

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6942886号
(P6942886)

(45) 発行日 令和3年9月29日(2021.9.29)

(24) 登録日 令和3年9月10日(2021.9.10)

(51) Int.Cl.	F I
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/087 331
C08L 101/00 (2006.01)	G03G 9/087 325
C08L 67/00 (2006.01)	C08L 101/00
C08L 33/04 (2006.01)	C08L 67/00
C08G 63/672 (2006.01)	C08L 33/04

請求項の数 6 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-521091 (P2020-521091)	(73) 特許権者 000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(86) (22) 出願日 平成31年4月12日(2019.4.12)	(74) 代理人 110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(86) 国際出願番号 PCT/JP2019/016004	(72) 発明者 本 亨 将 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
(87) 国際公開番号 W02019/225207	(72) 発明者 山田 諭 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
(87) 国際公開日 令和1年11月28日(2019.11.28)	審査官 福田 由紀
審査請求日 令和2年7月16日(2020.7.16)	最終頁に続く
(31) 優先権主張番号 特願2018-97499 (P2018-97499)	
(32) 優先日 平成30年5月22日(2018.5.22)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	

(54) 【発明の名称】 トナーバインダー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非晶性樹脂(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、非晶性樹脂(A)と結晶性ビニル樹脂(B)との重量比[(A)/(B)]が81/19~97/3であり、

結晶性ビニル樹脂(B)が単量体(a)、単量体(b)及び単量体(d)を構成単量体とする重合体であり、単量体(a)が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、単量体(b)がスチレン系モノマー(b1)、単量体(a)以外の(メタ)アクリル系モノマー(b2)、ビニルエステルモノマー(b3)及び脂肪族炭化水素系ビニルモノマー(b4)からなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体であり、単量体(d)がニトリル基、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単量体であり、

トナーバインダーの結晶性ビニル樹脂(B)由来の吸熱ピークのピークトップ温度(Tm)が40~100であり、前記結晶性ビニル樹脂(B)由来の吸熱ピークの半値幅が6以下であり、前記結晶性ビニル樹脂(B)の酸価が60mg KOH/g以下であり、さらに下記関係式(1)を満たすことを特徴とするトナーバインダー。

$$\text{関係式(1): } 3 \quad T f b(A) - T f b(C) \quad 30$$

[但し(Tm)は、示差走査熱量計を用いてトナーバインダーを20 から10 /分の条件で150 まで第1回目の昇温を行い、続いて150 から10 /分の条件で0

まで冷却し、続いて0 から10 /分の条件で150 まで第2回目の昇温をすることで得られるDSC曲線のうち、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り、関係式(1)において、 $Tfb(C)$ は1gのトナーバインダーを試料として、直径1mm、長さ1mmのダイスを装着した高化式フローテスターを用いて荷重 $196.133 \times 10^4 Pa$ で40 から6 /分の速度で昇温しながらトナーバインダーの熔融流出量を測定した場合において、トナーバインダーの流出が始まる温度であり、 $Tfb(A)$ は1gの非晶性樹脂(A)を試料として、上記と同様の条件で測定した場合において、非晶性樹脂(A)の流出が始まる温度である。]

【請求項2】

単量体(a)の重量割合が結晶性ビニル樹脂(B)を構成する単量体の合計重量を基準として40重量%以上である請求項1に記載のトナーバインダー。

10

【請求項3】

示差走査熱量計による上記第2回目の昇温過程における結晶性ビニル樹脂(B)由来の吸熱ピークに基づく吸熱量 Q_1 が $15 J/g$ 以下である請求項1または2に記載のトナーバインダー。

【請求項4】

結晶性ビニル樹脂(B)の重量平均分子量が $3,000 \sim 200,000$ である請求項1~3のいずれか1項に記載のトナーバインダー。

【請求項5】

下記関係式(2)を満たす請求項1~4のいずれか1項に記載のトナーバインダー。

20

関係式(2): $0.3 (cal/cm^3)^{0.5} |SP(A) - SP(B)| \leq 2.5 (cal/cm^3)^{0.5}$

[関係式(2)において、 $SP(A)$ は非晶性樹脂(A)の溶解度パラメータ(SP値)であり、 $SP(B)$ は結晶性ビニル樹脂(B)のSP値である。]

【請求項6】

非晶性樹脂(A)が非晶性ポリエステル樹脂(A1)であって、SP値が $10.7 \sim 11.9 (cal/cm^3)^{0.5}$ である請求項1~5のいずれか1項に記載のトナーバインダー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【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要求も高度化している。

フルカラー電子写真用には従来、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う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。

40

【0003】

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、最近では転写材として、表面凹凸の大きい再生紙や、表面が平滑なコート紙など

50

多くの種類の紙が用いられる。これらの転写材の表面性に対応するために、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、定着ローラーに溶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するため、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、トナーは、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、低温定着性を発現できる必要があり、広いワーキングレンジで高光沢なトナー画像を形成できること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、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、結着樹脂（トナーバインダーともいう）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保存性が低下する。このガラス転移点は、結着樹脂の設計ポイントであり、ガラス転移点を下げる方法では、さらに低温定着可能なトナーを得ることはできない。

【0007】

その中で、低温定着性等に優れた、ポリエステル系トナーバインダー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、なお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結着樹脂に非晶性樹脂と結晶性樹脂とを併用することで、結晶性樹脂の溶融特性から、トナーの低温定着性や光沢性が向上することが知られている。

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。また溶融混練時に結晶性樹脂と非晶性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樹脂の結晶性を再現させる方法（特許文献3）、結晶性ポリエステルに用いられる構成成分として炭素数が8から62までの長鎖モノアルコールまたは長鎖モノカルボン酸を使用して結晶性を再現させる方法（特許文献4）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、溶融懸濁法や乳化凝集法を用いて得られた結晶性樹脂を含む樹脂粒子（コア部）を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5）、結晶性樹脂がコア部の非晶性樹脂と相溶化し、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用いたトナーが提案されている（特許文献6）。

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

10

20

30

40

50

充分であり、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】

また結晶性のビニル樹脂を用いて低温定着性を向上する方法が提案されているが（特許文献7～10）、耐ホットオフセット性、帯電安定性、画像強度及び耐久性のいずれかが不十分である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【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2005-308995号公報

【特許文献4】国際公開第2015/170705号

【特許文献5】特開2011-197193号公報

【特許文献6】特開2017-003985号公報

【特許文献7】特開2015-011316号公報

【特許文献8】特開2013-228724号公報

【特許文献9】特開2007-193069号公報

【特許文献10】特開2015-135485号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

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、粉碎性、画像強度、耐熱保存性、帯電安定性、光沢性及び耐久性に優れたトナーに用いるトナーバインダーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

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、非晶性樹脂（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、非晶性樹脂（A）と結晶性ビニル樹脂（B）との重量比〔（A）／（B）〕が81／19～97／3であり、トナーバインダーの結晶性ビニル樹脂（B）由来の吸熱ピークのピークトップ温度（ T_m ）が40～100であり、前記結晶性ビニル樹脂（B）由来の吸熱ピークの半値幅が6以下であり、前記結晶性ビニル樹脂（B）の酸価が60mg KOH／g以下であり、さらに下記関係式（1）を満たすことを特徴とするトナーバインダーである。

関係式（1）： $3 T_{fb}(A) - T_{fb}(C) \geq 30$

〔但し（ T_m ）は、示差走査熱量計を用いてトナーバインダーを20から100分の条件で150まで第1回目の昇温を行い、続いて150から100分の条件で0まで冷却し、続いて0から100分の条件で150まで第2回目の昇温をすることで得られるDSC曲線のうち、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り、関係式（1）において、 $T_{fb}(C)$ は1gのトナーバインダーを試料として、直径1mm、長さ1mmのダイスを装着した高化式フローテスターを用いて荷重196.133×10⁴Paで40から60分の速度で昇温しながらトナーバインダーの熔融流出量を測定した場合において、トナーバインダーの流出が始まる温度であり、 $T_{fb}(A)$ は1gの非晶性樹脂（A）を試料として、上記と同様の条件で測定した場合において、非晶性樹脂（A）の流出が始まる温度である。〕

【発明の効果】

【0015】

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、粉碎性、画像強度、耐熱保存性、帯電安定性、光沢性及び耐久性に優れたトナーに用いるトナーバインダーを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明のトナーバインダーは、非晶性樹脂(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、非晶性樹脂(A)と結晶性ビニル樹脂(B)との重量比〔(A)/(B)〕が81/19~97/3であり、トナーバインダーの結晶性ビニル樹脂(B)由来の吸熱ピークのピークトップ温度(T_m)が40~100であり、前記結晶性ビニル樹脂(B)由来の吸熱ピークの半値幅が6以下であり、前記結晶性ビニル樹脂(B)の酸価が60mg KOH/g以下であり、さらに下記関係式(1)を満たすことを特徴とする。

$$\text{関係式(1)}: \quad 3 \quad T_{fb}(A) - T_{fb}(C) \quad 30$$

[但し(T_m)は、示差走査熱量計を用いてトナーバインダーを20から10/分の条件で150まで第1回目の昇温を行い、続いて150から10/分の条件で0まで冷却し、続いて0から10/分の条件で150まで第2回目の昇温をすることで得られるDSC曲線のうち、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り、関係式(1)において、T_{fb}(C)は1gのトナーバインダーを試料として、直径1mm、長さ1mmのダイスを装着した高化式フローテスターを用いて荷重196.133×10⁴Paで40から6/分の速度で昇温しながらトナーバインダーの熔融流出量を測定した場合において、トナーバインダーの流出が始まる温度であり、T_{fb}(A)は1gの非晶性樹脂(A)を試料として、上記と同様の条件で測定した場合において、非晶性樹脂(A)の流出が始まる温度である。]

以下に、本発明のトナーバインダーを順次、説明する。

【0017】

本発明のトナーバインダーは、非晶性樹脂(A)を必須成分として含む。非晶性樹脂(A)は非晶性の樹脂であればその樹脂の組成は特に限定されない。本発明において、「非晶性」とは、示差走査熱量計(DSC)を用いて試料の転移温度測定を行った場合に、吸熱ピークのピークトップ温度が存在しないことを意味する。

非晶性樹脂(A)としては例えば、非晶性ポリエステル樹脂(A1)、非晶性ビニル樹脂(A2)、非晶性エポキシ樹脂(A3)、非晶性ウレタン樹脂(A4)等が挙げられる。このうち、非晶性樹脂(A)として、画像強度及び耐久性の観点から、好ましくは、非晶性ポリエステル樹脂(A1)である。非晶性樹脂(A)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よい。

【0018】

非晶性ポリエステル樹脂(A1)は、アルコール成分(x)とカルボン酸成分(y)とを構成単量体とする非晶性ポリエステル樹脂であればその樹脂の組成は特に限定されない。

非晶性ポリエステル樹脂(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よい。

【0019】

非晶性ポリエステル樹脂(A1)のアルコール成分(x)としては、モノオール、ジオール及び3~8価またはそれ以上の価数のポリオール等が挙げられる。

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よい。

【0020】

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、ステアシルアルコール、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。

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、好ましいものは炭素数8~24の直鎖又は分岐アルキルアルコールであり、より好ましくは炭素数8~24の直鎖アルキルアルコールであり、さらに好ましくはドデシルアルコール、ステアシルアルコール、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である。

【 0 0 2 1 】

ジオールとしては、炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコール（エチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 2 - プロピレングリコール（プロピレングリコール）、1, 2 - ブタンジオール、1, 2 - ペンタンジオール、1, 2 - ヘキサジオール、1, 2 - ヘプタンジオール、1, 2 - オクタンジオール、1, 2 - ノナンジオール、1, 2 - デカンジオール）、炭素数 4 ~ 36 のアルキレンエーテルグリコール（例えば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、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等）、炭素数 4 ~ 36 の脂環式ジオール（例えば 1, 4 - シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノール A 等）、上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（以下、「アルキレンオキサイド」を A O と略記する）〔エチレンオキサイド（以下、「エチレンオキサイド」を E O と略記する）、プロピレンオキサイド（以下、「プロピレンオキサイド」を P O と略記する）、ブチレンオキサイド（以下、「ブチレンオキサイド」を B O と略記する）等〕付加物（付加モル数 1 ~ 30）、ビスフェノール類（ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S 等）の A O（E O、P O、B O 等）付加物（付加モル数 2 ~ 30）、ポリラクトンジオール（ポリ - カプロラクトンジオール等）及びポリブタジエンジオール等が挙げられる。

