

(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
2020年12月30日(30.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/261676 A1

(51) 国際特許分類:
G03G 9/087 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/012610

(22) 国際出願日: 2020年3月23日(23.03.2020)

(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 2019-119263 2019年6月27日(27.06.2019) JP

(71) 出願人: 三洋化成工業株式会社
(**SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.**) [JP/
JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野
本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 本多 将(**HONDA, Masaru**); 〒6050995
京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地
の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).
千葉 宙(**CHIBA, Hiroshi**); 〒6050995 京都府京
都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋
化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事
務所(**YASUTOMI & ASSOCIATES**); 〒5320003
大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5
番 3 6 号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** TONER BINDER

(54) 発明の名称: トナーバインダー

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide an excellent toner binder that satisfies all of heat resistance storage stability, electrification maintenance rate (particularly, electrification maintenance rate at high temperature and high humidity), blocking properties, image strength, pulverizability, odor, and durability while maintaining low-temperature fixability and hot offset resistance. The present invention pertains to a toner binder containing a polyester resin (A) and a crystalline vinyl resin (B), wherein the polyester resin (A) contains a resin obtained by crosslinking a polyester resin (A1) with an epoxy compound (E).

(57) 要約: 本発明の目的は、低温定着性及び耐ホットオフセット性を維持しつつ、耐熱保存性、帯電維持率(特に高温高湿下における帯電維持率)、ブロッキング性、画像強度、粉砕性、臭気及び耐久性のすべてを満足する優れたトナーバインダーを提供することである。本発明は、ポリエステル樹脂(A)と結晶性ビニル樹脂(B)とを含有するトナーバインダーであって、前記ポリエステル樹脂(A)はポリエステル樹脂(A1)がエポキシ化合物(E)で架橋された樹脂を含有するトナーバインダーに関する。



WO 2020/261676 A1

明 細 書

発明の名称： トナーバインダー

技術分野

[0001] 本発明は、トナーバインダーに関する。

背景技術

[0002] 近年、電子写真システムの発展に伴い、複写機やレーザープリンター等の電子写真装置の需要は急速に増加しており、それらの性能に対するトナーへの要求も高度化している。

[0003] 従来、フルカラー電子写真用においては、電子写真感光体等の潜像担持体に色画像情報に基づく潜像を形成し、該潜像を対応する色のトナーにより現像し、次いで該トナー像を転写材上に転写するといった画像形成工程を繰り返した後、転写材上のトナー像を加熱定着して多色画像を得る方法や装置が知られている。これらのプロセスを問題なく通過するためには、トナーはまず安定した帯電量を保持することが必要であり、次に紙への定着性が良好であることが必要とされる。また、装置は定着部に加熱体を有するため、装置内で温度が上昇することから、トナーは、装置内でブロッキングしないことが要求される。

[0004] さらに、電子写真装置の小型化、高速化、高画質化の促進とともに、定着工程における消費エネルギーを低減するという省エネルギーの観点から、トナーの低温定着性の向上が強く求められている。

また、最近では、表面凹凸の大きい再生紙や、表面が平滑なコート紙など多くの種類の紙が転写材として用いられる。これらの転写材の表面性状に対応するために、ソフトローラーやベルトローラーなどのニップ幅の広い定着器が好ましく用いられている。しかし、ニップ幅を広くすると、トナーと定着ローラーとの接触面積が増え、定着ローラーに熔融トナーが付着する、いわゆる高温オフセット現象が発生しやすくなるため、耐ホットオフセット性が要求されるのが前提である。

上記に加えて、多色画像（フルカラー）は写真画像などの再現等から白黒画像（モノクロ）に比べてはるかに高い光沢が必要とされ、得られる画像のトナー層が平滑になるようにする必要がある。

したがって、高い光沢を有しながら耐ホットオフセット性を維持しつつ、低温定着性を発現させる必要があり、広いワーキングレンジで高光沢なトナー画像が要求されるようになってきている。

[0005] トナーバインダーは、上述のようなトナー特性に大きな影響を与えるものであり、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂等が知られているが、最近では、耐熱保存性と定着性のバランスを取りやすいことから、ポリエステル樹脂が特に注目されている。

[0006] トナーの定着温度を低くする手段としては、ポリエステル樹脂のガラス転移点を低くする技術が一般的に使用されている。しかしながら、ガラス転移点を低くし過ぎると、耐ホットオフセット性が低下し、また粉体の凝集（ブロッキング）が起り易くなることからトナーの耐熱保存性が低下する。このガラス転移点は、トナーバインダー（結着樹脂ともいう。）の設計ポイントであり、ガラス転移点を下げる方法では、更に低温定着可能なトナーを得ることは難しい。

[0007] ガラス転移点を低くする以外の方法については、低温定着性と耐ホットオフセット性のいずれにも優れた、結晶性ポリエステル樹脂を含有するトナー組成物が知られている（特許文献1及び2参照）。しかし、近年、耐熱保存性や、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立（定着温度幅）の要望がますます高まっており、これらの要望に充分に応えられていない。

[0008] その他の方法として非晶性ポリエステル樹脂と長鎖アルキル（メタ）アクリレート系の結晶性樹脂とを併用することで、結晶性樹脂の熔融特性から、トナーの低温定着性が向上することが知られている（特許文献3）。しかしながら、結晶性樹脂の含有量を増やすと樹脂強度が低下する場合があります、また熔融混練時に結晶性樹脂と非晶性ポリエステル樹脂の相溶化により結晶性

樹脂が非晶化し、その結果、トナーのガラス転移点が低下することで前述と同様の耐ホットオフセット性やトナーの耐熱保存性に課題が生じる。

[0009] これに対し、溶融混練工程後に加熱処理を行い結晶性ポリエステル樹脂の結晶性を再現させる方法（特許文献４）、結晶性ポリエステル樹脂に用いられる構成成分として長鎖モノアルコールまたは長鎖モノカルボン酸等を使用して結晶性を再現させる方法（特許文献５）が提案されている。

かかる方法ではトナーの低温定着性及び光沢性は確保できるが、耐ホットオフセット性やトナーの流動性、粉碎する際の粉碎性が低下し、特に耐久性が不十分である。

また、結晶性ポリエステル樹脂を含むコア部を溶融懸濁法や乳化凝集法を用いて得られた非晶性ポリエステル樹脂のシェル層で被覆する方法等も提案されているが（特許文献６）、結晶性樹脂がコアの結着樹脂と相溶化し、短時間では結晶の再析出が不十分なことから定着後の画像強度が未だ不十分である。

[0010] 一方、定着温度幅を拡大させる方法として、不飽和カルボン酸を構成成分とするポリエステル樹脂を炭素－炭素二重結合同士で架橋したトナーバインダーが提案されている（特許文献７）。しかしながら、この方法は高温でのオフセット現象は防止できても、定着下限温度が不十分であり、未だ高速化、省エネルギー化の要求には充分に応えられていない。

[0011] また耐ホットオフセット性を維持しつつ定着下限温度を向上させる方法として、長鎖アルキルアクリレートを重ねさせて溶融粘度を下げ、かつ不飽和カルボン酸を構成成分とするポリエステル樹脂を組み合わせたトナーバインダーが提案されている（特許文献８及び９）。しかしこの方法では、不飽和カルボン酸を架橋させる際に発生する有機溶剤が残存することにより、トナーバインダーに臭いが付いてしまい、また、高温高湿下における帯電維持率が不十分である。

[0012] 以上、述べたように、低温定着性及び耐ホットオフセット性を維持しつつ、耐熱保存性、帯電維持率（特に高温高湿下における帯電維持率）、ブロッ

キング性、画像強度、臭気及び耐久性のすべてを満足する優れたトナーバインダーは、これまでなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特開2005-77930号公報
特許文献2：特開2012-98719号公報
特許文献3：特開2007-193069公報
特許文献4：特開2005-308995号公報
特許文献5：国際公開第2015/170705号
特許文献6：特開2011-197193号公報
特許文献7：特開2017-003985号公報
特許文献8：国際公開第2018/110593号
特許文献9：国際公開第2019/073731号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0014] 本発明は、低温定着性及び耐ホットオフセット性を維持しつつ、耐熱保存性、帯電維持率（特に高温高湿下における帯電維持率）、ブロッキング性、画像強度、粉碎性、臭気及び耐久性のすべてを満足する優れたトナーバインダーを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者らは、これらの問題点を解決するべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は、ポリエステル樹脂（A）と結晶性ビニル樹脂（B）とを含有するトナーバインダーであって、前記ポリエステル樹脂（A）はポリエステル樹脂（A1）がエポキシ化合物（E）で架橋された樹脂を含有するトナーバインダーである。

発明の効果

[0016] 本発明により、低温定着性及び耐ホットオフセット性を維持しつつ、耐熱保存性、帯電維持率（特に高温高湿下における帯電維持率）、ブロッキング性、画像強度、粉砕性、臭気及び耐久性に優れたトナーに用いられるトナーバインダーを提供することが可能になる。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明のトナーバインダーは、ポリエステル樹脂（A）と結晶性ビニル樹脂（B）とを含有するトナーバインダーであって、前記ポリエステル樹脂（A）はポリエステル樹脂（A1）がエポキシ化合物（E）で架橋された樹脂を含有する。

以下に、本発明のトナーバインダーを順次説明する。

[0018] 本発明のトナーバインダーは、ポリエステル樹脂（A）と結晶性ビニル樹脂（B）とを含有するトナーバインダーであって、前記ポリエステル樹脂（A）はポリエステル樹脂（A1）がエポキシ化合物（E）で架橋された樹脂を含有する。

なお、本発明において「結晶性」とは、示差走査熱量測定（DSC測定ともいう。）により得られる示差走査熱量曲線の昇温過程において、DSC曲線に極大があり、明確な吸熱ピークを有することをいう。一方、「非晶性」とは、上記DSC曲線において、明確な吸熱ピークを有しないことをいう。

[0019] 本発明におけるポリエステル樹脂（A）は、ポリエステル樹脂（A1）がエポキシ化合物（E）で架橋された樹脂を必須成分として含有する。ポリエステル樹脂（A1）は、ポリオール成分（x）とポリカルボン酸成分（y）とを原料として反応して得られるポリエステル樹脂であり、エポキシ化合物（E）と反応して架橋構造を形成するものであれば、樹脂の組成は特に限定されない。

なお、ポリエステル樹脂（A1）は、1種単独であっても、2種以上の組み合わせであっても良い。

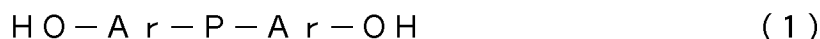
[0020] ポリエステル樹脂（A1）は、ポリオール成分（x）とポリカルボン酸成分（y）とを重縮合して得られる樹脂である。

[0021] ポリエステル樹脂（A 1）のポリオール成分（x）としては、ジオール（x 1）及び3価以上のポリオール（x 2）が挙げられる。これらは、1種単独であっても、2種以上の組み合わせであっても良い。

[0022] ジオール（x 1）としては、炭素数2～36のアルキレングリコール（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、1，4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、1，7-ヘプタンジオール、1，8-オクタンジオール、1，9-ノナンジオール、1，10-デカンジオール、1，11-ウンデカンジオール及び1，12-ドデカンジオール等）、炭素数4～36のアルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレンエーテルグリコール等）、炭素数6～36の脂環式ジオール（1，4-シクロヘキサンジメタノール及び水素添加ビスフェノールA等）、上記脂環式ジオールの（ポリ）アルキレンオキサイド付加物（好ましくは平均付加モル数1～30）、芳香族ジオール〔単環2価フェノール（例えばハイドロキノン等）及びビスフェノール類等〕及び上記芳香族ジオールのアルキレンオキサイド付加物（好ましくは平均付加モル数2～30）等が挙げられる。

[0023] 上記のビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物は、ビスフェノール類にアルキレンオキサイド（以下、「アルキレンオキサイド」をAOと略記することがある。）を付加して得られる。

[0024] ビスフェノール類としては、下記一般式（1）で示されるもの等が挙げられる。



〔式中、Pは炭素数1～3のアルキレン基、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は直接結合を表し、Arは、水素原子がハロゲン原子又は炭素数1～30のアルキル基で置換されていてもよいフェニレン基を表す。〕

[0025] ビスフェノール類の具体的としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフ

エノールF、ビスフェノールB、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、トリクロロビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、ジブロモビスフェノールF、2-メチルビスフェノールA、2,6-ジメチルビスフェノールA及び2,2'-ジエチルビスフェノールF等が挙げられ、これらは2種以上を併用することもできる。

[0026] ビスフェノール類に付加するアルキレンオキサイドとしては、炭素数が2～30のアルキレンオキサイド、例えば、エチレンオキサイド（以下、「エチレンオキサイド」をEOと略記することがある。）、1,2-又は1,3-プロピレンオキサイド（「1,2-プロピレンオキサイド」は、以下、POと略記することがある。）、1,2-, 2,3-, 1,3-又はisobutyleneオキサイド、テトラヒドロフラン、及びこれらの2種以上の併用等が挙げられる。

[0027] これらのジオール（×1）のうち、低温定着性と耐熱保存性の観点から、炭素数2～36のアルキレングリコール、芳香族ジオールのアルキレンオキサイド付加物が好ましく、炭素数2～10のアルキレングリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物（平均付加モル数は好ましくは2～5）がより好ましく、炭素数2～6のアルキレングリコール、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物（平均付加モル数は好ましくは2～5）がさらに好ましく、ビスフェノールAのEO及び／又はPO付加物（平均付加モル数は好ましくは2～3）が特に好ましい。

[0028] 3価以上のポリオール（×2）としては、炭素数3～36の3価以上の価数の脂肪族多価アルコール、糖類及びその誘導体、脂肪族多価アルコールのAO付加物（平均付加モル数は好ましくは1～30）、トリスフェノール類（トリスフェノールPA等）のAO付加物（平均付加モル数は好ましくは2～30）、ノボラック樹脂（フェノールノボラック及びクレゾールノボラック等が含まれ、平均重合度としては好ましくは3～60）のAO付加物（平均付加モル数は好ましくは2～30）等が挙げられる。

[0029] 炭素数3～36の3価以上の価数の脂肪族多価アルコールとしては、アル

カンポリオール及びその分子内又は分子間脱水物が挙げられ、例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、ポリグリセリン及びジペンタエリスリトール等が挙げられる。

また、糖類及びその誘導体としては、例えばショ糖及びメチルグルコシド等が挙げられる。

[0030] これらの3価以上のポリオール（ $\times 2$ ）のうち、低温定着性と耐ホットオフセット性との両立の観点から、炭素数3～36の3価以上の価数の脂肪族多価アルコール、ノボラック樹脂（フェノールノボラック及びクレゾールノボラック等が含まれ、平均重合度としては好ましくは3～60）のAO付加物（平均付加モル数は好ましくは2～30）が好ましく、炭素数3～8の3価の脂肪族多価アルコールがさらに好ましく、トリメチロールプロパンが特に好ましい。

[0031] ポリエステル樹脂（A1）のポリオール成分（ $\times$ ）中におけるジオール（ $\times 1$ ）は、80～100モル%であることが好ましい。また、ジオール（ $\times 1$ ）と3価以上のポリオール（ $\times 2$ ）とを併用する場合、ジオール（ $\times 1$ ）と3価以上のポリオール（ $\times 2$ ）のモル比 $[(\times 1) / (\times 2)]$ は、耐ホットオフセット性の観点から、80/20～99/1が好ましく、85/15～98/2がより好ましい。

