

(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
2016 年 11 月 24 日(24.11.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/186129 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/08 (2006.01) G03G 9/087 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064729
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 18 日(18.05.2016)
- (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 2015-102090 2015 年 5 月 19 日(19.05.2015) JP
特願 2016-099212 2016 年 5 月 18 日(18.05.2016) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉田 友秀 (YOSHIDA, Tomohide); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 村田 将一 (MURATA, Shoichi); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 鈴木 学 (SUZUKI, Manabu); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 白井 英治 (SHIRAI, Eiji); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BINDER RESIN COMPOSITION FOR ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPING TONERS

(54) 発明の名称: 静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物

(57) Abstract: Provided is an electrostatic image developing toner which contains a polyester resin and a polypropylene wax, and which exhibits excellent fixability onto a polypropylene film. (1) A binder resin composition for electrostatic image developing toners, which has an endothermic ratio $\Delta H_{CW/W}$ of from 0.10 to 0.80 (inclusive); (2) a binder resin composition for electrostatic image developing toners, wherein the volume-based median diameter (D_{50}) of the entire wax is from 1 μm to 50 μm (inclusive), the volume-based median diameter (D_{50}) of the small particle diameter component of the wax is from 20 nm to 400 nm (inclusive), and the small particle diameter component is in an amount of from 20% by mass to 90% by mass (inclusive); (3) a method for producing a binder resin composition for electrostatic image developing toners, wherein a polypropylene wax is added into a reaction system before addition polymerization in the production of a composite resin that serves as a binder resin; and (4) an electrostatic image developing toner which contains a binder resin composition set forth in (1) or (2).

(57) 要約: ポリプロピレンフィルムへの定着性に優れる、ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系ワックスを含有する静電荷像現像トナーを提供する。[1] 吸熱量比 $\Delta H_{CW/W}$ が、0.10 以上 0.80 以下である、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物、[2] ワックス全体の体積中位粒径 (D_{50}) が 1 μm 以上 50 μm 以下であり、ワックスの小粒径成分の体積中位粒径 (D_{50}) が 20 nm 以上 400 nm 以下であり、且つ、20 質量%以上 90 質量%以下である、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物、[3] 結着樹脂である複合樹脂の製造において、付加重合よりも前にポリプロピレン系ワックスを反応系に添加する、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物の製造方法、及び [4] 上記 [1] 又は [2] に記載の結着樹脂組成物を含む、静電荷像現像トナー。

WO 2016/186129 A1

明 細 書

発明の名称： 静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物、該結着樹脂組成物の製造方法、該結着樹脂組成物を含む静電荷像現像トナーに関する。

背景技術

[0002] 電子写真の分野においては、電子写真システムの発展に伴い、高画質化及び高速化に対応した静電荷像現像のトナーの開発が要求されている。

一方、印刷メディアの多様化により、紙以外のメディアへの電子写真印刷が求められ始めている。主要なメディアの一つにポリプロピレン（PP）フィルムがあり、ペットボトルラベルや種々のパッケージなどに用いられる。

[0003] 例えば、特許文献1には、少なくとも、ポリエステル樹脂に重合性ビニルモノマーをグラフト共重合させて得られるグラフト共重合体を含有する結着樹脂、ワックス、及び特定のワックス安定剤を含有するトナー粒子からなる静電荷像現像トナーが開示されている。

また、特許文献2には、各々独立した反応経路を有する二つの重合系の原料モノマー混合物（a）と、該二つの重合系の原料モノマーのいずれとも反応し得る化合物（b）、及び離型剤（c）を混合し、該二つの重合反応を同一反応容器中で行わせることにより得られる結着剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-88345号公報

特許文献2：特開平10-87839号公報

発明の概要

[0005] 本発明は、下記の[1]～[4]に関する。

[1] ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系ワックス（W-1）とを含有し、下記式（1）で表される吸熱量比 $\Delta H_{CW/W}$ が、0.10以上0.80以下

である、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

$$\text{吸熱量比 } \Delta H_{CW/W} = \Delta H_{CW} / \Delta H_W \quad (1)$$

ΔH_{CW} ：前記結着樹脂組成物として測定した場合における、ポリプロピレン系ワックス（W-1）1 g 当たりの溶融吸熱ピークの吸熱量

ΔH_W ：ポリプロピレン系ワックス（W-1）を単独で測定した場合における、ポリプロピレン系ワックス（W-1）1 g 当たりの溶融吸熱ピークの吸熱量

（ ΔH_{CW} 及び ΔH_W は、いずれも示差走査熱量計によって、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で測定される吸熱量である。）

[2] ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系ワックス（W-1）とを含有し、

ポリプロピレン系ワックス（W-1）は、ポリエステル系樹脂中に分散されており、

下記方法1により得られる分散液Hを用いて、動的光散乱法により測定して得られる、ワックス全体の体積中位粒径（ D_{50} ）が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、

下記方法2により得られるワックスの小粒径成分の分散液Sを用いて、動的光散乱法により測定して得られる、ワックスの小粒径成分の体積中位粒径（ D_{50} ）が $20\ \text{nm}$ 以上 $400\ \text{nm}$ 以下であり、且つ、

前記ワックスの小粒径成分の含有率が、前記分散液Hに含まれるワックスの合計量に対して、20質量%以上90質量%以下である、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

方法1：結着樹脂組成物1質量部とメチルエチルケトン30質量部とを、1時間攪拌し分散液Hを得る。

方法2：方法1により得られた分散液を前記攪拌後24時間静置しワックスの大粒径成分を沈降させ、上澄み液を分離しワックスの小粒径成分の分散液Sを得る。

[3] 下記工程1B-1及び工程1B-2を含み、工程1B-2の付加重合

以前にポリプロピレン系ワックス（W-1）を反応系に添加する、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物の製造方法。

工程 1 B-1：アルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合させてポリエステル系樹脂セグメント（A）を形成する工程

工程 1 B-2：ビニル系モノマーを付加重合させてビニル系樹脂セグメント（B）を形成する工程

[4] 上記 [1] 又は [2] に記載の結着樹脂組成物を含む、静電荷像現像トナー。

発明を実施するための形態

[0006] しかしながら、これら従来開発されたトナーでは、基本的に印刷メディアとして紙が使用されることが想定されている。紙とポリプロピレンでは、その材料の極性や表面の状態など印刷メディアとしての特性が大きく異なる。そのため、従来開発されたトナーでは、ポリプロピレン（以下、「PP」ともいう）フィルムには定着しないという課題を有していた。

本発明の課題は、PPフィルムへの定着性に優れるトナーを得ることができる静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物、該結着樹脂組成物の製造方法、及び該結着樹脂組成物を含む静電荷像現像トナーを提供することにある。

本発明者等は、ポリエステル系樹脂中にポリプロピレン系ワックスを含有し、かつ、吸熱量比 $\Delta H_{CW/W}$ を特定の範囲に調整することで、PPフィルムへの定着性に優れるトナーを得ることができる静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物を見出した。

[0007] すなわち、本発明は、下記の [1] ～ [4] に関する。

[1] ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系ワックス（W-1）とを含有し、下記式（1）で表される吸熱量比 $\Delta H_{CW/W}$ が、0.10以上0.80以下である、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

$$\text{吸熱量比 } \Delta H_{CW/W} = \Delta H_{CW} / \Delta H_W \quad (1)$$

ΔH_{CW} ：前記結着樹脂組成物として測定した場合における、ポリプロピレン系ワックス（W-1）1g当たりの溶融吸熱ピークの吸熱量

ΔH_W : ポリプロピレン系ワックス (W-1) を単独で測定した場合における、ポリプロピレン系ワックス (W-1) 1 g 当たりの溶融吸熱ピークの吸熱量

(ΔH_{CW} 及び ΔH_W は、いずれも示差走査熱量計によって、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で測定される吸熱量である。)

[2] ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系ワックス (W-1) とを含有し、

ポリプロピレン系ワックス (W-1) は、ポリエステル系樹脂中に分散されており、

下記方法 1 により得られる分散液 H を用いて、動的光散乱法により測定して得られる、ワックス全体の体積中位粒径 (D_{50}) が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、

下記方法 2 により得られるワックスの小粒径成分の分散液 S を用いて、動的光散乱法により測定して得られる、ワックスの小粒径成分の体積中位粒径 (D_{50}) が $20\ \text{nm}$ 以上 $400\ \text{nm}$ 以下であり、且つ、

前記ワックスの小粒径成分の含有率が、前記分散液 H に含まれるワックスの合計量に対して、 $20\ \text{質量}\%$ 以上 $90\ \text{質量}\%$ 以下である、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

方法 1 : 結着樹脂組成物 1 質量部とメチルエチルケトン 30 質量部とを、1 時間攪拌し分散液 H を得る。

方法 2 : 方法 1 により得られた分散液を前記攪拌後 24 時間静置しワックスの大粒径成分を沈降させ、上澄み液を分離しワックスの小粒径成分の分散液 S を得る。

[3] 下記工程 1B-1 及び工程 1B-2 を含み、工程 1B-2 の付加重合以前にポリプロピレン系ワックス (W-1) を反応系に添加する、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物の製造方法。

工程 1B-1 : アルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合させてポリエステル系樹脂セグメント (A) を形成する工程

工程 1 B - 2 : ビニル系モノマーを付加重合させてビニル系樹脂セグメント (B) を形成する工程

[4] 上記 [1] 又は [2] に記載の結着樹脂組成物を含む、静電荷像現像トナー。

[0008] 本発明によれば、PPフィルムへの定着性に優れるトナーを得ることができる静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物、該結着樹脂組成物の製造方法、及び該結着樹脂組成物を含む静電荷像現像トナーを提供することができる。

更に、本発明によれば、PPフィルムへの定着性に加えて、印刷物の透過性にも優れるトナーを得ることができる静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物、該結着樹脂組成物の製造方法、及び該結着樹脂組成物を含む静電荷像現像トナーを提供することができる。

[0009] [静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物]

本発明の一実施形態において、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物は、ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系ワックス (W-1) とを含有し、下記式 (1) で表される吸熱量比 $\Delta H_{CW/W}$ が、0.10 以上 0.80 以下である。

$$\text{吸熱量比 } \Delta H_{CW/W} = \Delta H_{CW} / \Delta H_W \quad (1)$$

ΔH_{CW} : 前記結着樹脂組成物として測定した場合における、ポリプロピレン系ワックス (W-1) 1 g 当たりの溶融吸熱ピークの吸熱量

ΔH_W : ポリプロピレン系ワックス (W-1) を単独で測定した場合における、ポリプロピレン系ワックス (W-1) 1 g 当たりの溶融吸熱ピークの吸熱量

(ΔH_{CW} 及び ΔH_W は、いずれも示差走査熱量計によって、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で測定される吸熱量である。)

[0010] 本発明の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物 (以下、単に「結着樹脂組成物」ともいう) により、PPフィルムへの定着性に優れる静電荷像現像トナー (以下、単に「トナー」ともいう) を得ることができる理由は定かではないが、次のように考えられる。

本発明の結着樹脂組成物は、ポリプロピレン系ワックス（W-1）を含有し、且つ、前記式（1）で求められる吸熱量比 $\Delta H_{CW/W}$ が0.10以上0.80以下であることを特徴とする。

この吸熱量比 $\Delta H_{CW/W}$ は、ポリエステル系樹脂中のワックスの結晶状態を表すものであり、 $\Delta H_{CW/W}$ が上限値に近いほど、ポリエステル系樹脂中のワックスが結晶化されていることを示し、 $\Delta H_{CW/W}$ が下限値に近いほど、ポリエステル系樹脂中のワックスが非晶質化されていることを示す。

本発明のトナーは、非結晶性のポリプロピレン系ワックス（W-1）を含有することで、PPフィルム表面により強力に接着できると考えられる。

[0011] また、本発明の一実施形態において、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物は、ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系ワックス（W-1）とを含有し、

ポリプロピレン系ワックス（W-1）は、ポリエステル系樹脂中に分散されており、

下記方法1により得られる分散液Hを用いて、動的光散乱法により測定して得られる、ワックス全体の体積中位粒径（ D_{50} ）が1 μm 以上50 μm 以下であり、

下記方法2により得られるワックスの小粒径成分の分散液Sを用いて、動的光散乱法により測定して得られる、ワックスの小粒径成分の体積中位粒径（ D_{50} ）が20 nm以上400 nm以下であり、且つ、

前記ワックスの小粒径成分の含有率が、前記分散液Hに含まれるワックスの合計量に対して、20質量%以上90質量%以下である。

方法1：結着樹脂組成物1質量部とメチルエチルケトン30質量部とを、1時間攪拌し分散液Hを得る。

方法2：方法1により得られた分散液を前記攪拌後24時間静置しワックスの大粒径成分を沈降させ、上澄み液を分離しワックスの小粒径成分の分散液Sを得る。

[0012] 本発明の結着樹脂組成物により、PPフィルムへの定着性に優れるトナー

を得ることができる理由は定かではないが、次のように考えられる。

本発明者らは、結着樹脂組成物中のワックスの分散径に着目した。

結着樹脂組成物をメチルエチルケトンと混合し、1時間攪拌することで、結着樹脂組成物のポリエステル系樹脂がメチルエチルケトンに溶解し、樹脂組成物に含まれるワックスの分散径を反映した分散液Hが得られる。

分散液Hにおいて、動的光散乱法により、ワックス粒子全体の体積中位粒径 (D_{50}) を測定すると $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲であることで、ワックスが、結着樹脂組成物中で適度な大きさのドメインを形成するため、PPフィルムへの定着性に優れるトナーが得られる。

更に分散液Hについて、24時間静置しワックスの大粒径成分を沈降させ、ワックスの小粒径成分のみを分画すると、ワックスの小粒径成分の体積中位粒径は 20 nm 以上 400 nm 以下の範囲で観測された。更に、ワックスの小粒径成分の含有率 (質量%) を算出し、トナーの特性との関係性を検討すると、ワックスの小粒径成分の含有率が、得られるフィルム印刷物の透明性と相関を有することが明らかとなった。

なお、動的光散乱法による粒径測定方法において、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大粒径成分が含まれる分散液においては、 20 nm 以上 400 nm 以下の粒径範囲の小粒径成分は、測定値に反映されにくく、ワックスの小粒径成分の含有量の実態が反映されにくい。つまり、実際にワックスの大粒径成分と小粒径成分を方法2によって分画することで、ワックスの小粒径成分の含有率が明らかとなり、上記新たな知見が見いだされた。

すなわち、ワックスが、 20 nm 以上 400 nm 以下に分散した小粒径成分の含有率が高い結着樹脂組成物であると、フィルム印刷物の透明性を高めることができる。これは、小粒径成分は、印刷後も高分散状態に保たれるため、高い透明性を維持してPPフィルム上に固定化することができるので、より高い透明性を有する印刷物が得られると考えられる。

[0013] $\langle \Delta H_{\text{CW/W}} \rangle$

前記吸熱量比 $\Delta H_{\text{CW/W}}$ は、トナーの耐熱保存性の観点から、0.10以上で

あり、好ましくは0.20以上、好ましくは0.30以上、より好ましくは0.40以上、更に好ましくは0.45以上であり、そして、PPフィルムへの定着性及び透明性の観点から、0.80以下、好ましくは0.70以下、より好ましくは0.60以下、より好ましくは0.55以下、更に好ましくは0.50以下である。

