

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3661445号

(P3661445)

(45) 発行日 平成17年6月15日(2005.6.15)

(24) 登録日 平成17年4月1日(2005.4.1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F 1

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08 3 3 1

G 0 3 G 9/08

G 0 3 G 9/08 3 6 5

G 0 3 G 9/08 3 2 1

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平10-307978	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成10年10月29日(1998.10.29)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2000-131883(P2000-131883A)		東京都港区赤坂二丁目17番22号
(43) 公開日	平成12年5月12日(2000.5.12)	(74) 代理人	100092484
審査請求日	平成15年5月12日(2003.5.12)		弁理士 渡部 剛
		(74) 代理人	100105555
			弁理士 田中 靖紘
		(72) 発明者	濱野 弘一
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	大矢 康博
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

THF不溶分を10～30%含有するポリエステル樹脂からなる結着樹脂、離型剤、着色剤、および脂肪族炭化水素モノマー成分として、イソブレン、ピペリレン、2-メチルブテン-1および2-メチルブテン-2からなる群から選択された少なくとも1種の脂肪族炭化水素モノマー成分と、ビニルトルエン、        -メチルスチレンおよびイソプロペニルトルエンからなる群から選択された少なくとも1種の芳香族炭化水素モノマー成分とよりなる脂肪族炭化水素-炭素数9以上の芳香族炭化水素共重合樹脂を含有する静電荷像現像用トナー。

【請求項2】

ポリエステル樹脂のTHF可溶分のGPCによる分子量が、少なくとも $4.0 \times 10^3$ ～ $7.0 \times 10^3$ の範囲にピークを有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】

ポリエステル樹脂が、THF不溶分15～40%の樹脂と、THF不溶分0%の樹脂とを含有し、その混合比が30：70～80：20である請求項1記載静電荷像現像用トナー。

【請求項4】

脂肪族炭化水素-炭素数9以上の芳香族炭化水素共重合樹脂の軟化点が80～170である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

10

20

## 【請求項 5】

脂肪族炭化水素 - 炭素数 9 以上の芳香族炭化水素共重合樹脂を、ポリエステル樹脂 100 重量部に対して 2 ~ 50 重量部含有する請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 6】

離型剤がポリエチレンワックスおよびポリプロピレンワックスである請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 7】

離型剤を、ポリエステル樹脂 100 重量部に対して 0.1 ~ 20 重量部含有する請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

## 【請求項 8】

キャリアとトナーからなる静電荷像現像剤において、該トナーが、THF 不溶分を 10 ~ 30 % 含有するポリエステル樹脂からなる結着樹脂、離型剤、着色剤、および脂肪族炭化水素モノマー成分として、イソプレン、ピペリレン、2 - メチルブテン - 1 および 2 - メチルブテン - 2 からなる群から選択された少なくとも 1 種の脂肪族炭化水素モノマー成分と、ビニルトルエン、 - メチルスチレンおよびイソプロペニルトルエンからなる群から選択された少なくとも 1 種の芳香族炭化水素モノマー成分とよりなる脂肪族炭化水素 - 炭素数 9 以上の芳香族炭化水素共重合樹脂を含有することを特徴とする静電荷像現像剤。

## 【請求項 9】

像担持体上に潜像を形成する工程、該潜像を現像剤を用いて現像する工程、形成されたトナー像を転写体に転写する工程を有する画像形成方法において、現像剤として、請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーを有してなるものを用いることを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等に用いられる静電荷像現像用トナーおよび静電荷像現像剤に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、静電荷像現像用トナーの定着方式として、加熱ロール方式が広く採用されている。この加熱ロール方式の定着装置は、加熱源を備えた加熱ロールと加圧ロールとから構成され、加熱ロール表面に被定着シートのトナー画像面を圧接触しながら通過させることにより定着を行うものであり、加熱ロール表面と被定着シートのトナー画像面が直接接触するため、熱効率が高く、有効で、迅速に定着を行うことができるという特徴を有している。一方、近年複写機の高速化、省エネルギー化の観点から、トナーに対する優れた低温定着特性が要求されている。低温定着が実現できることにより、省エネルギー化はもちろん、ウォームアップ時間の短縮による快適な操作性や、加熱ロールの小径化による画像形成装置の小型化を図ることができる。この様な低温定着性の優れたトナーとして、ポリエステル樹脂を結着樹脂としたトナーが提案されている。ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度が高いにもかかわらず、低軟化点の樹脂を得やすく、加熱溶融した時に、紙等の被定着シートに対する濡れ性がよく、より低温で十分な定着を行うことが可能である。

## 【0003】

一方、加熱ロール方式では、加熱ロール表面とトナー像とが加熱溶融状態で圧接触するために、トナー像の一部が加熱ロール表面に付着して転移し、次の被定着シート上に汚れを生じさせる現象、いわゆるオフセット現象の防止が課題となってくる。また、この加熱ロール方式では、ロール部に剥離爪を設けて、紙等の被定着シートがロール部を通過した後、ロールに巻き付くのを防止しているが、複写機の高速化によるストレスの増加や被定着シート先端部にソリッド等がある場合等、剥離不良や剥離爪による剥離爪傷が発生するという問題が生じる。そのため、加熱ロール表面をフッ素系樹脂等の剥離性の優れた樹脂で被覆する方法や、トナー中にポリプロピレンおよびポリエチレン等の剥離剤を含有させる

