

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5915128号
(P5915128)

(45) 発行日 平成28年5月11日(2016.5.11)

(24) 登録日 平成28年4月15日(2016.4.15)

(51) Int.Cl.		F I			
G03G	9/09	(2006.01)	G03G	9/08	361
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	

請求項の数 9 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2011-266212 (P2011-266212)	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成23年12月5日 (2011.12.5)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2013-117697 (P2013-117697A)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(43) 公開日	平成25年6月13日 (2013.6.13)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成26年11月21日 (2014.11.21)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	中嶋 真也
			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	高橋 賢
			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、静電荷像現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ、及び、画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光輝性を有する顔料粒子及び結着樹脂を含み、ベタ画像を形成した場合に、該画像に対し変角光度計により入射角 - 45° の入射光を照射した際に測定される受光角 + 30° での反射率 A と受光角 - 30° での反射率 B との比 (A / B) が 2 以上 100 以下であり、テトラヒドロフラン溶解成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定による分子量分布がメインピークと該メインピークよりも高分子量側に少なくとも 1 つのピーク又はショルダーを有する静電荷像現像用トナー。

【請求項2】

前記テトラヒドロフラン溶解成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定による分子量分布が、メインピークを分子量 7000 以上 20000 以下の範囲に有し、分子量 100000 以上の範囲に前記メインピーク以外の少なくとも 1 つのピーク又はショルダーを有し、分子量 100000 以上 1000000 以下の範囲に分布するものの質量割合が 7% 以上 20% 以下である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】

前記テトラヒドロフラン溶解成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定による分子量分布が、メインピークを分子量 8000 以上 19000 以下の範囲に有する請求項1又は請求項2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】

前記トナーの平均最大厚さ C よりも平均円相当径 D が長く、かつ、前記トナーの厚さ方

10

20

向の断面を観察した場合に、該トナーの断面における長軸方向と前記顔料粒子の長軸方向との角度が -30° 以上 $+30^{\circ}$ 以下となる顔料粒子の数が観察される全顔料粒子のうち 60% 以上である請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】

前記平均最大厚さ C と前記平均円相当径 D との比 (C/D) が 0.001 以上 0.5 以下である請求項 4 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナーを収容し、画像形成装置に脱着されるトナーカートリッジ。

【請求項 8】

請求項 6 に記載の静電荷像現像剤を収容し、像保持体上に形成された静電荷像を前記静電荷像現像剤によりトナー像として現像する現像手段を備え、画像形成装置に脱着されるプロセスカートリッジ。

【請求項 9】

像保持体と、
前記像保持体の表面を帯電する帯電手段と、
帯電した前記像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成手段と、
前記像保持体上に形成された前記静電荷像を請求項 6 に記載の静電荷像現像剤によりトナー像として現像する現像手段と、
前記像保持体上に形成された前記トナー像を記録媒体上に転写する転写手段と、
前記記録媒体上に転写された前記トナー像を定着する定着手段と、
を備える画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ、及び、画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真法を利用した画像の形成は、感光体表面を帯電、露光、現像してトナー像を形成し、続いてこのトナー像を記録媒体表面に転写し更に定着することにより行われる。

トナー像を形成するための現像剤に含まれるトナーは、目的とする画像に応じて選択される。例えば、金属光沢のごとき輝きを有する画像を形成する場合、光輝性のトナーが用いられる。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、少なくとも結着樹脂と金属光沢を呈するのに十分な金属粉末とを含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーが開示されている。

また、特許文献 2 には、着色剤が薄片状無機結晶基質上に二酸化チタンからなる薄膜を被覆させた顔料である銀色トナーが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開昭 62 - 067558 号公報

【特許文献 2】特開昭 62 - 100769 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

10

20

30

40

50

本発明は、ハーフトーン画像を連続形成しても、十分な光輝性を有し、微細な画像欠損の発生が抑制される静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記目的を達成するため以下の本発明が提供される。

