

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2009-157221
(P2009-157221A)

(43) 公開日 平成21年7月16日(2009.7.16)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G 0 3 G 9/087 (2006.01)	G 0 3 G 9/08 3 2 1	2 H 0 0 5
	G 0 3 G 9/08 3 2 5	
	G 0 3 G 9/08 3 3 1	
	G 0 3 G 9/08 3 3 3	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2007-337254 (P2007-337254)	(71) 出願人	598045058
(22) 出願日	平成19年12月27日 (2007.12.27)		株式会社サムスン横浜研究所
			神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7
		(71) 出願人	000165000
			群栄化学工業株式会社
			群馬県高崎市宿大類町700番地
		(74) 代理人	100095957
			弁理士 亀谷 美明
		(74) 代理人	100096389
			弁理士 金本 哲男
		(74) 代理人	100101557
			弁理士 萩原 康司
		(72) 発明者	常見 宏一
			神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式
			会社サムスン横浜研究所内

最終頁に続く

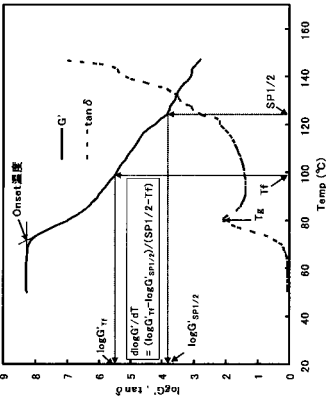
(54) 【発明の名称】 電子写真トナー用樹脂組成物とその製造方法、及び電子写真トナー

(57) 【要約】

【課題】 高い耐久性を維持しつつ、低い定着温度で定着可能な電子写真トナー、及び、このトナーに含有される電子写真トナー用樹脂組成物とその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明によれば、フェノール骨格を有する樹脂と、プロトン受容性基を有する樹脂と、を含み、フェノール骨格を有する樹脂を10質量%以上含有していることを特徴とする電子写真トナー用樹脂組成物とその製造方法、及びこの電子写真トナー用樹脂組成物を含む電子写真トナーが提供される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フェノール骨格を有する樹脂およびプロトン受容性基を有する樹脂の少なくとも 2 種類の樹脂からなり、前記フェノール骨格を有する樹脂を 5 質量%以上含有していることを特徴とする、電子写真トナー用樹脂組成物。

【請求項 2】

前記フェノール骨格を有する樹脂の含有率が、10 質量%以上且つ 80 質量%以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の電子写真トナー用樹脂組成物。

【請求項 3】

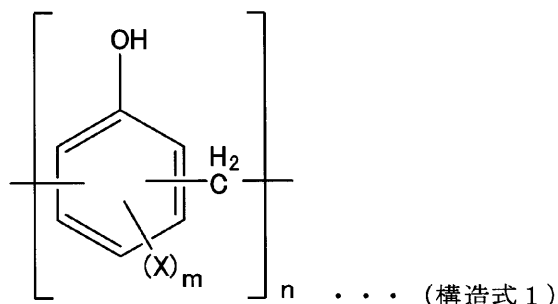
前記フェノール骨格を有する樹脂の数平均分子量が、400 以上且つ 4,000 以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の電子写真トナー用樹脂組成物。

10

【請求項 4】

前記フェノール骨格を有する樹脂は、下記構造式 1 (n は重合度、m は 1 から 3、X は水素、アルキル基、フェニル基、アルコキシ基、およびアラルキル基からなる群から選択される少なくとも 1 種以上であり、X は同一であっても異なってもよい) で示される構造単位を主鎖又は側鎖に含有することを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載の電子写真トナー用樹脂組成物。

【化 1】



20

【請求項 5】

前記プロトン受容性基を有する樹脂は、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル共重合体、およびポリアミド樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種以上であることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載の電子写真トナー用樹脂組成物。

30

【請求項 6】

前記プロトン受容性基は、カルボニル基、カルボキシ基、アミド基、エーテル結合、ウレタン結合、エポキシ基およびイミド結合からなる群より選択される少なくとも 1 種以上であることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれかに記載の電子写真トナー用樹脂組成物。

【請求項 7】

前記プロトン受容性基を有する樹脂は、1 種または構造もしくは物性の異なる 2 種以上を混合したポリエステルであることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれかに記載の電子写真トナー用樹脂組成物。

40

【請求項 8】

前記プロトン受容性基を有する樹脂は、ジオールとジカルボン酸とのエステルを繰り返す単位として有するポリエステルであることを特徴とする、請求項 7 に記載の電子写真トナー用樹脂組成物。

【請求項 9】

前記ジオールは、脂肪族炭化水素、ビスフェノール A のエチレンオキシド付加物、またはビスフェノール A のプロピレンオキシド付加物を主骨格として有することを特徴とする、請求項 8 に記載の電子写真トナー用樹脂組成物。

50

【請求項 10】

前記ジカルボン酸は、イソフタル酸、テレフタル酸及びフマル酸からなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 8 または 9 に記載の電子写真トナー用樹脂組成物。

【請求項 11】

前記プロトン受容性基を有する樹脂の数平均分子量は、500 以上且つ 50,000 以下であることを特徴とする、請求項 1～10 のいずれかに記載の電子写真トナー用樹脂組成物。

【請求項 12】

前記電子写真トナー用樹脂組成物のガラス転移温度が 55℃ 以上であることを特徴とする、請求項 1～11 のいずれかに記載の電子写真トナー用樹脂組成物。

10

【請求項 13】

前記電子写真トナー用樹脂組成物の貯蔵弾性率 (G') の温度依存性パラメーター ($d \log G' / dT$) が 0.1 以上であることを特徴とする、請求項 1～12 のいずれかに記載の電子写真トナー用樹脂組成物。

【請求項 14】

前記フェノール骨格を有する樹脂を 10 質量% 以上 80 質量% 以下、および前記プロトン受容性基を有する樹脂を 20 質量% 以上 90 質量% 以下含有する樹脂を、80℃ 以上 120℃ 以下の温度範囲で溶融混合することを特徴とする、電子写真トナー用樹脂組成物の製造方法。

20

【請求項 15】

請求項 1～13 のいずれかに記載の電子写真トナー用樹脂組成物と、着色剤とを含むことを特徴とする、電子写真トナー。

【請求項 16】

前記電子写真トナーの定着温度は、80℃ 以上 170℃ 以下であることを特徴とする、請求項 15 に記載の電子写真トナー。

【請求項 17】

前記電子写真トナーは、1 成分現像方式用トナーであることを特徴とする、請求項 15 または 16 に記載の電子写真トナー。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真トナー用樹脂組成物とその製造方法、及び電子写真トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真用のトナーは、一般的には、結着樹脂に、所定量の着色剤、帯電制御剤 (CCA: Charge Control Agent)、ワックス、その他必要な添加剤等を混合後、加熱溶融混練してトナー組成物を作製し、このトナー組成物を粉碎分級することにより製造されている。

40

【0003】

これまでのトナー用の結着樹脂としては、主に、スチレン-アクリル共重合体やポリエステルなどが用いられていた。通常、樹脂は所定の分子量分布を持つため、一定の融点が明瞭に発現することはない。トナーの場合、弾性率の温度依存性を測定すると、ある温度範囲で弾性率が大きく変化する。通常の状態のトナー用樹脂は、常温で 10^8 Pa から 10^9 Pa 程度の貯蔵弾性率 (G') を有するが、溶融状態では 10^2 Pa から 10^4 Pa 程度まで G' が低下する。この G' の低下は、上述のように、ある温度範囲で起きるが、

50

通常のトナー用樹脂の場合、この温度範囲が広いために、トナーを十分に定着させるためには、定着器の表面温度を樹脂の軟化点より十分高い温度に設定する必要がある。なお、樹脂軟化点（SP）は、樹脂に明瞭な融点が観測されないため、高化式フローテストで被測定物の半量が流出する温度（SP1/2）で代表させることが多い。

【0004】

ところで、一般に、トナーの現像方式としては、大別して磁性キャリアとトナーを混合した現像剤を用いる2成分型現像方式とトナーのみが現像剤となる1成分現像方式とがある。2成分現像方式の場合、トナーにかかるストレスは少ないので、比較的低融点の樹脂を用いても十分な耐久性を得ることができる。しかし、1成分現像方式、特に非磁性1成分現像方式の場合は、現像ローラ上にトナー層を形成する際に、トナーはトナー層形成ブレードの下を通過する。この際、トナーが大きな圧力をストレスとして受けるために、トナーの耐久性を得るためには、主に高い融点を持つ樹脂を用いることが多かった。上述したように、トナーの定着性を確保するために、定着器の表面温度を樹脂の軟化点より十分高い温度に設定する必要があることから、高い融点を持つ樹脂を用いると、トナーの定着性を確保することが難しい。特に、30ppm以上の高速機に対応させるためには、定着器の大型化、高温化、さらには、トナーにストレスを与えないようにするための現像器への種々の工夫が必要であった。