10

20

30

40

50

ことにより、加熱溶融時の離型性を向上させる方法が提案され、実施されている。

【0004】

しかしながら、ポリプロピレンおよびポリエチレン等のワックスは、比較的極性の強いポリエステル樹脂との相溶性が悪く、ポリエステル樹脂中に均質に微細分散させることが困難であり、樹脂中にワックスのドメインが形成される。このため、特に粉砕法でトナーを作製する場合、粉砕時にこのドメイン部分でトナーが粉砕され、トナー粒子表面にワックスが露出したりまたは遊離しやすく、トナーの粉体流動性や熱保存性の悪化、さらに感光体へのワックス成分の移行によって生じるフィルミングや、キャリアへのワックス成分の移行によるキャリア汚染等の2次障害をもたらすため、未だ解決すべき問題を残している。

10

【0005】

この様な課題を解決するために、特開平7-244402号公報に記載のように、分子末端に極性基を有する酸化型ポリオレフィンワックス等の変性ワックスを使用して、ポリエステル樹脂とワックスの相溶性を改善し、ワックスの分散性を向上させる技術が提案されているが、ポリエステル樹脂とワックスの相溶性を改善することにより、ワックスの分散性は向上するものの、結着樹脂の溶融粘度が低下することによる耐オフセット性の低下や、本来の離型剤としての効果が低下するという問題が生じる。

【0006】

また、ポリエステル樹脂自身にも、耐オフセット性を付与する目的で、分子量分布の二산화や、特公昭63-60904号公報に記載されているようなクロロホルム不溶分を含有するポリエステル樹脂の検討がなされている。しかしながら、これらの樹脂を使用することにより、トナーの耐オフセット性は向上するものの、元来強靱であるために粉砕性の向上に問題があるポリエステル樹脂の一層の粉砕性悪化を招き、複写画像の高画質化を達成するために必要な小粒径トナーの作製時に、生産性を大幅に低下させるという問題を有している。この問題を解決するために、特開平4-257868号公報においては、芳香族石油樹脂を使用して粉砕性と熱保存性を両立させる技術が、また、特開平8-278658号公報には、水素添加石油樹脂を使用して粉砕性と熱保存性を両立させる技術が提案されているが、これらの技術では粉砕性の改良は可能であるが、離型剤の分散性の改良には効果がなく、さらにトナーの帯電性を悪化させるという問題が生じる。

20

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の問題を解決することを目的とするものであり、粉砕性と熱保存性が両立でき、十分な低温定着性と耐オフセット性、および剥離性による広い定着可能温度領域を有する静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。また、粉体流動性の悪化によるトナーディスペンス不良や保管性の悪化、感光体へのフィルミングによる画像欠陥の発生、さらにキャリアへのインパクションによる帯電性の悪化等の弊害を生じない静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。

30

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記の問題を解決すべく鋭意検討した結果、トナーに、THF不溶分を10~30%含有するポリエステル樹脂からなる結着樹脂を用い、特定の脂肪族炭化水素-炭素数9以上の芳香族炭化水素共重合樹脂を含有させることによって、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0009】

すなわち、本発明の静電荷像現像用トナーは、THF不溶分を10~30%含有するポリエステル樹脂からなる結着樹脂、離型剤、着色剤、および脂肪族炭化水素モノマー成分として、イソプレン、ピペリレン、2-メチルブテン-1および2-メチルブテン-2からなる群から選択された少なくとも1種の脂肪族炭化水素モノマー成分と、ビニルトルエン、-メチルスチレンおよびイソプロペニルトルエンからなる群から選択された少なくとも1種の芳香族炭化水素モノマー成分とよりなる脂肪族炭化水素-炭素数9以上の芳

50

香族炭化水素共重合樹脂を含有することを特徴とする。

また、本発明の静電荷像現像剤は、上記の静電荷像現像用トナーとキャリアとよりなることを特徴とする。

【0010】

本発明の静電荷像現像用トナーにおいて、ポリエステル樹脂の酸価は5～50であり、軟化点は100～140であることが好ましい。また、トナーのTHF可溶分のGPCによる分子量が、 $3.0 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^6$ の範囲にピークまたはショルダーを有するのが好ましい。また、本発明の静電荷像現像剤において、キャリアが樹脂被覆層を有することが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において結着樹脂として使用するポリエステル樹脂は、THF不溶分を10～30%含有するものであれば、如何なるものでも使用することができるが、好ましいポリエステル樹脂としては、多価ヒドロキシ化合物と多価カルボン酸またはこれらの低級アルキルエステル、酸無水物、酸ハロゲン化物等の反応性誘導体とから得られるものがあげられる。

【0012】

多価ヒドロキシ化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,3-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、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のポリプロピレングリコール、ビスフェノールAおよびその誘導体、そのアルキレンオキサイド付加物、水素添加ビスフェノールA等の二価ヒドロキシ化合物、およびグリセリン、ソルビトール、1,4-ソルビタン、トリメチロールプロパン等の三価以上のヒドロキシ化合物を用いることができる。