請求項1の発明は、光輝性を有する顔料粒子及び結着樹脂を含み、ベタ画像を形成した場合に、該画像に対し変角光度計により入射角 - 45° の入射光を照射した際に測定される受光角 + 30° での反射率 A と受光角 - 30° での反射率 B との比 (A / B) が 2 以上 100 以下であり、テトラヒドロフラン溶解成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定による分子量分布がメインピークと該メインピークよりも高分子量側に少なくとも1つのピーク又はショルダーを有する静電荷像現像用トナー。

10

請求項2の発明は、前記テトラヒドロフラン溶解成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定による分子量分布が、メインピークを分子量 7000 以上 20000 以下の範囲に有し、分子量 100000 以上の範囲に前記メインピーク以外の少なくとも1つのピーク又はショルダーを有し、分子量 100000 以上 1000000 以下の範囲に分布するものの質量割合が 7% 以上 20% 以下である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

請求項3の発明は、前記テトラヒドロフラン溶解成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定による分子量分布が、メインピークを分子量 8000 以上 19000 以下の範囲に有する請求項1又は請求項2に記載の静電荷像現像用トナー。

20

請求項4の発明は、前記トナーの平均最大厚さ C よりも平均円相当径 D が長く、かつ、前記トナーの厚さ方向の断面を観察した場合に、該トナーの断面における長軸方向と前記顔料粒子の長軸方向との角度が - 30° 以上 + 30° 以下となる顔料粒子の数が観察される全顔料粒子のうち 60% 以上である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

請求項5の発明は、前記平均最大厚さ C と前記平均円相当径 D との比 (C / D) が 0.001 以上 0.5 以下である請求項4に記載の静電荷像現像用トナー。

請求項6の発明は、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを含む静電荷像現像剤。

請求項7の発明は、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを収容し、画像形成装置に脱着されるトナーカートリッジ。

30

請求項8の発明は、請求項6に記載の静電荷像現像剤を収容し、像保持体上に形成された静電荷像を前記静電荷像現像剤によりトナー像として現像する現像手段を備え、画像形成装置に脱着されるプロセスカートリッジ。

請求項9の発明は、像保持体と、前記像保持体の表面を帯電する帯電手段と、帯電した前記像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成手段と、前記像保持体上に形成された前記静電荷像を請求項6に記載の静電荷像現像剤によりトナー像として現像する現像手段と、前記像保持体上に形成された前記トナー像を記録媒体上に転写する転写手段と、前記記録媒体上に転写された前記トナー像を定着する定着手段と、を備える画像形成装置。

40

【発明の効果】

【0007】

請求項1の発明によれば、光輝性を有する顔料粒子及び結着樹脂を含み、ベタ画像を形成した場合に、該画像に対し変角光度計により入射角 - 45° の入射光を照射した際に測定される受光角 + 30° での反射率 A と受光角 - 30° での反射率 B との比 (A / B) が 2 以上 100 以下であるが、テトラヒドロフラン溶解成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定による分子量分布がメインピークと該メインピークよりも高分子量側に少なくとも1つのピーク又はショルダーを有さない場合に比べ、ハーフトーン画像を連続形成しても、十分な光輝性を有し、微細な画像欠損の発生が抑制される静電荷像現像用トナーが提供される。

50

請求項2の発明によれば、テトラヒドロフラン溶解成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定において前記分子量分布を満たさない場合に比べ、ハーフトーン画像を連続形成しても、十分な光輝性を有し、微細な画像欠損の発生が抑制される静電荷像現像用トナーが提供される。

請求項3の発明によれば、前記メインピークの分子量が8000以上19000以下の範囲外である場合に比べ、特に低密度画像において十分な光輝性を有する静電荷像現像用トナーが提供される。

請求項4の発明によれば、前記トナーの平均最大厚さCと平均円相当径Dとの関係、又は、前記トナーの厚さ方向の断面における長軸方向と前記顔料粒子の長軸方向との角度の関係を満たさない場合に比べ、ハーフトーン画像を連続形成しても、十分な光輝性を有し、微細な画像欠損の発生が抑制される静電荷像現像用トナーが提供される。

10

請求項5の発明によれば、前記平均最大厚さCと前記平均円相当径Dとの比(C/D)が0.001以上0.5以下の範囲外である場合に比べ、ハーフトーン画像を連続形成しても、十分な光輝性を有し、微細な画像欠損の発生が抑制される静電荷像現像用トナーが提供される。