【0005】

そのため、トナーの性能として、十分な耐久性と広い非オフセット領域を兼ね備え、さらには、シャープメルト性と低温定着性をも有するものが要求されている。

【0006】

このような要求を満たすトナーを得るために、トナーの結着樹脂の改良が種々試みられており、例えば、結着樹脂として結晶性ポリエステルを用いたトナーが提案されている（例えば、非特許文献1を参照）。非特許文献1では、結着樹脂として結晶性ポリエステルを用いることで保存安定性と低温定着性を確保することができる、とされている。

【0007】

【非特許文献1】Reprint of 23rd International Conference on Digital Printing Technologies (2007), p230

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、非特許文献1に記載されたトナーでは、低温定着性という観点からは必ずしも十分ではなく、また、高い耐久性を維持しつつ、低い定着温度で定着可能なトナーは未だ提供されていない、という問題があった。

【0009】

そこで、本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、その目的は、高い耐久性を維持しつつ、低い定着温度で定着可能な電子写真トナー、及び、このトナーに含有される電子写真トナー用樹脂組成物とその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、電子写真トナーに用いる結着樹脂として、フェノール骨格を有する樹脂とプロトン受容性基を有する樹脂とを含む樹脂を用いることにより、十分な耐久性と低温定着性を兼ね備えたトナーを得ることができるを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明のある観点によれば、フェノール骨格を有する樹脂と、プロトン受容性基を有する樹脂と、を含み、前記フェノール骨格を有する樹脂を5質量%以上含有している電子写真トナー用樹脂組成物が提供される。

【0012】

ここで、前記フェノール骨格を有する樹脂を10質量%以上80質量%以下含有してい

10

20

30

40

50

ることが好ましい。

【0013】

また、前記フェノール骨格を有する樹脂の数平均分子量は、400以上4,000以下であることが好ましい。

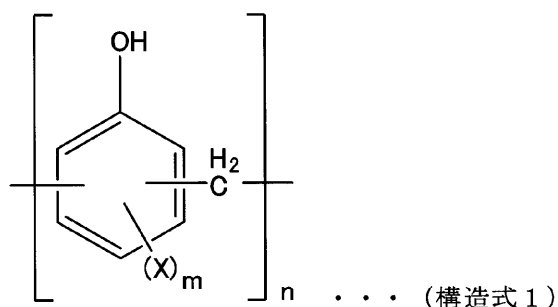
【0014】

また、前記フェノール骨格を有する樹脂は、下記構造式1（nは重合度、mは1から3、Xは水素、アルキル基、フェニル基、アルコキシ基、およびアラルキル基からなる群から選択される少なくとも1種以上であり、Xは同一であっても異なってもよい）で示される構造単位を主鎖又は側鎖に含有することが好ましい。

【0015】

10

【化1】



20

【0016】

また、前記プロトン受容性基を有する樹脂は、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル共重合体、およびポリアミド樹脂からなる群より選択される少なくとも1種以上を使用することができる。

【0017】

前記プロトン受容性基は、カルボニル基、カルボキシ基、アミド基、エーテル結合、ウレタン結合、エポキシ基およびイミド結合からなる群より選択される少なくとも1種以上が挙げられる。

【0018】

30

また、前記プロトン受容性基を有する樹脂としては、1種または構造もしくは物性の異なる2種以上のポリエステルを使用することができる。

【0019】

また、前記プロトン受容性基を有する樹脂は、ジオールとジカルボン酸とのエステルを繰り返し単位として有するポリエステルであることが好ましい。

【0020】

また、前記ジオールとしては、例えば、脂肪族炭化水素、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、またはビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物を主骨格として有するジオールが挙げられる。

【0021】

40

また、前記ジカルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸及びフマル酸からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。

【0022】

また、前記プロトン受容性基を有する樹脂の数平均分子量は、500以上50,000以下であることが好ましい。

【0023】

また、前記電子写真トナー用樹脂組成物のガラス転移温度は、55℃以上、好ましくは60℃以上である。ここで用いるガラス転移温度（T_g）は、動的粘弾性測定によって求められる損失正接（tan δ）のピーク温度から求めた値である。

【0024】

50

また、前記電子写真トナー用樹脂組成物の貯蔵弾性率の温度依存性パラメーター、 $d \log G' / dT$ は、0.1以上、好ましくは0.15以上である。 $d \log G' / dT$ は、動的粘弾性測定によって求められる貯蔵弾性率 G' の高化式フローテストで得られる流動開始温度(T_f)および $SP1/2$ における値をそれぞれ G'_{T_f} および $G'_{SP1/2}$ とすると、

$$d \log G' / dT = (\log G'_{T_f} - \log G'_{SP1/2}) / (SP1/2 - T_f)$$

で表すことが出来る。図1には、これらの関係の一例を動的粘弾性の測定結果により図示した。

【0025】

本発明の他の観点によれば、10質量%以上80質量%以下のフェノール骨格を有する樹脂と、20質量%以上90質量%以下のプロトン受容性基を有する樹脂を、80℃以上120℃以下の温度で溶融して混合する電子写真トナー用樹脂組成物の製造方法が提供される。

【0026】

本発明のさらに他の観点によれば、前述した電子写真トナー用樹脂組成物と、着色剤とを含む電子写真トナーが提供される。

【0027】

ここで、前記電子写真トナーの定着温度は、80℃以上170℃以下であることが好ましい。

【0028】

また、前記電子写真トナーは、1成分現像方式用トナーであってもよい。

【0029】

以上のような本発明によれば、フェノール骨格を有する樹脂とプロトン受容性基を有する樹脂とを混合することにより、フェノール骨格を有する樹脂の水酸基とプロトン受容性基とが水素結合を形成する。この水素結合の形成により、もとの樹脂であるフェノール骨格を有する樹脂やプロトン受容性基を有する樹脂の軟化点を低下させても、ガラス転移温度が低下せず、弾性率 G' を維持したまま、もとのいずれの樹脂よりもガラス転移温度を上昇させることができる。従って、本発明によれば、結着樹脂のシャープメルト性（例えば、貯蔵弾性率 G' の時間依存性を示す $d \log G' / dT$ の値により評価できる。）が顕著に向上し、十分な耐久性と低温定着性を兼ね備えた電子写真トナーを得ることができる。

【発明の効果】

【0030】

本発明によれば、高い耐久性を維持しつつ、低い定着温度で定着可能な電子写真トナー、及び、このトナーに含有される電子写真トナー用樹脂組成物とその製造方法を提供することができる。また、トナーの低温定着が可能であることから、省エネルギーを達成できるので、地球温暖化の原因となる炭酸ガス等の排出を抑制し、環境負荷を低減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

以下に、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。

【0032】

(本発明に係る電子写真トナー用樹脂組成物について)

本発明に係る電子写真トナー用樹脂組成物は、主に、電子写真トナーに含まれる結着樹脂として用いられ、フェノール骨格を有する樹脂とプロトン受容性基を有する樹脂とを含む組成物である。この樹脂組成物は、フェノール骨格を有する樹脂とプロトン受容性基を有する樹脂とを混合することにより、フェノール骨格を有する樹脂の水酸基とプロトン受容性基とが水素結合を形成する。この水素結合の形成により、もとの樹脂であるフェノール骨格を有する樹脂やプロトン受容性基を有する樹脂の軟化点を低下させても、ガラス転

10

20

30

40

50

移温度が低下せず、貯蔵弾性率 G' を維持したまま、もとのいずれの樹脂よりもガラス転移温度を上昇させることができる。以下、本発明に係る電子写真トナー用樹脂組成物に含まれる各成分について詳細に説明する。

【0033】

＜フェノール骨格を有する樹脂について＞

一般に、フェノール骨格を有する樹脂には、酸触媒を用いて、フェノール過剰で反応させたオリゴマーであるノボラックを硬化剤で硬化させたノボラック樹脂と、塩基触媒を用いて、ホルムアルデヒド過剰で反応させたオリゴマーであるレゾールを加熱、加圧して硬化させたレゾール樹脂とがあるが、本発明においては、ノボラック樹脂とレゾール樹脂のいずれも使用することができる。このように、本発明では、結着樹脂中にフェノール骨格を有する樹脂を含有させることにより、フェノール骨格を有する樹脂が分子内に有する多数の水酸基が、水素結合のプロトンドナーとして有効に寄与することができる。