【0013】

多価カルボン酸としては、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,2,7,8-オクテントラカルボン酸、n-オクチルコハク酸、1,3-ジカルボキシ-2-メチル-2-カルボキシメチルプロパン、テトラ(カルボキシメチル)メタン、マレイン酸、フマル酸、ドデセニルコハク酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸を用いることができる。

【0014】

本発明において、ポリエステル樹脂は、THF不溶分を10～30%含有することが必要であり、好ましくはTHF不溶分15～25%を含有するものである。ポリエステル樹脂のTHF不溶分が10%より低い場合には、樹脂の弾性が減少するので、耐オフセット性が低下し、一方、30%より高い場合には、トナーの製造性が悪くなり、粉体特性が悪く、また、低温定着性も劣ったものとなる。また、THF不溶分を含有することによる樹脂の弾性向上により、ロールとの剥離性も向上するため、低温域での剥離爪傷の発生が抑制される。

【0015】

なお、ここでいうTHF不溶分とは、以下の方法で算出したものを意味する。

(THF不溶分)... 粉砕した試料5gにTHF(テトラヒドロフラン)100gを加え、室温で24時間以上攪拌溶解させる。乾燥した濾紙の重量を秤量し、上記溶液を加圧濾過機で濾過し、濾過残渣および濾紙を乾燥させて重量を秤量し、得られた重量と濾紙の重量の差から算出する。

【0016】

本発明における上記ポリエステル樹脂は、THF不溶分が10～30%の範囲にある1種の樹脂より構成されていてもよいが、THF不溶分15～40%の樹脂と、THF不溶分

10

20

30

40

50

0%の樹脂とを混合したものが好ましい。この様に2種の樹脂を所定の割合で混合することにより所望の定着性を得られるように制御することが可能になる。THF不溶分15~40%の樹脂と、THF不溶分0%の樹脂との混合比率は、30:70~80:20の範囲にあるものが好ましく、より好ましくは、40:60~70:30の範囲にあるものである。

#### 【0017】

本発明における上記ポリエステル樹脂は、その軟化点が100~140の範囲にあるものが好ましく、より好ましくは105~140の範囲のものである。軟化点が100よりも低い場合には、熱保存性が悪化し、140よりも高い場合は、低温定着性が悪化する。また、ガラス転移温度は55~75の範囲が好ましく、より好ましくは55~70の範囲である。ガラス転移温度が55よりも低い場合には、熱保存性が悪化し、75よりも高い場合には、低温定着性が悪化する。また、本発明における上記ポリエステル樹脂は、その酸価(AV値)が5~50(KOHmg/g)の範囲にあるものが好ましく、より好ましくは10~40(KOHmg/g)の範囲にあるものである。酸価が5よりも低い場合には、十分な帯電量が得られず、50よりも高い場合には、帯電量は向上するものの、環境依存性が悪化するため、異なった環境による帯電の安定性が悪化する。

10

#### 【0018】

なお、ここでいう酸価は、樹脂1g中に含まれる遊離脂肪酸、樹脂酸等を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数を意味し、次の方法により算出される。

(酸価)...溶剤として、アセトン-トルエン(1:1)混合物にフェノールフタレイン溶液を滴下し、測定試料1gを溶解し、0.1mol/lのアルコール性水酸化カリウム標準溶液で滴定して算出する。

20

#### 【0019】

また、本発明におけるポリエステル樹脂は、そのTHF可溶分のGPCによる分子量が、少なくとも $4.0 \times 10^3$ ~ $7.0 \times 10^3$ の範囲にピークを有するものが好ましく、より好ましくは $4.0 \times 10^3$ ~ $6.0 \times 10^3$ の範囲である。THF可溶分のGPCによる分子量のピークが $4.0 \times 10^3$ よりも低い場合には、トナーの粉体流動性が悪化し、 $7.0 \times 10^3$ よりも高い場合には、トナーの低温定着性が悪化する。なお、ここでいう分子量は、スチレン換算による値である。

#### 【0020】

本発明において使用する脂肪族炭化水素-炭素数9以上の芳香族炭化水素共重合樹脂は、石油類のスチームクラッキングによりエチレン、プロピレン等を製造するエチレンプラントから副生する分解油成分に含まれるジオレフィンおよびモノオレフィンを原料として合成されるものであり、イソブレン、ピペリレン、2-メチルブテン1および2-メチルブテン-2からなる群から選択された少なくとも1種の脂肪族炭化水素モノマー成分と、ビニルトルエン、-メチルスチレンおよびイソプロペニルトルエンからなる群から選択された少なくとも1種の芳香族炭化水素モノマー成分とを共重合成分とした共重合体である。