請求項6、7、8、9の発明によれば、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを適用しない場合に比べ、ハーフトーン画像を連続形成しても、十分な光輝性を有し、微細な画像欠損の発生が抑制される静電荷像現像剤、トナーカートリッジ、プロセスカートリッジ、画像形成装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

20

【0008】

【図1】ベタ画像に対する反射率の比(A/B)を測定する場合の入射角(-45°)及び受光角(+30°、-30°)を示す概略図である。

【図2】本実施形態に係るトナー粒子の一例を概略的に示す断面図である。

【図3】本実施形態に係る画像形成装置の構成の一例を示す概略図である。

【図4】本実施形態に係るプロセスカートリッジの構成の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、添付の図面を参照しつつ、本発明の実施形態について説明する。

【0010】

30

< 静電荷像現像用トナー >

本実施形態に係る静電荷像現像用トナー(以下、適宜「トナー」と称する。)は、光輝性を有する顔料粒子及び結着樹脂を含み、ベタ画像を形成した場合に、該画像に対し変角光度計により入射角-45°の入射光を照射した際に測定される受光角+30°での反射率Aと受光角-30°での反射率Bとの比(A/B)が2以上100以下であり、テトラヒドロフラン溶解成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定による分子量分布がメインピークと該メインピークよりも高分子量側に少なくとも1つのピーク又はショルダーを有する光輝性トナーである。

【0011】

ここで「光輝性」とは、該トナーによって形成された画像を視認した際に金属光沢のごとき輝きを有することを表す。

40

【0012】

金属光沢画像を実現するためには、画像中の光輝性を有する金属顔料を用紙と略水平に配向させることが重要であり、文字や背景部のグラデーションのように画像が小さく、薄色になるほど顔料の配向性を緻密に制御する必要がある。特にグラデーションのようなハーフトーン画像を金属光沢で形成する際には、連続形成中に定着温度が低くなると定着画像中の金属顔料の配向が不十分で十分な金属光沢が得られない場合がある。一方、定着温度が高くなりすぎると、用紙に転写されたトナー画像において他のトナー粒子と接していないいわゆる孤立トナーが、用紙から定着ロールに一旦付着し、用紙の別の箇所あるいは次の用紙に定着する現象、すなわち孤立トナーのオフセットが発生し、定着画像の微細な

50

欠損が起こる場合がある。

【0013】

そこで、本発明者らは、検討及び研究を重ねた結果、上記ベタ画像に対する反射率の比 (A/B) が2以上100以下となるとともに、テトラヒドロフラン溶解成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定による分子量分布がメインピークと該メインピークよりも高分子量側に少なくとも1つのピーク又はショルダーを有する光輝性トナーを用いれば、ハーフトーン画像を連続形成しても、十分な光輝性を有する画像が得られるとともに、定着画像の微細な欠損が抑制されることを見出した。

このメカニズムは定かでないが、以下のように推測される。

【0014】

一般的に、トナー密度の低い画像では、単位面積当たりの金属顔料量が小さくなるため、金属顔料をより精密に配向させないと十分な光輝性が得られない。また、トナー密度が低い画像では、孤立トナーの存在率が高く、トナー間の凝集力が弱いため、孤立トナーのオフセットも発生しやすくなる。

しかし、本実施形態に係るトナーでは、低分子量側のメインピークを有することで定着時に金属顔料を十分に配向させうる溶解性を有しつつ、メインピークよりも高分子量側にサブピーク又はショルダーを有する分子量分布を有することで孤立トナーのオフセットが抑制されるため、ハーフトーン画像を連続形成しても、十分な光輝性を有するとともに、微細な画像欠損の発生が抑制されると考えられる。

【0015】

- 反射率の比 (A/B) -

ベタ画像を形成した場合に、該画像に対し変角光度計により入射角 - 45° の入射光を照射した際に測定される受光角 + 30° での反射率 A と受光角 - 30° での反射率 B との比 (A/B) が2以上であることは、入射光が入射する側 (角度 - 側) への反射よりも入射する側とは反対側 (角度 + 側) への反射率が大いこと (2倍以上) を表し、即ち入射した光の乱反射が抑制されていることを表す。入射した光が様々な方向へ反射する乱反射が生じた場合、その反射光を目視にて確認すると色がくすんで見える。そのため、上記比 (A/B) が2未満である場合、その反射光を視認しても光沢が確認できず光輝性に劣る。

