



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類⁴ G03G 9/08</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 86/ 05602</p> <p>(43) 国際公開日 1986年9月25日 (25. 09. 86)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP86/00131 (22) 国際出願日 1986年3月15日 (15. 03. 86) (31) 優先権主張番号 特願昭60-50340 特願昭60-187348 特願昭60-187350 (32) 優先日 1985年3月15日 (15. 03. 85) 1985年8月28日 (28. 08. 85) 1985年8月28日 (28. 08. 85) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 小西六写真工業株式会社 (KONISHIROKU PHOTO INDUSTRY CO., LTD.)(JP/JP) 〒160 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 松原昭年 (MATSUBARA, Akitoshi)(JP/JP) 池内 寛 (IKEUCHI, Satoru)(JP/JP) 秋本国夫 (AKIMOTO, Kunio)(JP/JP) 滝沢喜夫 (TAKIZAWA, Yoshio)(JP/JP) 〒192 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社内 Tokyo, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 津国 肇 (TSUKUNI, Hajime) 〒107 東京都港区赤坂2丁目10番8号 第一信和ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), IT(欧州特許), JP, US. 添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: TONER FOR ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPEMENT AND PROCESS FOR FORMING IMAGE BY USING IT (54) 発明の名称 静電像現像用トナー及びそれを用いる画像形成方法 (57) Abstract Toner for use in developing an electrostatic image in electrophotography, electrostatic printing, electrostatic recording, etc. and a process for forming an image by using it. The toner comprises a resin mainly comprising a copolymer wherein a crystalline polymer block having a specified point is chemically bound to an amorphous polymer block having a specified glass transition point and possesses a modulus of elasticity within a specified range. The toner can be sufficiently fixed at low temperatures, shows good offset resistance, and has excellent blocking resistance, flowability, charging properties, filming resistance, and cleanability. The toner can consistently form a good visible image.</p>		

(57) 要約

本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録法などにおいて形成される静電像の現像に用いられる静電現像用トナー及びそれを用いる画像形成方法に関するものである。

本発明のトナーは結晶性重合体ブロックと無定形重合体ブロックとが化学的に結合してなる共重合体を主構成成分とする樹脂を用い、結晶性重合体ブロックが特定の融点を有し、無定形重合体ブロックが特定のガラス転移点を有し、トナーの弾性率が特定の範囲の値を有するものであるので、本発明によれば低温においても充分定着することができてしかもそのような温度範囲において耐オフセット性が良好で、更に優れた耐ブロッキング性、流動性、帯電性、耐フィルミング性、クリーニング性を有して良好な可視画像を安定して形成することができる耐久性に優れたトナーを提供することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	ML	マリ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MR	モーリタニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MW	マラウイ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NL	オランダ
BR	ブラジル	IT	イタリア	NO	ノルウエー
BG	ブルガリア	JP	日本	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SD	スーダン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SE	スウェーデン
CH	スイス	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CM	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソビエト連邦
DE	西ドイツ	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
DK	デンマーク	MC	モナコ	TG	トーゴ
FI	フィンランド	MG	マダガスカル	US	米国

明 細 書

静電像現像用トナー及びそれを用いる画像形成方法

〔技術分野〕

本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録法などにおいて形成される静電潜像の現像に用いられる静電像現像用トナー及びそれを用いる画像形成方法に関するものである。

〔背景技術〕

例えば電子写真法においては、通常、光導電性感光体よりなる静電像担持体に帯電、露光により静電潜像を形成し、次いでこの静電潜像を、樹脂よりなるバインダー中に着色剤などを含有せしめて微粒子状に形成してなるトナーによって現像し、得られたトナー像を転写紙などの支持体に転写し定着して可視画像を形成する。

このように可視画像を得るためにはトナー像を定着することが必要であり、従来においては熱効率が高く高速定着が可能な熱ローラ定着方式が広く採用されている。

しかるに最近においては、(イ)複写機の過熱劣化を抑制すること、(ロ)感光体の熱劣化を防止すること、(ハ)定着器を作動せしめてから熱ローラが定着可能な温度にまで上昇するのに要するウォームアップ



タイムを短くすること、(ニ)転写紙へ熱が吸収されることによる熱ローラの温度低下を小さくして多数回に亘る連続コピーを可能にすること、(ホ)熱的な安全性を高くすること、などの要請から、定着用ヒーターの消費電力を低減させて熱ローラの温度をより低くした状態で定着処理を可能にすることが強く要求されている。従ってトナーにおいても低温で良好に定着し得るものであることが必要とされる。

しかもトナーにおいては、使用もしくは貯蔵環境条件下において凝集せずに粉体として安定に存在し得ること、即ち耐ブロッキング性に優れていることが必要であり、更に定着法として好ましい熱ローラ定着方式においては、オフセット現象即ち定着時に像を構成するトナーの一部が熱ローラの表面に転移し、これが次に送られて来る転写紙に再転移して画像を汚すという現象が発生し易いのでトナーにオフセット現象の発生を防止する性能即ち耐オフセット性を付与せしめることが必要とされる。

このようなことから、従来においては、例えば特開昭50-87032号に開示されているように、トナーを構成するバインダー樹脂として、融点が45～150℃の少なくとも1つの結晶性重合体部分を、ガラス転移点が0℃以下の非晶質重合体部分に化学的に

連結してなる重合体を用いる技術、或いは特開昭59-3446号に開示されているように、トナーを構成するバインダー樹脂として、融点か50~70℃の結晶質ブロック及びガラス転移点が前記結晶質ブロックの融点より少なくとも10℃高い非晶質ブロックを分子中に含有し、前記結晶質ブロックの含有量が70~95重量%である熱可塑性重合体を用いる技術が提案されている。

また、特開昭57-8549号にはエチレン、プロペン及び酢酸ビニルから選ばれる少なくとも1種の単量体から成る結晶性幹重合体部分と不飽和ポリエステル幹重合体部分とビニル系枝重合体部分とから成るグラフト共重合体を含有するトナーが開示されている。

しかしながら、前記特開昭50-87032号に開示された技術においては、常温において、軟質な結晶性重合体部分とガラス転移点が0℃以下であることにより粘着性かつ軟質である非晶質重合体部分が化学的に結合された共重合体から構成されたトナーであるため、常温でも、現像器等においてブロッキング現象を起こすという欠点がある。また摩擦帯電性および流動性が悪いことにより現像性が悪く、カブリの多い不鮮明な画像となる。また、多数回の複写により、軟質な

トナーはキャリア粒子や感光体表面へ付着するというフィルミング現象を発生し、更に、クリーニングブレード等のクリーニング部材へ融着することとなり、カブリが多く、濃度の低い不鮮明な画像となってしまふ。また軟質であることにより常温での粉碎に際し、粉碎機中で塊状化しやすく、粉碎が困難であったりして、所望の粒径のトナーが得られず、生産効率の悪い、コストの高いものになってしまうという欠点を有する。更に粘着性が高いために多量のオイルを塗布しない熱ローラ定着器では、オフセット現象が発生しやすいものである。

また、特開昭59-3446号に開示された技術においては非晶質ブロックとしてガラス転移点が100℃以上と高いものを使用しているために低温での熔融性を満たす方法として、結晶質ブロックを70~95重量%と多量に使用しなければならず、このために常温にて塑性変形性を有する軟質な結晶質ブロックの性質がトナーに反映されることとなる。即ち、軟質であるために摩擦帯電性および流動性が悪いことにより現像性が悪く、カブリの多い不鮮明な画像となる。また、多数回にわたる複写によりトナーはキャリア粒子や感光体表面へ付着するというフィルミング現象を発生し、且つ摩擦帯電性が不良になり、更にクリーニン