10

【 0 0 2 2 】

3 ~ 8 価またはそれ以上の価数のポリオールとしては、アルカンポリオール及びその分子内もしくは分子間脱水物（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、ソルビタン及びポリグリセリン等）、糖類及びその誘導体（例えばシヨ糖及びメチルグルコシド等）、トリスフェノール類（トリスフェノール P A 等）の A O 付加物（付加モル数好ましくは 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）の A O 付加物（付加モル数好ましくは 2 ~ 30）及びアクリルポリオール〔ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと他のビニルモノマーの共重合体等〕等が挙げられる。

20

【 0 0 2 3 】

アルコール成分（x）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観点で、好ましくはビスフェノール類の A O 付加物（付加モル数 2 ~ 3）、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール及び 1, 4 - ブタンジオールである。ビスフェノール類の A O 付加物は、好ましくはビスフェノール類の E O 及び / 又は P O 付加物（A O の付加モル数 2 ~ 3）であり、より好ましくはビスフェノール A の E O 及び / 又は P O 付加物（A O の付加モル数 2 ~ 3）である。

30

【 0 0 2 4 】

非晶性ポリエステル樹脂（A 1）のカルボン酸成分（y）としてはモノカルボン酸、ジカルボン酸、3 ~ 6 価又はそれ以上の価数のポリカルボン酸及びこれらの酸の無水物や低級アルキル（炭素数 1 ~ 4）エステル（メチルエステル、エチルエステル及びイソプロピルエステル等）等が挙げられる。

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よい。

40

【 0 0 2 5 】

モノカルボン酸としては、炭素数（カルボニル基の炭素を含める）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、ベヘン酸、（メタ）アクリル酸〔「（メタ）アクリル」は、アクリル又はメタクリルを意味する。〕、クロトン酸、イソクロトン酸及び桂皮酸等）等が挙げられる。

これらのモノカルボン酸成分のうち、画像強度及び耐熱保存性の観点から好ましいものは、炭素数 7 ~ 17 の芳香族モノカルボン酸、炭素数 12 ~ 30 の脂肪族モノカルボン酸

50

であり、より好ましくは、安息香酸、ステアリン酸、ベヘン酸及びこれらの2以上の併用である。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。

【0026】

ジカルボン酸としては、炭素数2～50のアルカンジカルボン酸〔鎖状飽和炭化水素基の両末端にカルボキシル基を有するアルカンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、1,18-オクタデカンジカルボン酸等）、鎖状飽和炭化水素基の末端以外にカルボキシル基を有するアルカンジカルボン酸（デシルコハク酸等）〕、炭素数4～50のアルケンジカルボン酸（ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸等のアルケニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸及びシトラコン酸等）、炭素数6～40の脂環式ジカルボン酸〔ダイマー酸（2量リノール酸）等〕、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、*t*-ブチルイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸及び4,4'-ビフェニルジカルボン酸等）等が挙げられる。

10

【0027】

3～6価又はそれ以上の価数のポリカルボン酸としては、例えば、炭素数9～20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の脂肪族トリカルボン酸（ヘキサントリカルボン酸等）及び不飽和カルボン酸のビニル重合体〔数平均分子量（ M_n ）：450～10,000〕（スチレン/マレイン酸共重合体、スチレン/（メタ）アクリル酸共重合体、及びスチレン/フマル酸共重合体等）等が挙げられる。

20

【0028】

カルボン酸成分（ y ）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観点で、好ましくは炭素数7～36の芳香族モノカルボン酸（安息香酸等）、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、*t*-ブチルイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸及び4,4'-ビフェニルジカルボン酸等）、2～50のアルカンジカルボン酸（アジピン酸等）、炭素数4～50のアルケンジカルボン酸（フマル酸等）、3～6価又はそれ以上の価数の炭素数9～20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）及びこれらの2以上の組合せであり、より好ましくは炭素数7～36の芳香族モノカルボン酸、炭素数8～36の芳香族ジカルボン酸、2～50のアルカンジカルボン酸、3～6価又はそれ以上の価数の炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸及びこれらの2以上の組合せである。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。

30

【0029】

非晶性樹脂とするために、炭素数2～12のアルキレングリコール（直鎖脂肪族ジオール）の含有率は、使用するジオール成分の70モル%以下が好ましく、より好ましくは60モル%以下である。また、非晶性ポリエステル樹脂（A1）を構成するアルコール成分（ x ）において、ジオール成分が90～100モル%であることが好ましい。

【0030】

本発明において、非晶性ポリエステル樹脂（A1）は公知のポリエステルと同様にして製造することができる。

40

例えば、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で構成成分を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進行させる観点から、好ましくは30分以上、より好ましくは2～40時間である。

【0031】

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

50

(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(チタントリプ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。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。

【0032】

また、ポリエステル重合安定性を得る目的で、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。

10

【0033】

アルコール成分(x)とカルボン酸成分(y)の仕込み比率は、水酸基とカルボキシル基の当量比 $[OH]/[COOH]$ として、好ましくは $2/1 \sim 1/2$ 、より好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.3$ 、さらに好ましくは $1.4/1 \sim 1/1.2$ である。上記水酸基は、アルコール成分(x)由来の水酸基の合計であり、カルボキシル基は、カルボン酸成分(y)由来のカルボキシル基の合計である。

【0034】

非晶性ビニル樹脂(A2)としては、例えば、スチレン系モノマー単独の重合体、スチレン系モノマーと(メタ)アクリル系モノマーの共重合体、スチレン系モノマー単独の重合体と前記非晶性ポリエステル樹脂(A1)とを結合した樹脂及びスチレン系モノマーと(メタ)アクリル系モノマーの共重合体と前記非晶性ポリエステル樹脂(A1)とを結合した樹脂等が挙げられる。

20

【0035】

スチレン系モノマーとしてはスチレン、アルキル基の炭素数が1~3のアルキルスチレン(例えば -メチルスチレン、及びp-メチルスチレン)等が挙げられる。好ましくはスチレンである。これらの単量体は1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0036】

(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(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、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル基の炭素数が1~16のアルキルエステル類、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のアルキル基の炭素数1~16のヒドロキシ基含有(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)アクリレート等のアルキル基の炭素数1~16のアミノ基含有(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸等を挙げられる。なお、本発明において「(メタ)アクリレート」は「アクリレート」及び/又は「メタアクリレート」を意味する。

30

これらのうち好ましくはメチル(メタ)アクリレート、エチル(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、(メタ)アクリル酸である。これらの単量体は1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0037】

40

非晶性ビニル樹脂(A2)には、必要により他のビニルエステルモノマーや脂肪族炭化水素系ビニルモノマー及びニトリル基含有モノマーの1種又は2種以上を併用してもよい。

ビニルエステルモノマーとしては脂肪族ビニルエステル(炭素数4~15、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びイソプロベニルアセテート等)、不飽和カルボン酸多価(2~3価)アルコールエステル{炭素数8~200のものが含まれ、例えば多官能(メタ)アクリレート(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}、芳香族ビニルエステ

50

ル（炭素数 9 ~ 15、例えばメチル - 4 - ビニルベンゾエート等）等が挙げられる。

脂肪族炭化水素系ビニルモノマーとしてはオレフィン（炭素数 2 ~ 10、例えばエチレン、プロピレン、ブテン及びオクテン等）、ジエン（炭素数 4 ~ 10、例えばブタジエン、イソプレン及び 1, 6 - ヘキサジエン等）等が挙げられる。

ニトリル基含有モノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリロニトリルのメチル基が炭素数 2 ~ 16 のアルキル基に置き換えられたニトリル基含有モノマー等が挙げられる。

これらの単量体は 1 種を用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0038】

非晶性ビニル樹脂（A2）は定着温度幅の観点から分子量が異なるものを 2 種類以上併用することが好ましい。

10

【0039】

本発明において、非晶性ビニル樹脂（A2）は公知のビニル樹脂と同様にして製造することができる。

【0040】

非晶性ビニル樹脂（A2）の重合率は、保存安定性の観点から、好ましくは 98% 以上、より好ましくは 98.5% 以上、さらに好ましくは 99% 以上、特に好ましくは 99.5% 以上である。

なお、非晶性ビニル樹脂（A2）の重合率は、下記の方法により求めることができる。一例として、スチレンモノマーを用いた場合を示す。

20

装置 : (株) 島津製作所製 GC - 14A

カラム : PEG 20M 20% クロモソルブ W 担持 2m ガラスカラム (phenomenex 社製)

内部標準 : アミルアルコール

検出器 : FID 検出器

カラム温度 : 100

試料濃度 : 5% DMF 溶液

スチレンとアミルアルコールの検量線を予め作成しておき、この検量線をもとに試料中のスチレンモノマーの含有量を求める。仕込量に対するスチレンモノマーの残存量から重合率を算出する。5 重量% になるように試料をジメチルホルムアミド (DMF) に溶解し、10 分間静置した上澄み液を試料溶液とする。

30

【0041】

非晶性エポキシ樹脂（A3）としては、ポリエポキシドの開環重合体、ポリエポキシドと活性水素含有化合物 { 水、ポリオール [ジオール及び 3 価以上のポリオール]、ジカルボン酸、3 価以上のポリカルボン酸及びポリアミン等 } との重付加物、ポリエポキシドの開環重合体と前記非晶性ポリエステル樹脂（A1）とを結合した樹脂及びポリエポキシドと活性水素含有化合物との重付加物と前記非晶性ポリエステル樹脂（A1）とを結合した樹脂等が挙げられる。

【0042】

非晶性ウレタン樹脂（A4）としては、モノイソシアネート（v1）、ジイソシアネート（v2）、及び/又は 3 官能以上のポリイソシアネート（v3）と、前記非晶性ポリエステル樹脂（A1）と、必要により鎖伸長剤（ジアミン等）とを反応したものが挙げられる。

40

【0043】

モノイソシアネート（v1）としては、フェニルイソシアネート、トリレンイソシアネート、キシリレンイソシアネート、 α 、 β 、 γ - テトラメチルキシリレンイソシアネート、ナフチレンイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、オクチルイソシアネート、デシルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、テトラデシルイソシアネート、ヘキサデシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、シクロブチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、シ

50

クロオクチルイソシアネート、シクロデシルイソシアネート、シクロドデシルイソシアネート、シクロテトラデシルイソシアネート、イソホロンイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 4 - イソシアネート、シクロヘキシレンイソシアネート、メチルシクロヘキシレンイソシアネート、ノルボルナンイソシアネート及びビス(2 - イソシアナトエチル) - 4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボキシレート等が挙げられる。

【0044】

ジイソシアネート(v2)としては、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 - シクロペンテンジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロ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。

10

20

【0045】

また、3官能以上のポリイソシアネート(v3)としては、イソシアネート基を3個以上有する化合物であれば特に限定されないが、たとえばトリイソシアネート、テトライソシアネート、イソシアヌレート、ビウレットの化学構造を含む化合物等が挙げられる。

【0046】

本発明のトナーバインダーにおいて、非晶性樹脂(A)の重量平均分子量は5000~200000であることが好ましく、より好ましくは20000~180000であり、さらに好ましくは30000~150000である。

上記重量平均分子量が5000~200000であると、光沢性、低温定着性及び耐ホットオフセット性が好ましくなる。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)における重量平均分子量である。

30

【0047】

本発明のトナーバインダーにおいて、非晶性樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)におけるピークトップ分子量Mpは2,000~30,000であることが好ましく、より好ましくは3,000~20,000であり、さらに好ましくは4,000~12,000である。

上記ピークトップ分子量Mpが2,000~30,000であると、光沢性、低温定着性及び耐ホットオフセット性が好ましくなる。

【0048】

ここでピークトップ分子量Mpの算出方法について説明する。

40

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Mp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がピークトップ分子量Mpとする。なお、GPC測定の測定条件は、以下のとおりである。

【0049】

50

本発明において、非晶性樹脂(A)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 P
OLYSTYRENE) 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別したものを試料溶液とする。

【0050】

本発明のトナーバインダーにおいて、非晶性樹脂(A)の流出開始温度である $T_{fb}(A)$ は、低温定着性および耐熱保存性の観点から好ましくは55~115 である。上記 $T_{fb}(A)$ は、より好ましくは60~110 であり、さらに好ましくは65~105 であり、特に好ましくは70~100 である。 $T_{fb}(A)$ の調整方法は、例えば非
晶性樹脂(A)のガラス転移温度を下げる、(A)の重量平均分子量を下げる、(A)の
凝集力を下げる、ことにより $T_{fb}(A)$ を小さくすることができる。