一方、上記比 (A/B) が100を超えると、反射光を視認し得る視野角が狭くなり過ぎ、正反射光成分が大いために見る角度によって黒っぽく見えてしまう。また、上記比 (A/B) が100を超えるトナーは、製造も困難である。

【0016】

尚、上記比 (A/B) は、更に45以上90以下であることがより好ましく、60以上80以下であることが特に好ましい。

上記比 (A/B) は、例えば乳化凝集法によりトナーを作製する際の攪拌回転数および溶融合一工程の温度で制御される。

【0017】

ここで、変角光度計による比 (A/B) の測定について説明する。

本実施形態において変角光度計による測定の際には、入射角を - 45° とするが、これは光沢度の広い範囲の画像に対して測定感度が高いためである。

また、受光角を - 30° および + 30° とするのは、光輝感のある画像と光輝感のない画像を評価するのに最も測定感度が高いためである。

【0018】

上記反射率の比 (A/B) を測定するに際し、まず「ベタ画像」を以下の方法により形成する。試料となる現像剤を、富士ゼロックス (株) 社製 DocuCentre - IIC7600 の現像器に充填し、記録紙 (OKトップコート + 紙、王子製紙 (株) 社製) 上に、定着温度 190、定着圧力 4.0 kg/cm² にて、トナー載り量が 4.5 g/cm² のベタ画像を形成する。尚、前記「ベタ画像」とは印字率 100% の画像を指す。

【0019】

例えば、図 1 に示すように、記録紙 10 上に形成したベタ画像 12 の画像部に対し、変角光度計として日本電色工業社製の分光式変角色差計 G C 5 0 0 0 L を用いて、ベタ画像 12 への入射角 -45° の入射光を入射し、受光角 $+30^{\circ}$ における反射率 A と受光角 -30° における反射率 B をそれぞれ測定する。尚、反射率 A および反射率 B は、400 nm から 700 nm の範囲の波長の光について 20 nm 間隔で測定を行い、各波長における反射率の平均値とした。これらの測定結果から比 (A/B) が算出される。

【0020】

本実施形態に係るトナーは、前述の比 (A/B) を満たす観点から下記 (1) 及び (2) の要件を満たすことが好ましい。

(1) トナーの平均最大厚さ C よりも平均円相当径 D が長い。

10

(2) トナーの厚さ方向の断面を観察した場合に、トナーの該断面における長軸方向と顔料粒子の長軸方向との角度が -30° 以上 $+30^{\circ}$ 以下となる顔料粒子の数が、観察される全顔料粒子のうち 60% 以上である。

【0021】

ここで、上記 (1) 及び (2) の要件について具体的に説明する。図 2 は、上記 (1) 及び (2) の要件を満たすトナーの一例における厚さ方向の断面を概略的に示している。図 2 に示すトナー 2 は、厚さ L よりも円相当径が長い扁平状のトナーであり、光輝性を有する鱗片状の顔料粒子 4 を含有している。

【0022】

・平均最大厚さ C および平均円相当径 D

20

本実施形態に係るトナーは、その平均最大厚さ C よりも平均円相当径 D が長いことが好ましい。具体的には、平均最大厚さ C と平均円相当径 D の比 (C/D) が 0.001 以上 0.500 以下の範囲にあることがより好ましく、0.010 以上 0.200 以下の範囲が更に好ましく、0.050 以上 0.100 以下の範囲が特に好ましい。

上記平均最大厚さ C と平均円相当径 D の比 (C/D) が 0.001 以上であることにより、トナーの強度が確保され、画像形成の際における応力による破断が抑制され、顔料が露出することによる帯電の低下、その結果発生するカブリが抑制される。一方、上記比 (C/D) が 0.500 以下であることにより、優れた光輝性が得られる。

