

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2024-78116

(P2024-78116A)

(43)公開日 令和6年6月10日(2024.6.10)

(51)国際特許分類

G 0 3 G 9/087(2006.01)

F I

G 0 3 G 9/087 3 3 1

テーマコード(参考)

2 H 5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全17頁)

(21)出願番号 特願2022-190491(P2022-190491)

(22)出願日 令和4年11月29日(2022.11.29)

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番
10号

(74)代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

(74)代理人 100187850

弁理士 細田 芳弘

(72)発明者 平井 規晋

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式
会社研究所内

Fターム(参考) 2H500 AA01 CA06 CA26 EA39B
EA40B EA41B EA42B EA
44B

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【課題】印刷物の耐折れ曲げ性に優れた静電荷像現像用トナーに関する事。

【解決手段】非晶質ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂を含有する結着樹脂を含有する静電荷像現像用トナーであって、前記結晶性ポリエステル樹脂が、脂肪族ジオールを含むアルコール成分と脂肪族ジカルボン酸系化合物を含むカルボン酸成分の重縮合体である結晶性ポリエステルセグメント(c1)と、環状ラクトンが開環重合した結晶性ポリエステルセグメント(c2)とがエステル結合を介して結合した結晶性ブロックポリマー(C)を含有する、静電荷像現像用トナー。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非晶質ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂を含有する結着樹脂を含有する静電荷像現像用トナーであって、前記結晶性ポリエステル樹脂が、脂肪族ジオールを含むアルコール成分と脂肪族ジカルボン酸系化合物を含むカルボン酸成分の重縮合体である結晶性ポリエステルセグメント(c1)と、環状ラクトンが開環重合した結晶性ポリエステルセグメント(c2)とがエステル結合を介して結合した結晶性ブロックポリマー(C)を含有する、静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

非晶質ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂の合計含有量が、結着樹脂中、80質量%以上100質量%以下である、請求項1記載の静電荷像現像用トナー。 10

【請求項 3】

結晶性ポリエステルセグメント(c1)のSP値が $9.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $11.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下である、請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】

環状ラクトンが、 ϵ -カプロラクトンである、請求項1～3いずれか記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

結晶性ブロックポリマー(C)における、結晶性ポリエステルセグメント(c1)の結晶性ポリエステルセグメント(c2)に対する質量比が、10/90以上90/10以下である、請求項1～4いずれか記載の静電荷像現像用トナー。 20

【請求項 6】

結晶性ブロックポリマー(C)の含有量が、結着樹脂中、2質量%以上30質量%以下である、請求項1～5いずれか記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられる静電荷像現像用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1には、結晶性ポリエステルユニット(CU)と、エステル結合密度が6～18mmol/gの非結晶性ポリマーユニット(AU)が化学的に結合していることを特徴とするトナー用樹脂が開示されている。

【0003】

特許文献2には、有機微粒子(A)が分散された、液体状態又は超臨界状態の二酸化炭素(X)中に、樹脂(B)の溶剤(S)溶液(L)、着色剤分散液(C)、および必要によりワックス分散液(D)を分散させることにより、樹脂(B)、着色剤(k)、溶剤(S)、および必要によりワックス(w)を含有する樹脂粒子(Y1)の表面に有機微粒子(A)が固着された樹脂粒子(Z1)を形成させ、(Z1)を(X)で処理し、次いで得られた(Z1)が(X)と(S)を含有する分散媒体中に分散された分散体(Q)から(X)と(S)を除去する工程を含む樹脂粒子(Z)の製造方法であって、樹脂(B)がラクトン開環重合物(p)を必須構成成分とする結晶性部(a)と非結晶性部(b)から構成される樹脂であり、着色剤分散液(C)が、着色剤(k)、酸価とアミン価の合計(mgKOH/g)が20以上250以下である分散剤(l)、溶剤(S)、および圧力が2MPa以上である液体状態又は超臨界状態の二酸化炭素(X)を混合し、その後減圧膨張して(X)を気化させ除去することで得られた、メジアン径1 μm 以下の(k)が(S)中に分散された分散液である樹脂粒子の製造方法が開示されている。 40

【0004】

特許文献3には、ガラス転移点の異なる第1の樹脂(a1)及び第2の樹脂(a2)と 50

、第3の樹脂(b)を含有する樹脂粒子(B)とを有する樹脂粒子(C)からなるトナーであって、前記第1の樹脂(a1)及び前記第2の樹脂(a2)が、前記樹脂粒子(B)の表面に付着されており、前記第3の樹脂(b)が、非結晶性のポリヒドロキシカルボン酸骨格を有することを特徴とするトナーが開示されている。

【0005】

特許文献4には、ポリエステルブロックA及びフルオロ基を有するポリエステルブロックBを有するブロック共重合体を含む母体粒子を有し、前記ブロック共重合体は、タッピングモード原子間力顕微鏡を用いて、断面の位相像を観察すると、位相の遅れが小さい前記ポリエステルブロックA由来のドメイン中に位相の遅れが大きい前記ポリエステルブロックB由来のドメインが分散しており、前記ポリエステルブロックB由来のドメインは、平均ドメインサイズが10nm以上45nm以下であることを特徴とするトナーが開示されている。