グブレード等のクリーニング部材へ融着することとなり、カブリが多く濃度の低い不鮮明な画像となってしまふ。更にオイルを多量に塗布しない熱ローラ定着器のような短時間での加熱による定着方法においては上記非晶性ブロックのガラス転移点が100℃と高いために定着可能温度が高くなるとともに、結晶質ブロックが70～95重量%と多いために、オフセット現象を発生しやすい。

さらにまた、特開昭57-8549に開示されたトナーは流動性が悪く、トナーがキャリアに均一に分散された現像剤とならず摩擦帯電性が十分に得られず現像性を悪くしてしまい画像ヌケ等が発生し不鮮明な画像となってしまふ。更に多数回に亘る複写においてはトナーの流動性が悪いために、トナーが補給されても、現像剤中へ均一にトナーが分散されず、不鮮明な画像となってしまふ。

従来においては、前記したように、これらすべての欠点を解消したトナーが実用化されていないのが実情であった。

[発明の開示]

本発明は以上の如き事情に基いてなされたものであってその第一の目的は、定着温度が低く、耐オフセット性が良好で定着可能温度範囲の広い静電像現像

用トナーを提供することである。

本発明の第二の目的は、オイルを塗布しない熱ローラ定着方式においてもオフセット現象を発生しないトナーを提供することである。

本発明の第三の目的は、耐ブロッキング性の良好なトナーを提供することである。

本発明の第四の目的は、流動性、摩擦帯電の安定性、現像性が良好でカブリのない鮮明な画像の得られるトナーを提供することである。

本発明の第五の目的はキャリア粒子や感光体表面あるいはクリーニング部材へのフィルミングを発生せずクリーニング性の良好なカブリのない鮮明な画像の得られるトナーを提供することである。

本発明の第六の目的は、着色剤の分散性が良好で画像濃度の高い画像の得られるトナーを提供することである。

本発明の第七の目的は多数回の使用においても耐フィルミング性、クリーニング性、現像剤へのトナーの均一分散性、現像性が良好で、もってカブリのない画像濃度の高い鮮明な画像の得られる耐久性に優れたトナーを提供することである。

本発明の第八の目的は上記静電像現像用トナーを用いる画像形成方法を提供することである。

本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、少なくとも樹脂と着色剤により構成される静電像現像用トナーにおいて、前記樹脂が、結晶性重合体ブロックと無定形重合体ブロックとが化学的に結合してなる共重合体を主構成成分とし、前記結晶性重合体ブロックの融点が $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であり、前記無定形重合体ブロックのガラス転移点が $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、前記トナーの $70 \sim 140^{\circ}\text{C}$ での動的弾性率の少なくとも一点が $2 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ 以上であり、 $1 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ 以下の値をとることを特徴とする静電像現像用トナーにより前記目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

本発明の静電像現像用トナーにおいては

- (1) 結晶性重合体ブロックと無定形重合体ブロックとが化学的に結合してなる共重合体を用い、
 - (2) 結晶性重合体ブロックが特定の融点を有し、且つ、無定形重合体ブロックが特定のガラス転移点を有し、
 - (3) トナーの弾性率が特定の範囲の値を有する
- という三つの条件がすべて満たされてはじめて本発明の目的が達成されるものである。

なお、ここで「結晶性重合体ブロック」とは融点を有する重合体部分のことであり「無定形重合体ブロッ

ク」とは融点を有さない、非晶性の重合体部分のことを意味するものである。

また、「結晶性重合体ブロックの融点」又は「無定形重合体ブロックのガラス転移点」とは結晶性重合体ブロック又は無定形重合体ブロックのそれぞれがカップリングされていない状態での融点又はガラス転移点を意味するものである。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明のトナーを構成する樹脂は（１）結晶性重合体ブロックと無定形重合体ブロックとが化学的に結合してなる共重合体を主構成成分とするものであり、（２）前記結晶性重合体ブロックの融点 T_m は $50 \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 100^\circ\text{C}$ であり、且つ前記無定形重合体ブロックのガラス転移点 T_g は $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 85^\circ\text{C}$ であり、（３）前記共重合体を含有するトナーの $70 \sim 140^\circ\text{C}$ での動的弾性率 G' の少くとも一点が $2 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ 以上、 $1 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ 以下の値をとるものである。

上記３条件を満たさないものは耐ブロッキング性、耐オフセット性、流動性、低温定着性が悪くなり定着可能範囲もせばまることになる。

更に詳述すると、前記結晶性重合体ブロックの融点

が50℃未満の場合は得られるトナーの耐ブロッキング性が不良となり、また融点が120℃を超える場合は低温における熔融流動性が低下し定着性が悪くなる。前記無定形重合体ブロックのガラス転移点が50℃未満の場合は得られるトナーの流動性、耐オフセット性、粉碎性、耐ブロッキング性、耐フィルミング性、耐久性が不良となり、100℃を超える場合はその低温定着性が悪くなる。

また、前記結晶性重合体ブロックの分子量は数平均分子量が1,000~20,000、重量平均分子量が2,000~100,000のものが好ましい。分子量がこの範囲にあると耐オフセット性及びトナーの粉碎効率が更によくなくなる。前記無定形重合体ブロックの分子量は数平均分子量が、1,000~50,000、重量平均分子量が5,000~150,000であることが好ましい。分子量がこの範囲にある場合は、トナーの耐ブロッキング性、粉碎効率、低温定着性が更に良好となる。

前記結晶性重合体ブロックと無定形重合体ブロックは互いに相溶性であっても非相溶性であってもよいが、トナーの粉碎性、耐ブロッキング性等の観点から非相溶性であることが好ましい。ここに「非相溶性」とは、両者の化学構造が同一または類似しあるいは官

能基の作用により両者が十分に分散する性質のないことをいい、溶解性パラメーター、例えば、フェドースの方法によるS.P.値 (R.F. Fedors, Polym. Eng. Sci., 14, (2) 147 (1974)) の差が0.5より大きいものである。

本発明に用いる共重合体は、上述の如き異なる物性を有するブロック部分を有する共重合体であり、少なくとも1つの結晶性重合体ブロックと少なくとも1つの無定形重合体ブロックとが化学的に連結されてなるものである。斯かる共重合体は、ブロック共重合体或いは主鎖以外に側鎖にグラフト化されたブロック部分を有するグラフト共重合体であってもよいし、また直鎖状であってもよいし、分岐を有していてもよく、このうち特にブロック共重合体が好ましい。

前記共重合体の分子量は、結晶性重合体ブロックと無定形重合体ブロックの組成・比率その他の要因により異なるので一概にはいえないが、概ねその数平均分子量 M_n が1000以上、重量平均分子量 M_w が5000以上であればよく、とりわけ M_n が1,000~30,000及び M_w が5,000~300,000であると耐オフセット性、耐久性、粉碎効率の観点から好ましい。

前記共重合体の軟化点 T_{sp} は、用いるポリマーの種

類によっても異り、特に限定されるものではないが 70 ~ 150 °C の範囲にあり更に好ましくは 90 ~ 140 °C の範囲にある。軟化点がこの範囲にあると得られるトナーの耐オフセット性、耐フィルミング性、低温定着性が更に良好となる。

