

(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  
2019年4月18日(18.04.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/073731 A1

- (51) 国際特許分類:  
G03G 9/087 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/033420
- (22) 国際出願日: 2018年9月10日(10.09.2018)
- (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 2017-199263 2017年10月13日(13.10.2017) 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番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 尾高 成志 (ODAKA, Seiji); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 黒田 大樹 (KURODA, Daiki); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町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36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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: TONER BINDER AND TONER

(54) 発明の名称: トナーバインダー及びトナー

(57) Abstract: The present invention relates to a toner binder which comprises a polyester resin (A) and a vinyl resin (B), wherein the polyester resin (A) is a resin including a polyester (A1) crosslinked with carbon-carbon bonds and the vinyl resin (B) is a polymer of one or more monomers including a monomer (a) as an essential constituent monomer, the monomer (a) being a C<sub>21-40</sub> (meth)acrylate including a chain hydrocarbon group and the weight proportion of the monomer (a) in the monomers constituting the vinyl resin (B) being 15-99 wt% based on the weight of the vinyl resin (B).

(57) 要約: 本発明は、ポリエステル樹脂 (A) とビニル樹脂 (B) とを含有するトナーバインダーであって、上記ポリエステル樹脂 (A) はポリエステル (A1) が炭素-炭素結合により架橋された樹脂であり、上記ビニル樹脂 (B) が単量体 (a) を必須構成単量体とする重合体であり、上記単量体 (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、上記ビニル樹脂 (B) を構成する単量体中の上記単量体 (a) の重量割合が上記ビニル樹脂 (B) の重量を基準として、15~99重量%であるトナーバインダーに関する。

WO 2019/073731 A1

## 明 細 書

発明の名称： トナーバインダー及びトナー

### 技術分野

[0001] 本発明は、トナーバインダー及びトナーに関する。

### 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。

[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、最近では用いられる転写材として、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するため、耐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）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、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] 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1）。

しかしながら、この方法は高温でのオフセット現象はある程度防止できても、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十分に答えられていない。

[0007] 一方で低温定着温度を下げる材料として結晶性ビニル樹脂を用いたトナーが提案されている（特許文献2）。

しかしながら、この方法でも低温定着性が改良されるが、高温での耐オフセット性が不十分であった。

[0008] 以上、述べたように、低温定着性、耐オフセット性を維持しつつ、粉砕性、画像強度、耐熱保存性、光沢性、耐久性のすべてを満足する優れたトナーバインダー及びトナーは、これまでなかった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0009] 特許文献1：特開2017-003985号公報

特許文献2：特開2007-193069号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、低温定着性、耐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、光沢性及び耐久性のすべてを満足する優れたトナーバインダー及びトナ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

[0011] 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）とビニル樹脂（B）とを含有するトナーバインダーであって、上記ポリエステル樹脂（A）はポリエステル（A1）が炭素-炭素結合により架橋された樹脂であり、上記ビニル樹脂（B）が単量体（a）を必須構成単量体とする重合体であり、上記単量体（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、上記ビニル樹脂（B）を構成する単量体中の上記単量体（a）の重量割合が上記ビニル樹脂（B）の重量を基準として、15～99重量%であるトナーバインダー、及び、このトナーバインダーを含有するトナーである。

## 発明の効果

[0012] 本発明により、低温定着性、耐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バインダー及びトナ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

[0013] 本発明のトナーバインダーは、ポリエステル樹脂（A）とビニル樹脂（B）とを含有するトナーバインダーであって、上記ポリエステル樹脂（A）はポリエステル（A1）が炭素-炭素結合により架橋された樹脂であり、上記ビニル樹脂（B）が単量体（a）を必須構成単量体とする重合体であり、上記単量体（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、上記ビニル樹脂（B）を構成する単量体中の上記単量体（a）の重量割合が上記ビニル樹脂（B）の重量を基準として、15～99重

量%であるトナーバインダーである。

以下に、本発明のトナーバインダーを順次、説明する。

[0014] 本発明のトナーバインダーは、ポリエステル（A1）が炭素-炭素結合により架橋された樹脂であるポリエステル樹脂（A）を必須成分として含む。

ポリエステル樹脂（A）は、ポリエステル（A1）を炭素-炭素結合により架橋した構造を有する樹脂である。炭素-炭素結合による架橋は、ポリエステル（A1）分子に含まれる炭素原子のうち少なくとも1つの炭素原子と、ポリエステル（A1）分子に含まれる他の炭素原子とが直接結合することにより形成される。

ここでいうポリエステル（A1）は特に限定はなく、炭素-炭素結合により架橋した状態となるものであればどのようなポリエステルでもよい。

なかでも架橋構造を形成し易いという観点から、好ましくは炭素-炭素二重結合を有するポリエステル（A11）である。

また、ポリエステル樹脂（A）の炭素-炭素結合による架橋の少なくとも一部は、上記ポリエステル（A11）分子に存在する一の炭素-炭素二重結合を構成していた炭素原子がポリエステル（A11）分子に存在する他の炭素-炭素二重結合を構成していた炭素原子と結合することにより形成された炭素-炭素結合であることが好ましい。

一の炭素-炭素二重結合と他の炭素-炭素二重結合は、同一のポリエステル（A11）分子内に存在していてもよく、別々のポリエステル（A11）分子に存在していてもよい。

ポリエステル樹脂（A）は上記ポリエステル（A11）の炭素-炭素二重結合を反応させる他、加熱等による水素引き抜き反応によってポリエステル（A1）に含まれる炭素原子に結合した水素原子を引き抜いて架橋する方法（水素原子引き抜き反応とも言う）等によっても得ることができる。

[0015] 炭素-炭素結合を生成する架橋反応の形態としては、例えば、不飽和二重結合をポリエステル樹脂の主鎖や側鎖に導入し、ラジカル付加反応、カチオン付加反応又はアニオン付加反応等によって反応させ、分子間炭素-炭素結合

を生成させる反応、及び過酸化物等を用いて水素原子引き抜き反応によって分子間炭素-炭素結合を生成させる反応等が挙げられる。

なお、上記の架橋反応によってネットワークを形成したポリエステル樹脂はテトラヒドロフラン（THF）に溶解することができないため、架橋反応によってネットワークが形成されたポリエステル樹脂であることは、ポリエステル樹脂をTHFに溶解してTHFに不溶な成分（THF不溶解分）を有することで確認することができる。

[0016] 本発明のトナーバインダーに用いるポリエステル樹脂（A）は、炭素-炭素結合を生成する架橋反応によりポリエステル（A1）を架橋した樹脂であり、これらの架橋反応の形態のうち、炭素-炭素結合を生成する架橋反応としては、粉碎性、低温定着性の観点から炭素-炭素二重結合を有するポリエステル（A11）をラジカル付加反応、カチオン付加反応又はアニオン付加反応等によって反応させ、分子間炭素-炭素結合を生成させる方法が好ましい。

なお、ポリエステル樹脂（A）は炭素-炭素結合による架橋を有していればよく、エステル結合による架橋及び重付加反応等による架橋も有していてもよい。

[0017] また、ポリエステル樹脂（A）は、1種類のポリエステル樹脂からなってもよく、2種類以上のポリエステルの混合物であってもよい。

[0018] また、本発明のトナーバインダーにおいて、炭素-炭素二重結合を有するポリエステル（A11）は、不飽和カルボン酸成分（y）及び／又は不飽和アルコール成分（z）を含有し、不飽和カルボン酸成分（y）及び不飽和アルコール成分（z）のいずれかを必須成分とする構成成分を重縮合して得られたポリエステル樹脂であることが好ましい。

さらに、炭素-炭素二重結合を有するポリエステル（A11）は、上記必須成分以外に、飽和アルコール成分（x）や、飽和カルボン酸成分（w）を構成成分として含んでもよい。