$\Delta H_{CW/W}$ は実施例に記載の方法により求められる。また、本発明の結着樹脂組成物がポリプロピレン系ワックス(W-1)として2種以上のポリプロピレン系ワックス(W-1)を含有する場合、上記 ΔH_{CW} 及び ΔH_W は2種以上のポリプロピレン系ワックス(W-1)を含有する混合物として測定される溶融吸熱ピークの吸熱量で表す。

上記 $\Delta H_{CW/W}$ は、樹脂組成物の結晶性を管理する観点から、適宜、特定の範囲に調整することができる。例えば、本明細書に記載の方法、水酸基や酸基を有するワックスを併用する方法、ステロールを併用する方法などが挙げられる。

[0014] <ポリプロピレン系ワックス(W-1)の分散状態>

ポリプロピレン系ワックス(W-1)は、ポリエステル系樹脂中に分散されている。

ポリプロピレン系ワックス(W-1)の分散径は、以下の方法1、方法2を用いて特定できる。

方法1：結着樹脂組成物1質量部とメチルエチルケトン30質量部とを、1時間攪拌し分散液Hを得る。

方法2：方法1により得られた分散液を前記攪拌後24時間静置しワックスの大粒径成分を沈降させ、上澄み液を分離しワックスの小粒径成分の分散液Sを得る。

なお、上記結着樹脂組成物は、ポリエステル系樹脂とワックスを含有する結着樹脂組成物である。方法1、及び方法2に関して詳細な条件は、実施例に記載の方法による。

[0015] 方法1により得られる分散液Hを用いて、動的光散乱法により測定して得

られる、ワックス全体の体積中位粒径 (D_{50}) (以下、単に「ワックス全体の体積中位粒径」ともいう) は、優れたPPフィルムへの定着性を得る観点から、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

ワックス全体の体積中位粒径は、PPフィルムへの定着性を向上させる観点から、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $35\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0016] 方法2により得られるワックスの小粒径成分の分散液Sを用いて、動的光散乱法により測定して得られる、ワックスの小粒径成分の体積中位粒径 (D_{50}) (以下、単に「小粒径成分の体積中位粒径」ともいう) は、優れた印刷物の透明性を有するトナーを得る観点から、 20 nm 以上 400 nm 以下である。

小粒径成分の体積中位粒径は、優れた印刷物の透明性を向上させる観点から、好ましくは 60 nm 以上、より好ましくは 100 nm 以上、更に好ましくは 120 nm 以上であり、そして、好ましくは 300 nm 以下、より好ましくは 250 nm 以下、更に好ましくは 200 nm 以下、更に好ましくは 160 nm 以下である。

[0017] ワックスの小粒径成分の含有率は、優れたPPフィルムへの定着性を得る観点、及び、優れた印刷物の透明性を有するトナーを得る観点から、分散液Hに含まれるワックスの合計量に対して、 $20\text{ 質量}\%$ 以上 $90\text{ 質量}\%$ 以下である。

分散液Hに含まれるワックスの合計量に対する、ワックスの小粒径成分の含有率は、優れたPPフィルムへの定着性を得る観点から、好ましくは $30\text{ 質量}\%$ 以上、より好ましくは $35\text{ 質量}\%$ 以上、更に好ましくは $40\text{ 質量}\%$ 以上、更に好ましくは $46\text{ 質量}\%$ 以上、更に好ましくは $50\text{ 質量}\%$ 以上であり、そして、好ましくは $85\text{ 質量}\%$ 以下、より好ましくは $80\text{ 質量}\%$ 以下、更に好ましくは $70\text{ 質量}\%$ 以下である。

ワックスの小粒径成分の含有率は、実施例に記載の方法により得られた値である。なお、分散液Hに含まれるワックスの合計量とは、方法2で得られるワックスの大粒径成分と小粒径成分の合計量を意味する。

結着樹脂100質量部に対するワックスの小粒径成分の含有量は、優れたPPフィルムへの定着性を得る観点から、好ましくは1.0質量部以上、より好ましくは1.5質量部以上、更に好ましくは2.0質量部以上、更に好ましくは2.5質量部以上であり、そして、好ましくは54質量部以下、より好ましくは40質量部以下、更に好ましくは30質量部以下である。

[0018] 分散液Hに含まれるワックスの合計量に対する、ワックスの大粒径成分の含有率は、PPフィルムへの定着性を向上させる観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であり、そして、印刷物の透明性を高める観点から、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは60質量%以下である。

ワックスの大粒径成分の含有率は、実施例に記載の方法により得られた値である。

以下、本発明の結着樹脂組成物の各成分について詳細に説明する。

[0019] <ポリプロピレン系ワックス(W-1)>

本発明の結着樹脂組成物は、PPフィルムへの優れた定着性及び優れた透明性を得る観点から、ポリプロピレン系ワックス(W-1)を含有する。なお、ポリプロピレン系ワックス(W-1)は、本発明の効果を損なわない範囲内であれば、公知のワックスとを併用して用いてもよい。

[0020] ポリプロピレン系ワックス(W-1)は、特に制限されないが、例えば、一般のプロピレンの重合によって得る方法、一般成形用の容器等に使用されるポリプロピレンを熱分解して得る方法、一般成形用の容器等に使用されるポリプロピレンの製造時に副生成される低分子量のポリプロピレンを分離精製する方法等により得られるポリプロピレンワックス、又はこれらポリプロピレンワックスの誘導体が挙げられる。ポリプロピレンワックスの誘導体と

しては、例えば、酸化ポリプロピレンワックス、即ち、空気酸化等の方法によりポリプロピレンワックス骨格にカルボキシ基や水酸基等を付与した酸化ポリプロピレンワックスの他に、マレイン酸変性、フマル酸変性、イタコン酸変性、又はスチレン変性等の変性体が挙げられる。これらの中でも、好ましくはポリプロピレンワックス及びマレイン酸変性ポリプロピレンワックスから選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは、ポリプロピレンワックスである。

[0021] ポリプロピレン系ワックス(W-1)の融点は、PPフィルムへの優れた定着性の観点から、好ましくは90℃以上、より好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上、そして、好ましくは170℃以下、より好ましくは160℃以下、より好ましくは150℃以下、より好ましくは140℃以下である。

ポリプロピレン系ワックス(W-1)の酸価は、フィルムへの定着性の観点から、好ましくは70mg KOH/g以下、より好ましくは30mg KOH/g以下、より好ましくは10mg KOH/g以下、より好ましくは2mg KOH/g以下であり、そして、0mg KOH/g以上であり、印刷物の透明性の観点から、より好ましくは0mg KOH/gである。

ポリプロピレン系ワックス(W-1)の水酸基価は、フィルムへの定着性の観点から、好ましくは70mg KOH/g以下、より好ましくは30mg KOH/g以下、より好ましくは10mg KOH/g以下であり、そして、0mg KOH/g以上であり、好ましくは0mg KOH/gである。

なお、測定方法の詳細は、後述する実施例で説明する。

[0022] ポリプロピレン系ワックス(W-1)の重量平均分子量は、トナーの耐熱保存性の観点から、好ましくは300以上、より好ましくは500以上、より好ましくは700以上であり、そして、PPフィルムへの優れた定着性の観点から、好ましくは50,000以下、より好ましくは30,000以下、より好ましくは15,000以下、より好ましくは8,000以下、より好ましくは5,000以下、より好ましくは3,000以下、より好ましくは

は1,000以下である。重量平均分子量は、標準試料としてポリスチレンを用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定する。

[0023] 結着樹脂組成物中のポリプロピレン系ワックス(W-1)の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、より好ましくは5質量部以上、より好ましくは7質量部以上、より好ましくは10質量部以上であり、そして、PPフィルムへの定着性と印刷物の透明性の観点から、好ましくは60質量部以下、より好ましくは50質量部以下、より好ましくは40質量部以下、より好ましくは30質量部以下である。

また、結着樹脂組成物中のポリプロピレン系ワックス(W-1)の含有量は、ポリエステル系樹脂100質量部に対して、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、より好ましくは5質量部以上、より好ましくは7質量部以上、より好ましくは10質量部以上であり、そして、PPフィルムへの定着性と印刷物の透明性の観点から、好ましくは60質量部以下、より好ましくは50質量部以下、より好ましくは40質量部以下、より好ましくは30質量部以下である。

[0024] 結着樹脂組成物のワックス成分中、ポリプロピレン系ワックス(W-1)の量は、PPフィルムへの定着性と印刷物の透明性の観点から、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、より好ましくは100質量%である。

[0025] <ポリエステル系樹脂>

本発明に用いられるポリエステル系樹脂は、特に限定されるものではなく、アルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合させて得られる構成単位を少なくとも含むポリエステル系樹脂である。また、本発明に用いられるポリエステル系樹脂は、上記ポリエステル系樹脂以外に、実質的にその特性を損なわない程度に変性されたポリエステル系樹脂を含む。

[0026] 変性されたポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエステル系樹脂が

ウレタン結合で変性されたウレタン変性ポリエステル系樹脂、ポリエステル系樹脂がエポキシ結合で変性されたエポキシ変性ポリエステル系樹脂、ポリエステル系樹脂セグメント（A）とビニル系樹脂セグメント（B）とを含む複合樹脂（HB）等が挙げられる。これらの中でも、PPフィルムへの定着性の観点から、ポリエステル系樹脂セグメント（A）とビニル系樹脂セグメント（B）とを含む複合樹脂（HB）が好ましい。

また、ポリエステル系樹脂は、疎水性を高めポリプロピレン系ワックス（W-1）との親和性を向上させることにより、ポリプロピレン系ワックス（W-1）の非晶質化を促進し、PPフィルムへの定着性を向上させる観点から、

（a）ポリエステル系樹脂セグメント（A）とビニル系モノマー由来の構成単位を含むビニル系樹脂セグメント（B）とを含む複合樹脂（HB）、

（b）数平均分子量が400以上であって酸価と水酸基価との合計が40mg KOH/g以上である炭化水素ワックス（W-2）（以下、「炭化水素ワックス（W-2）」ともいう）由来の構成単位を含むポリエステル系樹脂、及び

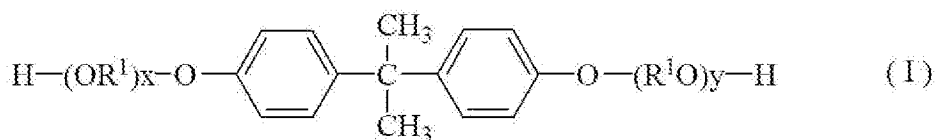
（c）ステロール由来の構成単位を含むポリエステル系樹脂からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

本明細書において「構成単位を含む」樹脂とは、樹脂のポリマー構造中に、特定の構成単位が共有結合により結合している樹脂を意味する。

[0027] 《アルコール成分》

アルコール成分としては、脂肪族ジオール、芳香族ジオール、3価以上の多価アルコール等が挙げられる。これらのアルコール成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

アルコール成分は、PPフィルムへの定着性の観点から、下記式（I）で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物を含有することが好ましい。



(式中、 R^1 は炭素数2又は3のアルキレン基、 x 及び y はアルキレンオキサイドの平均付加モル数を示す正の数を示し、 x と y の和は、好ましくは1以上、より好ましくは1.5以上、より好ましくは2以上であり、そして、好ましくは16以下、より好ましくは5以下、より好ましくは3以下である。)

[0028] 前記式(1)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシプロピレン付加物、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシエチレン付加物等が挙げられる。

ポリエステル系樹脂の原料モノマーであるアルコール成分中の、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシプロピレン付加物の含有量は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは50モル%以上、より好ましくは60モル%以上、より好ましくは65モル%以上であり、そして、好ましくは100モル%以下、より好ましくは85モル%以下、より好ましくは75モル%以下である。

ポリエステル系樹脂の原料モノマーであるアルコール成分中の、前記式(1)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の含有量は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは80モル%以上、より好ましくは85モル%以上、より好ましくは90モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、より好ましくは100モル%である。

[0029] また、アルコール成分は、例えば、炭素数2以上20以下の脂肪族ジオール又はグリセリン等の3価以上の多価アルコール等を含むこともできる。脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-ブテンジオール、1,3-ブタン

ジオール、ネオペンチルグリコール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール等が挙げられる。これらの中でも、1,2-プロパンジオールが好ましい。

[0030] 《カルボン酸成分》

カルボン酸成分としては、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、3価以上の多価カルボン酸、又はそれらの酸無水物若しくはそれらのアルキル（炭素数1以上3以下）エステル等が挙げられる。これらのカルボン酸成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

脂肪族ジカルボン酸の主鎖の炭素数は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは4以上であり、そして、好ましくは16以下、より好ましくは14以下、より好ましくは10以下、より好ましくは8以下、より好ましくは6以下である。

具体例としては、シュウ酸、マロン酸、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、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸の例には、ドデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸等の炭素数1以上20以下のアルキル基又は炭素数2以上20以下のアルケニル基で置換されたコハク酸も含まれる。これらの中でも、PPフィルムへの定着性向上の観点から、フマル酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸が好ましく、フマル酸がより好ましい。

芳香族ジカルボン酸として、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。

これらの中でも、PPフィルムへの定着性向上の観点から、テレフタル酸が好ましい。

[0031] ポリエステル系樹脂の原料モノマーであるカルボン酸成分中の、脂肪族ジカルボン酸の含有量は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上であり、そして、好ましくは40モル%以下、より好ましくは35モル%

以下、より好ましくは30モル%以下である。

また、ポリエステル系樹脂の原料モノマーであるカルボン酸成分中の、芳香族ジカルボン酸の含有量は、同様の観点から、好ましくは50モル%以上、より好ましくは60モル%以上、より好ましくは65モル%以上であり、そして、好ましくは95モル%以下、より好ましくは85モル%以下、より好ましくは80モル%以下である。

ポリエステル系樹脂の原料モノマーであるカルボン酸成分中の、脂肪族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸の総量は、同様の観点から、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、より好ましくは85モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、より好ましくは100モル%である。

3価以上の多価カルボン酸は、3価カルボン酸が好ましい。3価以上の多価カルボン酸の具体例としては、トリメリット酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等が挙げられ、PPフィルムへの定着性の観点から、トリメリット酸が好ましい。

ポリエステル系樹脂の原料モノマーであるカルボン酸成分中の、3価以上の多価カルボン酸の含有量は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは1モル%以上、より好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上であり、そして、好ましくは30モル%以下、より好ましくは25モル%以下、より好ましくは20モル%以下である。

これらの中でも、PPフィルムへの定着性の観点から、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸とを併用することが好ましく、フマル酸とテレフタル酸とを併用することがより好ましく、フマル酸とテレフタル酸とトリメリット酸とを併用することがより好ましい。

[0032] [アルコール成分に対するカルボン酸成分のモル比]

アルコール成分に対するカルボン酸成分のモル比〔カルボン酸成分／アルコール成分〕は、反応性及び物性調整の観点から、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.8以上、より好ましくは0.9以上、より好ましくは1

、0以上、より好ましくは1、1以上であり、そして、好ましくは1、5以下、より好ましくは1、4以下、より好ましくは1、3以下である。

なお、物性調整の観点から、アルコール成分には1価のアルコールが適宜含有されていてもよく、カルボン酸成分には1価のカルボン酸化合物が適宜含有されていてもよい。

アルコール成分のOH基に対するカルボン酸成分のCOOH基の当量比〔COOH基／OH基〕は、反応性及び物性調整の観点から、好ましくは0、7以上、より好ましくは0、8以上、より好ましくは0、9以上、より好ましくは1、0以上、より好ましくは1、1以上であり、そして、好ましくは1、5以下、より好ましくは1、4以下、より好ましくは1、3以下である。

[0033] ((a) 複合樹脂(HB))

