

(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  
2018年1月25日(25.01.2018)



(10) 国際公開番号

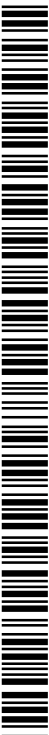
WO 2018/016479 A1

- (51) 国際特許分類:  
G03G 9/087 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)  
G03G 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/025920
- (22) 国際出願日: 2017年7月18日(18.07.2017)
- (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 2016-143641 2016年7月21日(21.07.2016) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社(KAO CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場  
町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 白井 英治(SHIRAI, Eiji); 〒6408580 和  
歌山県和歌山市湊1334番地 花王株  
式会社研究所内 Wakayama (JP). 吉田 友  
秀(YOSHIDA, Tomohide); 〒6408580 和歌山県  
和歌山市湊1334番地 花王株式会  
社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.);  
〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番  
2号 虎ノ門ESビル7階 特許業務法人  
大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, 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,

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

(54) 発明の名称: 静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物

(57) Abstract: The present invention relates to: a binder resin composition for electrostatic image developing toners, which enables the achievement of a toner that exhibits excellent fixability on a PP film; an electrostatic image developing toner which contains this binder resin composition; a printing method which uses this electrostatic image developing toner; and a printed material obtained by this printing method. [1] A binder resin composition for electrostatic image developing toners, which contains a polyester resin and polyolefin particles, and wherein: the polyolefin particles contain a polymer that has an olefin polymer skeleton having 2 to 3 carbon atoms (inclusive); the volume-based median diameter ( $D_{50}$ ) of a small particle diameter component is from 20 nm to 400 nm (inclusive) as measured by a dynamic light scattering method with use of a dispersion liquid S of the small particle diameter component obtained by process 1 and process 2; the content ratio of a large particle diameter component, which is obtained by process 2, relative to the total amount of the large particle diameter component and the small particle diameter component is from 0% by mass to 30% by mass (inclusive); the content ratio of the small particle diameter component relative to the total amount of the large particle diameter component and the small particle diameter component is from 70% by mass to 100% by mass (inclusive); and the melting endotherm of the small particle diameter component is from 3 J/g to 10 J/g (inclusive). [2] An electrostatic image developing toner which contains from 20% by mass to 100% by mass of the binder resin composition for electrostatic image developing toners set forth in [1] in a binder resin, while containing a mold release agent having a melting point of from 60 ° C to 100 ° C (inclusive) in an amount of from 1 part by mass to 10 parts by mass (inclusive) relative to 100 parts by mass of the binder resin. [3] A printing method which uses the electrostatic image developing toner set forth in [2] and makes a print on a plastic film by means of electrophotography. [4] A printed material which is obtained by the method set forth in [3].



WO 2018/016479 A1

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)）

(57) 要約：PPフィルムへの定着性に優れるトナーを得ることができる静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物、結着樹脂組成物を含む静電荷像現像トナー、それを用いた印刷方法、及びその印刷物に関する。〔1〕ポリエステル系樹脂とポリオレフィン粒子とを含有し、前記ポリオレフィン粒子は、炭素数2以上3以下のオレフィン重合体骨格を有するポリマーを含み、方法1及び方法2により得られる小粒径成分の分散液Sを用いて、動的光散乱法により測定して得られる、小粒径成分の体積中位粒径（ $D_{50}$ ）が20nm以上400nm以下であり、方法2により得られる大粒径成分の含有率が、前記大粒径成分及び前記小粒径成分の合計量に対して、0質量%以上30質量%以下であり、前記小粒径成分の含有率が、前記大粒径成分及び前記小粒径成分の合計量に対して、70質量%以上100質量%以下であり、且つ、前記小粒径成分の熔融吸熱量が3J/g以上10J/g以下である、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物、〔2〕上記〔1〕に記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物を、結着樹脂中20質量%以上100質量%以下、融点60℃以上100℃以下の離型剤を結着樹脂100質量部に対して1質量部以上10質量部以下、含有する静電荷像現像トナー、〔3〕上記〔2〕に記載の静電荷像現像トナーを用いて、電子写真法によりプラスチックフィルムへ印刷する印刷方法、及び〔4〕上記〔3〕に記載の方法により得られる印刷物。

## 明 細 書

**発明の名称**： 静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物、静電荷像現像トナー、印刷方法、及び印刷物に関する。

### 背景技術

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

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

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

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

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-88345号公報

特許文献2：特開平10-87839号公報

#### 発明の概要

[0005] 本発明は、以下の[1]～[4]に関する。

[1] ポリエステル系樹脂とポリオレフィン粒子とを含有し、

前記ポリオレフィン粒子は、炭素数2以上3以下のオレフィン重合体骨格を

有するポリマーを含み、

下記方法1及び方法2により得られる小粒径成分の分散液Sを用いて、動的光散乱法により測定して得られる、小粒径成分の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) が20nm以上400nm以下であり、

下記方法2により得られる大粒径成分の含有率が、前記大粒径成分及び前記小粒径成分の合計量に対して、0質量%以上30質量%以下であり、

前記小粒径成分の含有率が、前記大粒径成分及び前記小粒径成分の合計量に対して、70質量%以上100質量%以下であり、且つ、

前記小粒径成分の溶融吸熱量が3J/g以上10J/g以下である、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

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

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

[2] 上記 [1] に記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物を、結着樹脂中20質量%以上100質量%以下、融点60℃以上100℃以下の離型剤を結着樹脂100質量部に対して1質量部以上10質量部以下、含有する静電荷像現像トナー。

[3] 上記 [2] に記載の静電荷像現像トナーを用いて、電子写真法によりプラスチックフィルムへ印刷する、印刷方法。

[4] 上記 [3] に記載の方法により得られる、印刷物。

### 発明を実施するための形態

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

本発明は、PPフィルムへの定着性に優れるトナーを得ることができる静電

荷像現像トナー用結着樹脂組成物、結着樹脂組成物を含む静電荷像現像トナー、それを用いた印刷方法、及びその印刷物に関する。

[0007] 本発明者は、結着樹脂組成物中に含まれるポリオレフィン粒子に関して、小粒径成分の含有率が所定範囲であり、且つ、小粒径成分の溶融吸熱量が所定範囲であることで、PPフィルムへの定着性に優れるトナーを得ることができることを見出した。

すなわち、本発明は、以下の[1]～[4]に関する。

[1] ポリエステル系樹脂とポリオレフィン粒子とを含有し、

前記ポリオレフィン粒子は、炭素数2以上3以下のオレフィン重合体骨格を有するポリマーを含み、

下記方法1及び方法2により得られる小粒径成分の分散液Sを用いて、動的光散乱法により測定して得られる、小粒径成分の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) が20nm以上400nm以下であり、

下記方法2により得られる大粒径成分の含有率が、前記大粒径成分及び前記小粒径成分の合計量に対して、0質量%以上30質量%以下であり、

前記小粒径成分の含有率が、前記大粒径成分及び前記小粒径成分の合計量に対して、70質量%以上100質量%以下であり、且つ、

前記小粒径成分の溶融吸熱量が3J/g以上10J/g以下である、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

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

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

[2] 上記[1]に記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物を、結着樹脂中20質量%以上100質量%以下、融点60℃以上100℃以下の離型剤を結着樹脂100質量部に対して1質量部以上10質量部以下、含有する静電荷像現像トナー。

[3] 上記[2]に記載の静電荷像現像トナーを用いて、電子写真法により

プラスチックフィルムへ印刷する、印刷方法。

[4] 上記[3]に記載の方法により得られる、印刷物。

[0008] 本発明によれば、PPフィルムへの定着性に優れるトナーを得ることができる静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物、結着樹脂組成物を含む静電荷像現像トナー、それを用いた印刷方法、及びその印刷物を提供することができる。

本発明によれば、上記効果に加えて、紙への定着性にも優れるトナーを得ることができる静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物、結着樹脂組成物を含む静電荷像現像トナーを提供することができる。

[0009] [結着樹脂組成物]

本発明の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物は、ポリエステル系樹脂とポリオレフィン粒子とを含有する。

本発明において、ポリオレフィン粒子は、炭素数2以上3以下のオレフィン重合体骨格を有するポリマーを含む。

本発明において、ポリオレフィン粒子は、PPフィルムへの定着性に優れるトナーを得る観点から、下記方法1及び方法2により得られる小粒径成分の分散液Sを用いて、動的光散乱法により測定して得られる、小粒径成分の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) が20nm以上400nm以下であり、

下記方法2により得られる大粒径成分の含有率が、前記大粒径成分及び前記小粒径成分の合計量に対して、0質量%以上30質量%以下であり、

前記小粒径成分の含有率が、前記大粒径成分及び前記小粒径成分の合計量に対して、70質量%以上100質量%以下であり、且つ、

前記小粒径成分の溶融吸熱量が3J/g以上10J/g以下である。

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

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

[0010] 本発明によれば、PPフィルムへの定着性に優れるトナーを得ることができる。

る静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物、結着樹脂組成物を含む静電荷像現像トナー、それを用いた印刷方法、及びその印刷物を提供することができる。その理由は必ずしも定かではないが以下のように考えられる。

[0011] 本発明者らは、結着樹脂組成物中のポリオレフィンワックス等のポリオレフィン粒子の分散径に着目した。

結着樹脂組成物をメチルエチルケトンと混合し、1時間攪拌することで、結着樹脂組成物のポリエステル系樹脂がメチルエチルケトンに溶解し、結着樹脂組成物に含まれるポリオレフィン粒子の分散径を反映した分散液Hが得られる。分散液Hについて、24時間静置しポリオレフィン粒子の大粒径成分を沈降させ、ポリオレフィン粒子の小粒径成分のみを分画すると、ポリオレフィン粒子の小粒径成分の体積中位粒径は20nm以上400nm以下の範囲で観測された。更に、ポリオレフィン粒子の小粒径成分の吸熱量を測定すると溶融吸熱量が小さな値を示すことがわかった。

したがって、結着樹脂組成物中に所定範囲の粒径を有するポリオレフィン粒子が含まれることで、これらのポリオレフィン粒子は、小粒径で、小さな溶融吸熱量を示すため、電子写真法による印刷過程における定着工程で素早く溶融し、ポリオレフィン媒体などの無極性印刷媒体へ濡れ広がり定着に寄与すると考えられる。

一方で、本発明の結着樹脂組成物は、ポリエステル系樹脂が有する紙への定着性を損なわず、優れた紙への定着性を示す。

なお、本発明において「ポリオレフィン粒子」は、結着樹脂の下位概念に含まれる。

つまり、本発明において、結着樹脂とは、ポリエステル系樹脂及ポリオレフィン粒子を含む意味であり、例えば「結着樹脂100質量部」とした場合、結着樹脂の質量として、ポリエステル系樹脂の質量及ポリオレフィン粒子の質量が含まれる。

[0012] <ポリオレフィン粒子>

ポリオレフィン粒子は、結着樹脂組成物において、好ましくはポリエステ

ル系樹脂中に分散されている。

ポリオレフィン粒子の小粒径成分、大粒径成分の含有量等は、以下の方法1、方法2を用いて特定できる。

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

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

なお、上記結着樹脂組成物は、ポリエステル系樹脂とポリオレフィン粒子を含有する結着樹脂組成物である。方法1、及び方法2に関して詳細な条件は、実施例に記載の方法による。下記の小粒径成分及び大粒径成分の体積中位粒径、含有量、溶融吸熱量の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0013] 方法1及び方法2により得られる小粒径成分の分散液Sを用いて、動的光散乱法により測定して得られる、小粒径成分の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) (以下、単に「小粒径成分の体積中位粒径」ともいう) が20nm以上400nm以下である。

小粒径成分の体積中位粒径は、紙への定着性、及びPPフィルムへの定着性に優れるトナーを得る観点から、20nm以上、好ましくは60nm以上、より好ましくは100nm以上、更に好ましくは120nm以上であり、そして、400nm以下、好ましくは300nm以下、より好ましくは250nm以下、更に好ましくは200nm以下、更に好ましくは160nm以下である。

[0014] 小粒径成分の溶融吸熱量は、PPフィルムへの定着性に優れるトナーを得る観点から、3J/g以上10J/g以下であり、好ましくは3.5J/g以上、より好ましくは4.0J/g以上、更に好ましくは4.5J/g以上であり、そして、好ましくは9.5J/g以下、より好ましくは9.0J/g以下、更に好ましくは8.0J/g以下、更に好ましくは7.0J/g以下、更に好ましくは6.5J/g以下である。

小粒径成分の溶融吸熱量は、ポリオレフィン粒子の樹脂粒子径、ポリオレフィンの分子量等を調整することで、上記範囲に設定することができる。

[0015] 小粒径成分の含有率は、紙への定着性、及びPPフィルムへの定着性に優れるトナーを得る観点から、大粒径成分及び小粒径成分の合計量に対して、70



質量%以上100質量%以下である。

小粒径成分の含有率は、紙への定着性、及びPPフィルムへの定着性を向上させる観点から、大粒径成分及び小粒径成分の合計量に対して、70質量%以上、好ましくは75質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは85質量%以上、更に好ましくは90質量%以上であり、そして、100質量%以下、好ましくは100質量%未満、より好ましくは99質量%以下である。