【0051】

$T_{fb}(A)$ の測定方法を記載する。

1gの非晶性樹脂(A)を試料として、直径1mm、長さ1mmのダイスを装着した高
化式フローテスター{(株)島津製作所製、CFT-500D}を用いて荷重196.1
33 $\times 10^4$ Paで40 から6 /分の速度で昇温しながら非晶性樹脂(A)の溶融流
出量を測定した場合において、非晶性樹脂(A)の流出が始まる温度(試料の熱膨張によ
るピストンストロークのわずかな上昇が行われた後、再びピストンストロークが上昇し始
める温度)を $T_{fb}(A)$ とする。

【0052】

本発明のトナーバインダーにおいて、非晶性樹脂(A)のフロー軟化点[$T_{1/2}$]は
、低温定着性およびホットオフセット性の観点から好ましくは85~155 である。よ
り好ましくは90~150 であり、さらに好ましくは95~145 であり、特に好ま
しくは100~140 である。

【0053】

フロー軟化点[$T_{1/2}$]の測定方法を記載する。

高化式フローテスター{たとえば、(株)島津製作所製、CFT-500D}を用いて
、1gの測定試料を昇温速度6 /分で加熱しながら、プランジャーにより1.96MP
aの荷重を与え、直径1mm、長さ1mm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
対応する温度をフロー軟化点[$T_{1/2}$]とする。

【0054】

非晶性樹脂(A)の溶解度パラメータ(SP値)である $SP(A)$ は低温定着性、耐熱
保存性および粉碎性の観点から10.6~11.9 (cal/cm^3)^{0.5}であることが好ましい。 $SP(A)$ の調整方法は、例えば非晶性樹脂(A)の酸価を小さくする、(A)の
水酸基価を小さくする、(A)の凝集力を下げる、(A)の重量平均分子量を上げ
る、ことにより $SP(A)$ を小さくすることができる。

【0055】

なお、本発明における SP 値(cal/cm^3)^{0.5}は、Robert F Fed 50

orsらの著による Polymer engineering and science (1974) 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。

【0056】

非晶性樹脂(A)のガラス転移温度(Tg)は、45～80であることが好ましい。

Tgが80以下であると低温定着性が良好になり、45以上であると耐熱保存性が良好になる。非晶性樹脂(A)のガラス転移温度(Tg)は、より好ましくは48～75であり、さらに好ましくは50～70であり、特に好ましくは52～65である。

なお、ガラス転移温度(Tg)は、例えばTA Instruments(株)製DSC Q20を用いて、ASTM D3418-82に規定の方法(DSC法)で測定する

10

<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。

【0057】

非晶性樹脂(A)の酸価は好ましくは1～30mg KOH/gであり、より好ましくは6～22mg KOH/gである。

20

非晶性樹脂(A)の酸価は、帯電安定性の観点から1mg KOH/g以上が好ましく、耐熱保存性の観点から30mg KOH/g以下が好ましい。

【0058】

非晶性樹脂(A)の水酸基価は好ましくは1～50mg KOH/gであり、より好ましくは23～40mg KOH/gである。

非晶性樹脂(A)の水酸基価は、低温定着性の観点から1mg KOH/g以上が好ましく、耐熱保存性の観点から50mg KOH/g以下が好ましい。

【0059】

酸価及び水酸基価は、下記の方法で測定することができる。

30

<酸価及び水酸基価>

JIS K0070に規定の方法で測定する。ただし、酸価の測定溶媒はアセトン、メタノール及びトルエンの混合溶媒(アセトン:メタノール:トルエン=12.5:12.5:75)、水酸基価の測定溶媒はTHFとする。

【0060】

本発明のトナーバインダーは、結晶性ビニル樹脂(B)を必須成分として含む。結晶性ビニル樹脂(B)は結晶性のビニル樹脂であればその樹脂の組成は特に限定されない。なお、本発明における「結晶性」とは下記に記載の示差走査熱量測定(DSC測定ともいう)において、DSC曲線が明確な吸熱ピークのピークトップ温度を有することを意味する。

40

【0061】

結晶性ビニル樹脂(B)の吸熱ピークのピークトップ温度の測定方法を記載する。

示差走査熱量計{例えばTA Instruments(株)製DSC Q20}を用いて測定する。結晶性ビニル樹脂(B)を20 から10 /分の条件で150 まで第1回目の昇温を行い、続いて150 から10 /分の条件で0 まで冷却し、続いて0 から10 /分の条件で150 まで第2回目の昇温をした際の第2回目の昇温過程の吸熱ピークのトップを示す温度を結晶性ビニル樹脂(B)の吸熱ピークのピークトップ温度とする。

【0062】

結晶性ビニル樹脂(B)は、鎖状炭化水素基を有する炭素数21～40の(メタ)アク

50

リレート（単量体（a））を構成単量体とする重合体であることが好ましい。また結晶性ビニル樹脂（B）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）と、スチレン系モノマー（b1）、単量体（a）以外の（メタ）アクリル系モノマー（b2）、ビニルエステルモノマー（b3）及び脂肪族炭化水素系ビニルモノマー（b4）からなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体（b）とを構成単量体として有するものが好ましい。

単量体（a）として鎖状炭化水素基を有する炭素数21以上である（メタ）アクリレートを用いることで耐熱保存性が良好となり、鎖状炭化水素基を有する炭素数40以下である（メタ）アクリレートを用いることで低温定着性が良好となる。

【0063】

鎖状炭化水素基を有する炭素数21～40の（メタ）アクリレートとしては、炭素数18～36の直鎖のアルキル基を有する（メタ）アクリレート〔オクタデシル（メタ）アクリレート（ステアリル（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、アラキジル（メタ）アクリレート、ヘンエイコシル（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、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チル（メタ）アクリレート等〕及び炭素数18～36の分岐のアルキル基を有する（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、粉碎性、画像強度及び耐久性両立の観点から好ましいのは、炭素数18～36の直鎖のアルキル基を有する（メタ）アクリレートであり、より好ましくは炭素数18～30の直鎖のアルキル基を有する（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、アラキジル（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、アラキジルアクリレート、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。

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。

【0064】

結晶性ビニル樹脂（B）は構成単量体として前記単量体（a）以外に、スチレン系モノマー（b1）、単量体（a）以外の（メタ）アクリル系モノマー（b2）、ビニルエステルモノマー（b3）及び脂肪族炭化水素系ビニルモノマー（b4）からなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体（b）を構成単量体として含有してもよく、耐ホットオフセット性、帯電安定性及び耐久性の観点から単量体（b）を含有することが好ましい。

【0065】

単量体（b）の内、スチレン系モノマー（b1）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、*n*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン）などが挙げられる。

これらのうち好ましくはスチレンである。

【0066】

単量体（b）の内、（メタ）アクリル系モノマー（b2）としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（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）アクリレートなどのアルキル基の炭素数が1～17のアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート（（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル）などのアルキル基の炭素数が1～17のヒドロキシアルキル（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）アクリレートなどのアルキル基の炭素数が1～17のアミノアルキル基含有（メタ）アクリレート、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-ヘキサジオ

10

20

30

40

50

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)アクリレートなどの炭素数8~20の不飽和カルボン酸多価アルコールエステル並びに(メタ)アクリル酸などを挙げることができる。

これらのうち好ましくはヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸及びそれらの2種以上の混合物である。

【0067】

単量体(b)の内、ビニルエステルモノマー(b3)としては、炭素数4~15の脂肪族ビニルエステル(例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びイソプロペニルアセテートなど)並びに炭素数9~15の芳香族ビニルエステル(例えばメチル-4-ビニルベンゾエートなど)等が挙げられる。

10

これらのうち好ましくは酢酸ビニルである。

【0068】

単量体(b)の内、脂肪族炭化水素系ビニルモノマー(b4)としては、炭素数2~10のオレフィン(例えばエチレン、プロピレン、ブテン及びオクテンなど)、炭素数4~10のジエン(例えばブタジエン、イソプレン及び1,6-ヘキサジエンなど)等が挙げられる。

【0069】

これらの単量体(b)の内、低温定着性、耐熱保存性、粉碎性及び原料価格の観点から好ましいのはスチレン、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及び酢酸ビニルであり、より好ましくはスチレン、(メタ)アクリル酸及び酢酸ビニルである。

20

【0070】

結晶性ビニル樹脂(B)は構成単量体として前記単量体(a)及び(b)以外に単量体(d)を含有してもよく、耐熱保存性及び耐ホットオフセット性の観点から、単量体(d)を含有することが好ましい。単量体(d)は、単量体(a)及び(b)以外の単量体であって、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単量体である。

【0071】

単量体(d)の内、ニトリル基を有する単量体(d1)としては、アクリロニトリル及びメタクリロニトリル等が挙げられる。

30

【0072】

単量体(d)の内、ウレタン基を有する単量体(d2)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-ヒドロキシエチル及び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。

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-シクロペンテンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサジイソシアネート、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメ

40

50

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及び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。

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基(-NCO)に含まれる炭素数は含まない。

【0073】

単量体(d)の内、ウレア基を有する単量体(d3)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(ジノルマルエチルアミン、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。

【0074】

単量体(d)の内、アミド基を有する単量体(d4)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。

【0075】

単量体(d)の内、イミド基を有する単量体(d5)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1~30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。

【0076】

単量体(d)の内、アロファネート基を有する単量体(d6)としては、ウレタン基を有する単量体(d2)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。

【0077】

単量体(d)の内、ビュレット基を有する単量体(d7)としては、ウレア基を有する単量体(d3)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。

【0078】

単量体(d2)~(d7)を用いることで、ウレタン基、ウレア基、アミド基、イミド

10

20

30

40

50

基、アロファネート基及びビユ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ユ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(d2)~(d7)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(d2)~(d7)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ユ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ユ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。

上記方法の場合、結晶性ビニル樹脂(B)を構成する単量体として単量体(d)を用いているわけではないが、得られる化合物が同じであるため、便宜上、単量体(d)を用いた又は構成単量体として単量体(d)を含有すると表現する。

【0079】

これらの単量体(d)のうち好ましくは、ニトリル基を有する単量体(d1)、ウレタン基を有する単量体(d2)、ウレア基を有する単量体(d3)であり、より好ましくはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、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プチルアミンの反応物である。

【0080】

結晶性ビニル樹脂(B)は構成単量体として上記単量体(a)、単量体(b)及び単量体(d)以外のその他の単量体を含有してもよく、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。

【0081】

結晶性ビニル樹脂(B)は、単量体(a)を構成単量体とする重合体であることが好ましく、結晶性ビニル樹脂(B)を構成する単量体中の単量体(a)の重量割合が、結晶性ビニル樹脂(B)を構成する単量体の合計重量を基準として40重量%以上であることが好ましく、50重量%以上であることがより好ましい。単量体(a)の重量割合が、結晶性ビニル樹脂(B)を構成する単量体の合計重量を基準として40重量%以上であると結晶性に優れるため、低温定着性が良好になる。

さらに低温定着性、耐ホットオフセット性及び耐熱保存性の両立の点から、結晶性ビニル樹脂(B)を構成する単量体中の単量体(a)の重量割合は、(B)を構成する単量体の合計重量を基準として53~99重量%がより好ましく、さらに好ましくは55~97重量%であり、特に好ましくは57~95重量%であり、最も好ましくは60~90重量%である。

【0082】

結晶性ビニル樹脂(B)を構成する単量体中の単量体(b)と(d)との合計重量割合が結晶性ビニル樹脂(B)を構成する単量体の合計重量を基準として1~47重量%であることが画像強度、耐熱保存性及び帯電安定性の観点から好ましく、より好ましくは3~45重量%であり、さらに好ましくは5~43重量%であり、特に好ましくは10~40重量%である。

【0083】

結晶性ビニル樹脂(B)の酸価は帯電安定性の観点から、60mg KOH/g以下であ

10

20

30

40

50

り、好ましくは40 mg KOH / g 以下であり、より好ましくは17 mg KOH / g 以下であり、さらに好ましくは8 mg KOH / g 未満であり、さらにより好ましくは3 mg KOH / g 未満であり、特に好ましくは1 mg KOH / g 未満である。