10

【0006】

特許文献5には、潜像保持体表面に静電潜像を形成する潜像形成工程、前記潜像保持体表面に形成された静電潜像を静電荷像現像用トナー又は前記トナーとキャリアを含む静電荷像現像剤により現像してトナー像を形成する現像工程、前記潜像保持体表面に形成されたトナー像を被転写体表面に転写する工程、及び、前記被転写体表面に転写されたトナー像を加圧定着する定着工程を含む画像形成方法であって、前記トナーが結晶性ポリエステルブロック及び非結晶性ポリエステルブロックを有するブロック共重合体を含み、前記定着時の最大圧力が1MPa以上10MPa以下であることを特徴とする画像形成方法が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2012-185451号公報

【特許文献2】特開2011-94137号公報

【特許文献3】特開2011-53657号公報

【特許文献4】特開2013-80052号公報

【特許文献5】特開2007-114635号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

トナーの結着樹脂として、低温定着性を高めるために、非晶質ポリエステル樹脂を結晶性ポリエステル樹脂と併用することが検討されている。

【0009】

しかしながら、結晶性ポリエステル樹脂により低温定着性は向上するものの、一般的に脂肪族モノマーの重縮合体である結晶性ポリエステル樹脂は疎水性が高いため、非晶質ポリエステル樹脂中へ分散させ難い。その結果、印刷時に局所的な結晶化を起こし、印刷物の強度低下に伴う耐折れ曲げ性の低下を引き起こす。

【0010】

40

本発明は、印刷物の耐折れ曲げ性に優れた静電荷像現像用トナーに関する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、非晶質ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂を含有する結着樹脂を含有する静電荷像現像用トナーであって、前記結晶性ポリエステル樹脂が、脂肪族ジオールを含むアルコール成分と脂肪族ジカルボン酸系化合物を含むカルボン酸成分の重縮合体である結晶性ポリエステルセグメント(c1)と、環状ラクトンが開環重合した結晶性ポリエステルセグメント(c2)とがエステル結合を介して結合した結晶性ブロックポリマー(C)を含有する、静電荷像現像用トナーに関する。

【発明の効果】

50

【0012】

本発明の静電荷像現像用トナーは、印刷物の耐折れ曲げ性において優れた効果を奏するものである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の静電荷像現像用トナーは、非晶質ポリエステル樹脂と、脂肪族モノマーを用いた結晶性ポリエステルセグメント(c1)と環状ラクトンが開環重合した結晶性ポリエステルセグメント(c2)とがエステル結合を介して結合した結晶性ブロックポリマー(C)を含有するものであり、本発明の効果が奏される理由の詳細は定かではないが、以下のように推察される。

10

【0014】

本発明は、脂肪族系の結晶性ポリエステルの末端に環状ラクトン由来の結晶性ポリエステルセグメントを修飾したブロックポリマーを使用することで、定着時には非晶質ポリエステル樹脂と相溶しやすい環状ラクトン由来の結晶性ポリエステルセグメント(c2)を起点に非晶質ポリエステル樹脂と相溶化しやすくなり結晶性ポリエステル樹脂の分散性が向上し、トナー保管時及び印刷後の印刷物においては、脂肪族系の結晶性ポリエステルセグメント(c1)を起点に結晶化しやすくなる。また、剛直で脆い芳香族系の結晶性ポリエステルと異なり、比較的柔軟な脂肪族系の結晶性ポリエステル(c1)がセグメントとして環状ラクトン由来の結晶性ポリエステルセグメント(c2)に結合していることで、結晶性ポリエステルセグメント(c2)を介して非晶質ポリエステル樹脂を柔軟な脂肪族系の結晶性ポリエステルセグメント(c1)で架橋したような構造をとり、印刷物の耐折れ曲げ性が向上するものと考えられる。

20

【0015】

本発明において、結晶性ポリエステル樹脂は、脂肪族ジオールを含むアルコール成分と脂肪族ジカルボン酸系化合物を含むカルボン酸成分の重縮合体である結晶性ポリエステルセグメント(c1)と、環状ラクトンが開環重合した結晶性ポリエステルセグメント(c2)とがエステル結合を介して結合した結晶性ブロックポリマー(C)を含有する。

【0016】

結晶性ポリエステルセグメント(c1)は、脂肪族ジオールを含むアルコール成分と脂肪族ジカルボン酸系化合物を含むカルボン酸成分の重縮合により形成される。

30

【0017】

脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール等が挙げられる。

【0018】

脂肪族ジオールの炭素数は、非晶質ポリエステルと適度に相溶させる観点から、好ましくは2以上、より好ましくは4以上であり、そして、好ましくは12以下、より好ましくは10以下である。

【0019】

また、脂肪族ジオールは、トナーの低温定着性を向上させる観点から、水酸基を炭素鎖の末端に有していることが好ましく、 $\text{HO(CH}_2\text{)}_n\text{OH}$ - 直鎖アルカンジオールであることがより好ましい。

40

【0020】

アルコール成分には、脂肪族ジオール以外のアルコールが含まれていてもよいが、脂肪族ジオールの含有量は、アルコール成分中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは100モル%である。

【0021】

他のアルコール成分としては、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族ジオール、グリセリン等の3価以上のアルコール等が挙げられる。