小粒径成分の含有率は、ポリオレフィン粒子の分散状態を高めることで上記範囲に設定することができる。

[0016] トナーの結着樹脂中のポリオレフィン粒子の小粒径成分の含有量は、優れたPPフィルムへの定着性を得る観点から、好ましくは1.0質量%以上、より好ましくは1.5質量%以上、更に好ましくは2.0質量%以上、更に好ましくは2.5質量%以上であり、そして、好ましくは54質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

[0017] ポリオレフィン粒子の大粒径成分の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) (以下、単に「大粒径成分の体積中位粒径」ともいう) は、好ましくは1  $\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは3  $\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは8  $\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは50  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは40  $\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは35  $\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは30  $\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは25  $\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは20  $\mu\text{m}$ 以下である。

[0018] 大粒径成分の溶融吸熱量は、PPフィルムへの定着性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは40J/g以上、より好ましくは45J/g以上、更に好ましくは50J/g以上、更に好ましくは55J/g以上であり、そして、好ましくは150J/g以下、より好ましくは130J/g以下、更に好ましくは110J/g以下、更に好ましくは90J/g以下、更に好ましくは70J/g以下である。

大粒径成分の溶融吸熱量は、ポリオレフィンの分子量等を調整することで、上記範囲に設定することができる。

[0019] なお、大粒径成分の溶融吸熱量に対する小粒径成分の溶融吸熱量〔小粒径

成分／大粒径成分〕は、PPフィルムへの定着性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは0.160以下、より好ましくは0.150以下、より好ましくは0.130以下、より好ましくは0.120以下、より好ましくは0.110以下であり、そして、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.03以上、より好ましくは0.05以上である。

[0020] ポリオレフィン粒子の大粒径成分の含有率は、紙への定着性、及びPPフィルムへの定着性に優れるトナーを得る観点から、大粒径成分及び小粒径成分の合計量に対して、0質量%以上30質量%以下である。

ポリオレフィン粒子の大粒径成分の含有率は、紙への定着性、及びPPフィルムへの定着性を向上させる観点から、大粒径成分及び小粒径成分の合計量に対して、0質量%以上、好ましくは0質量%超、より好ましくは1質量%以上であり、そして、30質量%以下、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

[0021] ポリオレフィン粒子は、炭素数2以上3以下のオレフィン重合体骨格を有するポリマー（以下、単に「ポリオレフィン」ともいう）を含む。

炭素数2以上3以下のオレフィン重合体骨格を有するポリマーとしては、例えば、ポリプロピレン骨格又はポリエチレン骨格を有するポリマーが挙げられる。なお、ここで、ポリエチレン骨格を有するポリマーとは、合成ポリエチレンポリマーのみではなく、パラフィン等のポリエチレンと同じ化学構造を有する化合物を包含する意味である。

炭素数2以上3以下のオレフィン重合体骨格の含有量は、ポリマー中、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上であり、そして、100質量%以下である。

ポリオレフィンとしては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、パラフィン、ポリプロピレンエチレン共重合体等が挙げられる。これらの中でも、ポリプロピレン骨格を有するポリマーが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。

ポリオレフィンは、特に制限されないが、例えば、一般のオレフィンの重合によって得る方法、一般成形用の容器等に使用されるポリオレフィンを熱分解して得る方法、一般成形用の容器等に使用されるポリオレフィンの製造時に副生成される低分子量のポリオレフィンを分離精製する方法等により得られるポリオレフィン、又はこれらポリオレフィンの誘導体が挙げられる。

ポリオレフィンの誘導体としては、例えば、酸化ポリオレフィン、即ち、空気酸化等の方法によりポリオレフィン骨格にカルボキシ基や水酸基等を付与した酸化ポリオレフィンの他に、マレイン酸変性、フマル酸変性、イタコン酸変性、又はスチレン変性等の変性体が挙げられる。これらの中でも、好ましくはポリオレフィン及びマレイン酸変性ポリオレフィンから選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくは、ポリオレフィン、即ち、未変性ポリオレフィンである。

[0022] ポリオレフィンの融点は、PPフィルムへの優れた定着性の観点から、好ましくは90℃以上、より好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上であり、そして、好ましくは170℃以下、より好ましくは160℃以下、より好ましくは150℃以下、より好ましくは140℃以下、より好ましくは138℃以下である。

[0023] ポリオレフィンの酸価は、PPフィルムへの優れた定着性の観点から、好ましくは70mgKOH/g以下、より好ましくは30mgKOH/g以下、より好ましくは10mgKOH/g以下、より好ましくは2mgKOH/g以下であり、そして、0mgKOH/g以上であり、より好ましくは0mgKOH/gである。

ポリオレフィンの水酸基価は、PPフィルムへの優れた定着性の観点から、好ましくは70mgKOH/g以下、より好ましくは30mgKOH/g以下、より好ましくは10mgKOH/g以下であり、そして、0mgKOH/g以上であり、好ましくは0mgKOH/gである。

なお、測定方法の詳細は、後述する実施例で説明する。

[0024] ポリオレフィンの粘度平均分子量は、PPフィルムへの優れた定着性の観点から、好ましくは300以上、より好ましくは500以上、より好ましくは700以上

、より好ましくは1,000以上、より好ましくは2,000以上、より好ましくは4,000以上、より好ましくは6,000以上であり、そして、好ましくは50,000以下、より好ましくは30,000以下、より好ましくは15,000以下、より好ましくは10,000以下、より好ましくは8,000以下である。

[0025] 結着樹脂組成物中のポリオレフィン粒子の含有量は、結着樹脂に対して、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、より好ましくは7質量%以上であり、そして、紙への定着性の観点から、好ましくは60質量%以下、より好ましくは40質量%以下、より好ましくは25質量%以下、より好ましくは15質量%以下である。

[0026] 結着樹脂組成物中のポリオレフィン粒子の含有量は、ポリエステル系樹脂100質量部に対して、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、より好ましくは5質量部以上、より好ましくは7質量部以上であり、そして、紙への定着性の観点から、好ましくは60質量部以下、より好ましくは40質量部以下、より好ましくは30質量部以下、より好ましくは25質量部以下、より好ましくは15質量部以下である。

[0027] 本発明の結着樹脂組成物は、紙への定着性、及びPPフィルムへの定着性に優れるトナーを得る観点から、ポリオレフィン粒子を含有する。ポリオレフィンとしては、公知のポリオレフィン系ワックスを用いてもよい。なお、本発明の効果を損なわない範囲内であれば、公知のポリオレフィン系ワックス、ポリエステル系ワックス等を併用して用いてもよい。

以下、本発明の結着樹脂組成物の各成分について詳細に説明する。

[0028] <ポリエステル系樹脂>

ポリエステル系樹脂は、特に限定されるものではなく、アルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合させて得られるポリエステル部位を少なくとも含むポリエステル系樹脂である。

ポリエステル系樹脂としては、ポリエステル部位よりなるポリエステル樹脂、ポリエステル系樹脂セグメント(A)とビニル系樹脂セグメント(B)とを

む複合樹脂が挙げられる。

ポリエステル系樹脂は、非晶質ポリエステル系樹脂であることが好ましい。

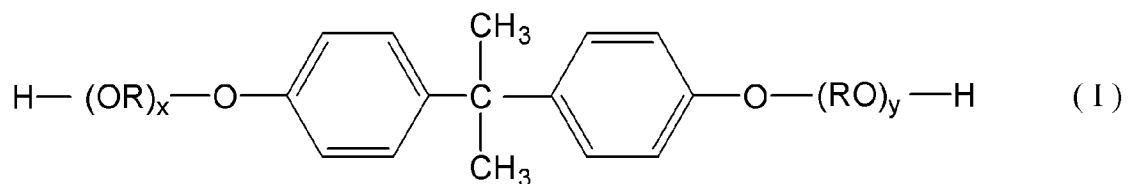
「非晶質樹脂」とは、示差走査熱量計（DSC）による吸熱の最高ピーク温度（℃）に対する軟化点（℃）の比、すなわち〔（軟化点）／（吸熱の最高ピーク温度）〕で定義される結晶性指数の値が1.4以上、又は0.6未満の樹脂をいう。なお、吸熱の最高ピーク温度とは、実施例に記載する測定方法の条件下で観測される吸熱ピークのうち、最も高温側にあるピークの温度を指す。

[0029] ≪アルコール成分≫

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

アルコール成分は、PPフィルムへの定着性の観点から、下記式（1）で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物を含有することが好ましい。

[化1]



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

[0030] 式（1）で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシプロピレン付加物、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシエチレン付加物等が挙げられる。

ポリエステル系樹脂の原料モノマーであるアルコール成分中の、2,2-ビス(

4-ヒドロキシフェニル)プロパンのポリオキシプロピレン付加物の含有量は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは50モル%以上、より好ましくは60モル%以上、より好ましくは65モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、より好ましくは95モル%以下、より好ましくは85モル%以下、より好ましくは75モル%以下である。

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

[0031] また、アルコール成分は、例えば、炭素数2以上20以下の脂肪族ジオール又はグリセリン等の3価以上の多価アルコール等を含有することもできる。脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ブテンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール等が挙げられる。これらの中でも、1,2-プロパンジオールが好ましい。

[0032] <<カルボン酸成分>>

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

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

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピ

ン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ドデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸等の炭素数1以上20以下のアルキル基又は炭素数2以上20以下のアルケニル基で置換されたコハク酸等が挙げられる。これらの中でも、PPフィルムへの定着性向上の観点から、コハク酸、フマル酸、ドデセニルコハク酸、又はオクテニルコハク酸が好ましく、コハク酸がより好ましい。

芳香族ジカルボン酸として、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。これらの中でも、PPフィルムへの定着性向上の観点から、テレフタル酸が好ましい。

[0033] ポリエステル系樹脂の原料モノマーであるカルボン酸成分中の、脂肪族ジカルボン酸の含有量は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、より好ましくは15モル%以上であり、そして、好ましくは40モル%以下、より好ましくは35モル%以下、より好ましくは30モル%以下である。

また、ポリエステル系樹脂の原料モノマーであるカルボン酸成分中の、芳香族ジカルボン酸の含有量は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは40モル%以上、より好ましくは50モル%以上、より好ましくは55モル%以上であり、そして、好ましくは95モル%以下、より好ましくは85モル%以下、より好ましくは80モル%以下である。

ポリエステル系樹脂の原料モノマーであるカルボン酸成分中の、脂肪族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸の総量は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは70モル%以上、より好ましくは75モル%以上、より好ましくは80モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、より好ましくは90モル%以下である。

[0034] 3価以上の多価カルボン酸は、3価のカルボン酸が好ましい。3価以上の多価カルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等が挙げられる。これらの中でも、PPフィルムへの定着性の観点から、トリメリット酸が好ましい。

ポリエステル系樹脂の原料モノマーであるカルボン酸成分中の、3価以上の多価カルボン酸の含有量は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは1モル%以上、より好ましくは5モル%以上、より好ましくは8モル%以上であり、そして、好ましくは30モル%以下、より好ましくは20モル%以下、より好ましくは15モル%以下である。

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

また、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸と3価以上の多価カルボン酸とを併用することが好ましい。

[0035] 《アルコール成分に対するカルボン酸成分のモル比》

アルコール成分に対するカルボン酸成分のモル比〔カルボン酸成分／アルコール成分〕は、反応性及び物性調整の観点から、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.8以上、より好ましくは0.9以上、より好ましくは1.0以上、より好ましくは1.1以上であり、そして、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.4以下、より好ましくは1.3以下である。

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

アルコール成分のOH基に対するカルボン酸成分のCOOH基の当量比〔COOH基/OH基〕は、反応性及び物性調整の観点から、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.8以上、より好ましくは0.9以上、より好ましくは1.0以上、より好ましくは1.1以上であり、そして、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.4以下、より好ましくは1.3以下である。

[0036] [複合樹脂]

前述の複合樹脂は、ポリエステル系樹脂セグメント(A)とビニル系樹脂セグメント(B)とを有する。



複合樹脂中のポリエステル系樹脂セグメント(A)とビニル系樹脂セグメント(B)との質量比[(A)/(B)]は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは30/70以上、より好ましくは40/60以上、より好ましくは50/50以上、より好ましくは55/45以上であり、そして、好ましくは95/5以下、より好ましくは90/10以下、より好ましくは80/20以下、より好ましくは70/30以下である。

なお、上記質量比の計算において、ポリエステル系樹脂セグメント(A)の質量は、ポリエステル系樹脂セグメント(A)の原料モノマーの合計量から、縮合反応時の脱水量を除去した値を用い、また、ビニル系樹脂セグメント(B)の質量は、ビニル系樹脂セグメント(B)の原料モノマー及び重合開始剤の合計量を用いる。また、必要により用いられる両反応性モノマーは、ポリエステル系樹脂セグメント(A)の質量として算出される。

