

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5473354号  
(P5473354)

(45) 発行日 平成26年4月16日 (2014. 4. 16)

(24) 登録日 平成26年2月14日 (2014. 2. 14)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 G 15/08 (2006. 01)

G O 3 G 15/08 1 1 2

G O 3 G 9/08 (2006. 01)

G O 3 G 9/08

G O 3 G 9/087 (2006. 01)

G O 3 G 9/08 3 6 5

G O 3 G 9/08 3 7 4

G O 3 G 9/08 3 7 5

請求項の数 7 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-38787 (P2009-38787)  
 (22) 出願日 平成21年2月23日 (2009. 2. 23)  
 (65) 公開番号 特開2010-197424 (P2010-197424A)  
 (43) 公開日 平成22年9月9日 (2010. 9. 9)  
 審査請求日 平成24年2月23日 (2012. 2. 23)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100096828  
 弁理士 渡辺 敬介  
 (74) 代理人 100110870  
 弁理士 山口 芳広  
 (72) 発明者 渡部 恵美  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ヤノン株式会社内  
 (72) 発明者 青木 健二  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー容器及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トナーを収納している電子写真用トナー容器において、  
 該電子写真用トナー容器は、トナー封止部材を有し、  
 該トナー封止部材には、可塑剤が添加されている熱可塑性エラストマーが使用されてお

り、  
 該可塑剤は、パラフィンオイルであり、

該可塑剤が添加されている熱可塑性エラストマーのテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量の分子量分布チャートにおいて、分子量 800 以下の成分が占める割合 (面積比率) が 0.05

10

～ 30.00% であり、  
 該トナーは、結着樹脂、着色剤及びワックス成分を含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有し、

該トナーのテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量の分子量分布チャートにおいて、分子量 1,000 ～ 5,000 の成分が占める割合 (面積比率) が 5.0 ～ 40.0% であり、

該トナーの 100 における粘度が 3,000 ～ 60,000 Pa・s であることを特徴とする電子写真用トナー容器。

【請求項 2】

前記可塑剤が添加されている熱可塑性エラストマーのテトラヒドロフラン (THF) 可

20

溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量の分子  
量分布チャートにおいて、分子量800以下の成分が占める割合（面積比率）が0.05  
～15.00%である請求項1に記載の電子写真用トナー容器。

【請求項3】

前記トナーのテトラヒドロフラン（THF）不溶分が10.0質量%以下である請求項  
1又は2に記載の電子写真用トナー容器。

【請求項4】

前記トナーに対する微小圧縮試験において、測定温度25℃で、前記トナーの1粒子に  
負荷速度 $9.80 \times 10^{-5} \text{ N / sec}$ で荷重を加え、 $2.94 \times 10^{-4} \text{ N}$ の最大荷重に達  
した後、前記最大荷重で0.1秒間放置して得られる変位量（ $\mu\text{m}$ ）を最大変位量 $X_3$ と  
し、前記0.1秒間放置後、除荷速度 $9.80 \times 10^{-5} \text{ N / sec}$ で荷重を減らし、荷重  
が0となったときに得られる変位量（ $\mu\text{m}$ ）を変位量 $X_4$ としたとき、 $\{ (X_3 - X_4) /$   
 $X_3 \} \times 100$ で表わされる復元率 $Z(25)(\%)$ が、

$$40 \leq Z(25) \leq 80$$

の関係を満足する請求項1～3のいずれか1項に記載の電子写真用トナー容器。

【請求項5】

前記トナーに対する微小圧縮試験において、測定温度50℃で、該トナーの1粒子に負  
荷速度 $9.80 \times 10^{-5} \text{ N / sec}$ で荷重を加え、 $2.94 \times 10^{-4} \text{ N}$ の最大荷重に達し  
た後、前記最大荷重で0.1秒間放置して得られる変位量（ $\mu\text{m}$ ）を最大変位量 $X_3'$ と  
し、前記0.1秒間放置後、除荷速度 $9.80 \times 10^{-5} \text{ N / sec}$ で荷重を減らし、荷重  
が0となったときに得られる変位量（ $\mu\text{m}$ ）を変位量 $X_4'$ としたとき、

$$\{ (X_3' - X_4') / X_3' \} \times 100 \text{ で表わされる復元率 } Z(50)(\%) \text{ が、}$$

$$10 \leq Z(50) \leq 55$$

の関係を満足する請求項1～4のいずれか1項に記載の電子写真用トナー容器。

【請求項6】

前記トナー粒子が、懸濁重合法により得られたトナー粒子である請求項1～5のいずれ  
か1項に記載の電子写真用トナー容器。

【請求項7】

トナーを収納している電子写真用トナー容器を用いる画像形成方法において、  
該電子写真用トナー容器は、トナー封止部材を有し、  
該トナー封止部材には、可塑剤が添加されている熱可塑性エラストマーが使用されてお  
り、

該可塑剤は、パラフィンオイルであり、

該可塑剤が添加されている熱可塑性エラストマーのテトラヒドロフラン（THF）可溶  
分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量の分子  
量分布チャートにおいて、分子量800以下の成分が占める割合（面積比率）が0.05  
～30.00%であり、

該トナーは、結着樹脂、着色剤及びワックス成分を含有するトナー粒子と、無機微粉体  
とを有し、

該トナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラ  
フィー（GPC）により測定される分子量の分子量分布チャートにおいて、分子量1,0  
00～5,000の成分が占める割合（面積比率）が5.0～40.0%であり、

該トナーの100℃における粘度が $3,000 \sim 60,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である  
ことを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法に用いられるトナー容器、及び該トナー容器を用いた画像形成方  
法に関するものである。

【背景技術】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 2 】

従来より、トナーによる電子写真画像形成方法を用いた電子写真画像形成装置においては、収容しているトナーが外部へ漏れないように、トナー容器を構成する枠体間や部品間を複数のシール部材で封止するように構成されている。シール部材としては、発泡ウレタンフォームや軟質ゴム、エラストマー樹脂などの弾性体やフェルト等が用いられる。前記シール部材は前記枠体間や部品間の接合部に設けられ、所定量の潰し量をもって圧縮変形されてシールする方法が一般的に用いられている。

## 【 0 0 0 3 】

一方、凸部を確実に圧接させるためにシール部材の貼り付け精度が更に重要になるため手作業によって精度良く貼り付け作業を行なう必要があった。

10

## 【 0 0 0 4 】

このような作業を改善するために、シール部材間に所定の空間を設けて接着剤やホットメルト等を充填剤として上記所定の空間に注入してシール部材間を封止シールする構成が行われている（例えば、特許文献 1 参照）。

## 【 0 0 0 5 】

しかしながら、シール部材と接着剤やホットメルト等の充填剤との境界部のシール安定性にバラツキが生じることが懸念される。

## 【 0 0 0 6 】

そこで、シール部材と接着剤やホットメルト等の充填剤を一体化したシール構成とすることで上記懸念点が低減できると考えた。この場合、一体化したシール部材を所定の空間に注入充填する方法が採用できるが、そのためにはシール部材の硬度をある程度低下させてシール部材注入のハンドリング性を向上させる工夫が必要である。例えば、シール部材の材料構成やその物性を調整しシール部材の硬度をコントロールすることが挙げられる。具体的には、シール部材材料の分子量低下や可塑剤を使用する場合はその増量により、シール部材の硬度を低下させることができ、シール部材注入のハンドリング性を向上させることができる。

20

## 【 0 0 0 7 】

一方、トナーは、近年の画像形成装置の省エネルギー化に対する要求に対応するために、更なる低温定着性が求められており、その対応として、トナーのガラス転移点（ $T_g$ ）を下げることや、トナーの分子量を下げる等の手法が挙げられる。しかしながら、単純にトナー  $T_g$  や分子量を下げてしまうとトナーの保存安定性が損なわれたり、更にはトナーの耐ストレス性の低下に伴う種々の弊害を引き起こしてしまう可能性が高い。

30

## 【 0 0 0 8 】

特に、低温定着性対応トナーが上記のような注入方法を採用できるハンドリング性が良好なシール部材を使用したトナー容器に収容されている場合、双方の低分子量成分の影響で、特に高温下でのトナーの保存安定性悪化や耐ストレス性の低下に伴う種々の弊害が助長されてしまう可能性が非常に高く、これを抑制・改善できる方法は見出されていない。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 9 】

40

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 4 - 1 2 6 0 0 3 号公報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 0 】

本発明の目的は、定着性が良好で、且つ、高温高湿下での長期間に亘る複写又はプリント、及び長期間に亘る放置によっても、カブリによる画質低下のない現像性の安定した画像が得られるトナーを収納し得るトナー容器、及び該トナー容器を用いた画像形成方法を提供することにある。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 1 】

50

上記課題を解決するための本発明は、以下の通りである。

【0012】

< 1 > トナーを収納している電子写真用トナー容器において、

該電子写真用トナー容器は、トナー封止部材を有し、

該トナー封止部材には、可塑剤が添加されている熱可塑性エラストマーが使用されており、

該可塑剤は、パラフィンオイルであり、

該可塑剤が添加されている熱可塑性エラストマーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量の分子量分布チャートにおいて、分子量800以下の成分が占める割合（面積比率）が0.05

10

～30.00%であり、

該トナーは、結着樹脂、着色剤及びワックス成分を含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有し、

該トナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量の分子量分布チャートにおいて、分子量1,000～5,000の成分が占める割合（面積比率）が5.0～40.0%であり、

該トナーの100における粘度が3,000～60,000Pa・sであることを特徴とする電子写真用トナー容器。

【0013】

< 2 > 前記可塑剤が添加されている熱可塑性エラストマーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量の分子量分布チャートにおいて、分子量800以下の成分が占める割合（面積比率）が0.05～15.00%である< 1 >に記載の電子写真用トナー容器。

20

【0014】

< 3 > 前記トナーのテトラヒドロフラン（THF）不溶分が10.0質量%以下である< 1 >又は< 2 >に記載の電子写真用トナー容器。

【0015】

< 4 > 前記トナーに対する微小圧縮試験において、測定温度25で、前記トナーの1粒子に負荷速度 $9.80 \times 10^{-5} \text{ N/s}$ で荷重を加え、 $2.94 \times 10^{-4} \text{ N}$ の最大荷重に達した後、前記最大荷重で0.1秒間放置して得られる変位量（ $\mu\text{m}$ ）を最大変位量 $X_3$ とし、前記0.1秒間放置後、除荷速度 $9.80 \times 10^{-5} \text{ N/s}$ で荷重を減らし、荷重が0となったときに得られる変位量（ $\mu\text{m}$ ）を変位量 $X_4$ としたとき、 $\{(X_3 - X_4) / X_3\} \times 100$ で表わされる復元率 $Z(25)(\%)$ が、