30

#### 【0021】

さらに、芳香族炭化水素モノマーとしては、モノマー純度の高いピュアモノマーを使用すると、樹脂の着色や、加熱時の臭気を低く抑えることができるので、より好ましい。芳香族炭化水素モノマーの純度としては、95%以上が好ましく、より好ましくは98%以上である。芳香族炭化水素モノマーは、炭素数が9以上のモノマーであるビニルトルエン、-メチルスチレンおよびイソプロペニルトルエンから選択され、このモノマーと脂肪族炭化水素モノマーから得られる共重合樹脂は、炭素数9未満の芳香族炭化水素モノマーと脂肪族炭化水素モノマーから得られる共重合樹脂に比べて、ポリエステル樹脂との相溶性がより高くなる。さらに、トナー粉碎性や熱保存性を満足するために、共重合体の構成成分としては芳香族炭化水素モノマー成分の多い方が好ましい。ただし、芳香族炭化水素モノマー成分の量が多くなり過ぎると、離型剤の分散が悪化し、一方、脂肪族炭化水素モノマー成分の量が多くなり過ぎると、トナーの熱保存性が悪化する。

40

50

## 【0022】

本発明における上記脂肪族炭化水素 - 炭素数9以上の芳香族炭化水素共重合樹脂は、その環球式軟化点が80～170の範囲のものが好ましく、より好ましくは100～150の範囲のものである。ここでいう軟化点とは、JIS K6863-1994(ホットメルト接着剤の軟化点試験方法)に準じて測定した値を意味する。

## 【0023】

本発明に使用する上記脂肪族炭化水素 - 炭素数9以上の芳香族炭化水素共重合樹脂は、低分子量化しても高いガラス転移温度を有し、さらに各種樹脂、エラストマー、ワックスとの相溶性のバランスがよいと言う特徴を有しており、結着樹脂と熔融混合することにより、熱保存性と粉砕性を両立することが可能であり、トナーの帯電特性にも影響を与えない。

10

## 【0024】

さらに、上記脂肪族炭化水素 - 炭素数9以上の芳香族炭化水素共重合樹脂を、ポリエステル樹脂と、離型剤としてワックスと共に使用することにより、樹脂中のワックス分散性が著しく改善され、その結果、良好な粉体流動性および熱保有性を維持したまま、加熱ロールとの剥離性と耐オフセット性が著しく改善され、感光体へのワックスのフィルミングによる複写体の画像欠陥の発生や、キャリア汚染による帯電劣化も改善することができる。

## 【0025】

本発明において、上記脂肪族炭化水素 - 炭素数9以上の芳香族炭化水素共重合樹脂の使用量は、ポリエステル樹脂100重量部に対して、2～50重量部、好ましくは、3～30重量部の範囲である。使用量が2重量部よりも少ないと、ワックス分散向上効果が得られなくなり、50重量部よりも多くなると、トナーが過粉砕されやすくなり、現像機の中でトナーの粒子径が小さくなり、その結果、カブリが生じ、画像濃度が低くなり、現像性が低下する恐れがある。

20

## 【0026】

本発明において使用される離型剤としては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス等の脂肪族炭化水素系ワックス、カルナバワックス、モンタン酸エステルワックス等の脂肪酸ワックス等、公知の離型剤があげられるが、特に、ポリプロピレンワックスとポリエチレンワックスの併用が好ましい。ポリプロピレンワックスを使用することにより、低温域での剥離爪による剥離爪傷の発生が抑制され、また、耐オフセット性も向上するため、ポリエステル樹脂の優れた低温定着性を損なうことなく、広い定着可能温度領域を確保することができる。さらにポリエチレンワックスを使用することにより、定着後のトナー像表面の摩擦係数を低下することができ、そのため定着後のこすり画像強度の優れたトナーを提供することができ、自動原稿紙送り装置や、複写機内の紙送りロール等により、コピー原稿の画像表面が擦られて発生する、こすり汚れや画像にじみ等の画質の低下を防ぐことができる。また、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス共にコストの面からも好ましい。これらの離型剤の合計使用量は、トナー樹脂成分100重量部に対して、0.1～20重量部、より好ましくは2～10重量部に設定される。離型剤の使用量が0.1重量部よりも少ない場合には、十分な離型性が得られず、20重量部を越えると、帯電性、粉体流動性および熱保存性が低下する。

30

40

## 【0027】

本発明において、着色剤としては、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、キナクリドン、ベンジジンイエロー等、公知の着色剤を使用することができる。

本発明においては、さらに必要に応じて、帯電制御剤、磁性粉等を添加してもよい。帯電制御剤としては、クロム系アゾ染料、鉄系アゾ染料、アルミニウムアゾ染料、サリチル酸金属錯体等が使用される。磁性粉としては、コバルト、鉄、ニッケル等の強磁性金属、コバルト、鉄、ニッケル、アルミニウム、鉛、マグネシウム、亜鉛、マンガン等の金属の合金、酸化物等の公知の磁性体が使用される。