また前記共重合体のガラス転移点は、無定形重合体ブロックのガラス転移点と相関関係があり、結晶性重合体ブロックと無定形重合体ブロックが互いに非相溶性の場合には、共重合体のガラス転移点は無定形重合体ブロックのそれとほぼ等しくなる。

本発明のトナーは以上のような特定の共重合体を樹脂として含有するものであるが、前記共重合体を少なくとも 50 重量%含有するものである。

また得られたトナーの動的弾性率 G' は前述したように 70 ~ 140 °C の温度域においてその少なくとも一点が $2 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ 以上、 $1 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ 以下の値をとるものであり、その動的粘性率 η' は特に限定されるものではないが、70 ~ 140 °C の温度域において少なくともその一点が 1×10^6 ポイズ以下であることが好ましく、とりわけ 1×10^5 ポイズ以下であると定着可能温度域の観点から好ましい。

前記共重合体を構成する結晶性重合体ブロックの比

率は共重合体に対して1～60重量%であることが好ましく、更に好ましくは5～50重量%、最も好ましくは5～40重量%である。1重量%未満の場合は低温定着性に対する効果が少なく、60重量%を越えるとトナーの流動性、現像性、耐フィルミング性、耐オフセット性、耐久性が損われる傾向がある。

本発明に用いることができる結晶性重合体ブロックとしては、結晶性重合体ならばいずれのものでもよく、その構造は特に限定されないがポリエステル、ポリオレフィン、ポリビニルエステル、ポリエーテル等を挙げることができる。具体例を挙げると次の通りである。

ポリエステル類：

ポリエチレンセバケート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンスベレート、ポリエチレンサクシネート、ポリエチレン-p-（カルボフェノキシ）ウンデカエート、ポリヘキサメチレンオキサレート、ポリヘキサメチレンセバケート、ポリヘキサメチレンデカンジオエート、ポリオクタメチレンドデカンジオエート、ポリノナメチレンアゼレート、ポリデカメチレンアジペート、ポリデカメチレンアゼレート、ポリデカメチレンオキサレート、ポリデカメチレンセバケート、ポリデカメチレンサクシネー

ト、ポリデカメチレンドデカンジオエート、ポリデカメチレンオクタデカンジオエート、ポリテトラメチレンセバケート、ポリトリメチレンドデカンジオエート、ポリトリメチレンオクタデカンジオエート、ポリトリメチレンオキサレート、ポリヘキサメチレン-デカメチレン-セバケート、ポリオキシデカメチレン-2-メチル-1,3-プロパノイドデカンジオエート、その他

ポリオレフィン類：

ポリ-1-ブテン、ポリ-3-メチルブテン、ポリ-1-ヘキサデセン、ポリ-1-オクタデセン、ポリ-1-ペンテン、ポリ-4-メチルペンテン、その他

ポリビニルエステル類：

ポリアクリル酸アリルエステル、ポリアクリル酸イソブチルエステル、ポリアクリル酸デシルエステル、ポリアクリル酸オクタデシルエステル、ポリアクリル酸ドデシルエステル、その他

ポリエーテル類：

ポリブチルビニルエーテル、ポリイソブチルビニルエーテル、ポリイソプロピルビニルエーテル、ポリエチルビニルエーテル、ポリ-2-メトキシエチルビニルエーテル、その他

以上のうち、特にポリエステル類が好ましく、ポリアルキレンポリエステル類が更に好ましい。これらポリエステル類、とりわけポリアルキレンポリエステル類を用いるとトナーの低温定着性に効果をあげ流動性を良好にすることができるのは次のような理由によるものと思われる。すなわち、ポリエステル樹脂のような縮合系の樹脂では低分子量のものを容易に得ることができ、更にスチレン等のビニル系樹脂に比較して、熔融した際転写紙等の支持体への“流れ”が良く、ほぼ等しい軟化点を持つビニル系樹脂を含有するトナーに比較して、低い温度で十分な定着を行うことができるためである。

本発明に用いられる無定形重合体ブロックとしては、特定の結晶構造を有しない非晶性高分子であれば、特に限定されないが、ビニル系重合体、ポリエステル系重合体その他から選ぶことができる。その中ではポリエステル系重合体が特に好ましく、更に好ましくは芳香族ポリエステル重合体である。芳香族ポリエステル重合体を用いると摩擦帯電性が良好で、多数回使用においても安定な帯電性を示し、かつ、硬質であることから、トナーの流動性及び耐久性が良好で、もって鮮明な画像を得られる。これは結晶性重合体部分においてポリエステル類が好ましく用いられるのと

同様の理由である。斯かる芳香族ポリエステルとしては、多価カルボン酸もしくは多価アルコールの少なくとも1つが芳香族系単量体であればよい。このような無定形重合体のモノマーとして、用いられるアルコールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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、1,4-ブテンジオール等のジオール類、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、およびビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等のエーテル化ビスフェノールA類、その他の二価のアルコール単量体を挙げる事ができる。

またカルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステルとリノレン酸の二量体、その他の二価の有機酸単量体を挙げる事ができる。

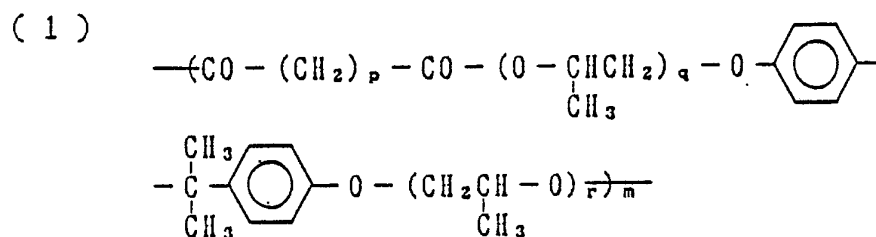
本発明において無定形重合体ブロックとして用いる

ポリエステル重合体としては、以上の二官能性の単量体のみによる重合体のみでなく、三官能以上の多官能性単量体による成分を含有する重合体も好適なものとして挙げるることができる。このような多官能性単量体である三価以上の多価アルコール単量体としては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、蔗糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペントントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン、その他を挙げるることができる。

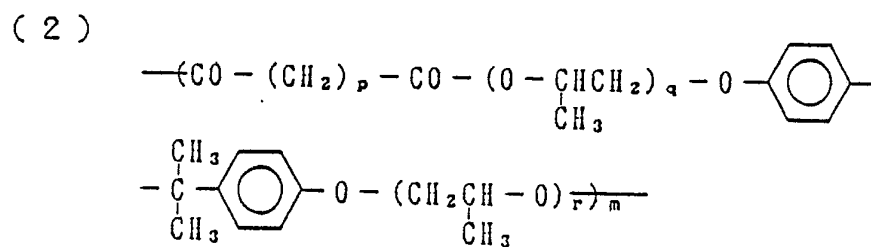
また三価以上の多価カルボン酸単量体としては、例えば1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシ-2-メチルカルボキシプロペン、1, 3-ジカルボキシ-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパ

ン、テトラ（メチレンカルボキシ）メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、およびこれらの酸無水物、その他を挙げることができる。

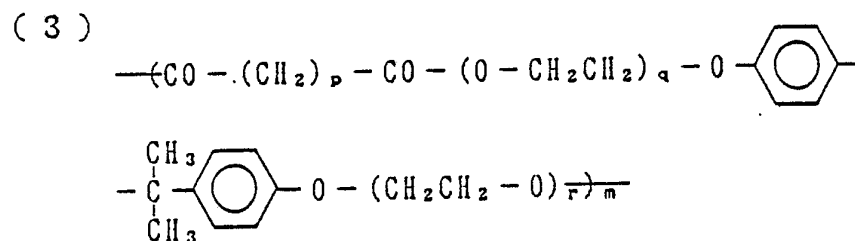
無定形重合体部分として用いられるものの具体例としては例えば、次のものが挙げられる。