[0032] また、ポリエステル樹脂（A1）のアルコール成分として、必要により上記ポリオール成分（ $\times$ ）に加えて、モノオール成分を含有させることもできる。モノオールとしては、炭素数1～30の直鎖又は分岐アルキルアルコール（メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-デカノール、ドデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、アラキジルアルコール、ベヘニルアルコール及びリグノセリルアルコール等）等が挙げられる。

[0033] これらモノオールのうち、画像強度及び耐熱保存性の観点から、炭素数8～24の直鎖又は分岐アルキルアルコールが好ましく、炭素数8～24の直

鎖アルキルアルコールがより好ましく、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、アラキジルアルコール、ベヘニルアルコール及びリグノセリルアルコールがさらに好ましい。

[0034] ポリエステル樹脂（A 1）のポリカルボン酸成分（y）としては、ジカルボン酸（y 1）、3価以上のポリカルボン酸（y 2）が挙げられる。これらは、1種単独であっても、2種以上の組み合わせであっても良い。

[0035] ジカルボン酸（y 1）としては、炭素数8～36の芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びナフタレンジカルボン酸等）、炭素数2～50の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、レパルギン酸及びセバシン酸等）、炭素数6～40の脂環式ジカルボン酸〔ダイマー酸（2量化リノール酸）等〕、炭素数4～36のアルケンジカルボン酸（ドデセニルコハク酸等のアルケニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸及びメサコン酸等）及びこれらのエステル形成性誘導体等が挙げられる。ここで、エステル形成性誘導体とは、カルボン酸無水物、アルキル（炭素数1～24のメチル、エチル、ブチル、ステアリル等、好ましくは炭素数1～4のもの）エステル及び部分アルキルエステルを意味する。

[0036] これらのジカルボン酸（y 1）のうち、低温定着性、耐ホットオフセット性及び耐熱保存性の両立の観点から、炭素数8～36の芳香族ジカルボン酸、炭素数2～50の脂肪族ジカルボン酸、炭素数4～36のアルケンジカルボン酸が好ましく、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸がより好ましく、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、フマル酸がさらに好ましく、フタル酸、アジピン酸、テレフタル酸が特に好ましい。また、これらの酸の無水物や低級アルキルエステルであってもよい。

[0037] 3価以上のポリカルボン酸（y 2）としては、炭素数9～20の3価以上の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸及びピロメリット酸等）、炭素数6～36の脂肪族（脂環式を含む）トリカルボン酸（ヘキサントリカルボン

酸及びデカントリカルボン酸等）及びこれらのエステル形成性誘導体等が挙げられる。

[0038] これらの3価以上のポリカルボン酸（ y 2）のうち、低温定着性と耐ホットオフセット性との両立の観点から、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸が好ましく、トリメリット酸、ピロメリット酸がより好ましい。また、これらの酸の無水物や低級アルキルエステルであってもよい。

[0039] ポリエステル樹脂（A 1）のポリカルボン酸成分（ y ）中におけるジカルボン酸（ y 1）は、80～100モル%であることが好ましい。また、ジカルボン酸（ y 1）と3価以上のポリカルボン酸（ y 2）とを併用する場合、ジカルボン酸（ y 1）と3価以上のポリカルボン酸（ y 2）のモル比〔（ y 1）／（ y 2）〕は、耐ホットオフセット性の観点から、80／20～99／1が好ましく、85／15～98／2がより好ましい

[0040] また、ポリエステル樹脂（A 1）のカルボン酸成分として、必要により上記ポリカルボン酸成分（ y ）に加えて、モノカルボン酸成分を含有させることもできる。モノカルボン酸としては、炭素数7～37の芳香族モノカルボン酸（安息香酸、トルイル酸、4-エチル安息香酸、4-プロピル安息香酸等）、炭素数2～50の脂肪族（脂環式を含む）モノカルボン酸（酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸及びベヘン酸等）等が挙げられる。

[0041] これらモノカルボン酸のうち、画像強度及び耐熱保存性の観点から、炭素数7～37の芳香族モノカルボン酸が好ましく、安息香酸がより好ましい。

[0042] 本発明におけるポリエステル樹脂（A 1）は、公知のポリエステル樹脂の製造法と同様にして製造することができる。例えば、ポリオール成分（ x ）とポリカルボン酸成分（ y ）とを、不活性ガス（窒素ガス等）雰囲気中で、反応温度が好ましくは150～280℃、より好ましくは160～250℃、さらに好ましくは170～235℃で重縮合反応させることにより行うことができる。また反応時間は、重縮合反応を確実に行う観点から、好ましく

は30分以上、より好ましくは2～40時間である。反応末期の反応速度を向上させるために減圧することも有効である。

[0043] このとき必要に応じてエステル化触媒を使用することができる。

エステル化触媒の例には、スズ含有触媒（例えばジブチルスズオキシド等）、三酸化アンチモン、チタン含有触媒〔例えばチタンアルコキシド、シュウ酸チタン酸カリウム、テレフタル酸チタン、テレフタル酸チタンアルコキシド、特開2006-243715号公報に記載の触媒〔チタニウムジイソプロポキシビス（トリエタノールアミネート）、チタニウムジヒドロキシビス（トリエタノールアミネート）、チタニウムモノヒドロキシトリス（トリエタノールアミネート）、チタニルビス（トリエタノールアミネート）及びそれらの分子内重縮合物等〕及び特開2007-11307号公報に記載の触媒（チタントリブトキシテレフタレート、チタントリイソプロポキシテレフタレート及びチタンジイソプロポキシジテレフタレート等）等〕、ジルコニウム含有触媒（例えば酢酸ジルコニル等）及び酢酸亜鉛等が挙げられる。これらの中で好ましくはチタン含有触媒である。

[0044] また、ポリエステルの重合を安定的に進める目的で、安定剤を添加してもよい。安定剤としては、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン及びヒンダードフェノール化合物等が挙げられる。

[0045] 重縮合反応に用いるポリオール成分（x）とポリカルボン酸成分（y）の重量比率は、水酸基とカルボキシ基の当量比（ $[\text{OH}] / [\text{COOH}]$ ）として、好ましくは $1/2 \sim 2/1$ 、より好ましくは $1/1.5 \sim 1.5/1$ 、さらに好ましくは $1/1.3 \sim 1.3/1$ である。

[0046] ポリエステル樹脂（A1）の結晶性の有無については特に制限はないが、帯電維持率、画像強度及び耐久性の観点より、非晶性ポリエステル樹脂であることが好ましい。非晶性ポリエステル樹脂は、使用するポリオール成分（x）及びポリカルボン酸成分（y）として、分岐型モノマーの含有量、例えば、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物等のモノマー含有量を増やすことで得ることができる。

[0047] ポリエステル樹脂（A 1）は、線状ポリエステル樹脂、架橋ポリエステル樹脂、又は線状ポリエステル樹脂と架橋ポリエステル樹脂との混合物のいずれであっても良いが、耐ホットオフセット性、画像強度及び耐久性の観点より、架橋ポリエステル樹脂、又は線状ポリエステル樹脂と架橋ポリエステル樹脂との混合物であることが好ましく、架橋ポリエステル樹脂であることがさらに好ましい。架橋ポリエステル樹脂は、前記ポリエステル樹脂（A 1）のポリオール成分（x）及びポリカルボン酸成分（y）として、3価以上のポリオール（x 2）及び／又は3価以上のポリカルボン酸（y 2）を使用することで、製造することができる。

[0048] ポリエステル樹脂（A 1）のピークトップ分子量（以下、M_pと略称することがある。）は、低温定着性、光沢性、トナーの流動性、耐熱保存性、粉砕性、定着後の画像強度、耐折り曲げ性及びドキュメントオフセット性の観点から、2,000～200,000が好ましく、より好ましくは2,500～100,000、さらに好ましくは3,000～60,000、特に好ましくは5,000～30,000である。

なお、ポリエステル樹脂（A 1）のM_pはゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて以下の条件で測定される。

[0049] まず、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により標準ポリスチレン試料を用いて検量線を作成する。

次に、GPCにより試料を分離し、各保持時間における分離された試料のカウント数を測定する。

次に、上記検量線の対数値と得られたカウント数とから試料の分子量分布のチャートを作成する。分子量分布のチャート中のピーク最大値がピークトップ分子量M_pである。

なお、分子量分布のチャート中の、複数のピークがある場合は、それらのピークの中の最大値をピークトップ分子量（M_p）とする。なお、GPC測定の測定条件は、以下のとおりである。

[0050] 本発明において、ポリエステル樹脂（A 1）のピークトップ分子量M_p、

数平均分子量（以下、 M_n と略称することがある。）、重量平均分子量（以下、 M_w と略称することがある。）は、GPCを用いて以下の条件で測定することができる。

装置（一例）： 東ソー（株）製 HLC-8120

カラム（一例）： TSK GEL GMH6 2本 [東ソー（株）製]
]

測定温度： 40℃

試料溶液： 0.25重量%のTHF溶液

溶液注入量： 100 μ L

検出装置： 屈折率検出器

基準物質： 東ソー（株）製 標準ポリスチレン（TSK standard POLYSTYRENE）12点（分子量 500 1,050 2,800 5,970 9,100 18,100 37,900 96,400 190,000 355,000 1,090,000 2,890,000）

分子量の測定は、0.25重量%になるように試料をテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、不溶解分をグラスフィルターでろ別したものを試料溶液とする。

なお、後述する結晶性ビニル樹脂（B）及びトナーバインダーについても、上記と同様の方法で M_p 、 M_n 、 M_w を求めることができる。

[0051] ポリエステル樹脂（A1）のガラス転移温度（ T_g ）は、低温定着性、耐熱保存性、画像強度の観点から、 $-35 \sim 60^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $-15 \sim 58^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $15 \sim 58^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $15 \sim 55^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $25 \sim 45^\circ\text{C}$ である。

なお、 T_g は、示差走査熱量計（DSC）を用いて、ASTM D3418-82に規定の方法（DSC法）で測定される。

[0052] ポリエステル樹脂（A1）の酸価は、低温定着性、帯電維持率（特に高温高湿下における帯電維持率）、ブロッキング性、粉砕性及び画像強度の観点

から、 $5 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、より好ましくは $8 \sim 48 \text{ mg KOH/g}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 48 \text{ mg KOH/g}$ 、特に好ましくは $10 \sim 45 \text{ mg KOH/g}$ 、最も好ましくは $15 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ である。

なお、酸価は、JIS K0070に規定の方法で測定することができる。

[0053] ポリエステル樹脂 (A1) のフローテスターで測定した軟化点 ($T1/2$) は、 $50 \sim 130^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $60 \sim 125^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $65 \sim 120^\circ\text{C}$ である。

なお、軟化点 ($T1/2$) は以下の方法で測定される。

降下式フローテスター {例えば、(株) 島津製作所製、CFT-500D} を用いて、 1 g の測定試料を昇温速度 6°C/分 で加熱しながら、プランジャーにより 1.96 MPa の荷重を与え、直径 1 mm 、長さ 1 mm のノズルから押し出して、「プランジャー降下量 (流れ値)」と「温度」とのグラフを描き、プランジャーの降下量の最大値の $1/2$ に対応する温度をグラフから読み取り、この値 (測定試料の半分が流出したときの温度) を軟化点 [$T1/2$] とする。

[0054] ポリエステル樹脂 (A1) は THF 不溶解分を含まないことが低温定着性の観点から好ましい。なお、ポリエステル樹脂 (A1) が THF 不溶解分を含む場合、THF 不溶解分の含有量は $1 \text{ 重量\%}$ 以下であることが好ましく、 $0.1 \sim 1.0 \text{ 重量\%}$ であることがより好ましい。

[0055] 本発明におけるポリエステル樹脂 (A1) の THF 不溶解分の含有量 (重量%) は、以下の方法で求めたものである。

試料 0.5 g に 50 mL の THF を加え、3 時間攪拌還流させる。冷却後、ガラスフィルターにて不溶解分をろ別し、ガラスフィルター上の樹脂分を 80°C で 3 時間減圧乾燥する。ガラスフィルター上の乾燥した樹脂分の重量を THF 不溶解分の重量とし、試料の重量から THF 不溶解分の重量を引いた重量を THF 可溶分の重量とし、THF 不溶解分と THF 可溶分の重量%

を算出する。

なお、後述する結晶性ビニル樹脂（B）及びトナーバインダーについても、上記と同様の方法でTHF不溶解分の含有量を求めることができる。

[0056] エポキシ化合物（E）としては、分子内にエポキシ基を有していれば特に限定されないが、耐ホットオフセット性及び耐熱保存安定性の観点から、分子内に2個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物が好ましい。多官能エポキシ化合物としては、芳香族系ポリエポキシ化合物、複素環式系ポリエポキシ化合物、脂環式系ポリエポキシ化合物及び脂肪族系ポリエポキシ化合物等が挙げられる。エポキシ化合物（E）は1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0057] 芳香族系ポリエポキシ化合物としては、多価フェノールのグリシジルエーテル体、芳香族多価カルボン酸のグリシジルエステル体、グリシジル芳香族ポリアミン及びその他の芳香族系ポリエポキシ化合物が挙げられる。

[0058] 多価フェノールのグリシジルエーテル体としては、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールBジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、テトラクロロビスフェノールAジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、ピロガロールトリグリシジルエーテル、1,5-ジヒドロキシナフタリンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフチルクレゾールトリグリシジルエーテル、トリス（ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル、ジナフチルトリオールトリグリシジルエーテル、テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタンテトラグリシジルエーテル、p-グリシジルフェニルジメチルトリールビスフェノールAグリシジルエーテル、トリスメチルー-tert-ブチルー-ブチルヒドロ

キシメタントリグリシジルエーテル、9, 9'-ビス(4-ヒドキシフェニル)フロオレンジグリシジルエーテル、4, 4'-オキシビス(1, 4-フェニルエチル)テトラクレゾールグリシジルエーテル、4, 4'-オキシビス(1, 4-フェニルエチル)フェニルグリシジルエーテル、ビス(ジヒドロキシナフタレン)テトラグリシジルエーテル、ノボラック型エポキシ樹脂(フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、リモネンフェノールノボラック型エポキシ樹脂等)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、多価フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒド又はホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体、及びレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体等が挙げられる。

[0059] 芳香族多価カルボン酸のグリシジルエステル体としては、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル及びテレフタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。

[0060] グリシジル芳香族ポリアミンとしては、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジルキシリレンジアミン及びN, N, N', N'-テトラグリシジルジフェニルメタンジアミン等が挙げられる。

[0061] その他の芳香族系ポリエポキシ化合物としては、p-アミノフェノールのトリグリシジルエーテル、トリレンジイソシアネート又はジフェニルメタンジイソシアネートとグリシドールの付加反応によって得られるジグリシジルウレタン化合物、前記2反応物にポリオールも反応させて得られるグリシジル基含有ポリウレタン(プレ)ポリマー及びビスフェノールAのAO付加物のジグリシジルエーテル体も含む。

[0062] 複素環式系ポリエポキシ化合物としては、トリスグリシジルメラミンが挙げられる。

[0063] 脂環式系ポリエポキシ化合物としては、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、リモネンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド、ビス(2