複合樹脂(HB)は、ポリエステル系樹脂セグメント(A)と、ビニル系樹脂セグメント(B)と、ポリエステル系樹脂セグメント(A)及びビニル系樹脂セグメント(B)のいずれとも反応し得る両反応性モノマーに由来する構成部分との3つの構成部分からなっていることが好ましい。また、本発明の効果を損なわない範囲内でこれら3つの構成部分以外の構成部分を含んでいてもよいが、3つの構成部分以外の構成部分を含んでいないことが好ましい。

[0034] 複合樹脂(HB)中のポリエステル系樹脂セグメント(A)とビニル系樹脂セグメント(B)との質量比〔(A)／(B)〕は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは40／60以上、より好ましくは50／50以上、より好ましくは55／45以上であり、そして、好ましくは95／5以下、より好ましくは80／20以下、より好ましくは70／30以下である。

なお、上記質量比の計算において、ポリエステル系樹脂セグメント(A)の質量は、ポリエステル系樹脂セグメント(A)の原料モノマーの合計量から、縮合反応時の脱水量を除去した値を用い、また、ビニル系樹脂セグメン

ト（Ｂ）の質量は、ビニル系樹脂セグメント（Ｂ）の原料モノマー及び重合開始剤の合計量を用いる。また、必要により用いられる両反応性モノマーは、ポリエステル系樹脂セグメント（Ａ）の質量として算出される。

複合樹脂（ＨＢ）中の、ポリエステル系樹脂セグメント（Ａ）、ビニル系樹脂セグメント（Ｂ）、及び両反応性モノマー由来の構成単位の含有量の合計は、ＰＰフィルムへの定着性の観点から、好ましくは９０モル％以上、より好ましくは９５モル％以上、より好ましくは９９モル％以上であり、そして、１００モル％以下、より好ましくは１００モル％である。

[0035] 〔ポリエステル系樹脂セグメント（Ａ）〕

ポリエステル系樹脂セグメント（Ａ）を構成するポリエステル系樹脂は、一般的にトナー用として用いられる物性等を有するトナー用ポリエステル系樹脂であれば特に限定されるものではなく、アルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合させて得られ、上述のポリエステル系樹脂で例示したものが好ましく用いられる。

[0036] 〔ビニル系樹脂セグメント（Ｂ）〕

ビニル系樹脂セグメント（Ｂ）は、ポリプロピレン系ワックス（Ｗ－１）を結着樹脂組成物中に微分散して安定化することで、ＰＰフィルムへの定着性を向上させる観点から、ビニル系モノマー由来の構成単位を含み、好ましくは炭素数６以上２２以下のアルキル基を有するビニル系モノマー由来の構成単位を含み、より好ましくは炭素数６以上２２以下のアルキル基を有するビニル系モノマー由来の構成単位とスチレン化合物由来の構成単位とを含む。すなわち、ビニル系樹脂セグメント（Ｂ）の原料ビニル系モノマーは、好ましくは炭素数６以上２２以下のアルキル基を有するビニル系モノマーを含有し、より好ましくは炭素数６以上２２以下のアルキル基を有するビニル系モノマー及びスチレン化合物を含有する。

[0037] ビニル系樹脂セグメント（Ｂ）は、疎水的な長鎖アルキル基を有することにより、ポリプロピレン系ワックス（Ｗ－１）との親和性を高めることができ、ポリプロピレン系ワックス（Ｗ－１）は、このビニル系樹脂セグメント

(B)を含む複合樹脂(HB)中に良好に微分散すると考えられる。

炭素数6以上22以下のアルキル基を有するビニル系モノマーは、好ましくは炭素数6以上22以下のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルである。

炭素数6以上22以下のアルキル基を有するビニル系モノマーのアルキル基の炭素数は、好ましくは6以上、より好ましくは8以上であり、PPフィルムへの定着性及び透明性の観点から、好ましくは10以上、より好ましくは11以上、より好ましくは13以上、より好ましくは15以上であり、そして、好ましくは22以下、より好ましくは20以下、より好ましくは19以下である。

この炭素数6以上22以下のアルキル基を有するビニル系モノマーは、PPフィルムへの定着性及び透明性向上の観点から、好ましくは(メタ)アクリル酸ステアрил、(メタ)アクリル酸パルミチル、及び(メタ)アクリル酸ラウリルから選ばれる1種以上であり、より好ましくは(メタ)アクリル酸ステアрил、及び(メタ)アクリル酸パルミチルから選ばれる1種以上であり、より好ましくは(メタ)アクリル酸ステアрилである。

[0038] ビニル系樹脂セグメント(B)の原料ビニル系モノマーとしては、炭素数6以上22以下のアルキル基を有するビニル系モノマーと共に、他のビニル系モノマーを併せて用いることができる。

他のビニル系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン化合物；エチレン、プロピレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等のジオレフィン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル等のエチレン性モノカルボン酸のエステル；ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニリデンクロリド等のビニリデンハロゲン化合物；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類等が挙げられる。これらの中でも、反応性の観点から、スチレン化合物が好ましく、スチレンがより好ましい。

[0039] ビニル系樹脂セグメント（B）中の、炭素数6以上22以下のアルキル基を有するビニル系モノマー由来の構成単位の含有量は、PPフィルムへの定着性及び透明性を向上させる観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上であり、そして、透明性を高める観点から、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。

ビニル系樹脂セグメント（B）中の、スチレン化合物由来の構成単位の含有量は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上であり、そして、好ましくは99質量%以下、より好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下である。

[0040] ビニル系樹脂セグメント（B）中の、炭素数6以上22以下のアルキル基を有するビニル系モノマー及びスチレン化合物由来の構成単位の総含有量は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、より好ましくは99質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、より好ましくは100質量%である。

複合樹脂の炭素数6以上22以下のアルキル基を有するビニル系モノマー由来の構成単位と、ポリプロピレン系ワックス（W-1）との質量比（W-1／炭素数6以上22以下のアルキル基を有するビニル系モノマー）は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.8以上、より好ましくは1.0以上であり、そして、好ましくは6以下、より好ましくは5以下、より好ましくは4以下である。

[0041] （両反応性モノマー）

複合樹脂（HB）は、更に、両反応性モノマー由来の構成単位を含むことが好ましい。

複合樹脂（HB）の原料モノマーとして両反応性モノマーを用いると、当該両反応性モノマーがポリエステル系樹脂セグメント（A）とビニル系樹脂セ

グメント（Ｂ）との両方と反応することにより、複合樹脂（ＨＢ）を良好に製造することができる。

すなわち、本発明の複合樹脂（ＨＢ）は、ポリエステル系樹脂セグメント（Ａ）の原料モノマーと、ビニル系樹脂セグメント（Ｂ）の原料モノマーと、両反応性モノマーとを重合させることにより得られるものが好ましい。これにより、複合樹脂（ＨＢ）は、両反応性モノマー由来の構成単位を介してポリエステル系樹脂セグメント（Ａ）とビニル系樹脂セグメント（Ｂ）とが結合し、ポリエステル系樹脂セグメント（Ａ）とビニル系樹脂セグメント（Ｂ）とが均一に分散したものとなり、ＰＰフィルムへの定着性が良好なものとなる。

両反応性モノマーとしては、分子内に、カルボキシ基、水酸基、エポキシ基、第１級アミノ基及び第２級アミノ基から選ばれる１種以上の官能基と、エチレン性不飽和結合とを有する化合物が挙げられる。これらの中でも、反応性の観点から、好ましくは水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも１種とエチレン性不飽和結合とを有する化合物、より好ましくはカルボキシ基とエチレン性不飽和結合とを有する化合物である。

[0042] 具体的には、両反応性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸又は無水マレイン酸等が挙げられる。重縮合及び付加重合の反応性の観点から、アクリル酸又はメタクリル酸が好ましく、アクリル酸がより好ましい。

両反応性モノマーの使用量は、ＰＰフィルムへの定着性の観点から、前記ビニル系樹脂セグメント（Ｂ）の原料であるビニル系モノマー１００質量部に対して、好ましくは０．５質量部以上、より好ましくは１．０質量部以上、より好ましくは１．５質量部以上であり、そして、好ましくは１０質量部以下、より好ましくは６質量部以下、より好ましくは５質量部以下である。

[0043] （（ｂ）炭化水素ワックス（Ｗ－２）由来の構成単位を含むポリエステル系樹脂）

炭化水素ワックス（Ｗ－２）由来の構成単位を含むポリエステル系樹脂は

、好ましくは上記ポリエステル系樹脂由来の構成単位を少なくとも含む。ポリエステル系樹脂は、炭化水素ワックス（W-2）由来の構成単位を含むことで、ポリプロピレン系ワックス（W-1）を非晶質化させることができるので、PPフィルムとの定着性を向上させることができる。

炭化水素ワックス（W-2）由来の構成単位を含むポリエステル系樹脂は、好ましくは、炭化水素ワックス（W-2）とアルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合させることで得られるものである。

[0044] （炭化水素ワックス（W-2））

炭化水素ワックス（W-2）は、特に限定されないが、水酸基及びカルボキシ基のいずれか一方、又は水酸基及びカルボキシ基の両方を有することが好ましく、ポリエステル系樹脂との反応性、及びPPフィルムへの定着性の観点から、水酸基及びカルボキシ基を有する炭化水素ワックスが好ましい。

また、水酸基を有する炭化水素ワックスとカルボキシ基を有する炭化水素ワックスを、同時に用いてもよいが、重縮合の反応性の観点から、水酸基を有する炭化水素ワックスの方が好ましい。

[0045] 水酸基を有する炭化水素ワックス（W-2）としては、例えば、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス等の炭化水素ワックスを酸化処理により変性させて得られるものである。酸化処理の方法としては、例えば、特開昭62-79267号公報、特開2010-197979号公報記載の方法等が挙げられる。具体的には、炭化水素ワックスをホウ酸の存在下で、酸素を含有するガスにより液相酸化する方法が挙げられる。

水酸基を有する炭化水素ワックス（W-2）の市販品としては、「ユニリン700」、「ユニリン425」、「ユニリン550」（以上、ベーカーペトロライト社製）、「パラコール6420」、「パラコール6470」、「パラコール6490」（以上、日本精蠟株式会社製）等が挙げられる。

水酸基を有する炭化水素ワックス（W-2）の水酸基価は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは40mg KOH/g以上、より好ましく

は55 mg KOH/g以上、より好ましくは65 mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは180 mg KOH/g以下、より好ましくは150 mg KOH/g以下、より好ましくは120 mg KOH/g以下、より好ましくは110 mg KOH/g以下である。

[0046] カルボキシ基を有する炭化水素ワックス(W-2)は、酸変性ワックスが挙げられ、ポリエチレンワックス等のワックスに、カルボキシ基を導入することで得ることができる。

酸変性の方法としては、例えば、特開2006-328388号公報、特開2007-84787号公報等に記載の方法が挙げられる。具体的には、炭化水素ワックスの溶融物に、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化化合物(反応開始剤)とカルボン酸化合物を添加して反応させることで、カルボキシ基を導入することができる。

反応原料となる炭化水素ワックスの具体例としては、パラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックス、オレフィン、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス等が挙げられる。これらの中でも、パラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックスが好ましい。反応原料となるパラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックスの市販品としては、日本精蠟株式会社製の「HNP-11」、「HNP-9」、「HNP-10」、「FT-0070」、「HNP-51」、「FNP-0090」等が挙げられる。

カルボキシ基を有する炭化水素ワックス(W-2)としては、例えば、「ハイワックス1105A」(無水マレイン酸変性エチレン/プロピレン共重合体、三井化学株式会社製)等が挙げられる。カルボキシ基を有する炭化水素ワックス(W-2)の酸価は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは40 mg KOH/g以上、より好ましくは50 mg KOH/g以上、より好ましくは55 mg KOH/g以上であり、そして、トナーの耐熱保存性の観点から、好ましくは180 mg KOH/g以下、より好ましくは150 mg KOH/g以下、より好ましくは120 mg KOH/g以下、より好

ましくは 110 mg KOH/g 以下である。

[0047] 炭化水素ワックス (W-2) の酸価と水酸基価の合計は、ポリエステル系樹脂の原料モノマーと炭化水素ワックス (W-2) との反応性を高め、ポリプロピレン系ワックス (W-1) の分散性を高める観点から、好ましくは 40 mg KOH/g 以上、好ましくは 60 mg KOH/g 以上、より好ましくは 70 mg KOH/g 以上、より好ましくは 90 mg KOH/g 以上であり、そして、好ましくは 200 mg KOH/g 以下、より好ましくは 180 mg KOH/g 以下、より好ましくは 160 mg KOH/g 以下、より好ましくは 140 mg KOH/g 以下である。

[0048] 炭化水素ワックス (W-2) の融点は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは 60°C 以上、より好ましくは 65°C 以上、より好ましくは 70°C 以上であり、そして、好ましくは 110°C 以下、より好ましくは 90°C 以下、より好ましくは 80°C 以下である。

炭化水素ワックス (W-2) の数平均分子量は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは 400 以上、より好ましくは 500 以上、より好ましくは 600 以上であり、そして、好ましくは 3000 以下、より好ましくは 2000 以下、より好ましくは 1000 以下である。数平均分子量は、標準試料としてポリスチレンを用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定する。

[0049] ポリエステル系樹脂が、炭化水素ワックス (W-2) とカルボン酸成分とアルコール成分とを重縮合させて得られるポリエステル系樹脂である場合、該炭化水素ワックス (W-2) の量は、PPフィルムへの定着性の観点からアルコール成分とカルボン酸成分の総量 100 質量部に対して、好ましくは 20 質量部以上、より好ましくは 25 質量部以上、より好ましくは 30 質量部以上であり、そして、トナーの耐熱保存性及びPPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは 100 質量部以下、より好ましくは 80 質量部以下、より好ましくは 50 質量部以下である。ポリエステル系樹脂の原料として用いる炭化水素ワックス (W-2) と、ポリプロピレン系ワックス (W-1)

との質量比 ($W-1/W-2$) は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.3以上、より好ましくは0.5以上であり、そして、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.0以下、より好ましくは0.8以下である。

[0050] ((c) ステロール由来の構成単位を含むポリエステル系樹脂)

ステロール由来の構成単位を含むポリエステル系樹脂は、好ましくは上記ポリエステル系樹脂由来の構成単位を含む。ポリエステル系樹脂はステロール由来の構成単位を含むことで、ポリプロピレン系ワックス ($W-1$) を、非晶質化させることができ、PPフィルムとの定着性を向上させることができる。

ステロール由来の構成単位を含むポリエステル系樹脂は、好ましくは、ステロールとアルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合させることで得ることができる。

[0051] (ステロール)

ステロールとしては、例えば、 β -シトステロール、スティグマステロール、ブラシカステロール、カンペステロール等の植物性ステロール (フィトステロール) ; コレステロール、ラノステロール等の動物性ステロール ; エルゴステロール等の菌類ステロール等が挙げられる。

植物性ステロールは、植物の中でも特に、大豆、菜種、綿実、トール、小豆、さとうきび等に含まれており、タマ生化学株式会社製の大豆由来のフィトステロール等が商業的に入手可能である。大豆由来のフィトステロールは、 β -シトステロールを主成分とし、スティグマステロール、カンペステロール等からなる混合物である。

これらの中でも、PPフィルムへの定着性の観点から、動物性ステロールが好ましく、コレステロールがより好ましい。

ポリエステル系樹脂が、ステロールとカルボン酸成分とアルコール成分とを重縮合させて得られるポリエステル系樹脂である場合、該ステロールの量は、ポリプロピレン系ワックス ($W-1$) を結着樹脂組成物中に微分散して