## 【0028】

50

本発明におけるトナーは、そのTHF可溶分のGPCによる分子量が、 $3.0 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^6$  の範囲にピークまたはショルダーを有することが好ましく、より好ましくは $4.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$  の範囲にピークまたはショルダーを有するものである。特に熔融混練によりトナーを作成する場合には、混練時のシェアによりTHF不溶分の架橋部分が一部切断され、これがGPCの高分子量側のピークまたはショルダーとして現れる。このためこのピークまたはショルダーが混練状態を現す一つの指標となる。混練時のシェアが強すぎ、THF不溶分の架橋部分が過剰に切断されてしまうと、高分子量側のピークまたはショルダーが $3.0 \times 10^5$  未満となり、トナーに十分な耐オフセット性が得られなくなる。また、高分子量側のピークまたはショルダーが $3.0 \times 10^6$  を超える範囲にあるということは、混練時のシェアが十分ではなく、顔料や離型剤の分散が不十分になり、帯電性、粉体流動性または保存性が悪化する。

10

#### 【0029】

本発明のトナーは、上記のTHF不溶分を10～30%含有するポリエステル樹脂からなる結着樹脂、離型剤、着色剤、脂肪族炭化水素-炭素数9以上の芳香族炭化水素共重合樹脂、および必要に応じて帯電制御剤および磁性粉を、ヘンシェルミキサーで混合した後、パンバリーミキサーまたはエクストルーダー等の混練機で熔融混練し、得られた混練物を圧延/冷却した後、ハンマーミルで粗粉碎後、ジェットミルで微粉碎し、風力分級機で分級することによって製造することができる。

#### 【0030】

上記トナーには、外添剤をヘンシェルミキサー等で混合することができる。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、カーボンブラック等の無機微粒子、およびポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、シリコーン樹脂等のポリマー微粒子等、外添剤として公知の微粒子を使用することができる。

20

#### 【0031】

上記のようにして作製される本発明の静電荷像現像用トナーは、一成分現像剤として使用してもよいが、キャリアと混合して二成分現像剤として使用してもよい。本発明の静電荷像現像剤がキャリアとトナーからなる場合、キャリアとしては、樹脂被覆層を有する樹脂被覆キャリアを好適に使用することができる。樹脂被覆キャリアは、芯材の表面に樹脂を被覆したものであって、芯材としては、例えば、鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉等の磁性を有する粉体をあげることができる。被覆する樹脂としては、例えば、フッ素樹脂、ビニル樹脂、シリコーン樹脂等があげられる。

30

#### 【0032】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明は、それらによって限定されるものではない。

実施例および比較例において用いた結着樹脂を表1および表2に、脂肪族炭化水素-芳香族炭化水素共重合樹脂を表3に示す。なお、表1におけるH体は、THF不溶分を含むポリエステル樹脂を、L体は、THF不溶分を含まないポリエステル樹脂を意味する。また、これらポリエステル樹脂の構成成分は次の通りである。

40

#### 【0033】

ポリエステル樹脂AのH体：ビスフェノールAエチレンオキシド付加物/ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物/テレフタル酸/無水トリメリット酸/ドデセニルコハク酸縮合物

ポリエステル樹脂AのL体：ビスフェノールAエチレンオキシド付加物/ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物/テレフタル酸縮合物

ポリエステル樹脂BのH体：ビスフェノールAエチレンオキシド付加物/ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物/テレフタル酸/無水トリメリット酸/ドデセニルコハク酸縮合物

ポリエステル樹脂BのL体：ビスフェノールAエチレンオキシド付加物/ビスフェノール

50

ルAプロピレンオキサイド付加物/テレフタル酸縮合物

ポリエステル樹脂CのH体：ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物/テレフタル酸/無水トリメリット酸/ドデセニルコハク酸縮合物

ポリエステル樹脂CのL体：ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物/テレフタル酸/無水トリメリット酸縮合物

ポリエステル樹脂DのH体：ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物/テレフタル酸/無水トリメリット酸/ドデセニルコハク酸縮合物

ポリエステル樹脂DのL体：ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物/テレフタル酸/無水トリメリット酸縮合物 10

ポリエステル樹脂EのH体：ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物/テレフタル酸/無水トリメリット酸/ドデセニルコハク酸縮合物

ポリエステル樹脂EのL体：ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物/ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物/テレフタル酸/無水トリメリット酸縮合物

【0034】

【表1】

樹脂	H体/L体混合比	THF 不溶分 (Total)	Tg	軟化点	酸価 (KOHmg/ g)	GPC 分子量 ピーク
ポリエステル樹脂A	H体(THF不溶分28.7%) : L体(THF不溶分0%)=70 : 30	20.1%	62.9 ℃	129.3℃	15.0	$5.8 \times 10^3$
ポリエステル樹脂B	H体(THF不溶分37.7%) : L体(THF不溶分0%)=60 : 40	22.6%	65.2 ℃	133.5℃	14.2	$5.1 \times 10^3$
ポリエステル樹脂C	H体(THF不溶分28.3%) : L体(THF不溶分0%)=62 : 38	17.5%	60.1 ℃	128.0℃	27.9	$5.4 \times 10^3$
ポリエステル樹脂D	H体(THF不溶分39.0%) : L体(THF不溶分0%)=80 : 20	31.2%	62.7 ℃	140.6℃	23.3	$5.3 \times 10^3$
ポリエステル樹脂E	H体(THF不溶分12.9%) : L体(THF不溶分0%)=60 : 40	7.7%	61.6 ℃	120.8℃	29.4	$4.9 \times 10^3$