【0084】

結晶性ビニル樹脂(B)は吸熱ピークのピークトップ温度を40~100 に有することがトナーバインダーの低温定着性、耐熱保存性及び光沢性のバランスの観点から好ましい。

【0085】

結晶性ビニル樹脂(B)の吸熱ピークの半値幅は低温定着性と耐熱保存性の観点から、好ましくは6 以下である。吸熱ピークの半値幅は、吸熱ピークのピークトップ温度(Tm)の測定によって得られるDSC曲線に基づいて、吸熱ピークのベースラインからピーク最大高さにおける2分の1高さにおけるピークの温度幅とする。

【0086】

結晶性ビニル樹脂(B)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、結晶性ビニル樹脂(B)がTHF不溶解分を含む場合、THF不溶解分の含有量は1重量%以下であることが好ましく、0.1~1.0重量%であることがより好ましい。

【0087】

結晶性ビニル樹脂(B)のTHF可溶分の数平均分子量(Mn)は、トナーの低温定着性、耐熱保存性及び耐久性の観点から、1,000~100,000が好ましく、より好ましくは1,500~70,000であり、さらに好ましくは2,000~50,000であり、特に好ましくは2,500~30,000である。

【0088】

結晶性ビニル樹脂(B)の重量平均分子量(Mw)は、トナーの低温定着性、耐ホットオフセット性、耐熱保存性、帯電安定性の観点から、3,000~200,000が好ましく、より好ましくは3,500~150,000であり、さらに好ましくは4,000~100,000であり、特に好ましくは5,000~80,000である。なお本発明において、結晶性ビニル樹脂(B)のMwは、THF可溶分のMwである。

結晶性ビニル樹脂(B)のMn及びMwは非晶性樹脂(A)と同様の方法で測定できる。

【0089】

結晶性ビニル樹脂(B)の溶解度パラメータ(SP値)であるSP(B)は低温定着性、耐熱保存性の観点から9.6~10.7(cal/cm³)^{0.5}であることが好ましい。SP(B)の調整方法は、例えば結晶性ビニル樹脂(B)の酸価を小さくする、(B)の水酸基価を小さくする、(B)の凝集力を下げる、(B)の重量平均分子量を上げる、ことによりSP(B)を小さくすることができる。

【0090】

本発明における結晶性ビニル樹脂(B)は、単量体(a)と、必要に応じて用いる単量体(b)及び/又は単量体(d)と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(c)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。

【0091】

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してもかまわない。

【0092】

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。

【0093】

10

20

30

40

50

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、
 , -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ン-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。

【0094】

アゾ化合物(c3)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及びアゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

【0095】

これらの中でも開始剤効率がよく、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(c2)が好ましい。

さらに、架橋反応が効率よく進行し、使用量が少なく済むことから、水素引抜き能の高い反応開始剤がより好ましく、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、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、ジクミルパーオキシド、
 , -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)ヘキサン及びジ-t-ヘキシルパーオキシド等の水素引抜き能の高いラジカル反応開始剤がさらに好ましい。

【0096】

本発明のトナーバインダーは、非晶性樹脂(A)と結晶性ビニル樹脂(B)とを含有し、非晶性樹脂(A)と結晶性ビニル樹脂(B)との重量比[(A)/(B)]は81/19~97/3である。

非晶性樹脂(A)と結晶性ビニル樹脂(B)との合計重量に基づく(B)の重量割合が3重量%未満だと低温定着性が損なわれ、また(B)の重量割合が19重量%より大きいと耐ホットオフセット性、帯電安定性、画像強度及び耐久性が損なわれる。

非晶性樹脂(A)と結晶性ビニル樹脂(B)との重量比[(A)/(B)]はトナーとした際の低温定着性、耐ホットオフセット性、帯電安定性、画像強度及び耐久性の観点から、好ましくは82/18~96/4であり、より好ましくは83/17~96/4であり、さらに好ましくは84/16~95/5であり、特に好ましくは85/15~95/5である。

【0097】

本発明のトナーバインダーは、結晶性ビニル樹脂(B)由来の吸熱ピークトップ温度(Tm)を40~100に有する。上記吸熱ピークトップ温度(Tm)が本範囲にあると、トナーバインダーの低温定着性、耐熱保存性及び光沢性のバランスが良い。これは上記吸熱ピークトップ温度(Tm)を示す温度で結晶性ビニル樹脂(B)がシャープメルト化して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、吸熱ピークトップ温度(Tm)は示差走査熱量計を用いて測定され、トナーバインダーを20から10/分の条件で150まで第1回目の昇温を行い、続いて150から10/分の条件で0まで冷却し、続いて0から10/分の条件で150まで第2回目の昇温をした際に得られるDSC曲線のうち、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トップを示す温度である。

吸熱ピークトップ温度 (T_m) はトナーとした際の低温定着性及び耐熱保存性の観点から、好ましくは 43 ~ 95 であり、より好ましくは 45 ~ 90 であり、さらに好ましくは 48 ~ 88 であり、特に好ましくは 50 ~ 68 である。

トナーバインダーの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及び (B) を構成する単量体 (a) の重量比率を調整することにより、上記の好ましい範囲に調整することができる。例えば単量体 (a) の炭素数を増やす、(a) の重量比率を増やす、(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。また、結晶性ビニル樹脂 (B) の含有量が少ない場合は、(B) の SP 値 (SP (B)) と非晶性樹脂 (A) の SP 値 (SP (A)) との差の絶対値 $|SP (A) - SP (B)|$ (| SP 値 | と記載する) を上げることで T_m が下がらずに維持できる。

10

【0098】

本発明のトナーバインダーは、本発明のトナーバインダーを用いて示差走査熱量測定 (DSC 測定) を行った際に得られたチャートにおいて、-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、25 ~ 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、低温定着性が良好になる。

【0099】

20

本発明のトナーバインダーは、結晶性ビニル樹脂 (B) 由来の吸熱ピークの半値幅が 6 以下である。半値幅が 6 以下であると、低温定着性と耐熱保存性のバランスに優れる。上記半値幅は、より好ましくは 3 ~ 6 である。

半値幅の調整方法は、例えば結晶性ビニル樹脂 (B) の構成単量体として、単量体 (a) と共重合しにくい単量体 (b) である酢酸ビニルを選定する、(B) の結晶性を上げる、(B) を構成する単量体 (a) の炭素数を増やす、(a) の重量比率を増やす、(B) の重量平均分子量を増やす、ことにより半値幅を小さくできる。

トナーバインダーの結晶性ビニル樹脂 (B) 由来の吸熱ピークの半値幅は、吸熱ピークのピークトップ温度 (T_m) の測定によって得られる DSC 曲線に基づいて、吸熱ピークのベースラインからピーク最大高さにおける 2 分の 1 高さにおけるピークの温度幅とする

30

【0100】

本発明のトナーバインダーは、下記関係式 (1) を満足する。

$$\text{関係式 (1)} : 3 \leq T_{fb} (A) - T_{fb} (C) \leq 30$$

ここで、 $T_{fb} (C)$ は高化式フローテスターで測定されるトナーバインダーの流出開始温度 () であり、 $T_{fb} (A)$ は高化式フローテスターで測定される非晶性樹脂 (A) の流出開始温度 () である。

$T_{fb} (C)$ はトナーバインダーの流出開始温度であり、流出開始温度はトナーの熱定着工程に相当するといえる。すなわち関係式 (1) は、熱定着工程において結晶性ビニル樹脂 (B) の一部が非晶性樹脂 (A) に相溶し、非晶性樹脂 (A) が可塑化されているかどうかの指標であり、非晶性樹脂 (A) の流出開始温度である $T_{fb} (A)$ と $T_{fb} (C)$ の差が関係式 (1) を満足する場合、低温定着性、光沢性及び耐ホットオフセット性のバランスに優れるトナーバインダーが設計可能になる。関係式 (1) の調整は、非晶性樹脂 (A) と結晶性ビニル樹脂 (B) の SP 値の調整、(A) や (B) の酸価の調整、(A) や (B) の分子量の調整、で行う。例えば、非晶性樹脂 (A) と結晶性ビニル樹脂 (B) の SP 値を小さくする、(B) を構成する単量体 (a) の重量比率を増やす、(A) や (B) の酸価を上げる、(A) や (B) の重量平均分子量を小さくする、ことにより関係式 (1) の数値が小さくなる。

40

【0101】

$T_{fb} (C)$ の測定方法を記載する。

50

1 gのトナーバインダーを試料として、直径1 mm、長さ1 mmのダイスを装着した高化式フローテスター{(株)島津製作所製、CFT-500D}を用いて荷重196.133×10⁴ Paで40 から6 /分の速度で昇温しながらトナーバインダーの溶融流出量を測定した場合において、トナーバインダーの流出が始まる温度(試料の熱膨張によるピストンストロークのわずかな上昇が行われた後、再びピストンストロークが上昇し始める温度)をTfb(C)とする。

【0102】

本発明のトナーバインダーのフロー軟化点〔T1/2〕は、低温定着性および耐熱保存性の観点から好ましくは70~150 である。

フロー軟化点〔T1/2〕は上記の非晶性樹脂(A)と同様の条件で測定することができる。

10

【0103】

本発明のトナーバインダーは、低温定着性、耐熱保存性、画像強度及び耐久性の観点で、吸熱量Q1が15 J/g以下であることが好ましい。吸熱量Q1の調整は、非晶性樹脂(A)と結晶性ビニル樹脂(B)のSP値の調整、(A)や(B)の酸価の調整、(A)や(B)の分子量の調整、で行う。例えば、(A)と(B)のSP値を小さくする、(B)を構成する単量体(a)の重量比率を減らす、(A)や(B)の酸価を上げる、(A)や(B)の重量平均分子量を小さくする、ことによりQ1が小さくなる。

吸熱量Q1はさらに低温定着性、耐熱保存性、画像強度及び耐久性の観点から、1~14 J/gがより好ましく、さらに好ましくは2~13 J/gであり、特に好ましくは3~12 J/gであり、最も好ましくは4~11 J/gである。

20

なお、吸熱量Q1は上記の示差走査熱量計(DSC)による第2回目の昇温過程における結晶性ビニル樹脂(B)由来の吸熱ピークに基づく吸熱量である。

【0104】

本発明のトナーバインダーは、本発明の効果を阻害しない範囲で、結晶性ビニル樹脂(B)の重合時に使用した化合物及びその残渣を含んでいてもよく、非晶性樹脂(A)及び結晶性ビニル樹脂(B)以外の樹脂並びに公知の添加剤(離型剤等)を含んでも良い。

【0105】

本発明のトナーバインダーは、下記関係式(2)を満たすことが低温定着性、光沢性、耐熱保存性、帯電安定性及び耐久性の観点で好ましい。 $|SP(A) - SP(B)|$ が0.3(cal/cm³)^{0.5}より小さいと耐熱保存性、帯電安定性及び耐久性が損なわれる場合があり、2.5(cal/cm³)^{0.5}より大きいと低温定着性及び光沢性が損なわれる場合がある。

30

関係式(2): $0.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5} < |SP(A) - SP(B)| < 2.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$

なお、関係式(2)において、SP(A)は非晶性樹脂(A)のSP値であり、SP(B)は結晶性ビニル樹脂(B)のSP値である。

$|SP(A) - SP(B)|$ はさらに低温定着性、光沢性、耐熱保存性、帯電安定性及び耐久性の観点から、より好ましくは0.4~2.0(cal/cm³)^{0.5}であり、さらに好ましくは0.5~1.8(cal/cm³)^{0.5}であり、特に好ましくは0.6~1.7(cal/cm³)^{0.5}であり、最も好ましくは0.7~1.6(cal/cm³)^{0.5}である。

40

【0106】

本発明のトナーバインダーは、非晶性樹脂(A)が非晶性ポリエステル樹脂(A1)であって、SP値が10.7~11.9(cal/cm³)^{0.5}であることが低温定着性、光沢性、耐熱保存性、帯電安定性及び耐久性の観点で好ましい。

【0107】

本発明のトナーバインダーは、THF不溶解分を含む場合がある。

本発明のトナーバインダー中のTHF不溶解分の含有量(重量%)は、低温定着性、光沢性及び耐ホットオフセット性の観点から、80重量%以下であることが好ましく、より

50

好ましくは60重量%以下であり、さらに好ましくは50重量%以下であり、特に好ましくは0.1~45重量%であり、最も好ましくは1~40重量%である。

【0108】

本発明のトナーバインダー中の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0.5gに50mLのTHFを加え、3時間攪拌還流させる。冷却後、グラスフィルターにて不溶解分をろ別し、グラスフィルター上の樹脂分を80℃で3時間減圧乾燥する。グ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。