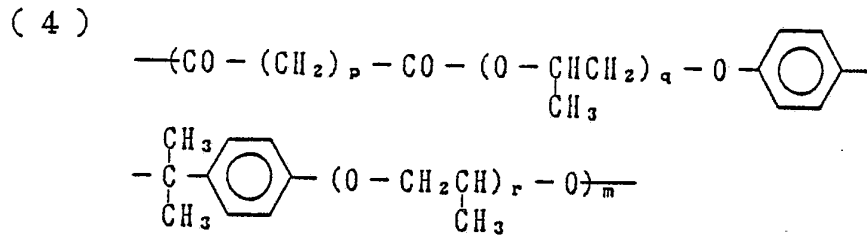
(例えば、 $p = 8$ 、 $q = 1$ 、 $r = 1$ 、 $m \approx 20$)



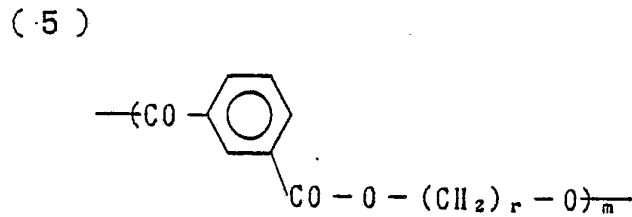
(例えば、 $p = 2$ 、 $q = 1$ 、 $r = 1$ 、 $m \approx 15$)



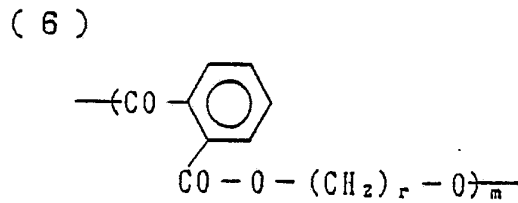
(例えば、 $p = 4$ 、 $q = 1$ 、 $r = 1$ 、 $m \approx 30$)



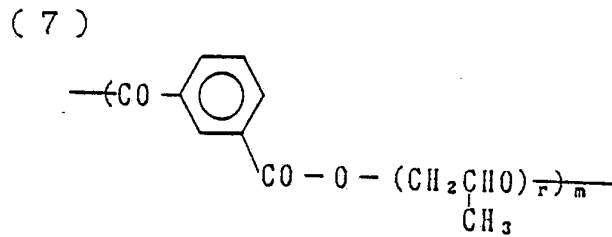
(例えば、 $p = 6$ 、 $q = 3$ 、 $r = 3$ 、 $m \cong 25$)



(例えば、 $r = 3$ 、 $m \cong 45$)

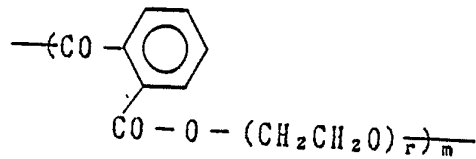


(例えば、 $r = 2$ 、 $m \cong 35$)

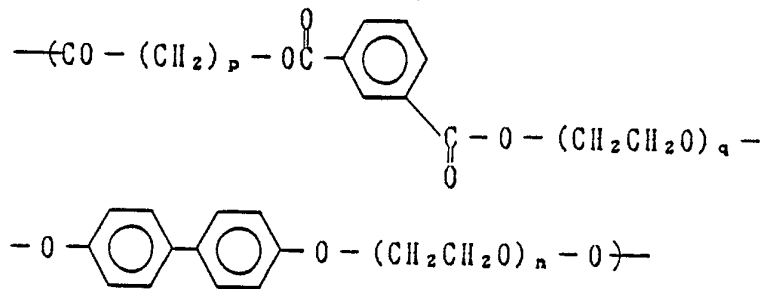


(例えば、 $r = 1$ 、 $m \cong 41$)

(8)

(例えば、 $r = 2$ 、 $m = 37$)

(9)



本発明における結晶性重合体ブロックの融点 T_m 、無定形重合体ブロックのガラス転移点 T_g 、本発明のトナーの動的弾性率 G' 及び動的粘性率 η' は次のようにして測定することができる。

結晶性重合体ブロックの融点 T_m の測定

示差走査熱量測定法(DSC)に従い、例えば「DSC-20」(セイコー電子工業社製)によって測定でき、測定条件は、試料10mgのものを一定の昇温速度(10°C/min)で加熱したときの融解ピーク値を融点 T_m とする。

無定形重合体ブロックのガラス転移点 T_g の測定

示差走査熱量測定法(DSC)に従い、例えば「DSC-20」(セイコー電子工業社製)によって

測定でき、具体的には、試料約 10 mg を一定の昇温速度 (10 °C / min) で加熱し、ベースラインと吸熱ピークの傾線との交点よりガラス転移点 T_g を得る。

トナーの動的弾性率 G' 及び動的粘性率 η' の測定

例えば、「島津レオメータ RM-1」(島津製作所社製)により測定でき、具体的には、試料をある一定の温度で熔融し、この熔融状態の試料に正弦波振動を加え、ねじれの振幅比と位相差から動的弾性率 G' 及び動的粘性率 η' を得る。

共重合体の軟化点の測定

本発明における軟化点 T_{sp} は、高架式フローテスター(島津製作所社製)を用いて、測定条件を、荷重 20 kg/cm²、ノズルの直径 1 mm、ノズルの長さ 1 mm、予備加熱 50 °C で 10 分間、昇温速度 6 °C / min とし、サンプル量 1 cm³ (真性比重 × 1 cm³ で表される重量) を測定記録したとき、フローテスターのプランジャー降下量-温度曲線(軟化流動曲線)における S 字曲線の高さを h としたとき、 $h/2$ における温度として測定する。

重量平均分子量及び数平均分子量の測定

本発明における重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n の値は、種々の方法により求めることができ、測定方法の相異によって若干の差異があるが、本発明にお

いては、下記の測定法によって求めたものである。

すなわち、ゲル・パーミュエーション・クロマトグラフィ（GPC）によって以下に記す条件で重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n を測定する。温度 40°C において、溶媒（テトラヒドロフラン）を毎分 1.2 ml の流速で流し、濃度 $0.2\text{ g}/20\text{ ml}$ のテトラヒドロフラン試料溶液を試料重量として 3 mg 注入し測定を行う。試料の分子量測定にあたっては、当該試料の有する分子量が数種の単分散ポリスチレン標準試料により、作製された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択する。

なお、測定結果の信頼性は、上述の測定条件で行ったNBS 706ポリスチレン標準試料が、

$$\text{重量平均分子量 } M_w = 28.8 \times 10^4$$

$$\text{数平均分子量 } M_n = 13.7 \times 10^4$$

となることにより確認することができる。

また、用いるGPCのカラムとしては、前記条件を満足するものであるならばいかなるカラムを採用してもよい。具体的には、例えばTSK-GEL、GMH（東洋曹達社製）等を用いることができる。