20

30

40

【表2】

樹脂	共重合比	Tg	Total Mw
スチレン-ブチルアクリレート 共重合樹脂A	St/BA=80:20	59.2℃	$3.0 \times 10^5$

【0035】

【表3】

50

	組成	軟化点
脂肪族炭化水素-芳香族炭化水素共重合石油樹脂 A	C5系石油留分(イソプレン/ビペリレン/純度98%イソプロペニルトルエン=モノマー重量比(1.5/1.5/97))	125℃
脂肪族炭化水素-芳香族炭化水素共重合石油樹脂 B	C5系石油留分(イソプレン/純度98%イソプロペニルトルエン/純度98% $\alpha$ -メチルスチレン=モノマー重量比(5/50/45))	125℃
脂肪族炭化水素-芳香族炭化水素共重合石油樹脂 C	C5系石油留分(イソプレン/純度98%イソプロペニルトルエン/純度98% $\alpha$ -メチルスチレン=モノマー重量比(30/35/35))	115℃

10

## 【0036】

## 実施例1

20

ポリエステル樹脂A	79重量部
カーボンブラック(BPL、キャボット社製)	6重量部
脂肪族炭化水素-芳香族炭化水素共重合樹脂A	10重量部
ポリプロピレンワックス(P200、三井化学社製)	4重量部
ポリエチレンワックス(PE130、クラリアント ジャパン社製)	1重量部

上記成分の混合物をバンバリーミキサーによって5分間溶融混練し、その後、圧延/冷却し、ハンマーミルで粗粉碎後、ジェットミルで微粉碎し、風力分級機で分級して、体積平均粒径9.0 $\mu$ mのトナー母体粒子を得た。このトナー母体粒子100重量部に対して、酸化チタン1.0重量部と疎水性シリカ0.3重量部をヘンシェルミキサーによって混合し、トナーを得た。また、このトナー6重量部と、フェライトコアにスチレン-アクリル樹脂2%をコーティングした粒径50 $\mu$ mのキャリア100重量部とを混合して現像剤を得た。

30

## 【0037】

## 実施例2

ポリエステル樹脂Aの代わりに、ポリエステル樹脂Bを使用した以外は、実施例1と同様にして、トナーおよび現像剤を得た。

40

## 実施例3

ポリエステル樹脂Aの代わりに、ポリエステル樹脂Cを使用した以外は、実施例1と同様にして、トナーおよび現像剤を得た。

## 実施例4

脂肪族炭化水素-芳香族炭化水素共重合樹脂Aの代わりに、脂肪族炭化水素-芳香族炭化水素共重合樹脂Bを使用した以外は、実施例1と同様にして、トナーおよび現像剤を得た。

## 実施例5

脂肪族炭化水素-芳香族炭化水素共重合樹脂Aの代わりに、脂肪族炭化水素-芳香族炭化水素共重合樹脂Cを使用した以外は、実施例1と同様にして、トナーおよび現像剤を得た

50

。

## 【 0 0 3 8 】

## 実施例 6

ポリエステル樹脂 A	6 9 重量部	
カーボンブラック (BPL、キャボット社製)	6 重量部	
脂肪族炭化水素-芳香族炭化水素共重合樹脂 A	2 0 重量部	
ポリプロピレンワックス (P 2 0 0、三井化学社製)	4 重量部	
ポリエチレンワックス (P E 1 3 0、クラリアント ジャパン社製)	1 重量部	10

上記成分の混合物を用い、実施例 1 と同様にしてトナーおよび現像剤を得た。

## 実施例 7

ポリエステル樹脂 A	8 4 重量部	
カーボンブラック (BPL、キャボット社製)	6 重量部	
脂肪族炭化水素-芳香族炭化水素共重合樹脂 A	5 重量部	
ポリプロピレンワックス (P 2 0 0、三井化学社製)	4 重量部	20
ポリエチレンワックス (P E 1 3 0、クラリアント ジャパン社製)	1 重量部	

上記成分の混合物を用い、実施例 1 と同様にしてトナーおよび現像剤を得た。

## 【 0 0 3 9 】

## 実施例 8

ポリエステル樹脂 A	7 4 重量部	
カーボンブラック (BPL、キャボット社製)	6 重量部	
脂肪族炭化水素-芳香族炭化水素共重合樹脂 A	1 0 重量部	30
ポリプロピレンワックス (P 2 0 0、三井化学社製)	8 重量部	
ポリエチレンワックス (P E 1 3 0、クラリアント ジャパン社製)	2 重量部	

上記成分の混合物を用い、実施例 1 と同様にしてトナーおよび現像剤を得た。

## 実施例 9

ポリエステル樹脂 B	7 9 重量部	
カーボンブラック (BPL、キャボット社製)	6 重量部	
脂肪族炭化水素 - 芳香族炭化水素共重合樹脂 A	1 0 重量部	40
低融点ポリエチレンワックス (融点 : 8 7 . 7 )	5 重量部	

上記成分の混合物を用い、実施例 1 と同様にしてトナーおよび現像剤を得た。

## 実施例 1 0

ポリエステル樹脂 C	7 9 重量部	
カーボンブラック (BPL、キャボット社製)	6 重量部	
脂肪族炭化水素 - 芳香族炭化水素共重合樹脂 B	1 0 重量部	
パラフィンワックス (融点 : 8 0 . 0 )	5 重量部	