また、ポリエステル（A11）はこれらの各成分を、それぞれ1種類ずつ用

いて重縮合したものでよく、各成分として複数種類を併用して重縮合したものでよい。

なお、本明細書において、不飽和カルボン酸成分（ $y$ ）であるか、飽和カルボン酸成分（ $w$ ）であるかの判断に、芳香環及び複素環の結合は考慮しない。

同様に、不飽和アルコール成分（ $z$ ）であるか、飽和アルコール成分（ $x$ ）であるかの判断に芳香環及び複素環の結合は考慮しない。

[0019] 不飽和アルコール成分（ $z$ ）としては、不飽和モノオール（ $z1$ ）及び不飽和ジオール（ $z2$ ）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] 不飽和モノオール（ $z1$ ）としては、炭素数2～30の不飽和モノオールが挙げられ、好ましい例としては2-プロペン-1-オール、パルミトレイルアルコール、エライジルアルコール、オレイルアルコール、エルシルアルコール及びメタクリル酸2-ヒドロキシエチル等が挙げられる。

[0021] 不飽和ジオール（ $z2$ ）としては、炭素数2～30の不飽和ジオールが挙げられ、好ましい例としてはリシノレイルアルコールが挙げられる。

[0022] 飽和アルコール成分（ $x$ ）としては、飽和モノオール（ $x1$ ）、飽和ジオール（ $x2$ ）及び3価以上の価数の飽和ポリオール（ $x3$ ）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。

[0023] 飽和モノオール（ $x1$ ）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。

これら飽和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

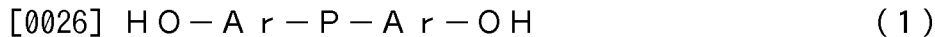
ニルアルコール及びリグノセリルアルコールである。

[0024] 飽和ジオール (× 2) 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) (× 2 1)、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) (× 2 2)、炭素数 6 ~ 36 の脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサジメタノール及び水素添加ビスフェノール A 等) (× 2 3)、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) (× 2 4)、芳香族ジオール [単環 2 価フェノール (例えばヒドロキノン等) 及びビスフェノール類等] (× 2 5) 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) (× 2 6) 等が挙げられる。

これらの飽和ジオール (× 2) 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 (× 2 1) 及び芳香族ジオールのアルキレンオキサイド付加物 (× 2 6) が好ましく、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物がさらに好ましい。アルキレンオキサイドにおいて、アルキレン基の炭素数は好ましくは 2 ~ 4 であり、アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、1, 2-又は 1, 3-プロピレンオキサイド、1, 2-, 2, 3-, 1, 3-又は i s o-ブチレンオキサイド及びテトラヒドロフラン等が好ましい。

[0025] 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 A O と略記することがある。) を付加して得られる。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。]

[0027] ビスフェノール類とは、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノール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。

[0028] これら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2～4のアルキレンオキサイドが好ましく、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」を意味し、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。

[0029] 耐熱保存性及び低温定着性の観点から、ビスフェノール類のAO付加物を構成するAOは好ましくはEO及び/又はPOである。

また、AOの平均付加モル数は、好ましくは2～30モル、より好ましくは2～10モル、さらに好ましくは2～5モルである。

ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物のうち、トナーの定着性、粉砕性及び耐熱保存性の観点から好ましいものは、ビスフェノールAのEO付加物（平均付加モル数は好ましくは2～4、より好ましくは2～3）及び/又はPO付加物（平均付加モル数は好ましくは2～4、より好ましくは2～3）である。

[0030] 3価以上の価数の飽和ポリオール（ $\times 3$ ）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（× 3 1）、糖類及びその誘導体（× 3 2）、脂肪族多価アルコールのA O付加物（平均付加モル数は好ましくは1～3 0）（× 3 3）、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（平均付加モル数は好ましくは2～3 0）（× 3 4）、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3～6 0）のA O付加物（平均付加モル数は好ましくは2～3 0）（× 3 5）等が挙げられる。

[0031] 炭素数3～3 6の3価以上の価数の脂肪族多価アルコール（× 3 1）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。

[0032] 糖類及びその誘導体（× 3 2）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。

[0033] 3価以上の価数の飽和ポリオール（× 3）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3～3 6の3価以上の価数の脂肪族多価アルコール（× 3 1）及びノボラック樹脂（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3～6 0）のA O付加物（平均付加モル数は好ましくは2～3 0）（× 3 5）が好ましい。

[0034] 飽和アルコール成分（×）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好ましいものは、炭素数2～3 6のアルキレングリコール（× 2 1）、ビスフェノール類のA O付加物（平均付加モル数は好ましくは2～3 0）、炭素数3～3 6の3価以上の価数の脂肪族多価アルコール（× 3 1）及びノボラック樹脂（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3～6 0）のA O付加物（平均付加モル数は好ましくは2～3 0）（× 3 5）である。

[0035] 飽和アルコール成分（×）として、耐熱保存性の観点からより好ましいもの

は、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AO付加物（平均付加モル数は好ましくは2～5）、炭素数3～36の3～8価の脂肪族多価アルコール及びノボラック樹脂（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）である。

さらに好ましくは、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AO付加物（平均付加モル数は好ましくは2～5）及び炭素数3～36の3価の脂肪族多価アルコールであり、特に好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ビスフェノールAのAO付加物（平均付加モル数は好ましくは2～3）及びトリメチロールプロパンである。

[0036] また、飽和アルコール成分（x）として、帯電安定性の観点から好ましいものはビスフェノール類のAO付加物（平均付加モル数は好ましくは2～5）、3～8価の脂肪族多価アルコール及びノボラック樹脂（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）である。飽和アルコール成分（x）としては、より好ましくは、ビスフェノールAのAO付加物（平均付加モル数は2～5）であり、さらに好ましくはビスフェノールAのAO付加物（平均付加モル数は2～3）である。

[0037] 飽和アルコール成分（x）としては飽和ジオール（x2）と3価以上の価数の飽和ポリオール（x3）を併用できる。併用する場合の飽和ジオール（x2）と3価以上の価数の飽和ポリオール（x3）のモル比 $[(x2) / (x3)]$ は耐ホットオフセット性の観点から99/1～80/20が好ましく、98/2～90/10がより好ましい。

[0038] 不飽和カルボン酸成分（y）としては、不飽和モノカルボン酸（y1）、不飽和ジカルボン酸（y2）、不飽和ポリカルボン酸（y3）及びこれらの酸の無水物や低級アルキルエステル等が挙げられる。

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。

[0039] 不飽和モノカルボン酸（y1）としては、炭素数2～30の不飽和モノカル

ボン酸が含まれ、例えばアクリル酸、メタクリル酸、プロピオール酸、2-ブテン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、3-ブテン酸、アンゲリカ酸、チグリン酸、4-ペンテン酸、2-エチル-2-ブテン酸、10-ウンデセン酸、2,4-ヘキサジエン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、サピエン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、エルカ酸及びネルボン酸等が挙げられる。

[0040] 不飽和ジカルボン酸 (y<sub>2</sub>) としては、炭素数4~50のアルケンジカルボン酸が含まれ、例えば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、メサコン酸、イタコン酸、グルタコン酸等が挙げられる。

[0041] これらの不飽和カルボン酸成分 (y) のうち、低温定着性及び耐ホットオフセット性の両立の観点から、好ましくは炭素数2~10の不飽和モノカルボン酸及び炭素数4~18のアルケンジカルボン酸であり、より好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、ドデセニルコハク酸等のアルケニルコハク酸、マレイン酸及びフマル酸である。

さらに好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸及びこれらの併用である。また、これらの酸の無水物や低級アルキルエステルも同様に好ましい。