安定化することで、PPフィルムとの定着性を向上させる観点から、アルコール成分とカルボン酸成分の総量100質量部に対して、好ましくは10質量部以上、より好ましくは15質量部以上、より好ましくは20質量部以上、より好ましくは25質量部以上、より好ましくは30質量部以上であり、そして、好ましくは100質量部以下、より好ましくは80質量部以下、より好ましくは50質量部以下である。

ポリエステル系樹脂の原料として用いるステロールと、ポリプロピレン系ワックス(W-1)との質量比(W-1/ステロール)は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.3以上、より好ましくは0.5以上であり、そして、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.0以下、より好ましくは0.8以下である。

[0052] [ポリエステル系樹脂の製造方法]

[反応条件]

アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合により、ポリエステル系樹脂が形成される。

重縮合の温度は、反応性の観点から、好ましくは160℃以上、より好ましくは190℃以上、より好ましくは220℃以上であり、そして、好ましくは260℃以下、より好ましくは250℃以下、より好ましくは240℃以下である。

[0053] 《エステル化触媒》

重縮合に好適に用いられるエステル化触媒としては、チタン化合物及びSn-C結合を有していない錫(II)化合物が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を併せて使用することができる。

チタン化合物としては、Ti-O結合を有するチタン化合物が好ましく、総炭素数1以上28以下のアルコキシ基、アルケニルオキシ基又はアシルオキシ基を有する化合物がより好ましい。

Sn-C結合を有していない錫(II)化合物としては、Sn-O結合を有する錫(II)化合物、Sn-X(Xはハロゲン原子を示す)結合を有する錫

(II) 化合物等が好ましく、 $Sn-O$ 結合を有する錫(II)化合物がより好ましく、中でも、反応性、分子量調整及び複合樹脂の物性調整の観点から、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)がより好ましい。

上記エステル化触媒の使用量は、反応性、分子量調整及び複合樹脂の物性調整の観点から、アルコール成分とカルボン酸成分との総量100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上であり、そして、好ましくは1.5質量部以下、より好ましくは1.0質量部以下、より好ましくは0.6質量部以下である。

[0054] 《エステル化助触媒》

エステル化助触媒としては、ピロガロール化合物が好ましい。このピロガロール化合物は、互いに隣接する3個の水素原子が水酸基で置換されたベンゼン環を有するものであり、ピロガロール、没食子酸、没食子酸エステル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4-テトラヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、エピガロカテキン、エピガロカテキンガラート等のカテキン誘導体等が挙げられ、反応性の観点から、没食子酸が好ましい。

エステル化助触媒の使用量は、反応性、分子量調整及び複合樹脂の物性調整の観点から、アルコール成分とカルボン酸成分との総量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.005質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.15質量部以下、より好ましくは0.10質量部以下、より好ましくは0.05質量部以下である。

エステル化助触媒とエステル化触媒との質量比〔エステル化助触媒／エステル化触媒〕は、反応性の観点から、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上であり、そして、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.3以下、より好ましくは0.1以下である。

[0055] (複合樹脂 (HB) の製造方法)

複合樹脂 (HB) は、以下の (1) ~ (3) のいずれかの方法により製造することが好ましい。なお、両反応性モノマーは、反応性の観点から、ビニル系樹脂セグメント (B) の原料モノマーと共に反応系に供給されることが好ましい。また、同様の観点から、エステル化触媒、エステル化助触媒等の触媒を用いてもよく、更に重合開始剤及び重合禁止剤を用いてもよい。

[0056] (1) アルコール成分及びカルボン酸成分による重縮合の工程 (X) の後に、ビニル系樹脂セグメント (B) の原料ビニル系モノマー及び必要に応じて両反応性モノマーによる付加重合の工程 (Y) を行う方法。

なお、工程 (X) において、カルボン酸成分の一部を重縮合に供し、次いで工程 (Y) を実施した後に、再度反応温度を上昇させ、カルボン酸成分の残部を反応系に添加し、工程 (X) の重縮合及び必要に応じて両反応性モノマーとの反応をさらに進める方法がより好ましい。

[0057] (2) ビニル系樹脂セグメント (B) の原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合の工程 (Y) の後に、アルコール成分及びカルボン酸成分による重縮合の工程 (X) を行う方法。

アルコール成分及びカルボン酸成分については、付加重合時に反応系内に存在させておき、重縮合に適した温度でエステル化触媒及び必要に応じて更にエステル化助触媒を添加させることにより重縮合を開始することもできるし、重縮合に適した温度条件下で反応系内に後からアルコール成分及びカルボン酸成分を添加することにより重縮合を開始することもできる。前者の場合は、重縮合に適した温度でエステル化触媒及び必要に応じて更にエステル化助触媒を添加することで分子量及び分子量分布が調節できる。

[0058] (3) アルコール成分及びカルボン酸成分による重縮合の工程 (X) と、ビニル系樹脂セグメント (B) の原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合の工程 (Y) とを並行して行う方法。

この方法では、付加重合に適した温度条件下で工程 (X) と工程 (Y) とを行い、温度を上昇させ、重縮合に適した温度条件下で、必要に応じて、ポ

リエステル系樹脂セグメント（A）の3価以上の原料モノマー等を架橋剤として反応系に添加し、更に工程（X）の重縮合を行うことが好ましい。その際、重縮合に適した温度条件下では、重合禁止剤を添加して重縮合だけを進めることもできる。両反応性モノマーは付加重合と共に重縮合にも関与する。

以上の中でも、方法（1）が、重縮合の温度の自由度が高いという点から好ましい。上記（1）～（3）の方法は、それぞれ同一容器内で行うことが好ましい。

[0059] 〔付加重合の温度〕

付加重合の温度は、反応性の観点から、好ましくは110℃以上、より好ましくは130℃以上、より好ましくは150℃以上であり、そして、好ましくは220℃以下、より好ましくは190℃以下、より好ましくは170℃以下である。また、付加重合の後半に反応系を減圧することにより、反応を促進させることが好ましい。

[0060] ≪重合禁止剤≫

重合禁止剤としては、ラジカル重合禁止剤が挙げられ、具体的には、4-tert-ブチルカテコール等が挙げられる。

[0061] （b）炭化水素ワックス（W-2）由来の構成単位を含むポリエステル系樹脂は、前述の通り、炭化水素ワックス（W-2）とアルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合させることで得ることができ、（c）ステロール由来の構成単位を含むポリエステル系樹脂は、前述の通り、ステロールとアルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合させることで得ることができる。炭化水素ワックス（W-2）とステロールとは、併用してもよい。

[0062] <任意成分>

本発明の結着樹脂組成物は、トナーに用いられる公知の樹脂、例えば、本発明で用いられるポリエステル系樹脂以外のポリエステル系樹脂、スチレン-アクリル共重合体系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂等を含有していてもよい。

本発明の結着樹脂組成物は、更に、着色剤、荷電制御剤、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、クリーニング性向上剤等の添加剤が適宜含有されていてもよい。

なお、本明細書において、ポリエステル系樹脂及び任意で使用する上記の公知の樹脂を含む樹脂成分を「結着樹脂」と称する場合がある。結着樹脂中のポリエステル系樹脂の含有量は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、より好ましくは100質量%である。

[0063] (着色剤)

着色剤としては、特に制限はなく公知の着色剤が挙げられ、目的に応じて適宜選択することができる。具体的には、カーボンブラック、無機系複合酸化物、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、ブリリアンカーミン3B、ブリリアンカーミン6B、デュポンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、及びマラカイトグリーンオクサレート等の種々の顔料；アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノロン系、アジン系、アントラキノロン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、及びチアゾール系等の各種染料が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

トナー中の着色剤の含有量は、トナーの画像濃度を向上させる観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好まし

くは0.5質量部以上、より好ましくは1.0質量部以上であり、そして、好ましくは40質量部以下、より好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。

[0064] (荷電制御剤)

荷電制御剤としては、クロム系アゾ染料、鉄系アゾ染料、アルミニウムアゾ染料、及びサリチル酸金属錯体等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

荷電制御剤の含有量は、トナーの帯電安定性の観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上であり、そして、好ましくは3.0質量部以下、より好ましくは2.0質量部以下、より好ましくは1.5質量部以下である。

[0065] <結着樹脂組成物の製造方法>

本発明の結着樹脂組成物は、例えば、ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系ワックス(W-1)とを混合することにより製造することができる。結着樹脂組成物は、ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系ワックス(W-1)に加えて、界面活性剤、その他上記の任意成分とを混合してもよい。

ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系ワックス(W-1)とを含有する混合物は、吸熱量比 $\Delta H_{CW/W}$ を調整する観点、ワックスの小粒径成分の含有率を高める観点、PPフィルムへの定着性に優れるトナーを得る観点から、下記製造方法1Aにより製造することが好ましい。但し、ポリエステル系樹脂が複合樹脂(HB)である場合は、下記製造方法1Bにより製造することが好ましい。すなわち、本発明の結着樹脂組成物の製造方法は、下記製造方法1A又は1Bであることが好ましい。

[0066] (製造方法1A)

結着樹脂組成物の製造方法1Aは、工程1Aを含む。

工程1A：ポリプロピレン系ワックス(W-1)の存在下で、カルボン酸成分とアルコール成分とを重縮合して、ポリエステル系樹脂とポリプロピレ

ン系ワックス（W-1）とを含有する混合物を得る工程

工程 1 A において、ポリプロピレン系ワックス（W-1）の添加時期は、重縮合前であっても、重縮合中であってもよい。

工程 1 A では、好ましくは重縮合反応系に炭化水素ワックス（W-2）を添加する。

炭化水素ワックス（W-2）の好ましい態様は、前述のとおりである。ポリプロピレン系ワックス（W-1）と結着樹脂との質量比も、前述のとおりである。

ポリプロピレン系ワックス（W-1）は、重縮合する前又は重縮合中に、反応系に添加することが好ましい。

具体的には、ポリエステル系樹脂の原料モノマーであるカルボン酸成分とアルコール成分とポリプロピレン系ワックス（W-1）とを混合した後、重縮合させてポリエステル系樹脂を形成することがより好ましい。

[0067] （製造方法 1 B）

結着樹脂組成物の製造方法 1 B は、下記工程 1 B-1 及び工程 1 B-2 を含み、工程 1 B-2 の付加重合以前にポリプロピレン系ワックス（W-1）を反応系に添加する。

工程 1 B-1：アルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合させてポリエステル系樹脂セグメント（A）を形成する工程

工程 1 B-2：ビニル系モノマー、好ましくは炭素数 6～22 のアルキル基を有するビニル系モノマーを付加重合させてビニル系樹脂セグメント（B）を形成する工程

[0068] 付加重合以前とは、重縮合前、重縮合中、重縮合後付加重合前、付加重合中のいずれかを意味する。すなわち、ポリプロピレン系ワックス（W-1）は、重縮合前、重縮合中、重縮合後付加重合前、付加重合中に、反応系に添加することができる。中でも、ポリプロピレン系ワックス（W-1）の存在下で付加重合を行うことが好ましい。具体的には、ポリエステル系樹脂セグメント（A）を重縮合により形成した後、ポリプロピレン系ワックス（W-

1) を添加し、次いで、ビニル系樹脂セグメント (B) の原料モノマーを添加し、付加重合して、複合樹脂 (HB) を製造することがより好ましい。

このような工程により、ポリプロピレン系ワックス (W-1) と複合樹脂 (HB) との親和性を向上させることができ、ポリプロピレン系ワックス (W-1) の樹脂への内包性を高めると共に非晶質化を促進することができるので、吸熱量比 $\Delta H_{CW/W}$ を調整し、PP フィルムへの定着性を向上させることができると考えられる。

複合樹脂 (HB) の好ましい態様は、前述のとおりである。ポリプロピレン系ワックス (W-1) と複合樹脂 (HB)、即ち結着樹脂との質量比も、前述のとおりである。

また、「反応系」とは、工程 1B-1 において重縮合させる系、又は、工程 1B-2 において付加重合させる系を含む。なお「添加」は、あらかじめ原料モノマーに混合する実施形態を包含する。

[0069] 工程 1B-2 で使用する重合開始剤は、吸熱量比 $\Delta H_{CW/W}$ を調整する観点から、例えば、ジブチルパーオキサイド、ジブチルヘキシルパーオキサイド、p-メンタ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等のアルキル過酸化物が挙げられる。これらの中でも、得られる結着樹脂組成物の $\Delta H_{CW/W}$ を低下させる観点から、好ましくはジブチルパーオキサイドである。

[0070] <結着樹脂組成物の物性及び用途>

結着樹脂組成物の軟化点は、PP フィルムへの定着性の観点から、好ましくは 85℃ 以上、より好ましくは 95℃ 以上、より好ましくは 105℃ 以上であり、そして、好ましくは 130℃ 以下、より好ましくは 120℃ 以下、より好ましくは 115℃ 以下である。

結着樹脂組成物のガラス転移温度は、PP フィルムへの定着性の観点から、好ましくは 30℃ 以上、より好ましくは 40℃ 以上、より好ましくは 45℃ 以上であり、そして、好ましくは 90℃ 以下、より好ましくは 70℃ 以下、より好ましくは 55℃ 以下である。

結着樹脂組成物の酸価は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは4 mg KOH/g以上、より好ましくは8 mg KOH/g以上、より好ましくは12 mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは30 mg KOH/g以下、より好ましくは25 mg KOH/g以下、より好ましくは20 mg KOH/g以下である。

結着樹脂組成物の軟化点、ガラス転移温度、及び酸価は、原料モノマーの種類及びその比率、並びに反応温度、反応時間、冷却速度等の製造条件により適宜調整することができる。軟化点、ガラス転移温度、及び酸価は、実施例に記載の方法によって求められる。

[0071] なお、本発明の結着樹脂組成物の形態としては、例えば、結着樹脂組成物の熔融混練物とする形態、結着樹脂組成物の有機溶媒溶液とする形態等が挙げられる。それぞれの形態の製造方法は、トナーの製造方法中に示した。

[0072] 本発明の結着樹脂組成物は、PPフィルムへの定着性に優れるため、好ましくは、PPフィルムを記録媒体として用いた電子写真法による印刷に用いられる。

本発明の結着樹脂組成物は、好ましくは、ポリプロピレンフィルム印刷用静電荷像現像トナーの製造のために使用される。本発明の結着樹脂組成物は、好ましくは、電子写真法によるポリプロピレンフィルムへの印刷へ使用される。

[0073] [トナー及びその製造方法]

本発明のトナーは、本発明の結着樹脂組成物を含む。

本発明のトナーは、粉砕トナーであっても、乳化凝集トナーであってもよいが、粉砕トナーであることが好ましい。

本発明のトナーの製造方法としては、

(1) 結着樹脂組成物を含むトナー用原料混合物を熔融混練し、得られた熔融混練物を粉砕してトナーを製造する方法、

(2) 結着樹脂組成物を水溶性媒体中に分散させた分散液を含むトナー用原料混合物中で、結着樹脂組成物からなる結着樹脂粒子を凝集及び融着させて

トナー粒子を得ることによりトナーを製造する方法、

(3) 結着樹脂組成物を水溶性媒体中に分散させた分散液とトナー用原料を高速攪拌させてトナー粒子を得ることによりトナーを製造する方法
等が挙げられる。トナーの生産性を向上させる観点、及びトナーの定着性を向上させる観点から、(1)の溶融混練粉砕法が好ましい。また、(2)の凝集及び融着法によりトナーを得てもよい。