なお、溶媒及び測定温度は記載した条件に限定されるものではなく適当な条件に変更してもよい。

前記結晶性重合体ブロックと無定形重合体ブロックを化学的に連結して成る共重合体を得るには、例えば、各重合体に存在する末端官能基間のカップリング反応により頭-尾様式で互いに直接に結合させることが出来る。あるいは、各重合体の末端官能基と二官能性カップリング剤によって結合することが出来、例えば、末端基がヒドロキシルである重合体とジイソシアネートとの反応により形成されるウレタン結合または末端基がヒドロキシルである重合体とジカルボン酸との反応または末端基がカルボキシである重合体とグリコールとの反応により形成されるエステル結合または末端基がヒドロキシである重合体とホスゲン、ジクロルジメチルシランとの反応により形成される他の結合によって結合することが出来る。

前記カップリング剤の具体例としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの二官能性イソシアネート；例えばエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミンなどの二官能性アミン；例えばシュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソ

フタル酸などの二官能性カルボン酸；例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサンジメタノール、p-キシリレングリコールなどの二官能性アルコール；例えばテレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、アジピン酸クロリド、セバシン酸クロリドなどの二官能性酸塩化物；例えばジイソチオシアナート、ビスケテン、ビスカルボジイミドなどの他の二官能性カップリング剤等を挙げる事ができる。

カップリング剤の使用量は、前記結晶性重合体と無定形重合体との総重量に対して1～10重量%、好ましくは2～7重量%の割合で使用すればよい。10重量%をこえると高分子量化しすぎるために、軟化点が高くなり定着性が損われ、1重量%未満の場合は分子量が小さいために、耐オフセット性、耐フィルミング性、耐久性が損われる傾向がある。

本発明の共重体を得るためには、又、次のような方法によることも可能である。すなわち、まず結晶性重合体を通常の方法で合成し、次に無定形重合体を形成するに要するモノマーを添加して、結晶性重合体の末端から無定形重合体を伸ばして前記共重体を合成する。逆に無定形重合体の末端から結晶性重合体を伸ば

して前記共重合体を合成することも可能である。

本発明静電像現像用トナーは、以上のような特定の共重合体によりなる樹脂中に着色剤を含有して成るものであるが、更に必要に応じて樹脂中に磁性体、特性改良剤を含有してもよい。着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料 (C.I.No. 50415B)、アニリンブルー (C.I.No. 50405)、カルコオイルブルー (C.I.No. azoec Blue 3)、クロムイエロー (C.I.No. 14090)、ウルトラマリブルー (C.I.No. 77103)、デュポンオイルレッド (C.I.No. 26105)、キノリンイエロー (C.I.No. 47005)、メチレンブルークロライド (C.I.No. 52015)、フタロシアニンブルー (C.I.No. 74160)、マラカイトグリーンオキザレート (C.I.No. 42000)、ランプブラック (C.I.No. 77266)、ローズベンガル (C.I.No. 45435)、これらの混合物、その他を挙げることができる。これら着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、通常樹脂100重量部に対して1~20重量部程度である。

前記磁性体としては、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属若しくは合金又はこれらの元素を含む化合物、

或いは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによつて強磁性を示すようになる合金、例えばマンガシ-銅-アルミニウム、マンガシ-銅-錫などのマンガシと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は二酸化クロム、その他を挙げるこゝができる。これらの磁性体は平均粒径0.1~1ミクロンの微粉末の形で樹脂中に均一に分散される。そしてその含有量は、トナー100重量部当り20~70重量部、好ましくは40~70重量部である。

前記特性改良剤としては、定着性向上剤、荷電制御剤、その他がある。

定着性向上剤としては、例えばポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステルおよび脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、流動または固形のパラフィンワックス、ポリアミド系ワックス、多価アルコールエステル、シリコンワニス、脂肪族フロロカーボンなどを用いることができる。特に軟化点（環球法JIS K 2531）が60~150℃のワックスが好ましい。

荷電制御剤としては、従来から知られているものを用いることができ、例えば、ニグロシン系染料、含金属染料等が挙げられる。

更に本発明のトナーは、流動性向上剤等の無機微粒

子を混合して用いることが好ましい。

本発明において用いられる前記無機微粒子としては、一次粒子径が $5\text{ m}\mu\sim 2\mu$ であり好ましくは、 $5\text{ m}\mu\sim 500\text{ m}\mu$ である粒子である。またBET法による比表面積は $20\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。トナーへ混合される割合は $0.01\sim 5\text{ wt}\%$ であり好ましくは $0.01\sim 2.0\text{ wt}\%$ である。このような無機微粉末としては例えば、シリカ微粉末、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化硅素、窒化硅素などが挙げられるが、シリカ微粉末が特に好ましい。

ここでいうシリカ微粉末は $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を有する微粉末であり、乾式法及び湿式法で製造されたもののいずれも含まれる。また、無水二酸化ケイ素の他、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛などいずれでもよいが、 SiO_2 を85重量%以上含むものが好ましい。

これらシリカ微粉末の具体例としては、種々の市販のシリカがあるが、表面に疎水性基を有するものが好ましく例えばAEROSIL R-972, R-974, R-805, R-812 (以上アエロジル社製)、タラノックス500 (タルコ社製) 等が挙げられる。その他シランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイル、側鎖にアミンを有するシリコンオイル等で処理されたシリカ微粉末などが使用可能である。

本発明のトナーの好適な製造方法の一例を挙げると、まず、バインダーの材料樹脂もしくはこれに必要な応じて着色剤等のトナー成分を添加したものを、例えば、エクストルーダーにより熔融混練し、冷却後ジェットミル等により微粉碎し、これを分級して、望ましい粒径のトナーを得ることができる。あるいはエクストルーダーにより熔融混練したものを熔融状態のままスプレードライヤー等により噴霧もしくは液体中に分散させることにより望ましい粒径のトナーを得ることができる。

本発明の画像形成方法としては上記のような特定のトナーを用いて現像剤を調製しそれを用いて常用の電子写真複写機により静電像の形成及び現像を行い、得られたトナー像を転写紙上に静電転写した上加熱ロー

ラの温度を一定温度に設定した加熱ローラ定着器により定着して複写画像を形成する。

本発明画像形成方法は、転写紙上のトナーと加熱ローラとの接触時間が1秒以内特に0.5秒以内であるような定着を行う際に特に好ましく用いられる。

[発明を実施するための最良の形態]

実施例 1

下記第 1 表に示した結晶性重合体 A の 30 重量部と、下記第 2 表に示した無定形重合体 a の 70 重量部をヘキサメチレンジイソシアナートの 4.0 重量%によりカップリングして下記第 3 表に示した共重合体 1 を得た。

この共重合体 1 の 100 重量部、カーボンブラック「モーガルー L」(キャボット社製) 10 重量部、ポリプロピレン「ビスコール 660 P」(三洋化成工業社製) 3 重量部、「Wax-E」(ヘキスト社製) の 2 重量部、荷電制御剤「ボントロン-E-81」(オリエント化学社製) 2 重量部を混合し、加熱ロールにより混練し、冷却した後、粗砕し更に超音速ジェットミルにて微粉碎し、風力分級機により分級することにより着色微粒子を得た。

この着色微粒子 100 重量部に対して、疎水性シリカ微粉末「アエロジル R-972」(アエロジル社製) 0.8 重量部を V 型混合器にて混合することにより体積平均粒径 11.0 μm の本発明のトナー 1 を得た。

共重合体を製造するために用いた結晶性重合体及び無定形重合体とその重量部比、得られた共重合体の数

平均分子量 M_n 及び重量平均分子量 M_w を第 3 表に示した。尚、表中、A ~ F で示される結晶性重合体、その融点 T_m 、重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n 及び溶解性パラメータ (S . P . 値) は第 1 表に示した通りであり、a ~ f で示される無定形重合体、そのガラス転移点、重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n 及び溶解性パラメータ (S . P . 値) は第 2 表に示した通りである。