30

$$40 \leq Z(25) \leq 80$$

の関係を満足する< 1 >～< 3 >のいずれかに記載の電子写真用トナー容器。

【0016】

< 5 > 前記トナーに対する微小圧縮試験において、測定温度50で、該トナーの1粒子に負荷速度 $9.80 \times 10^{-5} \text{ N/s}$ で荷重を加え、 $2.94 \times 10^{-4} \text{ N}$ の最大荷重に達した後、前記最大荷重で0.1秒間放置して得られる変位量（ $\mu\text{m}$ ）を最大変位量 $X_3'$ とし、前記0.1秒間放置後、除荷速度 $9.80 \times 10^{-5} \text{ N/s}$ で荷重を減らし、荷重が0となったときに得られる変位量（ $\mu\text{m}$ ）を変位量 $X_4'$ としたとき、

40

$\{(X_3' - X_4') / X_3'\} \times 100$ で表わされる復元率 $Z(50)(\%)$ が、

$$10 \leq Z(50) \leq 55$$

の関係を満足する< 1 >～< 4 >のいずれかに記載の電子写真用トナー容器。

【0017】

< 6 > 前記トナー粒子が、懸濁重合法により得られたトナー粒子である< 1 >～< 5 >のいずれかに記載の電子写真用トナー容器。

【0018】

< 7 > トナーを収納している電子写真用トナー容器を用いる画像形成方法において、該電子写真用トナー容器は、トナー封止部材を有し、

50

該トナー封止部材には、可塑剤が添加されている熱可塑性エラストマーが使用されており、

該可塑剤は、パラフィンオイルであり、

該可塑剤が添加されている熱可塑性エラストマーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される分子量の分子量分布チャートにおいて、分子量８００以下の成分が占める割合（面積比率）が０．０５～３０．００％であり、

該トナーは、結着樹脂、着色剤及びワックス成分を含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有し、

該トナーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される分子量の分子量分布チャートにおいて、分子量１，０００～５，０００の成分が占める割合（面積比率）が５．０～４０．０％であり、

該トナーの１００における粘度が３，０００～６０，０００Ｐａ・ｓであることを特徴とする画像形成方法。

【発明の効果】

【００１９】

本発明によれば、トナー封止部材として使用する熱可塑性エラストマーの分子量分布とトナーの分子量分布及び粘度を適宜調製することにより、定着性が良好で、且つ、高温高湿下での長期間に亘る複写又はプリント、及び長期間に亘る放置によっても、カブリによる画質低下のない現像性の安定した画像が得られるトナーを収納し得るトナー容器、及び該トナー容器を用いた画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２０】

【図１】本発明で使用可能な画像形成装置の概略断面図である。

【図２】トナーの微小圧縮試験における荷重－変位曲線である。

【発明を実施するための形態】

【００２１】

本発明の電子写真用トナー容器は、トナー封止部材として熱可塑性エラストマーを使用しており、該熱可塑性エラストマーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される分子量の分子量分布チャートにおいて、分子量８００以下の成分が占める割合（面積比率）が０．０５乃至３０．００％であり、該トナーは、結着樹脂、着色剤、及びワックス成分を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有し、該トナーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される分子量の分子量分布チャートにおいて、分子量１，０００乃至５，０００の成分が占める割合（面積比率）が５．０乃至４０．０％であり、該トナーの１００における粘度が３，０００乃至６０，０００Ｐａ・ｓであることを特徴とする。

【００２２】

また、本発明の画像形成方法は、トナーを収納している電子写真用トナー容器において、該トナー容器は、トナー封止部材として熱可塑性エラストマーを使用しており、該熱可塑性エラストマーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される分子量の分子量分布チャートにおいて、分子量８００以下の成分が占める割合（面積比率）が０．０５乃至３０．００％であり、該トナーは、結着樹脂、着色剤、及びワックス成分を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有し、該トナーのテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される分子量の分子量分布チャートにおいて、分子量１，０００乃至５，０００の成分が占める割合（面積比率）が５．０乃至４０．０％であり、該トナーの１００における粘度が３，０００乃至６０，０００Ｐａ・ｓであることを特徴とする。

【００２３】

10

20

30

40

50

本発明者らの鋭意検討の結果、定着性が良好で、且つ、高温高湿下での長期間に亘る複写又はプリント、及び長期間に亘る放置によっても、カブリによる画質低下のない現像性の安定した画像を得るには、トナー封止部材として使用する熱可塑性エラストマーの分子量分布とトナーの分子量分布及び粘度を適宜調整することが重要であることが明らかになった。

【0024】

トナー封止部材に使用している熱可塑性エラストマー中の低分子量成分、本発明では分子量800以下の成分は、高温下において、トナー封止部材表面に存在しやすくなる。従って、トナー封止部材近傍のトナー表面に該成分が付着しやすくなる。一方、トナー中の低分子量成分、本発明では分子量1,000乃至5,000の成分が存在することで、トナーとトナー封止部材中の低分子量成分との親和性が高まる。

10

【0025】

本発明では、トナー封止部材の低分子量成分とトナーの低分子量成分の量が最適範囲であることにより、トナー表面への付着量が適量にコントロールされ、トナー表面からの外添剤遊離を抑制し、尚且つ高湿下の場合は、トナー表面への水分吸着を防止することができる。その結果、高温高湿下における帯電性低下を抑制でき、長期間に亘る複写又はプリント、及び長期間に亘る放置によっても、カブリによる画質低下のない現像性の安定した画像を得ることができる。

【0026】

本発明の電子写真用トナー容器は、トナー封止部材として熱可塑性エラストマーを使用しており、該熱可塑性エラストマーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量の分子量分布チャートにおいて、分子量800以下の成分が占める割合（面積比率）が0.05乃至30.00%である。分子量800以下の成分が占める割合が0.05%未満だと、高温下においてもトナー表面への付着量が極めて少なく、高湿下でのトナー表面への水分吸着防止が不十分で、顕著な帯電性低下が引き起こされてしまう。一方、分子量800以下の成分が占める割合が30.00%より大きいと、高温下において、トナー表面への付着量が多くなり過ぎ、トナー表面への外添剤埋め込みの助長、更にはトナーの耐ブロッキング性悪化までも引き起こしてしまう。好ましい範囲としては、分子量800以下の成分が占める割合が0.05乃至15.00%であり、本発明のような低温定着対応トナーにおいても、高温高湿下における帯電性低下を大幅に抑制でき、長期間に亘る複写又はプリント、及び長期間に亘る放置によっても、カブリによる画質低下のない現像性の非常に安定した画像を得ることができるので好ましい。

20

30

【0027】

本発明に用いられるトナーは、テトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量の分子量分布チャートにおいて、分子量1,000乃至5,000の成分が占める割合（面積比率）が5.0乃至40.0%である。分子量1,000乃至5,000の成分が占める割合（面積比率）が5.0%未満だと、低温定着性が悪化するのに加え、トナー封止部材の低分子量成分との親和性が弱まり、高温高湿下における帯電性低下抑制の効果が不十分となる。分子量1,000乃至5,000の成分が占める割合（面積比率）が40.0%より大きいと、耐高温オフセット性が悪化するのに加え、トナー封止部材の低分子量成分との親和性が強まりすぎること付着量が増加し、長期間に亘る複写又はプリント時のトナー表面への外添剤埋め込みの助長によるトナーの帯電性低下を引き起こす。好ましい範囲としては、7.0乃至20.0%であり、本発明のトナー容器に収容された場合に、高温高湿下におけるトナー帯電性低下を大幅に抑制できるので好ましい。

40

【0028】

更に、本発明に用いられるトナーは、100における粘度が3,000乃至60,000 Pa・sである。この粘度範囲であることにより、定着性が良好に維持できることに加え、トナー封止部材中の低分子量成分との親和性によるトナー表面からの外添剤遊離の

50

抑制効果がより一層大きくなる。100における粘度が3,000 Pa・s未満だと、耐高温オフセット性が悪化することに加え、トナー封止部材の低分子量成分との親和性が強まりすぎることによって付着量が増加し、長期間に亘る複写又はプリント時のトナー表面への外添剤埋め込みの助長によるトナーの帯電性低下を引き起こす。60,000 Pa・sより大きいと、低温定着性が悪化することに加え、トナー封止部材の低分子量成分との親和性が弱まり、高温高湿下における帯電性低下抑制の効果が不十分となる。好ましい範囲としては、6,000乃至40,000 Pa・sであり、更に定着性が向上し、トナー封止部材中の低分子量成分との親和性によるトナー表面からの外添剤遊離の抑制効果が更に大きくなるので好ましい。

#### 【0029】

10

本発明のトナー封止部材に使用している熱可塑性エラストマーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量の分子量分布チャートにおいて、分子量10,000以下の範囲におけるメインピークの分子量が1,000乃至3,000であることが好ましい。1,000未満だと、高温下において、トナー封止部材表面の低分子量成分の存在量が多くなるためトナー表面への付着量が多くなり過ぎ、長期間に亘る複写又はプリント時のトナー表面への外添剤埋め込みの助長、更にはトナーのブロッキング性悪化までもを引き起こしてしまうので好ましくない。3,000を超えると、トナー封止部材の低分子量成分のトナーへの親和性が弱まり、高温高湿下における帯電性低下抑制の効果が不十分となり好ましくない。

#### 【0030】

20

ところで、本発明のトナー封止部材に使用している熱可塑性エラストマーの低分子量成分、特に分子量800以下の成分は、大部分が可塑剤として添加している成分である。また、分子量10,000以下の範囲におけるメインピークは、添加している可塑剤のメインピークであり、可塑剤のメインピークの分子量が1,000乃至3,000であることが好ましいことを意味している。即ち、本発明のトナー封止部材に使用している熱可塑性エラストマーの分子量800以下の成分量は、可塑剤の添加量と分子量によってコントロールされており、トナー封止部材として良好な密閉性とハンドリング性を発現できるようになる。

#### 【0031】

尚、トナー封止部材に使用している熱可塑性エラストマー中の該可塑剤成分は、本発明の物性範囲を満たすものであれば特に限定されるものではないが、例えば、パラフィンオイルを使用することが好ましい。