[0042] 飽和カルボン酸成分 (w) としては、例えば、芳香族カルボン酸及び脂肪族カルボン酸等が挙げられる。飽和カルボン酸成分 (w) は1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0043] 芳香族カルボン酸としては、例えば、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) 等が挙げられる。

脂肪族カルボン酸としては、例えば、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、ステアリン酸及びベヘン酸等）、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6～36の脂肪族トリカルボン酸（ヘキサントリカルボン酸等）等が挙げられる。

また、飽和カルボン酸成分（w）としては、これらのカルボン酸の無水物、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）を用いてもよいし、これらのカルボン酸と併用してもよい。

[0044] これらの飽和カルボン酸成分（w）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好ましいものは、炭素数7～37の芳香族モノカルボン酸、炭素数2～50の脂肪族ジカルボン酸、炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸及び炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸である。

耐熱保存性及び帯電安定性の観点からより好ましくは、安息香酸、アジピン酸、アルキルコハク酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの併用である。さらに好ましくは、アジピン酸、テレフタル酸、トリメリット酸及びこれらの併用である。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。

[0045] また、本発明のトナーバインダーにおけるポリエステル（A11）の製造方法は、特に限定はしないが、前述のように1種類以上の不飽和カルボン酸成分（y）及び／又は不飽和アルコール成分（z）を含む構成成分を重縮合する方法が好ましい。

[0046] 本発明のトナーバインダーにおいて、炭素-炭素二重結合を有するポリエステル（A11）は、特に限定はしないが高温下での弾性を向上させる観点から非線形ポリエステルであることが好ましい。ポリエステル（A11）が非線形ポリエステルであることにより、耐熱保存性と耐ホットオフセット性が

向上する。非線形ポリエステルは、例えば飽和アルコール成分（x）として飽和ジオール（x 2）と3価以上の価数の飽和ポリオール（x 3）とを上記の割合で併用すること等によって得ることができる。

[0047] 本発明のトナーバインダーにおいて、ポリエステル（A 1 1）を含むポリエステル（A 1）等は、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。

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。

[0048] 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。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。

[0049] 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、ヒドロキノン、メチルヒ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。

[0050] 反応において用いるポリエステル（A1）の飽和アルコール成分（x）及び不飽和アルコール成分（z）と不飽和カルボン酸成分（y）及び飽和カルボン酸成分（w）の合計の仕込み比率は、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。ポリエステル（A1）がポリエステル（A11）である場合には、不飽和カルボン酸成分（y）と不飽和アルコール成分（z）のいずれか一方又は両方を含んでいけばよい。

[0051] 本発明のトナーバインダーでは、ポリエステル（A1）のガラス転移温度（ $T_{gA1}$ ）は、 $-35 \sim 45^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

$T_{gA1}$ が $45^\circ\text{C}$ 以下であると低温定着性が良好になり、 $-35^\circ\text{C}$ 以上であると耐熱保存性が良好になる。ポリエステル（A1）のガラス転移温度（ $T_{gA1}$ ）は、より好ましくは $-30 \sim 42^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは $-25 \sim 40^\circ\text{C}$ であり、特に好ましくは $-20 \sim 37^\circ\text{C}$ である。

なお、ガラス転移温度（ $T_g$ ）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）で測定することができる。

[0052] 本発明のトナーバインダーでは、ポリエステル（A1）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 $M_p$ は、 $2,000 \sim 30,000$ であることが好ましく、より好ましくは $3,000 \sim 20,000$ であり、さらに好ましくは $4,000 \sim 12,000$ である。ポリエステル（A1）のピークトップ分子量 $M_p$ が $2,000 \sim 30,000$ 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。

[0053] ここでピークトップ分子量 $M_p$ の算出方法について説明する。

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製する。

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力

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が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。

[0054] 本発明のトナーバインダーにおいて、ポリエステル等の樹脂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）： HLC-8120 [東ソー（株）製]

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 $\mu$ 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。

[0055] ポリエステル樹脂（A）の製造法は、好ましいものとして以下の方法が挙げられる。

まず、不飽和カルボン酸成分（y）と不飽和アルコール成分（z）の少なくともどちらかと、必要により飽和カルボン酸成分（w）及び／又は飽和アル

コール成分 (x) とを構成成分として縮合反応させて分子内に炭素-炭素二重結合を有するポリエステル (A 1 1) を得る。次に、ポリエステル (A 1 1) にラジカル反応開始剤 (c) を作用させて、ラジカル反応開始剤 (c) から発生するラジカルを利用して、ポリエステル (A 1 1) 中の不飽和カルボン酸成分 (y) 及び/又は不飽和アルコール成分 (z) に起因する炭素-炭素二重結合同士を架橋反応により結合させる。これによりポリエステル樹脂 (A) を製造することができる。この方法は、架橋反応を短時間で均一にできる点で好ましい方法である。

[0056] ポリエステル (A 1 1) の架橋反応のために用いる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 (c 1)、有機過酸化物 (c 2) 及びアゾ化合物 (c 3) 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。

[0057] 無機過酸化物 (c 1) 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。

[0058] 有機過酸化物 (c 2) 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、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -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ブチレート、

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。

[0059] アゾ化合物及びジアゾ化合物(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。

[0060] 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、ジクミルパーオキシド、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -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。

[0061] ラジカル反応開始剤(c)の使用量は、特に制限されないが、ポリエステル(A11)を得るための重合反応に用いた不飽和カルボン酸成分(y)及び不飽和アルコール成分(z)の合計重量に基づいて、0.1~50重量部が好ましい。

ラジカル反応開始剤の使用量が、0.1重量部以上の場合に架橋反応が進行し易くなる傾向にあり、50重量部以下の場合に、臭気が良好となる傾向にある。この使用量は、30重量部以下であることがより好ましく、20重量部以下であることがさらに好ましく、10重量部以下であることが特に好ましい。

[0062] 上記種類のラジカル反応開始剤(c)及び上記の使用量でラジカル重合してポリエステル樹脂(A)を作製した場合、好適にポリエステル(A11)中の炭素-炭素二重結合同士の架橋反応が起こり、トナーの耐ホットオフセッ

ト性と耐熱保存性及び画像強度が良好になることから好ましい。

[0063] ポリエステル (A 1 1) 中の炭素-炭素二重結合の含有量は、特に制限されないが、ポリエステル (A 1 1) の重量に基づいて 0.02~2.00 ミリモル/g であることが好ましく、より好ましくは 0.06~1.9 ミリモル/g、さらに好ましくは 0.10~1.5 ミリモル/g、特に好ましくは 0.15~1.0 ミリモル/g である。

炭素-炭素二重結合の含有量がポリエステル (A 1 1) の重量に基づいて 0.02~2.0 ミリモル/g である場合、好適に架橋反応が起こり、トナーの耐ホットオフセット性が良好になる。

[0064] 本発明のトナーバインダーにおいて、ポリエステル (A 1 1) 中の炭素-炭素二重結合量とはポリエステル (A 1 1) を構成するアルコール成分、カルボン酸成分等の原料の合計 1 g 中に含まれる炭素-炭素二重結合のミリモル数のことである。

例えばポリエステル樹脂の原料としてフマル酸 (0.1 g) 及びビスフェノール A・PO2 モル付加物 (0.9 g) を使用した場合は、原料の合計 1 g に対して炭素-炭素二重結合を 1 つ含有し分子量が 116 のフマル酸を 0.1 g 有しているため、

$0.1 / 116 \times 1000 = 0.86$  ミリモル/g となる。

例えばポリエステル樹脂の原料としてフマル酸 (0.3 g) 及びビスフェノール A・PO2 モル付加物 (0.7 g) を使用した場合は、原料の合計 1 g に対して炭素-炭素二重結合を 1 つ含有し分子量が 116 のフマル酸を 0.3 g 有しているため、