10

【0034】

本発明で使用するフェノール骨格を有する樹脂としては、特に限定されないが、例えば、オルソクレゾールタイプのノボラック樹脂、オルソ位で重合した成分の多いハイオルソタイプのノボラック樹脂（数平均分子量 4,000～8,000 程度）、パラフェニルフェノールタイプあるいはパラターシャリブチルフェノールタイプのノボラック樹脂などを使用することができる。

【0035】

また、本発明では、上記のようなフェノール骨格を有する樹脂の中でも、特に、数平均分子量が 400 以上 4,000 以下のものを使用することが好ましい。フェノール骨格を有する樹脂の数平均分子量が 400 未満であるとガラス転移温度が低すぎるためプロトン受容性基を有する樹脂との組成物によってもガラス転移温度を 55℃ 以上にする事が出来ず、4,000 超であると逆にガラス転移温度が高くなりすぎてトナーとして使用するには不適當な組成物となるおそれがある。

20

【0036】

ここで、フェノール骨格を有する樹脂の数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC: Gel Permeation Chromatography）により測定することができる。

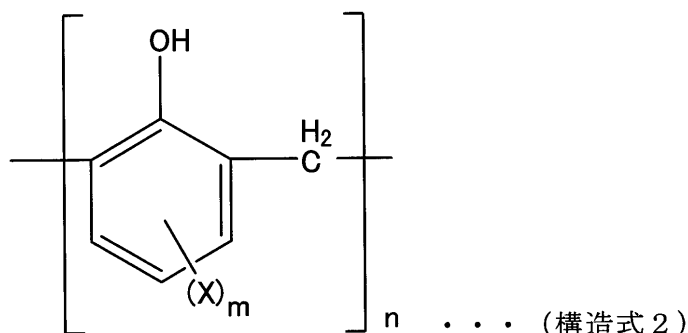
【0037】

また、フェノール骨格を有する樹脂は、どのようなタイプの樹脂でも、水素結合のプロトンドナーとなる水酸基を有しているが、水酸基の結合している方向によって水素結合への寄与の度合いが異なることから、本発明で使用するフェノール骨格を有する樹脂は、下記構造式 2（ n は重合度、 m は 1 から 3、 X は水素、アルキル基、フェニル基、アルコキシル基、およびアラルキル基からなる群から選択される少なくとも 1 種以上であり、 X は同一であっても異なってもよい）で示される構造を有することが好ましい。

30

【0038】

【化 2】



40

【0039】

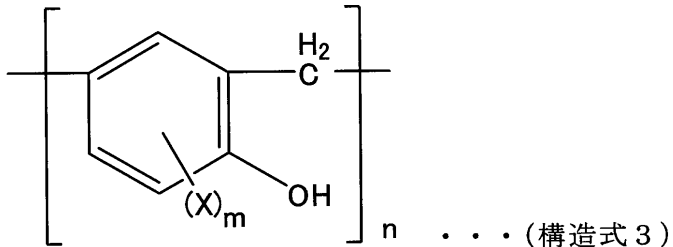
フェノール骨格を有する樹脂が、上記構造式 2 のような構造を有している場合には、例

50

えば、下記構造式 3 のような構造を有する場合よりも、フェノール骨格を有する樹脂分子中の水酸基と、フェノール骨格を有する樹脂分子の外部に存在するプロトン受容性基との距離が近いこと、構造式 2 の構造を有する場合の方が、構造式 3 (n は重合度、 m は 1 から 3、 X は水素、アルキル基、フェニル基、アルコキシ基、アラルキル基からなる群から選択される少なくとも 1 種以上であり、 X は同一であっても異なってもよい) の構造を有する場合よりも、水酸基の水素結合への寄与の度合いが大きくなる。

【0040】

【化 3】



【0041】

なお、フェノール骨格を有する樹脂中の水酸基の位置については、例えば、 $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ 等の方法により確認することができる。

【0042】

フェノール骨格を有する樹脂の貯蔵弾性率 G' のオンセット温度及び貯蔵弾性率 G' の温度依存性パラメーター ($d \log G' / dT$) は、その種類や分子量によって異なるが、本発明で使用するフェノール骨格を有する樹脂の G' のオンセット温度は $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 程度であり、 $d \log G' / dT$ は $0.1 \sim 0.13$ 程度である。

【0043】

<プロトン受容性基を有する樹脂について>

本発明では、以上の説明したようなフェノール骨格を有する樹脂に、プロトンアクセプタとなりうるプロトン受容性基を有する樹脂をブレンドすることで、分子間に水素結合が形成され、樹脂組成物の貯蔵弾性率 (G') を維持したまま、もとのいずれの樹脂よりもガラス転移温度を上昇させることができる。

【0044】

このようなプロトン受容性基を有する樹脂としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル共重合体、ポリアミド樹脂などの、分子中にカルボニル基、カルボキシ基、アミド基、エーテル結合、ウレタン結合、エポキシ基、イミド結合などを有する樹脂であればよく、これらの樹脂を、単独で、または、複数種混合して使用することができる。複数種を混合する場合には、樹脂の構造、分子量分布、熱特性などの特性 (物性) の異なる同種の樹脂、例えば、ポリエステル樹脂であれば、数平均分子量、ガラス転移温度、軟化点、貯蔵弾性率等の異なるポリエステル樹脂を 2 種以上、必要な特性に応じて混合して使用することもできる。また、混練方法や添加剤などとして最適なものを選択すれば、異種の樹脂を 2 種以上混合して使用することもできる。

【0045】

このように、フェノール骨格を有する樹脂と組み合わせるプロトンアクセプタ樹脂としては、上述のように、ポリエステル樹脂などのプロトン受容性基を有する樹脂が適する。ただし、このプロトン受容性基を有する樹脂は、フェノール骨格を有する樹脂と組み合わせることによって、 G' のオンセット温度が上昇し、 $d \log G' / dT$ の値が大きくなるので、プロトンアクセプタ樹脂単独で電子写真用トナーとして必要な特性 (G' や T_g などの特性) を有している必要はない。

【0046】

ここで、図 2 を参照しながら、本発明において、フェノール骨格を有する樹脂とプロト

10

20

30

40

50

ンアクセプタ樹脂とを組み合わせることによる効果について説明する。なお、図2は、結着樹脂における貯蔵弾性率 G' (Pa) と、定着温度 (°C) 及びガラス転移温度 T_g (°C) との関係の一例を示すグラフである。

【0047】

図2には、例えば、一般的なトナーの結着樹脂用のポリエステル樹脂における貯蔵弾性率 G' (Pa) と、定着温度 (°C) 及びガラス転移温度 T_g (°C) との関係の一例を細い実線で示している。図2に示すように、一般的なトナーの結着樹脂用のポリエステル樹脂は、ガラス転移温度 (T_g) が60°C前後、高化式フローテスタでの軟化点 (SP1/2) が100°C~140°C程度である。

【0048】

このようなポリエステル樹脂に対して、トナーの定着温度を低下させるために、結着樹脂の軟化点を低下させると、 T_g も低下してしまい (図2の破線で示した曲線を参照)、トナーの耐久性や保存安定性などが大きく損なわれる。

【0049】

しかし、低温定着用のポリエステル樹脂には、 $d \log G' / dT$ の値が大きいものがある。そこで、例えば、 T_g (または G' のオンセット温度) が60°C付近のトナーの結着樹脂としての実用可能領域になくても、 $d \log G' / dT$ が大きいポリエステル樹脂を選択し、上述したフェノール骨格を有する樹脂と組み合わせることで、 T_g を実用可能領域である60°C以上に上昇させるとともに、 $d \log G' / dT$ を維持またはさらに大きくし、従来にないきわめて良好な特性を有するトナー用結着樹脂を得ることができる。

【0050】

すなわち、フェノール骨格を有する樹脂中の水酸基と水素結合する官能基を有する樹脂を、フェノール骨格を有する樹脂と組み合わせることで、これらの樹脂の混練後の樹脂組成物の T_g 及び $d \log G' / dT$ が、従来のトナー用結着樹脂にはない良好な特性を示す新たなトナー用の結着樹脂を製造することができる。

【0051】

例えば、一般に、ポリエステル樹脂の $d \log G' / dT$ は、トナーの結着樹脂として実用的なもので0.03~0.06程度であり、低温定着用の T_g や融点の低いもので0.08程度である。これに対して、実用上不十分な50°C前後の T_g を持つポリエステル樹脂については、 $d \log G' / dT$ が0.11程度の通常のものよりも高い $d \log G' / dT$ を有する樹脂を合成することができる。そして、このような樹脂とフェノール骨格を有する樹脂を組み合わせることで、実用的に十分な60°C以上の T_g を有し、かつ、0.13以上、好ましくは0.15以上の $d \log G' / dT$ を有する結着樹脂を得ることができ、本発明の樹脂組成物によればシャープメルト性が顕著に向上することが、本発明者らにより確認されている。

