27 April, 2001 (27.04.01), [claim 1], paragraph [0078] to paragraph [0087], JP 2001-305796 A (Fuji Xerox Co., Ltd.) 02 November, 2001 (02.11.01), paragraph [0118] to paragraph [0129], and JP 7-181726 A (Ricoh Co., Ltd.) 21 July, 1995 (21.07.95), [claim 1], paragraph [0012] to paragraph [0014], and therefore is not novel.

(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 an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
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.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009090

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

As a result, the above common matter falls within the scope of the prior art, and accordingly, the common matter is not a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13.2, the second sentence. Further, the technical relationship in the meaning of PCT Rule 13 cannot be found among those different inventions.

(with respect to the scope of the search)

Claim 2 involves a great number of binder resins for a toner which are defined by desired physical properties, that is, a crystal fusion calorie and a fusion peak temperature by the DSC measurement, the storage modulus at 180°C (G') and the signal strength change of a free induction decay curve of ¹H nucleus by the pulse NMR measurement.

Similarly, claims 3 and 4 involve a great number of binder resins for a toner which are defined by a desired property, that is, a resin which comprises a THF-soluble component and a THF-insoluble component, wherein when the resin is immersed in THF, the whole resin is swollen and a porous structure is observed, and wherein said THF-insoluble component is crystalline.

However, only a very small number of types of resin of the binder resins for a toner described in claims 2 to 4 are disclosed in the meaning of PCT Article 5, and therefore, claims 2 to 4 lack the support in the meaning of PCT Article 6.

Accordingly, the search has been carried out with respect to the binder resin for a toner specifically described in the specification.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G03G9/087, C08G81/00

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.⁷ G03G9/087, C08G81/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 Y	JP 2001-117268 A(富士ゼロックス株式会社) 2001.04.27, 【請求項1】, 段落【0008】-段落【0009】, 段落【0014】, 段落【0021】-段落【0022】, 段落【0078】-段落【0087】, 段落【0097】の【表1】(実施例1-3)(ファミリーなし)	1, 8 3-6
X Y	JP 2001-305796 A(富士ゼロックス株式会社) 2001.11.02, 段落【0008】, 段落【0018】, 段落【0097】-段落【0098】, 段落【0118】-段落【0129】, 段落【0	1, 8 2-6

☒ 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、一般的な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

18.08.2005

国際調査報告の発送日

06.9.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
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)

藤原 伸二

2H

3492

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

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
	143】の【表1】(実施例1-3), 段落【0149】の【表2】(実施例1-3), 【図1】 & US 2001-0046636 A1	
X	JP 7-181726 A(株式会社リコー) 1995.07.21, 【請求項1】, 段落【0012】-段落【0014】 (ファミリーなし)	1, 8
Y	JP 2002-108018 A(富士ゼロックス株式会社) 2002.04.10, 段落【0021】-段落【0023】, 段落【0077】-段落【0078】, 段落【0091】-段落【0092】, 段落【0146】-段落【0149】, 段落【0162】の【表1】(実施例12) & US 2002-0055050 A1	2
Y	JP 2003-50476 A(キヤノン株式会社) 2003.02.21, 段落【0025】-段落【0026】, 段落【0051】-段落【0052】, 段落【0059】-段落【0061】, 段落【0205】-段落【0206】, 段落【0211】, 段落【0218】-段落【0227】, 段落【0237】の【表4】(実施例5) & US 2003-0134215 A1 & EP 1283451 A2	3-6
Y	JP 2003-262978 A(シャープ株式会社) 2003.09.19, 段落【0067】, 段落【0071】-段落【0074】, 段落【0140】-段落【0141】 (ファミリーなし)	3-6
A	JP 3-231757 A(コニカ株式会社) 1991.10.15, 全文 (ファミリーなし)	2
A	JP 2002-99113 A(キヤノン株式会社) 2002.04.05, 段落【0053】-段落【0054】, 段落【0113】, 段落【0145】-段落【0147】, 段落【0160】の【表2】(実施例8) (ファミリーなし)	3-7
A	JP 4-26858 A(コニカ株式会社) 1992.01.30, 全文 (ファミリーなし)	7
A	JP 63-27856 A(コニカ株式会社) 1988.02.05, 全文 & US 4931375 A1 & EP 0254543 A2	7
A	JP 4-81770 A(コニカ株式会社) 1992.03.16, 全文 (ファミリーなし)	7

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の国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-3に係る発明の共通の事項は、トナー用バインダー樹脂において「結晶性樹脂を一成分とするネットワーク構造」を含むことである。しかし、調査の結果、上記共通の事項は、JP 2001-117268 A（富士ゼロックス株式会社）2001.04.27, 【請求項1】、段落【0078】-段落【0087】、JP 2001-305796 A（富士ゼロックス株式会社）2001.11.02, 段落【0118】-段落【0129】、及びJP 7-181726 A（株式会社リコー）1995.07.21, 【請求項1】、段落【0012】-段落【0014】に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

その結果として、上記共通の事項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、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。また、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。

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ので、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ので、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。

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なかった。

(調査の範囲について)

請求の範囲2は、DSC測定による結晶融解熱量と融解ピーク温度、180℃の貯蔵弾性率(G')、及びパルスNMR測定による ^1H 核の自由誘導減衰曲線のシグナル強度変化という所望の物性により定義された、非常に多数のトナー用バインダー樹脂を包含する。

同様に、請求の範囲3-4は、THF可溶分とTHF不溶分からなり、THFに浸漬した時に樹脂全体が膨潤して多孔構造が観察され、かつ該THF不溶分が結晶性である樹脂という所望の性質により定義された、非常に多数のトナー用バインダー樹脂を包含する。

しかし、PCT第5条の意味において開示されているのは、請求の範囲2-4に記載されたトナー用バインダー樹脂のごくわずかな種類にすぎず、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、明細書に具体的に記載されているトナー用バインダー樹脂について行った。