$0.3 / 116 \times 1000 = 2.59$  ミリモル/g となる。

[0065] ポリエステル (A 1) の酸価は、帯電安定性及び耐熱保存性の観点から好ましくは 0.1~30 mg KOH/g であり、より好ましくは 0.1~25 mg KOH/g であり、さらに好ましくは 0.1~10 mg KOH/g であり、特に好ましくは、1~10 mg KOH/g である。酸価が 0.1 mg KOH/g 以上であると帯電安定性が良好となり、酸価が 30 mg KOH/g 以

下であると耐熱保存性が良好となる。

ポリエステル（A1）の酸価は、JIS K0070（1992）に規定の方法で測定することができる。

[0066] 本発明のトナーバインダーは、ビニル樹脂（B）を必須成分として含む。

ビニル樹脂（B）は、単量体（a）を必須構成単量体とする重合体であり、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、ビニル樹脂（B）の重量を基準として、15～99重量%である。

[0067] 上記の単量体（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。炭素数21未満であると耐熱保存性が悪化し、炭素数40より大きいと低温定着性が悪化する。

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、トリアコンタ（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、粉砕性及び画像強度両立の観点から、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、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タ（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。

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。

[0068] 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、粉碎性及び帯電安定性の観点から構成単量体とし上記単量体 (a) 以外に、ビニル基を有する炭素数6以下の単量体 (b) を構成単量体として含有してもよい。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。

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。

[0069] 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構成単量体として上記単量体 (a) 及び単量体 (b) 以外の単量体 (d) を含有してもよく、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) 及びニトリル基、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ユー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) 等を構成単量体として有するものが好ましい。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。

[0070] 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 $\alpha$ -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。

これらのうち好ましくはスチレンである。

[0071] (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。

これらのうち好ましくはブチル(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ) アクリレート及びそれらの2種以上の混合物である。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 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 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1~30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。

[0075] ウレア基を有する単量体(d42)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等が挙げられる。

[0076] アミド基を有する単量体(d43)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。

[0077] イミド基を有する単量体(d44)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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 単量体（d4）を用いることで、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、ビニル樹脂（B）を構成する単量体として単量体（d4）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（d4）を用いたと表現する。

[0081] これらの単量体（d4）のうち好ましくは、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る。

[0082] これらの単量体（d）のうち、低温定着性、耐熱保存性、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、さらに好ましくはスチレンである。

[0083] 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。

[0084] 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、上述の通り、ビニル樹脂（B）の重量を基準として、15～99重量%である。15重量%未満であると低温定着性が悪化し、99重量%より大きいと耐ホットオフセット性が悪化する。

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、好ましくは30～99重量%であり、より好ましくは50～98重量%であり、さらに好ましくは55～97重量%であり、特に好ましくは60～95重量%である。

[0085] 耐熱保存性の観点から、ビニル樹脂（B）を構成する単量体中には、さらに単量体（b）を含むことが好ましく、さらに単量体（d）を含むことがより好ましく、単量体（b）と単量体（d）の合計がビニル樹脂（B）の重量を基準として2～50重量%であることがさらに好ましい。

[0086] 本発明のトナーバインダーにおけるビニル樹脂（B）は、下記関係式（2）を満たすことが耐熱保存性及び帯電安定性の観点から好ましい。

$$\text{関係式（2）： } 1.1 \leq |SP(x) - SP(a)| \leq 8.0$$

[0087] 関係式（2）において、 $SP(a)$ は、単量体（a）の単独重合物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物のSP値である。

なお、本発明のトナーバインダーにおけるSP値（ $\text{cal}/\text{cm}^3$ ）<sup>0.5</sup>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。

[0088] 本発明のトナーバインダー製造時の、ポリエステル（A1）とビニル樹脂（B）との重量比〔（A1）／（B）〕は、低温定着性、耐ホットオフセット性、耐熱保存性の両立の点から、5／95～50／50が好ましく、より好ましくは7／93～45／60であり、さらに好ましくは12／88～38／62である。

[0089] また、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1.0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。

なお、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。

[0090] ビニル樹脂（B）の酸価は耐熱保存性及び帯電性の観点から40以下であることが好ましく、より好ましくは0～20であり、さらに好ましくは0～5である。

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。

[0091] ビニル樹脂（B）のTHF可溶分のMnは、トナーの耐熱保存性と低温定着

性の両立の観点から、1,000~300,000が好ましい。

[0092] ビニル樹脂(B)のTHF可溶分のMw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、1,000~300,000が好ましい。

ビニル樹脂(B)のMnおよびMwの測定はポリエステル樹脂と同様の方法で測定できる。

[0093] 本発明のトナーバインダーにおけるビニル樹脂(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上記記載のラジカル反応開始剤(c)を用いてもよい。また、ラジカル反応開始剤(c)として好ましいものも上記記載と同様である。

[0094] また、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、上記のビニル樹脂(B)の重合時に使用した化合物及びその残渣を含んでもよい。

[0095] 本発明のトナーバインダーは、ポリエステル樹脂(A)とビニル樹脂(B)とを後述する方法で混合すること等で得られるが、好ましくは、炭素-炭素二重結合を有するポリエステル(A11)と、ビニル樹脂(B)とが混合した状態で、炭素-炭素二重結合を有するポリエステル(A11)由来の炭素-炭素二重結合同士を架橋したトナーバインダーである。この方法により得られるトナーバインダーは、ポリエステル樹脂(A)の架橋反応が短時間で均一になり易く、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い。

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。

[0096] 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、ビニル樹脂（B）由来の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。上記ピークトップ温度（ $T_m$ ）が上記範囲にあると、トナーバインダーの低温定着性、耐熱保存性及び光沢性のバランスがよい。これはビニル樹脂（B）由来の吸熱ピークトップ温度（ $T_m$ ）でビニル樹脂（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、ビニル樹脂（B）由来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測定され、トナーバインダーを30℃で10分間保持し、30℃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℃で10分間保持し、続いて10℃/分の条件で0℃まで冷却し、続いて0℃で10分間保持し、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回目の昇温過程における示差走査熱量曲線における、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。また、ビニル樹脂（B）由来の吸熱ピークが複数ある場合には（ $T_m$ ）は、それぞれの吸熱ピークから計算される吸熱量が最も大きい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吸熱ピークトップ温度（ $T_m$ ）は、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、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（2）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、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。また、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（ $T_m$ ）が下がりにくなる。

[0097] 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) 30℃で10分間保持
- (2) 10℃/分で150℃まで昇温
- (3) 150℃で10分間保持
- (4) 10℃/分で0℃まで冷却
- (5) 0℃で10分間保持
- (6) 10℃/分で150℃まで昇温
- (7) (6) 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。

[0098] 本発明のトナーバインダーの貯蔵弾性率  $G'$  は、トナーにした際の耐オフセット性、低温定着性、画像強度の観点から、関係式 (1) を満たすことが好ましい。

$$\text{関係式 (1)} : 1.2 \leq \ln(G'_{T_m-10}) / \ln(G'_{T_m+30}) \leq 2.6$$

但し、計算値は小数点第2桁を四捨五入して求めるものとする。

[0099] より好ましくは関係式 (1-2) :  $1.3 \leq \ln(G'_{T_m-10}) / \ln(G'_{T_m+30}) \leq 2.4$  を満たすことであり、さらに好ましくは関係式 (1-3) :  $1.4 \leq \ln(G'_{T_m-10}) / \ln(G'_{T_m+30}) \leq 2.2$  を満たすことであり、特に好ましくは関係式 (1-4) :  $1.4 \leq \ln(G'_{T_m-10}) / \ln(G'_{T_m+30}) \leq 2.0$  を満たすことである。