【0052】

また、ポリエステル樹脂の中には、そのモノマー組成によっては、結晶性を有するものも知られている。例えば、1,6-ヘキサジオールとフマル酸との共重合体ポリエステルは、結晶性が高い。このような結晶性ポリエステル樹脂は、明瞭な T_g を持たないことが多く、融点付近で急激に弾性率が低下し、 $d \log G' / dT$ が0.3を超えるシャープメルト性を示すことが知られている。これらの結晶性ポリエステル樹脂は、通常常温における G' が 10^7 Pa程度と低いために、トナーの結着樹脂用にそのまま適用できないので、従来は、トナーの結着樹脂として十分な特性を有するポリエステル樹脂と混合して用いてきた。しかし、このように混合してしまうと、常温における G' は確保されるものの、せっかくの優秀なシャープメルト性が失われ、一般的なトナーを何ら変わらない粘弾性特性を有する樹脂になってしまう、という問題があった。

【0053】

これに対して、本発明に用いるフェノール骨格を有する樹脂と上記のような結晶性ポリエステルとを混合して、分子間に水素結合を形成させると、常温における G' がトナーの結着樹脂として実用上十分な 10^8 Pa以上で、融点付近から急激に G' が低下するシャ

10

20

30

40

50

ープメルト性を維持することができるということも、本発明者らにより確認されている。

【0054】

フェノール骨格を有する樹脂と組み合わせるプロトンアクセプタ樹脂の中で、フェノール骨格を有する樹脂との組み合わせ効果が高いもの、すなわち、 T_g や $d \log G' / dT$ の上昇効果が高い樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂の場合は、ジオールとジカルボン酸とのエステルを繰り返し単位として有するポリエステル樹脂が挙げられる。

【0055】

この場合のアルコール成分（ジオール）としては、例えば、骨格として、脂肪族またはビスフェノールAのエチレンオキシド付加物またはビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物などの比較的軟らかい骨格を有するジオールが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0056】

また、この場合の酸成分（ジカルボン酸）としては、比較的軟らかい骨格を有するジカルボン酸が好ましいが、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸なども使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0057】

また、プロトンアクセプタ樹脂としては、上述したように、ポリエステル樹脂以外にも、エポキシ樹脂、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルを含む樹脂、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂などを使用することができ、これらの樹脂の中で、従来は分子量が低いためにトナーの結着樹脂用としては使用できなかったものも、水素結合性コンプレックスが見かけの分子量を高くしてくれるため、本発明におけるプロトンアクセプタ樹脂として使用することができる。

20

【0058】

このような水素結合性コンプレックスの形成のためのプロトンアクセプタ樹脂の分子量は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC：Gel Permeation Chromatography）によるポリメタクリル酸換算の数平均分子量 M_n が500以上2,000以下であることが好ましい。プロトンアクセプタ樹脂の分子量を上記範囲とすることにより、フェノール骨格を有する樹脂との水素結合性コンプレックスの形成効果が高くなる。

【0059】

<フェノール骨格を有する樹脂とプロトン受容性基を有する樹脂との混合比について>

30

本発明の樹脂組成物中におけるフェノール骨格を有する樹脂の含有量は、フェノール骨格を有する樹脂のドナーサイト（水酸基）及びプロトンアクセプタ樹脂のアクセプタサイト（プロトン受容性基）の数に依存するが、樹脂組成物全体に対して、フェノール骨格を有する樹脂を10質量%以上（すなわち、プロトンアクセプタ樹脂の含有量は90質量%以下）である。フェノール骨格を有する樹脂の含有量を10質量%以上とすることにより、水素結合を多く形成して、樹脂組成物の T_g や G' を十分に上昇させることができる。一方、フェノール骨格を有する樹脂の含有量が、樹脂組成物全体に対して、80質量%を超えると（すなわち、プロトンアクセプタ樹脂の含有量が20質量%未満であると）、樹脂組成物が脆くなり破損しやすくなるため、フェノール骨格を有する樹脂の含有量は、80質量%以下であることが好ましい。また、樹脂組成物の T_g 及び G' や破損のし難さ等の観点から、フェノール骨格を有する樹脂の含有量は、樹脂組成物全体に対して、30質量%以上70質量%以下であることがさらに好ましい。

40

【0060】

<樹脂組成物全体の物性について>

以上説明したようなフェノール骨格を有する樹脂とプロトンアクセプタ樹脂とを混合して得られる本発明の電子写真トナー用樹脂組成物は、フェノール骨格を有する樹脂の水酸基とプロトン受容性（水素結合性）官能基を有する樹脂とを混合し、これにより、水酸基とプロトン受容性基との間で水素結合が形成されることで、もとのどちらの樹脂よりも T_g や融点を上昇させるとともに、水素結合の可逆的解離により弾性率の温度依存性（ $d \log G' / dT$

50

$\log G' / dT$) を大きくすることができる。具体的には、本発明の樹脂組成物は、 T_g が 55°C 以上で、かつ、 $d \log G' / dT$ が 0.1 以上を有することができるため、優れた耐久性、定着性、シャープメルト性、及び低温定着性を有する。

【0061】

(本発明に係る電子写真トナー用樹脂組成物の製造方法について)

以上、本発明に係る電子写真トナー用樹脂組成物について詳細に説明したが、続いて、このような電子写真トナー用樹脂組成物の製造方法について説明する。

【0062】

本発明の電子写真トナー用樹脂組成物は、フェノール骨格を有する樹脂と、 20 質量%以上 90 質量%以下のプロトン受容性基を有する樹脂とを加熱溶融して混合することにより製造する。

10

【0063】

ここで、フェノール骨格を有する樹脂の配合量を、 10 質量%以上 (80 質量%以下であることが好ましい) とし、プロトンアクセプタ樹脂の配合量を、 90 質量%以下 (20 質量%以上であることが好ましい) とする点については、上述したとおりである。

【0064】

また、プロトンドナーであるフェノール骨格を有する樹脂とプロトンアクセプタ樹脂とは、両者を加熱溶融して十分に混練すればよい。このとき、フェノール骨格を有する樹脂とプロトンアクセプタ樹脂の加熱温度は、樹脂組成物の製造に用いる全ての樹脂が十分に溶融する温度であればよく、通常は、 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 程度である。また、フェノール骨格を有する樹脂とプロトンアクセプタ樹脂との溶融混練には、一般的な樹脂の混練に使用される機器を使用することができ、 1 軸または 2 軸の押出し機、加圧式またはオープンロール式のニーダ、 2 本ロール、 3 本ロールなど特に限定されるものではない。

20

【0065】

混練物を冷却後、樹脂組成物中の分子間に水素結合が形成されているか否かは、動的粘弾性測定による T_g あるいはオンセット温度の測定により確認することができる。すなわち、水素結合が形成されていれば、混練した樹脂組成物の T_g は、もとのいずれの樹脂 (フェノール骨格を有する樹脂及びプロトンアクセプタ樹脂) の T_g よりも高くなること、あるいは G' が低下し始める温度 (測定されたチャートから、常温域におけるプラトー部分の G' の外挿線と G' の変化部分の外挿線との交点をオンセット温度として求め (図 1 参照)、この温度がもとのいずれの樹脂よりも高くなることから確認することができる。

30

【0066】

(本発明に係る電子写真トナーについて)

以上、本発明に係る電子写真トナー用樹脂組成物とその製造方法について詳細に説明したが、続いて、このような電子写真トナー用樹脂組成物を含む電子写真トナーとその製造方法について説明する。

【0067】

本発明に係る電子写真トナーは、上述したような電子写真トナー用樹脂組成物と、着色剤と、を含む。

【0068】

本発明における着色剤としては、公知の着色剤を使用することができる。黒色着色剤としては、例えば、カーボンブラック、アニリンブラック、活性炭、木炭などを使用できる。また、イエロー着色剤としては、例えば、縮合窒素化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯剤、またはアリルイミド化合物などを使用できる。より具体的には、C. I. 顔料イエロー 12 , 13 , 14 , 17 , 62 , 74 , 83 , 93 , 94 , 95 , 109 , 110 , 111 , 128 , 129 , 147 , 168 , 180 などが使用される。また、マゼンタ着色剤としては、例えば、縮合窒素化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レート化合物、ナフトール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、チオインジゴ化合物、またはペリレン化合物などを使用できる。より具体的には、C. I. 顔料レッド 2 , 3 , 5 , 6 , 7 , 23 , $48:2$, $48:3$, $48:4$, 5