[0074] 前記のいずれの方法でトナーを製造する場合においても、結着樹脂組成物の使用量は、PPフィルムへの定着性と印刷物の透過性を向上させる観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上であり、そして、好ましくは100質量%以下、より好ましくは99質量%以下である。

[0075] (1) 結着樹脂組成物を溶融混練し、得られた溶融混練物を粉砕してトナーを製造する方法（溶融混練粉砕法）

(1)の方法は、好ましくは下記工程2A-1及び2A-2を含む。

工程2A-1：本発明の結着樹脂組成物を含むトナー用原料混合物を溶融混練する工程

工程2A-2：工程2A-1で得られた溶融混練物を粉砕し、分級する工程

[0076] <工程2A-1>

また、工程2A-1では、更に着色剤、ポリエチレン系ワックス(W-1)以外の離型剤、荷電制御剤等の添加剤とともに溶融混練することが好ましい。

[0077] 溶融混練には、密閉式ニーダー、1軸もしくは2軸の押出機、オープンロール型混練機等の公知の混練機を用いて行うことができる。混練の繰り返しや分散助剤の使用をしなくても、トナー中に着色剤、荷電制御剤、離型剤等の添加剤を効率よく高分散させることができる観点から、オープンロール型混練機を用いることが好ましい。該オープンロール型混練機には、ロールの軸方向に沿って供給口と混練物排出口が設けられていることが好ましい。

[0078] 本発明の結着樹脂組成物、及び、着色剤、荷電制御剤、離型剤等の添加剤は、あらかじめヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機で混合した後、混練機に供給することが好ましい。

[0079] オープンロール型混練機とは、混練部が密閉されておらず解放されているものをいい、混練の際に発生する混練熱を容易に放熱することができる。また、連続式オープンロール型混練機は、少なくとも2本のロールを備えた混練機であることが好ましく、本発明に用いられる連続式オープンロール型混練機は、周速度の異なる2本のロール、即ち、周速度の高い高回転側ロールと周速度の低い低回転側ロールとの2本のロールを備えた混練機である。本発明においては、着色剤、荷電制御剤、離型剤等の添加剤のトナー中での分散性を向上させる観点、熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点、及び熔融混練時の温度を低減させる観点から、高回転側ロールは加熱ロール、低回転側ロールは冷却ロールであることが好ましい。

[0080] ロールの温度は、例えば、ロール内部に通す熱媒体の温度により調整することができる。

ロール内の加熱温度は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上であり、そして、好ましくは150℃以下、より好ましくは100℃以下である。

[0081] ロールの回転速度は、着色剤、荷電制御剤、離型剤等の添加剤のトナー中での分散性を向上させる観点、熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点から、好ましくは50r/min以上、より好ましくは100r/min以上、より好ましくは150r/min以上であり、そして、好ましくは350r/min以下、より好ましくは300r/min以下、より好ましくは250r/min以下である。

ロールの周速度は、着色剤、荷電制御剤、離型剤等の添加剤のトナー中での分散性を向上させる観点、熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点から、好ましくは0.07m/min以上、より好ましくは0.15m/min以上、より好ましくは0.20m/min以上であり、そして、好

ましくは 0.50 m/min 以下、より好ましくは 0.45 m/min 以下、より好ましくは 0.40 m/min 以下である。

[0082] ロールの構造、大きさ、材料等は特に限定されず、ロール表面も、平滑、波型、凸凹型等のいずれであってもよいが、混練シェアを高め、着色剤、荷電制御剤、離型剤等の添加剤のトナー中での分散性を向上させる観点、熔融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点から、各ロールの表面には複数の螺旋状の溝が刻んであることが好ましい。

[0083] 工程2A-1で得られた熔融混練物を、粉砕が可能な程度に冷却した後、続く工程2A-2に供する。

[0084] <工程2A-2>

工程2A-2では、工程2A-1で得られた熔融混練物を粉砕し、分級する。

[0085] 粉砕工程は、多段階に分けて行ってもよい。例えば、熔融混練物を硬化させて得られた樹脂混練物を、 $1\sim 5\text{ mm}$ 程度に粗粉砕した後、さらに所望の粒径に微粉砕してもよい。

[0086] 粉砕工程に用いられる粉砕機は特に限定されないが、例えば、粗粉砕に好適に用いられる粉砕機としては、ハンマーミル、アトマイザー、ロープレックス等が挙げられる。また、微粉砕に好適に用いられる粉砕機としては、流動層式ジェットミル、衝突板式ジェットミル、回転型機械式ミル等が挙げられる。粉砕効率の観点から、流動層式ジェットミル、又は衝突板式ジェットミルが好ましく、流動層式ジェットミルがより好ましい。

[0087] 分級工程に用いられる分級機としては、例えば、ロータ式分級機、気流式分級機、慣性式分級機、篩式分級機等が挙げられる。分級工程の際、粉砕が不十分であれば再度粉砕工程に供してもよく、必要に応じて粉砕工程と分級工程を繰り返してもよい。

[0088] (2) 結着樹脂組成物を水溶性媒体中に分散させた分散液中で、結着樹脂粒子を凝集及び融着させる方法（凝集及び融着法）

(2)の方法は、好ましくは下記工程2B-1、2B-2及び2B-3を

含む。

工程 2 B - 1 : 本発明の結着樹脂組成物を含む結着樹脂粒子の水系分散体を得る工程

工程 2 B - 2 : 工程 2 B - 1 で得られた結着樹脂粒子、及び必要に応じてトナー用原料を凝集させて、凝集粒子を得る工程

工程 2 B - 3 : 工程 2 B - 2 で得られた凝集粒子を融着する工程

[0089] <工程 2 B - 1 >

本発明で用いられる結着樹脂組成物を含む結着樹脂粒子の水系分散体（以下、「水系分散体」ともいう）は、好ましくは下記工程 2 B - 1 a により製造することができる。

工程 2 B - 1 a : 本発明の結着樹脂組成物を含む有機溶媒溶液に、水系媒体を添加して、転相乳化を行い、結着樹脂組成物を含む結着樹脂粒子の水系分散体を得る工程

本明細書において、水系分散体とは、水系媒体を含む溶媒中に、結着樹脂粒子が分散状態で存在していればよい。水系分散体は、25℃で24時間、分層せずに存在していることが好ましい。

なお、本明細書において、前記水系分散体に含まれる結着樹脂組成物を含む粒子を「結着樹脂粒子」と称する場合がある。

水系分散体には、水系媒体以外の有機溶媒が存在していてもよいが、水系媒体及び有機溶媒の総量中の水系媒体の含有量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上である。以下、転相乳化法について説明する。

[0090] 転相乳化は、本発明の結着樹脂組成物の有機溶媒溶液に水性媒体を添加して行うことができる。当該有機溶媒溶液に水性媒体を添加することで、はじめに、W/O相が形成され、次に、O/W相に転相される。転相しているかどうかは、例えば、目視、導電率等で確認することができる。

転相工程は、後述するような、水性媒体の添加速度や量によって、結着樹脂粒子の粒子径等を調整することができる。

結着樹脂組成物を含む有機溶媒溶液は、結着樹脂組成物を、必要に応じて混合又は混練した後、有機溶媒に溶解又は分散させる方法により製造することができる。

[0091] [有機溶媒]

有機溶媒としては、ポリエステル系樹脂の溶解性の観点から、溶解性パラメータ（SP値：POLYMER HANDBOOK THIRD EDITION 1989 by John Wiley & Sons, Inc）で表したとき、好ましくは15.0 MPa^{1/2}以上、より好ましくは16.0 MPa^{1/2}以上、より好ましくは17.0 MPa^{1/2}以上であり、そして、好ましくは26.0 MPa^{1/2}以下、より好ましくは24.0 MPa^{1/2}以下、より好ましくは22.0 MPa^{1/2}以下である。

具体例としては、次の有機溶媒が挙げられる。なお、次の有機溶媒の名称の右側のカッコ内はSP値であり、単位はMPa^{1/2}である。すなわち、具体例としては、エタノール（26.0）、イソプロパノール（23.5）、及びイソブタノール（21.5）等のアルコール系溶媒；アセトン（20.3）、メチルエチルケトン（19.0）、メチルイソブチルケトン（17.2）、及びジエチルケトン（18.0）等のケトン系溶媒；ジブチルエーテル（16.5）、テトラヒドロフラン（18.6）、又はジオキサン（20.5）等のエーテル系溶媒；酢酸エチル（18.6）、酢酸イソプロピル（17.4）等の酢酸エステル系溶媒が挙げられる。これらの中でも、PPフィルムへの定着性の観点から、ケトン系溶媒又は酢酸エステル系溶媒が好ましく、メチルエチルケトン、酢酸エチル及び酢酸イソプロピルから選ばれる1種以上がより好ましい。中でも、ケトン系溶媒が更に好ましく、メチルエチルケトンがより更に好ましい。

有機溶媒と、結着樹脂組成物との質量比（有機溶媒／結着樹脂組成物）は、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.2以上、より好ましくは0.25以上であり、そして、好ましくは1以下、より好ましくは0.5以下、より好ましくは0.35以下である。

また、工程 2 B - 1 a においては、結着樹脂組成物の分散安定性を向上させる観点から、結着樹脂組成物に中和剤を添加することが好ましい。

[0092] 〔中和剤〕

中和剤としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；アンモニア、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、及びトリブチルアミン等の有機塩基化合物が挙げられる。これらの中でも、PPフィルムへの定着性の観点から、水酸化ナトリウムが好ましい。

中和温度は、好ましくは30℃以上、より好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上であり、そして、好ましくは90℃以下、より好ましくは85℃以下、より好ましくは80℃以下である。

ポリエステル系樹脂の酸基に対する中和剤の使用当量（モル％）、好ましくは10モル％以上、より好ましくは20モル％以上、より好ましくは30モル％以上であり、そして、好ましくは150モル％以下、より好ましくは100モル％以下、より好ましくは60モル％以下である。

なお、ポリエステル系樹脂の中和剤の使用当量（モル％）は、下記式によって求めることができる。中和剤の使用当量は、100モル％以下の場合、中和度と同義であり、下記式で中和剤の使用当量が100モル％を超える場合には、中和剤が樹脂の酸基に対して過剰であることを意味し、この時の樹脂の中和度は100モル％とみなす。

$$\text{中和剤の使用当量} = \{ [\text{中和剤の添加質量 (g)} / \text{中和剤の当量}] / [[\text{ポリエステル系樹脂の酸価 (mg KOH/g)} \times \text{樹脂の質量 (g)}] / (56 \times 1000)] \} \times 100$$

[0093] 〔水性媒体〕

水性媒体としては水を主成分とするものが好ましい。

水以外の成分としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の炭素数1以上5以下の脂肪族アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のジアルキル（アルキル基の炭素数は1以上3以下）ケトン；

テトラヒドロフラン等の環状エーテル等の水に溶解する有機溶媒が挙げられる。これらの中でも、トナーへの混入を防止する観点から、ポリエステル系樹脂を溶解しない有機溶媒であるメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系有機溶媒が好適に使用できる。

水系媒体中の水の含有量は、結着樹脂粒子の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、より好ましくは100質量%である。水は、脱イオン水又は蒸留水が好ましい。

[0094] 水性媒体の添加温度は、結着樹脂粒子の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは15℃以上、より好ましくは20℃以上、より好ましくは25℃以上であり、そして、好ましくは80℃以下、より好ましくは60℃以下、より好ましくは40℃以下である。

転相乳化前の水性媒体の添加速度は、結着樹脂粒子の分散安定性を向上させる観点から、結着樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは0.1質量部/分以上、より好ましくは1質量部/分以上、より好ましくは3質量部/分以上であり、そして、好ましくは50質量部/分以下、より好ましくは20質量部/分以下、より好ましくは10質量部/分以下である。なお、転相乳化後の水性媒体の添加速度には制限はない。

水性媒体の添加量は、結着樹脂粒子の分散安定性を向上させる観点、及び後の凝集工程で均一な凝集粒子を得る観点から、結着樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは100質量部以上、より好ましくは200質量部以上、より好ましくは400質量部以上であり、そして、好ましくは900質量部以下、より好ましくは700質量部以下、より好ましくは500質量部以下である。

[0095] [界面活性剤]

界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤が挙げられる。これらの中でも、結着樹脂粒子の分散安定性を向上させる観点から、非イオン性界面活性剤及びアニオン性界面活性

剤から選ばれる1種以上が好ましく、アニオン性界面活性剤がより好ましい。

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類あるいはポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、オキシエチレン／オキシプロピレンブロックコポリマー等が挙げられ、これらの中でも、結着樹脂粒子の分散安定性を向上させる観点から、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類が好ましい。

アニオン性界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸ナトリウム等のアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられ、これらの中でも、結着樹脂粒子の分散安定性を向上させる観点から、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルエーテル硫酸塩が好ましく、アルキルエーテル硫酸塩がより好ましく、アルキルエーテル硫酸ナトリウムがより好ましく、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウムがより好ましい。

カチオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

[0096] 〔有機溶媒の除去〕

転相乳化の後に、必要に応じて、転相乳化で得られた分散体から有機溶媒を除去する工程を有していてもよい。

有機溶媒の除去方法は、特に限定されないが、蒸留が好ましい。蒸留は、有機溶媒の沸点以上の温度に昇温するのが好ましい。また、結着樹脂粒子の分散安定性を維持する観点から、減圧蒸留がより好ましい。なお、水系分散体中に有機溶媒が残存していてもよく、その残存量は、水系分散体中、好ま

しくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは実質的に0%である。

[0097] 〔界面活性剤の添加〕

前記転相乳化後、水系分散体に前記界面活性剤を混合する工程を有していてもよい。

本工程での界面活性剤の添加量は、結着樹脂粒子の分散安定性の観点から、界面活性剤の総添加量の、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、好ましくは100質量%である。

また、本工程での界面活性剤の添加量は、結着樹脂粒子の分散安定性の観点から、結着樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上であり、そして、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下、より好ましくは13質量部以下である。

界面活性剤添加時は、アンカー翼を有する混合攪拌装置等の一般的に用いられる混合攪拌装置、外部循環攪拌装置等で攪拌することが好ましい。

アンカー翼を有する混合攪拌装置を用いた場合、攪拌の周速は、分散性の観点から、好ましくは20m/min以上、より好ましくは40m/min以上、より好ましくは60m/min以上、より好ましくは80m/min以上であり、そして、好ましくは200m/min以下、より好ましくは150m/min以下、より好ましくは100m/min以下である。

界面活性剤の添加温度は、界面活性剤の水への分散性等の観点から、好ましくは5℃以上、より好ましくは10℃以上、より好ましくは20℃以上であり、そして、好ましくは50℃以下、より好ましくは40℃以下、より好ましくは35℃以下である。

[0098] 〔結着樹脂粒子の体積中位粒径 (D_{50})〕

水系分散体中の結着樹脂粒子の体積中位粒径 (D_{50}) は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは100nm以上、より好ましくは150nm

以上、より好ましくは200nm以上であり、そして、好ましくは800nm以下、より好ましくは600nm以下、より好ましくは300nm以下である。

ここで、体積中位粒径とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して50%になる粒径であり、実施例に記載の方法で求められる。

[0099] <工程2B-2>

工程2B-2は、工程2B-1で得られた結着樹脂粒子を凝集して、凝集粒子を得る工程である。

本工程では、凝集を効率的に行うために凝集剤を添加することが好ましい。また、工程2B-2では、着色剤、荷電制御剤、離型剤、導電性調整剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、及び老化防止剤等の添加剤を添加してもよい。