[0100] 関係式 (1) 及び関係式 (1-2) ~ (1-4) において、 $G'_{T_m-10}$  は、トナーバインダーの温度が ( $T_m-10$ )℃である時のトナーバインダーの貯蔵弾性率 (Pa) であり、 $G'_{T_m+30}$  は、トナーバインダーの温度が ( $T_m+30$ )℃である時のトナーバインダーの貯蔵弾性率 (Pa) である。

$\ln(G'_{T_m-10}) / \ln(G'_{T_m+30})$  は、ポリエステル (A1) とビニル樹脂 (B) の重量比、ビニル樹脂 (B) の重量平均分子量、単量体 (a)、

単量体 (b) 又は単量体 (d) の種類及び量で調整することができる。具体的には、ポリエステル (A1) の重量比を小さくする、ビニル樹脂 (B) の重量平均分子量を減らす、単量体 (b) や単量体 (d) の極性を下げる、単量体 (a) や単量体 (b) の量を増やす、単量体 (d) の量を減らす等の方法により、 $\ln(G'_{T_m-10}) / \ln(G'_{T_m+30})$  を上げることができる。

[0101] 本発明のトナーバインダーにおける貯蔵弾性率  $G'$  は、下記粘弾性測定装置を用いて、以下の条件で測定する。

装置 : ARES-24A (レオメトリック社製)

治具 : 25mmパラレルプレート

周波数 : 1Hz

歪み率 : 5%

昇温速度 : 5°C/min

[0102] 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、 $-30^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$  の温度範囲に、ガラス転移温度 ( $T_{gT}$ ) 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 ( $T_{gT}$ ) を示す変曲点は、 $35 \sim 65^{\circ}\text{C}$  の温度範囲にあることがより好ましい。ガラス転移温度 ( $T_{gT}$ ) を示す変曲点が、 $-30^{\circ}\text{C}$  以上の温度範囲にある場合、耐熱保存性が良好になり、 $80^{\circ}\text{C}$  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 ( $T_{gT}$ ) 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 ( $T_{gT}$ ) 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)  $30^{\circ}\text{C}$  から  $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $150^{\circ}\text{C}$  まで昇温
- (2)  $150^{\circ}\text{C}$  で10分間保持
- (3)  $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $-35^{\circ}\text{C}$  まで冷却
- (5)  $-35^{\circ}\text{C}$  で10分間保持

(6) 20℃/分で150℃まで昇温

(7) (6) の過程にて測定される示差走査熱量曲線を解析する。

[0103] 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、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、50重量%以下であることが好ましく、より好ましくは30重量%以下であり、さらに好ましくは、15重量%以下であり、特に好ましくは、0.1~10重量%である。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 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50～2000ppmであることが好ましい。有機溶剤含有量が2000ppm以下であると耐熱保存性及び臭気が良好となり、50ppm以上であると耐ホットオフセット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100～1500ppmであり、さらに好ましくは150～1000ppmであり、特に好ましくは200～500ppmである。

特にポリエステル(A1)をラジカル反応開始剤(c)を用いて架橋反応させラジカル反応開始剤(c)の分解物が発生する反応を用いた場合でも発生した分解物である有機溶剤含有量を上記範囲にすることにより、臭気、耐ホットオフセット性、粉碎性、画像強度及び流動性に優れたトナーを得ることができる。

[0109] 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)、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。

[0110] (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碎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。脱溶剤の減圧度について好ましくは0、

0.1～100 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やガスクロマトグラフ質量分析等の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。

[0111] [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

[0112] 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-オキソラン、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ホリクトリアミド、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。

[0113] 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ポリエステル樹脂(A)及びビニル樹脂(B)を含有し

ていれば特に限定されず、例えば上記ポリエステル樹脂（A）および上記ビニル樹脂（B）や添加剤を混合する場合の混合方法は一般的に行われる公知の方法でよく、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、ポリエステル樹脂（A）、ビニル樹脂（B）及び必要により用いる添加剤は、トナーを製造する時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。

[0114] 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。

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、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。

[0115] 溶剤混合の方法としては、上記ポリエステル樹脂（A）および上記ビニル樹脂（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、脱溶剤及び粉碎する方法や、上記ポリエステル樹脂（A）および上記ビニル樹脂（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、及びビニル樹脂（B）とポリエステル（A11）との溶融混合しながらポリエステル（A11）を架橋する方法などがある。

[0116] なかでもビニル樹脂（B）とポリエステル（A11）との溶融混合しながらポリエステル（A11）を架橋する方法が好ましく、この溶融混合を行うための具体的方法としてはポリエステル（A11）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、同時にラジカル反応開始剤（c）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。

[0117] 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（

A 1 1) とビニル樹脂 (B) は、それぞれ樹脂反応溶液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、溶液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。

[0118] 本発明のトナーは、本発明のトナーバインダーを含有する。

[0119] 本発明のトナーは、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。

[0120] 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、スーダンブラック 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 2 G、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。

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、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。

[0121] 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、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。

[0122] 離型剤のフロー軟化点（ $T_{1/2}$ ）は以下の条件で測定した。

＜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、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1.96MPa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。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] 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。

[0127] 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。

[0128] 本発明のトナーは、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（D50）が好ましくは5～20 μm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（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111 [ベックマン・コールター（株）製]）を用いて測定される。

[0129] 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、3～15 μmが好ましい。

[0130] 本発明のトナーは、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、シリコーン樹脂等）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、本発明のトナーは、キャリア粒子を含まなくてもよい。

[0131] 本発明のトナーは、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。

[0132] 本発明のトナー及び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

[0133] 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。

[0134] <製造例1> [ポリエステル(A11-1)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、飽和アルコール成分(x)であるビスフェノールA・EO2.0モル付加物74.1部及びトリメチロールプロパン1.3部、飽和カルボン酸成分(w)であるテレフタル酸11.9部及びアジピン酸12.0部、並びに、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℃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、0.5~2.5kPaの減圧下に5時間反応させた後、180℃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、さらに不飽和カルボン酸成分(y)であるフマル酸を8.6部入れ、0.5~2.5kPaの減圧下に8時間反応させた後取り出し、ポリエステル(A11-1)を得た。

上記の方法で測定したポリエステル(A11-1)のガラス転移温度は37℃、ピークトップ分子量は11000、酸価は3mgKOH/g、二重結合量は0.69ミリモル/gだった。

[0135] <製造例2~8> [ポリエステル(A11-2)~(A11-8)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、表1に記載したアルコール成分(x)、飽和カルボン酸成分(w)及び不飽和カルボン酸成分(y)を仕込み、それ以外は製造例1と同様に反応を行い、ポリエステル(A11-2)~(A11-8)を得た。表1に得られたポリエステル(A11-

2) ~ (A 1 1 - 8) のガラス転移温度、ピークトップ分子量、酸価、二重結合量を記載した。

[0136] <比較製造例 1> [ポリエステル (A 1 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、表 1 に記載したアルコール成分 (x) と飽和カルボン酸成分 (w) を仕込み、それ以外は製造例 1 と同様に反応を行い、炭素-炭素二重結合を有さないポリエステル (A 1 1' - 1) を得た。表 1 に得られたポリエステル (A 1 1' - 1) のガラス転移温度、ピークトップ分子量、酸価、二重結合量を記載した。