【0022】

50

脂肪族ジカルボン酸系化合物としては、コハク酸（炭素数：4）、スベリン酸（炭素数：8）、アゼライン酸（炭素数：9）、セバシン酸（炭素数：10）、ドデカン2酸（炭素数：12）、テトラデカン2酸（炭素数：14）、側鎖にアルキル基又はアルケニル基を有するコハク酸、これらの酸の無水物、それらの炭素数が1以上3以下のアルキルエステル等が挙げられる。なお、本発明において、カルボン酸系化合物には、遊離酸だけでなく、反応中に分解して酸を生成する無水物、及び炭素数が1以上3以下のアルキルエステルも含まれる。ただし、アルキルエステル部のアルキル基の炭素数は、脂肪族ジカルボン酸系化合物の炭素数には含めない。

【0023】

脂肪族ジカルボン酸系化合物における鎖状炭化水素基は直鎖であっても分岐鎖であってもよく、脂肪族ジカルボン酸系化合物の炭素数は、非晶質ポリエステル樹脂と適度に相溶させる観点から、好ましくは4以上、より好ましくは6以上、さらに好ましくは10以上であり、そして、好ましくは14以下、より好ましくは13以下である。

10

【0024】

カルボン酸成分には、脂肪族ジカルボン酸系化合物以外のカルボン酸系化合物が含まれていてもよいが、脂肪族ジカルボン酸系化合物の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは100モル%である。

【0025】

他のカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上のカルボン酸、これらの酸の無水物、これらの酸の炭素数が1以上3以下のアルキルエステル系化合物等が挙げられる。

20

【0026】

アルコール成分には1価のアルコールが、カルボン酸成分には1価のカルボン酸系化合物が、適宜含有されていてもよい。

【0027】

なお、本明細書において、マクロモノマーやヒドロキシカルボン酸は、アルコール成分及びカルボン酸成分には含めない。

【0028】

結晶性ポリエステルセグメント(c1)は、例えば、原料モノマーであるアルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中、好ましくはエステル化触媒の存在下、さらに必要に応じて、エステル化助触媒、重合禁止剤等の存在下、好ましくは120 以上、より好ましくは180 以上、そして、好ましくは230 以下、より好ましくは220 以下の温度で重縮合させて形成することができる。

30

【0029】

エステル化触媒としては、酸化ジブチル錫、2-エチルヘキサン酸錫(II)等の錫化合物、チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミネート等のチタン化合物等が挙げられる。エステル化触媒の使用量は、原料モノマー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質量部以下である。エステル化助触媒としては、没食子酸等が挙げられる。エステル化助触媒の使用量は、原料モノマー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0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。重合禁止剤としては、tert-ブチルカテコール等が挙げられる。重合禁止剤の使用量は、原料モノマー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0.01質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。

40

【0030】

結晶性ポリエステルセグメント(c1)のSP値は、低温定着性の観点から、好ましくは $9.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上、より好ましくは $9.4(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上、さらに好ましくは $9.7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上であり、そして、耐熱保存性の観点から、好ましくは $11.0(\text{cal}/$

50

$\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下、より好ましくは $10.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下、さらに好ましくは $10.1(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下である。

【0031】

本発明において、SP値とは、Fedorsの方法による溶解度パラメータを意味し、〔Robert F. Fedors, Polymer Engineering and Science, 14, 147-154 (1974)〕に記載された下記の式に基づいて求められた値である。

Fedorsの式：
$$= \left(\frac{e_i}{v_i} \right)^{1/2}$$

〔単位： $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 〕

〔ここで、 e_i ：原子及び原子団の蒸発エネルギー (cal/mol)、 v_i ：モル体積 (cm^3/mol)である。〕

10

【0032】

結晶性ポリエステルセグメント(c2)は、環状ラクTONの開環重合により形成される。

【0033】

環状ラクTONとしては、 ϵ -カプロラクTON、 ϵ -プロピオラクTON、 ϵ -ブチロラクTON、 ϵ -バレロラクTON等が挙げられ、これらの中では、印刷物の耐折曲げ性の観点から、 ϵ -カプロラクTONが好ましい。

【0034】

環状ラクTONの開環重合は、例えば、結晶性ポリエステルセグメント(c1)と環状ラクTONを混合し、80~140 程度に加熱して、行うことができる。

20

【0035】

結晶性ブロックポリマー(C)における、結晶性ポリエステルセグメント(c1)の結晶性ポリエステルセグメント(c2)に対する質量比(結晶性ポリエステルセグメント(c1)/結晶性ポリエステルセグメント(c2))は、耐熱保存性の観点から、好ましくは10/90以上、より好ましくは20/80以上、さらに好ましくは30/70以上であり、低温定着性の観点から、好ましくは90/10以下、より好ましくは80/20以下、さらに好ましくは70/30以下である。

【0036】

結晶性ブロックポリマー(C)の軟化点は、耐熱保存性の観点から、好ましくは40以上、より好ましくは45以上、さらに好ましくは50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以下である。

30

【0037】

なお、樹脂の結晶性は、軟化点と示差走査熱量計による吸熱の最大ピーク温度との比、即ち〔軟化点/吸熱の最大ピーク温度〕の値で定義される結晶性指数によって表わされる。

結晶性樹脂は、結晶性指数が0.6以上、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.9以上であり、そして、1.4以下、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.1以下の樹脂である。

一方、非晶質樹脂は、吸熱ピークが観測されないか、観測される場合は、結晶性指数が1.4を超える、好ましくは1.5を超える、より好ましくは1.6以上の樹脂であるか、または、0.6未満、好ましくは0.5以下の樹脂である。