40

50

7 : 1, 8 1 : 1, 1 2 2, 1 4 4, 1 4 6, 1 6 6, 1 6 9, 1 7 7, 1 8 4, 1 8 5, 2 0 2, 2 0 6, 2 2 0, 2 2 1, または 2 5 4 などが使用される。さらに、シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、または塩基染料レート化合物などを使用できる。より具体的には、C. I. 顔料ブルー 1, 7, 1 5, 1 5 : 1, 1 5 : 2, 1 5 : 3, 1 5 : 4, 6 0, 6 2, または 6 6 などが使われる。このような着色剤は、単独で、または、2 種以上を混合して使用され、色相、彩度、明度、耐候性、トナー中の分散性等を考慮して選択される。

【0069】

また、本発明の電子写真トナーは、磁性・非磁性の別や、1 成分現像方式・2 成分現像方式の別は、特に問わない。ただし、本発明の電子写真用トナーは、現像ローラ上にトナー層を形成する際にトナーが大きな圧力をストレスとして受ける 1 成分現像方式、特に非磁性 1 成分現像方式の場合であっても、上述したように、フェノール骨格を有する樹脂とプロトンアクセプタ樹脂との間に水素結合が形成されるため、高 T g かつ低融点（低い定着温度）の結着樹脂を使用できる。従って、本発明の電子写真トナーによれば、1 成分現像方式、特に非磁性 1 成分現像方式の場合であっても、高 T g かつ高シャープメルト性を有する結着樹脂を用いることにより、十分な耐久性と低温定着性を有するトナーを得ることができる。

【0070】

具体的には、本発明の電子写真トナーによれば、十分な耐久性を維持したまま、定着温度を 8 0 °C 以上 1 7 0 °C 以下とすることができる。

【0071】

なお、本発明の電子写真用トナーには、必要に応じて、例えば、離型剤、帯電制御剤、ワックス成分などの公知の添加剤を含有させてもよい。

【0072】

離型剤は、感光体を保護し、現像特性の劣化を防止して高品質の画像を得るために使用される。このような離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンや、パラフィンワックスや、多官能エステル化合物などの高純度の固体脂肪酸エステル系物質が挙げられる。

【0073】

帯電制御剤としては、例えば、亜鉛またはアルミニウムのような金属含有サリチル酸化合物、ビスジフェニルグリコール酸のホウ素錯体、シリケート等が挙げられる。

【0074】

ワックス成分は、トナーの定着温度を低下させ、トナーの耐久性や耐磨耗性を向上させるために使用される。このようなワックスとしては、例えば、ポリエチレン系ワックス、ポリプロピレン系ワックス、シリコンワックス、パラフィン系ワックス、エステル系ワックス、カルナウバワックス、メタロセンワックス等が挙げられる。

【0075】

続いて、本発明の電子写真トナーの製造方法について説明する。

【0076】

本発明の電子写真用トナーの製造は、まず、所定量の原材料を計量し、混合する。トナーの原材料を混合する場合、その方法によってトナーの特性が変化するので、注意する必要がある。トナー中で粒子の分散が悪く、耐久性などに悪影響を与える帯電制御剤（CCA）については、まず、所定量を結着樹脂と混合する。混合には、通常ヘンシェルミキサなどの粉体混合機を用い、所定の回転数で所定の時間混合する。量産に用いる混合機としては、例えば、7 5 L 程度の小型のものから 3 0 0 ~ 5 0 0 L あるいはそれ以上の容量のものを適用することができる。混合機の容量（L）に対する原材料の投入量（kg）は、容量の 2 0 ~ 4 0 % が適当である。混合機の回転数と混合時間は、混合機内の混合羽根（ブレード）の最外周の回転距離（最外周長、回転数、回転時間の積で算出）で設定するのが一般的であり、通常のトナー用原料の場合、3, 0 0 0 ~ 6, 0 0 0 m 程度である。回転数が低すぎると、所定の回転距離を与えても十分な混合状態を得ることができないので

10

20

30

40

50

、回転数は使用する混合機の最大回転数の60%以上に設定することが望ましい。

【0077】

結着樹脂とCCAの混合が終了した後に、CCA以外の原材料である、着色剤、ワックスを追加投入して、所定の回転数と混合時間（例えば、3,000～6,000m程度）で原材料を混合する。

【0078】

次いで、このようにして製造された原材料の混合物を溶融混練する。溶融混練には、例えば、トナー混練用の2軸押し機、オープンタイプの連続式ニーダ、バッチ式ニーダ、バッチパンバリミキサなど、通常のトナー混練に用いる混練機なら、任意のものを適用しても良い。ただし、量産性、分散性、混練後の溶融物の効率的冷却などを考えると、本発明におけるトナー混練には、2軸押し機やオープンタイプの連続式ニーダ等が適している。溶融混練されたトナーは、溶融状態で混練機から排出されるので、速やかに冷却することが好ましい。冷却にはドラムクーラなどを用い、混練物を連続的に厚さ0.5mm～3mm程度の板状にしながら冷却する。このようにして冷却された板状物を、粗粉碎する。粗粉碎の方法としてはいくつかの方法が知られているが、通常1段階または2段階程度で、0.2mm～1mm程度に粉碎する。さらに、微粉碎の前段階として、中粉碎工程において20μm～50μm程度まで粉碎してもよい。

【0079】

粗粉碎（あるいは中粉碎まで）行って粉碎したトナーは、微粉碎工程及び分級工程へと進む。微粉碎の方法としては、例えば、衝突板にトナー粉を衝突させて粉碎する衝突式粉碎機を用いた方式、トナー粉同士を衝突させるカウンタジェット方式といった衝撃式粉碎や、高速回転するロータとステータとがギャップを介して対向し、そのギャップの中をトナー粉が通過する際に粉碎されてゆく機械式粉碎などの方法が知られているが、特にこれらに限定されるものではない。また、分級に使用する機器としては、例えば、渦流の中でトナー粒子に遠心力を与えて分級する風力式分級機、コアンダ効果を利用して3産物分級が可能なエルボージェット式分級機、高速回転するロータを利用する機械式分級機などが知られている。

【0080】

次いで、分級後のトナーに対して、疎水性表面処理を施したシリカ、疎水性表面処理を施したチタニア、アルミナなどの金属酸化物、樹脂微粒子などを所定量外添する。外添に使用する機器としては、例えば、ヘンシェルミキサのほか、高い線速度が必要な場合は、メカノハイブリッド（三井鉱山）などを利用することもできるが、これらに限定されるものではない。

【0081】

最後に、外添後のトナーを目開き150μm～75μm程度のふるいを通し、外添剤の未外添分や異物を取り除いて最終的な電子写真用トナーを得る。

【0082】

以上説明したように、本発明においては、フェノール骨格を有する樹脂とプロトン受容性基を有する樹脂とを混合することにより、フェノール骨格を有する樹脂の水酸基とプロトン受容性基とが水素結合を形成する。この水素結合の形成により、得られる本発明の樹脂組成物は、もとの樹脂であるフェノール骨格を有する樹脂やプロトン受容性基を有する樹脂の軟化点を低下させても、ガラス転移温度が低下せず、弾性率 G' を維持したまま、もとのいずれの樹脂よりもガラス転移温度を上昇させることができる。従って、本発明によれば、結着樹脂のシャープメルト性（例えば、貯蔵弾性率 G' の時間依存性を示す $\log G' / dT$ の値により評価できる。）が顕著に向上し、十分な耐久性と低温定着性を兼ね備えた電子写真トナーを得ることができる。

【実施例】

【0083】

次に、実施例及び比較例を用いて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、下記実施例により限定されるものではない。

【0084】

本実施例においては、本発明を適用した樹脂組成物（以下の実施例では、「コンプレックスJ」等に対応する。）を合成した後に、この樹脂組成物を用いてトナーを製造した。また、樹脂組成物及びトナーの物性値（ T_g 、 $d \log G' / dT$ 等）を測定し、製造したトナーの耐久性や定着性を評価した。以下、各実施例及び比較例におけるトナーの製造方法やトナー特性の評価結果等について詳細に説明する。流動開始温度 T_f および軟化温度 $SP1/2$ は、高化式フローテスタ（島津製作所製、CFT-500A）を用い、測定加重 1.96 MPa 、昇温速度 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 、ノズル長さ 1 mm 、ノズル直径 1 mm の条件で測定を行い求めた。また、 T_g 、オンセット温度、 G' の温度依存性 $d \log G' / dT$ は粘弾性測定装置（Reologica社製、VAR-100AD Rheometer）を用い、測定周波数 1 Hz 、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で測定を行い求めた。なお、以下に説明するようにして得た樹脂組成物の組成及びこれを用いて製造されたトナーの評価結果を下記表1に示す。

10

【0085】

(実施例1)