[0137] <比較製造例 2> [ポリエステル (A 1 1' - 2) の製造]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、飽和アルコール成分 (x) であるプロピレングリコール 7 1 0 部、飽和カルボン酸成分 (w) であるテレフタル酸 7 7 5 部、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) 0. 6 部を入れ、2 2 0 °C で窒素気流下に、生成する水と過剰のプロピレングリコールを留去しながら 4 時間反応させた。さらに、0. 5 ~ 2. 5 k P a の減圧下に 1 0 時間反応後取り出し、炭素-炭素二重結合を有さないポリエステル (A 1 1' - 2) を得た。なお未反応で回収されたプロピレングリコールは 3 2 5 部であった (従って、表 1 のプロピレングリコール量を 3 8 5 部と記載している)。表 1 に得られたポリエステル (A 1 1' - 2) のガラス転移温度、ピークトップ分子量、酸価、二重結合量を記載した。

[0138]

[表1]

ポリエステル(A11)		製造例1 (A11-1)	製造例2 (A11-2)	製造例3 (A11-3)	製造例4 (A11-4)	製造例5 (A11-5)	製造例6 (A11-6)	製造例7 (A11-7)	製造例8 (A11-8)	比較製造例1 (A11'-1)	比較製造例2 (A11'-2)	
組成 (重量部)	飽和カルボン酸成分 (w)	テレフタル酸	119	132	413	273	192	153	100	112	288	775
		安息香酸	120	142	81	-	123	118	95	106	65	-
		無水トリメリット酸	-	-	-	-	-	-	-	-	34	-
	不飽和カルボン酸成分 (y)	アクリル酸	86	48	128	48	19	-	-	81	-	-
		トテセニル無水コウ酸	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-
		トテセニル無水コウ酸	-	-	-	-	-	-	166	-	-	-
		ビスフェノールA・EO2.0EIL付加物	741	733	-	739	729	755	675	755	-	-
	飽和アルコール成分 (x)	3-メチル-1,5-ヘンタンジオール	-	-	489	-	-	-	-	-	61	-
		トリメチロールエタン	13	21	32	8	12	13	13	14	20	-
		ビスフェノールA・PO2.0EIL付加物	-	-	-	-	-	-	-	-	604	-
ブレンダリコール		-	-	-	-	-	-	-	-	-	385	
物性	合計(重量部)	1079	1076	1143	1068	1075	1079	1049	1068	1072	1160	
	ガラス転移温度(°C)	37	35	-25	48	44	25	28	35	15	70	
	ピークトップ分子量Mp	11,000	10,500	7,000	15,000	12,000	8,500	9,500	8,500	10,000	7,000	
	酸価(mgKOH/g)	3	1	1	2	5	2	1	1	1	2	
二重結合量(ミリモル/g)	0.69	0.38	0.96	0.39	0.15	0.51	0.60	0.65	0.00	0.00		

## [0139] &lt;製造例 9&gt; [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170℃まで昇温した。ベヘニルアクリレート [以下においてC22アクリレートと略記、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 [ナカライテクス(株)製、以下同様] 150部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド [パーブチルD、日油(株)製、以下同様] 1.5部、及びキシレン100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12部で洗浄した。更に同温度で4時間保ち重合を完結させた。100℃で3時間0.5~2.5 kPaの減圧下で脱溶剤を行い、ビニル樹脂 (B-1) を得た。表2に組成を記載した。

上記の方法で測定したビニル樹脂 (B-1) の吸熱ピークトップ温度は60℃、酸価は0 mg KOH/g、重量平均分子量は14000、 $|SP(x) - SP(a)|$  は3.6 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup> だった。

## [0140] &lt;製造例 10&gt; [ビニル樹脂 (B-2) 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170℃まで昇温した。表2に記載した原料をキシレン100部とともにオートクレーブに滴下し、それ以外は製造例9と同様に反応を行い、ビニル樹脂 (B-2) を得た。表2に得られたビニル樹脂 (B-2) の吸熱ピークトップ温度、酸価、重量平均分子量及び $|SP(x) - SP(a)|$  を記載した。

なお、ステアリルアクリレート (a-2) としては、ステアリルアクリレート (オクタデシルアクリレート)、協栄社化学(株)製を用いた。表2中ではC18アクリレートと略記する。

## [0141] &lt;製造例 11&gt; [ビニル樹脂 (B-3) の製造]

オートクレーブにトルエン470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。C22アクリレート500部、スチレン2

50部、アクリロニトリル250部、メタクリル酸〔東京化成工業（株）製〕20部、アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム塩〔エレミノールJS-2、三洋化成工業（株）製〕5部、2-イソシアナトエチルメタクリレート〔カレンズMO1、昭和電工（株）製〕19部、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート〔パーブチルO、日油（株）製〕3.7部、及びトルエン240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。更に同温度で4時間保ち重合を完結させたのち、ジノルマルブチルアミンを16部、ビスマス系触媒〔日東化成工業（株）製、ネオスタンU-600〕を5部加え、90℃で6時間反応を行った。その後100℃にて脱溶剤を行い、ビニル樹脂（B-3）を得た。表2に得られたビニル樹脂（B-3）の吸熱ピークトップ温度、酸価、重量平均分子量及び $|SP(x) - SP(a)|$ を記載した。

[0142] <製造例12> [トリアコンタクリレートの合成]

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〔東京化成工業（株）製〕50部、トルエン50部、アクリル酸12部〔三菱ケミカル（株）製〕、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30mL/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300mmHg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、ヒドロキノン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、トリアコンタクリレート（表2中ではC30アクリレートと略記）を得た。

[0143] <製造例13~16、比較製造例3~4> [ビニル樹脂（B-4）~（B-7）、（B'-1）、（B'-2）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170℃まで昇温した。表2に記載した原料をキシレン100部とともにオートクレーブに滴下し、それ以外は製造例9と同様に反応を行い、ビニル樹脂(B-4)～(B-7)、(B'-1)、(B'-2)を得た。表2に得られたビニル樹脂(B-4)～(B-7)、(B'-1)、(B'-2)の吸熱ピークトップ温度、酸価、重量平均分子量及び|SP(x)-SP(a)|を記載した。なお、ビニル樹脂(B'-1)及び(B'-2)は単量体(a)の含有量が15重量%未満であるため、ビニル樹脂(B)には該当せず、吸熱ピーク温度も測定していない。

なお、酢酸ビニル(b-2)及びブチルアクリレート(d-3)は下記のものを用いた。

酢酸ビニル：日本酢ビ・ポバール(株)製

ブチルアクリレート：東京化成工業(株)製、表2中ではC4アクリレートと略記

[0144]

[表2]

ビニル樹脂(B)		製造例9 (B-1)	製造例10 (B-2)	製造例11 (B-3)	製造例13 (B-4)	製造例14 (B-5)	製造例15 (B-6)	製造例16 (B-7)	比較製造例3 (B'-1)	比較製造例4 (B'-2)
組成 (重量部)	単量体(a)	450	-	500	-	300	950	-	-	-
		-	525	-	-	-	-	-	-	100
		-	-	-	700	-	-	150	-	-
		150	75	250	100	200	20	200	-	250
		-	-	-	200	500	-	500	-	500
		150	150	250	-	-	30	150	592	150
		-	-	35	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	158	-
		-	-	5	-	-	-	-	-	-
		1.5	0.3	-	0.8	0.2	1.0	0.5	2.0	0.6
		-	-	3.7	-	-	-	-	-	-
		60	70	47	70	30	95	15	0	10
		60	45	46	90	58	68	70	-	-
		0	0	10	0	0	0	0	0	0
		14,000	38,000	100,000	24,000	45,000	18,000	34,000	8,000	31,000
		3.6	2.8	3.5	3.0	2.7	3.2	2.6	-	2.8
		SP(x) - SP(a)   ((cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>0.5</sup> )								

[0145] <実施例1> [トナーバインダー(C-1)の製造]