【0023】

上記平均最大厚さ C および平均円相当径 D は、以下の方法により測定される。

30

トナーを平滑面にのせ、振動を掛けてムラのないように分散する。1000 個のトナーについて、カラーレーザ顕微鏡「VK-9700」(キーエンス社製)により 1000 倍に拡大して最大の厚さ C と上から見た面の円相当径 D を測定し、それらの算術平均値を求めることにより算出する。なお、円相当径は、各々の粒子に対して、2 次元画像の面積から同一の面積を有する円の直径として算出される。

【0024】

・トナーの断面における長軸方向と顔料粒子の長軸方向との角度

図 2 に示すごとく、トナー 2 が厚さ L よりも円相当径が長い扁平状であると、画像形成の現像工程や転写工程において、トナーが像保持体や中間転写体、記録媒体等に移動する際、このトナーの電荷を最大限打ち消すように移動する傾向にあるため、記録媒体等に付着する面積が最大となるようトナーが並ぶと考えられる。即ち、最終的にトナーが転写される記録媒体上において、扁平状のトナーはその扁平な面側が記録媒体表面と相対するように並ぶと考えられる。また、画像形成の定着工程においても、定着する際の圧力によって、扁平状のトナーはその扁平な面側が記録媒体表面と相対するように並ぶと考えられる。

40

そのため、このトナー中に含有される鱗片状の顔料粒子のうち上記 (2) に示される「トナーの断面における長軸方向と顔料粒子の長軸方向との角度が -30° 以上 $+30^{\circ}$ 以下となる」との要件を満たす顔料粒子は、面積が最大となる面側が記録媒体表面と相対するように並ぶと考えられる。こうして形成された画像に対し光を照射した場合には、入射光に対して乱反射する顔料粒子の割合が抑制されるため、前述の比 (A/B) の範囲が達

50

成されるものと考えられる。

【0025】

ここで、トナー断面の観察方法について説明する。

トナーをビスフェノールA型液状エポキシ樹脂と硬化剤を用いて包埋したのち、切削用サンプルを作製する。次にダイヤモンドナイフを用いた切削機（本実施形態においては、LEICAウルトラミクロトム（日立テクノロジー社製）を使用）を用いて - 100 の下、切削サンプルを切削し、観察用サンプルを作製する。この観察用サンプルを透過型電子顕微鏡（TEM）により倍率5000倍前後でトナー粒子の断面を観察する。観察された1000個のトナーについて、トナーの断面における長軸方向と顔料粒子の長軸方向との角度が - 30°以上 + 30°以下となる顔料粒子の数を、画像解析ソフトを用いて数えその割合を計算する。

10

【0026】

尚、「トナーの断面における長軸方向」とは、前述の平均最大厚さCよりも平均円相当径Dが長いトナーにおける厚さ方向と直行する方向を表し、また、「顔料粒子の長軸方向」とは、顔料粒子における長さ方向を表す。

【0027】

前記したように、本実施形態に係るトナーは、トナーの厚さ方向の断面を観察した場合に、トナーの該断面における長軸方向と顔料粒子の長軸方向との角度が - 30°以上 + 30°以下となる顔料粒子の数が、観察される全顔料粒子のうち60%以上であることが好ましい。更には、上記顔料粒子の数が70%以上95%以上であることがより好ましく、80%以上90%以下であることが特に好ましい。

20

上記顔料粒子の数が60%以上であることにより優れた光輝性が得られる。

【0028】

- 分子量分布 -

本実施形態に係るトナーは、テトラヒドロフラン（適宜「THF」と記す。）溶解成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（適宜「GPC」と記す。）測定による分子量分布がメインピークと該メインピークよりも高分子量側に少なくとも1つのピーク又はショルダーを有する。

【0029】

本実施形態において、THF溶解成分のGPC測定による分子量は、具体的には、GPCは東ソー（株）製HLC-8120を使用し、カラムは東ソー（株）製TSKg el Super HM-M（15cm）を使用し、テトラヒドロフラン（THF）溶媒を用いて測定し、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用して分子量を算出した。