10

非晶性樹脂(A)及び結晶性ビニル樹脂(B)についても、上記の方法でのTHF不溶解分の含有量を求めることができる。

【0109】

本発明のトナーバインダーの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。

【0110】

本発明のトナーバインダーの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。

20

トナーバインダーのMn及びMwは非晶性樹脂(A)と同様の方法で測定できる。トナーバインダーのMn及びMwは、THF可溶分のMn及びMwである。

【0111】

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。

【0112】

トナーバインダーの製造方法について説明する。

トナーバインダーは非晶性樹脂(A)及び結晶性ビニル樹脂(B)を含有していれば特に限定されず、例えば(A)及び(B)や添加剤を混合する場合の混合方法は公知の方法でよく、混合方法としては、粉体混合、溶融混合及び溶剤混合等が挙げられる。また、非晶性樹脂(A)、結晶性ビニル樹脂(B)及び必要により用いる添加剤は、トナーを製造するときに同時に混合してもよい。この方法の中では、均一に混合し、溶剤除去の必要のない溶融混合が好ましい。

30

【0113】

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パ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。

溶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、二軸混練機、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。

40

【0114】

溶剤混合の方法としては、非晶性樹脂(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(A)及び(B)を均一化させた後、脱溶剤し粉砕する方法や、(A)及び(B)を溶剤に溶解し(A)及び(B)の溶剤溶液を水中に分散させ(A)及び(B)を均一分散化させた後、脱溶剤する方法などがある。

【0115】

本発明のトナーバインダーを含有するトナーは、本発明の好ましい実施態様の一つである。本発明のトナーバインダーを含有するトナーは、必要により着色剤、離型剤、荷電制

50

御剤及び流動化剤等を含有してもよい。

【0116】

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。具体的には、カーボンブラック、鉄黒、スーダンプラック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、着色剤は、これらは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。

10

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、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20～150重量部、より好ましくは40～120重量部である。

【0117】

離型剤としては、高化式フローテスターによるフロー軟化点〔T1/2〕が50～170のもの好ましく、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、フィッシュアトロプッ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。

20

フロー軟化点〔T1/2〕は上記の非晶性樹脂（A）と同様の条件で測定することができる。

【0118】

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〕（例えば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）、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。

30

【0119】

パラフィンワックスとしては、例えば、日本精蠟（株）製のParaffin WAX-155、Paraffin WAX-150、Paraffin WAX-145、Paraffin WAX-140、Paraffin WAX-135、HN P-3、HN P-5、HN P-9、HN P-10、HN P-11、HN P-12、HN P-51等が挙げられる。

40

【0120】

高級アルコール類としては、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。脂肪酸類としては、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。

【0121】

荷電制御剤としては、正帯電性荷電制御剤及び負帯電性荷電制御剤のいずれを含有して

50

いてもよく、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。

【0122】

流動化剤としては、シリカ、チタニア、アルミナ、炭酸カルシウム、脂肪酸金属塩、シリコーン樹脂粒子及びフッ素樹脂粒子等が挙げられ、2種以上を併用してもよい。トナーの帯電性の観点からシリカが好ましい。また、シリカは、トナーの転写性の観点から疎水性シリカであることが好ましい。

10

【0123】

トナーバインダーを含有するトナーの組成比は、トナーの重量を基準として、本発明のトナーバインダーが、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%であり、着色剤が、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%であり、離型剤、荷電制御剤及び流動化剤等の添加剤のうち、離型剤が、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%であり、荷電制御剤が、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%であり、流動化剤が、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(着色剤を含む)の合計含有量は、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。

20

トナーの組成比が上記の範囲であることで耐ホットオフセット性及び帯電安定性が良好なトナーを得ることができる。

【0124】

本発明のトナーバインダーを含有するトナーの製造方法は特に限定されず、公知の混練粉砕法、乳化転相法、乳化重合法、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に記載されている懸濁重合法、溶解懸濁法及び特開昭62-106473号公報や特開昭63-186253号公報に記載されている乳化凝集法等の公知のいずれの方法により得られたものであってもよい。

30

例えば、混練粉砕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ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー及びパンバリーミキサー等で乾式ブレンドした後、二軸混練機、エクストルーダー、コンティニアスニーダー及び3本ロール等の連続式の混合装置で溶融混練し、その後ミル機等で粗粉砕し、最終的に気流式微粉砕機等を用いて微粒化して、さらにエルボージェット等の分級機で粒度分布を調整することにより、トナー粒子[好ましくは体積平均粒径(D50)が5～20 μm の粒子]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(D50)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(コールター社製)]を用いて測定される。

具体的には、電解水溶液であるISOTON-III(ベックマン・コールター社製)100～150mL中に分散剤として界面活性剤(アルキルベンゼンスルホン酸塩)を0.1～5mL加える。さらに測定試料を2～20mg加え、試料を懸濁した電解液を、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記測定装置により、アパーチャーとして50 μm アパーチャーを用いて、トナー粒子の体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。得られた分布から、トナー粒子の体積平均粒径(D50)(μm)、個数平均粒径(μm)、粒度分布(体積平均粒径/個数平均粒径)を求める。

40

【0125】

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または分散後、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、3～15 μm が好ましい。

50

【 0 1 2 6 】

本発明のトナーバインダーを含有するトナーは、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 ~ 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、本発明のトナーバインダーを含有するトナーは、キャリア粒子を含まなくてもよい。

【 0 1 2 7 】

本発明のトナーバインダーを含有するトナーは、複写機、プリンター等により支持体（紙、及び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。

【 0 1 2 8 】

本発明のトナーバインダーを用いて作製したトナーは、電子写真法、静電記録法や静電印刷法等において、静電荷像また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または磁気潜像の現像に用いられる。

【 実施例 】

【 0 1 2 9 】

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。

【 0 1 3 0 】

ガラス転移温度（ T_g ）は、T A I n s t r u m e n t s（株）製 D S C Q 2 0 を用いて、A S T M D 3 4 1 8 - 8 2 に規定の方法（D S C 法）で測定した。ガラス転移温度の測定条件を記載する。

< 測定条件 >

(1) 3 0 から 2 0 / 分 で 1 5 0 まで昇温

(2) 1 5 0 で 1 0 分間保持

(3) 2 0 / 分 で - 3 5 まで冷却

(4) - 3 5 で 1 0 分間保持

(5) 2 0 / 分 で 1 5 0 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した。

【 0 1 3 1 】

トナーバインダーの流出開始温度（ $T_{fb}(C)$ ）及び非晶性樹脂（A）の流出開始温度（ $T_{fb}(A)$ ）は、下記の方法で測定した。

1 g のトナーバインダーを試料として、直径 1 mm、長さ 1 mm のダイスを装着した高化式フローテスター { (株) 島津製作所製、C F T - 5 0 0 D } を用いて荷重 1 9 6 . 1 3 3 × 1 0 ⁴ Pa で 4 0 から 6 / 分の速度で昇温しながらトナーバインダーの溶融流出量を測定した。トナーバインダーの流出が始まる温度（試料の熱膨張によるピストンストロークのわずかな上昇が行われた後、再びピストンストロークが上昇し始める温度）を $T_{fb}(C)$ とした。

上記方法において、1 g の非晶性樹脂（A）を試料として同様の条件で測定した場合において、非晶性樹脂（A）の流出が始まる温度を $T_{fb}(A)$ とした。

【 0 1 3 2 】

酸価及び水酸基価は、J I S K 0 0 7 0 に規定の方法で測定した。ただし、酸価の測定溶媒はアセトン、メタノール及びトルエンの混合溶媒（アセトン：メタノール：トルエン = 1 2 . 5 : 1 2 . 5 : 7 5 ）、水酸基価の測定溶媒は T H F とした。

【 0 1 3 3 】

重量平均分子量は、下記の条件で G P C を用いて測定した。

装置：東ソー（株）製 H L C - 8 1 2 0

10

20

30

40

50

カラム：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

試料溶液注入量：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)

重量平均分子量の測定では、0.25重量%になるように試料をTHFに溶解し、不溶解分をガラスフィルターでろ別したものを試料溶液とした。

10

【0134】

SP値(25における値)は、Robert F Fedorsらの著によるPolymer engineering and science (1974) 第14巻、151~154ページに記載されている方法で計算した。

【0135】

フロー軟化点は、高化式フローテスター{(株)島津製作所製、CFT-500D}を用いて測定した。1gの測定試料を昇温速度6 $\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 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に対応する温度をフロー軟化点とした。

20

【0136】

<製造例1> [非晶性樹脂(A-1)の合成]

冷却管、加熱冷却装置、温度計、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、プロピレングリコール731重量部、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加物2重量部、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド2モル付加物3重量部、テレフタル酸673重量部、アジピン酸38重量部、安息香酸34重量部、無水トリメリット酸53重量部及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート3重量部を入れ、加圧下、220 $^{\circ}\text{C}$ で反応させ、生成する水を留去しながら20時間反応させた。次いで徐々に圧抜きをしながら常圧にもどし、さらに0.5~2.5kPaの減圧下で反応を進めた。フロー軟化点が130 $^{\circ}\text{C}$ になったところでスチールベルトクーラーを使用して樹脂(a-1)を取り出した。除去したプロピレングリコールは352重量部であった。

30

【0137】

冷却管、加熱冷却装置、温度計、攪拌機及び窒素導入管の付いた別の反応槽中に、プロピレングリコール583重量部、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加物2重量部、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド2モル付加物48重量部、テレフタル酸625重量部、アジピン酸10重量部、安息香酸49重量部、無水トリメリット酸58重量部、及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート3重量部を入れ、加圧下、220 $^{\circ}\text{C}$ で反応させ、生成する水を留去しながら10時間反応させた。次いで徐々に圧抜きをしながら常圧にもどし、さらに0.5~2.5kPaの減圧下で反応を進めた。フロー軟化点が105 $^{\circ}\text{C}$ になったところで常圧にもどし、180 $^{\circ}\text{C}$ に冷却した。無水トリメリット酸17部加え、1時間反応させた。150 $^{\circ}\text{C}$ に冷却し、スチールベルトクーラーを使用して樹脂(a-2)を取り出した。除去したプロピレングリコールは232重量部であった。

40

【0138】

得られた樹脂(a-1)と樹脂(a-2)の重量比(a-1)/(a-2)が50/50になるようヘンシェルミキサー[日本コークス工業(株)製 FM10B]にて均一化し、非晶性ポリエステル樹脂である非晶性樹脂(A-1)を得た。

【0139】

<製造例2> [非晶性樹脂(A-2)の合成]

冷却管、加熱冷却装置、温度計、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェ

50

ノールAのエチレンオキサイド2モル付加物318重量部、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド2モル付加物421重量部、テレフタル酸274重量部、及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート3重量部を入れ、加圧下、220 で反応させ、生成する水を留去しながら10時間反応させた。次いで徐々に圧抜きをしながら常圧にもどし、さらに0.5~2.5kPaの減圧下で反応を進めた。フロー軟化点が100 になったところで常圧にもどし、180 に冷却した。無水トリメリット酸41重量部加え、1時間反応させた。150 に冷却し、スチールベルトクーラーを使用して樹脂(a-3)を得た。

【0140】

冷却管、加熱冷却装置、温度計、攪拌機及び窒素導入管の付いた別の反応槽中に、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加物169重量部、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド2モル付加物127重量部、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド3モル付加物467重量部、テレフタル酸184重量部、無水トリメリット酸53重量部、及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート3重量部を入れ、加圧下、220 で反応させ、生成する水を留去しながら10時間反応させた。次いで徐々に圧抜きをしながら常圧にもどし、さらに0.5~2.5kPaの減圧下で反応を進めた。フロー軟化点が110 になったところで常圧にもどし、180 に冷却した。無水トリメリット酸51重量部加え、210 まで昇温し、さらに0.5~2.5kPaの減圧下で反応を進めた。フロー軟化点が145 になったところでスチールベルトクーラーを使用して樹脂(a-4)を得た。

【0141】

得られた樹脂(a-3)と樹脂(a-4)の重量比(a-3)/(a-4)が50/50になるようヘンシェルミキサーにて均一化し、非晶性ポリエステルである非晶性樹脂(A-2)を得た。

【0142】

<製造例3> [非晶性樹脂(A-3)の合成]