， 3－エポキシシクロペンチル）エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3，4－エポキシシクロヘキシルメチル－3’，4’－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3，4－エポキシ－6－メチルシクロヘキシルメチル－3’，4’－エポキシ－6’－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3，4－エポキシ－6－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（3，4－エポキシ－6－メチルシクロヘキシルメチル）ブチルアミン、2，2－ビス（ヒドロキシメチル）－1－ブタノールの1，2－エポキシ－4－（2－オキシラニル）シクロヘキサン付加物及びダイマー酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。脂環式系ポリエポキシ化合物としては、前記芳香族系ポリエポキシ化合物の核水添化物も含む。

[0064] 脂肪族系ポリエポキシ化合物としては、脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテル体、脂肪族多価カルボン酸のポリグリシジルエステル体及びグリシジル脂肪族アミンが挙げられる。

[0065] 脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテル体としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、1，6－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル及びポリグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0066] 脂肪族多価カルボン酸のポリグリシジルエステル体としては、ジグリシジルオキサレート、ジグリシジルマレート、ジグリシジルスクシネート、ジグリシジルグルタレート、ジグリシジルアジペート及びジグリシジルピメレート等が挙げられる。

[0067] グリシジル脂肪族アミンとしては、N，N，N'，N'－テトラグリシジルヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

また、脂肪族系ポリエポキシ化合物としては、ジグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレートの（共）重合体も含む。

[0068] これらの多官能エポキシ化合物のうち、耐ホットオフセット性及び耐熱保存安定性の観点から、好ましくは芳香族系ポリエポキシ化合物、脂環式系ポリエポキシ化合物、脂肪族系ポリエポキシ化合物であり、より好ましくは芳香族系ポリエポキシ化合物であり、さらに好ましくはノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である。なお、上述のエポキシ化合物（E）は、1種のみ使用してもよく、複数種組み合わせて使用することもできる。

[0069] 本発明におけるエポキシ化合物（E）は、エポキシ当量が150～1000（g／eq、以下同じ）であることが好ましく、より好ましくは160～500であり、さらに好ましくは170～300である。エポキシ化合物（E）のエポキシ当量が150より小さいと帯電維持率が不十分となる場合があり、一方1000より大きいと画像強度及び耐久性が不十分となる場合がある。

[0070] 本発明におけるポリエステル樹脂（A）は、上述の製造方法等で得られたポリエステル樹脂（A1）にエポキシ化合物（E）を添加し、反応させることでポリエステル樹脂（A1）がエポキシ化合物（E）で架橋された樹脂を含有するポリエステル樹脂（A）を得ることができる。反応は不活性ガス（窒素ガス等）雰囲気中で行うことが好ましい。また、反応温度は好ましくは160～260℃、より好ましくは170～250℃、更に好ましくは180～240℃である。反応時間は、反応を確実に行う観点から、好ましくは3分以上、より好ましくは30分以上、さらに好ましくは2～40時間である。

[0071] ポリエステル樹脂（A1）とエポキシ化合物（E）の反応には、公知のエポキシ反応触媒（3級アミン類、イミダゾール類、4級アンモニウム塩類な

ど)を加えることもできる。また、反応器としては、通常のバッチ式反応器、横型反応器(プラスミル、ニーダー、押出機など)を用いることもできる。

[0072] また、本発明におけるポリエステル樹脂(A)の好適な製造方法として、後述する結晶性ビニル樹脂(B)の存在下、ポリエステル樹脂(A1)をエポキシ化合物(E)と反応させることも可能である。結晶性ビニル樹脂(B)の存在下でポリエステル樹脂(A1)をエポキシ化合物(E)で架橋することで、低温定着性、耐ホットオフセット性、帯電維持率(特に高温高湿下における帯電維持率)、ブロッキング性及び耐久性に優れるトナーバインダーを得ることができる。従って、本発明には、結晶性ビニル樹脂(B)の存在下、ポリエステル樹脂(A1)をエポキシ化合物(E)と反応させて得られるトナーバインダー及びその製造方法が含まれる。なお、本製造方法の詳細は後述する。

[0073] ポリエステル樹脂(A1)の重量に対するエポキシ化合物(E)の重量比率は、耐ホットオフセット性、帯電維持率(特に高温高湿下における帯電維持率)、ブロッキング性、画像強度及び耐久性の観点より、1~42重量%が好ましく、1~40重量%が好ましく、3~33重量%がより好ましく、5~31重量%がさらに好ましく、7~30重量%が特に好ましい。

[0074] なお、本発明において、ポリエステル樹脂(A)はポリエステル樹脂(A1)がエポキシ化合物(E)で架橋された樹脂を含有するが、ポリエステル樹脂(A)の一部にポリエステル樹脂(A1)がエポキシ化合物(E)で架橋された樹脂が存在していればよく、未反応の架橋されていないポリエステル樹脂(A1)を一部含有していてもよい。ポリエステル樹脂(A)は、ポリエステル樹脂(A1)がエポキシ化合物(E)で架橋された樹脂を含有するものであればよく、さらにポリエステル樹脂(A1)を含有していてもよい。

[0075] 本発明のトナーバインダーは、結晶性ビニル樹脂(B)を含有する。

[0076] 結晶性ビニル樹脂(B)は結晶性を有するビニル樹脂であれば特に制限は

無いが、好ましくは単量体（a）を含む単量体組成物の重合体であり、前記単量体（a）は鎖状炭化水素基を有する炭素数21～40の（メタ）アクリレートである。単量体（a）の炭素数が21未満であると耐熱保存性が悪化する場合があり、炭素数が40より大きいと低温定着性が悪化する場合がある。

[0077] 単量体（a）としては、直鎖のアルキル基（炭素数18～36）を有する（メタ）アクリレート〔オクタデシル（メタ）アクリレート、ノナデシル（メタ）アクリレート、エイコシル（メタ）アクリレート、ヘンエイコサニル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、リグノセリル（メタ）アクリレート、セリル（メタ）アクリレート、モンタニル（メタ）アクリレート、トリアコンチル（メタ）アクリレート及びドトリアコンタ（メタ）アクリレート等〕及び分岐のアルキル基（炭素数18～36）を有する（メタ）アクリレート〔2-デシルテトラデシル（メタ）アクリレート等〕が挙げられる。

これらの内、トナーの耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性、画像強度及び粉砕性の両立の観点から、好ましくは直鎖のアルキル基（炭素数18～36）を有する（メタ）アクリレートであり、より好ましくは直鎖のアルキル基（炭素数18～30）を有する（メタ）アクリレートであり、さらに好ましいのはオクタデシル（メタ）アクリレート（ステアリル（メタ）アクリレート）、エイコシル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、リグノセリル（メタ）アクリレート、セリル（メタ）アクリレート及びトリアコンチル（メタ）アクリレートであり、特に好ましくはオクタデシルアクリレート、エイコシルアクリレート、ベヘニルアクリレート及びリグノセリルアクリレートである。

なお、単量体（a）は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0078] 結晶性ビニル樹脂（B）は、トナーの耐ホットオフセット性、耐熱保存性、帯電維持率、画像強度、粉砕性及び耐久性の観点から、上記単量体（a）

以外に、ビニル基を有する炭素数6以下の単量体（b）を含む単量体組成物の重合体であってもよい。

[0079] 単量体（b）としては炭素数6以下の（メタ）アクリル系モノマー〔（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及びエチル-2-（ヒドロキシメチル）アクリレート等〕、炭素数6以下のビニルエステルモノマー〔酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及び酢酸イソプロペニル等〕、炭素数6以下の脂肪族炭化水素系ビニルモノマー〔エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、イソプレン及び1，5-ヘキサジエン等〕、ニトリル基を有する炭素数6以下の単量体〔（メタ）アクリロニトリル等〕等が挙げられる。

これらの内、好ましいのは、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、（メタ）アクリロニトリルである。

なお、単量体（b）は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0080] 結晶性ビニル樹脂（B）は耐熱保存性、耐ホットオフセット性の観点から、上記単量体（a）及び単量体（b）以外の単量体（d）を含む単量体組成物の重合体であってもよく、単量体（d）としては、スチレン系モノマー（d1）、炭素数が6を超える（メタ）アクリル系モノマーのうち単量体（a）を除く（メタ）アクリル系モノマー（d2）、炭素数が6を超えるビニルエステルモノマー（d3）、並びに、ニトリル基、ウレタン基、ウレア基、アミド基、イミド基、アロファネート基及びビュレット基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基とエチレン性不飽和結合とを有する炭素数が6を超える単量体（d4）等が好ましい。

なお、単量体（d）は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0081] スチレン系モノマー（d1）としては、スチレン、アルキル基の炭素数が

1～3のアルキルスチレン（例えば α -メチルスチレン及びp-メチルスチレン等）などが挙げられる。

[0082] (メタ) アクリル系モノマー (d 2) としては、アルキル基の炭素数が4～17のアルキル (メタ) アクリレート [ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート及びラウリル (メタ) アクリレート等]、アルキル基の炭素数が4～17のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、アルキル基の炭素数が4～17のアミノアルキル基含有 (メタ) アクリレート [ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート及びジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート等]、炭素数8～20の不飽和カルボン酸と多価アルコールとのエステル [エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート及びポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート等] 等が挙げられる。

[0083] ビニルエステルモノマー (d 3) としては、炭素数7～15の脂肪族ビニルエステル及び炭素数9～15の芳香族ビニルエステル（例えばメチルー4-ビニルベンゾエート等）等が挙げられる。

[0084] ニトリル基、ウレタン基、ウレア基、アミド基、イミド基、アロファネート基及びビュレット基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基とエチレン性不飽和結合とを有する炭素数が6を超える単量体 (d 4) としては、ウレタン基を有する単量体 (d 4 1)、ウレア基を有する単量体 (d 4 2)、アミド基を有する単量体 (d 4 3)、イミド基を有する単量体 (d 4 4)、アロファネート基を有する単量体 (d 4 5) 及びビュレット基を有する単量体 (d 4 6) 等が挙げられる。

[0085] ウレタン基を有する単量体 (d 4 1) としては、エチレン性不飽和結合を有する炭素数2～22のアルコール (メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、ビニルアルコール等) と炭素数1～30のイソシアネートとを公知の方法で反応させた単量体、並びに、炭素数1～26のアルコールとエチレン性不

飽和結合を有する炭素数2～30のイソシアネートとを公知の方法で反応させた単量体等が挙げられる。なお、本明細書中、イソシアネート基を有する化合物及び構造における炭素数にはイソシアネート（NCO）に含まれる炭素数は含まない。

炭素数1～30のイソシアネートとしては、モノイソシアネート化合物（ベンゼンスルフォニルイソシアネート、トシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、p-クロロフェニルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、t-ブチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、オクチルイソシアネート、2-エチルヘキシルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、アダマンチルイソシアネート、2,6-ジメチルフェニルイソシアネート、3,5-ジメチルフェニルイソシアネート及び2,6-ジプロピルフェニルイソシアネート等）、脂肪族ジイソシアネート化合物（トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート及び2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等）、脂環族ジイソシアネート化合物（1,3-シクロペンレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート及び水素添加テトラメチルキシリレンジイソシアネート等）及び芳香族ジイソシアネート化合物（フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-トルイジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート及びキシリレンジイソシアネート等）等が挙げられる。

炭素数 1 ～ 26 のアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、*t*-ブチルアルコール、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、ノナノール、デカノール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ドデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セタノール、ヘプタデカノール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、エライジルアルコール、オレイルアルコール、リノレイルアルコール、リノレニルアルコール、ノナデシルアルコール、ヘンエイコサノール、ベヘニルアルコール、エルシルアルコール等が挙げられる。

エチレン性不飽和結合を有する炭素数 2 ～ 30 のイソシアネートとしては、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸 2-[0-(1'-メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ]エチル、2-[(3,5-ジメチルピラゾリル)カルボニルアミノ]エチル（メタ）アクリレート及び 1,1-(ビス（メタ）アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等が挙げられる。

[0086] ウレア基を有する単量体（d 4 2）としては、炭素数 3 ～ 22 のアミン[一価のものとして例えば、1級アミン（ノルマルブチルアミン、*t*-ブチルアミン、プロピルアミン及びイソプロピルアミン等）、2級アミン（ジエチルアミン、ジノルマルプロピルアミン及びジノルマルブチルアミン等）、アニリン及びシクロヘキシルアミン等]と、エチレン性不飽和結合を有する炭素数 2 ～ 30 のイソシアネートとを公知の方法で反応させた単量体等が挙げられる。

[0087] アミド基を有する単量体（d 4 3）としては、炭素数 1 ～ 30 のアミンとエチレン性不飽和結合を有する炭素数 3 ～ 30 のカルボン酸（アクリル酸及びメタクリル酸等）を公知の方法で反応させた単量体等が挙げられる。

[0088] イミド基を有する単量体（d 4 4）としては、アンモニアとエチレン性不飽和結合を有する炭素数 4 ～ 10 の無水カルボン酸（無水マレイン酸及びジアクリル酸無水物等）を公知の方法で反応させた単量体、及び炭素数 1 ～ 3

0の1級アミンとエチレン性不飽和結合を有する炭素数4～10の無水カルボン酸を公知の方法で反応させた単量体等が挙げられる。

[0089] アロファネート基を有する単量体（d45）としては、ウレタン基を有する単量体（d41）と炭素数1～30のイソシアネートを公知の方法で反応させた単量体等が挙げられる。

[0090] ビューレット基を有する単量体（d46）としては、ウレア基を有する単量体（d42）と炭素数1～30のイソシアネートを公知の方法で反応させた単量体等が挙げられる。

[0091] 単量体（d4）を用いることで、ニトリル基、ウレタン基、ウレア基、アミド基、イミド基、アロファネート基及びビューレット基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基、好ましくはウレタン基、ウレア基、アミド基、イミド基、アロファネート基及びビューレット基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を結晶性ビニル樹脂（B）中に導入することができる。

なお、ウレタン基、ウレア基、アミド基、イミド基、アロファネート基及びビューレット基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を結晶性ビニル樹脂（B）中に導入する方法としては、上記単量体（d41）～（d46）を用いる方法のほかに、以下の方法を用いることもできる。

まず、単量体（d41）～（d46）を得るための2つの化合物（エチレン性不飽和結合を有する化合物及び他方の化合物）のうち、エチレン性不飽和結合を有する化合物を単量体（a）と反応させる。続いて、上記エチレン性不飽和結合を有する化合物と単量体（a）との重合体に対して他方の化合物を反応させる。以上の手順によって、「エチレン性不飽和結合を有する化合物と単量体（a）との重合体」と「他方の化合物」とが結合して結晶性ビニル樹脂（B）が得られる。この反応の際に、「エチレン性不飽和結合を有する化合物と単量体（a）との重合体」と「他方の化合物」とが、ウレタン基、ウレア基、アミド基、イミド基、アロファネート基又はビューレット基により結合されるため、ウレタン基、ウレア基、アミド基、イミド基、アロ

ファネート基及びビューレット基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を結晶性ビニル樹脂（B）中に導入することができる。

[0092] これらの単量体（d）の内、低温定着性、耐熱保存性、帯電維持率、粉砕性及び原料価格の観点から好ましいのはスチレン、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートとメタノールの反応物及び2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートとジノルマルブチルアミンの反応物であり、より好ましくはスチレン、ブチル（メタ）アクリレートであり、さらに好ましくはスチレンである。