又、得られたトナーの動的弾性率 G' 、動的粘性率 η' 等は第 4 表に示した通りである。

第 1 表

	結 晶 性 重 合 体	融 点 T_m °C	重 量 平 均 分 子 量 M_w	数 平 均 分 子 量 M_n	溶 解 性 パラメータ (S.P.値) (cal/cm^3) $1/2$
A	ポリヘキサメチレンセバケート	65	14000	4600	10.2
B	ポリデカメチレンアジペート	78	12000	3800	10.2
C	ポリエチレンサクシネート	95	8900	3100	12.5
D	ポリエチレンセバケート	72	10400	3300	10.7
E	ポリエチレンアジペート	47	7600	2900	10.8
F	ポリペンタメチレンテトラレフタレート	134	9100	3200	11.2

第 2 表

	無 定 形 重 合 体	ガラス点 転移 °C T _g	重 量 平 均 分 子 量 M _w	数 平 均 分 子 量 M _n	溶解性パラメ (S.P. 値) (cal/cm ³) ½
a	ポリプロピレンイソフタレート	54.5	13400	4500	11.2
b	ポリ-(2,2'-ジメチル)-1,3-プロピレ ン-イソフタレート	57.0	10800	3600	11.1
c	ポリオキシプロピレンビスフエノー ルA-フマレート・テレフタレート (2:1:1のモル比)	67	13300	4600	9.8
d	ポリオキシプロピレンビスフエノー ルA-セバケート	0	4900	1800	10.4
e	イソフタル酸、サロチン、グリコール等 及びモル混合物から得られるポリ ピロピロピロピロピロピロピロピロ ピロピロピロピロピロピロピロピロ	62.5	10000	3800	12.5
f	テレフタル酸及びピロピロピロピロ ピロピロピロピロピロピロピロピロ ピロピロピロピロピロピロピロピロ ピロピロピロピロピロピロピロピロ	65.0	18400	6200	10.8

第 3 表

	共 重 合 体	結 晶 性 重 合 体 及 び その 重 量 部 比	無 定 形 重 合 体 及 び その 重 量 部 比	重 量 平 均 分 子 量 Mw	数 平 均 分 子 量 Mn
実施例 1	共重合体-1	A 30重量部	a 70重量部	29200	5800
実施例 2	共重合体-2	B 20重量部	b 80重量部	30800	6300
実施例 3	共重合体-3	C 30重量部	c 70重量部	43500	7200
実施例 4	共重合体-4	D 10重量部	a 90重量部	36000	6900
実施例 5	共重合体-5	B 40重量部	a 60重量部	35000	7500
実施例 6	共重合体-6	C 50重量部	a 50重量部	42000	8200
実施例 7	共重合体-7	A 30重量部	c 70重量部	29900	6500
実施例 8	共重合体-8	C 40重量部	e 60重量部	29600	6200
実施例 9	共重合体-9	D 30重量部	f 70重量部	36500	7000
実施例 10	共重合体-10	D 40重量部	a 60重量部	35000	6900
比較例 1	共重合体-11	E 30重量部	a 70重量部	32300	6300
比較例 2	共重合体-12	A 30重量部	d 70重量部	29100	5900
比較例 3	共重合体-13	F 30重量部	a 70重量部	39800	8300
比較例 4	共重合体-14	C 0.5重量部	a 99.5重量部	42700	8400
比較例 5	共重合体-15	A 70重量部	a 30重量部	36600	7300

次に、トナー1の3重量部と、平均粒径 $100\mu\text{m}$ のスチレン-メチルメタクリレート共重合体樹脂を被覆したキャリア97重量部とを混合して現像剤を調製した。この現像剤を用いて電子写真複写機「U-Bix 1600」（小西六写真工業社製）により静電像の形成及び現像を行ない、得られたトナー像を転写紙上に転写したうえ加熱ローラ定着器により定着して複写画像を形成する実写テストを行い、下記の方法により最低定着温度（定着可能な加熱ローラの最低温度）、オフセット発生温度（オフセット現象が生ずる最低温度）を測定し併せて定着可能範囲を求めた。

最低定着温度：

上記複写機にて未定着画像を作成した後、表層がテフロン（デュポン社製ポリテトラフルオロエチレン）で形成された 30ϕ の熱ローラと、表層がシリコーンゴム「KE-1300RTV」（信越化学工業社製）で形成された圧着ローラとより成る定着器により、 $64\text{g}/\text{m}^2$ の転写紙に転写せしめた試料トナーによるトナー像を線速度 $70\text{mm}/\text{秒}$ 、線圧 $0.8\text{kg}/\text{cm}$ 、ニップ幅 4.9mm で定着せしめる操作を、熱ローラの設定温度を $80\sim 240^\circ\text{C}$ の範囲内で 5°C ずつ段階的に高くして各温度において繰り返し、形成された定着画像に対してキムワイプ摺擦を施し、十分な耐

摺擦性を示す定着画像に係る最低の設定温度をもって最低定着温度とした。なおここに用いた定着器はシリコンオイル供給機構を有さぬものである。

オフセット発生温度：

オフセット発生温度の測定は、最低定着温度の測定に準じるが、上記複写機にて未定着画像を作成した後、トナー像を転写して上述の定着器により定着処理を行ない、次いで白紙の転写紙を同様の条件下で定着器に送ってこれにトナー汚れが生ずるか否かを目視観察する操作を、前記定着器の熱ローラの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、トナーによる汚れの生じた最低の設定温度をもってオフセット発生温度とした。

定着可能範囲：

オフセット発生温度と最低定着温度との差を定着可能範囲とした。

結果を第4表に示した。

更にトナー1のブロッキング性、粉碎効率、フィルミング性、クリーニング性及びの帯電量(Q/M)並びに上記トナーを用いて調製された現像剤の流動性を次のようにして測定した。

耐ブロッキング性：

耐ブロッキング性テストは45℃、43%RHの

環境条件下に2時間放置して凝集塊が生ずるか否かによって調べた。

粉碎効率：

圧力 5.4 kg/cm^2 の条件で超音速ジェットミルにて微粉碎した時のフィード量により判断した。

フィルミング性：

フィルミング性は、キャリアや感光体表面を観察し付着物の有無により判定した。

クリーニング性：

クリーニング性は、クリーニング部材により感光体表面をクリーニングした後の感光体表面を観察し、付着物の有無により判定した。

現像剤の流動性：

現像剤の流動性は、現像器内の現像剤を目視にて判定し、実用レベルにあるものを良好とした。

帯電量 (Q / M)：

帯電量は公知のブローオフ法により測定したトナー1g当りの摩擦帯電電荷量の値である。

結果は第4表に併せて示した。

更にトナー1を用いて得られた画像について、カブリ、最高画像濃度 (D_{\max})、鮮鋭性を次のようにして測定評価した。

カブリ：

原稿濃度 0.0 の白地部分の現像画像に対する相対濃度によって示した（白地反射濃度を 0.0 とした）。

- 0.01 未満
- △ 0.01 ~ 0.03 未満
- × 0.03 以上

最高画像濃度 (D_{max}):

原画の画像濃度を 1.3 としたときの現像画像の相対濃度によって示した。測定はサクラデンシトメーター（小西六写真工業社製）により行なった。

鮮鋭性:

原稿の線画チャートをオリジナルとして、その再現性を拡大し視角的に判定した。

得られた結果は併せて第 4 表に示した。

更にトナー 1 を用いて耐久性試験を行った。すなわち、3 万回の現像プロセスを繰り返した後に、トナーの帯電量 Q/M 、帯電量の変化量 $\Delta Q/M$ 、現像剤の流動性、フィルミング性及びクリーニング性並びに得られた画像のカブリ、最高画像濃度 (D_{max})、鮮鋭性を前記と同様にして測定評価した。結果を第 5 表に示した。

第 4 表

トナー	最低 定着 温度 °C	オフセット 発生温度 °C	定着 可能 範囲 °C	耐プロッ キング性	現像剤の 流動性	帯電量 Q/M μc/g	粉砕効率	カブリ	最高 面密 濃度 D _{max}	鮮 鋭 性	動的弾性率 G' dyn/cm ²	動的粘性率 η ポイズ	G', η' の 測定温度 °C
実施例 1	110	240	130	○	良好	-21.4	良好	○	1.33	良	1.2×10 ⁴	2.2×10 ⁴	110
実施例 2	110	240	130	○	良好	-21.2	良好	○	1.35	良	1.3×10 ⁴	2.5×10 ⁴	140
実施例 3	115	240	125	○	良好	-20.8	良好	○	1.34	良	1.4×10 ⁴	4.1×10 ⁴	130
実施例 4	110	240	130	○	良好	+12.1	良好	○	1.35	良	1.5×10 ⁴	2.6×10 ⁴	140
実施例 5	110	210	100	○	良好	-20.5	良好	○	1.31	良	1.1×10 ⁴	2.2×10 ⁴	100
実施例 6	105	200	95	○	良好	19.8	良好	○	1.30	良	8.0×10 ³	1.6×10 ⁴	100
実施例 7	110	190	80	△	若干不良	-18.2	若干不良	△	1.30	若干不良	9.5×10 ³	3.4×10 ⁴	110
実施例 8	115	190	75	△	若干不良	-18.3	若干不良	△	1.29	若干不良	1.4×10 ⁴	4.2×10 ⁴	110
実施例 9	110	200	90	△	若干不良	-17.9	若干不良	△	1.30	若干不良	3.4×10 ⁴	3.4×10 ⁴	110
実施例 10	110	185	75	△	若干不良	-18.4	若干不良	△	1.31	若干不良	3.3×10 ⁴	3.3×10 ⁴	110
比較例 1	110	140	30	×	不良	11.8	若干不良	×	0.71	不良	1.0×10 ³	2.3×10 ³	100
比較例 2	110	120	10	×	不良	11.5	不良	×	0.77	不良	8.6×10 ²	9.8×10 ²	70
比較例 3	210	240	30	○	良好	-19.8	若干不良	○	1.33	良	2.1×10 ⁶	5.4×10 ⁶	140
比較例 4	200	240	40	○	良好	20.6	良好	○	1.31	良	1.5×10 ⁶	3.7×10 ⁶	140
比較例 5	120	120	0	△	不良	11.0	不良	×	0.62	不良	2.3×10 ²	8.8×10 ²	70

第 5 表

	トナー	帯電量 Q/M $\mu C/g$	帯電量の変 化量 $\Delta Q/M$ $\mu C/g$	フィン グ性	クリー ン性	現像剤の 流動性	カブリ	最高画 像濃度 D_{max}	鮮 鋭 性
実施例 1	トナー 1	-20.5	0.9	なし	良好	良好	○	1.28	良
実施例 2	トナー 2	-20.3	0.9	なし	良好	良好	○	1.30	良
実施例 3	トナー 3	-20.1	0.7	なし	良好	良好	○	1.30	良
実施例 4	トナー 4	+11.6	0.5	なし	良好	良好	○	1.31	良
実施例 5	トナー 5	-19.1	1.4	なし	良好	良好	○	1.27	良
実施例 6	トナー 6	-18.6	1.2	なし	良好	良好	○	1.25	良
実施例 7	トナー 7	-14.5	3.7	若干あり	若干不良	若干不良	△	1.07	若干不良
実施例 8	トナー 8	-14.7	3.6	若干あり	若干不良	若干不良	△	1.10	若干不良
実施例 9	トナー 9	-14.2	3.7	若干あり	若干不良	若干不良	△	1.05	若干不良
実施例 10	トナー 10	-15.0	3.4	若干あり	若干不良	若干不良	△	1.08	若干不良
比較例 1	比較トナー 1	-2.6	9.2	多	不良	不良	×	0.42	不鮮明
比較例 2	比較トナー 2	-2.3	9.2	多	不良	不良	×	0.41	不鮮明
比較例 3	比較トナー 3	-25.3	5.5	なし	良好	良好	△	0.78	若干不鮮明
比較例 4	比較トナー 4	-23.8	3.2	なし	良好	良好	○	0.97	若干不鮮明
比較例 5	比較トナー 5	-1.3	9.9	多	不良	不良	×	0.40	不鮮明

実施例 2 ~ 3

第 3 表に示した所定重量部比の結晶性重合体及び無定形重合体を用いた他は実施例 1 と同様にして共重合体 2 及び 3 をそれぞれ調製し、更にトナー 2 及び 3 を得た。得られたトナー 2 及び 3 の各物性値及び性能を実施例 1 と同様に測定した。

トナー 2 及び 3 を用いて実施例 1 と同様にして実写テストを行い各性能を測定評価した。

実施例 4

第 3 表に示した所定重量部比の結晶性重合体及び無定形重合体を用いた他は実施例 1 と同様にして共重合体 4 を得た。

この共重合体 4 の 100 重量部、磁性体「BL-500」（チタン工業社製）の 60 重量部、ポリプロピレン「ピスコール-660P」（三洋化成工業社製）の 3 重量部、荷電制御剤「ニグロシン S.O.」（オリエント化学社製）の 1.5 重量部を用いた他は実施例 1 と同様にして 1 成分磁性トナーであるトナー 4 を得た。得られたトナー 4 の各物性値及び性能を実施例 1 と同様に測定した。

トナー 4 を用いて電子写真複写機「U-Bix-1200」（小西六写真工業社製）にて実写テストを行い、実施例 1 と同様にして各性能を測定評価した。

実施例 5 ~ 10

第 3 表に示した所定重量比の結晶性重合体及び無定形重合体を用いた他は実施例 1 と同様にして共重合体 5 ~ 10 をそれぞれ調製し、更にトナー 5 ~ 10 を得た。得られたトナーの各物性値及び性能を実施例 1 と同様にして測定した。トナー 5 ~ 10 を用いて実施例 1 と同様にして実写テストを行い各性能を測定評価した。

比較例 1

結晶性重合体 E の 30 重量部及び無定形重量体 a の 70 重量部を用いた他は実施例 1 と同様にして共重合体 11 を得た。

この共重合体 11 の 100 重量部、カーボンブラック「モーガル L」10 重量部、荷電制御剤 3 重量部を用いた他は実施例 1 と同様にして比較トナー 1 を得た。得られた比較トナー 1 の物性値及び性能を実施例 1 と同様に測定した。