[0037] (ポリエステル系樹脂セグメント(A))

ポリエステル系樹脂セグメント(A)を構成するポリエステル系樹脂は、アルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合させて得られ、前述のポリエステル系樹脂で例示したものが好ましく用いられる。

[0038] (ビニル系樹脂セグメント(B))

ビニル系樹脂セグメント(B)は、ポリエステル粒子を結着樹脂組成物中に微分散して安定化することで、PPフィルムへの定着性を向上させる観点から、ビニル系モノマー由来の構成単位を含み、好ましくは炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基を有するビニル系モノマー由来の構成単位を含み、より好ましくは炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基を有するビニル系モノマー由来の構成単位とスチレン系化合物由来の構成単位とを含む。すなわち、ビニル系樹脂セグメント(B)の原料ビニル系モノマーは、好ましくは炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基を有するビニル系モノマーを含有し、より好ましくは炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基を有するビニル系モノマー及びスチレン系化合物を含有する。

[0039] ビニル系樹脂セグメント(B)は、疎水的な長鎖脂肪族炭化水素基を有することにより、ポリオレフィン粒子との親和性を高めることができ、ポリオレフ

イン粒子は、このビニル系樹脂セグメント(B)を含む複合樹脂中に良好に微分散すると考えられる。

炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基を有するビニル系モノマーは、好ましくは炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルである。

脂肪族炭化水素基としては、飽和脂肪族炭化水素基であっても、不飽和脂肪族炭化水素基であってもよいが、飽和脂肪族炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基を有するビニル系モノマーの脂肪族炭化水素基の炭素数は、好ましくは7以上、より好ましくは8以上であり、PPフィルムへの定着性及び透明性の観点から、好ましくは10以上、より好ましくは11以上、より好ましくは13以上、より好ましくは15以上、より好ましくは17以上であり、そして、好ましくは22以下、より好ましくは20以下、より好ましくは19以下である。

この炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基を有するビニル系モノマーは、PPフィルムへの定着性及び透明性向上の観点から、好ましくは(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸パルミチル、及び(メタ)アクリル酸ラウリルから選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは(メタ)アクリル酸ステアリル、及び(メタ)アクリル酸パルミチルから選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは(メタ)アクリル酸ステアリルである。

[0040] ビニル系樹脂セグメント(B)の原料ビニル系モノマーとしては、炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基を有するビニル系モノマーと共に、他のビニル系モノマーを併せて用いることができる。

他のビニル系モノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系化合物；炭素数1以上5以下の脂肪族炭化水素基を有するビニル系モノマー；エチレン、プロピレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等のジオレフィン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリル酸ジメチルアミノ

エチル等のエチレン性モノカルボン酸のエステル；ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニリデンクロリド等のビニリデンハロゲン化物；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類等が挙げられる。これらの中でも、反応性の観点から、スチレン系化合物が好ましく、スチレンがより好ましい。

[0041] ビニル系樹脂セグメント(B)中の、炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基を有するビニル系モノマー由来の構成単位の含有量は、紙への定着性及びPPフィルムへの定着性を向上させる観点から、好ましくは8質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、紙への定着性及びPPフィルムへの定着性を向上させる観点から、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下である。

ビニル系樹脂セグメント(B)中の、スチレン系化合物由来の構成単位の含有量は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上であり、そして、好ましくは99質量%以下、より好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、より好ましくは80質量%以下である。

[0042] ビニル系樹脂セグメント(B)中の、炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基を有するビニル系モノマー及びスチレン系化合物由来の構成単位の総含有量は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、より好ましくは99質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、より好ましくは100質量%である。

[0043] (両反応性モノマー)

複合樹脂は、更に、ポリエステル系樹脂セグメント(A)及びビニル系樹脂セグメント(B)のモノマーの両方に反応する両反応性モノマー由来の構成単位を含むことが好ましい。

複合樹脂の原料モノマーとして両反応性モノマーを用いると、当該両反応

性モノマーがポリエステル系樹脂セグメント(A)とビニル系樹脂セグメント(B)との両方と反応することにより、複合樹脂を良好に製造することができる。

複合樹脂は、ポリエステル系樹脂セグメント(A)の原料モノマーと、ビニル系樹脂セグメント(B)の原料モノマーと、両反応性モノマーとを重合させることにより得られるものが好ましい。

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

[0044] 両反応性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸又は無水マレイン酸等が挙げられる。また、両反応性モノマーとしては、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルから選ばれる少なくとも1種も使用することができる。アルキル基の炭素数は、好ましくは2以上、より好ましくは3以上であり、そして、好ましくは6以下、より好ましくは4以下である。重縮合及び付加重合の反応性の観点から、アクリル酸又はメタクリル酸が好ましく、アクリル酸がより好ましい。

[0045] 両反応性モノマー由来の構成単位の含有モル数は、PPフィルムへの定着性の観点から、複合樹脂中のビニル系モノマー由来の構成単位の質量に対して、好ましくは0.001mol/g以上、より好ましくは0.005mol/g以上、より好ましくは0.007mol/g以上、より好ましくは0.009mol/g以上であり、そして、好ましくは0.10mol/g以下、より好ましくは0.05mol/g以下、より好ましくは0.03mol/g以下である。

両反応性モノマー由来の構成単位の含有量は、PPフィルムへの定着性の観点から、ポリエステル系樹脂セグメント(A)の原料であるアルコール成分100モル部に対して、好ましくは1モル部以上、より好ましくは5モル部以上、より好ましくは10モル部以上、より好ましくは15モル部以上、より好ましくは2

0モル部以上、より好ましくは30モル部以上であり、そして、好ましくは70モル部以下、より好ましくは60モル部以下、より好ましくは50モル部以下である。

両反応性モノマー由来の構成単位の含有量は、PPフィルムへの定着性の観点から、ビニル系樹脂セグメント(B)の原料であるビニル系モノマー100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、より好ましくは5質量部以上、より好ましくは7質量部以上であり、そして、好ましくは10質量部以下、より好ましくは9質量部以下、より好ましくは8.5質量部以下である。

[0046] [ポリエステル系樹脂の製造方法]

[反応条件]

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

重縮合の温度は、反応性の観点から、好ましくは160℃以上、より好ましくは190℃以上、より好ましくは200℃以上であり、そして、好ましくは260℃以下、より好ましくは250℃以下、より好ましくは240℃以下である。

[0047] ≪エステル化触媒≫

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

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

Sn-C結合を有していない錫(II)化合物としては、Sn-O結合を有する錫(II)化合物、Sn-X (Xはハロゲン原子を示す) 結合を有する錫(II)化合物等が好ましく、Sn-O結合を有する錫(II)化合物がより好ましく、中でも、反応性、分子量調整及び複合樹脂の物性調整の観点から、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)がより好ましい。

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

[0048] 《エステル化助触媒》

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

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

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

[0049] (複合樹脂の製造方法)

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

[0050] (1) アルコール成分及びカルボン酸成分による重縮合の工程(X)の後に、ビニル系樹脂セグメント(B)の原料ビニル系モノマー及び必要に応じて両反応性モノマーによる付加重合の工程(Y)を行う方法。

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

[0051] (2) ビニル系樹脂セグメント(B)の原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合の工程(Y)の後に、アルコール成分及びカルボン酸成分による重縮合の工程(X)を行う方法。

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

[0052] (3) アルコール成分及びカルボン酸成分による重縮合の工程(X)と、ビニル系樹脂セグメント(B)の原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合の工程(Y)とを並行して行う方法。

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

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

好ましい。

[0053] [付加重合の温度]

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

[0054] ≪重合禁止剤≫

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

[0055] <任意成分>

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

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

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

[0056] [着色剤]

着色剤としては、例えば、カーボンブラック、無機系複合酸化物、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリ



ンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、ブリリアンカーミン3B、ブリリアンカーミン6B、デュボンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドG、ベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンプルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン、及びマラカイトグリーンオクサレート等の種々の顔料；アクリジン系、キサントレン系、アゾ系、ベンゾキノロン系、アジン系、アントラキノロン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、及びチアゾール系等の各種染料が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

結着樹脂組成物中の着色剤の含有量は、トナーの画像濃度を向上させる観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上であり、そして、好ましくは40質量部以下、より好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。

[0057] [離型剤]

離型剤としては、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス（パラフィンワックス）、ポリプロピレンポリエチレン共重合体ワックス等のポリオレフィン系ワックス；マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプッシュワックス、サゾールワックス等の炭化水素系ワックス又はそれらの酸化物；カルナウバワックス、モンタンワックス又は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系ワックス；脂肪酸アミド類、脂肪酸類、高級アルコール類、脂肪酸金属塩等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上組み合わせ使用することができる。これらの中でも、ポリオレフィン系ワックス及びエステル系ワックスから選ばれる少なくとも1種が好ましく、エステル系ワックスがより好ましい。

[0058] 離型剤の融点は、トナーの転写性の観点から、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは100℃以下、より好ましくは90℃以下、より好ましくは85℃以下である。

[0059] 結着樹脂組成物中の離型剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、非オフセット域を広げる観点から、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上、更に好ましくは1.5質量部以上であり、そして、結着樹脂中への分散性の観点から、好ましくは10質量部以下、より好ましくは8質量部以下、更に好ましくは7質量部以下である。

[0060] [荷電制御剤]

荷電制御剤としては、クロム系アゾ染料、鉄系アゾ染料、アルミニウムアゾ染料、及びサリチル酸金属錯体等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

結着樹脂組成物中の荷電制御剤の含有量は、トナーの帯電安定性の観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上であり、そして、好ましくは3質量部以下、より好ましくは2質量部以下、より好ましくは1.5質量部以下である。

[0061] <結着樹脂組成物の製造方法>

結着樹脂組成物は、例えば、ポリエステル系樹脂とポリオレフィンとを混合することにより製造することができる。結着樹脂組成物は、ポリエステル系樹脂とポリオレフィンに加えて、界面活性剤、その他上記の任意成分とを混合してもよい。

ポリエステル系樹脂とポリオレフィンとを含有する混合物は、ポリオレフィン粒子の小粒径成分及び大粒径成分の体積中位粒径、含有率及び溶融吸熱量を調整する観点から、下記製造方法1Aにより製造することが好ましい。但し、ポリエステル系樹脂が複合樹脂である場合は、下記製造方法1Bにより製造することが好ましい。すなわち、本発明の結着樹脂組成物の製造方法は、下記製造方法1A又は1Bであることが好ましい。

## [0062] [製造方法 1 A]

結着樹脂組成物の製造方法 1 A は、工程 1 A を含む。

工程 1 A : ポリオレフィンの存在下で、カルボン酸成分とアルコール成分とを重縮合して、ポリエステル系樹脂とポリオレフィンとを含有する混合物を得る工程

工程 1 A において、ポリオレフィンの添加時期は、重縮合前であっても、重縮合中であってもよい。

工程 1 A は、ポリエステル系樹脂の原料モノマーであるカルボン酸成分とアルコール成分とポリオレフィンとを混合した後、重縮合させてポリエステル系樹脂を形成する工程であることがより好ましい。上記重縮合は、小粒径成分の含有率を高める観点から、無溶媒で溶融攪拌しながら、重縮合を行うことが好ましい。

## [0063] [製造方法 1 B]

結着樹脂組成物の製造方法 1 B は、下記工程 1 B - 1 及び工程 1 B - 2 を含み、工程 1 B - 2 の付加重合以前にポリオレフィンを反応系に添加する。

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

工程 1 B - 2 : ビニル系モノマー、好ましくは炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基を有するビニル系モノマーを付加重合させてビニル系樹脂セグメント(B)を形成する工程

[0064] 前述の「付加重合以前」とは、(i)重縮合前、(ii)重縮合中、(iii)重縮合後であって付加重合前、又は(iv)重縮合後であって付加重合中のいずれかを意味する。すなわち、ポリオレフィンは、重縮合前、重縮合中、重縮合後付加重合前、重縮合後付加重合中に、反応系に添加することができる。中でも、ポリオレフィンの存在下で付加重合を行うことが好ましい。具体的には、ポリエステル系樹脂セグメント(A)を重縮合により形成した後、ポリオレフィンを添加し、次いで、ビニル系樹脂セグメント(B)の原料モノマーを添加し、付加重合して、複合樹脂を製造することがより好ましい。上記重縮合、及び

付加重合は、小粒径成分の含有率を高める観点から、無溶媒で溶融攪拌しながら、重縮合を行うことが好ましい。

このような工程により、ポリオレフィンと複合樹脂との親和性を向上させることができ、ポリオレフィンの樹脂への内包性を高めると共にポリオレフィンの微粒子化を促進することができるので、小粒径成分の溶融吸熱量を調整することができると考えられる。