[0093] 結晶性ビニル樹脂（B）は上記単量体（a）、単量体（b）及び単量体（d）以外のその他の単量体を含む単量体組成物の重合体であってもよい。上記単量体（a）、単量体（b）及び単量体（d）以外のその他の単量体として、例えばジビニルベンゼン及びアルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム塩等が挙げられる。

[0094] 上記単量体組成物中の単量体（a）の重量割合は、上記単量体組成物の合計重量を基準として、好ましくは30重量%以上であり、より好ましくは40重量%以上であり、更に好ましくは60重量%である。単量体（a）の重量割合が30重量%より低いと低温定着性が悪化する場合がある。一方、単量体（a）の重量割合の上限については低温定着性、耐ホットオフセット性及び耐熱保存性の両立の観点より、上記単量体組成物の合計重量を基準として、好ましくは99重量%以下、より好ましくは95重量%以下である。一態様において、上記単量体組成物中の単量体（a）の重量割合は、上記単量体組成物の合計重量を基準として、好ましくは30～99重量%、より好ましくは40～99重量%、さらに好ましくは40～95重量%、特に好ましくは60～95重量%である。

[0095] 上記単量体組成物中には、耐熱保存性の観点から、単量体（b）を含むことが好ましく、より好ましくは単量体（b）と単量体（d）を含む。上記単量体組成物中の単量体（b）と単量体（d）の合計の重量割合は、上記単量

体組成物の合計重量を基準として、1～70重量%であることが好ましく、1～60重量%であることがより好ましく、5～60重量%であることがさらに好ましく、5～40重量%であることが特に好ましい。

[0096] 結晶性ビニル樹脂（B）は、単量体（a）、必要に応じて用いる単量体（b）及び単量体（d）を含有する単量体組成物を公知の方法（特開平5-117330号公報等に記載の方法）で重合することで製造できる。例えば、上記単量体を溶媒（トルエン等）中でラジカル反応開始剤（アゾビスイソブチロニトリル等）とともに反応させる溶液重合法により合成することができる。

また、ラジカル反応開始剤は公知のラジカル反応開始剤（c）を用いてもよい。ラジカル反応開始剤（c）としては、特に制限されず、無機過酸化物（c1）、有機過酸化物（c2）及びアゾ化合物（c3）等が挙げられる。また、これらのラジカル反応開始剤を併用することもできる。

[0097] 無機過酸化物（c1）としては、特に限定されないが、例えば過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム及び過硫酸ナトリウム等が挙げられる。

[0098] 有機過酸化物（c2）としては、特に制限されないが、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α , α -ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジ-*t*-ヘキシルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキシノー-3、アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、オクタニルパーオキシド、デカノリルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、*m*-トルイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラ

ウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート及び*t*-ブチルパーオキシアセテート等が挙げられる。

[0099] アゾ化合物 (c 3) としては、特に制限されないが、例えば、2, 2'-アゾビス- (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) 及びアゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

[0100] これらの中でも開始剤効率が高く、シアン化合物などの有毒な副生成物を生成しないことから、有機過酸化物 (c 2) が好ましい。

[0101] 結晶性ビニル樹脂 (B) は、下記関係式 (1) を満たすことが耐熱保存性及び帯電維持率の観点から好ましい。

$$\text{関係式 (1)} : 1.1 \leq |SP(x) - SP(a)| \leq 8.0$$

なお、関係式 (1) において、 $SP(a)$ は、単量体 (a) の単独重合体の溶解度パラメータ (以降、 SP 値と略記) であり、 $SP(x)$ は、単量体 (a) 以外の全ての単量体の重合体の SP 値である。

なお、本発明における SP 値 (cal/cm^3)^{0.5} は、Robert F Fedors らの著による *Polymer engineering and science* 第 14 巻、151～154 ページに記載されている方法で計算した 25℃ における値である。

また、トナーにした際の耐熱保存性の観点からは、 $1.5 \leq |SP(x) - SP(a)| \leq 6.0$ を満たすことがより好ましい。

[0102] 結晶性ビニル樹脂 (B) の THF 不溶解分の含有量は、トナーの低温定着性の観点より、0～1.0 重量%であることが好ましく、より好ましくは 0～0.5 重量%であり、さらに好ましくは 0 重量%である。

なお、THF 不溶解分は前述した方法で測定できる。

[0103] 結晶性ビニル樹脂 (B) の酸価は、トナーの耐熱保存性及び帯電維持率 (

特に高温高湿下における帯電維持率)の観点から、 60 mg KOH/g 以下であることが好ましく、より好ましくは 40 mg KOH/g 以下であり、さらに好ましくは $0\sim5\text{ mg KOH/g}$ である。

結晶性ビニル樹脂(B)の酸価は、JIS K0070に規定の方法で測定することができる。

[0104] 結晶性ビニル樹脂(B)のTHF可溶分の数平均分子量(M_n)は、トナーの低温定着性と耐熱保存性の両立の観点から、 $1,000\sim300,000$ が好ましい。

[0105] 結晶性ビニル樹脂(B)のTHF可溶分の重量平均分子量(M_w)は、トナーの低温定着性と、耐ホットオフセット性及び耐熱保存性との両立の観点から、 $1,000\sim300,000$ が好ましく、 $10,000\sim100,000$ がより好ましく、 $15,000\sim70,000$ がさらに好ましい。

なお、結晶性ビニル樹脂(B)の M_n および M_w は前述した方法で測定できる。

[0106] 本発明のトナーバインダーは、上述したポリエステル樹脂(A)及び結晶性ビニル樹脂(B)を含有する。

[0107] 本発明のトナーバインダーにおいて、ポリエステル樹脂(A1)と結晶性ビニル樹脂(B)の重量比[(A1):(B)]は、低温定着性、耐ホットオフセット性及び耐熱保存性の両立の観点から、 $8:92\sim80:20$ であることが好ましく、 $10:90\sim70:30$ であることがより好ましく、 $15:85\sim65:35$ がさらに好ましく、特に好ましくは $20:80\sim60:40$ である。

[0108] トナーバインダーの製造方法としては、ポリエステル樹脂(A)と結晶性ビニル樹脂(B)が均一に混合していれば特に混合方法は限定されない。一態様において、例えば、ポリエステル樹脂(A)と結晶性ビニル樹脂(B)を公知の混合方法で混合してトナーバインダーを製造することができる。公知の混合方法としては、例えば粉体混合、溶融混合及び溶剤混合等が挙げられる。また、ポリエステル樹脂(A)と結晶性ビニル樹脂(B)の混合は、

トナーを製造するときに他の必要なトナー原料と共に同時に混合してもよい。

[0109] 粉体混合する場合の混合装置としては、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー及びバンバリーミキサー等が挙げられる。好ましくはヘンシェルミキサーである。

熔融混合する場合の混合装置としては、反応槽等のバッチ式混合装置及び連続式混合装置が挙げられる。適正な温度で短時間で均一に混合するためには、連続式混合装置が好ましい。連続式混合装置としては、スタティックミキサー、エクストルーダー、コンティニアスニーダー及び3本ロール等が挙げられる。

溶剤混合の方法としては、ポリエステル樹脂（A）及び結晶性ビニル樹脂（B）を溶剤（酢酸エチル、THF及びアセトン等）に溶解し、均一化させた後、脱溶剤及び粉砕する方法や、ポリエステル樹脂（A）及び結晶性ビニル樹脂（B）を溶剤（酢酸エチル、THF及びアセトン等）に溶解し、水中に分散させた後、造粒及び脱溶剤する方法等が挙げられる。

[0110] また、本発明のさらに好適なトナーバインダーの製造方法としては、結晶性ビニル樹脂（B）の存在下、ポリエステル樹脂（A1）とエポキシ化合物（E）を混合後又は混合しながら架橋させ、ポリエステル樹脂（A）と結晶性ビニル（B）を含有するトナーバインダーを得ることもできる。結晶性ビニル樹脂（B）の存在下、ポリエステル樹脂（A1）とエポキシ化合物（E）とを反応させる工程を含む、ポリエステル樹脂（A1）がエポキシ化合物（E）で架橋されたポリエステル樹脂（A）と結晶性ビニル（B）とを含有するトナーバインダーの製造方法も本発明に包含される。

具体的には、ポリエステル樹脂（A1）とビニル樹脂（B）との混合物を二軸押出機に一定速度で注入し、同時にエポキシ化合物（E）も一定速度で注入し、100～200℃の温度で混練搬送しながら反応を行わせるなどの方法がある。このとき、二軸押出機に投入又は注入される反応原料であるポリエステル樹脂（A1）、ビニル樹脂（B）等は、それぞれ反応した樹脂を

熔融状態から冷却することなくそのまま直接押出機に注入するようにしてもよいし、また一旦製造した樹脂を冷却、粉碎したものを二軸押出機に供給することにより行ってもよい。

また、熔融混合する方法がこれら具体的に例示された方法に限られるわけではなく、例えば反応容器中に原料を仕込み、熔融状態となる温度に加熱し、混合するような方法など適宜の方法で行うことができることはもちろんである。

[0111] また、前記結晶性ビニル樹脂（B）の存在下、ポリエステル樹脂（A1）をエポキシ化合物（E）と反応させて得られるトナーバインダーにおいて、前記ポリエステル樹脂（A1）と結晶性ビニル樹脂（B）の重量比〔（A1）：（B）〕は、低温定着性、耐ホットオフセット性及び耐熱保存性の両立の観点から、好ましくは8：92～80：20であり、より好ましくは10：90～70：30であり、15：85～65：35がさらに好ましく、特に好ましくは20：80～60：40である。このようなトナーバインダーは、その製造に使用するポリエステル樹脂（A1）と結晶性ビニル樹脂（B）の重量比〔（A1）：（B）〕を上記の範囲とすることによって得ることができる。

[0112] なお、本発明のトナーバインダーには、ポリエステル樹脂（A）及びビニル樹脂（B）以外の樹脂並びに公知の添加剤（離型剤等）を含んでもよい。

[0113] 本発明のトナーバインダーは、示差走査熱量測定（DSC測定ともいう）により得られる示差走査熱量曲線において、吸熱ピークトップ温度（ T_m ）を40～100℃の範囲に少なくとも1個有することが好ましく、上記吸熱ピークトップ温度（ T_m ）を45～80℃の範囲に少なくとも1個有することがより好ましい。一態様において、本発明のトナーバインダーは、吸熱ピークトップ温度（ T_m ）が40～100℃であることが好ましく、45～80℃であることがより好ましい。上記吸熱ピークトップ温度（ T_m ）が上記範囲にあると、トナーバインダーの低温定着性及び耐熱保存性のバランスがよい。但し、吸熱ピークトップ温度（ T_m ）とは、示差走査熱量計（DSC

）を用いてトナーバインダーを20℃から150℃まで10℃／分の条件で第1回目の昇温をした後、150℃から0℃まで10℃／分の条件で冷却し、続いて0℃から150℃まで10℃／分の条件で昇温する第2回目の昇温過程における吸熱ピークのピークトップ温度である。

本発明においては、上記吸熱ピークトップ温度（ T_m ）は、結晶性ビニル樹脂（B）に由来する吸熱ピークトップ温度であることが好ましい。一態様において、本発明のトナーバインダーは、結晶性ビニル樹脂（B）に由来する吸熱ピークトップ温度が、40～100℃であることが好ましく、45～80℃であることがより好ましい。結晶性ビニル樹脂（B）に由来する吸熱ピークトップ温度（ T_m ）が上記範囲にあると、トナーバインダーの低温定着性及び耐熱保存性のバランスがより良好になる。これは結晶性ビニル樹脂（B）に由来する吸熱ピークトップ温度（ T_m ）で結晶性ビニル樹脂（B）が急激に溶融してトナーバインダーを低粘度化するためであり、またトナー化した際に必要な保管安定性を満足するためである。

但し、結晶性ビニル樹脂（B）に由来する吸熱ピークトップ温度（ T_m ）とは、示差走査熱量計（DSC）を用いてトナーバインダーを20℃から150℃まで10℃／分の条件で第1回目の昇温をした後、150℃から0℃まで10℃／分の条件で冷却し、続いて0℃から150℃まで10℃／分の条件で昇温する第2回目の昇温過程における結晶性ビニル樹脂（B）由来の吸熱ピークのピークトップ温度である。

トナーバインダーの結晶性ビニル樹脂（B）に由来する吸熱ピークトップ温度（ T_m ）は、結晶性ビニル樹脂（B）を構成する単量体（a）の炭素数を調整すること、結晶性ビニル樹脂（B）を構成する単量体（a）の重量比率を調整すること、関係式（1）を満たすこと、などにより上記の好ましい範囲に調整することができる。一般的には単量体（a）の炭素数を増やす、単量体（a）の重量比率を増やす、結晶性ビニル樹脂（B）の重量平均分子量を増やすことにより吸熱ピークトップ温度（ T_m ）が上がる傾向にある。また、結晶性ビニル樹脂（B）の含有量が少ない場合は、ポリエステル樹脂

(A)と結晶性ビニル樹脂(B)とのSP値の差を大きくすることで吸熱ピークトップ温度(T_m)が下がりにくくなる。

[0114] 吸熱ピークトップ温度(T_m)は、示差走査熱量計を用いて、下記条件で測定される値である。示差走査熱量計としては、例えば、TA Instruments(株)製、DSC Q20等を用いることができる。

<測定条件>

- (1) 10℃/分で20℃から150℃まで昇温
- (2) 10℃/分で150℃から0℃まで冷却
- (3) 10℃/分で0℃から150℃まで昇温
- (4) (3)の過程にて測定される示差走査熱量曲線の各吸熱ピークを解析する。

[0115] 本発明のトナーバインダーは、示差走査熱量測定(DSC)を行った際に得られた示差走査熱量曲線において、-30℃~80℃の温度範囲に、ガラス転移温度(T_g)を示す変曲点を少なくとも1個有することが好ましい。また、ガラス転移温度(T_g)を示す変曲点は、35~65℃の温度範囲にあることがより好ましい。ガラス転移温度(T_g)を示す変曲点が、-30℃以上の温度範囲にある場合、耐熱保存性が良好になり、80℃以下の温度範囲にある場合、定着性が良好になる。

なお、ガラス転移温度(T_g)は、ASTM D3418-82に規定の方法(DSC法)により決定することができる。ガラス転移温度(T_g)の測定には、例えば、TA Instruments(株)製、DSC Q20等を用いることができる。ガラス転移温度(T_g)は、下記の条件で測定することができる。

<測定条件>

- (1) 30℃から20℃/分で150℃まで昇温
- (2) 150℃で10分間保持
- (3) 20℃/分で-35℃まで冷却
- (4) -35℃で10分間保持

(5) 20℃/分で150℃まで昇温

(6) (5) の過程にて測定される示差走査熱量曲線を解析する。

[0116] 本発明のトナーバインダーは、THF不溶解分を含むのが好ましい。

本発明のトナーバインダーのTHF不溶解分の含有量(重量%)は、光沢性、耐ホットオフセット性及び低温定着性の両立の観点から、3～70重量%であることが好ましく、より好ましくは5～60重量%であり、さらに好ましくは、10～55重量%であり、特に好ましくは、15～50重量%である。

[0117] 本発明のトナーバインダーのTHF可溶分のMnは、トナーの耐熱保存性と低温定着性との両立の観点から、500～24,000が好ましく、より好ましくは700～17,000、さらに好ましくは900～12,000である。

[0118] 本発明のトナーバインダーのTHF可溶分のMwは、トナーの耐ホットオフセット性と低温定着性との両立の観点から、5,000～120,000が好ましく、より好ましくは7,000～100,000、さらに好ましくは9,000～90,000であり、特に好ましくは10,000～80,000である。