30

#### 【0032】

更に、トナー封止部材に使用している熱可塑性エラストマーとしては、スチレン系、ポリエステル系、オレフィン系等が挙げられる。

#### 【0033】

本発明に用いられるトナーは、テトラヒドロフラン（THF）不溶分が10.0質量%以下であることが好ましい。10.0質量%より大きいと、低温定着性の効果が減少し好ましくない。

#### 【0034】

40

本発明に用いられるトナーは、微小圧縮試験において、測定温度25℃で、該トナー1粒子に負荷速度 $9.80 \times 10^{-5} \text{ N/s}$ で荷重を加え、 $2.94 \times 10^{-4} \text{ N}$ の最大荷重に達した後、前記最大荷重で0.1秒間放置して得られる変位量（ $\mu\text{m}$ ）を最大変位量 $X_3$ 、前記0.1秒間放置後、除荷速度 $9.80 \times 10^{-5} \text{ N/s}$ で荷重を減らし、荷重が0となったときに得られる変位量（ $\mu\text{m}$ ）を変位量 $X_4$ 、前記最大変位量 $X_3$ と変位量 $X_4$ との差を弾性変位量（ $X_3 - X_4$ ）とし、前記弾性変位量（ $X_3 - X_4$ ）の前記最大変位量 $X_3$ に対する百分率 $[(X_3 - X_4) / X_3] \times 100$ ：復元率を $Z(25)(\%)$ としたときに、 $Z(25)$ は、40  $Z(25)$  80、の関係を満足することが好ましい。

#### 【0035】

50

加えて、本発明に用いられるトナーは、微小圧縮試験において、測定温度 50 で、該トナー 1 粒子に負荷速度  $9.80 \times 10^{-5} \text{ N/s}$  で荷重を加え、 $2.94 \times 10^{-4} \text{ N}$  の最大荷重に達した後、前記最大荷重で 0.1 秒間放置して得られる変位量 ( $\mu\text{m}$ ) を最大変位量  $X_3'$ 、前記 0.1 秒間放置後、除荷速度  $9.80 \times 10^{-5} \text{ N/s}$  で荷重を減らし、荷重が 0 となったときに得られる変位量 ( $\mu\text{m}$ ) を変位量  $X_4'$ 、前記最大変位量  $X_3'$  と変位量  $X_4'$  との差を弾性変位量 ( $X_3' - X_4'$ ) とし、前記弾性変位量 ( $X_3' - X_4'$ ) の前記最大変位量  $X_3'$  に対する百分率  $[(X_3' - X_4') / X_3'] \times 100$  : 復元率] を  $Z(50)$  (%) としたときに、 $Z(50)$  は、 $10 \leq Z(50) \leq 55$  の関係を満足することが好ましい。

【0036】

本発明におけるトナーに対する微小圧縮試験は、トナー 1 粒子に対して最大荷重  $2.94 \times 10^{-4} \text{ N}$  という従来の測定法と比較して小さな荷重をかけて評価を行うことでトナーの表面近傍の硬さ及び復元率を測定するものである。

【0037】

$Z(25)$  の値は測定温度 25 において最大荷重をかけた後に除荷した場合に、どの程度トナー表層がもとの状態に戻ろうとするかを表す指標である。 $Z(25)$  の値が 40 未満の場合、種々のストレスによってトナーが変形しやすくなり、帯電特性が不安定になり好ましくない。また、トナー表層近傍は定着時に柔らかくなりすぎて、高温オフセット性が低下しやすくなり好ましくない。一方、 $Z(25)$  の値が 80 を超えると、トナー表層近傍は変形しにくくなるため、低温定着性には不向きになり好ましくない。また、トナー粒子表面が変形しにくくなるため、トナー粒子表面に外添剤が付着しにくく、多数枚のプリントアウトを行うとトナー表面の外添剤が遊離しやすくなり帯電安定性を引き起こし好ましくない。

【0038】

$Z(50)$  の値は測定温度 50 において最大荷重をかけた後に除荷した場合に、どの程度トナー表層がもとの状態に戻ろうとするかを表す指標であり、 $Z(50)$  は  $10 \leq Z(50) \leq 55$  の関係を満足することが好ましい。該関係を満足することで、トナーが定着工程における瞬時の熱でも高いブリード性を発揮することができ、低温定着性を一層向上させることができる。 $Z(50)$  の値が 10 未満の場合、50 下において種々のストレスによってトナーが変形しやすくなり、帯電特性が不安定になり好ましくない。また、トナー表層近傍は定着時に柔らかくなりすぎて、耐高温オフセット性が低下しやすくなり好ましくない。一方、 $Z(50)$  の値が 55 を超えると、低温定着性には不向きになり好ましくない。

【0039】

本発明に用いられるトナー粒子は、どのような手法を用いて製造されても構わないが、懸濁重合法、乳化重合法、懸濁造粒法の如き、水系媒体中で造粒する製造法によって製造されることが好ましい。一般的な粉碎法により製造されるトナー粒子の場合、ワックス成分を多量にトナー粒子に添加することは、技術的難易度が非常に高い。水系媒体中でトナー粒子を造粒する製造法は、ワックス成分を多量にトナー粒子に添加しても、トナー粒子表面にワックス成分を存在させず、内包化することができる。これら製造法の中でも懸濁重合法はワックス成分のトナー粒子中への内包化による長期現像安定性、及び、溶剤を使用しないといった製造コスト面から最も好ましい製造方法の一つである。また、ワックス成分が内包化されているので、本発明の熱可塑性エラストマー中の可塑剤成分によるトナーのブロッキングが起りにくくなる。すなわち、上記トナー粒子は、重合性単量体、着色剤及びワックス成分を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散し、造粒し、重合性単量体を重合することによって得られたトナー粒子であることが好ましい。

【0040】

以下、本発明に用いられるトナー粒子を得る上で最も好適な懸濁重合法を例示して、該トナー粒子の製造方法を説明する。重合性単量体、着色剤、ワックス成分及び必要に応じ

10

20

30

40

50



た他の添加物を、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機の如き分散機に依って均一に溶解または分散させ、これに重合開始剤を溶解し、重合性単量体組成物を調製する。次に、該重合性単量体組成物を分散安定剤含有の水系媒体中に分散し、造粒し、重合性単量体を重合することによってトナー粒子は製造される。上記重合開始剤は、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時に同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。

#### 【0041】

上記トナーを構成する結着樹脂としては、一般的に用いられているスチレン - アクリル共重合体、スチレン - メタクリル共重合体、エポキシ樹脂、スチレン - ブタジエン共重合体が挙げられる。従って、上記重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体を用いることが可能である。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することができる。

10

#### 【0042】

上記重合性単量体としては、以下のものが挙げられる。スチレン；o - ( m - , p - )メチルスチレン、m - ( p - )エチルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアрил、メタクリル酸ステアрил、アクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ベヘニル、アクリル酸2 - エチルヘキシル、メタクリル酸2 - エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きアクリル酸エステル系単量体或いはメタクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミドの如きエン系単量体。

20

#### 【0043】

これらの重合性単量体は、単独、または、一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版 I I I - p 1 3 9 ~ 1 9 2 ( J o h n W i l e y & S o n s 社製 ) に記載の理論ガラス転移温度 ( T g ) が、40 以上75 以下を示すように重合性単量体を適宜混合して用いられる。理論ガラス転移温度が40 未満の場合にはトナーの保存安定性や耐久安定性の面から問題が生じやすく、一方75 を超える場合は、定着性が低下する。

30

#### 【0044】

また、本発明のトナーに使用するトナー粒子を製造する場合においては、低分子量ポリマーを添加してもよい。低分子量ポリマーは、懸濁重合法によってトナー粒子を製造する場合には、重合性単量体組成物中に添加することができる。該低分子量ポリマーとしては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) により測定される重量平均分子量 ( M w ) が2 , 0 0 0 以上5 , 0 0 0 以下の範囲で、且つ、M w / M n が4 . 5 未満、好ましくは3 . 0 未満のものが好ましい。

#### 【0045】

低分子量ポリマーの例としては、低分子量ポリスチレン、低分子量スチレン - アクリル酸エステル共重合体、低分子量スチレン - アクリル共重合体が挙げられる。

40

#### 【0046】

上記低分子量ポリマーの好ましい添加量は、結着樹脂100質量部に対して1質量部以上50質量部以下であり、より好ましくは5質量部以上30質量部以下である。

#### 【0047】

本発明において、上述の結着樹脂と共にポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂の如きカルボキシル基を有する極性樹脂を併用することができる。

#### 【0048】

例えば、懸濁重合法により直接トナー粒子を製造する場合には、分散工程から重合工程に至る重合反応時に極性樹脂を添加すると、トナー粒子となる重合性単量体組成物と水系

50

分散媒体の呈する極性のバランスに応じて、添加した極性樹脂がトナー粒子の表面に薄層を形成したり、トナー粒子表面から中心に向け傾斜性をもって存在するように、極性樹脂の存在状態を制御することができる。

【0049】

上記極性樹脂の好ましい添加量は、結着樹脂100質量部に対して1質量部以上25質量部以下であり、より好ましくは2質量部以上15質量部以下である。1質量部未満ではトナー粒子中での極性樹脂の存在状態が不均一となりやすく、一方、25質量部を超えるとトナー粒子の表面に形成される極性樹脂の層が厚くなるために、好ましくない。

【0050】

本発明に用いられる極性樹脂としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体が挙げられる。特に極性樹脂として、分子量3,000以上10,000以下にメインピークの分子量を有するポリエステル樹脂がトナー粒子の流動性、負摩擦帯電特性を良好にすることができるので好ましい。

【0051】

本発明においては、トナー粒子の機械的強度を高めると共に、トナーのTHF可溶成分の分子量を制御するために、結着樹脂を合成する時に架橋剤を用いてもよい。

【0052】

2官能の架橋剤として、以下のものが挙げられる。ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA日本化薬)、及び上記のジアクリレートをジメタクリレートに代えたもの。

【0053】

多官能の架橋剤としては、以下のものが挙げられる。ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート及びトリアリルトリメリート。これらの架橋剤の添加量は、重合性単量体100質量部に対して、好ましくは0.05質量部以上10質量部以下、より好ましくは0.1質量部以上5質量部以下である。

【0054】

本発明のトナーに用いられる重合開始剤としては、以下のものが挙げられる。2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチル-パーオキシピバレート等の如き過酸化物系重合開始剤。