冷却管、加熱冷却装置、温度計、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のプロピレンオキサイド2モル付加物616重量部、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド3モル付加物161重量部、テレフタル酸268重量部、フマル酸1部及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート3重量部を入れ、加圧下、220 で反応させ、生成する水を留去しながら10時間反応させた。次いで徐々に圧抜きをしながら常圧にもどし、さらに0.5~2.5kPaの減圧下で反応を進めた。フロー軟化点が100 になったところで常圧にもどし、180 に冷却した。無水トリメリット酸9重量部加え、1時間反応させた。150 に冷却し、スチールベルトクーラーを使用して樹脂(a-5)を得た。

【0143】

冷却管、加熱冷却装置、温度計、攪拌機及び窒素導入管の付いた別の反応槽中に、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド2モル付加物193重量部、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド3モル付加物539重量部、テレフタル酸173重量部、アジピン酸67部、無水トリメリット酸6重量部、及び縮合触媒としてテトラブトキシチタネート3重量部を入れ、加圧下、220 で反応させ、生成する水を留去しながら10時間反応させた。次いで徐々に圧抜きをしながら常圧にもどし、さらに0.5~2.5kPaの減圧下で反応を進めた。酸価が1以下になったところで常圧にもどし、180 に冷却した。無水トリメリット酸80重量部加え、180 で1時間反応後に200 まで昇温し、さらに0.5~2.5kPaの減圧下で反応を進めた。フロー軟化点が137 になったところで常圧にし、さらにフロー軟化点が147 になったところでスチールベルトクーラーを使用して樹脂(a-6)を得た。

【0144】

得られた樹脂(a-5)と樹脂(a-6)の重量比(a-5)/(a-6)が70/30になるようヘンシェルミキサーにて均一化し、非晶性ポリエステル樹脂である非晶性樹

10

20

30

40

50

脂 (A - 3) を得た。

【 0 1 4 5 】

非晶性樹脂 (A - 1) ~ (A - 3) の物性値を表 1 に示す。

【 0 1 4 6 】

【 表 1 】

非晶性樹脂(A)		製造例1		製造例2		製造例3	
		(A-1)		(A-2)		(A-3)	
		(a-1)	(a-2)	(a-3)	(a-4)	(a-5)	(a-6)
アルコール	プロピレングリコール	379	351	-	-	-	-
	ビスフェノールAのエチレンオキシド2モル付加物	2	2	318	169	-	-
	ビスフェノールAのプロピレンオキシド2モル付加物	3	48	421	127	616	193
	ビスフェノールAのプロピレンオキシド3モル付加物	-	-	-	467	161	539
カルボン酸	テレフタル酸	673	625	274	184	268	173
	アジピン酸	38	10	-	-	-	67
	フマル酸	-	-	-	-	1	-
	安息香酸	34	49	-	-	-	-
	無水トリメリット酸	53	75	41	104	9	86
分析値	ガラス転移温度(Tg)(°C)	64		62		58	
	流出開始温度Tfb(A)(°C)	99		97		87	
	酸価(mgKOH/g)	6		22		11	
	水酸基価(mgKOH/g)	23		40		40	
	重量平均分子量	50,000		140,000		150,000	
SP(A)(cal/cm ³) ^{0.5}		11.9		11.2		11.1	

【 0 1 4 7 】

< 製造例 4 > [非晶性樹脂 (A - 4) の合成]

反応槽中にキシレン 267 重量部を仕込み、170 まで昇温した。別の容器にスチレン [出光興産 (株) 製、以下同様] 488 重量部、ブチルアクリレート [(株) 日本触媒製、以下同様] 89 重量部、アクリロニトリル [ナカライテクス (株) 製、以下同様] 23 重量部、キシレン 123 重量部、パーブチル D [ジ - t - ブチルパーオキシド、日油 (株) 製、以下同様] 11 重量部を仕込み、3 時間かけて反応槽に滴下した。滴下ラインをキシレン 20 重量部で洗浄し、さらに同温度で 30 分間保ち重合を完結させた。重合率が 99 % 以上となったことを確認し、減圧してキシレンを脱溶剤して反応槽から取出し、非晶性ビニル樹脂である非晶性樹脂 (A - 4) を得た。

【 0 1 4 8 】

非晶性樹脂 (A - 4) 物性値を表 2 に示す。

【 0 1 4 9 】

【表 2】

非晶性樹脂(A)		製造例4
		(A-4)
		(a-4)
単量体	アクリロニトリル	23
	スチレン	488
	ブチルアクリレート	89
重合開始剤	ジ- <i>t</i> -ブチルパーオキシド	11
分析値	ガラス転移温度(T _g)(°C)	60
	流出開始温度T _{fb} (A)(°C)	90
	酸価(mgKOH/g)	1
	水酸基価(mgKOH/g)	1
	重量平均分子量	13,000
SP(A)(cal/cm ³) ^{0.5}		10.6

10

【0150】

<製造例5> [結晶性ビニル樹脂(B-1)の製造]

オートクレーブにトルエン46部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で105まで昇温した。ベヘニルアクリレート[日油(株)製、以下同様]64.0部、スチレン16.7部、アクリロニトリル16.7部、カレンズMOI[2-イソシアナトエチルメタクリレート、昭和電工(株)製、以下同様]1.9部、パーブチルO[*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、日油(株)製、以下同様]0.4部、及びトルエン23部の混合溶液を、オートクレーブ内温度を105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。さらに同温度で4時間保ち重合を完結させたのち、メタノールを0.6部、ネオスタンU-600[日東化成(株)製、以下同様]0.5部を加え、90で6時間反応を行った。単量体(a)の反応率を確認したところ、反応率が98%未満であったため、さらにパーブチルOを0.1部投入し、反応率が98%以上まで反応させた。その後100にて脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂(B-1)を得た。

20

【0151】

<製造例6> [結晶性ビニル樹脂(B-2)の製造]

オートクレーブにキシレン18.3部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で170まで昇温した。ベヘニルアクリレート60.0部、スチレン10.0部、アクリロニトリル30.0部、パーブチルD[ジ-*t*-ブチルパーオキシド、日油(株)製、以下同様]4部、及びキシレン13.3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、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1.7部で洗浄した。さらに同温度で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98%未満であったため、さらにパーブチルDを0.5部投入し、反応率が98%以上まで反応させた。170で3時間0.5~2.5kPaの減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂(B-2)を得た。

30

40

【0152】

<製造例7> [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18.3部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で170まで昇温した。ベヘニルアクリレート80.0部、酢酸ビニル10.0部[日本酢ビ・ポパル(株)製、以下同様]、アクリロニトリル10.0部、パーブチルD0.2部、及びキシレン13.3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、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1.7部で洗浄した。さらに同温度で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98%未満であったため、さらにパーブチルDを0.1部投入し、反応率が98%以上まで反応させた。170で3時間0.5~2.5kPaの減圧下で

50

脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂 (B - 3) を得た。

【 0 1 5 3 】

< 製造例 8 > [結晶性ビニル樹脂 (B - 4) の製造]

オートクレーブにキシレン 18.3 部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で 170 まで昇温した。ステアリルアクリレート 80.0 部 [協栄社 (株) 製、以下同様]、スチレン 10.0 部、アクリロニトリル 10.0 部、パーブチル D 1 部、及びキシレン 13.3 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、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 1.7 部で洗浄した。さらに同温度で 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 98% 未満であったため、さらにパーブチル D を 0.3 部投入し、反応率が 98% 以上まで反応させた。170 で 3 時間 0.5 ~ 2.5 k P a の減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂 (B - 4) を得た。

10

【 0 1 5 4 】

< 製造例 9 > [結晶性ビニル樹脂 (B - 5) の製造]

オートクレーブにキシレン 18.3 部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で 170 まで昇温した。ベヘニルアクリレート 60.0 部、スチレン 7.5 部、酢酸ビニル 10.0 部、アクリル酸 2.5 部 [三菱ケミカル (株) 製]、アクリロニトリル 20.0 部、パーブチル D 0.2 部、及びキシレン 13.3 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、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 1.7 部で洗浄した。さらに同温度で 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 98% 未満であったため、さらにパーブチル D を 0.1 部投入し、反応率が 98% 以上まで反応させた。170 で 3 時間 0.5 ~ 2.5 k P a の減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂 (B - 5) を得た。

20

【 0 1 5 5 】

< 製造例 10 > [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 18.3 部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で 170 まで昇温した。ベヘニルアクリレート 50.0 部、スチレン 10.0 部、酢酸ビニル 20.0 部、アクリロニトリル 20.0 部、パーブチル D 1 部、及びキシレン 13.3 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、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 1.7 部で洗浄した。さらに同温度で 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 98% 未満であったため、さらにパーブチル D を 0.3 部投入し、反応率が 98% 以上まで反応させた。170 で 3 時間 0.5 ~ 2.5 k P a の減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂 (B - 6) を得た。

30

【 0 1 5 6 】

< 製造例 11 > [結晶性ビニル樹脂 (B - 7) の製造]

オートクレーブにキシレン 18.3 部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で 170 まで昇温した。ベヘニルアクリレート 30.0 部、酢酸ビニル 70.0 部、パーブチル D 2 部、及びキシレン 13.3 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、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 1.7 部で洗浄した。さらに同温度で 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 98% 未満であったため、さらにパーブチル D を 0.5 部投入し、反応率が 98% 以上まで反応させた。170 で 3 時間 0.5 ~ 2.5 k P a の減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂 (B - 7) を得た。

40

【 0 1 5 7 】

< 製造例 12 > [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、ヒドロキノ 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

50

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。

【0158】

<製造例13> [結晶性ビニル樹脂(B-8)の製造]

オートクレーブにキシレン18.3部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で170℃まで昇温した。製造例12で得たトリアコンチルアクリレート80.0部、酢酸ビニル10.0部、アクリロニトリル10.0部、パーブチルD0.2部、及びキシレン13.3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、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1.7部で洗浄した。さらに同温度で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98%未満であったため、さらにパーブチルDを0.1部投入し、反応率が98%以上まで反応させた。170℃で3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。

10

【0159】

<製造例14> [結晶性ビニル樹脂(B-9)の製造]

オートクレーブにトルエン30部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で60℃まで昇温した。ベヘニルアクリレート40.0部、メタクリロニトリル25.0部[ナカライテクス(株)製、以下同様]、酢酸ビニル25.0部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル10.0部[ナカライテクス(株)製、以下同様]、パーブチルO[t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート]1.0部、及びトルエン60.0部の混合溶液を、オートクレーブ内温度を95℃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、滴下ラインをトルエン10部で洗浄した。さらに同温度で10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98%未満であったため、さらにパーブチルO1.0部を投入し、反応率が98%以上まで反応させた。170℃で3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-9)を得た。

20

30

【0160】

<製造例15> [結晶性ビニル樹脂(B-10)の製造]

オートクレーブにトルエン30部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で60℃まで昇温した。ベヘニルアクリレート60.0部、スチレン10.0部、アクリロニトリル5.0部、酢酸ビニル20.0部、アクリル酸[(株)日本触媒製 以下同様]5.0部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)[富士フィルム和光純薬(株)製、以下同様]1.0部、及びトルエン60.0部の混合溶液を、オートクレーブ内温度を60℃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、滴下ラインをトルエン10部で洗浄した。さらに同温度で10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98%未満であったため、さらに2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を1.0部投入し、反応率が98%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-10)を得た。

40

【0161】

<製造例16> [結晶性ビニル樹脂(B-11)の製造]

オートクレーブにトルエン30部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で60℃まで昇温した。ベヘニルアクリレート60.0部、スチレン25.0部、メタクリル酸5.0部、アクリロニトリル10.0部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.0部、及びトルエン60.0部の混合溶液を、オートクレーブ内温度を60℃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

50

トルエン10.0部で洗浄した。さらに同温度で10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98%未満であったため、さらに2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を1.0部投入し、反応率が98%以上まで反応させた。120で6時間0.5~2.5kPaの減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂(B-11)を得た。

【0162】

<比較製造例1> [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18.3部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で170まで昇温した。ステアリルアクリレート60.0部、スチレン20.0部、アクリロニトリル20.0部、パーブチルD0.3部、及びキシレン13.3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、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1.7部で洗浄した。さらに同温度で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98%未満であったため、さらにパーブチルDを0.1部投入し、反応率が98%以上まで反応させた。170で3時間0.5~2.5kPaの減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂(B'-1)を得た。