上記成分の混合物を用い、実施例 1 と同様にしてトナーおよび現像剤を得た。

## 【 0 0 4 0 】

## 比較例 1

ポリエステル樹脂 A の代わりに、ポリエステル樹脂 D を使用した以外は、実施例 1 と同様に、トナーおよび現像剤を得た。

比較例 2

ポリエステル樹脂 A の代わりに、ポリエステル樹脂 E を使用した以外は、実施例 1 と同様に、トナーおよび現像剤を得た。

比較例 3

ポリエステル樹脂 A の代わりに、スチレン - ブチルアクリレート共重合樹脂 A を使用した以外は、実施例 1 と同様に、トナーおよび現像剤を得た。

【 0 0 4 1 】

比較例 4

ポリエステル樹脂 A	89 重量部	
カーボンブラック (BPL、キャボット社製)	6 重量部	
ポリプロピレンワックス (P200、三井化学社製)	4 重量部	
ポリエチレンワックス (PE130、クラリアント ジャパン社製)	1 重量部	

10

上記成分の混合物を用い、実施例 1 と同様にトナーおよび現像剤を得た。

比較例 5

脂肪族炭化水素 - 芳香族炭化水素共重合樹脂 A の代わりに、脂肪族炭化水素石油樹脂 (C5 系石油留分: イソプレン / ピペリレン = 50 / 50 を使用した以外は、実施例 1 と同様に、トナーおよび現像剤を得た。

【 0 0 4 2 】

比較例 6

脂肪族炭化水素 - 芳香族炭化水素共重合樹脂 A の代わりに、芳香族炭化水素石油樹脂 (C9 系石油留分: -メチルスチレン) を使用した以外は、実施例 1 と同様に、トナーおよび現像剤を得た。

比較例 7

ポリエステル樹脂 A	89 重量部	
カーボンブラック (BPL、キャボット社製)	6 重量部	
酸化ポリエチレンワックス (融点: 90.3 )	5 重量部	

上記成分の混合物を用い、実施例 1 と同様にトナーおよび現像剤を得た。

比較例 8

ポリエステル樹脂 A	79 重量部	
カーボンブラック (BPL、キャボット社製)	6 重量部	
脂肪族炭化水素 - 芳香族炭化水素共重合樹脂 A	10 重量部	

上記成分の混合物を用い、実施例 1 と同様にトナーおよび現像剤を得た。

【 0 0 4 3 】

上記のようにして得られた実施例および比較例のトナーおよび現像剤について、それぞれ離型剤分散性、トナー流動性、トナー熱凝集度 (熱保存性)、トナー粉碎性、感光体フィルムミング、最低定着温度、オフセット温度、剥離爪傷消失温度、こすり画像濃度について評価した。なお、すべての実施例及び比較例 3 を除くすべての比較例で得られたトナーは、THF 可溶分の GPC による分子量が  $3.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$  の範囲にピークまたはショルダーを有していた。

20

30

40

【 0 0 4 4 】

< 離型剤分散性 >

トナー切片を透過型電子顕微鏡によって観察し、目視グレードで G1 ~ G5 まで評価した。G2 以下を許容範囲とした。

< トナー流動性 >

50

富士ゼロックス社製のV550改造機によって連続駆動で1分間にトナーカートリッジから滴下するトナー量を測定した。15g以上を許容範囲とした。

<トナー熱凝集度>

パウダーテスター(ホソカワミクロン社製)を用い、上段より目開き45 $\mu$ m、38 $\mu$ mおよび26 $\mu$ mのふるいを直列に配置し、45 $\mu$ mのふるい上に正確に秤量した2gのトナーを投入し、振幅1mmで90秒間振動を与え、振動後の各ふるい上のトナー重量を測定し、それぞれに0.5、0.3および0.1の重みをかけて加算し、百分率で算出したものである。試料であるトナーは、50/50%RHの環境下で約24時間放置した後のものを使用した。20以下を許容範囲とした。

【0045】

<トナー粉碎性>

ジェットミルによって混練粗粉碎物を微粉碎する際、体積平均粒径(コールターカウンターTA-11型、アパーチャー径100 $\mu$ m)9.0 $\mu$ mになる供給量の比(実施例1を1.0とし、その他をこの供給量で割って算出)をトナー粉碎性指標とした。トナー粉碎性指標が大きいほど粉碎されやすく、0.8以上を許容範囲とした。

<感光体フィルミング>

富士ゼロックス社製のV550改造機によって10万枚コピーした後、感光体フィルミングによる画像欠陥を評価し、G5(悪い)~G1(良い)にグレード付けした。

【0046】

<最低定着温度>

富士ゼロックス社製のV550改造機によって定着温度を変えて定着を実施した。ソリッド画像を2つ折りにして、そのレベルを目視グレード評価し、許容レベルになる最低温度を測定した。実用上問題のない温度は約135以下である。なお、紙は、富士ゼロックス社製L紙を用いた。