【0055】

これらの重合開始剤の使用量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には、重合性ビニル系単量体100質量部に対して3質量部以上20質量部以下である。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に、単独又は混合し

10

20

30

40

50

て使用される。

【0056】

本発明に用いられるトナーは、着色力を付与するために着色剤を必須成分とする。本発明に好ましく使用される着色剤として、以下の有機顔料、有機染料、無機顔料が挙げられる。

【0057】

シアン系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、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、塩基染料レーキ化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントブルー1、C.I.ピグメントブルー7、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15：1、C.I.ピグメントブルー15：2、C.I.ピグメントブルー15：3、C.I.ピグメントブルー15：4、C.I.ピグメントブルー60、C.I.ピグメントブルー62、C.I.ピグメントブルー。

10

【0058】

マゼンタ系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、以下のものが挙げられる。縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物。具体的には、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.ピグメントレッド23、C.I.ピグメントレッド48：2、C.I.ピグメントレッド48：3、C.I.ピグメントレッド48：4、C.I.ピグメントレッド57：1、C.I.ピグメントレッド81：1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド146、C.I.ピグメントレッド150、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド169、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド184、C.I.ピグメントレッド185、C.I.ピグメントレッド202、C.I.ピグメントレッド206、C.I.ピグメントレッド220、C.I.ピグメントレッド221、C.I.ピグメントレッド254。

20

【0059】

イエロー系着色剤としての有機顔料又は有機染料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が挙げられる。具体的には、以下のものが挙げられる。C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー15、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー62、C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー94、C.I.ピグメントイエロー95、C.I.ピグメントイエロー97、C.I.ピグメントイエロー109、C.I.ピグメントイエロー110、C.I.ピグメントイエロー111、C.I.ピグメントイエロー120、C.I.ピグメントイエロー127、C.I.ピグメントイエロー128、C.I.ピグメントイエロー129、C.I.ピグメントイエロー147、C.I.ピグメントイエロー151、C.I.ピグメントイエロー154、C.I.ピグメントイエロー155、C.I.ピグメントイエロー168、C.I.ピグメントイエロー174、C.I.ピグメントイエロー175、C.I.ピグメントイエロー176、C.I.ピグメントイエロー180、C.I.ピグメントイエロー181、C.I.ピグメントイエロー191、C.I.ピグメントイエロー194。

30

40

【0060】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、上記イエロー系着色剤／マゼンタ系着色剤／シアン系着色剤を用い黒色に調色されたものが挙げられる。

【0061】

50

これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明のトナーに用いられる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP透明性、トナー中の分散性の点から選択される。

【0062】

該着色剤は、好ましくは重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対し1質量部以上20質量部以下添加して用いられる。

【0063】

本発明においては重合法を用いてトナー粒子を得る場合には、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、重合阻害のない物質による疎水化処理を着色剤に施しておいたほうが良い。特に、染料系着色剤やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。

【0064】

また、染料系着色剤の重合阻害性を抑制する方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を重合性単量体組成物に添加する。

【0065】

また、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質（例えば、ポリオルガノシロキサン等）で処理を行っても良い。

【0066】

本発明に用いられるトナーは、ワックス成分を必須とする。該ワックス成分の含有量は、結着樹脂の全量に対して4.0質量%以上25質量%以下であることが好ましい。より好ましくは5.0質量%以上20質量%以下、更に好ましくは5.0質量%以上15質量%以下であることが好ましい。ワックス成分の含有量が4.0質量%より小さいと、定着時の離型性効果が十分に発揮できず、定着体が低温になった場合に、転写紙の巻きつきが起こりやすくなる。一方、25質量%より大きいと、現像装置内において過剰な摩擦の如き機械的ストレスを受けた場合、ワックス成分がトナー粒子表面に偏在しやすくなりカブリや融着といった弊害を生じやすくなる。

【0067】

更に、上記ワックス成分は、示差走査熱量測定(DSC)装置で測定される昇温時のDSC曲線において、最大吸熱ピーク温度が60以上120以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは62以上110以下、更に好ましくは65以上90以下である。最大吸熱ピーク温度が60未満の場合は、トナーの保存性及びカブリの如き現像性が低下する。一方、最大吸熱ピーク温度が120を超える場合は、トナーに与える可塑効果が少なく低温定着性が低下する。

【0068】

本発明に用いられるワックス成分としては、炭化水素系ワックスを含むことが好ましい。その他のワックス成分として、以下のものが挙げられる。アミドワックス、高級脂肪酸、長鎖アルコール、ケトンワックス、エステルワックス及びこれらのグラフト化合物、ブロック化合物の如き誘導体。必要に応じて2種以上のワックス成分を併用しても良い。

【0069】

本発明に用いられる炭化水素系ワックスとしては、以下のものが挙げられる。パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの如き石油系ワックス及びその誘導体；フィッシュアトロブシュ法によるフィッシュアトロブシュワックス及びその誘導体；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスの如きポリオレフィンワックス及びその誘導体。誘導体には酸化物や、ビニルモノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物も含まれる。更に、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物ワックス、動物ワックスが挙げられる。これらワックス成分は単独で又は2種以上を併せて用いられる。

【0070】

これらの中でも、フィッシュアトロブシュ法による炭化水素系ワックスを使用した場合

10

20

30

40

50

、特に接触現像における現像性を長期にわたり良好に維持した上で、耐高温オフセット性を良好に保ち得る。なお、これらの炭化水素系ワックスには、トナーの帯電性に影響を与えない範囲で酸化防止剤が添加されていてもよい。

#### 【0071】

上記水系媒体調製時に使用する分散安定剤としては、公知の無機系及び有機系の分散安定剤を用いることができる。

#### 【0072】

具体的には、無機系の分散安定剤の例としては、以下のものが挙げられる。リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ。また、有機系の分散剤としては、以下のものが挙げられる。ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン。

#### 【0073】

また、市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤の利用も可能である。この様な界面活性剤としては、以下のものが挙げられる。ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム。

#### 【0074】

上記分散安定剤としては、無機系の難水溶性の分散安定剤が好ましく、しかも酸に可溶性である難水溶性無機分散安定剤を用いることが好ましい。

#### 【0075】

また、本発明においては、難水溶性無機分散安定剤を用い、水系媒体を調製する場合に、これらの分散安定剤の使用量は重合性単量体100質量部に対して、0.2質量部以上2.0質量部以下であることが好ましい。また、本発明においては、重合性単量体組成物100質量部に対して300質量部以上3,000質量部以下の水を用いて水系媒体を調製することが好ましい。

#### 【0076】

本発明において、上記のような難水溶性無機分散安定剤が分散された水系媒体を調製する場合には、市販の分散安定剤をそのまま用いて分散させてもよい。また、細かい均一な粒度を有する分散安定剤の粒子を得るために、水の如き液媒体中で、高速攪拌下、難水溶性無機分散安定剤を生成させて水系媒体を調製してもよい。例えば、リン酸三カルシウムを分散安定剤として使用する場合、高速攪拌下でリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸三カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散安定剤を得ることができる。

#### 【0077】

本発明のトナーにおいては、必要に応じて荷電制御剤をトナー粒子と混合して用いることも可能である。荷電制御剤を配合することにより、荷電特性を安定化、現像システムに応じた最適の摩擦帯電量のコントロールが可能となる。

#### 【0078】

荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナー粒子を直接重合法により製造する場合には、重合阻害性が低く、水系媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。

#### 【0079】

荷電制御剤として、トナーを負荷電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物。他には、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ及びボ

リカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類なども含まれる。さらに、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、樹脂系帯電制御剤が挙げられる。

【0080】

また、トナーを正荷電性に制御する荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。ニグロシン及び脂肪酸金属塩の如きによるニグロシン変性物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレーートの如き4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）；高級脂肪酸の金属塩；樹脂系荷電制御剤。

10

【0081】

本発明に用いられるトナーは、これら荷電制御剤を単独で或いは2種類以上組み合わせで含有することができる。

【0082】

これら荷電制御剤の中でも、本発明の効果を十分に発揮するためには、金属を含有するサリチル酸系化合物が好ましく、特にその金属がアルミニウムもしくはジルコニウムが好ましい。最も好ましい荷電制御剤としては、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物である。

20

【0083】

荷電制御剤の好ましい配合量は、重合性単量体又は結着樹脂100質量部に対して0.01質量部以上20質量部以下、より好ましくは0.5質量部以上10質量部以下である。しかしながら、本発明に用いられるトナーには、荷電制御剤の添加は必須ではなく、トナーの層厚規制部材やトナー担持体との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含ませる必要はない。

【0084】

本発明のトナー粒子には流動性向上剤として、無機微粉体を添加することが可能である。無機微粉体は、トナーの流動性改良及びトナー粒子の帯電均一化のためにトナー粒子に外添されることが好ましい。無機微粉体を疎水化处理することによって、トナーの帯電量の調整、環境安定性の向上、高湿環境下での特性の向上を達成することができるので、疎水化处理された無機微粉体を用いることがより好ましい。トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナーとしての帯電量が低下し、現像性や転写性の低下が生じ易くなる。

30

【0085】

本発明のトナー粒子に添加する無機微粉体としては、シリカ微粉体、酸化チタン微粉体、アルミナ微粉体またはそれらの複酸化物微粉体の如き微粉体等が挙げられる。該無機微粉体の中でもシリカ微粉体及び酸化チタン微粉体が好ましい。

【0086】

シリカ微粉体としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ又はヒュームドシリカ、及び水ガラスから製造される湿式シリカが挙げられる。無機微粉体としては、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカは、製造工程において、塩化アルミニウム、塩化チタン他の如き金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって製造された、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体であっても良い。

40

【0087】

無機微粉体の疎水化处理の処理剤としては、未変性のシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、未変性のシリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物が挙げられる。これ

50

らの処理剤は単独で或いは併用して用いられても良い。

【0088】

上記無機微粉体の添加量は、トナー粒子100質量部に対して、0.1質量部以上4.0質量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.2質量部以上3.5質量部以下である。0.1質量部未満だと、トナーの流動性改良及びトナー粒子の帯電均一化が十分に発揮できず好ましくない。4.0質量部より多いと、過剰な無機微粉体が種々の部材を汚染し画像弊害を誘発するので好ましくない。