アルコール成分としてビスフェノールAのエチレンオキシド付加物を用い、酸成分としてイソフタル酸を用いて、ポリエステルを合成した。その結果、数平均分子量（ M_n ）が $M_n = 4,000$ 、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比が $M_w / M_n = 2.1$ 、ガラス転移温度（ T_g ）が $T_g = 53^\circ\text{C}$ 、貯蔵弾性率 G' の温度依存性を示す $d \log G' / dT = 0.11$ 、オンセット温度が 47°C の樹脂Aを得た。

20

【0086】

次いで、この樹脂Aと同重量のパラフェニルフェノール樹脂（樹脂B、 $T_g = 59^\circ\text{C}$ 、 $d \log G' / dT = 0.15$ 、オンセット温度 58°C 、 $M_n = 2,500$ ）とを熔融混合してコンプレックスJを得た。このコンプレックスJは、 $T_g = 74^\circ\text{C}$ 、 $d \log G' / dT = 0.17$ 、オンセット温度 $= 58^\circ\text{C}$ であった。このコンプレックスJ：94質量%と、カーボンブラック：3質量%と、ホウ素を中心元素にもつフェニルヒドロキシベンジル酸錯体のカリウム塩のCCA：1.0質量%と、パラフィン系ワックス（融点 $T_m = 80^\circ\text{C}$ ）：2.0質量%と、を2軸押出し機（2条スクリー、 $L/D = 40$ ）を用いて加熱熔融混練した。この混練物を冷却ドラムで厚さ 1.5 mm に延伸しながら冷却固化させた。これを粗粉碎機によって平均粒径が約 $800 \mu\text{m}$ となるように粗粉碎後、中粉碎機によって平均粒径が約 $30 \mu\text{m}$ となるように粉碎した。これを機械式粉碎機にて体積平均粒径（ D_{50} ）が約 $5.5 \mu\text{m}$ となるように微粉碎し、コアンダ効果を利用した3産物分級機にて粗粉と過碎された微粉をカットし、体積平均粒径（ D_{50} ）が $6.2 \mu\text{m}$ のトナーを得た。このトナーに対して、BET比表面積 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ のHMDS（hexamethyl disilazane）で表面を疎水化処理したシリカ 1.0 phr 、同じく $50 \text{ m}^2/\text{g}$ のPDMS（polydimethyl siloxane）で表面を疎水化処理したシリカ 1.5 phr 、ルチル型疎水化 TiO_2 0.4 phr をヘンシェルミキサで混合し、さらに 200 mesh の超音波印加型振動ふるいを通過させた後に、最終的なトナーを得た。

30

【0087】

40

得られたトナーの G' の温度依存性 $d \log G' / dT$ は、もとのコンプレックスJとほとんど同じで、シャープメルト性を維持できた。

【0088】

このトナーをサムスン製CLP600型カラープリンタの黒トナーとして評価したところ、5,000枚以上印刷しても、画像濃度は初期 1.40 に対して 1.39 とほぼ変化が無く、バックグラウンドは評価全体を通じて感光体上で 0.02 以下となり、定着性については 130°C から 190°C まで低温、高温どちらのオフセットも発生しなかった。このことから、本発明に係る電子写真用トナーによれば、優れた耐久性と定着性を両立できることが示唆された。

【0089】

50

(実施例 2)

アルコール成分としてビスフェノール A のエチレンオキシド付加物を用い、酸成分としてイソフタル酸を用いて、ポリエステルを合成した。その結果、 $M_n = 4,000$ 、 $M_w / M_n = 2.1$ 、 $T_g = 53^\circ\text{C}$ 、 $d \log G' / dT = 0.11$ 、オンセット温度が 47°C の樹脂 A を得た。

【0090】

次いで、この樹脂 A と同重量のフェノールノボラック樹脂（樹脂 C、 $T_g = 46^\circ\text{C}$ 、 $d \log G' / dT = 0.11$ 、オンセット温度 53°C 、 $M_n = \text{約 } 4,000$ ）を溶融混合してコンプレックス K を得た。このコンプレックス K は、 $T_g = 61^\circ\text{C}$ 、 $d \log G' / dT = 0.16$ 、オンセット温度 57°C であった。このコンプレックス K：94 質量%と、カーボンブラック：3 質量%と、ホウ素を中心元素にもつフェニルヒドロキシベンジル酸錯体のカリウム塩の CCA：1.0 質量%と、パラフィン系ワックス（ $T_m = 80^\circ\text{C}$ ）：2.0 質量%と、を 2 軸押出し機（2 条スクリュウ、 $L/D = 40$ ）で加熱溶融混練した。この混練物を冷却ドラムで厚さ 1.5 mm に延伸しながら冷却固化させた。これを粗粉碎機によって平均粒径が約 $800 \mu\text{m}$ となるように粗粉碎後、中粉碎機によって平均粒径が約 $30 \mu\text{m}$ となるように粉碎した。これを機械式粉碎機にて体積平均粒径（ D_{50} ）が約 $5.5 \mu\text{m}$ となるように微粉碎し、コアンダ効果を利用した 3 産物分級機にて粗粉と過碎された微粉をカットし、体積平均粒径（ D_{50} ）が $6.2 \mu\text{m}$ のトナーを得た。このトナーに対して、BET 比表面積 $300 \text{m}^2/\text{g}$ の HMDS（hexamethyl disilazane）で表面を疎水化処理したシリカ 1.0 phr、同じく $50 \text{m}^2/\text{g}$ の PDMS（polydimethyl siloxane）で表面を疎水化処理したシリカ 1.5 phr、ルチル型疎水化 TiO_2 0.4 phr をヘンシェルミキサで混合し、さらに 200 mesh の超音波印加型振動ふるいを通過させた後に、最終的なトナーを得た。

【0091】

得られたトナーの G' の温度依存性 $d \log G' / dT$ は、もとのコンプレックス K とほとんど同じで、シャープメルト性を維持できた。

【0092】

このトナーをサムスン製 CLP600 型カラープリンタの黒トナーとして評価したところ、5,000 枚以上印刷しても、画像濃度は初期 1.42 に対して 1.40 とほぼ変化が無く、バックグラウンドは評価全体を通じて感光体上で 0.02 以下となり、定着性については 130°C から 190°C まで低温、高温どちらのオフセットも発生しなかった。このことから、本発明に係る電子写真用トナーによれば、優れた耐久性と定着性を両立できることが示唆された。

【0093】

(実施例 3)

アルコール成分として、等重量のビスフェノール A のエチレンオキシド付加物と 1,4-ブタンジオールを用い、酸成分として、等重量のイソフタル酸とトリメリット酸を用いて、ポリエステルを合成した。その結果、 $M_n = 6,000$ 、 $M_w / M_n = 1.5$ 、 $T_g = 60^\circ\text{C}$ 、 $d \log G' / dT = 0.03$ 、オンセット温度が 55°C の樹脂 D を得た。

【0094】

次いで、この樹脂 D と同重量のオルソクレゾールタイプのノボラック樹脂（樹脂 E、 $T_g = 46^\circ\text{C}$ 、 $d \log G' / dT = 0.15$ 、オンセット温度 58°C 、 $M_n = 2,500$ ）を溶融混合してコンプレックス L を得た。このコンプレックス L は、 $T_g = 74^\circ\text{C}$ 、 $d \log G' / dT = 0.15$ 、オンセット温度 58°C であった。このコンプレックス L：94 質量%と、カーボンブラック：3 質量%と、ホウ素を中心元素にもつフェニルヒドロキシベンジル酸錯体のカリウム塩の CCA：1.0 質量%と、パラフィン系ワックス（ $T_m = 80^\circ\text{C}$ ）：2.0 質量%と、を 2 軸押出し機（2 条スクリュウ、 $L/D = 40$ ）で加熱溶融混練した。この混練物を冷却ドラムで厚さ 1.5 mm に延伸しながら冷却固化させた。これを粗粉碎機によって平均粒径が約 $800 \mu\text{m}$ となるように粗粉碎後、中粉碎機に

よって平均粒径が約 $30\ \mu\text{m}$ となるように粉碎した。これを機械式粉碎機にて体積平均粒径 (D_{50}) が約 $8\ \mu\text{m}$ となるように微粉碎し、コアンダ効果を利用した3産物分級機にて粗粉と過碎された微粉をカットし、体積平均粒径 (D_{50}) が $7.5\ \mu\text{m}$ のトナーを得た。このトナーに対して、BET比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ のHMDS (hexamethyl disilazane) で表面を疎水化処理したシリカ 1.0phr 、同じく $50\text{m}^2/\text{g}$ のPDMS (polydimethyl siloxane) で表面を疎水化処理したシリカ 1.5phr 、ルチル型疎水化 TiO_2 0.4phr をヘンシェルミキサで混合し、さらに 200mesh の超音波印加型振動ふるいを通過させた後に、最終的なトナーを得た。