[0100] [凝集剤]

凝集剤は、第四級塩のカチオン性界面活性剤、ポリエチレンジイミン等の有機系凝集剤；無機金属塩、無機アンモニウム塩等の無機系凝集剤が用いられる。これらの中でも、PPフィルムへの定着性の観点から、無機系凝集剤が好ましく、無機金属塩がより好ましい。

無機金属塩としては、例えば、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム等が挙げられ、これらの中でも、塩化カルシウムが好ましい。無機金属塩の中心金属の価数は、PPフィルムへの定着性の観点から、2価以上であることが好ましい。

凝集剤の使用量は、結着樹脂粒子の凝集を制御して所望の粒径を得る観点から、結着樹脂粒子100質量部に対して、好ましくは0.10質量部以上、より好ましくは0.15質量部以上、より好ましくは0.20質量部以上であり、そして、好ましくは5質量部以下、より好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下である。凝集剤は、水系媒体に溶解させて

添加することが好ましい。

工程 2 B - 2 において、系内の固形分濃度は、均一な凝集を起こさせる観点から、好ましくは 5 質量%以上、より好ましくは 10 質量%以上、より好ましくは 15 質量%以上であり、そして、好ましくは 50 質量%以下、より好ましくは 40 質量%以下、より好ましくは 30 質量%以下である。

また、凝集剤の添加温度は、トナーの生産性を向上させる観点から、好ましくは 0℃以上、より好ましくは 10℃以上、より好ましくは 20℃以上であり、そして、好ましくは 60℃以下、より好ましくは 55℃以下、より好ましくは 50℃以下である。

[0101] 〔着色剤〕

工程 2 B - 2 で用いられる着色剤としては、本発明の結着樹脂組成物が含有することができる着色剤と同様のものが挙げられ、好ましい態様も同様である。

着色剤は、着色剤粒子を含有する着色剤分散液として添加してもよい。

着色剤粒子の体積中位粒径 (D_{50}) は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは 50 nm 以上、より好ましくは 80 nm 以上、より好ましくは 100 nm 以上であり、そして、好ましくは 500 nm 以下、より好ましくは 300 nm 以下、より好ましくは 150 nm 以下である。

[0102] 〔荷電制御剤〕

工程 2 B - 2 で用いられる荷電制御剤としては、本発明の結着樹脂組成物が含有することができる荷電制御剤と同様のものが挙げられ、好ましい態様も同様である。

この荷電制御剤は、荷電制御剤粒子を含有する荷電制御剤分散液として添加してもよい。この荷電制御剤粒子の体積中位粒径 (D_{50}) は、好ましくは 100 nm 以上、より好ましくは 200 nm 以上、より好ましくは 300 nm 以上であり、そして、好ましくは 800 nm 以下、より好ましくは 600 nm 以下、より好ましくは 500 nm 以下である。

[0103] 得られる凝集粒子の体積中位粒径 (D_{50}) は、PP フィルムへの定着性の観

点から、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下である。

[0104] <工程 2 B - 3>

工程 2 B - 3 は工程 2 B - 2 で得られた凝集粒子を融着する工程である。本工程により、凝集粒子中の、主として物理的にお互いに付着している状態にある各粒子が融着して一体となり、融着粒子を形成する。

[0105] 本工程においては、凝集粒子の融着性を向上させる観点、並びに P P フィルムへの定着性の観点から、ポリエステル系樹脂のガラス転移温度以上の温度で保持することが好ましい。

本工程における保持温度は、凝集粒子の融着性を向上させる観点及びトナーの生産性を向上させる観点から、ポリエステル系樹脂のガラス転移温度より、好ましくは 10°C 高い温度以上、より好ましくは 15°C 高い温度以上、より好ましくは 20°C 高い温度以上であり、そして、ポリエステル系樹脂のガラス転移温度より、好ましくは 50°C 高い温度以下、より好ましくは 40°C 高い温度以下、より好ましくは 30°C 高い温度以下である。

保持温度は、具体的には、好ましくは 70°C 以上、より好ましくは 75°C 以上であり、そして、好ましくは 100°C 以下、より好ましくは 90°C 以下である。また、攪拌速度は、凝集粒子が沈降しない速度が好ましい。

[0106] なお、凝集停止剤を用いる場合、界面活性剤が好ましく、アニオン性界面活性剤がより好ましい。アニオン性界面活性剤としては、アルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、及び直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩から選ばれる1種以上が好ましく、アルキルエーテル硫酸塩がより好ましい。

[0107] <<後処理工程>>

前記工程により得られた融着粒子を、適宜、ろ過等の固液分離工程、洗浄工程、乾燥工程に供することにより、本発明のトナーを好適に得ることができる。

洗浄工程では、添加した界面活性剤を洗浄により完全に除去することが好

ましく、非イオン性界面活性剤の曇点以下での水系溶液での洗浄が好ましい。洗浄は複数回行うことが好ましい。

また、乾燥工程では、振動型流動乾燥法、スプレードライ法、冷凍乾燥法、フラッシュジェット法等を採用することができる。トナーの乾燥後の水分含量は、帯電性の観点から、好ましくは1.5質量%以下、より好ましくは1.0質量%以下が好ましい。

更に流動性を向上させる等のために外添剤を添加してもよい。外添剤としては、表面を疎水化処理したシリカ微粒子、酸化チタン微粒子、アルミナ微粒子、酸化セリウム微粒子、及びカーボンブラック等の無機微粒子；ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、及びシリコーン樹脂等のポリマー微粒子等が使用できる。

[0108] 外添剤の個数平均粒子径は、トナーの流動性の観点から、好ましくは4 nm以上、より好ましくは8 nm以上、より好ましくは12 nm以上であり、そして、好ましくは200 nm以下、より好ましくは50 nm以下、より好ましくは30 nm以下である。

外添剤の添加量は、トナーの流動性、及び帯電度の環境安定性を向上させる観点から、処理前のトナー粒子100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上であり、そして、好ましくは5質量部以下、より好ましくは4質量部以下、より好ましくは3質量部以下である。

[0109] 本発明のトナーの体積中位粒径 (D_{50}) は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは2 μ m以上、より好ましくは3 μ m以上、より好ましくは4 μ m以上であり、そして、好ましくは20 μ m以下、より好ましくは15 μ m以下、より好ましくは10 μ m以下である。

[0110] 本発明のトナーは、本発明の結着樹脂組成物を含むため、PPフィルムへの定着性に優れる。即ち、本発明の印刷方法は、本発明の静電荷像現像トナーを用いて、電子写真法によりポリプロピレンフィルムへ印刷する工程を含む。

[0111] 上述した実施形態に関し、本明細書はさらに以下の結着樹脂組成物を開示する。

<1> ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系ワックス（W-1）とを含有し、

下記式（1）で表される吸熱量比 $\Delta H_{CW/W}$ が、0.10以上0.80以下である、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

$$\text{吸熱量比 } \Delta H_{CW/W} = \Delta H_{CW} / \Delta H_W \quad (1)$$

ΔH_{CW} ：前記結着樹脂組成物として測定した場合における、ポリプロピレン系ワックス（W-1）1g当たりの溶融吸熱ピークの吸熱量

ΔH_W ：ポリプロピレン系ワックス（W-1）を単独で測定した場合における、ポリプロピレン系ワックス（W-1）1g当たりの溶融吸熱ピークの吸熱量

（ ΔH_{CW} 及び ΔH_W は、いずれも示差走査熱量計によって、昇温速度10℃/minの条件で測定される吸熱量である。）

<2> ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系ワックス（W-1）とを含有し、

ポリプロピレン系ワックス（W-1）は、ポリエステル系樹脂中に分散されており、

下記方法1により得られる分散液Hを用いて、動的光散乱法により測定して得られる、ワックス全体の体積中位粒径（ D_{50} ）が1μm以上50μm以下であり、

下記方法2により得られるワックスの小粒径成分の分散液Sを用いて、動的光散乱法により測定して得られる、ワックスの小粒径成分の体積中位粒径（ D_{50} ）が20nm以上400nm以下であり、且つ、

前記ワックスの小粒径成分の含有率が、前記分散液Hに含まれるワックスの合計量に対して、20質量%以上90質量%以下である、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

方法1：結着樹脂組成物1質量部とメチルエチルケトン30質量部とを

、 1 時間攪拌し分散液 H を得る。

方法 2 : 方法 1 により得られた分散液を前記攪拌後 2 4 時間静置しワックスの大粒径成分を沈降させ、上澄み液を分離しワックスの小粒径成分の分散液 S を得る。

< 3 > ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系ワックス (W - 1) とを含有し、

ポリプロピレン系ワックス (W - 1) は、ポリエステル系樹脂中に分散されており、

下記式 (1) で表される吸熱量比 $\Delta H_{CW/W}$ が、 0 . 1 0 以上 0 . 8 0 以下であり、

下記方法 1 により得られる分散液 H を用いて、動的光散乱法により測定して得られる、ワックス全体の体積中位粒径 (D_{50}) が $1 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下であり、

下記方法 2 により得られるワックスの小粒径成分の分散液 S を用いて、動的光散乱法により測定して得られる、ワックスの小粒径成分の体積中位粒径 (D_{50}) が $20 nm$ 以上 $400 nm$ 以下であり、且つ、

前記ワックスの小粒径成分の含有率が、前記分散液 H に含まれるワックスの合計量に対して、 20 質量%以上 90 質量%以下である、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

$$\text{吸熱量比 } \Delta H_{CW/W} = \Delta H_{CW} / \Delta H_W \quad (1)$$

ΔH_{CW} : 前記結着樹脂組成物として測定した場合における、ポリプロピレン系ワックス (W - 1) 1 g 当たりの溶融吸熱ピークの吸熱量

ΔH_W : ポリプロピレン系ワックス (W - 1) を単独で測定した場合における、ポリプロピレン系ワックス (W - 1) 1 g 当たりの溶融吸熱ピークの吸熱量

(ΔH_{CW} 及び ΔH_W は、いずれも示差走査熱量計によって、昇温速度 $10^\circ C / min$ の条件で測定される吸熱量である。)

方法 1 : 結着樹脂組成物 1 質量部とメチルエチルケトン 30 質量部とを、

1 時間攪拌し分散液 H を得る。

方法 2 : 方法 1 により得られた分散液を前記攪拌後 2 4 時間静置しワックスの大粒径成分を沈降させ、上澄み液を分離しワックスの小粒径成分の分散液 S を得る。

[0112] <4> <1>~<3>のいずれか 1 項に記載の結着樹脂組成物を含む、静電荷像現像トナー。

<5> <1>~<3>のいずれか 1 項に記載の結着樹脂組成物を含む、ポリプロピレンフィルム用静電荷像現像トナー。

<6> <4>の静電荷像現像トナーを用いて、電子写真法によりポリプロピレンフィルムへ印刷する、印刷方法。

<7> <1>~<3>のいずれか 1 項に記載の結着樹脂組成物の、電子写真法によるポリプロピレンフィルムへの印刷への使用。

<8> <1>~<3>のいずれか 1 項に記載の結着樹脂組成物の、ポリプロピレンフィルム印刷用静電荷像現像トナーの製造のための使用。

実施例

[0113] 各性状等については次の方法により測定及び評価した。

[0114] [ワックスの融点(Mp)]

示差走査熱量計「DSC210」(セイコーインスツル株式会社製)を用いて 200℃まで昇温し、その温度から降温速度 10℃/min で 0℃まで冷却したサンプルを昇温速度 10℃/min で昇温した。融解熱の最大ピーク温度を融点とした。

[0115] [ワックスの酸価及び水酸基価]

JIS K 0070の方法に基づき測定した。但し、測定溶媒のみ JIS K 0070の規定のエタノールとエーテルの混合溶媒から、クロロホルムに変更した。

[0116] [結着樹脂、及び結着樹脂とワックスとを含有する混合物の酸価]

JIS K 0070の方法に基づき測定した。但し、測定溶媒のみ JIS K 0070の規定のエタノールとエーテルの混合溶媒から、アセトンとトルエンの混合溶媒(アセトン:トルエン=1:1(容量比))に変更した。

[0117] [結着樹脂、及び結着樹脂とワックスとを含有する混合物の軟化点及びガラ

ス転移温度]

(1) 軟化点

フローテスター「CFT-500D」(株式会社島津製作所製)を用い、1gの試料を昇温速度6℃/分で加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押し出した。温度に対し、フローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度を軟化点とした。

(2) 吸熱の最大ピーク温度

示差走査熱量計「Q-100」(ティーエイインスツルメントジャパン株式会社製)を用いて、室温(20℃)から降温速度10℃/分で0℃まで冷却した試料をそのまま1分間保持し、その後、昇温速度10℃/分で180℃まで昇温しながら測定した。観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの温度を吸熱の最大ピーク温度とした。

(3) ガラス転移温度

示差走査熱量計「Q-100」(ティーエイインスツルメントジャパン株式会社製)を用いて、試料0.01~0.02gをアルミパンに計量し、200℃まで昇温し、その温度から降温速度10℃/分で0℃まで冷却した。次に昇温速度10℃/分で150℃まで昇温しながら測定した。吸熱の最大ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移温度とした。

[0118] [吸熱量比 $\Delta H_{CW/W}$ の測定]

示差走査熱量計「Q-100」(ティーエイインスツルメントジャパン株式会社製)を用いて、まずポリプロピレン系ワックス(粒径0.1~10mmの粉体)0.01~0.02gをアルミパンに計量し、200℃まで昇温し、その温度から降温速度10℃/分で0℃まで冷却した。次に昇温速度10℃/分で150℃まで昇温することで、ワックスを単独で測定した場合におけるワックス1g当たりの溶融吸熱ピークの吸熱量 ΔH_W を測定した。

次いで、同様の条件で、結着樹脂組成物の吸熱量を測定し、結着樹脂組成

物として測定した場合におけるワックス1g当たりの溶融吸熱ピークの吸熱量 ΔH_{CW} を求めた。

得られた ΔH_W 及び ΔH_{CW} から、下記式 (1) により吸熱量比 $\Delta H_{CW/W}$ を求めた。

$$\text{吸熱量比 } \Delta H_{CW/W} = \Delta H_{CW} / \Delta H_W \quad (1)$$

なお、ワックスの吸熱ピークと結着樹脂の吸熱ピークとが重なる場合、予め結着樹脂を単独で測定した場合における結着樹脂1g当たりの吸熱量を測定しておき、結着樹脂組成物の吸熱量から、結着樹脂に起因する吸熱量を減ずることで、ワックスに起因する吸熱量 ΔH_{CW} を求めることができる。

[0119] [トナーの体積中位粒径 (D_{50})]

トナーの体積中位粒径 (D_{50}) は以下の方法で測定した。

測定機：コールターマルチサイザーII (ベックマンコールター社製)

アパチャー径：50 μm

解析ソフト：コールターマルチサイザーアキュコンプ バージョン 1.19
(ベックマンコールター社製)

電解液：アイソトンII (ベックマンコールター社製)

分散液：エマルゲン109P (花王株式会社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、HLB：13.6) 5%電解液

分散条件：分散液5mLに測定試料10mgを添加し、超音波分散機にて1分間分散させ、その後、電解液25mLを添加し、さらに、超音波分散機にて1分間分散させる。

測定条件：ビーカーに電解液100mLと分散液を加え、3万個の粒子の粒径を20秒で測定できる濃度で、3万個の粒子を測定し、その粒度分布から体積中位粒径 (D_{50}) を求める。