比較トナー 1 を用いて実施例 1 と同様にして実写テストを行い各性能を測定評価した。

比較例 2 ~ 5

第 3 表に示した所定重量部比の結晶性重合体及び無定形重合体を用いた他は比較例 1 と同様にして共重合体 12 ~ 15 を得、更に比較トナー 2 ~ 5 を得

た。得られた比較トナー 2～5 の物性値及び性能を実施例 1 と同様にして測定した。

比較トナー 2～5 を用いて比較例 1 と同様にして実写テストを行い各性能を測定評価した。

実施例 2～10 及び比較例 1～5 において得られた測定結果をそれぞれ第 4 表及び第 5 表に示した。

第 4 表及び第 5 表から明らかのように本発明に係るトナーはいずれも各性能について良好な結果を示した。それに対して比較トナー 1, 2, 5 においては、動的弾性率が低過ぎるために耐オフセット性が不良であり定着可能範囲が狭いものであり、また耐ブロッキング性が悪く、耐久テストにおいてフィルミングを発生しクリーニング性不良を引き起こしている。

またこのトナーを用いて調製した現像剤の流動性および帯電性が不良でそれを用いて形成した画像もカブリの多い現像濃度の低い不鮮明なものしか得られなかった。耐久テストにおいては帯電量が大きく低下しカブリの多い画像濃度の低い不鮮明な画像しか得られず、耐久性が劣るものであった。また比較例 3, 4 においては、動的粘性率 η' が大き過ぎるために、定着性が不良あり、また耐久テストにおいては帯電量の上昇及び、カブリの発生が認められ不鮮明な画像と

なった。

[産業上の利用可能性]

本発明のトナーは結晶性重合体ブロックと無定形重合体ブロックとが化学的に結合してなる共重合体を主構成成分とする樹脂を用いるものであり、結晶性重合体ブロックが特定の融点を有し、無定形重合体ブロックが特定のガラス転移点を有し、トナーの動的弾性率が特定の範囲の値を有するものであるので、本発明のトナーによれば、低温においても充分定着することができてしかもそのような温度範囲において耐オフセット性が良好で、更に優れた耐ブロッキング性、流動性、帯電性、耐フィルミング性、クリーニング性を有し、もって良好な可視画像を安定して形成することができる耐久性に優れたトナーを提供することができる。

請求の範囲

(1) 少なくとも樹脂と着色剤により構成される静電像現像用トナーにおいて、前記樹脂が、結晶性重合体ブロックと無定形重合体ブロックとが化学的に結合してなる共重合体を主構成成分とし、前記結晶性重合体ブロックの融点が $50 \sim 120^\circ\text{C}$ であり、前記無定形重合体ブロックのガラス転移点が $50 \sim 100^\circ\text{C}$ であり、前記トナーの $70 \sim 140^\circ\text{C}$ での動的弾性率の少なくとも一点が $2 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ 以上、 $1 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ 以下の値をとることを特徴とする静電像現像用トナー。

(2) 前記共重合体100重量部に対して、前記結晶性重合体ブロックが1～60重量部、前記共重合体に含有されている請求の範囲第(1)項記載の静電像現像用トナー。

(3) 前記無定形重合体ブロックのガラス転移点が $50 \sim 85^\circ\text{C}$ である請求の範囲第(1)項記載の静電像現像用トナー。

(4) 前記結晶性重合体ブロックがポリエステル重合体により構成されている請求の範囲第(1)項記載の静電像現像用トナー。

(5) 感光体上の静電像を現像するための、少なくとも樹脂と着色剤により構成される静電像現像用トナー

において、前記樹脂が、結晶性重合体ブロックと無定形重合体ブロックとが化学的に結合してなる共重合体を主構成成分とし、前記結晶性重合体ブロックの融点が $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であり、前記結晶性重合体ブロックのガラス転移点が $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、前記トナーの $70 \sim 140^{\circ}\text{C}$ での動的弾性率の少なくとも一点が $2 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ 以上、 $1 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ 以下の値をとる静電像現像用トナーにより現像した後、紙等の転写体上に静電転写し、熱ローラー定着を行ない定着画像を得ることを特徴とする画像形成方法。

(6) 前記共重合体100重量部に対して、前記結晶性重合体ブロックが1～60重量部、前記共重合体に含有されている請求の範囲第(5)項記載の画像形成方法。

(7) 前記無定形重合体ブロックのガラス転移点が $50 \sim 85^{\circ}\text{C}$ である請求の範囲第(5)項記載の画像形成方法。

(8) 前記結晶性重合体ブロックがポリエステル重合体により構成されている請求の範囲第(5)項記載の画像形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP86/00131

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl ⁴ G03G9/08		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	G03G9/08	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category*	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
Y	JP, A, 48-75033 (Xerox Corp) 9 October 1973 (09. 10. 73) & GB, A, 1414159	1 - 8
Y	JP, A, 48-79639 (Xerox Corp) 25 October 1973 (25. 10. 73) & US, A, 3768252 & US, A, 3853778 & GB, A, 1423291	1 - 8
Y	JP, A, 50-87032 (Xerox Corp) 12 July 1975 (12. 07. 75) & GB, A, 1478417	1 - 8
Y	JP, A, 56-65146 (Toyobo Co., Ltd.) 2 June 1981 (02. 06. 81) (Family: none)	1 - 8
Y	JP, A, 56-154740 (Fuji Xerox Co., Ltd.) 30 November 1981 (30. 11. 81) & US, A, 4385107	1 - 8
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ²	
June 9, 1986 (09. 06. 86)	June 16, 1986 (16. 06. 86)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Y	JP, A, 57-8549 (Fuji Xerox Co., Ltd.) 16 January 1982 (16. 01. 82) (Family: none)	1 - 8
Y	JP, A, 58-149059 (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.) 5 September 1983 (05. 09. 83) (Family: none)	1 - 8
Y	JP, A, 59-3446 (Oc'le Noderland B. V.) 10 January 1984 (10. 01. 84)	1 - 8

V. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. Claim numbers....., because they relate to subject matter¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claim numbers....., because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out¹³, specifically:

VI. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:


4. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 86/00131

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. G 0 3 G 9 / 0 8		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	G 0 3 G 9 / 0 8	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 48-75033 (Xerox Corp) 9. 10月. 1973 (09. 10. 73) &GB, A, 1414159	1-8
Y	JP, A, 48-79639 (Xerox Corp) 25. 10月. 1973 (25. 10. 73) &US, A, 3768252 &US, A, 3853778 &GB, A, 1423291	1-8
Y	JP, A, 50-87032 (Xerox Corp) 12. 7月. 1975 (12. 07. 75) &GB, A, 1478417	1-8
Y	JP, A, 56-65146 (東洋紡績株式会社) 2. 6月. 1981 (02. 06. 81) (ファミリーなし)	1-8
*引用文献のカテゴリー		
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 09. 06. 86	国際調査報告の発送日 16.06.86	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 矢 澤 清 純	2 H 7 3 8 1 

第2ページから続く情報		
	(I欄の続き)	
Y	JP, A, 56-154740 (富士ゼロックス株式会社) 30. 11月. 1981 (30. 11. 81) &US, A, 4385107	1-8
Y	JP, A, 57-8549 (富士ゼロックス株式会社) 16. 1月. 1982 (16. 01. 82) (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, A, 58-149059 (三菱化成工業株式会社) 5. 9月. 1983 (05. 09. 83) (ファミリーなし)	1-8
V. <input type="checkbox"/> 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見		
<p>次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 請求の範囲_____は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 請求の範囲_____は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 請求の範囲_____は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。</p>		
VI. <input type="checkbox"/> 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見		
<p>次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲_____</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲_____</p> <p>4. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたため、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。</p> <p>追加手数料異議の申立てに関する注意</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。</p>		

Ⅲ. 関連する技術に関する文献 (第2ページからの続き)		
引用文献の カテゴリ*	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	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 59-3446 (Oce Noderland B. V.) 10. 1月. 1984 (10. 01. 84)	1-8