ポリエステル（A 1 1 - 1）3 2 部及びビニル樹脂（B - 1）6 8 部を混合し、二軸混練機〔（株）栗本鉄工所製、S 5 K R C ニーダー〕に5 2 k g / 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（c - 3）1. 0 部を0. 5 2 k g / 時で供給して1 6 0 °Cで7 分間9 0 r p mで混練押出して架橋反応を行い、さらにベント口から1 0 k P a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、実施例 1 に係るトナーバインダー（C - 1）を得た。

[0146] <実施例 2 ~ 1 2 > 〔トナーバインダー（C - 2）~（C - 1 2）の製造〕

表 3 に示した重量部数のポリエステル（A 1 1）、ビニル樹脂（B）を混合し、二軸混練機に供給し、同時にラジカル反応開始剤（c）を供給して、実施例 1 と同様に架橋反応と有機溶剤の除去を行い、実施例 2 ~ 1 2 に係るトナーバインダー（C - 2）~（C - 1 2）を得た。

なお、表 2 及び表 3 中のラジカル反応開始剤（c）は以下のとおりである。

（c - 1）：ジ - t - ブチルパーオキシド

（c - 2）：t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート

（c - 3）：t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート

（c - 4）：t - ブチルパーオキシベンゾエート

[0147] <比較例 1 ~ 5 > 〔トナーバインダー（C' - 1）~（C' - 5）の製造〕

表 3 に示した重量部数のポリエステル（A 1 1）又は（A 1 1'）と、ビニル樹脂（B）又はビニル樹脂（B'）を混合し、実施例 1 と同様に二軸混練機に供給し、同時にラジカル反応開始剤（c）を供給して、実施例 1 と同様に架橋反応を行い、比較例 1 ~ 5 に係るトナーバインダー（C' - 1）~（C' - 5）を得た。

[0148]

[表3]

トナーバインダー(C)		実施例1 (C-1)	実施例2 (C-2)	実施例3 (C-3)	実施例4 (C-4)	実施例5 (C-5)	実施例6 (C-6)	実施例7 (C-7)	実施例8 (C-8)	実施例9 (C-9)	実施例10 (C-10)	実施例11 (C-11)	実施例12 (C-12)	比較例1 (C'-1)	比較例2 (C'-2)	比較例3 (C'-3)	比較例4 (C'-4)	比較例5 (C'-5)	
配合組成 (重量部)	(A11-1)	32	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	30
	(A11-2)	-	23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A11-3)	-	-	15	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A11-4)	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A11-5)	-	-	-	-	-	50	-	-	-	80	30	-	-	-	-	-	-	-
	(A11-6)	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A11-7)	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A11-8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	25	-	-
(A11'-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	
(A11'-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	-	
(B-1)	68	77	-	-	75	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	
(B-2)	-	-	85	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(B-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	
(B-4)	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(B-5)	-	-	-	-	-	-	95	-	-	80	-	70	-	-	-	-	-	-	
(B-6)	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	20	-	-	-	-	-	-	-	
(B-7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-	-	
(B'-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	
(B'-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	
ラジカル反応開始剤(c)	(c-1)	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	-	-	-	-
	(c-3)	1	1	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
	(c-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1
物性	有機溶剤の含有量 (ppm)	300	400	200	350	400	1,200	80	800	500	1,900	600	450	300	400	200	1,800	900	
	吸熱ピークトップ温度(Tm)(°C)	58	59	44	43	59	89	57	66	56	65	56	67	58	-	46	-	-	
	ガラス転移温度(Tg+)(°C)	37	35	-26	36	48	44	-24	24	28	45	44	34	15	53	-	58	36	
	THF不溶解分(%)	30	20	14	20	19	35	3	30	16	70	20	16	0	27	0	22	26	
$\ln(G'_{Tm-10})/\ln(G'_{Tm=0})$	1.5	1.6	1.2	2.3	1.6	1.3	2.6	1.6	1.6	2.2	1.0	1.3	2.7	-	-	2.2	-	-	

[0149] 上記の方法で、各実施例及び各比較例に係るトナーバインダーの有機溶剤の含有量、ビニル樹脂（B）に由来する吸熱ピークトップ温度（表3中では、単に吸熱ピークトップ温度と記載）、ガラス転移温度、TFH不溶解分を測定した。また、温度が $(T_m - 10)^\circ\text{C}$ 及び $(T_m + 30)^\circ\text{C}$ である時のトナーバインダーの貯蔵弾性率 $(G')$ を測定し、 $\ln(G'_{T_m-10}) / \ln(G'_{T_m+30})$ を算出した。結果を表3に示す。実施例1～12、比較例1及び3においてビニル樹脂（B）由来の吸熱ピークは1つのみであった。また、トナーバインダーのDSC測定により求められたビニル樹脂（B）由来の吸熱ピークトップ温度は、表2に示したビニル樹脂に由来する吸熱ピークトップ温度と対応していることを確認した。

比較例2、比較例4及び比較例5はビニル樹脂（B）を含まないため、ビニル樹脂（B）由来の吸熱ピークトップ温度 $(T_m)$ 及び吸熱ピークトップ温度 $(T_m)$ を基準として測定される貯蔵弾性率 $(G')$ より得られる $\ln(G'_{T_m-10}) / \ln(G'_{T_m+30})$ の値が観測できなかった（表2中、-で示している）。また、比較例3では、ガラス転移温度が $-35^\circ\text{C}$ 以下であったため、ガラス転移温度を「-」と記載している。

[0150] <実施例13> [トナー（T-1）の製造]

実施例1に係るトナーバインダー（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4部、荷電制御剤〔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〔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 $8\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。

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、実施例12に係るトナー（T-1）を得た。

[0151] <実施例14~24> [トナー（T-2）~（T-12）の製造]

表4に記載した原料の配合部数で、実施例13と同様にトナーを製造し、実施例14~24に係るトナー（T-2）~（T-12）を得た。

[0152] <比較例6~10> [トナー（T'-1）~（T'-5）の製造]

表4に記載した原料の配合部数で、実施例13と同様にトナーを製造し、比較例6~10に係るトナー（T'-1）~（T'-5）を得た。

[0153] [評価方法]

以下に、得られたトナー（T-1）~（T-12）及び（T'-1）~（T'-5）の低温定着性、耐ホットオフセット性、画像強度、耐熱保存性、帯電安定性、光沢性、耐久性及び粉砕性の測定方法と評価方法を、判定基準を含めて説明する。

[0154] <低温定着性>

トナーを紙面上に1.00mg/cm<sup>2</sup>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、MFTは一般には125℃以下であることが好ましい。

[0155] <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。

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。

[0156] <画像強度>

上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の荷重をかけ引っ掻き試験を行い、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B以上であることが好ましい。

[0157] <耐熱保存性>

トナー1gを密閉容器に入れ、温度50℃、湿度50%の雰囲気中で24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。

[0158] [判定基準]

○：ブロッキングが全く発生しておらず、耐熱保存性に優れる。

△：一部にブロッキングが発生しており、耐熱保存性が劣る。

×：全体にブロッキングが発生しており、耐熱保存性が大きく劣る。

[0159] <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×10分間と60分間摩擦攪拌し、それぞれの時間での帯電量を測定した。

測定にはブローオフ帯電量測定装置[京セラケミカル(株)製]を用いた。

「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。

帯電安定性指数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。

## [0160] &lt;光沢性&gt;

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（最大光沢度）（％）をトナーの光沢性の指標とする。

例えば、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、100％以上が好ましい。

## [0161] &lt;耐久性&gt;

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。

## [0162] [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。

## [0163] &lt;粉碎性&gt;

トナー（T-1）～（T-11）及び（T'-1）～（T'-4）に用いたそれぞれのトナーバインダー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4部、荷電制御剤〔保土谷化学工業（株）製、T-77〕2部を加え、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 [(株) 栗本鐵工所製、KJ-25] 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