【0095】

得られたトナーの G' の温度依存性 $d \log G' / dT$ は、もとのコンプレックス L とほとんど同じで、シャープメルト性を維持できた。

【0096】

このトナーをサムスン製 CLP 600 型カラープリンタの黒トナーとして評価したところ、 $5,000$ 枚以上印刷しても、画像濃度は初期 1.38 に対して 1.37 とほぼ変化が無く、バックグラウンドは評価全体を通じて感光体上で 0.02 以下となり、定着性については 140°C から 200°C まで低温、高温どちらのオフセットも発生しなかった。このことから、本発明に係る電子写真用トナーによれば、優れた耐久性と定着性を両立できることが示唆された。

【0097】

(実施例 4)

アルコール成分としてビスフェノール A のエチレンオキシド付加物を用い、酸成分としてイソフタル酸を用いて、ポリエステルを合成した。その結果、数平均分子量 (M_n) が $M_n = 4,000$ 、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比が $M_w/M_n = 2.1$ 、ガラス転移温度 (T_g) が $T_g = 53^\circ\text{C}$ 、貯蔵弾性率 G' の温度依存性を示す $d \log G' / dT = 0.11$ 、オンセット温度が 47°C の樹脂 A を得た。

【0098】

次いで、この樹脂 A 70 重量%、パラフェニルフェノール樹脂 (樹脂 B、 $T_g = 59^\circ\text{C}$ 、 $d \log G' / dT = 0.15$ 、オンセット温度 58°C 、 $M_n = 2,500$) 30 重量% とを溶融混合してコンプレックス M を得た。このコンプレックス M は、 $T_g = 65^\circ\text{C}$ 、 $d \log G' / dT = 0.15$ 、オンセット温度 $= 57^\circ\text{C}$ であった。このコンプレックス M : 94 質量% と、カーボンブラック : 3 質量% と、ホウ素を中心元素にもつフェニルヒドロキシベンジル酸錯体のカリウム塩の CCA : 1.0 質量% と、パラフィン系ワックス (融点 $T_m = 80^\circ\text{C}$) : 2.0 質量% と、を 2 軸押出し機 (2 条スクリュウ、 $L/D = 40$) を用いて加熱溶融混練した。この混練物を冷却ドラムで厚さ 1.5mm に延伸しながら冷却固化させた。これを粗粉碎機によって平均粒径が約 $800\ \mu\text{m}$ となるように粗粉碎後、中粉碎機によって平均粒径が約 $30\ \mu\text{m}$ となるように粉碎した。これを機械式粉碎機にて体積平均粒径 (D_{50}) が約 $5.5\ \mu\text{m}$ となるように微粉碎し、コアンダ効果を利用した3産物分級機にて粗粉と過碎された微粉をカットし、体積平均粒径 (D_{50}) が $6.2\ \mu\text{m}$ のトナーを得た。このトナーに対して、BET比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ のHMDS (hexamethyl disilazane) で表面を疎水化処理したシリカ 1.0phr 、同じく $50\text{m}^2/\text{g}$ のPDMS (polydimethyl siloxane) で表面を疎水化処理したシリカ 1.5phr 、ルチル型疎水化 TiO_2 0.4phr をヘンシェルミキサで混合し、さらに 200mesh の超音波印加型振動ふるいを通過させた後に、最終的なトナーを得た。

【0099】

得られたトナーの G' の温度依存性 $d \log G' / dT$ は、もとのコンプレックス M とほとんど同じで、シャープメルト性を維持できた。

【0100】

このトナーをサムスン製 CLP 600 型カラープリンタの黒トナーとして評価したとこ

ろ、5,000枚以上印刷しても、画像濃度は初期1.40に対して1.39とほぼ変化が無く、バックグラウンドは評価全体を通じて感光体上で0.02以下となり、定着性については130℃から190℃まで低温、高温どちらのオフセットも発生しなかった。このことから、本発明に係る電子写真用トナーによれば、優れた耐久性と定着性を両立できることが示唆された。

【0101】

(実施例5)

アルコール成分としてビスフェノールAのエチレンオキシド付加物を用い、酸成分としてイソフタル酸を用いて、ポリエステルを合成した。その結果、数平均分子量(Mn)がMn=4,000、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比がMw/Mn=2.1、ガラス転移温度(Tg)がTg=53℃、貯蔵弾性率G'の温度依存性を示す $d \log G' / dT = 0.11$ 、オンセット温度が47℃の樹脂Aを得た。

【0102】

次いで、この樹脂A90重量%、パラフェニルフェノール樹脂(樹脂B、Tg=59℃、 $d \log G' / dT = 0.15$ 、オンセット温度58℃、Mn=2,500)10重量%とを溶融混合してコンプレックスNを得た。このコンプレックスNは、Tg=62℃、 $d \log G' / dT = 0.14$ 、オンセット温度=57℃であった。このコンプレックスN:94質量%と、カーボンブラック:3質量%と、ホウ素を中心元素にもつフェニルヒドロキシベンジル酸錯体のカリウム塩のCCA:1.0質量%と、パラフィン系ワックス(融点Tm=80℃):2.0質量%と、を2軸押出し機(2条スクリュウ、L/D=40)を用いて加熱溶融混練した。この混練物を冷却ドラムで厚さ1.5mmに延伸しながら冷却固化させた。これを粗粉碎機によって平均粒径が約800μmとなるように粗粉碎後、中粉碎機によって平均粒径が約30μmとなるように粉碎した。これを機械式粉碎機にて体積平均粒径(D50)が約5.5μmとなるように微粉碎し、コアンダ効果を利用した3産物分級機にて粗粉と過碎された微粉をカットし、体積平均粒径(D50)が6.2μmのトナーを得た。このトナーに対して、BET比表面積300m²/gのHMDS(hexamethyl disilazane)で表面を疎水化処理したシリカ1.0phr、同じく50m²/gのPDMS(polydimethyl siloxane)で表面を疎水化処理したシリカ1.5phr、ルチル型疎水化TiO₂0.4phrをヘンシェルミキサで混合し、さらに200meshの超音波印加型振動ふるいを通過させた後に、最終的なトナーを得た。

【0103】

得られたトナーのG'の温度依存性 $d \log G' / dT$ は、もとのコンプレックスMとほとんど同じで、シャープメルト性を維持できた。

【0104】

このトナーをサムスン製CLP600型カラープリンタの黒トナーとして評価したところ、5,000枚以上印刷しても、画像濃度は初期1.40に対して1.39とほぼ変化が無く、バックグラウンドは評価全体を通じて感光体上で0.02以下となり、定着性については130℃から190℃まで低温、高温どちらのオフセットも発生しなかった。このことから、本発明に係る電子写真用トナーによれば、優れた耐久性と定着性を両立できることが示唆された。

【0105】

(比較例1)

アルコール成分として、等重量のビスフェノールAのエチレンオキシド付加物とエチレンオキシドを用い、酸成分として、等重量のイソフタル酸とトリメリット酸とトリメリット酸無水物を用いて、ポリエステルを合成した。その結果、Mn=5,000、Mw/Mn=20、Tg=60℃、 $d \log G' / dT = 0.05$ 、オンセット温度60℃の樹脂Pを得た。

【0106】

次いで、この樹脂P:94質量%と、カーボンブラック:3質量%と、ホウ素を中心元

10

20

30

40

50

素にもつフェニルヒドロキシベンジル酸錯体のカリウム塩のCCA：1.0質量%と、パラフィン系ワックス（融点 $T_m=80^\circ\text{C}$ ）：2.0質量%と、を2軸押出し機（2条スクリュウ、 $L/D=40$ ）を用いて加熱溶融混練した。この混練物を冷却ドラムで厚さ1.5mmに延伸しながら冷却固化させた。これを粗粉碎機によって平均粒径が約 $800\mu\text{m}$ となるように粗粉碎後、中粉碎機によって平均粒径が約 $30\mu\text{m}$ となるように粉碎した。これを機械式粉碎機にて体積平均粒径（ D_{50} ）が約 $8\mu\text{m}$ となるように微粉碎し、コアンダ効果を利用した3産物分級機にて粗粉と過碎された微粉をカットし、体積平均粒径（ D_{50} ）が $7.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。このトナーに対して、BET比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ のHMDS（hexamethyl disilazane）で表面を疎水化処理したシリカ1.0phr、同じく $50\text{m}^2/\text{g}$ のPDMS（polydimethyl siloxane）で表面を疎水化処理したシリカ1.5phr、ルチル型疎水化 TiO_2 0.4phrをヘンシェルミキサで混合し、さらに200meshの超音波印加型振動ふるいを通過させた後に、最終的なトナーを得た。