[0065] 複合樹脂の好ましい態様は、前述のとおりである。ポリオレフィンと複合樹脂、即ち結着樹脂との質量比も、前述のとおりである。

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

[0066] 工程1B-2で使用する重合開始剤は、例えば、ジブチルパーオキシド、ジブチルヘキシルパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド等のアルキル過酸化物が挙げられる。これらの中でも、ジブチルパーオキシドが好ましい。

[0067] <結着樹脂組成物の物性及び用途>

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

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

結着樹脂組成物の酸価は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは4mgKOH/g以上、より好ましくは8mgKOH/g以上、より好ましくは12mgKOH/g以上であり、そして、好ましくは40mgKOH/g以下、より好ましくは35mgKOH/g以下、より好ましくは30mgKOH/g以下である。

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

[0068] なお、本発明の結着樹脂組成物の形態としては、例えば、結着樹脂組成物の熔融混練物とする形態、結着樹脂組成物の有機溶媒溶液とする形態等が挙げられる。それぞれの形態の製造方法は、トナーの製造方法中に示した。

[0069] 本発明の結着樹脂組成物は、PPフィルムへの定着性に優れるため、好ましくは、PPフィルムを記録媒体として用いた電子写真法による印刷に用いられる。

本発明の結着樹脂組成物は、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ナイロン、又は塩化ビニル等のプラスチックフィルムへの印刷に使用可能であるが、好ましくは、ポリプロピレンフィルム印刷用静電荷像現像トナーの製造のために使用される。本発明の結着樹脂組成物は、好ましくは、電子写真法によるポリプロピレンフィルムへの印刷へ使用される。

[0070] [トナー及びその製造方法]

本発明の静電荷像現像トナー（以下、単に「トナー」ともいう）は、前述の結着樹脂組成物を含む。

トナーは、熔融混練法による粉砕トナーであっても、凝集融着法による乳化凝集トナーであってもよいが、粉砕トナーであることが好ましい。

トナーの製造方法としては、

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

（２）結着樹脂組成物を水溶性媒体中に分散させた分散液を含むトナー用原料混合物中で、結着樹脂組成物からなる結着樹脂粒子を凝集及び融着させてトナー母粒子を得ることによりトナーを製造する方法、

（３）結着樹脂組成物を水溶性媒体中に分散させた分散液とトナー用原料を

高速攪拌させてトナー母粒子を得ることによりトナーを製造する方法等が挙げられる。トナーの生産性を向上させる観点、及びトナーの定着性を向上させる観点から、(1)の熔融混練法が好ましい。また、(2)の凝集融着法によりトナーを得てもよい。

[0071] 前述のいずれの方法でトナーを製造する場合においても、前述の結着樹脂組成物の含有量は、PPフィルムへの定着性を向上させる観点から、トナーの結着樹脂中、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下である。

[0072] トナーには、前述の結着樹脂組成物以外の、その他のポリエステル系樹脂を含んでいてもよい。その他のポリエステル系樹脂としては、前述の結着樹脂で例示した樹脂が好適例として挙げられる。これらの中でも、ポリエステル部位よりなるポリエステル樹脂が好ましい。

[0073] 前述の樹脂の中でも、その他のポリエステル系樹脂は、非オフセット域を広げる観点から、好ましくは結着樹脂組成物の軟化点よりも20°C以上高い樹脂Hを含み、より好ましくは軟化点が20°C以上異なる2種の樹脂H及び樹脂Lを含む。

[0074] 軟化点の高い方の樹脂Hの軟化点は、非オフセット域を広げる観点から、好ましくは170°C以下、より好ましくは160°C以下であり、そして、好ましくは110°C以上、より好ましくは120°C以上、より好ましくは130°C以上である。

[0075] 樹脂Hと結着樹脂組成物の軟化点の差は、非オフセット域を広げる観点から、好ましくは10°C以上、より好ましくは20°C以上、より好ましくは25°C以上であり、そして、好ましくは60°C以下、より好ましくは50°C以下、より好ましくは40°C以下である。

[0076] 軟化点の低い方の樹脂Lの軟化点は、非オフセット域を広げる観点から、好ましくは80°C以上、より好ましくは95°C以上であり、そして、好ましくは125°C以下、より好ましくは115°C以下である。

[0077] 樹脂H及び樹脂Lが含まれる場合、樹脂Hと樹脂Lの軟化点の差は、非オフセット域を広げる観点から、好ましくは10℃以上、より好ましくは20℃以上、より好ましくは25℃以上であり、そして、好ましくは60℃以下、より好ましくは50℃以下、より好ましくは40℃以下である。

[0078] 樹脂H及び樹脂Lが含まれる場合、樹脂Hと樹脂Lの質量比（樹脂H／樹脂L）は、非オフセット域を広げる観点から、好ましくは20/80以上、より好ましくは30/70以上、より好ましくは40/60以上であり、そして、好ましくは90/10以下、より好ましくは80/20以下、更に好ましくは70/30以下、更に好ましくは60/40以下である。

[0079] 樹脂H及び樹脂Lは、好ましくは非晶質樹脂である。

樹脂H及び樹脂Lが非晶質樹脂である場合、前述の樹脂の中でも、アルコール成分として、芳香族ポリオール化合物を含む樹脂が好ましい。なお、芳香族ポリオール化合物の好ましい例、及びその他の好ましい例は前述の例示と同様である。

その他のポリエステル系樹脂の含有量は、好ましくは0質量%以上、より好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上であり、そして、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは70質量%以下、更に好ましくは60質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。

[0080] トナーには、前述の着色剤が含まれていてもよい。

トナー中の着色剤の含有量は、トナーの画像濃度を向上させる観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上であり、そして、好ましくは40質量部以下、より好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。

[0081] トナーには、前述の離型剤が含まれていることが好ましい。

トナー中の離型剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、非オフセット域を広げる観点から、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1.0質量部

以上、更に好ましくは1.5質量部以上であり、そして、結着樹脂中への分散性の観点から、好ましくは10質量部以下、より好ましくは8質量部以下、更に好ましくは7質量部以下である。

[0082] トナーには、前述の荷電制御剤が含まれていてもよい。

トナー中の荷電制御剤の含有量は、トナーの帯電安定性の観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上であり、そして、好ましくは3質量部以下、より好ましくは2質量部以下、より好ましくは1.5質量部以下である。

[0083] (1) 結着樹脂組成物を溶融混練し、得られた溶融混練物を粉砕してトナーを製造する方法（溶融混練法）

(1)の方法は、好ましくは下記工程2A-1及び2A-2を含む。

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

工程2A-2：工程2A-1で得られた溶融混練物を粉砕し、分級する工程

[0084] <工程2A-1>

また、工程2A-1では、更にその他のポリエステル系樹脂、着色剤、離型剤、荷電制御剤等の添加剤とともに溶融混練することが好ましい。

[0085] 溶融混練には、密閉式ニーダー、一軸又は二軸の押出機、オープンロール型混練機等の公知の混練機を用いて行うことができる。混練の繰り返しや分散剤の使用をしなくても、トナー中に着色剤、荷電制御剤、離型剤等の添加剤を効率よく高分散させることができる観点から、二軸押出機を用いることが好ましく、同方向回転二軸押出機がより好ましい。

[0086] 本発明の結着樹脂組成物、その他のポリエステル系樹脂、及び、着色剤、離型剤、荷電制御剤等の添加剤は、あらかじめヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機で混合した後、混練機に供給することが好ましい。

[0087] 混練（スクリュウ）の温度は、例えば、スクリュウ内部に通ず熱媒体の温度により調整することができる。



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

[0088] スクリューの回転速度は、着色剤、荷電制御剤、離型剤等の添加剤のトナー中での分散性を向上させる観点、溶融混練時の機械力を低減し、発熱を抑制する観点から、好ましくは50r/min以上、より好ましくは100r/min以上、より好ましくは150r/min以上であり、そして、好ましくは350r/min以下、より好ましくは300r/min以下、より好ましくは250r/min以下である。

[0089] 工程2A-1で得られた溶融混練物を、粉砕が可能な程度に冷却した後、続く工程2A-2に供する。

[0090] <工程2A-2>

工程2A-2では、工程2A-1で得られた溶融混練物を粉砕し、分級する。

[0091] 粉砕工程は、多段階に分けて行ってもよい。例えば、溶融混練物を硬化させて得られた樹脂混練物を、1~5mm程度に粗粉砕した後、さらに所望の粒径に微粉砕してもよい。

[0092] 粉砕工程に用いられる粉砕機は特に限定されないが、例えば、粗粉砕に好適に用いられる粉砕機としては、ハンマーミル、アトマイザー、ロートプレックス等が挙げられる。また、微粉砕に好適に用いられる粉砕機としては、流動層式ジェットミル、衝突板式ジェットミル、回転型機械式ミル等が挙げられる。粉砕効率の観点から、流動層式ジェットミル、又は衝突板式ジェットミルが好ましく、流動層式ジェットミルがより好ましい。

[0093] 分級工程に用いられる分級機としては、例えば、ロータ式分級機、気流式分級機、慣性式分級機、篩式分級機等が挙げられる。分級工程の際、粉砕が不十分であれば再度粉砕工程に供してもよく、必要に応じて粉砕工程と分級工程を繰り返してもよい。

[0094] (2) 結着樹脂組成物を水溶性媒体中に分散させた分散液中で、結着樹脂粒子を凝集及び融着させる方法（凝集及び融着法）

(2)の方法は、好ましくは下記工程2B-1、2B-2及び2B-3を含む。

工程2B-1：前述の結着樹脂組成物を含む結着樹脂粒子の水系分散体を得る工程

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

工程2B-3：工程2B-2で得られた凝集粒子を融着する工程

[0095] <工程2B-1>

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

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

水系分散体とは、水性媒体を含む溶媒中に、結着樹脂粒子が分散した液を意味する。

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

水系分散体には、水性媒体以外の有機溶媒が存在していてもよいが、水性媒体及び有機溶媒の総量中の水性媒体の含有量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、好ましくは90質量%以下である。以下、転相乳化法について説明する。

[0096] 転相乳化は、結着樹脂組成物の有機溶媒溶液に、水性媒体を添加して行うことができる。有機溶媒溶液に水性媒体を添加することで、はじめに、W/O相が形成され、次に、O/W相に転相される。転相しているかどうかは、例えば、目視、導電率等で確認することができる。

転相において、水性媒体の添加速度や量によって、結着樹脂粒子の粒子径

等が調整できる。

[0097] [有機溶媒]

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

有機溶媒としては、例えば、エタノール(26.0)、イソプロパノール(23.5)、及びイソブタノール(21.5)等のアルコール系溶媒; アセトン(20.3)、メチルエチルケトン(19.0)、メチルイソブチルケトン(17.2)、及びジエチルケトン(18.0)等のケトン系溶媒; ジブチルエーテル(16.5)、テトラヒドロフラン(18.6)、又はジオキサン(20.5)等のエーテル系溶媒; 酢酸エチル(18.6)、酢酸イソプロピル(17.4)等の酢酸エステル系溶媒が挙げられる。なお、有機溶媒の名称の右側のカッコ内はSP値であり、単位は $\text{MPa}^{1/2}$ である。

これらの中でも、PPフィルムへの定着性の観点から、メチルエチルケトン、酢酸エチル及び酢酸イソプロピルから選ばれる少なくとも1種がより好ましい。中でも、メチルエチルケトンがより更に好ましい。

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

[0098] また、工程2B-1aにおいては、結着樹脂組成物の分散安定性を向上させる観点から、結着樹脂組成物に中和剤を添加することが好ましい。

[中和剤]

中和剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物; アンモニア、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、及びトリブチルアミン等の有機塩基化合物が挙げられる。これらの中でも

、PPフィルムへの定着性の観点から、アンモニアが好ましい。

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

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

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

[0099] 〔水性媒体〕

水性媒体としては水を主成分とするものが好ましい。水は、脱イオン水又は蒸留水が好ましい。

水以外の成分としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の炭素数1以上5以下の脂肪族アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のジアルキル（アルキル基の炭素数は1以上3以下）ケトン；テトラヒドロフラン等の環状エーテル等の水に溶解する有機溶媒が挙げられる。

水性媒体中の水の含有量は、結着樹脂粒子の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは70質量％以上、好ましくは80質量％以上、より好ましくは90質量％以上であり、そして、100質量％以下であり、より好ましくは95質量％以下である。

[0100] 水性媒体の添加温度は、結着樹脂粒子の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは15℃以上、より好ましくは20℃以上、より好ましくは25℃以上であり、そして、好ましくは80℃以下、より好ましくは60℃以下、より好ましくは40℃以下である。

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

[0101] 水性媒体の添加量は、結着樹脂粒子の分散安定性を向上させる観点、及び後の凝集工程で均一な凝集粒子を得る観点から、結着樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは100質量部以上、より好ましくは200質量部以上、より好ましくは400質量部以上であり、そして、好ましくは900質量部以下、より好ましくは700質量部以下、より好ましくは500質量部以下である。