[0119] 本発明のトナーバインダーのTHF可溶分の分子量分布Mw/Mnは、トナーの耐ホットオフセット性と耐熱保存性と低温定着性との両立の観点から、2～30が好ましく、より好ましくは2.5～28、さらに好ましくは3～26である。

[0120] 本発明のトナーバインダーの酸価は、トナーの耐熱保存性及び帯電維持率(特に高温高湿下における帯電維持率)の観点から、50mg KOH/g以下であることが好ましく、より好ましくは0～30mg KOH/gであり、さらに好ましくは1～20mg KOH/gである。

トナーバインダーの酸価は、JIS K0070に規定の方法で測定することができる。

[0121] 本発明のトナーバインダー中の有機溶剤の含有量は、トナーバインダーの

重量に基づいて50～2000 ppmであることが好ましい。有機溶剤含有量が2000 ppm以下であると耐熱保存性、帯電維持率、ブロッキング性及び臭気が良好となり、50 ppm以上であると低温定着性及び光沢性が良好になる。トナーバインダー中の有機溶剤の含有量は、より好ましくは100～1500 ppmであり、さらに好ましくは150～1000 ppmであり、特に好ましくは200～500 ppmである。

[0122] 有機溶剤含有量を制御する方法としては、例えば、ポリエステル樹脂（A）、結晶性ビニル樹脂（B）及びトナーバインダーを製造する際の（1）有機溶剤使用量の制御、（2）開始剤量を制御（開始剤分解物の制御）、（3）（1）及び（2）で使用した有機溶剤、及び開始剤分解残渣の脱溶剤による制御等が挙げられる。

[0123] （3）において、有機溶剤を脱溶剤する方法及び開始剤分解残渣を脱溶剤する方法としては、特に限定しないが、トナーバインダーを粉砕したものを二軸押出機に供給し、溶融搬送しながらベント口から減圧を行う方法が挙げられる。このとき、溶融温度や軸回転数、減圧度などを調整することで、トナーバインダー中の有機溶剤量を制御できる。また、トナーバインダーを任意の温度下で減圧操作することでも脱溶剤できる。なお、攪拌機を用いて攪拌しながら減圧してもよい。このとき、温度や減圧度、攪拌速度などを調整することで、トナーバインダー中の有機溶剤量を制御できる。脱溶剤の温度について好ましくは20～200℃、より好ましくは30～170℃、さらに好ましくは40～160℃である。脱溶剤する際の減圧度について好ましくは0.01～100 kPa、より好ましくは0.1～95 kPa、さらに好ましくは1～90 kPaである。

一方、二軸押出機にて原料を反応させながら、同時にベント口から減圧を行うこともできる。また、反応容器中に原料を仕込んで反応させた場合、反応後にそのまま減圧操作にて脱溶剤する方法でも脱溶剤を行うことができる。このとき、上記と同様の項目を調整することで、トナーバインダー中の有機溶剤量を制御できる。

あるいは、トナーバインダーを粉砕したものを脱溶剤の対象となる有機溶剤の種類に応じて温度及び圧力（常圧ないし減圧）が調整された乾燥機に入れることで、トナーバインダー中の有機溶剤量を制御できる。

また、短時間で脱溶剤する方法が、ポリエステル樹脂（A）と結晶性ビニル樹脂（B）のエステル交換反応が起こりにくく、耐ホットオフセット性と低温定着性が良好なため好ましい。

なお、有機溶剤の含有量（ppm）は、例えばガスクロマトグラフ分析等により下記条件で測定することができる。

実施例及び比較例に係るトナーバインダー中の有機溶剤の含有量は、以下の条件で測定した。

[0124] [ガスクロマトグラフ分析測定条件]

ガスクロマトグラフ : Agilent 6890N
質量分析装置 : Agilent 5973 inert
カラム : ZB-WAX（液相：（14％-シアノプロピルフェニル）メチルポリシロキサン） 0.25mm×30m df=1.0
μm
カラム温度 : 70℃→300℃（10℃/分）
インジェクション温度 : 200℃
スプリット比 : 50 : 1
注入量 : 1 μL
ヘリウム流量 : 1 mL/分
検出器 : MSD

[0125] トナーバインダーが含有する有機溶剤としては、特に制限されないが、例えば、エタノール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール、ジアセトンアルコール、2-エチルヘキサノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn-ブチルケトン、アセトニトリル、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、エチレングリコー

ル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、1, 3-オキサラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエチレン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、ヘプタン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロロベンゼン、スチレン、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソペンチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸メチル、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノン、ジクロロメタン、オルトジクロロベンゼン、ジメチルスルホキシド、無水酢酸、酢酸、ヘキサメチルフォスフォリクトリアミド、トリエチルアミン、ピリジン、アセトフェノン、t-ヘキシルアルコール、t-アミルアルコール及びt-ブトキシベンゼンなどが挙げられる。

これらのうち、耐熱保存性及び臭気の観点から、好ましくは炭素数が2～10である化合物であり、より好ましくは炭素数が3～8である化合物であり、さらに好ましくはアセトン、イソプロピルアルコール及びt-ブタノールである。

[0126] 有機溶剤含有量を制御する方法としては、従来は上述の(3)による脱溶剤する方法が一般的であるが、架橋ポリエステル樹脂の溶融物は流動性が低く、脱溶剤に長時間を要することから、架橋構造の切断などにより樹脂物性の低下が生じていた。本発明ではポリエステル樹脂(A1)をエポキシ化合物(E)で架橋させているため、従来のラジカル反応開始剤(c)を用いて架橋反応させる場合と比較して、熱安定性の低下及び臭気発生の原因となるラジカル反応開始剤(c)の分解により発生する有機溶剤等を抑制でき、さらに樹脂物性低下を生じる架橋反応後の脱溶剤も不必要なことから、耐熱保存性、帯電維持率(特に高温高湿下における帯電維持率)、ブロッキング性

及び臭気が良好なトナーを得ることができる。

[0127] 本発明のトナーバインダーは、トナーへ適用することが有用である。トナーは、本発明のトナーバインダーを含有する。本発明のトナーバインダーを含有するトナーも、本発明に包含される。

[0128] トナーは、本発明のトナーバインダー以外に、必要により、着色剤、離型剤、荷電制御剤及び流動化剤等から選ばれる１種以上の公知の添加剤を含有してもよい。

[0129] 着色剤としては、トナー用着色剤として使用されている染料及び顔料等のすべてを使用することができる。例えば、カーボンブラック、鉄黒、スーダブラックSM、ファーストイエローG、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、パラニトロアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミンFB、ピグメントオレンジR、レーキレッド2G、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、ブリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、カヤセットYG、オラゾールブラウンB及びオイルピンクOP等が挙げられる。着色剤は、これらのいずれか単独であってもよく、２種以上が混合されたものであってもよい。また、必要により磁性粉（鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属の粉末若しくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の化合物）を着色剤としての機能を兼ねて含有させることができる。

着色剤の含有量は、本発明のトナーバインダー１００重量部に対して、好ましくは１～４０重量部、より好ましくは３～１０重量部である。なお、磁性粉を用いる場合は、トナーバインダー１００重量部に対して、好ましくは２０～１５０重量部、より好ましくは４０～１２０重量部である。

[0130] 離型剤としては、フローテスターによるフロー軟化点（ $T_{1/2}$ ）が５０～１７０℃のものが好ましく、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンポリエチレン共重合体、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシャー

トロプシュワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス及びそれらの酸化物、カルナバワックス、モンタンワックス、サゾールワックス及びそれらの脱酸ワックス、脂肪酸エステルワックス等のエステルワックス、脂肪酸アミド類、脂肪酸類、高級アルコール類、脂肪酸金属塩及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0131] 離型剤のフロー軟化点 ($T_{1/2}$) は以下の条件で測定できる。

＜フロー軟化点 ($T_{1/2}$) の測定方法＞

降下式フローテスター [たとえば、(株) 島津製作所製、CFT-500D] を用いて、1 g の測定試料を昇温速度 $6^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら、プランジャーにより 1.96 MPa の荷重を与え、直径 1 mm、長さ 1 mm のノズルから押し出して、「プランジャー降下量 (流れ値)」と「温度」とのグラフを描き、プランジャーの降下量の最大値の $1/2$ に対応する温度をグラフから読み取り、この値 (測定試料の半分が流出したときの温度) をフロー軟化点 ($T_{1/2}$) とする。

[0132] ポリオレフィンワックスとしては、オレフィン (例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセン、1-ドデセン、1-オクタデセン及びこれらの混合物等) の (共) 重合体 [(共) 重合により得られるもの及び熱減成型ポリオレフィンを含む]、オレフィンの (共) 重合体の酸素及び/又はオゾンによる酸化物、オレフィンの (共) 重合体のマレイン酸変性物 [例えばマレイン酸及びその誘導体 (無水マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル及びマレイン酸ジメチル等) 変性物]、オレフィンと不飽和カルボン酸 [(メタ) アクリル酸、イタコン酸及び無水マレイン酸等] 及び/又は不飽和カルボン酸アルキルエステル [(メタ) アクリル酸アルキル (アルキルの炭素数 1~18) エステル及びマレイン酸アルキル (アルキルの炭素数 1~18) エステル等] 等との共重合体及びサゾールワックス等が挙げられる。

[0133] 高級アルコールとしては、炭素数 30~50 の脂肪族アルコールなどであり、例えばトリアコンタノールが挙げられる。脂肪酸としては、炭素数 30

～50の脂肪酸などであり、例えばトリアコンタンカルボン酸が挙げられる。

[0134] 荷電制御剤としては、ニグロシン染料、3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン染料、4級アンモニウム塩、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸金属塩、ベンジル酸のホウ素錯体、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素ポリマー及びハロゲン置換芳香環含有ポリマー等が挙げられる。

[0135] 流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末及び炭酸カルシウム粉末等が挙げられる。

[0136] トナー中のトナーバインダーの含有量はトナー重量に基づき、好ましくは30～97重量%、より好ましくは40～95重量%、さらに好ましくは45～92重量%である。

着色剤の含有量はトナー重量に基づき、好ましくは0.05～60重量%、より好ましくは0.1～55重量%、さらに好ましくは0.5～50重量%である。

離型剤の含有量はトナー重量に基づき、好ましくは0～30重量%、より好ましくは0.5～20重量%、さらに好ましくは1～10重量%である。

荷電制御剤の含有量はトナー重量に基づき、好ましくは0～20重量%、より好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは0.5～7.5重量%である。

流動化剤の含有量はトナー重量に基づき、好ましくは0～10重量%、より好ましくは0～5重量%、さらに好ましくは0.1～4重量%である。

また、添加剤の含有量の合計量はトナー重量に基づき、好ましくは3～70重量%、より好ましくは4～58重量%、さらに好ましくは5～50重量%である。

トナーの組成比を上記の範囲とすることで、耐ホットオフセット性、画像強度、耐熱保存性、流動性、帯電安定性、耐折り曲げ性及びドキュメントオ

フセット性が良好なトナーを容易に得ることができる。

[0137] トナーは、公知の混練粉碎法、乳化転相法及び重合法等のいずれの方法により得られたものであってもよい。

例えば、混練粉碎法によりトナーを得る場合、流動化剤を除くトナーを構成する成分を乾式ブレンドした後、溶融混練し、その後粗粉碎し、最終的にジェットミル粉碎機等を用いて微粒化して、さらに分級することにより、体積平均粒径（ D_{50} ）が好ましくは $5 \sim 20 \mu m$ の微粒とした後、流動化剤を混合して製造することができる。

なお、体積平均粒径（ D_{50} ）はコールターカウンター（例えば、商品名：マルチサイザーⅠⅠⅠ〔ベックマン・コールター（株）製〕）を用いて測定される。

[0138] また、乳化転相法によりトナーを得る場合、流動化剤を除くトナーを構成する成分を有機溶剤に溶解又は分散後、水を添加する等によりエマルジョン化し、次いで分離、分級して製造することができる。トナーの体積平均粒径は、 $3 \sim 15 \mu m$ が好ましい。

[0139] トナーは、必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト及び樹脂（アクリル樹脂、シリコン樹脂等）により表面をコーティングしたフェライト等のキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。キャリア粒子を用いる場合、トナーとキャリア粒子との重量比は、 $1/99 \sim 99/1$ が好ましい。また、キャリア粒子の代わりに帯電ブレード等の部材と摩擦し、電氣的潜像を形成することもできる。

なお、トナーは、キャリア粒子を含まなくてもよい。

[0140] トナーは、複写機、プリンター等により支持体（紙、ポリエステルフィルム等）に定着して記録材料とされる。支持体に定着する方法としては、公知の熱ロール定着方法及びフラッシュ定着方法等が適用できる。

[0141] トナー及び本発明のトナーバインダーは電子写真法、静電記録法や静電印刷法等において、静電荷像又は磁気潜像の現像に用いられる。さらに詳しくは、特にフルカラー用に好適な静電荷像又は磁気潜像の現像に用いられる。

実施例

[0142] 以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、「部」は重量部を示す。

[0143] <吸熱ピークトップ温度 (T_m)>

樹脂及びトナーバインダーの吸熱ピークトップ温度 (T_m) は、示差走査熱量計を用いて、前記の条件で測定した。示差走査熱量計には、T A I n s t r u m e n t s (株) 製、D S C Q 2 0を用いた。

[0144] <ガラス転移温度>

ポリエステル樹脂及びトナーバインダーのガラス転移温度は、A S T M D 3 4 1 8 - 8 2に規定の方法 (D S C法) により求めた。装置は、T A I n s t r u m e n t s (株) 製、D S C Q 2 0を用いた。

[0145] <酸価>

J I S K 0 0 7 0に規定の方法で測定した。

[0146] <分子量>

ピークトップ分子量M_p、数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) は、前記の条件でG P Cを用いて測定した。装置は、東ソー (株) 製 H L C - 8 1 2 0を、カラムはT S K G E L G M H 6 [東ソー (株) 製] を2本使用した。

[0147] <製造例1> [ポリエステル樹脂 (A 1 - 1) の製造]

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A ・ P O 2 モル付加物 7 2 1 部、テレフタル酸 1 0 1 部、無水トリメリット酸 5 3 部、縮合触媒としてチタニウムジイソプロポキシビス (トリエタノールアミネート) 2 . 5 部を入れ、2 3 0 ° Cで窒素気流下に、生成する水を留去しながら2時間反応させた。次に、0 . 5 ~ 2 . 5 k P aの減圧下に5時間反応させ、酸価 1 m g K O H / g 未満を確認した後、1 8 0 ° Cまで降温した。アジピン酸 2 0 5 部を入れ2時間反応させた後、0 . 5 ~ 2 . 5 k P aの減圧下に3時間反応させ、酸価 4 8 m g K O H / gを確認した後取り出し、ポ

リエステル樹脂（A 1 - 1）を得た。

[0148] <製造例 2> [ポリエステル樹脂（A 1 - 2）の製造]