【0089】

本発明の用いられるトナーは、重量平均粒径 $D_4$ が3.0 $\mu\text{m}$ 以上8.0 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは5.0 $\mu\text{m}$ 以上7.5 $\mu\text{m}$ である。トナーの重量平均粒径 $D_4$ が3.0 $\mu\text{m}$ 未満だとカブリが悪化してしまい、8.0 $\mu\text{m}$ より大きいと文字再現性が著しく劣ってしまうので好ましくない。

【0090】

本発明の画像形成方法は、本発明のトナー容器及びトナーを使用しているものであれば何ら限定するものではないが、以下にその一例を示す。

【0091】

図1は、本発明で用いられるプロセスカートリッジを用いた画像形成装置の概略構成を示す断面図の一例である。図1の画像形成装置には、トナー担持体6、トナー塗布部材7、トナー8及びトナー規制部材9からなる現像装置10と、静電潜像担持体（感光ドラム）5、クリーニングブレード14、廃トナー収容容器13、帯電部材12からなるオールインワンプロセスカートリッジ4が脱着可能に装着されている。感光ドラム5は矢印方向に回転し、感光ドラム5を帯電処理するための帯電部材12によって一様に帯電され、感光ドラム5に静電潜像を書き込む露光手段であるレーザー光11により、その表面に静電潜像が形成される。上記静電潜像は、感光ドラム5に対して接触配置される現像装置10によってトナーを付与されることにより現像され、トナー像として可視化される。

【0092】

可視化された感光ドラム5上のトナー像は、転写部材である転写ローラ17によって記録媒体である紙22に転写される。トナー像を転写された紙22は、定着装置15により定着処理され、装置外に排紙されプリント動作が終了する。

【0093】

一方、転写されずに感光ドラム5上に残存した転写残トナーは、感光体表面をクリーニングするためのクリーニング部材であるクリーニングブレード14により掻き取られ廃トナー容器13に収納され、クリーニングされた感光ドラム5は上述作用を繰り返す行う。

【0094】

現像装置10は、トナー8を収容した現像容器と、現像容器内の長手方向に延在する開口部に位置し感光ドラム5と対向設置されたトナー担持体6とトナー規制部材9とを備え、感光ドラム5上の静電潜像を現像して可視化している。

【0095】

現像装置10における現像プロセスを以下に説明する。回転可能に支持されたトナー塗布部材7によりトナー担持体6上にトナーが塗布される。トナー担持体6上に塗布されたトナーは、トナー担持体6の回転によりトナー規制部材9と摺擦される。トナー担持体6は感光ドラム5と回転しながら接触し、感光ドラム5上に形成された静電潜像をトナー担持体6上にコートされたトナーにより現像することにより画像が形成される。

【0096】

以下、本発明の物性測定に用いる各種測定方法を説明する。

【0097】

<熱可塑性エラストマーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による分子量分布及び分子量の測定方法>

本発明に使用する熱可塑性エラストマーのTHF可溶分の分子量分布及び分子量は、ゲ

10

20

30

40

50

ルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、以下のようにして測定した。

【0098】

まず、室温で24時間かけて、熱可塑性エラストマーをテトラヒドロフラン（THF）に溶解した。そして、得られた溶液を、ポア径が0.2 μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マエシヨリディスク」（東ソー社製）で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、THFに可溶性成分の濃度が約0.8質量%となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定した。

カラム：東ソーTSK guard column Super H-H×1本

+ TSK gel HM-M×2本 + TSK gel Super H2000×1本

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

検出器：示差屈折率計（RI）、紫外可視検出器（UV：254nm）

オープン温度：40.0

試料注入量：50 μl

【0099】

試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂（例えば、商品名「TSKスタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」、東ソ-社製）を用いて作成した分子量校正曲線を使用した。

【0100】

<トナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶性成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による分子量分布及び分子量の測定方法>

本発明に使用するトナーのTHF可溶性成分の分子量分布及び分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、以下のようにして測定した。

【0101】

まず、室温で24時間かけて、トナーをテトラヒドロフラン（THF）に溶解した。そして、得られた溶液を、ポア径が0.2 μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マエシヨリディスク」（東ソー社製）で濾過してサンプル溶液を得る。尚、サンプル溶液は、THFに可溶性成分の濃度が約0.8質量%となるように調整する。このサンプル溶液を用いて、以下の条件で測定した。

装置：HLC8120 GPC（検出器：RI）（東ソー社製）

カラム：Shodex KF-801、802、803、804、805、806、807の7連（昭和電工社製）

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0 ml/min

オープン温度：40.0

試料注入量：0.10 ml

【0102】

試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂（例えば、商品名「TSKスタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500」、東ソ-社製）を用いて作成した分子量校正曲線を使用した。

【0103】

<トナーの100における粘度の測定方法>

トナーの100における粘度は、定荷重押し出し方式の細管式レオメータ「流動特性評価装置 フローテスターCFT-500D」（島津製作所社製）を用い、装置付属のマニュアルに従って行った。本装置では、測定試料の上部からピストンによって一定荷重を加えつつ、シリンダに充填した測定試料を昇温させて溶融し、シリンダ底部のダイから溶融された測定試料を押し出し、この際のピストン降下量と温度との関係を示す流動曲線を

10

20

30

40

50



得ることができる。本発明では50乃至200におけるトナーの粘度(Pa・s)を測定し、100の粘度(Pa・s)を求めた。

#### 【0104】

測定試料は、約1.0gのトナーを、25の環境下で、錠剤成型圧縮機(例えば、NT-100H、エヌピーエーシステム社製)を用いて約10MPaで、約60秒間圧縮成型し、直径約8mmの円柱状としたものを用いる。

#### 【0105】

CFT-500Dの測定条件は、以下の通りである。

試験モード：昇温法

開始温度：50

到達温度：200

測定間隔：1.0

昇温速度：4.0/min

ピストン断面積：1.000cm<sup>2</sup>

試験荷重(ピストン荷重)：10.0kgf(0.9807MPa)

予熱時間：300秒

ダイの穴の直径：1.0mm

ダイの長さ：1.0mm

#### 【0106】

<トナーのTHF不溶分の測定方法>

トナー約1.0gを秤量(W1g)し、予め秤量した円筒濾紙(例えば、商品名No.86R(サイズ28×100mm)、アドバンテック東洋社製)に入れてソックスレー抽出器にセットする。そして、溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)200mlを用いて16時間抽出する。このとき、溶媒の抽出サイクルが約5分に一回になるような還流速度で抽出を行う。

#### 【0107】

抽出終了後、円筒ろ紙を取り出して風乾した後、40で8時間真空乾燥し、抽出残分を含む円筒濾紙の質量を秤量し、円筒濾紙の質量を差し引くことにより、抽出残分の質量(W2g)を算出する。

#### 【0108】

そして、樹脂成分以外の成分の含有量(W3g)を下記式(1)のように差し引くことによって、THF不溶分を求めることができる。

$$\text{THF不溶分(質量\%)} = \{ (W2 - W3) / (W1 - W3) \} \times 100 \cdots (1)$$

#### 【0109】

<トナーの微小圧縮試験の測定方法>

図2を参照しながら微小圧縮試験の測定方法について説明する。

#### 【0110】

図2は微小圧縮試験で本発明のトナーを測定した際のプロファイル(荷重-変位曲線)であり、横軸はトナーが変形した変位量、縦軸はトナーにかけている荷重量を表している。

#### 【0111】

本発明における微小圧縮試験は、(株)エリオニクス製 超微小硬度計ENT1100を用いた。使用圧子は20μm×20μm四方の平圧子を用いて測定した。図中の1-1は試験を始める前の最初の状態(原点)であり、最大荷重2.94×10<sup>-4</sup>Nに対し、9.80×10<sup>-5</sup>N/secの負荷速度で荷重を掛ける。最大荷重に到達直後は1-2の状態であり、このときの変位量をX<sub>2</sub>(μm)とする。1-2の状態でも0.1秒間、その荷重で放置する。放置終了直後の状態が1-3を示しており、このときの最大変位量をX<sub>3</sub>(μm)とし、さらに最大荷重を経て9.80×10<sup>-5</sup>N/secの除荷速度で荷重を減らし、荷重が0になったときが1-4の状態である。このときの変位量をX<sub>4</sub>(μm)とする。

10

20

30

40

50

## 【0112】

弾性変位量 ( $X_3 - X_4$ ) の最大変位量  $X_3$  に対する百分率 (以下、復元率 (%) と称する) を示す  $Z(25)$  は  $\{(X_3 - X_4) / X_3\} \times 100$  として求めた。更に  $Z(50)$  の値は、トナーに対する微小圧縮試験において、測定温度 50 で測定することを除いて、上記  $Z(25)$  の測定方法と同様にして得られた最大変位量  $X_3'$  及び変位量  $X_4'$  から求められた値である。

## 【0113】

実際の測定は、セラミックセル上にトナーを塗布し、トナーがセラミックセル上に分散するようにエアーを吹き付けた後に、そのセラミックセルを超微小硬度計にセットして測定する。

10

## 【0114】

測定は超微小硬度計に付帯する顕微鏡を覗きながら測定用画面 (横幅:  $160 \mu\text{m}$  縦幅:  $120 \mu\text{m}$ ) にトナーが 1 粒子で存在しているものを選択した。変位量の誤差を極力無くするため、トナーの個数平均粒径  $D1$  の  $\pm 0.2 \mu\text{m}$  のものを選択して測定した。なお、測定用画面から任意のトナーを選択するが、測定画面上でのトナーの粒子径の測定手段は超微小硬度計 ENT1100 付帯のソフトを用いてトナー粒子の長径と短径を測定し、それらから求められるアスペクト比  $[(\text{長径} + \text{短径}) / 2]$  の値が  $D1$  の  $\pm 0.2 \mu\text{m}$  となるトナーを選択して測定した。

## 【0115】

測定データに関しては任意の粒子 100 個を選んで測定し、測定結果として得られた  $Z(25)$ 、 $Z(50)$  及び  $R(25)$  について、最大値、最小値からそれぞれ 10 個を除いた残り 80 個をデータとして使用し、その 80 個の相加平均値として  $Z(25)$ 、 $Z(50)$  及び  $R(25)$  を求めた。