10

【0163】

<比較製造例2> [結晶性ビニル樹脂(B'-2)の製造]

オートクレーブにキシレン18.3部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で170まで昇温した。ステアリルアクリレート49.0部、スチレン31.0部、アクリロニトリル20.0部、パーブチルD0.9部、及びキシレン13.3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、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1.7部で洗浄した。さらに同温度で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98%未満であったため、さらにパーブチルDを0.2部投入し、反応率が98%以上まで反応させた。170で3時間0.5~2.5kPaの減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂(B'-2)を得た。

20

【0164】

<比較製造例3> [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18.3部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で170まで昇温した。ベヘニルアクリレート70.0部、アクリル酸ブチル30.0部、パーブチルO0.5部、及びキシレン13.3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、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1.7部で洗浄した。さらに同温度で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98%未満であったため、さらにパーブチルOを0.5部投入し、反応率が98%以上まで反応させた。170で3時間0.5~2.5kPaの減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂(B'-3)を得た。

30

【0165】

<比較製造例4> [結晶性ビニル樹脂(B'-4)の製造]

オートクレーブにトルエン30部を仕込み、窒素で置換した後、攪拌下密閉状態で60まで昇温した。ベヘニルアクリレート60.0部、スチレン20.0部、メタクリル酸10.0部、アクリロニトリル10.0部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.0部、及びトルエン60.0部の混合溶液を、オートクレーブ内温度を60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、滴下ラインをトルエン10.0部で洗浄した。さらに同温度で10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98%未満であったため、さらに2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を1.0部投入し、反応率が98%以上まで反応させた。120で6時間0.5~2.5kPaの減圧下で脱溶剤を行い、結晶性ビニル樹脂(B'-4)を得た。

40

【0166】

50

単量体 (a) の反応率 (%) は N M R や G C など、残存する単量体量を同定する方法で算出することができるが、ここでは N M R で算出した。

< 測定条件 >

装置：ブルカーバイオスピン社製「A V A N C E I I I H D 4 0 0」

積算回数：4回

緩和時間：1秒

< サンプル調製 >

N M R チューブにサンプルを 1 0 0 m g、重水素化溶媒（例えば重クロロホルム）を 0 . 8 m L 加え樹脂を溶解させた。

< 解析及び計算 >

反応前の単量体 (a) のプロトンの面積、残存する単量体 (a) のプロトンの面積並びに単量体 (a) 及び結晶性ビニル樹脂 (B) の鎖状炭化水素基の末端メチル基のプロトンの面積に基づき、下記の式により反応率を算出した。

反応率： $100 \times \left[\frac{\{ \text{反応前の単量体 (a) の二重結合炭素に結合しているプロトンの面積} / \text{単量体 (a) 及び結晶性ビニル樹脂 (B) の鎖状炭化水素基の末端メチル基のプロトンの面積} \} - \{ \text{残存する単量体 (a) の二重結合炭素に結合しているプロトンの面積} / \text{単量体 (a) 及び結晶性ビニル樹脂 (B) の鎖状炭化水素基の末端メチル基のプロトンの面積} \}}{\{ \text{反応前の単量体 (a) の二重結合炭素に結合しているプロトンの面積} / \text{単量体 (a) 及び結晶性ビニル樹脂 (B) の鎖状炭化水素基の末端メチル基のプロトンの面積} \}} \right]$

例えば単量体 (a) がベヘニルアクリレートであれば、二重結合炭素に結合しているプロトン (約 6 . 4 p p m) と、鎖状炭化水素基の末端メチル基のプロトン (約 0 . 9 p p m) を使用した。

【 0 1 6 7 】

結晶性ビニル樹脂 (B - 1) ~ (B - 1 1) 及び (B ' - 1) ~ (B ' - 4) の物性値を表 3 に示す。結晶性ビニル樹脂 (B) の吸熱ピークトップ温度、吸熱ピークの半値幅、吸熱ピークに基づく吸熱量 Q 1 は下記の方法で測定した。

吸熱ピークトップ温度は、示差走査熱量計 { T A I n s t r u m e n t s (株) 製 D S C Q 2 0 } を用いて測定した。結晶性ビニル樹脂 (B) を 2 0 から 1 0 / 分の条件で 1 5 0 まで第 1 回目の昇温を行い、続いて 1 5 0 から 1 0 / 分の条件で 0 まで冷却し、続いて 0 から 1 0 / 分の条件で 1 5 0 まで第 2 回目の昇温をした際の第 2 回目の昇温過程の吸熱ピークのトップを示す温度を結晶性ビニル樹脂 (B) の吸熱ピークトップ温度 (吸熱ピークのピークトップ温度) とした。

示差走査熱量計による第 2 回目の昇温過程において吸熱ピークに基づく吸熱量を、吸熱ピークに基づく吸熱量 Q 1 とした。

吸熱ピークのピークトップ温度の測定によって得られた D S C 曲線に基づいて、吸熱ピークのベースラインからピーク最大高さにおける 2 分の 1 高さにおけるピークの温度幅を、吸熱ピークの半値幅とした。

【 0 1 6 8 】

10

20

30

【表 3】

	製造例5 (B-1)	製造例6 (B-2)	製造例7 (B-3)	製造例8 (B-4)	製造例9 (B-5)	製造例10 (B-6)	製造例11 (B-7)	製造例13 (B-8)	製造例14 (B-9)	製造例15 (B-10)	製造例16 (B-11)	比較製造例1 (B-1)	比較製造例2 (B-2)	比較製造例3 (B-3)	比較製造例4 (B-4)
結晶性ニル樹脂(B)															
単量体 (a)	64.0	60.0	80.0	-	60.0	50.0	30.0	-	40.0	60.0	60.0	-	-	70.0	60.0
	-	-	-	80.0	-	-	-	-	-	-	-	60.0	49.0	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	80.0	-	-	-	-	-	-	-
単量体 (b)	16.7	10.0	-	10.0	7.5	10.0	-	-	-	10.0	25.0	20.0	31.0	-	20.0
	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-
	-	-	10.0	-	10.0	20.0	70.0	10.0	25.0	20.0	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30.0	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	10.0
	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-	-	-	-	-
単量体 (d)	16.7	30.0	10.0	10.0	20.0	20.0	-	10.0	-	5.0	10.0	20.0	20.0	-	10.0
	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	25.0	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.5	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	1.0	-
	-	4.5	0.3	1.3	0.3	1.3	2.5	0.3	-	-	-	0.4	1.1	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	-	-	-	2.0
(B)を構成する単量体中の(a)の重量割合(重量%)	64	60	80	80	60	50	30	80	40	60	60	60	49	70	60
	64	61	68	46	63	62	60	89	57	62	65	45	39	60	68
	5	5	3	6	6	4	4	3	4	2	2	8	6	7	3
	51	14	78	30	20	15	10	90	30	30	20	10	4	40	30
	0	0	0	0	17	0	0	0	0	40	30	0	0	0	62
	110,000	5,000	17,000	9,000	21,000	10,000	7,000	14,000	15,000	25,000	60,000	25,000	11,000	30,000	70,000
	10.4	10.7	9.6	9.7	10.4	10.5	10.1	9.6	10.7	9.9	10.1	10.4	10.6	9.2	10.2
SP(B) (cal/cm ³) ^{0.5}															

【0169】

<実施例1> [トナーバインダー(C-1)の製造]

10

20

30

40

50

非晶性樹脂(A-1)90部及び結晶性ビニル樹脂(B-1)10部を混合し、二軸混練機〔(株)池貝製PCM-30〕で混練した。得られたものを冷却することにより、本発明のトナーバインダー(C-1)を得た。

【0170】

<実施例2~18>〔トナーバインダー(C-2)~(C-18)の製造〕

表4に示した重量部数の非晶性樹脂(A)と結晶性ビニル樹脂(B)を混合し、実施例1と同様にして、本発明のトナーバインダー(C-2)~(C-18)を得た。

【0171】

<比較例1~6>〔トナーバインダー(C'-1)~(C'-6)の製造〕

表4に示した重量部数の非晶性樹脂(A)と結晶性ビニル樹脂(B)もしくは(B')を混合し、実施例1と同様にして、トナーバインダー(C'-1)~(C'-6)を得た。なお、トナーバインダー(C'-1)及び(C'-5)は吸熱ピークの半値幅が大きく、(C'-2)は吸熱ピークトップ温度が小さく、(C'-3)は結晶性ビニル樹脂(B)の含有量が少なく、(C'-4)は結晶性ビニル樹脂(B)の含有量が多く、(C'-6)は結晶性ビニル樹脂(B)の酸価が多い。

10

【0172】

表4にトナーバインダーの分析値を示す。吸熱ピークトップ温度、吸熱ピークの半値幅及び吸熱ピークに基づく吸熱量Q1は下記の方法で測定した。

トナーバインダーの吸熱ピークトップ温度は示差走査熱量計{TA Instruments(株)製DSC20}を用いて測定した。トナーバインダーを20 から10 /分の条件で150 まで第1回目の昇温を行い、続いて150 から10 /分の条件で0 まで冷却し、続いて0 から10 /分の条件で150 まで第2回目の昇温をした際の第2回目の昇温過程の結晶性ビニル樹脂(B)由来の吸熱ピークのトップを示す温度を、吸熱ピークトップ温度とした。

20

示差走査熱量計による第2回目の昇温過程において結晶性ビニル樹脂(B)由来の吸熱ピークに基づく吸熱量を、吸熱ピークに基づく吸熱量Q1とした。

吸熱ピークの半値幅は、トナーバインダーの結晶性ビニル樹脂(B)由来の吸熱ピークの半値幅である。吸熱ピークのピークトップ温度の測定によって得られるDSC曲線に基づいて、吸熱ピークのベースラインからピーク最大高さにおける2分の1高さにおけるピークの温度幅を、吸熱ピークの半値幅とした。

30

【0173】

【表 4】

	実施例																	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2	3	4	5	6
	(G-1)	(G-2)	(C-3)	(C-4)	(G-5)	(C-6)	(C-7)	(G-8)	(G-9)	(G-10)	(G-11)	(C-12)	(C-13)	(C-14)	(G-15)	(C-16)	(C-17)	(G-18)	(C'-1)	(C'-2)	(C'-3)	(C'-4)	(C'-5)	(C'-6)
トナハインダー(C)	90	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	90	90	90	90	-	-	-	98	-	-	-
非晶性樹脂(A)	-	-	90	90	-	-	-	-	-	81	90	90	-	90	-	-	-	-	-	90	90	75	90	90
(A-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(A-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(A-3)	-	-	-	-	90	90	90	90	97	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(A-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-
(B-1)	10	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B-2)	-	10	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-
(B-3)	-	-	10	-	-	-	10	-	3	19	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	2	-	-	-
(B-4)	-	-	-	10	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B-5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B-6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B-7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B-8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B-9)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B-10)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-
(B-11)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
(B'-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
(B'-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
(B'-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B'-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
分析値	62	61	60	59	56	55	57	57	57	59	60	61	63	61	62	62	61	55	59	59	63	59	60	61
ガラス転移温度(T _g) (°C)	89	85	88	86	74	67	78	77	84	68	83	86	91	90	84	83	84	75	85	85	97	66	85	83
流出開始温度T _b (°C)	63	60	67	44	62	60	66	44	67	65	60	60	59	88	56	60	63	67	43	38	67	59	60	60
吸熱ピーク温度(°C)	5	5	3	6	6	6	3	6	3	3	6	4	5	3	4	2	2	3	9	6	3	6	7	2
吸熱ピークに基く吸熱量Q1(J/g)	5	1	7	3	4	1	7	3	2	15	2	1	1	9	2	3	3	4	1	0.3	0.2	1	4	3
酸値(mgKOH/g)	5	5	20	20	10	10	10	10	11	18	22	20	5	20	5	9	9	1	20	20	6	17	20	24
T _b (A)-T _b (G) (°C)	10	14	9	11	13	20	9	10	3	29	14	11	8	7	15	16	15	25	12	14	2	31	14	16
SP(A)-SP(B) (cal/cm ³) ^{0.5}	1.5	1.2	1.6	1.5	0.7	0.4	1.5	1.4	1.5	1.6	0.8	0.7	1.8	1.6	1.2	2.0	1.8	1.0	0.8	0.6	2.3	0.5	2.0	1.0

<実施例 19> [トナー (T-1) の製造]