[0102] 転相乳化の後に、必要に応じて、転相乳化で得られた分散体から有機溶媒を除去する工程を有していてもよい。

[0103] 〔界面活性剤〕

前述の転相乳化後、水系分散体に界面活性剤を混合する工程を有していてもよい。

界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤が挙げられる。これらの中でも、結着樹脂粒子の分散安定性を向上させる観点から、非イオン性界面活性剤及びアニオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種が好ましく、アニオン性界面活性剤がより好ましい。

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類等が挙げられる。

アニオン性界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸ナトリウム等のアルキルエーテル硫酸塩等が

挙げられる。これらの中でも、結着樹脂粒子の分散安定性を向上させる観点から、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム又はアルキルエーテル硫酸塩が好ましく、アルキルエーテル硫酸塩がより好ましい。

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

[0104] また、本工程での界面活性剤の添加量は、結着樹脂粒子の分散安定性の観点から、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上であり、そして、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下、より好ましくは13質量部以下である。

[0105] 界面活性剤添加時は、アンカー翼を有する混合攪拌装置等の一般的に用いられる混合攪拌装置、外部循環攪拌装置等で攪拌することが好ましい。

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

[0106] [結着樹脂粒子の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) ]

水系分散体中の結着樹脂粒子の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは60nm以上、より好ましくは100nm以上、より好ましくは120nm以上であり、そして、好ましくは800nm以下、より好ましくは400nm以下、より好ましくは200nm以下である。

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

[0107] <工程 2 B - 2 >

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

本工程では、凝集を効率的に行うために凝集剤を添加することが好ましい

。また、工程 2 B - 2 では、着色剤、離型剤、荷電制御剤、導電性調整剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、及び老化防止剤等の添加剤を添加してもよい。

[0108]〔凝集剤〕

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

無機金属塩としては、例えば、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム等が挙げられる。これらの中でも、塩化カルシウムが好ましい。

凝集剤の使用量は、結着樹脂粒子の凝集を制御して所望の粒径を得る観点から、結着樹脂粒子100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.15質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上であり、そして、好ましくは5質量部以下、より好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下である。凝集剤は、水性媒体に溶解させて添加することが好ましい。

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

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

[0109]〔着色剤〕

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

着色剤は、着色剤粒子を含有する着色剤分散液として添加してもよい。

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

[0110] [荷電制御剤]

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

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

[0111] 得られる凝集粒子の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下である。

[0112] <工程2B-3>

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

[0113] 本工程においては、凝集粒子の融着性を向上させる観点及びPPフィルムへの定着性の観点から、ポリエステル系樹脂のガラス転移温度以上の温度で保持することが好ましい。

本工程における保持温度は、凝集粒子の融着性を向上させる観点及びトナーの生産性を向上させる観点から、ポリエステル系樹脂のガラス転移温度より、好ましくは $10^{\circ}\text{C}$ 高い温度以上、より好ましくは $15^{\circ}\text{C}$ 高い温度以上、より



好ましくは20℃高い温度以上であり、そして、ポリエステル系樹脂のガラス転移温度より、好ましくは50℃高い温度以下、より好ましくは40℃高い温度以下、より好ましくは30℃高い温度以下である。

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

[0114] なお、凝集停止剤を用いる場合、界面活性剤が好ましく、アニオン性界面活性剤がより好ましい。アニオン性界面活性剤としては、アルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、及び直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩から選ばれる少なくとも1種が好ましく、アルキルエーテル硫酸塩がより好ましい。

[0115] ≪後処理工程≫

前述の工程により得られた融着粒子を、適宜、ろ過等の固液分離工程、洗浄工程、乾燥工程に供することにより、トナー母粒子を好適に得ることができる。

[0116] トナー母粒子の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは2 $\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは3 $\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは4 $\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは20 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは15 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは10 $\mu\text{m}$ 以下である。

[0117] <外添工程>

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

[0118] 外添剤の個数平均粒子径は、トナーの流動性の観点から、好ましくは4nm以上、より好ましくは8nm以上、より好ましくは12nm以上であり、そして、好ましくは200nm以下、より好ましくは100nm以下、より好ましくは50nm以下、よ

り好ましくは30nm以下である。

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

[0119] トナーの体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) は、PPフィルムへの定着性の観点から、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。

[0120] [印刷方法]

本発明の印刷方法は、前述のトナーを用いて、電子写真法によりプラスチックフィルムへ印刷する。

印刷機としては、公知の電子写真法による印刷機が用いられる。

プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ナイロンフィルム等が挙げられる。これらの中でも、これまでの技術では十分に定着できなかったポリプロピレンフィルムに対して非常に有効である。

なお上記プラスチックフィルムは、コロナ処理されたフィルムを用いてもよい。

プラスチックフィルムの市販品としては、例えば、ルミラーT60（東レ株式会社製、ポリエチレンテレフタレート）、PVC80B P（リンテック株式会社製、塩化ビニル）、DGS-210WH（ローランドディージー株式会社製、塩化ビニル）、透明塩ビRE-137（株式会社ミマキエンジニアリング製、塩化ビニル）、カイナスKEE70CA（リンテック株式会社製、ポリエチレン）、ユポSG90 PAT1（リンテック株式会社製、ポリプロピレン）、FOR, FOA（いずれもフタムラ化学株式会社製、ポリプロピレン）、ポニールRX（興人フィルム&ケミカルズ株式会社製、ナイロン）、エンブレムONBC（ユニチカ株式会社製、ナイロ

ン)等が挙げられる。

電子写真法における、定着時の温度は、好ましくは80℃以上、より好ましくは90℃以上、更に好ましくは100℃以上であり、そして、好ましくは180℃以下、より好ましくは160℃以下、更に好ましくは150℃以下である。

前述の電子写真法により得られる印刷物は、印刷画像部を形成するトナーとプラスチックフィルム（特にPPフィルム）との定着性に優れた効果を発揮する。

[0121] 前述した実施形態に関し、本明細書は更に以下の結着樹脂組成物、結着樹脂組成物を含む静電荷像現像トナー、それを用いた印刷方法、及びその印刷物等を開示する。以下、「含有する」及び「含む」は、「から成る」と置き換え可能であるものとする。

<1>ポリエステル系樹脂とポリオレフィン粒子とを含有し、

前記ポリオレフィン粒子は、炭素数2以上3以下のオレフィン重合体骨格を有するポリマーを含み、

下記方法1及び方法2により得られる小粒径成分の分散液Sを用いて、動的光散乱法により測定して得られる、小粒径成分の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) が20nm以上400nm以下であり、

方法2により得られる大粒径成分の含有率が、前記大粒径成分及び前記小粒径成分の合計量に対して、0質量%以上30質量%以下であり、

前記小粒径成分の含有率が、前記大粒径成分及び前記小粒径成分の合計量に対して、70質量%以上100質量%以下であり、且つ、

前記小粒径成分の溶融吸熱量が3J/g以上10J/g以下である、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

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

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

[0122] <2>小粒径成分の溶融吸熱量が、好ましくは3.5J/g以上、より好ましくは4

.0J/g以上、更に好ましくは4.5J/g以上であり、そして、好ましくは9.5J/g以下、より好ましくは9.0J/g以下、更に好ましくは8.0J/g以下、更に好ましくは7.0J/g以下、更に好ましくは6.5J/g以下である、＜1＞に記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

＜3＞小粒径成分の含有率が、大粒径成分及び小粒径成分の合計量に対して、70質量%以上、好ましくは75質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは85質量%以上、更に好ましくは90質量%以上であり、そして、100質量%以下、好ましくは100質量%未満、より好ましくは99質量%以下である、＜1＞又は＜2＞に記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

[0123] ＜4＞炭素数2以上3以下のオレフィン重合体骨格を有するポリマーが、好ましくはポリプロピレン骨格又はポリエチレン骨格を有するポリマーであり、より好ましくはポリプロピレン骨格を有するポリマーであり、より好ましくはポリプロピレンである、＜1＞～＜3＞のいずれかに記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

＜5＞結着樹脂組成物中のポリオレフィン粒子の含有量が、ポリエステル系樹脂100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、より好ましくは5質量部以上、より好ましくは7質量部以上であり、そして、好ましくは60質量部以下、より好ましくは40質量部以下、より好ましくは30質量部以下、より好ましくは25質量部以下、より好ましくは15質量部以下である、＜1＞～＜4＞のいずれかに記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

[0124] ＜6＞ポリエステル系樹脂が、ポリエステル部位よりなるポリエステル樹脂である、＜1＞～＜5＞のいずれかに記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

＜7＞ポリエステル系樹脂が、ポリエステル系樹脂セグメント(A)とビニル系樹脂セグメント(B)とを含む複合樹脂である、＜1＞～＜5＞のいずれかに記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

＜8＞ビニル系樹脂セグメント(B)が、好ましくは炭素数6以上22以下の脂肪

族炭化水素基を有するビニル系モノマー由来の構成単位を含み、より好ましくは炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基を有するビニル系モノマー由来の構成単位とスチレン系化合物由来の構成単位とを含む、＜7＞に記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

＜9＞ビニル系モノマーの脂肪族炭化水素基の炭素数が、好ましくは7以上、より好ましくは8以上であり、好ましくは10以上、より好ましくは11以上、より好ましくは13以上、より好ましくは15以上、より好ましくは17以上であり、そして、好ましくは22以下、より好ましくは20以下、より好ましくは19以下である、＜8＞に記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

＜10＞ビニル系樹脂セグメント(B)中の、炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基を有するビニル系モノマー由来の構成単位の含有量が、好ましくは8質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下である、＜9＞に記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

＜11＞複合樹脂が、更に、ポリエステル系樹脂セグメント(A)及びビニル系樹脂セグメント(B)のモノマーの両方に反応する両反応性モノマー由来の構成単位を含む、＜7＞～＜10＞のいずれかに記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

＜12＞両反応性モノマー由来の構成単位の含有モル数が、複合樹脂中のビニル系モノマー由来の構成単位の質量に対して、好ましくは0.001mol/g以上、より好ましくは0.005mol/g以上、より好ましくは0.007mol/g以上、より好ましくは0.009mol/g以上であり、そして、好ましくは0.10mol/g以下、より好ましくは0.05mol/g以下、より好ましくは0.03mol/g以下である、＜11＞に記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

[0125] ＜13＞＜1＞～＜12＞のいずれかに記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物をトナーの結着樹脂中、20質量%以上100質量%以下含む、静電荷像現像トナー。

<14>結着樹脂組成物の含有量が、トナーの結着樹脂中、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下である、<13>に記載の静電荷像現像トナー。

<15>離型剤を、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1.0質量部以上、更に好ましくは1.5質量部以上であり、そして、好ましくは10質量部以下、より好ましくは8質量部以下、更に好ましくは7質量部以下含む、<13>又は<14>に記載の静電荷像現像トナー。

[0126] <16><1>~<12>のいずれかに記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物の、プラスチックフィルム用、好ましくはポリプロピレンフィルム印刷用、静電荷像現像トナーの製造のための使用。

<17><1>~<12>のいずれかに記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物の、電子写真法によるプラスチックフィルムへの、好ましくはポリプロピレンフィルムへの、印刷への使用。

<18><13>~<15>のいずれかに記載の静電荷像現像トナーの、電子写真法によるプラスチックフィルムへの、好ましくはポリプロピレンフィルムへの、印刷への使用。

<19><13>~<15>のいずれかに記載の静電荷像現像トナーを用いて、電子写真法によりプラスチックフィルムへ、好ましくはポリプロピレンフィルムへ、印刷する、印刷方法。

<20><19>に記載の方法により得られる、印刷物。

## 実施例

[0127] [測定方法及び評価方法]

各性状等については次の方法により測定及び評価した。

[0128] [ポリオレフィンの融点(Mp)]

示差走査熱量計「DSC210」（セイコーインスツル株式会社製）を用いて200℃まで昇温し、その温度から降温速度10℃/minで0℃まで冷却したサンプルを

昇温速度10°C/minで昇温した。融解熱の最大ピーク温度を融点とする。

[0129] [ポリオレフィンの酸価及び水酸基価]

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

[0130] [結着樹脂、及び結着樹脂組成物（ポリエステル系樹脂とポリオレフィン粒子とを含有する組成物）の酸価]

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

[0131] [結着樹脂、及び結着樹脂組成物（ポリエステル系樹脂とポリオレフィン粒子とを含有する組成物）の軟化点及びガラス転移温度]

(1) 軟化点

フローテスター「CFT-500D」（株式会社島津製作所製）を用い、1gの試料を昇温速度6°C/min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す。温度に対し、フローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度を軟化点とする。

(2) 吸熱の最高ピーク温度

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

(3) ガラス転移温度

示差走査熱量計「Q-100」（ティーエイインスツルメントジャパン株式会社製）を用いて、試料0.01～0.02gをアルミパンに計量し、200°Cまで昇温し、その温度から降温速度10°C/minで0°Cまで冷却する。次に昇温速度10°C/minで150°Cまで昇温しながら測定する。吸熱の最高ピーク温度以下のベースラ