[0120] [結着樹脂粒子、着色剤粒子、荷電制御剤粒子の体積中位粒径 (D_{50})]

結着樹脂粒子、着色剤粒子、荷電制御剤粒子の体積中位粒径 (D_{50}) は以下の方法で測定した。

(1) 測定装置：レーザー回折型粒径測定機「LA-920」 (株式会社堀場製作

所製)

(2) 測定条件：測定用セルに蒸留水を加え、吸光度が適正範囲になる濃度で体積中位粒径 (D_{50}) を測定した。

[0121] [着色剤分散液、荷電制御剤分散液、結着樹脂組成物の水系分散体の固形分濃度]

赤外線水分計「FD-230」(株式会社ケツト科学研究所製)を用いて、試料5gを乾燥温度150℃、測定モード96(監視時間2.5分/変動幅0.05%)の条件にて乾燥させ、試料の水分(質量%)を測定した。固形分は下記式に従って算出した。

$$\text{固形分濃度(質量\%)} = 100 - \text{試料の水分(質量\%)}$$

[0122] [ワックスの分散径]

マルエム スクリュー管No7に、結着樹脂組成物1gとメチルエチルケトン30gを入れて、攪拌機「ミックスローターバリアブルVMR-5R」(アズワン株式会社製)にて室温(25℃)で、1時間攪拌し、樹脂成分を溶解させた。その後、動的光散乱型粒径測定機「ZETASIZER NANOZS」(マルバーン社製)を用いて、以下の条件で体積中位粒径 (D_{50}) を測定し、ワックス粒子全体の動的光散乱法による体積中位粒径 (D_{50}) とした。

固形分濃度：0.1質量%

測定温度：25℃

媒質：メチルエチルケトン

測定用セル：Glass Cuvette

レーザー仕様：He-Ne, 4 mW, 633 nm

検出光学系：NIBS, 173℃

測定回数：10回

等温化時間：5分

解析ソフト：Zeta Sizer Software 6.2

解析方法：General Purpose Mode (キュムラント法)

[0123] 攪拌後24時間静置したところ、ワックスの大粒径成分は沈殿した。パスツ

ールピペットにて上澄み液（透明部分）を速やかに全量採取し、上澄み液について上記と同様の方法で体積中位粒径（ D_{50} ）を求め、ワックスの小粒径成分の動的光散乱法による体積中位粒径（ D_{50} ）とした。加えて、沈殿成分をメチルエチルケトン10mLにて2度洗浄した後、固形分を取り出し、質量を測定し、大粒径成分の質量（ M_b ）とした。

更に上澄み液について、高速遠心分離機「3K30C」（ドイツ、SIGMA社製）を用い、以下の条件にてワックスとポリエステル系樹脂の分離を行った。

温度：25℃

サンプルの重量：20 g

ロータ：12158-H

サンプルセル：Nalgene社Centrifuge Ware 3119-0030

サンプル量：20 g

回転数：20000rpm

RCF（相対遠心加速度）： 3.5×10^4 G

時間：5時間

沈殿成分をメチルエチルケトン10mLにて2度洗浄した後、固形分を取り出し、質量を測定し、ワックスの小粒径成分の質量（ M_s ）とした。

ワックスの大粒径成分の含有率（質量％）＝ $\left[\frac{\text{大粒径成分の質量（}M_b\text{）}}{\text{大粒径成分の質量（}M_b\text{）} + \text{小粒径成分の質量（}M_s\text{）}} \right] \times 100$

ワックスの小粒径成分の含有率（質量％）＝ $\left[\frac{\text{小粒径成分の質量（}M_s\text{）}}{\text{大粒径成分の質量（}M_b\text{）} + \text{小粒径成分の質量（}M_s\text{）}} \right] \times 100$

[0124] [樹脂の製造]

[非晶質複合樹脂の製造]

製造例 1 ～ 1 1、1 3 ～ 1 5（樹脂 A ～ K、X ～ Z の製造）

表 1 に示す、フマル酸及びトリメリット酸無水物以外のポリエステル系樹脂の原料モノマー、エステル化触媒及びエステル化助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、235℃まで

2時間かけて昇温を行った。その後、235℃にて10時間重縮合後、8kPaの減圧下で1時間反応させた。その後、160℃に冷却後、ワックスを投入し、その後、表に示すビニル系樹脂の原料モノマー、両反応性モノマー及びラジカル重合開始剤の混合溶液を1時間かけて滴下した。その後、30分間160℃に保持して付加重合させた後、200℃まで1時間かけて昇温し、さらに8kPaの減圧下で1時間反応させた。その後190℃に冷却した後、フマル酸、トリメリット酸無水物及びラジカル重合禁止剤を入れ、210℃まで3時間かけて昇温し、210℃、40kPaにて表に記載の軟化点に達するまで反応を行って、非晶質複合樹脂を得た。

なお、ワックスの添加時期や、ワックス量、ワックス有無などは表に従って合成した。

[0125] 製造例 1 2 (樹脂 L の製造)

表 1 に示すフマル酸及びトリメリット酸無水物以外のポリエステル系樹脂部分の原料モノマー、エステル化触媒及びエステル化助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、25℃の水を通水した還流冷却器を上部に装備し、下部に98℃の温水を通水した分留管、脱水管、及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、160℃で2時間重縮合させた後、10時間かけて220℃まで昇温を行った。その後220℃にて反応率が95%に到達したのを確認し、160℃に冷却後、ワックスを投入し、表に示すビニル系樹脂部分の原料モノマー、両反応性モノマー及びラジカル重合開始剤の混合溶液を1時間かけて滴下した。その後、30分間160℃に保持したのち、200℃まで1時間かけて昇温し、更に8kPaの減圧下で1時間反応させた。その後190℃に冷却した後、フマル酸、トリメリット酸無水物及びラジカル重合禁止剤を入れ、210℃まで3時間かけて昇温し、210℃、40kPaにて表に記載の軟化点に達するまで反応を行って、樹脂 L を得た。なお、本発明における反応率とは、生成反応水量 (mol) / 理論生成水量 (mol) × 100 の値をいう。

[0126]

[表1]

表1 (1/4)

			製造例1		製造例2		製造例3		製造例4	
結着樹脂（複合樹脂）			A		B		C		D	
ポリエステル樹脂セグメント の原料モノマー (A)	アルコール 成分	BPA-PO (*1)	g	モル部 *2	g	モル部 *2	g	モル部 *2	g	モル部 *2
		BPA-EO (*1)	983	30	983	30	983	30	983	30
		1,2プロパンジオール								
	酸成分	テレフタル酸	1004	60	1004	60	1004	60	1004	60
		フマル酸	234	20	234	20	234	20	234	20
		トリメリット酸無水物	194	10	194	10	194	10	194	10
両反応性モノマー		アクリル酸	116	8	116	8	116	8	116	8
ビニル系樹脂セグメント の原料モノマー (B)			g	質量% *3	g	質量% *3	g	質量% *3	g	質量% *3
			2203	80	2203	80	2203	80	2203	80
			551	20	551	20	551	20	551	20
ワックス			771		771				0	
							771			
			A		C		B		-	
			10		10		10		0	
			0.51		0.95		0.57		-	
エステル化触媒		ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) (g)	40		40		40		40	
エステル化助触媒		没食子酸 (g)	1.6		1.6		1.6		1.6	
ラジカル重合開始剤		ジブチルパーオキシド (g)	330		330		330		330	
ラジカル重合禁止剤		4-tertブチルカテコール (g)	4		4		4		4	
複合樹脂中のビニル系樹脂セグメントの含有量 (質量%)			40		40		40		40	
原料モノマー(B)中のC6-22の含有量 (質量%) *6			20		20		20		20	
物性			124		127		120		127	
			55		57		57		58	
			12		10		14		10	
			145		-		161		-	
			60		0		45		-	
			18.6		28.7		21.3		-	
			40		100		55		-	

[0127]

表1 (2/4)

			製造例5		製造例6		製造例7		製造例8	
結着樹脂（複合樹脂）			E		F		G		H	
ポリエステル樹脂セグメント の原料モノマー（A）	アルコール 成分	BPA-PO（*1）	2469	70	988	70	2469	70	2469	70
		BPA-EO（*1）	983	30	393	30	983	30	983	30
		1,2プロパンジオール								
	酸成分	テレフタル酸	1004	60	402	60	1004	60	1004	60
		フマル酸	234	20	94	20	234	20	234	20
		トリメリット酸無水物	194	10	77	10	194	10	194	10
両反応性モノマー	アクリル酸		116	8	47	8	116	8	116	8
ビニル系樹脂セグメント の原料モノマー（B）			g	質量% *3	g	質量% *3	g	質量% *3	g	質量% *3
	スチレン		2203	80	881	80	2699	98	1101	40
	メタクリル酸ステアリル（C18）		551	20	220	20	55	2	1652	80
	メタクリル酸オクチル（C8）									
ワックス	ワックス（W-1）NP056（g）*4		154		1696		771		771	
	ワックス（W-1）NP505（g）*4									
	HNPS（g）*4									
	添加時期 *5		B		B		B		B	
	結着樹脂100質量部に対する ワックスの含有量（質量部）		2		55		10		10	
	吸熱量比 ΔH_{total}		0.49		0.62		0.59		0.45	
エステル化触媒	ジ（2-エチルヘキサン酸）錫（II）（g）		40		40		40		40	
エステル化助触媒	没食子酸（g）		1.6		1.6		1.6		1.6	
ラジカル重合開始剤	ジブチルパーオキシライド（g）		330		330		330		330	
ラジカル重合禁止剤	4-tertブチルカテコール（g）		4		4		4		4	
複合樹脂中のビニル系樹脂セグメントの含有量（質量%）			40		40		40		40	
原料モノマー（B）中のC6-22の含有量（質量%）*6			20		20		2		60	
物性	軟化点（℃）		125		115		128		109	
	ガラス転移温度（℃）		56		52		59		50	
	酸価（mgKOH/g）		13		13		10		11	
	小粒径成分の体積中位粒径（nm）		126		154		153		144	
	小粒径成分の含有率（質量%）		64		42		45		64	
	ワックス全体の体積中位粒径（μm）		8.6		27.3		19.1		16.4	
	大粒径成分の含有率（質量%）		36		58		55		36	

[0128]

表1 (3/4)

表1(34)			製造例9		製造例10		製造例11		製造例12	
結着樹脂（複合樹脂）			I		J		K		L	
ポリエステル樹脂セグメント の原料モノマー (A)	アルコール 成分	BPA-PC (*1)	g	モル部 *2	g	モル部 *2	g	モル部 *2	g	モル部 *2
		BPA-EO (*1)	2469	70	2513	70	1482	70		
		1,2プロパンジオール	983	30	1002	30	590	30		
	酸成分	テレフタル酸							1856	100
		フマル酸	1004	60	1022	60	602	60	2159	60
		トリメリット酸無水物	234	20	238	20	140	20	505	20
		194	10	197	10	116	10	418	10	
両反応性モノマー		アクリル酸	116	8	30	8	70	16	251	16
ビニル系樹脂セグメント の原料モノマー (B)			g	質量% *3	g	質量% *3	g	質量% *3	g	質量% *3
	スチレン		2203	80	103	80	2974	80	1996	80
	メタクリル酸ステアリル (C18)				26	20	743	20	499	20
	メタクリル酸オクチル (C8)		551	20						
ワックス	ワックス(W-1) NP056 (g) *4		771		479		693		696	
	ワックス(W-1) NP505 (g) *4									
	HNPS (g) *4									
	添加時期 *5		B		B		B		B	
	結着樹脂100質量部に対する ワックスの含有量 (質量部)		10		10		10		10	
	吸熱量比 ΔH_{conv}		0.67		0.71		0.38		0.49	
エステル化触媒		ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) (g)		40		40		40		
エステル化助触媒		没食子酸 (g)		1.6		1.6		1.6		
ラジカル重合開始剤		ジブチルパーオキサイド (g)		330		15		446		
ラジカル重合禁止剤		4-tertブチルカテコール (g)		4		4		4		
複合樹脂中のビニル系樹脂セグメントの含有量 (質量%)			40		3		60		40	
原料モノマー(B)中のC6-22の含有量 (質量%) *6			20		20		20		20	
物性	軟化点 (°C)		130		112		132		118	
	ガラス転移温度 (°C)		60		54		56		52	
	酸価 (mgKOH/g)		8		10		12		14	
	小粒径成分の体積中位粒径 (nm)		160		194		158		175	
	小粒径成分の含有率 (質量%)		27		20		67		59	
	ワックス全体の体積中位粒径 (μm)		24.2		29.4		16.3		23.6	
	大粒径成分の含有率 (質量%)		73		80		33		41	

[0129]

表1 (4/4)

結着樹脂（複合樹脂）			製造例13		製造例14		製造例15	
			M		N		O	
ポリエステル樹脂セグメント の原料モノマー (A)	アルコール成分	BPA-PO (*1)	g	モル部 *2	g	モル部 *2	g	モル部 *2
		BPA-EO (*1)	2469	70	2469	70	2469	70
		1,2プロパンジオール	983	30	983	30	983	30
	酸成分	テレフタル酸						
		フマル酸	1004	60	1004	60	1004	60
		トリメリット酸無水物	234	20	234	20	234	20
		194	10	194	10	194	10	
両反応性モノマー		アクリル酸	116	16	116	16	116	16
ビニル系樹脂セグメント の原料モノマー (B)			g	質量% *3	g	質量% *3	g	質量% *3
	スチレン		2203	80	2203	80	2203	80
	メタクリル酸ステアリル (C18)		551	20	551	20	551	20
	メタクリル酸オクチル (C8)							
ワックス	ワックス(W-1) NP056 (g) *4				463		771	
	ワックス(W-1) NP505 (g) *4		771					
	HNP9 (g) *4							
	添加時期 *5		B		B		A	
	結着樹脂100質量部に対する ワックスの含有量 (質量部)		10		6		10	
	吸熱量比 $\Delta H_{\text{melt}}^{\text{WAX}}$		0.57		0.53		0.61	
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) (g)		40		40		40	
エステル化助触媒	没食子酸 (g)		1.6		1.6		1.6	
ラジカル重合開始剤	ジブチルパーオキシド (g)		330		330		330	
ラジカル重合禁止剤	4-tertブチルカテコール (g)		4		4		4	
複合樹脂中のビニル系樹脂セグメントの含有量 (質量%)			40		40		40	
原料モノマー(B)中のC6-22の含有量 (質量%) *6			20		20		20	
物性	軟化点 (°C)		125		125		126	
	ガラス転移温度 (°C)		58		55		56	
	酸価 (mgKOH/g)		13		12		11	
	小粒径成分の体積中位粒径 (nm)		151		132		156	
	小粒径成分の含有率 (質量%)		48		60		43	
	ワックス全体の体積中位粒径 (μm)		19.8		13.3		23.6	
	大粒径成分の含有率 (質量%)		52		40		57	

[0130] 表1中の注釈は以下のとおりである。

*1 : BPA-POはビスフェノールAのポリオキシプロピレン(2,2)付加物を意味する。BPA-EOはビスフェノールAのポリオキシエチレン(2,2)付加物を意味する。

*2 : 原料モノマー (A) のアルコール成分を100モル部としたときの、各モノマーのモル部を意味する。

*3 : 原料モノマー (B) の総量中における、原料モノマー (B) を構成する各モノマーの含有量 (質量%) を意味する。

*4 : NP056 : ポリプロピレンワックス、NP505 : ポリプロピレンワックス、H

NP9：ポリエチレンワックス

*5：添加時期に関し、Aは重縮合前、Bは重縮合後付加重合前、Cは付加重合後を意味する。

*6：原料モノマー（B）中の炭素数6～22のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルの含有量を意味する。