トナーバインダー (C-1) 85部に対して、顔料のカーボンブラック [三菱化学 (株) 製、MA-100] 8部、離型剤のカルナバワックス [日本ワックス社製、カルナバワックス] 4部、荷電制御剤アイゼンスピロンブラック [保土谷化学工業 (株) 製、T-77] 2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。ついで気流式微粉碎機 [(株)栗本鐵工所製 KJ-25] を用いて微粉碎した後、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、体積平均粒径が 7 μm のトナー粒子を得た。

ついで、トナー粒子 99部に流動化剤として疎水性シリカ [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、本発明のトナー (T-1) を得た。

10

【0175】

<実施例 20~36> [トナー (T-2) ~ (T-18) の製造]

表 5~6 に記載した原料の配合部数で、実施例 19 と同様にトナーを製造し、本発明のトナー (T-2) ~ (T-18) を得た。

【0176】

<比較例 7~12> [トナー (T'-1) ~ (T'-6) の製造]

表 6 に記載した原料の配合部数で、実施例 16 と同様にトナーを製造し、トナー (T'-1) ~ (T'-4) を得た。

20

【0177】

<実施例 37> [トナー (T-19) の製造]

[離型剤分散液の製造]

冷却管、温度計及び攪拌機を備えた反応容器に、離型剤のカルナバワックス [日本ワックス社製、カルナバワックス] 15部及び酢酸エチル 85部を投入し、80 に加熱して溶解し、1時間かけて 30 まで冷却し、カルナバワックスを微粒子状に晶析させ、さらにウルトラビスコムル [型番 UVM-5 アイメックス社製] で湿式粉碎し離型剤分散液を得た。

【0178】

[微粒子分散液の製造]

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水 683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩 [エレミノール RS-30、三洋化成工業 (株) 製] 11部、スチレン 139部、メタクリル酸 138部、アクリル酸ブチル 184部及び過硫酸アンモニウム 1部を仕込み、400回転/分で 15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75 まで升温し 5時間反応させた。更に、1%過硫酸アンモニウム水溶液 30部を加え、75 で 5時間熟成してビニルポリマー (スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体) の水性分散液である微粒子分散液 1を得た。微粒子分散液 1をレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置 [株式会社堀場製作所製、LA-920] で測定した体積平均粒径は、0.15 μmであった。

30

40

【0179】

[顔料マスターバッチの製造]

水 1200部、顔料のカーボンブラック [キャボット社製、リーガル 400R] 40部、実施例 1 で製造したトナーバインダー (C-1) 20部をヘンシェルミキサーで混合し、混合物を 3本ロールを用いて 90 で 30分混練後、圧延冷却しバルペライザーで粉碎して顔料マスターバッチを得た。

【0180】

[水相の製造]

攪拌棒をセットした容器に、水 955部、微粒子分散液 1を 5部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム水溶液 [エレミノール MON7、三洋化成工業 (株) 製

50

] 30部を投入し、乳白色の液体である水相を得た。

【0181】

[トナー(T-19)の製造]

ビーカー内にトナーバインダー(C-1)191部、顔料マスターバッチ25部、離型剤分散液67部、酢酸エチル124部を投入して溶解・混合均一化し、油相を得た。この油相中に水相600部を添加し、TKホモミキサー(特殊機化工業社製)を使用し、回転数12000rpmで25で1分間分散操作を行い、さらにフィルムエバポレータで減圧度-0.05MPa(ゲージ圧)、温度40、回転数100rpmの条件で30分間脱溶剤し、トナーバインダー(C-1)を含む樹脂粒子の水性分散体(X1)を得た。

分散体(X1)100部を遠心分離し、更に水60部を加えて遠心分離して固液分離する工程を2回繰り返した後、35で1時間乾燥した後に、エルボージェット分級機で、3.17μm以下の微粉が12個数%以下、8.0μm以上の粗粉が3体積%以下となるように、微粉及び粗粉を除去してトナー粒子を得た。

次に、得られたトナー粒子99部に対し、疎水性シリカ[日本アエロジル(株)製、アエロジルR972]を1部添加し、サンプルミルにて周速を15m/secとして30秒混合、1分間休止を5サイクル行い、トナー(T-19)を得た。

【0182】

[評価方法]

以下に、得られたトナー(T-1)~(T-19)及び(T'-1)~(T'-6)の低温定着性、耐ホットオフセット性、粉碎性、画像強度、耐熱保存性、帯電安定性、光沢性及び耐久性の測定方法と評価方法を、判定基準を含めて説明する。評価結果を表5~6に示す。

【0183】

<低温定着性>

トナーを紙面上に1.00mg/cm²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)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。

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する。この評価条件では、一般には125以下であることが好ましい。

【0184】

<耐ホットオフセット性(ホットオフセット発生温度)>

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。

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。

【0185】

<粉碎性>

実施例に用いた各トナーバインダー(C-1)~(C-18)及び(C'-1)~(C'-6)85部に対して、それぞれ顔料のカーボンブラックMA-100を8部、離型剤のカルナバワックスを4部、荷電制御剤T-77を2部を加え、ヘンシェルミキサーを用いて予備混合した後、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

10

20

30

40

50

アジャスターリング：15 mm

ルーバーの大きさ：中

粉砕性評価用粒子の微粉砕物を分級せずに、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 III（コールター社製）〕により測定し、で粉砕性を評価した。粉砕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、粉砕性に優れることを意味する。この評価条件では、 $8.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0186】

<画像強度>

前記の低温定着性の評価で定着した画像を、JIS K5600-5-4（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。

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。

【0187】

<耐熱保存性>

トナー1gと疎水性シリカ（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、ブロッキングの程度を目視で判断し、下記判定基準で耐熱保存性を評価した。

【0188】

[判定基準]

：ブロッキングが全く発生していない。

：一部にブロッキングが発生している。

x：全体にブロッキングが発生している。

【0189】

<帯電安定性>

(1) トナー0.5gとフェライトキャリア（パウダーテック社製、F-150）20gとを50mLのガラス瓶に入れ、これを23、相対湿度50%で8時間以上調湿した。

(2) ターブラーシェーカーミキサーにて50rpmで10分間及び120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120分後の帯電量/摩擦時間10分後の帯電量」を計算し、これを帯電安定性の指標とした。帯電安定性の評価結果として「摩擦時間120分後の帯電量/摩擦時間10分後の帯電量」を表5～6に示す。

本指標が大きいほど帯電安定性に優れることを意味する。この評価条件では0.7以上であると好ましい。

【0190】

<光沢性>

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、トナーの定着を行った。次に、トナーが定着した紙面の下に白色の厚紙を敷き、光沢度計（株式会社堀場製作所製、「IG-330」）を用いて、入射角度60度にて、印字画像の光沢度（%）を、コールドオフセットの発生温度（MFT）以上の温度からホットオフセットが発生した温度まで、5ごとに測定し、その範囲において最も高い光沢度（%）をトナーの光沢性の指標とした。例えば、光沢度が120では10%、125では15%、130では20%、135では18%であれば、130の20%が最も高い値なので20%を採用する。光沢性の指標として、光沢度を表5～6に示した。

光沢度が高いほど、光沢性に優れることを意味する。この評価条件では、15%以上が好ましい。

【0191】

10

20

30

40

50

< 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 [A R 5 0 3 0、シャープ(株)製] 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。

【 0 1 9 2 】

[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。

【 0 1 9 3 】

【 表 5 】

		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
		(T-1)	(T-2)	(T-3)	(T-4)	(T-5)	(T-6)	(T-7)	(T-8)	(T-9)	(T-10)	(T-11)	(T-12)	(T-13)	
		粉砕	粉砕	粉砕	粉砕	粉砕	粉砕	粉砕	粉砕	粉砕	粉砕	粉砕	粉砕	粉砕	
トナー	組成 (重量部)	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		トナーハイダー(C-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		トナーハイダー(C-2)	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		トナーハイダー(C-3)	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		トナーハイダー(C-4)	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		トナーハイダー(C-5)	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-
		トナーハイダー(C-6)	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-
		トナーハイダー(C-7)	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-
		トナーハイダー(C-8)	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-
		トナーハイダー(C-9)	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-
		トナーハイダー(C-10)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-
		トナーハイダー(C-11)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-
		トナーハイダー(C-12)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-
トナーハイダー(C-13)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85		
顔料		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
荷電制御剤		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
離型剤		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
流動化剤		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		110	105	105	105	100	90	100	100	105	90	105	105	120	
低温定着性 (°C)		190	190	190	190	185	180	185	190	200	180	180	190	190	
耐ホットオフセット性 (°C)		5.9	6.0	6.8	6.7	6.5	6.5	6.3	6.4	6.2	6.9	6.7	6.5	5.6	
粉砕性(μm)		HB	HB	2H	2H	H	H	H	H	2H	HB	H	H	HB	
画像強度		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐熱保存性		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	
帯電安定性		18%	19%	15%	15%	20%	22%	18%	17%	15%	23%	16%	15%	18%	
光沢性		○	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	
耐久性															

【表 6】

	実施例										比較例					
	32	33	34	35	36	37	7	8	9	10	11	12				
トナー	(T-14)	(T-15)	(T-16)	(T-17)	(T-18)	(T-19)	(T-1)	(T-2)	(T-3)	(T-4)	(T-5)	(T-6)				
製法	粉砕	粉砕	粉砕	粉砕	粉砕	溶解懸濁	粉砕	粉砕	粉砕	粉砕	粉砕	粉砕				
トナー 組成 (重量部)	トナーバインダー(C-1)	-	-	-	-	88	-	-	-	-	-	-				
	トナーバインダー(C-14)	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	トナーバインダー(C-15)	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	トナーバインダー(C-16)	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-				
	トナーバインダー(C-17)	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-				
	トナーバインダー(C-18)	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-				
	トナーバインダー(C'-1)	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-				
	トナーバインダー(C'-2)	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-				
	トナーバインダー(C'-3)	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-				
	トナーバインダー(C'-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-				
トナーバインダー(C'-5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-					
トナーバインダー(C'-6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85					
顔料	8	8	8	8	8	7	8	8	8	8	8	8				
荷電制御剤	2	2	2	2	2	-	2	2	2	2	2	2				
離型剤	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4				
流動化剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1				
性能 結果	低温定着性 (°C)	110	110	105	105	105	105	105	130	90	105	105				
	耐ホットオフセット性 (°C)	200	200	190	200	180	180	180	200	150	180	190				
	粉砕性(μm)	7.0	7.0	6.5	6.0	6.2	5.9	6.6	6.7	8.1	6.7	6.5				
	画像強度	H	H	H	H	HB	HB	H	B	HB	B	H				
	耐熱保存性	○	○	○	○	○	○	△	x	○	○	x				
	帯電安定性	0.9	0.8	0.7	0.7	0.9	0.8	0.8	0.8	0.9	0.7	0.7				
	光沢性	15%	15%	15%	15%	25%	16%	17%	12%	21%	20%	15%				
	耐久性	◎	◎	○	◎	○	◎	△	x	○	○	△				

【0195】

表5～6の評価結果から明らかなように、本発明のトナーバインダーを用いた実施例19～37のトナー(T-1)～(T-19)はいずれもすべての性能評価において優れた

10

20

30

40

50

結果が得られた。一方、比較例 7 ~ 12 のトナーは、いくつかの性能項目が不良であった。比較例 7 は耐熱保存性及び耐久性が悪く、比較例 8 は耐熱保存性、画像強度及び耐久性が悪く、比較例 9 は低温定着性及び光沢性が悪く、比較例 10 は耐ホットオフセット性、粉碎性、画像強度が悪く、比較例 11 は画像強度、耐熱保存性、耐久性が悪く、比較例 12 は耐熱保存性、帯電安定性が悪かった。

【産業上の利用可能性】

【0196】

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、粉碎性、画像強度、耐熱保存性、帯電安定性、光沢性及び耐久性に優れ、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バインダーとして好適に使用できる。

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として好適である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 8 F 220/10 (2006.01) C 0 8 G 63/672
C 0 8 F 220/10

(56) 参考文献 特開平 0 6 - 1 4 8 9 3 6 (J P , A)
国際公開第 9 7 / 0 0 7 4 3 1 (W O , A 1)
特開 2 0 0 7 - 1 9 3 0 6 9 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 3 2 8 5 1 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 0 2 4 9 2 0 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 0 8 0 5 8 6 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 1 0 1 5 0 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 1 6 7 4 4 7 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G 0 3 G 9 / 0 8 - 9 / 0 9 7