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A・EO 2 モル付加物 6 9 5 部、テレフタル酸 1 8 2 部、トリメチロールプロパン 1 2 部、縮合触媒としてチタニウムジイソプロポキシビス（トリエタノールアミネート）2. 5 部を入れ、2 3 0℃で窒素気流下に、生成する水を留去しながら2時間反応させた。次に、0. 5～2. 5 k P a の減圧下に5時間反応させ、酸価 1 m g K O H / g 未満を確認した後、1 8 0℃まで降温した。アジピン酸 1 9 5 部を入れ2時間反応させた後、0. 5～2. 5 k P a の減圧下に3時間反応させ、酸価 2 8 m g K O H / g を確認した後取り出し、ポリエステル樹脂（A 1 - 2）を得た。

[0149] <製造例 3> [ポリエステル樹脂（A 1 - 3）の製造]

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A・PO 2 モル付加物 3 7 1 部、ビスフェノール A・PO 3 モル付加物 1 7 1 部、ビスフェノール A・EO 2 モル付加物 1 9 5 部、テレフタル酸 1 4 6 部、無水トリメリット酸 3 3 部、縮合触媒としてチタニウムジイソプロポキシビス（トリエタノールアミネート）2. 5 部を入れ、2 3 0℃で窒素気流下に、生成する水を留去しながら2時間反応させた。次に、0. 5～2. 5 k P a の減圧下に5時間反応させ、酸価 1 m g K O H / g 未満を確認した後、1 8 0℃まで降温した。アジピン酸 1 5 7 部を入れ2時間反応させた後、0. 5～2. 5 k P a の減圧下に3時間反応させ、酸価 1 9 m g K O H / g を確認した後取り出し、ポリエステル樹脂（A 1 - 3）を得た。

[0150] <製造例 4> [ポリエステル樹脂（A 1 - 4）の製造]

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A・PO 3 モル付加物 7 6 6 部、テレフタル酸 2 1 4 部、無水トリメリット酸 1 4 部、縮合触媒としてチタニウムジイソプロポキシビス（トリエタノールアミネート）2. 5 部を入れ、2 3 0℃で窒素気流下に、生成する水を留去しながら2時間反応させた。次に、0. 5～2. 5 k P a の減圧下に5時間反

応させ、酸価 1 mg KOH/g 未満を確認した後、 180°C まで降温した。
イソフタル酸 66部を入れ2時間反応させた後、 $0.5 \sim 2.5 \text{ kPa}$ の減
圧下に3時間反応させ、酸価 10 mg KOH/g を確認した後取り出し、ポ
リエステル樹脂 (A1-4)を得た。

[0151] <製造例5> [ポリエステル樹脂 (A1-5)の製造]

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールA・
EO2モル付加物 741部、テレフタル酸 118部、アジピン酸 120部、
トリメチロールプロパン 13部、縮合触媒としてチタニウムジイソプロポキ
シビス (トリエタノールアミネート) 2.5部を入れ、 230°C で窒素気流
下に、生成する水を留去しながら2時間反応させた。次に、 $0.5 \sim 2.5$
 kPa の減圧下に5時間反応させた後、 180°C まで降温した。重合禁止剤
としてtert-ブチルカテコール1部を入れ、さらにフマル酸を86部入
れ、 $0.5 \sim 2.5 \text{ kPa}$ の減圧下に8時間反応させた後取り出し、ポリエ
ステル樹脂 (A1-5)を得た。

[0152] 表1に、ポリエステル樹脂 (A1-1) ~ (A1-5)のガラス転移温度
、ピークトップ分子量及び酸価を記載した。

[0153]

[表1]

	ポリエステル樹脂 (A1)	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5
		(A1-1)	(A1-2)	(A1-3)	(A1-4)	(A1-5)
組成 (重量部)	アルコール成分 (x)	721	—	371	—	—
		ビスフェノールA・PO2モル付加物	—	171	766	—
		ビスフェノールA・PO3モル付加物	695	195	—	741
		ビスフェノールA・EO2モル付加物	12	—	—	13
	トリメチロールプロパン	—	—	—	—	—
カルボン酸成分 (y)	テレフタル酸	101	182	146	214	118
		イソフタル酸	—	—	66	—
		フタル酸	205	157	—	120
		安息香酸	53	33	14	—
	無水トリメリット酸	—	—	—	—	86
物性	ガラス転移温度 T _{gA1} (°C)	39	34	54	58	37
	ピークトップ分子重量 M _p	8,000	13,800	9,000	11,800	13,000
	酸価 (mgKOH/g)	48	28	19	10	2

[0154] 製造例6～10及び12～14では、単量体 (a) としてベヘニルアクリレート、ステアリルアクリレート又はトリアコンチルアクリレートを用いた。

[0155] <製造例6> [結晶性ビニル樹脂 (B-1) の製造]

オートクレーブにキシレン138部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で165℃まで昇温した。ベヘニルアクリレート〔日油 (株) 製、以下同様〕450部、スチレン〔出光興産 (株) 製、以下同様〕150部、アクリロニトリル〔ナカライテスク (株) 製、以下同様〕150部、ジ-*n*-

ーブチルパーオキシド〔パーブチルD、日油（株）製、以下同様〕1.0部、及びキシレン100部の混合溶液を60℃に温調し、オートクレーブ内温度を165℃にコントロールしながら、3時間かけて滴下し重合を行った。滴下後、滴下ラインをキシレン12部で洗浄した。更に同温度で0.5時間保ち、単量体（a）の反応率を確認した。単量体（a）の反応率が95%未満であったため、さらにジ-tert-ブチルパーオキシドを0.5部投入し、反応率が95%以上まで反応させた。165℃で5時間0.5~2.5 kPaの減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂（B-1）を得た。

[0156] <製造例7> [結晶性ビニル樹脂（B-2）の製造]

オートクレーブにベヘニルアクリレート335部、酢酸エチル〔三協化学（株）製、以下同様〕363部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で78℃まで昇温した。アクリロニトリル50部、スチレン79部、アクリル酸メチル〔三菱ケミカル（株）製、以下同様〕15部、メタクリル酸〔三菱ケミカル（株）製、以下同様〕21部、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）〔富士フイルム和光純薬（株）製、以下同様〕12部、酢酸エチル112部の混合溶液を、オートクレーブ内温度を78℃にコントロールしながら、2時間かけて滴下し重合を行った。滴下後、滴下ラインを酢酸エチル25部で洗浄した。同温度で5時間保った後、1時間かけてオートクレーブ内温度を92℃まで昇温した。更に同温度で2時間保った後60℃まで降温し、単量体（a）の反応率を確認した。単量体（a）の反応率が95%未満であったため、80℃まで昇温し、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）〔富士フイルム和光純薬（株）製、以下同様〕2部と酢酸エチル38部の混合溶液を1時間かけて滴下した。滴下後80℃で2時間保持し、反応率が95%以上まで反応させた。120℃で6時間0.5~2.5 kPaの減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂（B-2）を得た。

[0157] <製造例8> [結晶性ビニル樹脂（B-3）の製造]

オートクレーブにキシレン138部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下

密閉状態で165℃まで昇温した。ステアリルアクリレート〔日油（株）製、以下同様〕525部、スチレン150部、アクリロニトリル75部、ジ－t－ブチルパーオキシド0.2部、及びキシレン100部の混合溶液を60℃に温調し、オートクレーブ内温度を165℃にコントロールしながら、3時間かけて滴下し重合を行った。滴下後、滴下ラインをキシレン12部で洗浄した。更に同温度で0.5時間保ち、単量体（a）の反応率を確認した。単量体（a）の反応率が95%未満であったため、さらにジ－t－ブチルパーオキシドを0.1部投入し、反応率が95%以上まで反応させた。165℃で5時間0.5～2.5 kPaの減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂（B－3）を得た。

[0158] <製造例9> [結晶性ビニル樹脂（B－4）の製造]

オートクレーブにベヘニルアクリレート200部、酢酸エチル363部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で78℃まで昇温した。スチレン67部、アクリル酸メチル35部、メタクリロニトリル〔旭化成（株）製、以下同様〕150部、メタクリル酸48部、2, 2'－アゾビス（2－メチルブチロニトリル）8部、酢酸エチル112部の混合溶液を、オートクレーブ内温度を78℃にコントロールしながら、2時間かけて滴下し重合を行った。滴下後、滴下ラインを酢酸エチル25部で洗浄した。同温度で5時間保った後、1時間かけてオートクレーブ内温度を92℃まで昇温した。更に同温度で2時間保った後60℃まで降温し、単量体（a）の反応率を確認した。単量体（a）の反応率が95%未満であったため、80℃まで昇温し、2, 2'－アゾビス（2, 4－ジメチルバレロニトリル）2部と酢酸エチル38部の混合溶液を1時間かけて滴下した。滴下後80℃で2時間保持し、反応率が95%以上まで反応させた。120℃で6時間0.5～2.5 kPaの減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂（B－4）を得た。

[0159] <製造例10> [結晶性ビニル樹脂（B－5）の製造]

オートクレーブにベヘニルアクリレート250部、酢酸エチル363部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で78℃まで昇温した。スチレ

ン 100 部、アクリル酸メチル 50 部、メタクリロニトリル 70 部、アクリル酸〔三菱ケミカル（株）製、以下同様〕 30 部、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル） 2 部、酢酸エチル 112 部の混合溶液を、オートクレーブ内温度を 78℃にコントロールしながら、2 時間かけて滴下し重合を行った。滴下後、滴下ラインを酢酸エチル 25 部で洗浄した。同温度で 5 時間保った後、1 時間かけてオートクレーブ内温度を 92℃まで昇温した。更に同温度で 2 時間保った後 60℃まで降温し、単量体（a）の反応率を確認した。単量体（a）の反応率が 95%未満であったため、80℃まで昇温し、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル） 0.5 部と酢酸エチル 38 部の混合溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下後 80℃で 2 時間保持し、反応率が 95%以上まで反応させた。120℃で 6 時間 0.5~2.5 kPa の減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂（B-5）を得た。

[0160] <製造例 11> [トリアコンチルアクリレートの合成]

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、空気導入管、減圧装置、減水装置を備えた反応容器に、1-トリアコンタノール 50 部、トルエン 50 部、アクリル酸 12 部、ハイドロキノン 0.05 部を投入し、攪拌して均一化した。その後、パラトルエンスルホン酸 2 部を加え、30 分攪拌した後、空気を 30 mL/分の流量で吹き込みながら 100℃で生成する水を除去しながら 5 時間反応させた。その後、反応容器内の圧力を 300 mmHg に調整し、生成する水を除去しながらさらに 3 時間反応させた。反応溶液を室温まで冷却後、10 重量%水酸化ナトリウム水溶液 30 部を加えて 1 時間攪拌したのち静置して有機相と水相を分離させた。有機相を分液及び遠心分離操作で採取し、ハイドロキノン 0.01 部を投入し、空気を吹き込みながら減圧で溶媒を除去し、トリアコンチルアクリレートを得た。

[0161] <製造例 12> [結晶性ビニル樹脂（B-6）の製造]

オートクレーブにキシレン 138 部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で 165℃まで昇温した。製造例 11 で得たトリアコンチルアクリレート 600 部、スチレン 75 部、ブチルアクリレート 75 部、ジ-*t*-ブ

チルパーオキシド 1.5 部、及びキシレン 100 部の混合溶液を 60℃に温調し、オートクレーブ内温度を 165℃にコントロールしながら、3 時間かけて滴下し重合を行った。滴下後、滴下ラインをキシレン 12 部で洗浄した。更に同温度で 0.5 時間保ち、単量体 (a) の反応率を確認した。単量体 (a) の反応率が 95%未満であったため、さらにジ-tert-ブチルパーオキシドを 0.5 部投入し、反応率が 95%以上まで反応させた。165℃で 5 時間 0.5~2.5 kPa の減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂 (B-6) を得た。

[0162] <製造例 13> [結晶性ビニル樹脂 (B-7) の製造]

オートクレーブにベヘニルアクリレート 260 部、キシレン 140 部を仕込み、窒素で置換した。攪拌下解放状態で 140℃まで昇温後、攪拌下密閉状態で 170℃まで昇温し、170℃で 2 時間温調した。スチレン 234 部、アクリル酸メチル 130 部、アクリル酸 26 部、ジ-tert-ブチルパーオキシド 2.6 部、及びキシレン 203 部の混合溶液を、オートクレーブ内温度を 170℃にコントロールしながら、1.5 時間かけて滴下し重合を行った。滴下後、滴下ラインをキシレン 7 部で洗浄した。更に同温度で 0.5 時間保ち、単量体 (a) の反応率を確認したところ 95%以上であった。170℃で 5 時間 0.5~2.5 kPa の減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂 (B-7) を得た。

[0163] <製造例 14> [結晶性ビニル樹脂 (B-8) の製造]

オートクレーブにベヘニルアクリレート 325 部、キシレン 140 部を仕込み、窒素で置換した。攪拌下解放状態で 140℃まで昇温後、攪拌下密閉状態で 170℃まで昇温し、170℃で 2 時間温調した。スチレン 130 部、アクリロニトリル 65 部、メタクリル酸メチル [三菱ガス化学 (株) 製、以下同様] 130 部、ジ-tert-ブチルパーオキシド 1.3 部、及びキシレン 203 部の混合溶液を、オートクレーブ内温度を 170℃にコントロールしながら、1.5 時間かけて滴下し重合を行った。滴下後、滴下ラインをキシレン 7 部で洗浄した。更に同温度で 0.5 時間保ち、単量体 (a) の反応率

を確認したところ95%以上であった。170℃で5時間0.5～2.5 kPaの減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂（B-8）を得た。

[0164] 表2に、得られた結晶性ビニル樹脂（B-1）～（B-8）の吸熱ピークトップ温度（ T_{m_B} ）、重量平均分子量及び酸価を記載した。結晶性ビニル樹脂（B-1）～（B-8）の製造に使用した単量体組成物中の単量体（a）の重量割合（重量%）を表2に示す。

[0165]

[表2]

結晶性ビニル樹脂 (B)										
組成 (重量部)	単量体組成物	単量体 (a)	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10	製造例12	製造例13	製造例14
			(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)	(B-5)	(B-6)	(B-7)	(B-8)
			450	335	—	200	250	—	260	325
			ヘビニルアクリレート	—	—	—	—	—	—	—
			ステアリン酸アクリレート	—	525	—	—	—	—	—
			トリアセンチルアクリレート	—	—	—	—	600	—	—
	単量体 (b)	アクリロニトリル	150	50	75	—	—	—	—	65
		アクリル酸メチル	—	15	—	35	50	—	130	—
		メタクリル酸メチル	—	—	—	—	—	—	—	130
		メタクロニトリル	—	—	—	150	70	—	—	—
		メタクリル酸	—	21	—	48	—	—	—	—
		アクリル酸	—	—	—	—	30	—	26	—
	単量体 (d)	スチレン	150	79	150	67	100	75	234	130
		ブチルアクリレート	—	—	—	—	—	75	—	—
	ラジカル反応 開始剤 (c)		初期	1.0	—	0.2	—	—	1.5	2.6
追加			0.5	—	0.1	—	—	0.5	—	—
初期			—	12.0	—	8.0	2.0	—	—	—
追加			—	2.0	—	2.0	0.5	—	—	—
単量体組成物中の (a) の重量割合 (重量%)			60	67	70	40	50	80	40	50
物性	吸熱ピーク温度Tmg (°C)		60	62	46	55	63	90	62	63
	重量平均分子量		32,000	38,000	49,000	16,000	64,000	25,000	30,000	35,000
	酸価 (mgKOH/g)		0	27	0	60	40	0	31	0

[0166] <実施例1> [トナーバインダー (C-1) の製造]