40

樹脂の結晶性は、原料モノマーの種類とその比率、及び製造条件(例えば、反応温度、反応時間、冷却速度)等により調整することができる。なお、吸熱の最大ピーク温度とは、観測される吸熱ピークのうち、ピーク面積が最大のピークの温度を指す。結晶性樹脂においては、吸熱の最大ピーク温度を融点とする。なお、結晶性ブロックポリマー(C)は、後述のように、2個の融点を有する。この場合、結晶性指数の算出には、ピーク面積の大きい方の吸熱ピークの融点を用いる。

【0038】

結晶性ブロックポリマー(C)の融点は、印刷物の耐折曲げ性の観点から、好ましくは40以上、より好ましくは50以上、さらに好ましくは60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以下である。なお、

50

結晶性ブロックポリマー（C）は、結晶性ポリエステルセグメント（c1）と結晶性ポリエステルセグメント（c2）それぞれに起因する融点を有する、即ち融点を2個有する。それぞれの融点が上記範囲内であることが好ましい。

【0039】

結晶性ブロックポリマー（C）の酸価は、帯電安定性の観点から、好ましくは5mgKOH/g以上、より好ましくは10mgKOH/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30mgKOH/g以下、さらに好ましくは25mgKOH/g以下である。

【0040】

結晶性ブロックポリマー（C）の水酸基価は、帯電安定性の観点から、好ましくは5mgKOH/g以上、より好ましくは10mgKOH/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25mgKOH/g以下である。

10

【0041】

結晶性ブロックポリマー（C）の含有量は、結晶性ポリエステル樹脂中、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは100質量%である。

【0042】

結晶性ブロックポリマー（C）の含有量は、結着樹脂中、好ましくは2質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは8質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下である。

【0043】

結晶性ポリエステル樹脂の含有量は、結着樹脂中、好ましくは2質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは8質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下である。

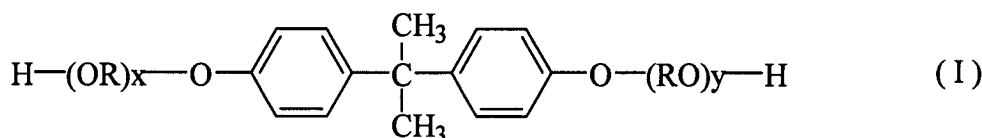
20

【0044】

非晶質ポリエステル樹脂は、式（I）：

【0045】

【化1】



30

【0046】

（式中、OR及びROはオキシアルキレン基であり、Rはエチレン基及び/又はプロピレン基であり、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し、それぞれ正の数であり、xとyの和の値は、1以上、好ましくは1.5以上であり、そして、16以下、好ましくは8以下、より好ましくは6以下、さらに好ましくは4以下である）

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むアルコール成分と、芳香族ジカルボン酸系化合物を含むカルボン酸成分との重縮合物が好ましい。

【0047】

式（I）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。これらの1種又は2種以上を用いることが好ましい。

40

【0048】

式（I）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、アルコール成分中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは100モル%である。

【0049】

50

他のアルコール成分としては、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-ヘキサンジオール、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等の脂肪族ジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、グリセリン等の3価以上のアルコール等が挙げられる。

【0050】

芳香族ジカルボン酸系化合物としては、前記と同様の化合物が挙げられるが、テレフタル酸が好ましい。

【0051】

芳香族ジカルボン酸系化合物の含有量は、カルボン酸成分中、好ましくは30モル%以上、より好ましくは35モル%以上、さらに好ましくは40モル%以上であり、そして、好ましくは80モル%以下、より好ましくは70モル%以下、さらに好ましくは60モル%以下である。

10

【0052】

芳香族ジカルボン酸系化合物以外のカルボン酸成分としては、脂肪族ジカルボン酸系化合物、3価以上のカルボン酸系化合物等が挙げられる。

【0053】

脂肪族ジカルボン酸系化合物としては、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、炭化水素基で置換されていてもよいコハク酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸、これらの酸の無水物及びアルキル基の炭素数が1以上3以下のアルキルエステル等が挙げられる。

20

【0054】

脂肪族ジカルボン酸系化合物の含有量は、カルボン酸成分中、0モル%以上、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、さらに好ましくは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30モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下である。

【0055】

3価以上のカルボン酸系化合物としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、これらの酸の無水物、これらの酸の炭素数が1以上3以下のアルキルエステル等が挙げられる。

【0056】

3価以上のカルボン酸系化合物の含有量は、軟化点を高くする観点から、カルボン酸成分中、好ましくは10モル%以上、より好ましくは20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%以下である。

30

【0057】

なお、アルコール成分には1価のアルコールが、カルボン酸成分には1価のカルボン酸系化合物が、適宜含有されていてもよい。

【0058】

カルボン酸成分のカルボキシ基のアルコール成分の水酸基に対する当量比(COOH基/OH基)は、ポリエステル樹脂の軟化点を調整する観点から、好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上、さらに好ましくは0.75以上であり、そして、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.15以下である。

40

【0059】

非晶質ポリエステル樹脂は、結晶性ポリエステルセグメント(c1)と同様にして、アルコールとカルボン酸系化合物を重縮合させて製造することができる。重縮合の反応温度は、好ましくは160以上、より好ましくは200以上であり、そして、好ましくは250以下、より好ましくは240以下である。