インの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移温度とする。

[0132] [トナーの体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) ]

トナーの体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) は以下の方法で測定する。

測定機：コールターマルチサイザーII (ベックマンコールター社製)

アパチャー径：50  $\mu$  m

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

電解液：アイソトンII (ベックマンコールター社製)

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

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

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

[0133] [結着樹脂粒子、着色剤粒子、荷電制御剤粒子の体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) ]

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

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

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

[0134] [着色剤分散液、荷電制御剤分散液、結着樹脂組成物の水系分散体の固形分濃度]

赤外線水分計「FD-230」(株式会社ケツト科学研究所製)を用いて、試料5gを乾燥温度150°C、測定モード96(監視時間2.5分/変動幅0.05%)の条件に



て乾燥させ、試料の水分（質量％）を測定する。固形分は下記式に従って算出する。

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

[0135] [溶融吸熱量の測定]

示差走査熱量計「Q-100」（ティー エイ インストルメント ジャパン株式会社製）を用いて、まずポリオレフィン0.01～0.02gをアルミパンに計量し、200℃まで昇温し、その温度から降温速度10℃/minで0℃まで冷却する。次に昇温速度10℃/minで150℃まで昇温することで、溶融吸熱ピークからポリオレフィン1g当たりの溶融吸熱量 $\Delta H$  (J/g)を測定する。

[0136] [ポリオレフィン粒子径等の測定]

マルエム スクリュー管No7に、結着樹脂組成物1gとメチルエチルケトン30gを入れて、攪拌機「ミックスローターバリアブルVMR-5R」（アズワン株式会社製）にて室温（25℃）で、1時間攪拌し、樹脂成分を溶解させ、分散液Hを得る。

攪拌後24時間静置したところ、ポリオレフィンの大粒径成分は沈殿する。パスツールピペットにて上澄み液として分散液S（透明部分）を速やかに全量採取し、分散液Sについて以下の条件で動的散乱法により体積中位粒径（ $D_{50}$ ）を求め、ポリオレフィンの小粒径成分の動的散乱法による体積中位粒径（ $D_{50}$ ）とする。加えて、沈殿成分をメチルエチルケトン10mLにて2度洗浄した後、固形分を取り出し、質量を測定し、大粒径成分の質量（ $M_b$ ）とする。残った沈殿に対して再度メチルエチルケトン30gを加え、以下の条件で動的散乱法により体積中位粒径（ $D_{50}$ ）を測定し、ポリオレフィン粒子の大粒径成分の動的散乱法による体積中位粒径（ $D_{50}$ ）とする。その後さらに24時間静置した後、うわずみを速やかに取り去り、沈殿物のみを乾燥後、上記方法にて溶融吸熱量を測定する。

<動的散乱法の測定条件>

固形分濃度：0.1質量％

測定温度：25℃

媒質：メチルエチルケトン

測定用セル：Glass Cuvette

装置：動的光散乱型粒径測定機「ZETASIZER NANOZS」（マルバーン社製）

レーザー仕様：He-Ne, 4 mW, 633 nm

検出光学系：NIBS, 173°C

測定回数：10回

等温化時間：5分

解析ソフト：Zeta Sizer Software 6.2

解析方法：General Purpose Mode（キュムラント法）

[0137] 続いて、上記分散液Sについて、高速遠心分離機「3K30C」（ドイツ、SIGMA社製）を用い、以下の条件にてポリオレフィン粒子とポリエステル系樹脂の分離を行う。

温度：25°C

サンプルの重量：20 g

ロータ：12158-H

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

サンプル量：20 g

回転数：20000rpm

RCF（相対遠心加速度）： $3.5 \times 10^4$  G

時間：5時間

沈殿成分をメチルエチルケトン10mLにて2度洗浄した後、固形分を取り出し、質量を測定し、ポリオレフィン粒子の小粒径成分の質量（ $M_s$ ）とする。得られたポリオレフィン粒子の小粒径成分について、上記方法にて溶融吸熱量を測定する。

ポリオレフィン粒子の大粒径成分の含有率 =  $\left[ \frac{\text{大粒径成分の質量} (M_b)}{\text{大粒径成分の質量} (M_b) + \text{小粒径成分の質量} (M_s)} \right] \times 100$

ポリオレフィン粒子の小粒径成分の含有率 =  $\left[ \frac{\text{小粒径成分の質量} (M_s)}{\text{大粒径成分の質量} (M_b) + \text{小粒径成分の質量} (M_s)} \right] \times 100$

(大粒径成分の質量 ( $M_b$ ) + 小粒径成分の質量 ( $M_s$ )) ]  $\times 100$

[0138] [PPフィルム定着]

複写機「AR-505」(シャープ株式会社製)にトナーを実装し、未定着で画像出しを行う(印字面積:  $2\text{cm} \times 12\text{cm}$ 、付着量:  $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ )。前記複写機の定着機にて、 $140^\circ\text{C}$ 、 $200\text{mm}/\text{sec}$ の条件で印字媒体に未定着画像を定着させる。なお、印字媒体にポリプロピレンフィルム「0PU-0」(三井化学東セロ株式会社製)を用いる。

得られた定着画像を、 $500\text{g}$ の荷重をかけた底面が $15\text{mm} \times 7.5\text{mm}$ の砂消しゴムで5往復こすり、こする前後の光学反射密度を分光色差計「NF777CE」(日本電色工業株式会社製)で測定し、下記の擦り残存率で評価する。

$$\text{擦り残存率}(\%) = (\text{こすり後の反射濃度} / \text{こすり前の反射濃度}) \times 100$$

[0139] [紙定着]

複写機「AR-505」(シャープ株式会社製)にトナーを実装し、未定着で画像出しを行う(印字面積:  $2\text{cm} \times 12\text{cm}$ 、付着量:  $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ )。前記複写機の定着機にて、 $140^\circ\text{C}$ 、 $200\text{mm}/\text{sec}$ の条件で印字媒体に未定着画像を定着させる。なお、印字媒体にコート紙「J COAT」(富士ゼロックス株式会社製、坪量:  $95\text{g}/\text{m}^2$ 、紙厚:  $97\mu\text{m}$ )を用いる。得られた定着画像を、 $500\text{g}$ の荷重をかけた底面が $15\text{mm} \times 7.5\text{mm}$ の砂消しゴムで5往復こすり、こする前後の光学反射密度を分光色差計「NF777CE」(日本電色工業株式会社製)で測定し、下記の擦り残存率で評価する。

$$\text{擦り残存率}(\%) = (\text{こすり後の反射濃度} / \text{こすり前の反射濃度}) \times 100$$

[0140] [非オフセット域]

複写機「AR-505」(シャープ株式会社製)にトナーを実装し、未定着で画像出しを行う(印字面積:  $2\text{cm} \times 12\text{cm}$ 、付着量:  $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ )。前記複写機の定着機(定着速度 $200\text{mm}/\text{sec}$ )を用い、定着ローラーの温度を $90^\circ\text{C}$ から $240^\circ\text{C}$ へと $5^\circ\text{C}$ ずつ順次上昇させながら、各温度で前記未定着状態の印刷物の定着試験を行う。

各定着後画像についてオフセットの発生を確認し、オフセット発生しない

温度幅を非オフセット域とする。

[0141] [結着樹脂組成物の製造]

[非晶質複合樹脂を含有する結着樹脂組成物の製造]

製造例A～Q（結着樹脂組成物A～Q）

表1に示す、コハク酸及びトリメリット酸無水物以外のポリエステル樹脂の原料モノマー、ポリオレフィン、エステル化触媒及びエステル化助触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、脱水管及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、235℃まで2時間かけて昇温を行った。その後、235℃にて10時間重縮合反応後、8kPaの減圧下で1時間反応させた。その後、160℃に冷却後、表に示すビニル系樹脂の原料モノマー、両反応性モノマー及びラジカル重合開始剤の混合溶液を1時間かけて滴下した。その後、30分間160℃に保持して付加重合反応させた後、200℃まで1時間かけて昇温し、さらに8kPaの減圧下で1時間反応させた。その後190℃に冷却した後、コハク酸、トリメリット酸無水物を入れ、210℃まで3時間かけて昇温し、210℃、40kPaにて表に記載の軟化点に達するまで反応を行って、非晶質複合樹脂を含有する結着樹脂組成物A～Qを得た。

[0142]

[表1-1]

表1 (1/5)

製造例			A		B		C		D			
結着樹脂組成物			A		B		C		D			
ポリエステル系樹脂セグメントの原料モノマー (A)	アルコール成分	BPA-PO (*1)	1925	50	2450	50	2800	50	1225	50		
		BPA-EO (*1)	1788	50	2275	50	2600	50	1138	50		
	酸成分	テレフタル酸	1004	55	1394	60	1647	62	639	55		
		コハク酸	130	10	215	13	283	15	17	2		
		トリメリット酸無水物	211	10	267	10	307	10	134	10		
両反応性モノマー			253	32	161	16	92	8	242	48		
ビニル系樹脂セグメントの原料モノマー (B)			g	質量% <sup>*3</sup>	g	質量% <sup>*3</sup>	g	質量% <sup>*3</sup>	g	質量% <sup>*3</sup>		
スチレン			2100	70	1003	70	509	70	3023	70		
メタクリル酸ステアリル (C18)			900	30	430	30	218	30	1295	30		
メタクリル酸オクチル (C8)												
両反応性モノマーモル数/(B)合計質量 (mol/g)			0.011		0.011		0.011		0.011			
ポリオレフィン粒子			g	質量部 <sup>*4</sup>	g	質量部 <sup>*4</sup>	g	質量部 <sup>*4</sup>	g	質量部 <sup>*4</sup>		
ポリプロピレンワックス(NP055)			825	10	788	10	801	10	791	10		
ポリプロピレンワックス(NP105)												
ポリエチレンワックス(H105)												
エステル化触媒			ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) (g)		40		40		40			
エステル化助触媒			没食子酸 (g)		2		2		2			
ラジカル重合開始剤			ジブチルパーオキシド (g)		300		140		73			
ポリエステル系樹脂セグメント/ビニル系樹脂セグメント (質量比)			60/40		80/20		90/10		40/60			
C6-22アルキル基含有モノマーの含有量 (質量%) <sup>*5</sup>			30		30		30		30			
物性			軟化点 (°C)		110.3		111.5		110.6		110.5	
			ガラス転移温度 (°C)		54.6		56.1		55.4		52.4	
			酸価 (mgKOH/g)		21.2		22.4		24.2		19.8	
			結晶性指数		1.96		1.92		1.94		2.03	
			大粒径成分の体積中位粒径D <sub>50</sub> (μm)		10.6		12.3		14.1		14.6	
			大粒径成分の溶融吸熱量 (J/g)		60		60		60		60	
			大粒径成分の含有率 (質量%)		1		8		26		34	
			小粒径成分の体積中位粒径D <sub>50</sub> (nm)		142		150		157		146	
			小粒径成分の含有率 (質量%)		99		92		74		66	
小粒径成分の溶融吸熱量 (J/g)		5.2		5.7		6.1		5.6				

[0143]

[表1-2]

表1 (2/5)

製造例		E		F		G		H		
結着樹脂組成物		E		F		G		H		
ポリエステル系樹脂セグメントの原料モノマー (A)	アルコール成分	BPA-PO (*1)	2975	50	1925	50	1925	50	1925	50
		BPA-EO (*1)	2763	50	1788	50	1788	50	1788	50
	酸成分	テレフタル酸	1806	64	1004	55	1004	55	1059	58
		コハク酸	301	15	52	4			143	11
		トリメリット酸無水物	326	10	211	10	211	10	211	10
両反応性モノマー	アクリル酸	49	4	356	45	412	52	198	25	
ビニル系樹脂セグメントの原料モノマー (B)		g	質量% <sup>*3</sup>	g	質量% <sup>*3</sup>	g	質量% <sup>*3</sup>	g	質量% <sup>*3</sup>	
	スチレン	257	70	2110	70	2113	70	2105	70	
	メタクリル酸ステアリル (C18)	110	30	904	30	904	30	902	30	
	メタクリル酸オクチル (C8)									
両反応性モノマーモル数/(B)合計質量 (mol/g)		0.011		0.015		0.017		0.008		
ポリオレフィン粒子		g	質量部 <sup>*4</sup>	g	質量部 <sup>*4</sup>	g	質量部 <sup>*4</sup>	g	質量部 <sup>*4</sup>	
	ポリプロピレンワックス(NP055)	807	10	829	10	830	10	827	10	
	ポリプロピレンワックス(NP105)									
	ポリエチレンワックス(H105)									
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) (g)	40		40		40		40		
エステル化助触媒	没食子酸 (g)	2		2		2		2		
ラジカル重合開始剤	ジブチルパーオキシド (g)	37		302		302		301		
ポリエステル系樹脂セグメント/ビニル系樹脂セグメント (質量比)		95/5		60/40		60/40		60/40		
C6-22アルキル基含有モノマーの含有量 (質量%) <sup>*5</sup>		30		30		30		30		
物性	軟化点 (°C)	109.6		110.1		110.6		112.5		
	ガラス転移温度 (°C)	56.4		54.5		54.6		55.1		
	酸価 (mgKOH/g)	25.6		20.8		21.1		20.8		
	結晶性指数	1.89		1.94		1.94		1.97		
	大粒径成分の体積中位粒径D <sub>50</sub> (μm)	18.3		11.3		15.4		13.4		
	大粒径成分の溶融吸熱量 (J/g)	60		60		60		60		
	大粒径成分の含有率 (質量%)	38		9		31		28		
	小粒径成分の体積中位粒径D <sub>50</sub> (nm)	161		136		128		158		
	小粒径成分の含有率 (質量%)	62		91		69		72		
小粒径成分の溶融吸熱量 (J/g)	7.2		5.3		4.7		6.4			