ポリエステル樹脂 (A1-1) 50部、結晶性ビニル樹脂 (B-1) 50部、JER157S70 [ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、三菱ケミカル (株) 製、以下同様、エポキシ当量209] (エポキシ化合物 (E-1)) 8.9部及びエポキシ化触媒であるイミダゾール [富士フィルム和光純薬 (株) 製、以下同様] 0.1部を混合し、二軸混練機 [(株) 栗本鐵工所、SKRCニーダー] に80kg/時で供給し、180℃で5分間90rpmで混練押出して架橋反応を行った。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂 (A1-1) がエポキシ化合物により変性 (架橋) されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー (C-1) を得た。

[0167] <実施例2> [トナーバインダー (C-2) の製造]

ポリエステル樹脂 (A1-2) 40部、結晶性ビニル樹脂 (B-2) 60部、JER157S70 (エポキシ化合物 (E-1)) 10.2部及びエポキシ化触媒であるイミダゾール0.1部を混合し、二軸混練機に80kg/時で供給し、180℃で5分間90rpmで混練押出して架橋反応を行った。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂 (A1-2) がエポキシ化合物により変性されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー (C-2) を得た。

[0168] <実施例3> [トナーバインダー (C-3) の製造]

ポリエステル樹脂 (A1-2) 70部、結晶性ビニル樹脂 (B-3) 30部、EHPE3150 [2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物、(株)ダイセル製、以下同様、エポキシ当量175] (エポキシ化合物 (E-2)) 6.1部及びエポキシ化触媒であるイミダゾール0.1部を混合し、二軸混練機に80kg/時で供給し、180℃で5分間90rpmで混練押出して架橋反応を行った。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂 (A1-2) がエポキシ化合物により変性されたポリエス

ル樹脂を含有したトナーバインダー（C-3）を得た。

[0169] <実施例4> [トナーバインダー（C-4）の製造]

ポリエステル樹脂（A1-3）50部、結晶性ビニル樹脂（B-4）50部、JER1001 [ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三菱ケミカル（株）製、以下同様、エポキシ当量470]（エポキシ化合物（E-3））16.5部及びエポキシ化触媒であるイミダゾール0.1部を混合し、二軸混練機に80kg/時で供給し、180℃で5分間90rpmで混練押出して架橋反応を行った。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂（A1-3）がエポキシ化合物により変性されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー（C-4）を得た。

[0170] <実施例5> [トナーバインダー（C-5）の製造]

ポリエステル樹脂（A1-4）60部、結晶性ビニル樹脂（B-5）40部、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル [ナガセケムテックス（株）製、以下同様、エポキシ当量229]（エポキシ化合物（E-4））9.0部及びエポキシ化触媒であるイミダゾール0.1部を混合し、二軸混練機に80kg/時で供給し、180℃で5分間90rpmで混練押出して架橋反応を行った。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂（A1-4）がエポキシ化合物により変性されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー（C-5）を得た。

[0171] <実施例6> [トナーバインダー（C-6）の製造]

ポリエステル樹脂（A1-1）20部、結晶性ビニル樹脂（B-2）80部、JER157S70（エポキシ化合物（E-1））5.8部及びエポキシ化触媒であるイミダゾール0.1部を混合し、二軸混練機に80kg/時で供給し、160℃で5分間90rpmで混練押出して架橋反応を行った。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂（A1-1）がエポキシ化合物により変性されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー（C-6）を得た。

[0172] <実施例7> [トナーバインダー（C-7）の製造]

ポリエステル樹脂（A 1－4）70部、結晶性ビニル樹脂（B－6）30部、EHP E 3 1 5 0（エポキシ化合物（E－2））2.2部及びエポキシ化触媒であるイミダゾール0.1部を混合し、二軸混練機に80kg/時で供給し、160℃で5分間90rpmで混練押出して架橋反応を行った。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂（A 1－4）がエポキシ化合物により変性されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー（C－7）を得た。

[0173] <実施例8> [トナーバインダー（C－8）の製造]

ポリエステル樹脂（A 1－1）30部、結晶性ビニル樹脂（B－1）70部、JER 828 [ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三菱ケミカル（株）製、以下同様、エポキシ当量190]（エポキシ化合物（E－5））4.9部及びエポキシ化触媒であるイミダゾール0.1部を混合し、二軸混練機に80kg/時で供給し、150℃で5分間90rpmで混練押出して架橋反応を行った。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂（A 1－1）がエポキシ化合物により変性されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー（C－8）を得た。

[0174] <実施例9> [トナーバインダー（C－9）の製造]

ポリエステル樹脂（A 1－1）80部、結晶性ビニル樹脂（B－1）20部、JER 157 S 7 0（エポキシ化合物（E－1））14.3部及びエポキシ化触媒であるイミダゾール0.1部を混合し、二軸混練機に80kg/時で供給し、180℃で5分間90rpmで混練押出して架橋反応を行った。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂（A 1－1）がエポキシ化合物により変性されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー（C－9）を得た。

[0175] <実施例10> [トナーバインダー（C－10）の製造]

ポリエステル樹脂（A 1－1）8部、結晶性ビニル樹脂（B－1）92部、JER 157 S 7 0（エポキシ化合物（E－1））1.4部及びエポキシ化触媒であるイミダゾール0.1部を混合し、二軸混練機に80kg/時で

供給し、180℃で5分間90rpmで混練押出して架橋反応を行った。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂（A1-1）がエポキシ化合物により変性されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー（C-10）を得た。

[0176] <実施例11> [トナーバインダー（C-11）の製造]

ポリエステル樹脂（A1-3）40部、結晶性ビニル樹脂（B-7）60部、EPPN-201〔フェノールノボラック型エポキシ樹脂、日本化薬（株）製、エポキシ当量193、以下同様〕（エポキシ化合物（E-6））9.0部及びエポキシ化触媒である2-フェニルイミダゾール〔富士フィルム和光純薬（株）製、以下同様〕0.1部を混合し、二軸混練機に80kg/時で供給し、180℃で5分間90rpmで混練押出して架橋反応を行った。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂（A1-3）がエポキシ化合物により変性されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー（C-11）を得た。

[0177] <実施例12> [トナーバインダー（C-12）の製造]

ポリエステル樹脂（A1-1）60部、結晶性ビニル樹脂（B-8）40部、JER1004〔ビスフェノールA型エポキシ樹脂、日本化薬（株）製、エポキシ当量900、以下同様〕（エポキシ化合物（E-7））23.1部及びエポキシ化触媒である2-エチル-4-メチルイミダゾール〔富士フィルム和光純薬（株）製、以下同様〕0.1部を混合し、二軸混練機に80kg/時で供給し、180℃で5分間90rpmで混練押出して架橋反応を行った。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂（A1-1）がエポキシ化合物により変性されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー（C-12）を得た。

[0178] <実施例13> [トナーバインダー（C-13）の製造]

ポリエステル樹脂（A1-1）30部、結晶性ビニル樹脂（B-1）70部、JER1007FS〔三菱ケミカル（株）製、以下同様、エポキシ当量1300〕（エポキシ化合物（E-8））10.0部及びエポキシ化触媒で

ある2-フェニルイミダゾール0.1部を混合し、二軸混練機に80kg/時で供給し、180℃で5分間90rpmで混練押出して架橋反応を行った。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂(A1-1)がエポキシ化合物により変性されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー(C-13)を得た。

[0179] <実施例14> [トナーバインダー(C-14)の製造]

ポリエステル樹脂(A1-1)30部、結晶性ビニル樹脂(B-2)70部、JER1001(エポキシ化合物(E-3))12.6部及びエポキシ化触媒である2-エチル-4-メチルイミダゾール0.1部を混合し、二軸混練機に80kg/時で供給し、180℃で5分間90rpmで混練押出して架橋反応を行った。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂(A1-1)がエポキシ化合物により変性されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー(C-14)を得た。

[0180] <比較例1> [トナーバインダー(C'-1)の製造]

ポリエステル樹脂(A1-5)40部及び結晶性ビニル樹脂(B-1)60部を混合し、二軸混練機に52kg/時で供給し、同時にラジカル反応開始剤(c)としてt-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート1.0部を0.52kg/時で供給して160℃で7分間90rpmで混練押出して架橋反応を行い、さらにベント口から50kPaで減圧して有機溶剤の除去を行いながら混合した。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂(A1-5)が炭素-炭素結合により架橋されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー(C'-1)を得た。

[0181] <比較例2> [トナーバインダー(C'-2)の製造]

ポリエステル樹脂(A1-5)60部及び結晶性ビニル樹脂(B-2)40部を混合し、二軸混練機に80kg/時で供給し、同時にラジカル反応開始剤(c)としてt-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート1.0部を0.80kg/時で供給して160℃で5分間90rpmで混練押出して架橋反応を行い、さらにベント口から50kPaで減圧して有機溶剤の

除去を行いながら混合した。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂（A 1－5）が炭素－炭素結合により架橋されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー（C'－2）を得た。

[0182] <比較例 3> [トナーバインダー（C'－3）の製造]

ポリエステル樹脂（A 1－5）40部及び結晶性ビニル樹脂（B－1）60部を混合し、二軸混練機に10kg／時で供給し、同時に架橋剤としてデュラネートTPA－100〔イソシアヌレート構造を有するHDI系ポリイソシアネート、旭化成ケミカルズ（株）製〕を0.2kg／hrで供給して150℃で20分間90rpmで混練押出して架橋反応を行った。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂（A 1－5）がウレタン基により架橋されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー（C'－3）を得た。

[0183] <比較例 4> [トナーバインダー（C'－4）の製造]

ポリエステル樹脂（A 1－5）40部及び結晶性ビニル樹脂（B－1）60部を混合し、二軸混練機に10kg／時で供給し、同時に架橋剤として無水トリメリット酸を0.1kg／hrで供給して180℃で20分間90rpmで混練押出し、さらにベント口から50kPaで減圧してエステル化をして架橋反応を行った。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂（A 1－5）が酸により架橋されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー（C'－4）を得た。

[0184] <比較例 5> [トナーバインダー（C'－5）の製造]

ポリエステル樹脂（A 1－2）40部及び結晶性ビニル樹脂（B－1）60部を混合し、二軸混練機に10kg／時で供給し、同時に架橋剤としてトリメチロールプロパンを0.1kg／hrで供給して180℃で20分間90rpmで混練押出し、さらにベント口から50kPaで減圧してエステル化をして架橋反応を行った。混合で得られたものを冷却することにより、ポリエステル樹脂（A 1－2）がアルコールにより架橋されたポリエステル樹脂を含有したトナーバインダー（C'－5）を得た。

[0185] 表3～4に実施例及び比較例で得られたトナーバインダーの吸熱ピークトップ温度 (T_{m_c})、ガラス転移温度 (T_{g_c})、酸価及び有機溶剤の含有量を記載した。有機溶剤の含有量は、前記の方法で測定した。表3～4に記載される「(A1)を基準とした(E)の重量割合」は、トナーバインダーの製造に使用したポリエステル樹脂(A1)の重量に対するエポキシ化合物(E)の重量割合 ($100 \times \text{エポキシ化合物 (E) の重量} / \text{ポリエステル樹脂 (A1) の重量}$) (%)である。

[0186]

[表3]

トナーバインダー(C)		実施例																		実施例10	
		(C-1)	(C-2)	(C-3)	(C-4)	(C-5)	(C-6)	(C-7)	(C-8)	(C-9)	(C-10)										
配合組成 (重量部)	ポリエステル樹脂 (A1)	(A1-1)	50	—	—	—	—	20	—	30	80	8									
		(A1-2)	—	40	70	—	—	—	—	—	—	—									
		(A1-3)	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—									
		(A1-4)	—	—	—	—	60	70	—	—	—	—									
		(A1-5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—									
	結晶性ビニル樹脂 (B)	(B-1)	50	—	—	—	—	—	70	20	92										
		(B-2)	—	60	—	—	—	80	—	—	—										
		(B-3)	—	—	30	—	—	—	—	—	—										
環キシ化合物 (E)	(B-4)	—	—	—	50	—	—	—	—	—											
	(B-5)	—	—	—	—	40	—	—	—	—											
	(B-6)	—	—	—	—	—	—	30	—	—											
	(B-7)	—	—	—	—	—	—	—	—	—											
	(B-8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—											
	(E-1)	8.9	10.2	—	—	—	5.8	—	—	14.3	1.4										
	(E-2)	—	—	6.1	—	—	—	2.2	—	—	—										
	(E-3)	—	—	—	16.5	—	—	—	—	—	—										
(A1)と(B)の重量比[(A1):(B)]	(E-4)	—	—	—	—	9.0	—	—	—	—	—										
	(E-5)	—	—	—	—	—	—	—	4.9	—	—										
	(E-6)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
	(E-7)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
	(E-8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
	(A1)と(B)の重量比[(A1):(B)]											70:30	30:70	80:20	8:92						
	(A1)を基準とした(E)の重量割合											3	16	18	18						
	物性	吸熱ピークトップ温度Tm _c (°C)											89	59	58	59					
ガラス転移温度T _g (°C)											58	38	39	39							
酸価(mgKOH/g)											1	3	16	1							
有機溶剤の含有量(ppm)											60	30	30	70							

[0187]

[表4]

	トナーバインダー(C)	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
		(C-11)	(C-12)	(C-13)	(C-14)	(C'-1)	(C'-2)	(C'-3)	(C'-4)	(C'-5)
配合組成 (重量部)	ポリエステル樹脂 (A1)	-	60	30	30	-	-	-	-	-
	(A1-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A1-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	40
	(A1-3)	40	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A1-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
配合組成 (重量部)	(A1-5)	-	-	-	-	40	60	40	40	-
	(B-1)	-	-	70	-	60	-	60	60	60
	(B-2)	-	-	-	70	-	40	-	-	-
	(B-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B-5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B-6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B-7)	60	-	-	-	-	-	-	-	-
配合組成 (重量部)	(B-8)	-	40	-	-	-	-	-	-	-
	(E-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(E-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(E-3)	-	-	-	12.6	-	-	-	-	-
	(E-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(E-5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(E-6)	9.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	(E-7)	-	23.1	-	-	-	-	-	-	-
配合組成 (重量部)	(E-8)	-	-	10.0	-	-	-	-	-	-
	(A1)と(B)の重量比[(A1):(B)]	40:60	60:40	30:70	30:70	40:60	60:40	40:60	40:60	40:60
	(A1)を基準とした(E)の重量割合	23	38	33	42	0	0	0	0	0
	吸熱ピークトップ温度T _{m0} (°C)	61	62	58	62	58	60	58	58	58
	ガラス転移温度T _{g0} (°C)	54	38	37	37	37	37	37	37	37
	酸価(mgKOH/g)	8	16	10	13	1	11	1	1	5
	有機溶剤の含有量(ppm)	80	40	80	90	500	600	60	60	60

[0188] <トナーの製造>

トナーバインダー [各実施例及び比較例で得られたトナーバインダー] 8
8部に対して、顔料のカーボンブラック [三菱ケミカル(株)製、MA-1

00] 7部、離型剤のカルナバワックス3部、荷電制御剤〔保土谷化学工業（株）製、T-77] 1部を加え下記の方法でトナー化した。

まず、ヘンシェルミキサー〔日本コークス工業（株）製、FM10B]を用いて予備混合した後、二軸混練機〔（株）池貝製、PCM-30]で混練した。ついで超音速ジェット粉砕機ラボジェット〔（株）栗本鐵工所製、KJ-25]を用いて微粉砕した後、エルボージェット分級機〔（株）マツボー製、EJ-L-3（LABO）型]で分級し、体積平均粒径D50が $7\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。体積平均粒径（D50）はコールターカウンター（製品名：マルチサイザー111、ベックマン・コールター（株）製）を用いて測定した。