【0060】

なお、本発明において、ポリエステル樹脂は、実質的にその特性を損なわない程度に変性されたポリエステル樹脂であってもよい。変性されたポリエステル樹脂としては、例えば、特開平11-133668号公報、特開平10-239903号公報、特開平8-2

50

0636号公報等に記載の方法によりフェノール、ウレタン、エポキシ等によりグラフト化やブロック化したポリエステル樹脂が挙げられる。

【0061】

非晶質ポリエステル樹脂の軟化点は、耐ホットオフセット性の観点から、好ましくは120以上、より好ましくは125以上、さらに好ましくは130以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは160以下、より好ましくは150以下、さらに好ましくは145以下である。

【0062】

非晶質ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、耐熱保存性の観点から、好ましくは45以上、より好ましくは50以上、さらに好ましくは53以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは80以下、より好ましくは70以下である。

【0063】

非晶質ポリエステル樹脂の酸価は、帯電安定性の観点から、好ましくは5mgKOH/g以上、より好ましくは10mgKOH/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30mgKOH/g以下である。

【0064】

非晶質ポリエステル樹脂の水酸基価は、帯電安定性の観点から、好ましくは5mgKOH/g以上、より好ましくは10mgKOH/g以上であり、そして、好ましくは50mgKOH/g以下、より好ましくは40mgKOH/g以下である。

【0065】

非晶質ポリエステル樹脂の含有量は、結着樹脂中、好ましくは70質量%以上、より好ましくは75質量%以上、さらに好ましくは85質量%以上であり、そして、好ましくは98質量%以下、より好ましくは95質量%以下、さらに好ましくは92質量%以下である。

【0066】

非晶質ポリエステル樹脂の結晶性ブロックポリマー(C)に対する質量比(非晶質ポリエステル樹脂/結晶性ブロックポリマー(C))が、耐熱保存性の観点から、好ましくは70/30以上、より好ましくは75/25以上、さらに好ましくは85/15以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは98/2以下、より好ましくは95/5以下、さらに好ましくは92/8以下である。

【0067】

非晶質ポリエステル樹脂の結晶性ポリエステル樹脂に対する質量比(非晶質ポリエステル樹脂/結晶性ポリエステル樹脂)が、耐熱保存性の観点から、好ましくは70/30以上、より好ましくは75/25以上、さらに好ましくは85/15以上であり、そして、低温定着性の観点から、好ましくは98/2以下、より好ましくは95/5以下、さらに好ましくは92/8以下である。

【0068】

結着樹脂には、前記の非晶質ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂以外の樹脂が本発明の効果を損なわない範囲で含有されていてもよく、他の樹脂としては、スチレンアクリル樹脂等のビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、これらの樹脂を2種以上含む複合樹脂等が挙げられる。

【0069】

非晶質ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂の合計含有量は、結着樹脂中、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上であり、100質量%以下である。

【0070】

結着樹脂の含有量は、トナー中、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80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98質量%以下、さらに好ましくは95質量%以下である。

【0071】

10

20

30

40

50

本発明の静電荷像現像用トナーには、結着樹脂以外に、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、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、クリーニング性向上剤等の添加剤を含有していてもよい。

【0072】

着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料、磁性体等を使用することができる。例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、プリリアントファーストスカーレット、ピグメントレッド122、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、イソインドリン、ジスアゾエロー等が挙げられる。なお、本発明において、トナーは、黒トナー、カラートナーのいずれであってもよい。

10

【0073】

着色剤の含有量は、トナーの画像濃度及び低温定着性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40質量部以下、より好ましくは20質量部以下、さらに好ましくは10質量部以下である。

【0074】

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、ポリプロピレンポリエチレン共重合体ワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックス等の炭化水素系ワックス及びそれらの酸化物；カルナウバワックス、モンタンワックス及びそれらの脱酸ワックス、脂肪酸エステルワックス等のエステル系ワックス；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種以上を用いることができる。

20

【0075】

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160 以下、より好ましくは140 以下、さらに好ましくは120 以下、さらに好ましくは110 以下である。

【0076】

離型剤の含有量は、トナーの低温定着性と耐オフセット性の観点及び結着樹脂中への分散性の観点から、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、さらに好ましくは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、さらに好ましくは7質量部以下である。

30

【0077】

荷電制御剤は、特に限定されず、正帯電性荷電制御剤及び負帯電性荷電制御剤のいずれを含有していてもよい。

【0078】

正帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、例えば「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックBS」、「オイルブラックSO」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-04」、「ボントロンN-07」、「ボントロンN-09」、「ボントロンN-11」（以上、オリエント化学工業（株）製）等；3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料；4級アンモニウム塩化合物、例えば「ボントロンP-51」（オリエント化学工業（株）製）、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、「COPY CHARGE PX VP435」（クラリアント社製）等；ポリアミン樹脂、例えば「AFP-B」（オリエント化学工業（株）製）等；イミダゾール誘導体、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」（以上、四国化成工業（株）製）等；スチレン-アクリル系樹脂、例えば「FCA-701PT」、「FCA-201-PS」（藤倉化成（株）製）等が挙げられる。

40

【0079】

また、負帯電性荷電制御剤としては、含金属アゾ染料、例えば「バリファーストブラック3804」、「ボントロンS-31」、「ボントロンS-32」、「ボントロンS-34」、「ボントロンS-36」（以上、オリエント化学工業（株）製）、「アイゼンスピロンブラック