20

## 【実施例】

## 【0116】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。

## 【0117】

## &lt; 実施例 1 &gt;

## 《トナー No. 1 の製造例》

30

スチレン単量体 100 質量部に対して、C. I. Pigment Blue 15:3 を 16.5 質量部、ジ-ターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物〔ボントロン E88 (オリエント化学工業社製)〕を 3.0 質量部用意した。これらを、アトライター (三井鉱山社製) に導入し、半径 1.25 mm のジルコニアビーズ (140 質量部) を用いて 200 rpm にて 25 で 180 分間攪拌を行い、マスターバッチ分散液 1 を調製した。

## 【0118】

一方、イオン交換水 710 質量部に 0.1 M -  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液 450 質量部を投入し 60 に加温した後、1.0 M -  $\text{CaCl}_2$  水溶液 67.7 質量部を徐々に添加してリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

40

## 【0119】

・マスターバッチ分散液 1 40 質量部  
 ・スチレン単量体 36 質量部  
 ・n-ブチルアクリレート単量体 31 質量部  
 ・スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル-メチルスチレン共重合体 20 質量部  
 (スチレン/メタクリル酸/メタクリル酸メチル/メチルスチレン = 80.85 / 2.50 / 1.65 / 15.0、 $M_p = 19,700$ 、 $M_w = 7,900$ 、 $T_g B = 96$ 、酸価 = 12.0 mg KOH / g、 $M_w / M_n = 2.1$ )  
 ・炭化水素系ワックス 9 質量部  
 (フィッシャートロブシュワックス、最大吸熱ピーク = 78、 $M_w = 750$ )

50

上記材料を63に加熱し、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、5,000rpmにて均一に溶解し分散した。これに、重合開始剤1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートの70%トルエン溶液7.0質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

#### 【0120】

前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、温度65、N<sub>2</sub>雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて15,000rpmで10分間攪拌し重合性単量体組成物を造粒し、その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ温度68に昇温し、重合性ビニル系単量体の重合転化率が90%に達したところで、0.1mol/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加して水系分散媒体のpHを8.5に調整した。更に昇温速度40/hで80

に昇温し4時間反応させた。重合反応終了後、減圧下でトナー粒子の残存モノマーを除去した。水系媒体を冷却後、塩酸を加えpHを1.4にし、6時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解した。トナー粒子を濾別し水洗を行った後、温度40にて48時間乾燥し、分級によって微粗粉を除去し、シアン色のトナー粒子No.1を得た。トナー粒子No.1の重量平均粒径D<sub>4</sub>は5.8μmであった。

#### 【0121】

このトナー粒子No.1 100質量部に対し、ジメチルシリコンオイル（20.0質量%）で処理された疎水性シリカ微粉体（個数平均1次粒径：10nm、BET比表面積：170m<sup>2</sup>/g）2.0質量部をヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で5分間乾式混合して、本発明のトナーNo.1を得た。トナーNo.1の物性を表2に示す。

#### 【0122】

##### 《画像評価》

本発明の画像評価には、キヤノン製プリンターLBP5300をA4サイズで40枚/分のプリントアウト速度になるように改造して使用した。画像出力用カートリッジは、トナー規制部材を一旦外し、再度トナー規制部材を固定する為に表1に記載のトナー封止部材No.1（母体としてスチレン系エラストマー、可塑剤としてパラフィンオイルを使用）をトナー規制部材下に注入し固定させた。また、トナーとしてトナーNo.1を160g充填した。こうして、トナー封止部材No.1を使用した画像出力用カートリッジにトナーNo.1を充填しシアンステーションに装着、その他にはダミーカートリッジを装着し、画像評価を実施した。

#### 【0123】

##### （1）画像カブリの評価

23/55%RH（常温常湿環境）、30/80%RH（高温高湿環境）の各環境で、転写紙としてはXerox4200（ゼロックス社製）（75g/m<sup>2</sup>紙）を用い、印字率が1%の画像を連続して15000枚出力した直後、及び48時間放置後に白地部分を有する画像を出力し、「REFLECTMETER MODEL TC-6DS」（東京電色社製）により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度（反射率Ds（%））と転写紙の白色度（平均反射率Dr（%））の差から、カブリ濃度（%）（=Dr（%）-Ds（%））を算出し、耐久評価終了時の画像カブリを評価した。フィルターは、アンバーライトフィルターを用いた。A、B及びCは使用上問題とならないレベルであるが、D及びEは使用上問題となるレベルである。

A：0.5%未満

B：0.5%以上1.0%未満

C：1.0%以上1.5%未満

D：1.5%以上5.0%未満

E：5.0%以上

#### 【0124】

##### （2）低温定着性

15/10%RH（低温低湿環境）にて、複写機用普通紙（64g/m<sup>2</sup>紙）を用いて、評価を行った。A4紙中に5cm角のベタ画像を9点出力させた。この際の未定着画

像のトナーのり量は  $0.6 \text{ mg/cm}^2$  とした。その画像を  $4.9 \text{ kPa}$  の荷重をかけたシルボン紙で 5 回往復し、濃度低下率が 20 % 以上となる温度を定着下限温度として評価した。

- A : 定着下限温度が、145 未満
- B : 定着下限温度が、145 以上 155 未満
- C : 定着下限温度が、155 以上 165 未満
- D : 定着下限温度が、165 以上 175 未満
- E : 定着下限温度が、175 以上

【0125】

(3) 耐高温オフセット性

10

23 / 55 % RH (常温常湿環境) にて、Xerox 4200 (ゼロックス社製) ( $75 \text{ g/m}^2$  紙) を用いて、評価を行った。ベタ白画像を 50 枚通紙した後、先端から 5 cm の全域が画像濃度 0.5 のハーフトーン、それ以外がベタ白という画像を両面複写した。この際の白地部に現れるオフセットのレベルを目視確認した。

- A : オフセットが全く発生しない
- B : うっすらとオフセットが発生したが、使用上問題となるレベルではない
- C : 若干オフセットが発生した。実使用上ぎりぎりのレベルであるが、通常の複写においては問題とならない
- D : 長手方向全域にオフセットが発生し、実使用上問題となるレベル
- E : 長手方向全域に 1 面目からオフセットが発生した

20

【0126】

(4) ブロッキング試験

トナー封止部材 No. 1 を使用した画像出力用カートリッジにトナー No. 1 を充填したものを 53 の恒温槽に 72 時間放置した時のトナーの状態を下記のごとく目視判断した。

- A : まったくブロッキングしておらず、初期とほぼ同様の状態。
- B : 若干、凝集気味であるが、カートリッジを軽く 5 回振る程度で崩れる状態であり、特に問題とならない。
- C : 凝集気味であるが、カートリッジを激しく 10 回振るとほぐれる状態であり、実使用に何とか耐えうる。
- D : 凝集が激しく、実使用上問題あり。
- E : 固形化しており、使用できない。

30

【0127】

< 実施例 2 >

以下のトナー No. 2 を使用する以外は、実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 3 に示す。

【0128】

《トナー No. 2 の製造例》

トナー No. 1 の製造例において、ジビニルベンゼンを 0.1 質量部追加し、重合転化率が 90 % に達するまでの反応温度を 68 から 65 に変更する以外は、トナー No. 1 の製造例と同様にしてトナー No. 2 を作製した。トナー No. 2 の物性を表 2 に示す。

40

【0129】

< 実施例 3 >

以下のトナー No. 3 を使用する以外は、実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 3 に示す。

【0130】

《トナー No. 3 の製造例》

トナー No. 1 の製造例において、スチレン単量体を 30 質量部に、n - ブチルアクリレート単量体を 42 質量部に、スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル - メチル

50

スチレン共重合体を 15 質量部に、重合開始剤 1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエートの 70 % トルエン溶液を 8.5 質量部に変更し、重合転化率が 90 % に達するまでの反応温度を 68 から 70 に変更する以外は、トナー No. 1 の製造例と同様にしてトナー No. 3 を作製した。トナー No. 3 の物性を表 2 に示す。

#### 【0131】

##### < 実施例 4 >

以下のトナー No. 4 を使用する以外は、実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 3 に示す。

#### 【0132】

##### 《トナー No. 4 の製造例》

トナー No. 1 の製造例で使用したマスターバッチ分散液 1、及び水系媒体を使用し、以下のようにトナーを作製した。

- ・マスターバッチ分散液 1 40 質量部
- ・スチレン単量体 52 質量部
- ・n - ブチルアクリレート単量体 19 質量部
- ・低分子量ポリスチレン 15 質量部

( Mw = 3,000、Mn = 1,050、Tg = 55 )

- ・炭化水素系ワックス 9 質量部
- ( フィッシャートロプシュワックス、最大吸熱ピーク = 78、Mw = 750 )
- ・ポリエステル樹脂 5 質量部

( テレフタル酸：イソフタル酸：プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A ( 2 モル付加物 )：エチレンオキサイド変性ビスフェノール A ( 2 モル付加物 ) = 30 : 30 : 30 : 10 の重縮合物、酸価 11、Tg = 74、Mw = 11,000、Mn = 4,000 )

上記材料を 63 に加温し、TK 式ホモミキサー ( 特殊機化工業製 ) を用いて、5,000 rpm にて均一に溶解し分散した。これに、重合開始剤 1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエートの 70 % トルエン溶液 7.0 質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

#### 【0133】

前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、温度 65、N<sub>2</sub>雰囲気下において、TK 式ホモミキサーにて 15,000 rpm で 10 分間攪拌し重合性単量体組成物を造粒し、その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ温度 66 に昇温し、重合性ビニル系単量体の重合転化率が 90 % に達したところで、0.1 mol / リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加して水系分散媒体の pH を 8.5 に調整した。更に昇温速度 40 / h で 80 に昇温し 4 時間反応させた。重合反応終了後、減圧下でトナー粒子の残存モノマーを留去した。水系媒体を冷却後、塩酸を加え pH を 1.4 にし、6 時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解した。トナー粒子を濾別し水洗を行った後、温度 40 にて 48 時間乾燥し、分級によって微粗粉を除去し、シアン色のトナー粒子 No. 1 を得た。

#### 【0134】

このトナー粒子 No. 1 100 質量部に対し、ジメチルシリコンオイル ( 20.0 質量 % ) で処理された疎水性シリカ微粉体 ( 個数平均 1 次粒径 : 10 nm、BET 比表面積 : 170 m<sup>2</sup> / g ) 2.0 質量部をヘンシェルミキサー ( 三井鉱山社製 ) で 5 分間乾式混合して、本発明のトナー No. 4 を得た。トナー No. 4 の物性を表 2 に示す。

#### 【0135】

##### < 実施例 5 >

以下のトナー No. 5 を使用する以外は、実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 3 に示す。