<オフセット温度>

富士ゼロックス社製のV550改造機の定着ロールの回転数を下げ、プロセススピードを従来の300mm/sから180mm/sにした条件下で、定着温度を変えて定着を実施し、オフセットが発生した温度を評価した。許容範囲は240で未発生の場合である。なお、紙は、富士ゼロックス社製L紙を用いた。

【0047】

<剥離爪傷消失温度>

富士ゼロックス社製のV550改造機によって定着温度を変えて定着を実施し、画像先端部分のベタ黒画像において発生する剥離爪傷が実用上問題にならないレベルに達する最低温度を測定した。実用上問題のない温度は約135以下である。なお、紙は、富士ゼロックス社製L紙を用いた。

<こすり画像濃度>

富士ゼロックス社製のV550改造機によって定着を実施し、5枚の原稿をV550の自動原稿送り装置にセットして送り、2枚目以降の原稿の裏汚れを目視グレード評価により、G5(悪い)~G1(良い)にグレード付けした。G2以下を許容範囲とした。なお、紙は、富士ゼロックス社製L紙を用いた。

【0048】

上記の結果を表4に示す。

【表4】

10

20

30

40

No.	離型剤分散		トナー流動性		トナー熱凝聚度		トナー粉砕性指数		感光体フィルミング		最低定着温度		オフセット温度		剥離爪傷消失温度		こすり画像濃度		総合評価
	分散G	評価	流動性	評価	熱凝聚度	評価	粉砕性指数	評価	フィルミングG	評価	最低定着温度	評価	オフセット温度	評価	消失温度	評価	濃度	評価	
実施例1	G1	○	20g	○	10.2	○	1.0	○	G1	○	130°C	○	240°C未発生	○	<130°C	○	G1	○	○
実施例2	G1	○	21g	○	10.0	○	0.9	○	G1	○	132°C	○	240°C未発生	○	<130°C	○	G1	○	○
実施例3	G1	○	20g	○	11.0	○	1.2	○	G1	○	128°C	○	240°C未発生	○	<130°C	○	G1	○	○
実施例4	G1	○	20g	○	10.4	○	1.0	○	G1	○	130°C	○	240°C未発生	○	<130°C	○	G1	○	○
実施例5	G1	○	18g	○	12.0	○	1.0	○	G1	○	129°C	○	240°C未発生	○	<130°C	○	G1	○	○
実施例6	G1	○	22g	○	9.2	○	1.4	○	G1	○	134°C	○	240°C未発生	○	130°C	○	G1.5	○	○
実施例7	G1.5	○	18g	○	14.2	○	0.8	○	G1.5	○	128°C	○	240°C未発生	○	<130°C	○	G1	○	○
実施例8	G1.5	○	18g	○	13.8	○	1.1	○	G1	○	132°C	○	240°C未発生	○	<130°C	○	G1	○	○
実施例9	G1	○	18g	○	15.8	○	1.0	○	G1	○	130°C	○	240°C未発生	○	<130°C	○	G1	○	○
実施例10	G1	○	17g	○	14.9	○	1.0	○	G1	○	130°C	○	240°C未発生	○	<130°C	○	G1	○	○
比較例1	G2	△	21g	○	9.8	○	0.8	○	G1	○	136°C	△	240°C未発生	○	未発生	○	G1	○	△
比較例2	G1	○	18g	○	10.9	○	1.4	○	G1	○	126°C	○	210°C発生	x	135°C	△	G1	○	x
比較例3	G1	○	22g	○	8.8	○	1.2	○	G1	○	140°C	x	240°C未発生	○	135°C	△	G2.5	x	x
比較例4	G4	x	12g	x	20.4	x	0.6	x	G5	x x	128°C	○	240°C未発生	○	未発生	○	G1	○	x
比較例5	G2.5	x	14g	x	17.8	△	0.7	△	G3	x	130°C	○	240°C未発生	○	未発生	○	G1	○	x
比較例6	G3	x	15g	△	18.9	△	0.8	○	G3	x	130°C	○	240°C未発生	○	未発生	○	G1	○	x
比較例7	G1.5	○	14g	x	21.2	x	0.6	x	G2	△	130°C	○	230°C発生	△	138°C	x	G1	○	x
比較例8	-	-	25g	○	6.8	○	0.9	○	G1	○	126°C	○	200°C発生	x	160°C	x x	G5	x x	x

10

20

30

40

【0049】

【発明の効果】

本発明の静電荷像現像用トナーおよび静電荷像現像剤は、トナー粉砕性と流動性、熱保存性が両立でき、感光体へのフィルミングによる画像欠陥の発生、キャリアへのインパクションによる帯電性の悪化等の弊害を生じなく、最低定着温度および剥離爪傷消失温度が低く、耐オフセット性に優れた広い定着可能温度域を持ち、定着後の耐こすり性にも優れたものである。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 杉崎 裕  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 澁谷 裕作  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 磯貝 香苗

- (56)参考文献 特開平09-222751(JP,A)  
特開平09-138525(JP,A)  
特開平10-176012(JP,A)  
特開平03-188468(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
G03G 9/087  
G03G 9/08 365