表中で示した各種ワックスの詳細は以下のとおりである。

NP056：ポリプロピレンワックス「NP056」（三井化学株式会社製、重量平均分子量(Mw)800，融点123℃）

NP505：ポリプロピレンワックス「NP505」（三井化学株式会社製、重量平均分子量(Mw)2500，融点143℃）

HNP9：ポリエチレンワックス「HNP9」（日本精蠟株式会社製）

[0131] [粉碎トナー]

〔静電荷像現像トナーの製造〕

実施例1～12及び比較例1～3

表に示す樹脂を100質量部、負帯電性荷電制御剤「ボントロン E-81」（オリエント化学工業株式会社製）0.2質量部、着色剤「Regal 330R」（キャボット社製、カーボンブラック）1質量部を添加し、ヘンシェルミキサーで十分混合した後、同方向回転二軸押出し機を用い、ロール回転速度200r/min（周速度0.3 m/min）、ロール内の加熱温度80℃で溶融混練した。得られた溶融混練物を冷却、粗粉碎した後、ジェットミルにて粉碎し、分級して、表2に示す体積中位粒径(D_{50})を有するトナー粒子を得た。

[0132] 得られたトナー粒子100質量部に、疎水性シリカ「NAX-50」（日本アエロジル株式会社製、疎水化処理剤：HMDS、平均粒子径：30nm）1.0質量部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合することにより、トナーを得た。

[0133] [乳化凝集トナー]

調製例1〔着色剤分散液の製造〕

銅フタロシアニン「ECB-301」（大日精化工業株式会社製）50g、非イオン性界面活性剤「エマルゲン150」（ポリオキシエチレンラウリルエーテル、花

王株式会社製) 5g及びイオン交換水200gを混合し、ホモジナイザーを用いて10分間分散させて、着色剤粒子を含有する着色剤分散液を得た。着色剤粒子の体積中位粒径 (D_{50}) は137nmであり、固形分濃度は22質量%であった。

[0134] 調製例2〔荷電制御剤分散液の製造〕

荷電制御剤としてサリチル酸系化合物「ボントロンE-84」(オリエント化学工業株式会社製) 50g、非イオン性界面活性剤として「エマルゲン150」(花王株式会社製) 5g及びイオン交換水200gを混合し、ガラスビーズを使用し、サンドグラインダーを用いて25℃にて10分間分散させて、荷電制御剤粒子を含有する荷電制御剤分散液を得た。固形分濃度20質量%の荷電制御剤粒子の体積中位粒径 (D_{50}) は500nmであった。

[0135] 〔結着樹脂組成物の水系分散体〕

調製例3〔水系分散体Aの製造〕

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を備えた3L容の容器に、複合樹脂A 150g、メチルエチルケトン(以下、「MEK」ともいう) 45gを仕込み、73℃にて2時間かけて溶解させた。得られた溶液に、5質量%水酸化ナトリウム水溶液を樹脂の酸価に対して中和度40モル%になるように添加して中和し、30分攪拌した。その後30℃に保持したままで280r/min(周速度88m/min)の攪拌を行いながら、イオン交換水675gを77分かけて添加した。ついで30分かけて50℃に昇温させた後、MEKを減圧下で留去した。その後、280r/min(周速度88m/min)の攪拌を行いながら水系分散体を30℃に冷却した後、アニオン性界面活性剤「エマールE27C」(ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、花王株式会社製)を16.7g混合し、完全に溶解させた。その後分散液の固形分濃度を測定し、20質量%になるようにイオン交換水を加えて結着樹脂組成物の水系分散体Aを得た。体積中位粒径は、251nmであった。

[0136] 実施例13〔トナーの製造〕

上記で得られた結着樹脂組成物の水系分散体Aを300g、着色剤分散液8g、荷電制御剤分散液2g及び脱イオン水52gを2L容の容器に入れ、アンカー翼を有

する攪拌装置で100r/min（周速度31m/min）の攪拌下、20℃で0.1質量％塩化カルシウム水溶液150gを30分かけて滴下した。その後、攪拌しながら50℃まで昇温した。体積中位粒径が8 μ mになるまで50℃で保持した。3時間経過した時点で体積中位粒径が8 μ mに達した。その後、凝集停止剤としてアニオン性界面活性剤「エマールE27C」（花王株式会社製、固形分28質量％）4.2gを脱イオン水37gで希釈した希釈液を添加した。次いで80℃まで昇温し、80℃になった時点から1時間80℃を保持した後、加熱を終了した。これにより融着粒子を形成させた後、20℃まで徐冷し、150メッシュ（目開き150マイクロメートル）の金網でろ過した後、吸引ろ過を行い、洗浄、乾燥工程を経てトナー粒子E-Aを得た。

[0137]（外添工程）

上記トナー粒子100質量部に対して、疎水性シリカ「NAX-50」（日本アエロジル株式会社製、個数平均粒子径40nm）1.0質量部、疎水性シリカ「R972」（日本アエロジル株式会社製、個数平均粒子径16nm）0.6質量部、酸化チタン「JMT-150IB」（テイカ株式会社製、個数平均粒子径15nm）0.5質量部を、ST、A0攪拌羽根を装着した10Lヘンシェルミキサー（日本コークス工業株式会社製）に投入し、3000rpmにて2分間攪拌して、トナーを得た。トナーの評価結果を表に示す。

[0138] [濃度残存率（ポリプロピレンフィルムへの定着性の評価）]

複写機「AR-505」（シャープ株式会社製）にトナーを実装し、未定着で画像出しを行った（印字面積：2cm×12cm、付着量：0.5mg/cm²）。前記複写機の定着機にて、130℃、400mm/secの条件で印字媒体に未定着画像を定着させた。なお、印字媒体にポリプロピレンフィルム「0PU-0」（三井化学東セロ株式会社製）を用いた。印刷面にニチバン株式会社製のセロハンテープを20Nで貼り付けた後、テープを人手で剥離し、テープを貼り付けた部分の、貼り付け前と剥離後の反射濃度を、分光色差計「NF777CE」（日本電色工業株式会社製）で測定し、この測定値からトナー画像とポリプロピレンフィルムとの定着性を下記式に示す濃度残存率で評価した。濃度残存率が高いほど、ポリ

エチレンフィルムへの画像の定着性に優れる。

$$\text{濃度残存率 (\%)} = (\text{剥離後の反射濃度} / \text{貼り付け前の反射濃度}) \times 100$$

[0139] [印刷物の透明性]

複写機「AR-505」（シャープ株式会社製）にトナーを実装し、未定着で画像出しを行った（印字面積：2cm×12cm、付着量：0.5mg/cm²）。前記複写機の定着機にて、150℃、400mm/secの条件で印字媒体に未定着画像を定着させた。なお、印字媒体にポリプロピレンフィルム「0PU-0」（三井化学東セロ株式会社製）を用いた。その後、分光色差計「SE-2000」（日本電色工業株式会社）にて測定し、透過率を求めた。透過率が高いほど好ましい。

[0140] [表2]

表2

	樹脂	トナー 粒子	トナー 粒子径 μm	トナー CV %	PPフィル ムへの 定着性 %	印刷物 の 透明性 %
実施例1	A	A	8.1	32	95	91
比較例1	B	B	8.0	31	18	21
比較例2	C	C	8.2	35	24	85
比較例3	D	D	8.1	32	0	98
実施例2	E	E	8.0	34	71	93
実施例3	F	F	8.4	31	86	83
実施例4	G	G	8.2	30	85	81
実施例5	H	H	8.3	32	96	89
実施例6	I	I	8.1	33	85	83
実施例7	J	J	8.2	32	82	79
実施例8	K	K	8.0	31	87	84
実施例9	L	L	2.0	32	86	87
実施例10	M	M	8.2	34	94	84
実施例11	N	N	8.0	33	88	94
実施例12	O	O	8.0	33	93	88
実施例13	A	E-A	7.9	29	91	87

産業上の利用可能性

[0141] 本発明によれば、PPフィルムへの定着性に優れる静電荷像現像トナーが得られる。

請求の範囲

[請求項1] ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系ワックス（W-1）とを含有し、

下記式（1）で表される吸熱量比 $\Delta H_{CW/W}$ が、0.10以上0.80以下である、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

$$\text{吸熱量比 } \Delta H_{CW/W} = \Delta H_{CW} / \Delta H_W \quad (1)$$

ΔH_{CW} ：前記結着樹脂組成物として測定した場合における、ポリプロピレン系ワックス（W-1）1g当たりの溶融吸熱ピークの吸熱量

ΔH_W ：ポリプロピレン系ワックス（W-1）を単独で測定した場合における、ポリプロピレン系ワックス（W-1）1g当たりの溶融吸熱ピークの吸熱量

（ ΔH_{CW} 及び ΔH_W は、いずれも示差走査熱量計によって、昇温速度10℃/minの条件で測定される吸熱量である。）

[請求項2] ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系ワックス（W-1）とを含有し、

ポリプロピレン系ワックス（W-1）は、ポリエステル系樹脂中に分散されており、

下記方法1により得られる分散液Hを用いて、動的光散乱法により測定して得られる、ワックス全体の体積中位粒径（ D_{50} ）が1μm以上50μm以下であり、

下記方法2により得られるワックスの小粒径成分の分散液Sを用いて、動的光散乱法により測定して得られる、ワックスの小粒径成分の体積中位粒径（ D_{50} ）が20nm以上400nm以下であり、且つ、

前記ワックスの小粒径成分の含有率が、前記分散液Hに含まれるワックスの合計量に対して、20質量%以上90質量%以下である、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

方法1：結着樹脂組成物1質量部とメチルエチルケトン30質量部とを、1時間攪拌し分散液Hを得る。

方法2：方法1により得られた分散液を前記攪拌後24時間静置しワックスの大粒径成分を沈降させ、上澄み液を分離しワックスの小粒径成分の分散液Sを得る。

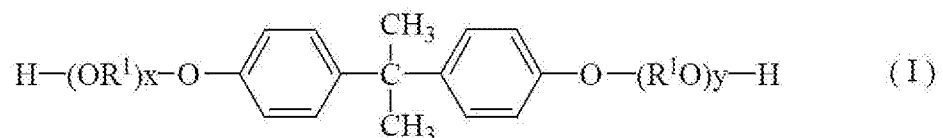
[請求項3] 前記結着樹脂組成物中のポリプロピレン系ワックス(W-1)の含有量が、ポリエステル系樹脂100質量部に対して、3質量部以上60質量部以下である、請求項1又は2に記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

[請求項4] 前記ポリエステル系樹脂が、ポリエステル系樹脂セグメント(A)とビニル系モノマー由来の構成単位を含むビニル系樹脂セグメント(B)とを含む複合樹脂(HB)である、請求項1～3のいずれか1項に記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

[請求項5] 前記ポリエステル系樹脂が、ポリエステル系樹脂セグメント(A)と、炭素数6以上22以下のアルキル基を有するビニル系モノマー由来の構成単位を1質量%以上70質量%以下含有するビニル系樹脂セグメント(B)とを含む複合樹脂(HB)である、請求項1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

[請求項6] 前記複合樹脂(HB)中のポリエステル系樹脂セグメント(A)とビニル系樹脂セグメント(B)の質量比[(A)/(B)]が40/60以上95/5以下である、請求項4又は5に記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

[請求項7] 前記ポリエステル系樹脂の原料モノマーであるアルコール成分が、下記式(I)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物を、80モル%以上100モル%以下含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。



(式中、R¹は炭素数2又は3のアルキレン基、x及びyはアルキレ

ンオキサイドの平均付加モル数を示す正の数であり、 x と y の和は1～16である。)

[請求項8] 下記工程1B-1及び工程1B-2を含み、工程1B-2の付加重合以前にポリプロピレン系ワックス(W-1)を反応系に添加する、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物の製造方法。

工程1B-1：アルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合させてポリエステル系樹脂セグメント(A)を形成する工程

工程1B-2：ビニル系モノマーを付加重合させてビニル系樹脂セグメント(B)を形成する工程

[請求項9] 請求項1～7のいずれか1項に記載の結着樹脂組成物を含む、静電荷像現像トナー。

[請求項10] 請求項9に記載の静電荷像現像トナーを用いて、電子写真法によりポリプロピレンフィルムへ印刷する、印刷方法。

[請求項11] 請求項1～7のいずれか1項に記載の結着樹脂組成物の、電子写真法によるポリプロピレンフィルムへの印刷への使用。

[請求項12] 請求項1～7のいずれか1項に記載の結着樹脂組成物の、ポリプロピレンフィルム印刷用静電荷像現像トナーの製造のための使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G9/08, G03G9/087

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 A	JP 2008-158276 A (Ricoh Co., Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), claims; paragraphs [0030], [0036], [0039], [0056]; comparative example 1 & US 2008/0153018 A1 paragraphs [0030], [0036], [0039], [0056]; comparative example 1; claims & CN 101211128 A	1-9 10-12
X A	JP 2009-3024 A (Ricoh Co., Ltd.), 08 January 2009 (08.01.2009), claims; paragraphs [0058], [0059], [0093] to [0100]; example 10 & US 2008/0318148 A1 paragraphs [0066], [0067], [0111], [0118]; example 10; claims & EP 2006742 A1 & CN 101424893 A	1-3, 7, 9 10-12

☒ 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
03 June 2016 (03.06.16)

Date of mailing of the international search report
21 June 2016 (21.06.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064729

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-109957 A (Canon Inc.), 21 May 2009 (21.05.2009), claims; paragraph [0057]; examples 4, 9, 13 to 20; figures (Family: none)	1-3, 7, 9 10-12
A	JP 2014-89428 A (Ricoh Co., Ltd.), 15 May 2014 (15.05.2014), & US 2013/0143155 A1 & CN 103135384 A	1-9
A	JP 5-197190 A (Kao Corp.), 06 August 1993 (06.08.1993), & US 5428435 A & EP 0536651 A1	10-12
A	JP 2006-113497 A (Kao Corp.), 27 April 2006 (27.04.2006), (Family: none)	8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03G9/08, G03G9/087

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X A	JP 2008-158276 A（株式会社リコー）2008.07.10, 特許請求の範囲, [0030], [0036], [0039], [0056], 比較例 1 & US 2008/0153018 A1, [0030], [0036], [0039], [0056], 対照例 1, 特許 請求の範囲 & CN 101211128 A	1-9 10-12
X A	JP 2009-3024 A（株式会社リコー）2009.01.08, 特許請求の範囲, [0058], [0059], [0093]-[0100], 実施例 10 & US 2008/0318148 A1, [0066], [0067], [0111], [0118], 例 10, 特許請 求の範囲 & EP 2006742 A1 & CN 101424893 A	1-3, 7, 9 10-12

☑ 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

03.06.2016

国際調査報告の発送日

21.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

野田 定文

2H

9711

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 請求項の番号
X A	JP 2009-109957 A (キヤノン株式会社) 2009.05.21, 特許請求の範囲, [0057], 実施例 4, 9, 13-20, 図 (ファミリーなし)	1-3, 7, 9 10-12
A	JP 2014-89428 A (株式会社リコー) 2014.05.15, & US 2013/0143155 A1 & CN 103135384 A	1-9
A	JP 5-197190 A (花王株式会社) 1993.08.06, & US 5428435 A & EP 0536651 A1	10-12
A	JP 2006-113497 A (花王株式会社) 2006.04.27, (ファミリーなし)	8