#### 【0136】

##### 《トナー No. 5 の製造例》

トナー N o . 4 の製造例において、スチレン単量体を 5 0 質量部に、低分子量ポリスチレンを 1 7 質量部に、重合開始剤 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエートの 7 0 % トルエン溶液を 8 . 5 質量部に変更し、重合転化率が 9 0 % に達するまでの反応温度を 6 8 から 7 0 に変更する以外は、トナー N o . 4 の製造例と同様にしてトナー N o . 5 を作製した。トナー N o . 5 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 3 7 】

< 実施例 6 >

以下のトナー N o . 6 を使用する以外は、実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 8 】

《 トナー N o . 6 の製造例 》

トナー N o . 1 の製造例において、ジビニルベンゼンを 0 . 2 5 質量部追加し、スチレン単量体を 3 7 質量部に、n - ブチルアクリレート単量体を 2 2 質量部に、スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル - メチルスチレン共重合体を 2 5 質量部に、重合転化率が 9 0 % に達するまでの反応温度を 6 8 から 6 3 に変更する以外は、トナー N o . 4 の製造例と同様にしてトナー N o . 6 を作製した。トナー N o . 6 の物性を表 2 に示す。

【 0 1 3 9 】

< 実施例 7 >

表 1 に記載のトナー封止部材 N o . 2 ( 母体としてスチレン系エラストマー、可塑剤としてパラフィンオイルを使用 ) に変更する以外は、実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 4 0 】

< 実施例 8 >

表 1 に記載のトナー封止部材 N o . 3 ( 母体としてスチレン系エラストマー、可塑剤としてパラフィンオイルを使用 ) に変更する以外は、実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 4 1 】

< 実施例 9 >

表 1 に記載のトナー封止部材 N o . 4 ( 母体としてスチレン系エラストマー、可塑剤としてパラフィンオイルを使用 ) に変更する以外は、実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 4 2 】

< 実施例 1 0 >

表 1 に記載のトナー封止部材 N o . 5 ( 母体としてスチレン系エラストマー、可塑剤としてパラフィンオイルを使用 ) に変更する以外は、実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 4 3 】

< 実施例 1 1 >

表 1 に記載のトナー封止部材 N o . 6 ( 母体としてスチレン系エラストマー、可塑剤としてパラフィンオイルを使用 ) に変更する以外は、実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 4 4 】

< 実施例 1 2 >

表 1 に記載のトナー封止部材 N o . 7 ( 母体としてスチレン系エラストマー、可塑剤としてパラフィンオイルを使用 ) に変更する以外は、実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 4 5 】

< 実施例 1 3 >

以下のトナー N o . 7 を使用する以外は、実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 3 に

10

20

30

40

50

示す。

【 0 1 4 6 】

《トナー No. 7 の製造例》

< 低軟化点樹脂の製造例 >

ビニル系共重合体の材料として、スチレン 5 質量部、2 - エチルヘキシルアクリレート 2.5 質量部、フマル酸 1 質量部、 $\alpha$ -メチルスチレンの 2 量体 2.5 質量部にジクミルパーオキシサイドを滴下ロートに入れた。また、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 30 質量部、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 20 質量部、テレフタル酸 10 質量部、無水トリメリット酸 5 質量部、フマル酸 2.4 質量部及び酸化ジブチル錫をガラス製 4 リットルの四つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を四つ口フラスコに取り付け、この四つ口フラスコをマントルヒーター内に設置した。次に四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、130 の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートより、ビニル系共重合体の単量体、架橋剤及び重合開始剤を約 4 時間かけて滴下した。次いで 200 に昇温を行い、2 時間反応を進め、ハイブリッド樹脂 (L - 1) を得た。

10

【 0 1 4 7 】

< 高軟化点樹脂の製造例 >

ビニル系共重合体の材料として、スチレン 10 質量部、2 - エチルヘキシルアクリレート 5 質量部、フマル酸 2 質量部、 $\alpha$ -メチルスチレンの 2 量体 5 質量部にジクミルパーオキシサイドを滴下ロートに入れた。また、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 2.5 質量部、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 1.5 質量部、テレフタル酸 10 質量部、無水トリメリット酸 5 質量部、フマル酸 2.3 質量部及び酸化ジブチル錫をガラス製 4 リットルの四つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を四つ口フラスコに取り付け、この四つ口フラスコをマントルヒーター内に設置した。次に四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、130 の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートより、ビニル系共重合体の単量体、架橋剤及び重合開始剤を約 4 時間かけて滴下した。次いで 200 に昇温を行い、5 時間反応を進め、高軟化点樹脂 (H - 1) を得た。

20

30

【 0 1 4 8 】

< 中軟化点樹脂の製造例 >

低軟化点樹脂の製造例において、反応時間を 2 時間から 3 時間に変えて中軟化点樹脂 (M - 1) を作成した。

【 0 1 4 9 】

< マスターバッチ製造例 >

下記に示す材料及び製法を用いてマスターバッチ (P - 1) を作製した。

【 0 1 5 0 】

中軟化点樹脂 (M - 1) 50 質量部

C. I. ピグメントブルー 15 : 3 50 質量部

40

上記の材料をヘンシェルミキサー (FM - 75 型、三井三池化工機 (株) 製) で混合した後、温度 120 に設定した二軸式押出機 (PCM - 30 型、池貝製作所製) にて溶融混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて 1 mm 以下に粗粉碎し、マスターバッチ (P - 1) を得た。

【 0 1 5 1 】

低軟化点樹脂 (L - 1) 30 質量部

高軟化点樹脂 (H - 1) 70 質量部

マスターバッチ (P - 1) 10 質量部

炭化水素系ワックス 9 質量部

(フィッシャートロプシュワックス、最大吸熱ピーク = 78 、Mw = 750 )

50

ジ - ターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物

0 . 7 質量部

〔ボントロン E 8 8 (オリエント化学工業社製)〕

上記の材料をヘンシェルミキサー ( F M - 7 5 型、三井三池化工機 ( 株 ) 製 ) で混合した後、温度 1 2 0 ° に設定した二軸式押出機 ( P C M - 3 0 型、池貝製作所製 ) にて熔融混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて 1 m m 以下に粗粉碎し、トナー粗砕物を得た。得られたトナー粗砕物を、機械式粉碎機を用いて微粉碎し、分級によって微粗粉を除去し、シアン色のトナー粒子 N o . 7 を得た。

【 0 1 5 2 】

このトナー粒子 N o . 7 1 0 0 質量部に対し、ジメチルシリコンオイル ( 2 0 . 0 質量 % ) で処理された疎水性シリカ微粉体 ( 個数平均 1 次粒径 : 1 0 n m 、 B E T 比表面積 : 1 7 0 m<sup>2</sup> / g ) 2 . 0 質量部をヘンシェルミキサー ( 三井鉱山社製 ) で 5 分間乾式混合して、トナー N o . 7 を得た。トナー N o . 7 の物性を表 2 に示す。

10

【 0 1 5 3 】

< 比較例 1 >

表 1 に記載の比較用トナー封止部材 N o . 8 ( 母体としてスチレン系エラストマー、可塑剤としてパラフィンオイルを使用 ) を使用し、表 2 に記載のトナー N o . 5 を使用する以外は、実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 5 4 】

< 比較例 2 >

表 1 に記載の比較用トナー封止部材 N o . 9 ( 母体としてスチレン系エラストマー、可塑剤としてパラフィンオイルを使用 ) を使用し、表 2 に記載のトナー N o . 5 を使用する以外は、実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 3 に示す。

20

【 0 1 5 5 】

< 比較例 3 >

以下の比較用トナー N o . 8 を使用する以外は、実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 5 6 】

《比較用トナー N o . 8 の製造例》

トナー N o . 1 の製造例で使用したマスターバッチ分散液 1、及び水系媒体を使用し、以下のようにトナーを作製した。

30

【 0 1 5 7 】

- ・マスターバッチ分散液 1 4 0 質量部
- ・スチレン単量体 6 7 質量部
- ・n - ブチルアクリレート単量体 1 9 質量部
- ・炭化水素系ワックス 9 質量部  
( フィッシャートロプシュワックス、最大吸熱ピーク = 7 8 ° C 、 M w = 7 5 0 )
- ・ジビニルベンゼン 0 . 1 質量部
- ・ポリエステル樹脂 5 質量部

( テレフタル酸 : イソフタル酸 : プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A ( 2 モル付加物 ) : エチレンオキサイド変性ビスフェノール A ( 2 モル付加物 ) = 3 0 : 3 0 : 3 0 : 1 0 の重縮合物、酸価 1 1、T g = 7 4 ° C、M w = 1 1 , 0 0 0、M n = 4 , 0 0 0 )

40

上記材料を 6 3 ° に加温し、T K 式ホモミキサー ( 特殊機化工業製 ) を用いて、5 , 0 0 0 r p m にて均一に溶解し分散した。これに、重合開始剤 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエートの 7 0 % トルエン溶液 6 . 5 質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【 0 1 5 8 】

前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、温度 6 5 ° C、N<sub>2</sub>雰囲気下において、T K 式ホモミキサーにて 1 5 , 0 0 0 r p m で 1 0 分間攪拌し重合性単量体組成物を造粒し、その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ温度 6 6 ° C に昇温し、重合性ビニル系単量体

50



の重合転化率が90%に達したところで、0.1mol/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を添加して水系分散媒体のpHを8.5に調整した。更に昇温速度40 / hで80に昇温し4時間反応させた。重合反応終了後、減圧下でトナー粒子の残存モノマーを留去した。水系媒体を冷却後、塩酸を加えpHを1.4にし、6時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解した。トナー粒子を濾別し水洗を行った後、温度40にて48時間乾燥し、分級によって微粗粉を除去し、シアン色のトナー粒子No. 8を得た。

#### 【0159】

このトナー粒子No. 8 100質量部に対し、ジメチルシリコンオイル(20.0質量%)で処理された疎水性シリカ微粉体(個数平均1次粒径: 10nm、BET比表面積: 170m<sup>2</sup>/g) 2.0質量部をヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で5分間乾式混合して、比較用トナーNo. 8を得た。トナーNo. 8の物性を表2に示す。