[0144]

[表1-3]

表1 (3/5)

製造例		I		J		K		L		
結着樹脂組成物		I		J		K		L		
ポリエステル系樹脂セグメントの原料モノマー (A)	アルコール成分	BPA-PO (*1)	g	モル部*2	g	モル部*2	g	モル部*2	g	モル部*2
		BPA-EO (*1)	1925	50	1925	50	1925	50	1925	50
	酸成分	テレフタル酸	1788	50	1788	50	1788	50	1788	50
		コハク酸	1059	58	1004	55	1004	55	1004	55
		トリメリット酸無水物	169	13	130	10	130	10	130	10
トリメリット酸無水物	211	10	211	10	211	10	211	10		
両反応性モノマー	アクリル酸	158	20	253	32	253	32	253	32	
ビニル系樹脂セグメントの原料モノマー (B)		g	質量%*3	g	質量%*3	g	質量%*3	g	質量%*3	
	スチレン	2100	70	2700	90	2850	95	1500	50	
	メタクリル酸ステアリル (C18)	900	30	300	10	150	5	1500	50	
	メタクリル酸オクチル (C8)									
両反応性モノマーモル数/(B)合計質量 (mol/g)		0.007		0.011		0.011		0.011		
ポリオレフィン粒子		g	質量部*4	g	質量部*4	g	質量部*4	g	質量部*4	
	ポリプロピレンワックス (NP055)	825	10	825	10	825	10	825	10	
	ポリプロピレンワックス (NP105)									
	ポリエチレンワックス (H105)									
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) (g)	40		40		40		40		
エステル化助触媒	没食子酸 (g)	2		2		2		2		
ラジカル重合開始剤	ジブチルパーオキシド (g)	300		300		300		300		
ポリエステル系樹脂セグメント/ビニル系樹脂セグメント (質量比)		60/40		60/40		60/40		60/40		
C6-22アルキル基含有モノマーの含有量 (質量%) *5		30		10		5		50		
物性	軟化点 (°C)	110.9		110.5		111.2		110.3		
	ガラス転移温度 (°C)	54.8		57.2		60.4		52.8		
	酸価 (mgKOH/g)	21.9		20.5		21.6		20.3		
	結晶性指数	1.96		1.88		1.79		2.01		
	大粒径成分の体積中位粒径D <sub>50</sub> (μm)	18.3		10.7		10.7		10.9		
	大粒径成分の溶融吸熱量 (J/g)	60		60		60		60		
	大粒径成分の含有率 (質量%)	37		21		39		3		
	小粒径成分の体積中位粒径D <sub>50</sub> (nm)	175		190		220		125		
	小粒径成分の含有率 (質量%)	63		79		61		97		
	小粒径成分の溶融吸熱量 (J/g)	8.2		8.5		11.3		4.6		

[0145]

[表1-4]

表1 (4/5)

製造例		M		N		O		
結着樹脂組成物		M		N		O		
		g	モル部 *2	g	モル部 *2	g	モル部 *2	
ポリエステル系樹脂 セグメントの 原料モノマー (A)	アルコール 成分	BPA-PO (*1)	1925	50	1750	50	1925	50
		BPA-EO (*1)	1788	50	1625	50	1788	50
	酸成分	テレフタル酸	1004	55	913	55	1004	55
		コハク酸	130	10	118	10	130	10
		トリメリット酸無水物	211	10	192	10	211	10
両反応性モノマー	アクリル酸	253	32	230	32	253	32	
ビニル系樹脂セグメント の原料モノマー (B)		g	質量% *3	g	質量% *3	g	質量% *3	
	スチレン	2100	70	1909	70	2100	70	
	メタクリル酸ステアリル (C18)	900	30	818	30	900	30	
	メタクリル酸オクチル (C8)							
両反応性モノマーモル数/(B)合計質量(mol/g)		0.011		0.012		0.011		
ポリオレフィン粒子		g	質量部 *4	g	質量部 *4	g	質量部 *4	
	ポリプロピレンワックス(NP055)	417	5	1500	20			
	ポリプロピレンワックス(NP105)					825	10	
	ポリエチレンワックス(H105)							
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) (g)	40		40		40		
エステル化助触媒	没食子酸 (g)	2		2		2		
ラジカル重合開始剤	ジブチルパーオキサイド (g)	300		272		300		
ポリエステル系樹脂セグメント/ビニル系樹脂セグメント (質量比)		60/40		60/40		60/40		
C6-22アルキル基含有モノマーの含有量 (質量%) *5		30		30		30		
物性	軟化点(°C)	110.5		110.6		111.5		
	ガラス転移温度(°C)	54.9		54.3		55.1		
	酸価 (mgKOH/g)	21.3		21.5		20.8		
	結晶性指数	1.93		1.96		1.95		
	大粒径成分の体積中位粒径D <sub>50</sub> (μm)	8.8		12.3		11.6		
	大粒径成分の溶融吸熱量(J/g)	60		60		75		
	大粒径成分の含有率(質量%)	1		10		2		
	小粒径成分の体積中位粒径D <sub>50</sub> (nm)	136		154		151		
	小粒径成分の含有率(質量%)	99		90		98		
	小粒径成分の溶融吸熱量(J/g)	5.1		6.0		6.3		

[0146]



[表1-5]

表1 (5/5)

製造例		P		Q		
結着樹脂組成物		P		Q		
ポリエステル系樹脂セグメントの原料モノマー (A)	アルコール成分	BPA-PO (*1)	g	モル部*2	g	モル部*2
		BPA-EO (*1)	1925	50	1925	50
	酸成分	テレフタル酸	1788	50	1788	50
		コハク酸	1004	55	1004	55
		トリメリット酸無水物	130	10	130	10
		211	10	211	10	
両反応性モノマー	アクリル酸	253	32	253	32	
ビニル系樹脂セグメントの原料モノマー (B)		g	質量%*3	g	質量%*3	
	スチレン	2100	70	2100	70	
	メタクリル酸ステアリル (C18)	900	30			
	メタクリル酸オクチル (C8)			900	30	
両反応性モノマーモル数/(B)合計質量 (mol/g)		0.011		0.015		
ポリオレフィン粒子		g	質量部*4	g	質量部*4	
	ポリプロピレンワックス(NP055)			825	10	
	ポリプロピレンワックス(NP105)					
	ポリエチレンワックス(H105)	825	10			
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) (g)	40		40		
エステル化助触媒	没食子酸 (g)	2		2		
ラジカル重合開始剤	ジブチルパーオキサイド (g)	300		300		
ポリエステル系樹脂セグメント/ビニル系樹脂セグメント (質量比)		60/40		60/40		
C6-22アルキル基含有モノマーの含有量 (質量%) *5		30		0		
物性	軟化点 (°C)	111.2		112.3		
	ガラス転移温度 (°C)	55.2		56.4		
	酸価 (mgKOH/g)	20.9		21.4		
	結晶性指数	1.93		1.93		
	大粒径成分の体積中位粒径D <sub>50</sub> (μm)	13.1		10.6		
	大粒径成分の溶融吸熱量 (J/g)	103		60		
	大粒径成分の含有率 (質量%)	4		25		
	小粒径成分の体積中位粒径D <sub>50</sub> (nm)	147		189		
	小粒径成分の含有率 (質量%)	96		75		
	小粒径成分の溶融吸熱量 (J/g)	9.5		8.3		

[0147] 表1中各種注釈は以下のとおりである。

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

る。

\*2：原料モノマー（A）のアルコール成分を100モル部としたときの、原料モノマー（A）及び両反応性モノマーを構成する各モノマーのモル部を意味する。

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

\*4：ポリエステル系樹脂100質量部に対するポリオレフィン粒子の含有量（質量部）

\*5：原料モノマー（B）中の炭素数6～22のアルキル基を有する（メタ）アクリレートアルキルエステルの含有量（質量％）を意味する。

表中で示した各種ワックスの詳細は以下のとおりである。

NP055：ポリプロピレンワックス「NP055」（三井化学株式会社製、粘度平均分子量(Mp)7300，融点136℃）

NP105：ポリプロピレンワックス「NP105」（三井化学株式会社製、粘度平均分子量(Mp)11000，融点140℃）

H105：ポリエチレンワックス「H105」（株式会社加藤洋行製、粘度平均分子量(Mp)1300、114℃）

#### [0148] 製造例a1～a3（樹脂a1～a3）

表に示す、アジピン酸及びトリメリット酸無水物以外のポリエステル樹脂の原料モノマー、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) 40gを、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、脱水管及び窒素導入管を装備した10リットルの四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気にてマントルヒーター中で、235℃まで2時間かけて昇温を行った。その後、235℃にて10時間重縮合反応後、8kPaの減圧下で1時間反応させた。その後200℃に冷却した後、アジピン酸、トリメリット酸無水物を入れ、常圧にて2時間反応させた後、8kPaにて表に記載の軟化点に達するまで反応を行って、非晶質樹脂a1～a3を得た。

#### [0149]

[表2]

表2

製造例			a1		a2		a3	
非晶質樹脂			a1		a2		a3	
成分	アルコール成分	BPA-PO *1	g	モル部*2	g	モル部*2	g	モル部*2
		BPA-EO *1	5600	80	4200	60	4200	60
	カルボン酸成分	テレフタル酸	2324	70	1826	55	2058	62
		アジピン酸			576	20	576	20
		無水トリメリット酸	384	10	576	15	384	10
物性	軟化点(°C)		99.8		141.5		137.4	
	酸価(mgKOH/g)		12.3		21.2		19.6	
	ガラス転移温度(°C)		59.8		67.8		68.3	
	結晶性指数		1.63		2.02		1.95	

[0150] 表2中各種注釈は以下のとおりである。

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

\*2：原料モノマー(A)のアルコール成分を100モル部としたときの、原料モノマー(A)及び両反応性モノマーを構成する各モノマーのモル部を意味する。

#### [0151] [離型剤分散液の調製]

パラフィンワックス「HNP9」（日本精蝋株式会社製）50g、カチオン性界面活性剤「サニゾールB50」（花王株式会社製、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、固形分50質量%）5g及びイオン交換水200gを95°Cに加熱して、ホモジナイザーを用いて、パラフィンワックスを分散させた後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、離型剤微粒子を含有する離型剤分散液を得た。パラフィンワックスの体積中位粒径(D<sub>50</sub>)は550nmであり、固形分濃度は22質量%であった。

#### [0152] [着色剤分散液の製造]

銅フタロシアニン「ECB-301」（大日精化工業株式会社製）50g、非イオン性界面活性剤「エマルゲン150」（ポリオキシエチレンラウリルエーテル、花王株式会社製）5g及びイオン交換水200gを混合し、ホモジナイザーを用いて1

0分間分散させて、着色剤微粒子を含有する着色剤分散液を得た。着色剤微粒子の体積中位粒径( $D_{50}$ )は120nmであり、固形分濃度は22質量%であった。

[0153] [荷電制御剤分散液の製造]

荷電制御剤としてサリチル酸系化合物「ボントロンE-84」(オリエント化学工業株式会社製) 50g、非イオン性界面活性剤として「エマルゲン150」(花王株式会社製) 5g及びイオン交換水200gを混合し、ガラスビーズを使用し、サンドグラインダーを用いて10分間分散させて、荷電制御剤微粒子を含有する荷電制御剤分散液を得た。荷電制御剤微粒子の体積中位粒径( $D_{50}$ )は400nmであり、固形分濃度は22質量%であった。

[0154] [水系分散液の製造]

(結着樹脂粒子の水系分散液A-1の製造)

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を備えた3L容の容器に、樹脂A 150g、酢酸エチル75gを仕込み、70℃にて2時間かけて溶解させた。得られた溶液に、20質量%アンモニア水溶液(pKa: 9.3)を、樹脂の酸に対する塩基性物質の当量比0.40になるように添加して、30分攪拌した。