粉碎性評価用粒子としては、微粉碎物を分級せずにそのまま使用し、その体積平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) をコールターカウンター [商品名：マルチサイザー111 (ベックマン・コールター (株) 製)] により測定した。

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

[0164]

[表4]

	実施例13 (T-1)	実施例14 (T-2)	実施例15 (T-3)	実施例16 (T-4)	実施例17 (T-5)	実施例18 (T-6)	実施例19 (T-7)	実施例20 (T-8)	実施例21 (T-9)	実施例22 (T-10)	実施例23 (T-11)	実施例24 (T-12)	比較例6 (T'-1)	比較例7 (T'-2)	比較例8 (T'-3)	比較例9 (T'-4)	比較例10 (T'-5)
トナー	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C-2)	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C-3)	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C-4)	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C-5)	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C-6)	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C-7)	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C-8)	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C-9)	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C-10)	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-
(C-11)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-	-
(C-12)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-	-
(C'-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-	-
(C'-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-	-
(C'-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-	-
(C'-4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-	-
(C'-5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85	-
鉛料 カボジラック MA-100	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
荷電制御剤 T-77	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
離型剤 カルナワックス	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
流動化剤 アロシールR972	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
低温定着性	105	100	100	95	120	125	90	90	110	125	100	125	130	155	90	110	140
前ホトアポキシ発生温度[°C]	190	180	200	180	180	200	180	200	190	200	190	200	150	190	180	190	200
画像強度	H	H	HB	H	H	2H	B	H	HB	2H	H	2H	2B	B	HB	H	H
耐熱保存性評価	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	x	O	O	O	x
帯電安定性	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.7	0.9	0.8	0.9	0.8	0.9	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8
帯電安定性指数	18%	15%	16%	20%	21%	15%	27%	17%	20%	10%	17%	23%	10%	8%	20%	18%	15%
最大光沢度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△
耐久性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△
粉砕性	7.0	6.3	7.4	6.6	6.1	7.0	6.0	6.6	7.1	8.0	7.2	6.9	6.4	6.8	9.5	6.1	6.7
微粉砕物の 体積平均粒子径[μm]																	

トナー  
(T)

組成  
(重量部)

性能  
評価

[0165] 表4の評価結果から明らかなように、実施例13～24に係るトナー（T-1）～（T-12）はいずれもすべての性能評価が優れた結果が得られた。一方、比較例6～10に係るトナー（T'-1）～（T'-5）は、いくつかの性能項目が不良であった。

#### **産業上の利用可能性**

[0166] 本発明のトナーバインダー及びトナーは、低温定着性及び耐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及びトナ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。

## 請求の範囲

- [請求項1] ポリエステル樹脂 (A) とビニル樹脂 (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 (A1) が炭素-炭素結合により架橋された樹脂であり、前記ビニル樹脂 (B) が単量体 (a) を必須構成単量体とする重合体であり、前記単量体 (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、前記ビニル樹脂 (B) を構成する単量体中の前記単量体 (a) の重量割合が前記ビニル樹脂 (B) の重量を基準として、15~99 重量%であるトナーバインダー。
- [請求項2] 前記ポリエステル (A1) が、炭素-炭素二重結合を有するポリエステル (A11) である請求項1に記載のトナーバインダー。
- [請求項3] 前記炭素-炭素二重結合を有するポリエステル (A11) 中の二重結合量が前記ポリエステル (A11) の重量に基づいて0.02~2.00ミリモル/gである請求項2に記載のトナーバインダー。
- [請求項4] 前記ポリエステル (A1) のガラス転移温度 ( $T_{gA1}$ ) が-35~45℃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] トナーバインダー中の有機溶剤の含有量が50ppm以上2000ppm以下である請求項1~4のいずれか1項に記載のトナーバインダー。
- [請求項6] 前記ポリエステル (A1) と前記ビニル樹脂 (B) の重量比 [(A1)/(B)] が5/95~50/50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。
- [請求項7] 前記ビニル樹脂 (B) が更に、ビニル基を有する炭素数6以下の単量体 (b) を必須構成単量体とする重合体である請求項1~6のいずれか1項に記載のトナーバインダー。
- [請求項8] 示差走査熱量分析により測定される、前記トナーバインダーを30℃で10分間保持し、30℃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℃で10分間保持し、続いて10℃/分の条件で0℃まで冷却し、続いて0℃で10分間保持し、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回目の昇温過程における示差走査熱量曲線が、前記ビニル樹脂(B)由来の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個有し、関係式(1)を満たす請求項1~7のいずれか1項に記載のトナーバインダー。

$$\text{関係式(1)} : 1.2 \leq \ln(G'_{T_m-10}) / \ln(G'_{T_m+30}) \leq 2.6$$

[関係式(1)において、 $G'_{T_m-10}$ は、温度が( $T_m-10$ )℃である時のトナーバインダーの貯蔵弾性率(Pa)であり、 $G'_{T_m+30}$ は、温度が( $T_m+30$ )℃である時のトナーバインダーの貯蔵弾性率(Pa)である。]

[請求項9] 請求項1~8のいずれか1項に記載のトナーバインダーを含有するトナー。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/033420

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int. Cl. G03G9/087 (2006.01) i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2009/119055 A1 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 01 October 2009, paragraphs [0039], [0043], [0045], examples 4, 7, claims & US 2011/0020741 A1, paragraphs [0093], [0101], [0104], examples 4, 7, claims & EP 2258748 A1 & CN 101977970 A & KR 2011-0008037 A	1-5, 7, 9 8 6
X Y A	JP 2009-52005 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 12 March 2009, claims, paragraphs [0020], [0024], example 4 (Family: none)	1-5, 7, 9 8 6
X Y A	JP 2016-90750 A (CANON INC.) 23 May 2016, claims, paragraph [0039], examples (Family: none)	1-5, 7, 9 8 6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07.11.2018

Date of mailing of the international search report  
20.11.2018

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

Authorized officer  
  
Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/JP2018/033420

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-150467 A (CANON INC.) 09 August 2012, claims, examples & US 2013/0244166 A1, examples, claims & WO 2012/091148 A1 & CN 103314329 A & KR 2013-0113507 A	8
E, X	JP 2018-156074 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 04 October 2018, claims, examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G03G9/087(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G03G9/087											
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 style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">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>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018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	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2018年										
日本国実用新案登録公報	1996-2018年										
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 Y A	WO 2009/119055 A1 (三洋化成工業株式会社) 2009.10.01, [0039], [0043], [0045], 実施例 4, 7, 請求の範囲 & US 2011/0020741 A1, [0093], [0101], [0104], 例 4, 7, 特許請求の範囲 & EP 2258748 A1 & CN 101977970 A & KR 2011-0008037 A	1-5, 7, 9 8 6									
X Y A	JP 2009-52005 A (三洋化成工業株式会社) 2009.03.12, 特許請求の 範囲, [0020], [0024], 実施例 4 (ファミリーなし)	1-5, 7, 9 8 6									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 100px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「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		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 07.11.2018		国際調査報告の発送日 20.11.2018									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 野田 定文	2H 9711								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3231								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2016-90750 A (キヤノン株式会社) 2016. 05. 23, 特許請求の範囲, [0039], 実施例 (ファミリーなし)	1-5, 7, 9 8 6
Y	JP 2012-150467 A (キヤノン株式会社) 2012. 08. 09, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2013/0244166 A1, 例, 特許請求の範囲 & WO 2012/091148 A1 & CN 103314329 A & KR 2013-0113507 A	8
E, X	JP 2018-156074 A (三洋化成工業株式会社) 2018. 10. 04, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-9