50

TRH」、「T-77」（保土谷化学工業（株）製）等；ベンジル酸化合物の金属化合物、例えば、「LR-147」、「LR-297」（以上、日本カーリット（株）製）等；サリチル酸化合物の金属化合物、例えば、「ポントロンE-81」、「ポントロンE-84」、「ポントロンE-88」、「ポントロンE-304」（以上、オリエント化学工業（株）製）、「TN-105」（保土谷化学工業（株）製）等；銅フタロシアニン染料；4級アンモニウム塩、例えば「COPY CHARGE NX VP434」（クラリアント社製）、ニトロイミダゾール誘導体等；有機金属化合物等が挙げられる。

【0080】

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0.2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5質量部以下、さらに好ましくは3質量部以下、さらに好ましくは2質量部以下である。

10

【0081】

本発明のトナーは、溶融混練法、乳化転相法、重合法等の従来より公知のいずれの方法により得られたトナーであってもよいが、印刷物の耐折曲げ性の観点から、溶融混練法による粉碎トナーが好ましい。溶融混練法による粉碎トナーの場合、例えば、前記の結晶性ブロックポリマー（C）及び非晶質ポリエステル樹脂、さらに必要に応じて、着色剤、離型剤、荷電制御剤等の添加剤を含有する混合物を溶融混練する工程（溶融混練工程）を含む方法により得られる。

【0082】

溶融混練に供する混合物は、一度に混練に供しても、分割して混練に供してもよいが、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。

20

【0083】

溶融混練には、密閉式ニーダー、一軸もしくは二軸の押出機、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。

【0084】

溶融混練の温度は、樹脂が溶融し、混ざり合う温度であれば特に限定されない。

【0085】

溶融混練工程の後、混練物を粉碎可能な硬度に達するまで適宜冷却し、必要に応じて、粉碎工程及び分級工程を行ってトナー粒子を得ることが好ましい。ここで、冷却とは、混練物を0℃以上50℃以下まで冷却すること、または、混練物中の結着樹脂のガラス転移温度以下まで冷却することを言う。

30

【0086】

本発明のトナーには、転写性を向上させるために、外添剤を用いることが好ましい。外添剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化錫、酸化亜鉛等の無機微粒子や、メラミン系樹脂微粒子、ポリテトラフルオロエチレン樹脂微粒子等の樹脂粒子等の有機微粒子が挙げられ、2種以上が併用されていてもよい。これらの中では、シリカが好ましく、トナーの転写性の観点から、疎水化処理された疎水性シリカであることがより好ましい。

40

【0087】

シリカ粒子の表面を疎水化するための疎水化処理剤としては、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）、ジメチルジクロロシラン（DMDS）、環状シラザン、シリコーンオイル、アミノシラン、オクチルトリエトキシシラン（OTES）、メチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0088】

外添剤の平均粒子径は、トナーの帯電性や流動性、転写性の観点から、好ましくは10nm以上、より好ましくは15nm以上であり、そして、好ましくは250nm以下、より好ましくは200nm以下、さらに好ましくは90nm以下である。

【0089】

50

トナー粒子と外添剤との混合には、ヘンシェルミキサー等の混合機を用いることができる。

【0090】

外添剤の含有量は、トナーの帯電性や流動性、転写性の観点から、外添剤で処理する前のトナー粒子100質量部に対して、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上、さらに好ましくは0.3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3質量部以下である。

【0091】

本発明のトナーの体積中位粒径 (D_{50}) は、好ましくは3 μm 以上、より好ましくは4 μm 以上であり、そして、好ましくは15 μm 以下、より好ましくは10 μm 以下である。なお、本明細書において、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%になる粒径を意味する。また、トナーを外添剤で処理している場合には、外添剤で処理する前のトナー粒子の体積中位粒径をトナーの体積中位粒径とする。

10

【0092】

本発明のトナーは、そのまま一成分現像用トナーとして、又はキャリアと混合して用いられる二成分現像用トナーとして、それぞれ一成分現像方式又は二成分現像方式の画像形成装置に用いることができる。

【実施例】

【0093】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。樹脂等の物性は、以下の方法により測定することができる。

20

【0094】

〔樹脂の軟化点〕

フローテスター「CFT-500D」(株)島津製作所製)を用い、1gの試料を昇温速度6 /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。

【0095】

30

〔樹脂の吸熱の最大ピーク温度〕

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)製)を用いて、試料0.01~0.02gをアルミパンに計量し、室温(25)から降温速度10 /minで0 まで冷却し、0 にて1分間維持する。その後、昇温速度10 /minで測定する。観測される吸熱ピークのうち、ピーク面積が最大のピークの温度を吸熱の最大ピーク温度とする。

【0096】

〔樹脂のガラス転移温度〕

示差走査熱量計「Q-100」(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製)を用いて、試料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。次に試料を昇温速度10 /minで昇温し、吸熱ピークを測定する。吸熱の最大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。

40

【0097】

〔樹脂の酸価〕

JIS K 0070:1992の方法に基づき測定する。ただし、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、非晶質樹脂は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、結晶性樹脂はクロロホルムとジメチルホルムアミドの混合溶媒(クロロホルム:ジメチルホルムアミド=7:3(容量比))に、そ