70℃に保持したまま、280r/min(周速88m/min)で攪拌しながら、イオン交換水675gを77分かけて添加し、転相乳化した。継続して70℃に保持したまま、酢酸エチルを減圧下で留去した。その後、280r/min(周速88m/min)の攪拌を行いながら水系分散体を30℃に冷却した後、アニオン性界面活性剤「エマルE27C」(花王株式会社製)を16.7g混合した。その後分散液の固形分濃度を測定し、20質量%になるようにイオン交換水を加えることにより、水性媒体中に結着樹脂組成物粒子が分散してなる水系分散液A-1を得た。得られた分散液の平均粒径は190nmであった。

[0155] (水系分散液a3-1の製造)

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を備えた3L容の容器に、樹脂a3 150g、酢酸エチル75gを仕込み、70℃にて2時間かけて溶解させた。得られた溶液に、20質量%アンモニア水溶液(pKa: 9.3)を、樹脂の酸に対する塩基性物質の当量比0.40になるように添加して、30分攪拌した。

70°Cに保持したまま、280r/min（周速88m/min）で攪拌しながら、イオン交換水675gを77分かけて添加し、転相乳化した。継続して70°Cに保持したまま、酢酸エチルを減圧下で留去した。その後、280r/min（周速88m/min）の攪拌を行いながら水系分散体を30°Cに冷却した後、アニオン性界面活性剤「エマールE27C」（花王株式会社製）を16.7g混合した。その後分散液の固形分濃度を測定し、20質量%になるようにイオン交換水を加えることにより、水性媒体中に結着樹脂組成物粒子が分散してなる水系分散液a3-1を得た。得られた分散液の平均粒径は140nmであった。

[0156] [静電荷像現像用トナーの製造]

溶融混練法：実施例1～17及び比較例1～5

表3に示す結着樹脂を100質量部、負帯電性荷電制御剤「ボントロン E-84」（オリエント化学工業株式会社製）0.5質量部、銅フタロシアニン顔料「ECB-301」（大日精化工業株式会社製）4質量部、ワックス（表に記載）を添加し、ヘンシェルミキサーで5分混合した後、同方向回転二軸押し機を用い、スクリー回転速度200r/min、スクリー内の加熱温度90°Cで溶融混練した。得られた溶融混練物を冷却、粗粉碎した後、ジェットミルにて粉碎し、分級して、表に示す体積中位粒径( $D_{50}$ )を有するトナー母粒子を得た。

[0157] 得られたトナー母粒子100質量部に、疎水性シリカ「NAX-50」（日本アエロジル株式会社製、疎水化処理剤：HMDS、平均粒子径：30nm）1.0質量部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合することにより、トナーを得た。各種評価を行った結果を表3に示す。

[0158] 乳化凝集法：実施例18

水系分散液A-1を180g、水系分散液a3-1を120g、着色剤分散液8g、離型剤分散液10g、荷電制御剤分散液2g、及び脱イオン水52gを3L容の容器に入れ、アンカー型の攪拌機で100r/min（周速31m/min）の攪拌下、20°Cで0.1質量%塩化カルシウム水溶液150gを30分かけて滴下した。その後、攪拌しながら40°Cまで昇温した。体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) が6.5  $\mu\text{m}$ になるまで40°Cで保持した。4時間たった時点で体積中位粒径 ( $D_{50}$ ) が6.5  $\mu\text{m}$ に達した。

その後、凝集停止剤としてアニオン性界面活性剤「エマールE27C」（花王株式会社製、固形分28質量%）4.2gを脱イオン水37gで希釈した希釈液を添加した。次いで45℃まで昇温した時点から1時間45℃を保持した後、加熱を終了した。これにより融着粒子を形成させた後、20℃まで徐冷し、150メッシュ（目開き150 $\mu$ m）の金網でろ過した後、吸引ろ過を行い、洗浄、乾燥工程を経てトナー母粒子を得た。

[0159] 得られたトナー母粒子100質量部に、疎水性シリカ「NAX-50」（日本アエロジル株式会社製、疎水化処理剤：HMDS、平均粒子径：30nm）1.0質量部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合することにより、トナーを得た。各種評価を行った結果を表3に示す。

[0160]

[表3]

	結着樹脂						ワックス		評価		
	樹脂1		樹脂2		樹脂3		種類	質量部 *1	PP定着 (%)	紙定着 (%)	非オフ セット域 (°C)
	質量部 *1	種類	質量部 *1	種類	質量部 *1	種類					
実施例1	A	60	a1	20	a2	20	WEP-9	5	98	100	60
実施例2	A	60	a1	20	a2	20	カルナバ	5	98	100	60
実施例3	A	60	a1	20	a2	20	HNP-9	5	90	100	50
実施例4	A	80	a1	10	a2	10	WEP-9	5	98	97	50
実施例5	A	100	-	-	-	-	WEP-9	5	100	93	35
実施例6	A	30	a1	35	a2	35	WEP-9	5	76	100	60
実施例7	B	60	a1	20	a2	20	WEP-9	5	93	100	60
実施例8	C	60	a1	20	a2	20	WEP-9	5	75	100	60
比較例1	D	60	a1	20	a2	20	WEP-9	5	59	74	60
比較例2	E	60	a1	20	a2	20	WEP-9	5	47	100	60
実施例9	F	60	a1	20	a2	20	WEP-9	5	89	96	60
比較例3	G	60	a1	20	a2	20	WEP-9	5	53	92	60
実施例10	H	60	a1	20	a2	20	WEP-9	5	74	100	60
比較例4	I	60	a1	20	a2	20	WEP-9	5	25	100	60
実施例11	J	60	a1	20	a2	20	WEP-9	5	88	100	60
比較例5	K	60	a1	20	a2	20	WEP-9	5	53	100	60
実施例12	L	60	a1	20	a2	20	WEP-9	5	92	83	45
実施例13	M	60	a1	20	a2	20	WEP-9	5	81	100	60
実施例14	N	60	a1	20	a2	20	WEP-9	5	97	85	60
実施例15	O	60	a1	20	a2	20	WEP-9	5	96	100	60
実施例16	P	60	a1	20	a2	20	WEP-9	5	72	96	60
実施例17	Q	60	a1	20	a2	20	WEP-9	5	73	100	60
実施例18	A	60	a3	40			HNP-9	3.7	95	94	45

表3

[0161] 表3中各種略語は以下のとおりである。

\*1: トナー中の結着樹脂100質量部に対する配合量 (質量部)

WEP-9: 合成エステルワックス (日油株式会社製、融点: 72°C)

カルナバ: カルナウバワックス (商品名: カルナウバワックス C1、株式会社加藤洋行製、融点: 83°C)

HNP-9: パラフィンワックス (商品名: HNP-9、日本精蠟株式会社製、融点: 7

5°C)

[0162] 以上のとおり、実施例及び比較例の対比から、結着樹脂組成物中に含まれるポリオレフィン粒子に関して、小粒径成分の含有率が粒径成分及び小粒径成分の合計量に対して、70質量%以上100質量%以下であり、且つ、前記小粒径成分の溶融吸熱量が3J/g以上10J/g以下であることで、紙への定着性、及びPPフィルムへの定着性に優れたトナーを得られることがわかる。



## 請求の範囲

### [請求項1]

ポリエステル系樹脂とポリオレフィン粒子とを含有し、  
前記ポリオレフィン粒子は、炭素数2以上3以下のオレフィン重合体骨格を有するポリマーを含み、

下記方法1及び方法2により得られる小粒径成分の分散液Sを用いて、動的光散乱法により測定して得られる、小粒径成分の体積中位粒径( $D_{50}$ )が20nm以上400nm以下であり、

下記方法2により得られる大粒径成分の含有率が、前記大粒径成分及び前記小粒径成分の合計量に対して、0質量%以上30質量%以下であり、

前記小粒径成分の含有率が、前記大粒径成分及び前記小粒径成分の合計量に対して、70質量%以上100質量%以下であり、且つ、

前記小粒径成分の溶融吸熱量が3J/g以上10J/g以下である、静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

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

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

### [請求項2]

前記ポリオレフィン粒子の含有量が、ポリエステル系樹脂100質量部に対して、3質量部以上30質量部以下である、請求項1に記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

### [請求項3]

前記大粒径成分の含有率が、前記大粒径成分及び前記小粒径成分の合計量に対して、1質量%以上30質量%以下であり、

前記小粒径成分の含有率が、前記大粒径成分及び前記小粒径成分の合計量に対して、70質量%以上99質量%以下であり、

前記大粒径成分の溶融吸熱量が40J/g以上150J/g以下である、請求項1又は2に記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。

- [請求項4]           ポリエステル系樹脂が、ポリエステル系樹脂セグメント(A)とビニル系モノマー由来の構成単位を含むビニル系樹脂セグメント(B)と両反応性モノマー由来の構成単位とを含む複合樹脂を含有し、
- 前記両反応性モノマー由来の構成単位の含有モル数が、複合樹脂中のビニル系モノマー由来の構成単位の質量に対して、 $0.001\text{mol/g}$ 以上 $0.10\text{mol/g}$ 以下である、請求項1～3のいずれかに記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。
- [請求項5]           前記ビニル系樹脂セグメント(B)が8質量%以上70質量%以下の炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基を有するビニル系モノマー由来の構成単位を含む、請求項1～4のいずれかに記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物。
- [請求項6]           請求項1～5のいずれかに記載の静電荷像現像トナー用結着樹脂組成物を、結着樹脂中20質量%以上100質量%以下、融点 $60^\circ\text{C}$ 以上 $100^\circ\text{C}$ 以下の離型剤を結着樹脂100質量部に対して1.0質量部以上10質量部以下、含有する静電荷像現像トナー。
- [請求項7]           溶融混練法による粉砕トナーである、請求項6に記載の静電荷像現像トナー。
- [請求項8]           請求項6又は7に記載の静電荷像現像トナーを用いて、電子写真法によりプラスチックフィルムへ印刷する、印刷方法。
- [請求項9]           プラスチックフィルムが、ポリプロピレンフィルムである、請求項8に記載の印刷方法。
- [請求項10]          請求項8又は9に記載の方法により得られる、印刷物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/025920

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
G03G9/087(2006.01)i, G03G7/00(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
G03G9/087, G03G7/00, G03G9/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-149851 A (Sharp Corp.), 21 May 2003 (21.05.2003), paragraph [0043]; example 2 (Family: none)	1-3, 6-7 4-5, 8-10
X Y	JP 2009-3024 A (Ricoh Co., Ltd.), 08 January 2009 (08.01.2009), claim 9; examples 9 to 10 & US 2008/0318148 A1 claim 9; examples 9 to 10 & EP 2006742 A1 & CN 101424893 A	1-3, 6 4-5, 8-10
Y	JP 2009-139844 A (Kao Corp.), 25 June 2009 (25.06.2009), examples (Family: none)	4-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 06 September 2017 (06.09.17)	Date of mailing of the international search report 19 September 2017 (19.09.17)
---	--

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/JP2017/025920

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 2008-158276 A (Ricoh Co., Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), examples & US 2008/0153018 A1 examples & CN 101211128 A                      & CN 102207697 A	4-5
Y	JP 2005-182041 A (Xerox Corp.), 07 July 2005 (07.07.2005), paragraph [0047] & US 2005/0137278 A1 paragraph [0073] & US 2007/0072105 A1	8-10
Y	JP 5-197190 A (Kao Corp.), 06 August 1993 (06.08.1993), paragraph [0087], test example 4 & US 5428435 A test example 4 & EP 536651 A1	8-10
P,X	WO 2016/186129 A1 (Kao Corp.), 24 November 2016 (24.11.2016), claims & JP 2016-218448 A                      & JP 2017-49617 A	1-10

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, G03G7/00(2006.01)i, G03G9/08(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, G03G7/00, G03G9/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 2003-149851 A（シャープ株式会社）2003.05.21, [0043]、実施例2（ファミリーなし）	1-3, 6-7 4-5, 8-10
X Y	JP 2009-3024 A（株式会社リコー）2009.01.08, [請求項9]、実施例9-10 & US 2008/0318148 A1, claim 9, examples 9-10 & EP 2006742 A1 & CN 101424893 A	1-3, 6 4-5, 8-10
Y	JP 2009-139844 A（花王株式会社）2009.06.25, 実施例（ファミリーなし）	4-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	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 06.09.2017	国際調査報告の発送日 19.09.2017
--------------------------	--------------------------

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） 福田 由紀 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H	9112
--	---	----	------

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
Y	JP 2008-158276 A (株式会社リコー) 2008.07.10, 実施例 & US 2008/0153018 A1, examples & CN 101211128 A & CN 102207697 A	4-5
Y	JP 2005-182041 A (ゼロックス コーポレーション) 2005.07.07, [0047] & US 2005/0137278 A1, [0073] & US 2007/0072105 A1	8-10
Y	JP 5-197190 A (花王株式会社) 1993.08.06, [0087] 試験例4 & US 5428435 A, Test Example 4 & EP 536651 A1	8-10
P, X	WO 2016/186129 A1 (花王株式会社) 2016.11.24, 特許請求の範囲 & JP 2016-218448 A & JP 2017-49617 A	1-10