ついで、トナー粒子100部に流動化剤としてコロイダルシリカ〔日本アエロジル（株）製、アエロジルR972] 1部をサンプルミルにて混合して、トナーを得た。

[0189] 表5～6に記載した原料の配合部数で、各実施例及び比較例で得られたトナーバインダーを使用してトナーを製造した。なお、表5～6には、実施例1～14のトナーバインダー（C-1）～（C-14）を使用して得られたトナーを（T-1）～（T-14）、及び比較例1～5のトナーバインダー（C'-1）～（C'-5）を使用して得られたトナーを（T'-1）～（T'-5）とそれぞれ示す。

[0190] [トナーの性能評価]

以下に、得られたトナー（T-1）～（T-14）及び（T'-1）～（T'-5）の低温定着性、耐ホットオフセット性、耐熱保存性、帯電維持率（低温低湿条件及び高温高湿条件）、ブロッキング性、画像強度、粉砕性、臭気及び耐久性の評価方法を、判定基準を含めて説明する。

[0191] <低温定着性>

トナーを紙面上に $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ となるよう均一に載せた。このとき粉体を紙面に載せる方法は、熱定着機を外したプリンターを用いた。この紙をソフトローラーに定着速度（加熱ローラーの周速） $213\text{mm}/\text{秒}$ 、加熱口

ーラーの温度90～200℃の範囲を5℃刻みで通した。次に定着画像へのコールドオフセットの有無を目視し、コールドオフセットの発生温度（MFT）を測定した。低温定着性の評価結果として、MFTを表5～6に示した。

コールドオフセットの発生温度が低いほど、低温定着性に優れることを意味し、この評価条件では、MFTは一般には125℃以下であることが好ましい。

[0192] <耐ホットオフセット性>

上記低温定着性に記載した方法と同じ方法で、トナーを紙面上に載せ、この紙をソフトローラーに定着速度（加熱ローラーの周速）213mm/秒、加熱ローラーの温度90～200℃の範囲を5℃刻みで通した。次に定着画像へのホットオフセットの有無を目視し、ホットオフセットの発生温度を測定した。耐ホットオフセット性の評価結果として、ホットオフセットの発生温度を表5～6に示した。

ホットオフセットの発生温度が高いほど、耐ホットオフセット性に優れることを意味する。この評価条件では、180℃以上であることが好ましい。

[0193] <耐熱保存性>

トナー1gとアエロジルR8200（エボニックジャパン（株）製）0.01gをシェイカーで1時間混合した。混合物を密閉容器に入れ、温度40℃、湿度80%の雰囲気中で48時間静置し、パウダーテスターで凝集性を測定し、耐熱保存性を評価した。

下記方法により求められる凝集度試験の数値（凝集度）が低いほど、耐熱保存性に優れることを意味する。耐熱保存性の評価結果として、凝集度（%）を表5～6に示した。この評価条件では、凝集度が5%以下であることが好ましい。

装置：POWDER TESTER model PT-X（ホソカワミクロン（株）製）

篩の目開き：355μm、250μm、150μm

振動幅：1 mm

振動時間：30秒

操作方法：パウダーテスターの振動台に、篩を上段355 μm、中段250 μm、下段150 μmの順でセットし、上段の篩にトナーを1 g乗せ、1 mmの振動幅で30秒間振動させて、各篩上に残存したトナーの重量を測定。

凝集度：測定に使用したトナー重量と篩後の残存トナー重量から算出。

凝集度 (%) = $(U/N + M/N \times 3/5 + L/N \times 1/5) \times 100$

U：上段の重量、M：中段の重量、L：下段の重量、N：サンプルの重量 (1 g)

[0194] <帯電維持率（低温低湿条件及び高温高湿条件）>

(1) トナー1 gとアエロジルR8200（エボニックジャパン（株）製）0.01 gをシェイカーで1時間混合した。本混合物0.5 gとフェライトキャリア（パウダーテック（株）製、F-150）20 gとを50 mLのガラス瓶に入れ、これを23℃、相対湿度50%で8時間調湿した（低温低湿条件と呼ぶ）。また同様に50℃、相対湿度95%で24時間調湿した（高温高湿条件と呼ぶ）。

(2) ターブラーシェーカーミキサーにて50 rpmで10分間及び60分間摩擦攪拌し、それぞれの時間での帯電量をブローオフ帯電量測定装置〔京セラケミカル（株）製〕を用いて測定した。

得られた値を用いて「摩擦時間60分後の帯電量／摩擦時間10分後の帯電量」を計算し、これを帯電安定性指数とした。帯電維持率の評価結果として、帯電安定性指数を表5～6に示す。

本帯電安定性指数が大きいほど帯電維持率に優れることを意味する。この評価条件では0.8以上であると好ましい。

[0195] <ブロッキング性>

(1) トナー1 gとアエロジルR8200（エボニックジャパン（株）製）0.01 gをシェイカーで1時間混合した。本混合物0.5 gとフェライトキャリア（パウダーテック（株）製、F-150）20 gとを50 mLのガ

ラス瓶に入れ、これを50℃、相対湿度95%で24時間調湿した。

(2) ブロッキングの程度を目視で判断し、下記判定基準でブロッキング性を評価した。表5～6に結果を示す。

[0196] [判定基準]

○：ブロッキングが全く発生しておらず、ブロッキング性に優れる。

△：一部にブロッキングが発生しているが、ブロッキング性に優れる。

×：全体にブロッキングが発生しており、ブロッキング性が大きく劣る。

[0197] <画像強度>

上記の低温定着性の評価で定着した画像のうち最低定着温度の画像を、JIS K 5600-5-4 (1999) に準じて、斜め45度に固定した鉛筆の真上から10gの荷重が加わる様にして手かき法によりかけ引っ掻き硬度試験を行い、傷のつかない鉛筆硬度から画像強度を評価した。画像強度の評価結果として、傷がつかない鉛筆硬度を表5～6に示す。

鉛筆硬度が高いほど画像強度に優れることを意味する。一般にはHB以上であることが好ましい。

[0198] <粉碎性>

トナーの製造において、二軸混練機で混練して得た混合物を冷却後に8.6メッシュパス～30メッシュオンの大きさに粉碎分級したものを粉碎性評価用粒子として用い、この粉碎性評価用粒子を超音速ジェット粉碎機ラボジェットにより下記の条件で微粉碎した。

粉碎圧：0.64MPa

粉碎時間：15分

セパレーター周波数：150Hz

アジャスターリング：15mm

ルーバーの大きさ：中

粉碎性評価用粒子の微粉碎物を分級せずに、体積平均粒径(μm)をコールターカウンター〔商品名：マルチサイザー111 (コールター社製)〕により測定し、粉碎性を評価した。粉碎性の評価結果として、体積平均粒径(

μm) を表 5 ～ 6 に示す。

粒子径が小さいほど、粉碎性に優れることを意味する。この評価条件では、体積平均粒径が $8.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0199] <臭気>

トナーを蓋付ガラス製試験管 ($\phi 15\text{mm} \times 150\text{mm}$) に 1.0g 入れ、密閉し、 210°C にて 5 分間加熱した。その後、蓋を取り、10 人のモニターが臭気を確認し、以下の判定基準で評価した。表 5 ～ 6 に結果を示す。

[判定基準]

○：1 人も臭わないか 1 人だけ臭うと回答

△：2 ～ 6 人が臭うと回答

×：7 人以上が臭うと回答

[0200] <耐久性>

トナーを二成分現像剤として、市販モノクロ複写機 [シャープ (株) 製、AR5030] を用いて連続コピーを行い、以下の基準で耐久性を評価した。表 5 ～ 6 に結果を示す。

[0201] [判定基準]

◎：1 万枚コピー後も画質に変化なく、カブリの発生もない。

○：1 万枚コピー後でカブリが発生している。

△：6 千枚コピー後でカブリが発生している。

×：2 千枚コピー後でカブリが発生している。

[0202]

[表5]

[illegible]

[0203] [表6]

トナー		実施例				比較例					
		(T-11)	(T-12)	(T-13)	(T-14)	(T'-1)	(T'-2)	(T'-3)	(T'-4)	(T'-5)	
組成 (重量部)	トナーバインダー-(C-11)	88	-	-	-	-	-	-	-	-	
	トナーバインダー-(C-12)	-	88	-	-	-	-	-	-	-	
	トナーバインダー-(C-13)	-	-	88	-	-	-	-	-	-	
	トナーバインダー-(C-14)	-	-	-	88	-	-	-	-	-	
	トナーバインダー-(C'-1)	-	-	-	-	88	-	-	-	-	
	トナーバインダー-(C'-2)	-	-	-	-	-	88	-	-	-	
	トナーバインダー-(C'-3)	-	-	-	-	-	-	88	-	-	
	トナーバインダー-(C'-4)	-	-	-	-	-	-	-	88	-	
	トナーバインダー-(C'-5)	-	-	-	-	-	-	-	-	88	
	顔料	カーボンブラック MA-100	7	7	7	7	7	7	7	7	7
性能結果	荷電制御剤	T-77	1	1	1	1	1	1	1	1	
	離型剤	カルナバックス	3	3	3	3	3	3	3	3	
	流動化剤	アイソシルR972	1	1	1	1	1	1	1	1	
	低温定着性 (°C)		100	115	100	100	100	110	105	105	
	耐ホットオフセット性 (°C)		200	200	180	180	200	200	200	200	
	耐熱保存性 (%)		2	1	5	5	5	4	2	6	
	帯電維持率	低温低湿	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9
		高温高湿	0.8	0.9	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8
	ブロッキング性		○	○	○	○	△	△	○	△	△
	画像強度		H	2H	HB	HB	2H	H	2H	2H	2H
粉砕性 (μm)		7.4	7.8	6.2	6.3	6.4	6.3	9.3	6.8	6.6	
臭気		○	○	○	○	△	△	○	○	○	
耐久性		◎	◎	○	○	○	◎	◎	○	○	

[0204] 表5～6の評価結果から明らかなように、各実施例で製造したトナーバイ

ンダーを使用したトナー（T-1）～（T-14）はいずれもすべての性能評価において優れた結果が得られた。一方、各比較例で製造したトナーバインダーを使用したトナー（T'-1）～（T'-5）は、いくつかの性能項目が不良であった。具体的には、比較例1及び2は炭素-炭素結合により架橋されたポリエステル樹脂を含有するが、ラジカル重合開始剤（c）を用いて架橋反応させるため有機溶剤の含有量が多く、ブロッキング性の低下、高温高湿下での帯電維持率の低下が生じ、さらに臭気が悪化した。比較例3はウレタン結合で架橋されたポリエステル樹脂を含有するため、ウレタン基による帯電特性の悪化と、ウレタン基の凝集力の高さにより粉碎性が悪化した。比較例4及び5は酸と水酸基の縮合反応に伴うエステル化反応により架橋されたポリエステル樹脂を含有するが、エポキシ架橋に比べてエステル架橋は弱く、耐熱保存性やブロッキング性が劣った。

産業上の利用可能性

[0205] 本発明のトナーバインダーは、低温定着性及び耐ホットオフセット性を維持しつつ、耐熱保存性、帯電維持率（特に高温高湿下における帯電維持率）、ブロッキング性、画像強度、粉碎性、臭気及び耐久性に優れ、電子写真、静電記録や静電印刷等に用いる、静電荷像現像用トナーとして好適に使用できる。

本発明のトナーバインダーは、さらに、塗料用添加剤、接着剤用添加剤、電子ペーパー用粒子などの用途にも好適である。

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステル樹脂（A）と結晶性ビニル樹脂（B）とを含有するトナーバインダーであって、前記ポリエステル樹脂（A）はポリエステル樹脂（A 1）がエポキシ化合物（E）で架橋された樹脂を含有するトナーバインダー。
- [請求項2] 結晶性ビニル樹脂（B）が単量体（a）を含む単量体組成物の重合体であり、前記単量体（a）は鎖状炭化水素基を有する炭素数21～40の（メタ）アクリレートであり、前記単量体組成物中の単量体（a）の重量割合が、前記単量体組成物の合計重量を基準として30重量%以上である請求項1に記載のトナーバインダー。
- [請求項3] 吸熱ピークトップ温度（ T_m ）〔但し、吸熱ピークトップ温度（ T_m ）とは、示差走査熱量計（DSC）を用いてトナーバインダーを20℃から150℃まで10℃／分の条件で第1回目の昇温をした後、150℃から0℃まで10℃／分の条件で冷却し、続いて0℃から150℃まで10℃／分の条件で昇温する第2回目の昇温過程における吸熱ピークのピークトップ温度である。〕が40～100℃である請求項1又は2に記載のトナーバインダー。
- [請求項4] エポキシ化合物（E）がエポキシ当量150～1000の多官能エポキシ化合物である請求項1～3のいずれかに記載のトナーバインダー。
- [請求項5] ポリエステル樹脂（A 1）の重量に対するエポキシ化合物（E）の重量比率が、1～40重量%である請求項1～4のいずれかに記載のトナーバインダー。
- [請求項6] 結晶性ビニル樹脂（B）の存在下、ポリエステル樹脂（A 1）をエポキシ化合物（E）と反応させて得られるトナーバインダーであって、前記ポリエステル樹脂（A 1）と結晶性ビニル樹脂（B）の重量比〔（A 1）：（B）〕が10：90～70：30である請求項1～5のいずれかに記載のトナーバインダー。

[請求項7] ポリエステル樹脂（A 1）の酸価が5～50 mg KOH／gであり、結晶性ビニル樹脂（B）の酸価が60 mg KOH／g以下である請求項1～6のいずれかに記載のトナーバインダー。

[請求項8] ポリエステル樹脂（A 1）のガラス転移温度が－35～60℃である請求項1～7のいずれかに記載のトナーバインダー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/012610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03G9/087 (2006.01) i

FI: G03G9/087331, G03G9/087333, G03G9/087325

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. G03G9/087

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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	WO 97/07431 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 27.02.1997 (1997-02-27), claims, pages 8, 10, 13, 16	1-8
E, X	JP 2020-076954 A (SANYO CHEMICAL IND LTD.) 21.05.2020 (2020-05-21), claims, examples	1-8



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

26.05.2020

Date of mailing of the international search report

09.06.2020

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

Information on patent family members

PCT/JP2020/012610

JP 2020-076954 A 21.05.2020 (Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03G 9/087(2006.01)i FI: G03G9/087 331; G03G9/087 333; G03G9/087 325														
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）） 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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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	WO 97/07431 A1（株式会社日本触媒）27.02.1997（1997 - 02 - 27） 特許請求の範囲、第 8, 10, 13, 16 頁	1-8												
E, X	JP 2020-076954 A（三洋化成工業株式会社）21.05.2020（2020 - 05 - 21） 特許請求の範囲、実施例	1-8												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 26.05.2020	国際調査報告の発送日 09.06.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 福田 由紀 2H 9112 電話番号 03-3581-1101 内線 3231													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/012610

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	97/07431	A1	27.02.1997	US 5955233 A claims, column 4-5,7 EP 786703 A1 KR 10-1997-7006526 A	
JP	2020-076954	A	21.05.2020	(ファミリーなし)	