50

れぞれ変更する。

【0098】

〔樹脂の水酸基価〕

JIS K 0070:1992の方法に基づき測定する。ただし、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テトラヒドロフランに変更する。

【0099】

〔離型剤の融点〕

示差走査熱量計「DSC 210」（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン（株）製）を用いて、試料0.01～0.02gをアルミパンに計量し、昇温速度10 /minで200 まで昇温し、その温度から降温速度5 /minで-10 まで冷却する。次に試料を昇温速度10 /minで180 まで昇温し測定する。そこで得られた融解吸熱カーブから観察される吸熱の最大ピーク温度を離型剤の融点とする。

10

【0100】

〔外添剤の平均粒子径〕

平均粒子径は、個数平均粒子径を指し、走査型電子顕微鏡（SEM）写真から500個の粒子の粒径（長径と短径の平均値）を測定し、それらの数平均値とする。

【0101】

〔トナーの体積中位粒径〕

- ・測定機：コールターマルチサイザーIII（ベックマン・コールター（株）製）
- ・アパチャー径：50 μm
- ・解析ソフト：マルチサイザーIII バージョン 3.51（ベックマン・コールター（株）製）
- ・電解液：「アイソトン（登録商標）II」（ベックマン・コールター（株）製）
- ・分散液：電解液に、ポリオキシエチレンラウリルエーテル「エマルゲン（登録商標）109P」（花王（株）製、HLB（グリフィン）=13.6）を溶解して5質量%に調整したもの
- ・分散条件：前記分散液5mLに測定試料10mgを添加し、超音波分散機（機械名：（株）エスエヌディー製US-1、出力：80W）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分間分散させて、試料分散液を調製する。
- ・測定条件：前記試料分散液を前記電解液100mLに加えることにより、3万個の粒子の粒径を20秒で測定できる濃度に調整した後、3万個の粒子を測定し、その粒径分布から体積中位粒径（D₅₀）を求める。

20

30

【0102】

樹脂製造例 1

表1に示すアルコール成分、無水トリメリット酸以外のカルボン酸成分、及びエステル化触媒を、温度計、ステンレス製攪拌棒、脱水管を備えた流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した10リットル容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、230 まで昇温し8時間反応させた。その後、表1に示す無水トリメリット酸を投入し、220 まで昇温し、8.0kPaにて反応を行い、非晶質ポリエステル樹脂（樹脂A1～A3）を得た。

【0103】

40

50

【表 1】

表 1

アルコール成分	樹脂A1		樹脂A2		樹脂A3	
	モル比	g	モル比	g	モル比	g
BPA-PO ¹⁾	50	2917	—	—	70	4083
BPA-EO ²⁾	50	2708	—	—	—	—
1,4-ブタンジオール	—	—	30	675	—	—
1,2-プロパンジオール	—	—	70	1330	—	—
エチレングリコール	—	—	—	—	30	310
カルボン酸成分	モル比	g	モル比	g	モル比	g
テレフタル酸	45	1245	65	2698	60	1660
アジピン酸	15	365	5	183	10	243
無水トリメリット酸	25	800	20	960	20	640
エステル化触媒	質量比	g	質量比	g	質量比	g
2-エチルヘキサン酸錫(II)	0.5	40	0.5	29	0.5	35
軟化点(°C)	132		135		133	
吸熱の最大ピーク温度(°C)	70		72		70	
結晶性指数	1.9		1.9		1.9	
ガラス転移温度(°C)	62		64		62	
酸価(mgKOH/g)	23		28		25	
水酸基価(mgKOH/g)	31		29		31	

注1) モル比はアルコール成分を100モルとしたときのモル比を示す。

注2) 質量比はアルコール成分とカルボン酸成分の合計を100質量部としたときの質量比を示す。

1) ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

2) ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

【0104】

樹脂製造例 2

表 2 に示すアルコール成分及びカルボン酸成分を、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した10リットル容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、200℃まで8時間かけて昇温を行った。その後、表 2 に示すエステル化触媒を添加し、8.0kPaにて反応を行い、結晶性ポリエステルセグメントを合成した。その後、120℃にて表 2 に示すε-カプロラク톤を投入し2時間反応させた後、8.0kPaにて表 2 に示す軟化点に達するまで反応を行い、結晶性ブロックポリマー(樹脂 C 1 ~ C 7)を得た。