10

#### 【0160】

##### <比較例4>

以下の比較用トナーNo. 9を使用する以外は、実施例1と同様に行った。評価結果を表3に示す。

#### 【0161】

##### 《比較用トナーNo. 9の製造例》

##### <低軟化点樹脂の製造例>

ビニル系共重合体の材料として、スチレン5質量部、2-エチルヘキシルアクリレート2.5質量部、フマル酸1質量部、-メチルスチレンの2量体2.5質量部にジクミルパーオキシサイドを滴下ロートに入れた。また、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30質量部、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20質量部、テレフタル酸10質量部、無水トリメリット酸5質量部、フマル酸2.4質量部及び酸化ジブチル錫をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を四つ口フラスコに取り付け、この四つ口フラスコをマントルヒーター内に設置した。次に四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、130の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートより、ビニル系共重合体の単量体、架橋剤及び重合開始剤を約4時間かけて滴下した。次いで200に昇温を行い、2時間反応を進め、ハイブリッド樹脂(L-1)を得た。

20

30

#### 【0162】

##### <高軟化点樹脂の製造例>

ビニル系共重合体の材料として、スチレン10質量部、2-エチルヘキシルアクリレート5質量部、フマル酸2質量部、-メチルスチレンの2量体5質量部にジクミルパーオキシサイドを滴下ロートに入れた。また、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2.5質量部、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1.5質量部、テレフタル酸10質量部、無水トリメリット酸5質量部、フマル酸2.3質量部及び酸化ジブチル錫をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を四つ口フラスコに取り付け、この四つ口フラスコをマントルヒーター内に設置した。次に四つ口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、130の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートより、ビニル系共重合体の単量体、架橋剤及び重合開始剤を約4時間かけて滴下した。次いで200に昇温を行い、5時間反応を進め、高軟化点樹脂(H-1)を得た。

40

#### 【0163】

##### <中軟化点樹脂の製造例>

低軟化点樹脂の製造例において、反応時間を2時間から3時間に変えて中軟化点樹脂(M-1)を作製した。

#### 【0164】

##### <マスターバッチ製造例>

50

下記に示す材料及び製法を用いてマスターバッチ（P - 1）を作製した。

【0165】

中軟化点樹脂（M - 1） 50 質量部

C・I・ピグメントブルー15：3 50 質量部

上記の材料をヘンシェルミキサー（FM - 75型、三井三池化工機（株）製）で混合した後、温度120 に設定した二軸式押出機（PCM - 30型、池貝製作所製）にて熔融混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて1mm以下に粗粉碎し、マスターバッチ（P - 1）を得た。

【0166】

低軟化点樹脂（L - 1） 65 質量部 10

高軟化点樹脂（H - 1） 35 質量部

マスターバッチ（P - 1） 10 質量部

炭化水素系ワックス 9 質量部

（フィッシャートロプシュワックス、最大吸熱ピーク = 78 、Mw = 750）

ジ - ターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物 0.7 質量部

〔ボントロンE88（オリエント化学工業社製）〕

上記の材料をヘンシェルミキサー（FM - 75型、三井三池化工機（株）製）で混合した後、温度120 に設定した二軸式押出機（PCM - 30型、池貝製作所製）にて熔融混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて1mm以下に粗粉碎し、トナー粗砕物を得た。得られたトナー粗砕物を、機械式粉碎機を用いて微粉碎し、分級によって微粗粉を除去し、シアン色のトナー粒子No. 9を得た。 20

【0167】

このトナー粒子No. 9 100 質量部に対し、ジメチルシリコンオイル（20.0 質量％）で処理された疎水性シリカ微粉体（個数平均1次粒径：10nm、BET比表面積：170m<sup>2</sup>/g）2.0 質量部をヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で5分間乾式混合して、比較用トナーNo. 9を得た。比較用トナーNo. 9の物性を表2に示す。

【0168】

【表1】

|             | 分子量800以下の成分が<br>占める割合 | 分子量10,000以下の<br>範囲におけるメインピークの分子量 |
|-------------|-----------------------|----------------------------------|
| トナー封止部材1    | 5.00%                 | 1,700                            |
| トナー封止部材2    | 28.00%                | 1,700                            |
| トナー封止部材3    | 0.06%                 | 1,700                            |
| トナー封止部材4    | 15.00%                | 1,100                            |
| トナー封止部材5    | 3.00%                 | 2,800                            |
| トナー封止部材6    | 26.00%                | 950                              |
| トナー封止部材7    | 2.00%                 | 3,100                            |
| 比較用トナー封止部材8 | 32.00%                | 900                              |
| 比較用トナー封止部材9 | 0.01%                 | 3,200                            |

【0169】

【表 2】

|             | トナ-No. | 分子量1,000乃至<br>5,000の成分が<br>占める割合 | 100℃における<br>粘度 | THF不溶分 | トナ微小圧縮試験 |       | 製造方法  |
|-------------|--------|----------------------------------|----------------|--------|----------|-------|-------|
|             |        |                                  |                |        | Z(25)    | Z(50) |       |
| トナ-1の製造例    | 1      | 10.0%                            | 10,000Pa・s     | 4.5%   | 55       | 26    | 懸濁重合法 |
| トナ-2の製造例    | 2      | 7.0%                             | 25,000Pa・s     | 9.0%   | 78       | 54    | 懸濁重合法 |
| トナ-3の製造例    | 3      | 8.0%                             | 3,800Pa・s      | 3.0%   | 45       | 12    | 懸濁重合法 |
| トナ-4の製造例    | 4      | 17.0%                            | 40,000Pa・s     | 1.0%   | 42       | 8     | 懸濁重合法 |
| トナ-5の製造例    | 5      | 17.0%                            | 28,000Pa・s     | 1.0%   | 38       | 5     | 懸濁重合法 |
| トナ-6の製造例    | 6      | 6.0%                             | 58,000Pa・s     | 20.0%  | 83       | 56    | 懸濁重合法 |
| トナ-7の製造例    | 7      | 38.0%                            | 18,000Pa・s     | 40.0%  | 42       | 2     | 粉碎法   |
| 比較用トナ-8の製造例 | 8      | 4.0%                             | 62,000Pa・s     | 12.0%  | 30       | 5     | 懸濁重合法 |
| 比較用トナ-9の製造例 | 9      | 42.0%                            | 2,000Pa・s      | 30.0%  | 50       | 1     | 粉碎法   |

【0170】

10

20

30

40

【表 3】

|       | トナー封止<br>部材No. | トナーNo. | カブリ(23℃/55%Rh) |     | カブリ(30℃/80%Rh) |     | 定着性   |           | 耐ブロッケン性 |
|-------|----------------|--------|----------------|-----|----------------|-----|-------|-----------|---------|
|       |                |        | 耐久直後           | 2日後 | 耐久直後           | 2日後 | 低温定着性 | 耐高温オフセット性 |         |
| 実施例1  | 1              | 1      | A              | A   | A              | A   | A     | A         | A       |
| 実施例2  | 1              | 2      | A              | A   | A              | A   | C     | A         | A       |
| 実施例3  | 1              | 3      | A              | A   | A              | A   | A     | C         | B       |
| 実施例4  | 1              | 4      | A              | A   | A              | A   | A     | B         | A       |
| 実施例5  | 1              | 5      | A              | A   | A              | A   | A     | B         | B       |
| 実施例6  | 1              | 6      | A              | A   | A              | A   | C     | A         | A       |
| 実施例7  | 2              | 1      | A              | A   | B              | C   | A     | A         | C       |
| 実施例8  | 3              | 1      | A              | A   | B              | B   | A     | A         | A       |
| 実施例9  | 4              | 1      | A              | A   | B              | B   | A     | A         | B       |
| 実施例10 | 5              | 1      | B              | B   | A              | A   | A     | A         | A       |
| 実施例11 | 6              | 1      | A              | A   | B              | C   | A     | A         | C       |
| 実施例12 | 7              | 1      | B              | B   | A              | A   | A     | A         | A       |
| 実施例13 | 1              | 7      | B              | B   | B              | B   | B     | C         | B       |
| 比較例1  | 8              | 5      | B              | B   | C              | D   | A     | C         | E       |
| 比較例2  | 9              | 5      | C              | C   | C              | C   | A     | C         | E       |
| 比較例3  | 1              | 8      | B              | B   | B              | B   | D     | C         | A       |
| 比較例4  | 1              | 9      | C              | C   | C              | D   | D     | C         | D       |

## 【符号の説明】

## 【 0 1 7 1 】

- 1 トナー担持体の軸芯体
- 2 トナー担持体の弾性層
- 3 トナー担持体の表面層
- 4 プロセスカートリッジ
- 5 感光ドラム
- 6 トナー担持体
- 7 トナー塗布部材

10

20

30

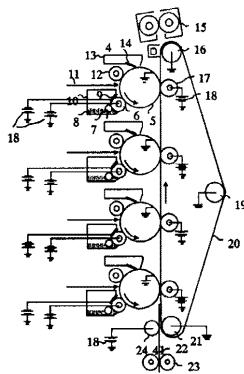
40

50

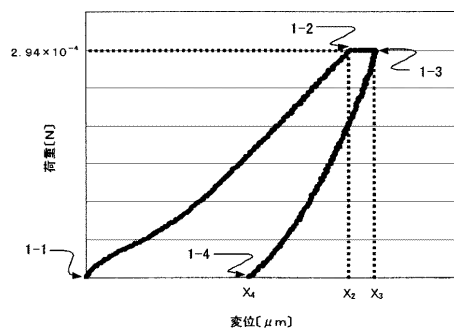
- 8 トナー
- 9 トナー規制部材
- 10 現像装置
- 11 レーザー光
- 12 帯電部材
- 13 廃トナー容器
- 14 クリーニングブレード
- 15 定着装置
- 16 駆動ローラ
- 17 転写ローラ
- 18 バイアス電源
- 19 テンションローラ
- 20 転写搬送ベルト
- 21 従動ローラ
- 22 紙
- 23 給紙ローラ
- 24 吸着ローラ

10

【図 1】



【図 2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 3 G 9/08 3 8 4

- (72)発明者 鈴木 陽  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
(72)発明者 星 信晴  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
(72)発明者 林田 誠  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 関根 裕

- (56)参考文献 特開平09-006111(JP,A)  
特開2000-104833(JP,A)  
特開平05-006031(JP,A)  
特開平04-063888(JP,A)  
特開平11-073049(JP,A)  
特開2001-117342(JP,A)  
特開2009-003266(JP,A)  
特開2008-299086(JP,A)  
特開2008-158252(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G 0 3 G 1 5 / 0 8  
G 0 3 G 9 / 0 8  
G 0 3 G 9 / 0 8 7