【0107】

得られたトナーの G' の温度依存性 $d \log G' / dT$ は、もとの樹脂Pとほとんど同じで、シャープメルトとはいえない、 $d \log G' / dT = 0.05$ の通常の粘弾性挙動を示した。

【0108】

このトナーをサムスン製CLP600型カラープリンタの黒トナーとして評価したところ、印刷枚数3,000枚以内に、画像濃度は初期1.38に対して1.05まで大きく低下し、現像ローラ上のトナー層には現像ブレードへのトナー固着に伴うすじが認められた。バックグラウンドは評価全体を通じて感光体上で0.02以下であったが、これは画像濃度が低下したためであると推定された。定着性についてはオフセットを発生しない温度領域が 170°C から 190°C までと狭かった。このことから、本発明に係る電子写真用樹脂組成物を結着樹脂として使用しない場合には、優れた耐久性と定着性を両立できないことが示唆された。

【0109】

（比較例2）

三菱レイヨン製トナー用ポリエステル（商品名FC1478、 $T_g=62^\circ\text{C}$ 、 $d \log G' / dT = 0.05$ 、オンセット温度 59°C ）：94質量%、カーボンブラック：3質量%、ホウ素を中心元素にもつフェニルヒドロキシベンジル酸錯体のカリウム塩のCCA：1.0質量%、パラフィン系ワックス（ $T_m=80^\circ\text{C}$ ）：2.0質量%と、を2軸押出し機（2条スクリュウ、 $L/D=40$ ）で加熱溶融混練した。この混練物を冷却ドラムで厚さ1.5mmに延伸しながら冷却固化させた。これを粗粉碎機によって平均粒径が約 $800\mu\text{m}$ となるように粗粉碎後、中粉碎機によって平均粒径が約 $30\mu\text{m}$ となるように粉碎した。これを機械式粉碎機にて体積平均粒径（ D_{50} ）が約 $8\mu\text{m}$ となるように微粉碎し、コアンダ効果を利用した3産物分級機にて粗粉と過碎された微粉をカットし、体積平均粒径（ D_{50} ）が $7.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。このトナーに対して、BET比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ のHMDS（hexamethyl disilazane）で表面を疎水化処理したシリカ1.0phr、同じく $50\text{m}^2/\text{g}$ のPDMS（polydimethyl siloxane）で表面を疎水化処理したシリカ1.5phr、ルチル型疎水化 TiO_2 0.4phrをヘンシェルミキサで混合し、さらに200meshの超音波印加型振動ふるいを通過させた後に、最終的なトナーを得た。

【0110】

得られたトナーの G' の温度依存性は、 $d \log G' / dT$ が0.06と、通常の粘弾性挙動を示し、シャープメルトとはいえなかった。

【0111】

このトナーをサムスン製CLP600型カラープリンタの黒トナーとして評価したところ、印刷枚数2,000枚以内に、画像濃度は初期1.38に対して0.88まで大きく低下し、現像ローラ上のトナー層には現像ブレードへのトナー固着に伴うすじが認められ

た。バックグラウンドは評価全体を通じて感光体上で0.02以下であったが、これは画像濃度が低下したためであると推定された。定着性についてはオフセットを発生しない温度領域が160℃から180℃までと狭かった。このことから、本発明に係る電子写真用樹脂組成物を結着樹脂として使用しない場合には、優れた耐久性と定着性を両立できないことが示唆された。

【0112】

【表1】

表1-1 結着樹脂及びトナーの組成とトナーの評価結果（実施例）

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ドナー樹脂	樹脂B	樹脂C	樹脂E	樹脂B	樹脂B
アクセプタ樹脂	樹脂A	樹脂A	樹脂D	樹脂A	樹脂A
D/A混合比	1/1	1/1	1/1	7/3	9/1
結着樹脂 (含有量/質量%)	コンプレックスJ (94)	コンプレックスK (94)	コンプレックスL (94)	コンプレックスM (94)	コンプレックスN (94)
結着樹脂 T _g (°C)	74	61	74	65	62
結着樹脂 dlogG' /dT	0.20	0.16	0.20	0.15	0.14
結着樹脂 オンセット温度 (°C)	58	57	58	57	59
着色剤 (含有量/質量%)	カーボンプラック(3)	カーボンプラック(3)	カーボンプラック(3)	カーボンプラック(3)	カーボンプラック(3)
CCA含有量 (質量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ワックス (含有量/質量%)	パラフィン系 ワックス(2.0)	パラフィン系 ワックス(2.0)	パラフィン系 ワックス(2.0)	パラフィン系 ワックス(2.0)	パラフィン系 ワックス(2.0)
画像濃度 (印刷回数)	1.40→1.39 (≥5000)	1.42→1.40 (≥5000)	1.38→1.37 (≥5000)	1.42→1.40 (≥5000)	1.42→1.40 (≥5000)
バックグラウンド	≤0.02	≤0.02	≤0.02	≤0.02	≤0.02
非オフセット領域	130℃～190℃	130℃～190℃	140℃～200℃	120℃～180℃	120℃～180℃
備考					

* D/A混合比＝ドナー／アクセプタ混合比

【0113】

10

20

30

【表 2】

表 1-2 結着樹脂及びトナーの組成とトナーの評価結果（比較例）

	比較例 1	比較例 2
ドナー樹脂	—	—
アクセプタ樹脂	—	—
D/A 混合比	—	—
結着樹脂 (含有量/質量%)	樹脂 P (94)	F C 1 4 7 8 (94)
結着樹脂 T _g (°C)	60	62
結着樹脂 dlogG' /dT	0.05	0.05
結着樹脂 オンセット温度 (°C)	60	59
着色剤 (含有量/質量%)	カーボンプラ ック (3)	カーボンプラ ック (3)
C C A 含有量 (質量%)	1.0	1.0
ワックス (含有量/質量%)	パラフィン系 ワックス (2.0)	パラフィン系 ワックス (2.0)
画像濃度 (印刷回数)	1.38→1.05 (≤3000)	1.38→0.88 (≤3000)
バックグラウンド	≤0.02	≤0.02
非オフセット領域	170°C~190°C	160°C~180°C
備考	現像ローラ上 にすじ発生	現像ローラ上 にすじ発生

10

20

【0114】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

30

【図面の簡単な説明】

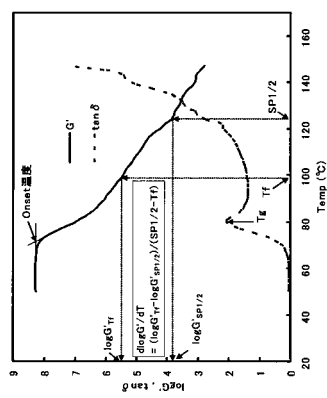
【0115】

【図 1】動的粘弾性測定によって求められる貯蔵弾性率 G' (Pa) と損失正接 $\tan \delta$ とオンセット温度 (°C)、ガラス転移温度 T_g (°C) および $d \log G' / dT$ との関係の一例を示すグラフである。

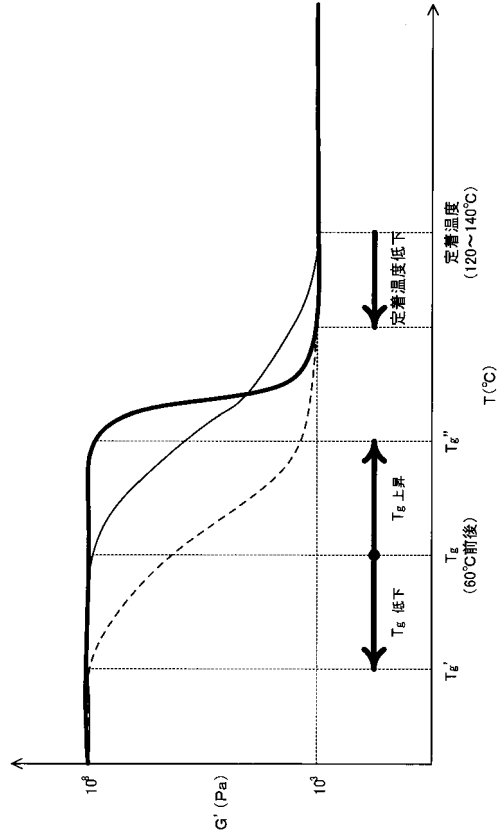
【図 2】結着樹脂における貯蔵弾性率 G' (Pa) と定着温度 (°C) 及びガラス転移温度 T_g (°C) との関係の一例を示すグラフである。

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 本田 憲治

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 株式会社サムスン横浜研究所内

(72)発明者 藤林 房樹

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 株式会社サムスン横浜研究所内

(72)発明者 丸山 克浩

群馬県高崎市宿大類町 700 群栄化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 CA02 CA03 CA07 CA08 CA15 EA03 EA06 EA07 FA05