【0105】

10

20

30

40

50

【表 2】

	樹脂C1		樹脂C2		樹脂C3		樹脂C4		樹脂C5		樹脂C6		樹脂C7	
	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g
アロコール成分	---	---	---	---	---	---	---	413	---	---	---	---	---	---
エチレン・リコール	---	---	---	---	---	---	100	413	---	---	---	---	---	---
1,6-ヘキサンジオール	100	983	100	393	100	1180	---	---	---	---	100	1180	100	1180
1,12-トデカンジオール	---	---	---	---	---	---	---	---	100	3367	---	---	---	---
カルボキシル成分	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g	モル比	g
セバジン酸	103	1734	103	694	103	2081	102	1374	---	---	103	2081	---	---
トデカン2酸	---	---	---	---	---	---	---	---	105	4025	---	---	---	---
テトラリン酸	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
環状アロン	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g
ε-カプロラクトン	50	2717	75	3261	25	1087	50	1787	50	7392	---	---	50	2591
エステル化触媒	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g	質量比	g
2-エチルヘキサン酸錫(II)	0.5	27	0.5	22	0.5	22	0.5	18	0.5	74	0.5	16	0.5	26
c1/c2 (質量比)	50/50	25/75	75/25	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
c1のSP値(cal/cm ³) ^{1/2}	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	10.3	9.5	9.9	9.9	9.9	9.9	11.1	11.1
軟化点(°C)	64	60	66	73	66	82	74	85	70	70	70	131	131	131
c1由来の融点(°C)	65	63	66	74	66	85	74	85	67	67	67	134	134	134
c2由来の融点(°C)	57	58	57	56	57	57	56	57	57	57	---	---	---	---
結晶性指数	64/65=1.0	60/58=1.0	66/66=1.0	73/74=1.0	66/66=1.0	82/85=1.0	70/67=1.0	70/67=1.0	70/67=1.0	70/67=1.0	70/67=1.0	131/134=1.0	131/134=1.0	131/134=1.0
酸価(mgKOH/g)	16	13	20	17	20	17	17	23	23	23	23	6	6	6
水酸基価(mgKOH/g)	15	12	19	16	19	16	16	21	21	21	21	29	29	29

注1) モル比はアロコール成分を100モルとしたときのモル比を示す。
 注2) 質量比はアロコール成分とカルボキシル成分の合計を100質量部としたときの質量比を示す。
 注3) c1: 結晶性ポリエチレングレート(c1) c2: 環状ラクトンが開環重合した結晶性ポリエチレングレート(c2)

【0106】

実施例 1 ~ 9 及び比較例 1、2

表 3 に示す結着樹脂100質量部、着色剤「ECB-301」（大日精化社製、フタロシアニンプルー）5質量部、荷電制御剤「LR-147」（日本カーリット社製）1質量部、及び離型剤（「カルナウバワックス C1」（加藤洋行社製、融点：80））3質量部を、ヘンシェルミキサーでよく攪拌した後、混練部分の全長1560mm、スクリュウ径42mm、バレル内径43mmの同方向回転二軸押出機を用いて溶融混練した。ロールの回転速度は200r/min、ロール内の加熱設定温度は90 であり、混練物の温度は140、混練物の供給速度は10kg/h、平均滞留時間は約18秒であった。得られた混練物を140 から50 まで

10
20
30
40
50

1.5時間で冷却し、50 で、冷却ローラーで圧延冷却した後、45 で4時間静置後、ジェットミルで体積中位粒径 (D₅₀) 5.5 μmのトナー粒子を得た。

【 0 1 0 7 】

得られたトナー粒子100質量部に対し、外添剤として、疎水性シリカ「アエロジル R-972」(日本アエロジル社製、疎水化処理剤：DMDS、平均粒子径：16nm) 1.5質量部及び疎水性シリカ「RY-50」(日本アエロジル社製、疎水化処理剤：シリコンオイル、平均粒子径：40nm)1.0質量部を添加し、ヘンシェルミキサーで3600r/min、5分間混合することにより、外添剤処理を行い、トナーを得た。

【 0 1 0 8 】

試験例〔印刷物の耐折り曲げ性〕

複写機「AR-505」(シャープ(株)製)の定着機を装置外での定着が可能なように改良した装置にトナーを実装し、未定着の状態では印刷物を得た(印字面積：20cm×20cm、付着量：0.5mg/cm²)。その後、総定着圧が40kgfになるように調整した定着機(定着速度300mm/sec)を用い、定着ロールの温度を150 として定着させた。この画像を、50g/cm²で30秒間内側に折り曲げ、再度開き、破損した画像を柔らかい布でふき取った後の、画像欠損の幅の最大値を印刷物の耐折り曲げ性の指標とした。結果を表3に示す。数値が小さいほど印刷物の耐折り曲げ性が優れる。なお、定着紙には、「Copy Bond SF-70NA」(シャープ(株)製、75g/m²)を使用した。

【 0 1 0 9 】

【表3】

表3

	結着樹脂				印刷物の耐折り曲げ性 (mm)
	非晶質 ^o ポリエステル樹脂		結晶性 ^o ポリエステル樹脂		
	種類	質量部	種類	質量部	
実施例1	樹脂A1	90	樹脂C1	10	0.5
実施例2	樹脂A1	90	樹脂C2	10	0.8
実施例3	樹脂A1	90	樹脂C3	10	1.1
実施例4	樹脂A1	90	樹脂C4	10	0.8
実施例5	樹脂A1	90	樹脂C5	10	0.9
実施例6	樹脂A1	80	樹脂C1	20	3.1
実施例7	樹脂A1	97	樹脂C1	3	0.6
実施例8	樹脂A2	90	樹脂C1	10	2.1
実施例9	樹脂A3	90	樹脂C1	10	1.3
比較例1	樹脂A1	90	樹脂C6	10	8.1
比較例2	樹脂A1	90	樹脂C7	10	9.4

【 0 1 1 0 】

以上の結果より、ブロックポリマーではない結晶性ポリエステル樹脂を用いた比較例1と芳香族系の結晶性ポリエステルセグメントを含む結晶性ブロックポリマーを用いた比較例2と対比して、実施例1～9では、いずれも印刷物の耐折り曲げ性が良好であることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 1 1 】

本発明の静電荷像現像用トナーは、静電荷像現像法、静電記録法、静電印刷法等において

て形成される潜像の現像等に好適に用いられるものである。

10

20

30

40

50