30

【0030】

上記GPC測定による分子量分布における「ピーク」とは、GPC測定による微分分子量分布曲線（チャート曲線）において上下方向に反復する曲線が描ける山なりとなる部分であり、「ショルダー」とは、チャート曲線で上下方向に反復する曲線が描けない程度の変曲点となる部分を意味する。また、「メインピーク」とは、チャート曲線におけるピークのうち、縦軸（濃度分率を分子量の対数値で微分した値）が最も大きいピークを意味する。

40

本実施形態に係るトナーは、上記分子量分布がメインピークのほかに、該メインピークよりも高分子量側に少なくとも1つのピーク又はショルダーを有することで、孤立トナーのオフセットの発生が抑制され、微細な画像欠損の発生が抑制され则认为られる。

【0031】

本実施形態に係るトナーの分子量分布は、より具体的には、前記THF溶解成分のGPC測定による分子量分布が、メインピークを分子量7000以上20000以下の範囲に有し、分子量100000以上の範囲に前記メインピーク以外の少なくとも1つのピーク又はショルダーを有し、分子量100000以上1000000以下の範囲に分布するものの質量割合が7%以上20%以下であることが望ましい。

50

【0032】

・メインピークの分子量

本実施形態に係るとは、前記GPC測定におけるメインピークの分子量が7000以上であることで画像定着時における孤立トナーのオフセットの発生が効果的に抑制され、一方、20000以下であることで十分に金属顔料を配向させ、十分な光輝性が発現される。特に画像密度が低い場合にも特に十分な光輝性を発現させる観点から、前記GPC測定におけるメインピークの分子量範囲は、8000以上19000以下がより望ましく、9000以上17000以下がさらに望ましく、10000以上15000以下が特に望ましい。

【0033】

・メインピークよりも高分子量側のピーク又はショルダー

また、前記GPC測定においてメインピークよりも高分子量側のピーク又はショルダーを分子量100000以上の範囲に有することで、画像定着時における孤立トナーのオフセットの発生が効果的に抑制される。かかる観点から、上記メインピーク以外のピーク又はショルダーは、分子量150000以上1100000以下の範囲にあることがより望ましく、250000以上800000以下の範囲にあることがさらに望ましい。

なお、メインピークよりも高分子量側のピーク又はショルダーの数は、1個以上3個以下が望ましい。

【0034】

・高分子量領域の質量割合

さらに、画像密度がより低い場合には、ピーク又はショルダーの分子量に加えて、高分子量領域に含まれる成分の存在割合が光輝性発現のために重要となる。分子量100000以上1000000以下の範囲に分布を有するものの質量割合が7%以上であることで、孤立トナーのオフセット起因の画像荒れによる光輝性の低下が抑制され、20%以下であることで、画像密度が低い場合でも十分に金属顔料を配向させ、十分な光輝性が発現される。

前記GPC測定において分子量100000以上1000000以下の範囲に分布を有するものの質量割合は、より望ましくは10%以上15%以下である。

【0035】

例えば、結着樹脂としてポリエステルを用いる場合、分子量の異なる2種類以上の樹脂の分子量および混合比率によって分子量分布が制御される。本実施形態に係るトナーを、例えば乳化凝集法で作製する際は、樹脂微粒子分散液を同時乳化法で作製することにより、分子レベルでの相溶性が増し、所望の分子量分布が得られる。

一方、結着樹脂がスチレンアクリルの場合、樹脂作製時の反応開始剤・連鎖移動剤の量により分子量を制御し、アルキル鎖長の長い（望ましくは炭素数が10以上）架橋剤の添加量を調整することにより所望の分子量分布が得られる。

【0036】

次いで、本実施形態に係るトナーを構成する成分について具体的に説明する。本実施形態に係るトナーは、光輝性を有する顔料粒子と結着樹脂とを含み、必要に応じて添加剤等を含んで構成される。

【0037】

- 光輝性を有する顔料粒子 -

本実施形態に係るトナーに含まれる光輝性を有する顔料粒子としては、例えば、以下のものが用いられる。アルミニウム、黄銅、青銅、ニッケル、ステンレス、亜鉛などの金属粉末、酸化チタンや黄色酸化鉄を被覆した雲母、硫酸バリウム、層状ケイ酸塩、層状アルミニウムのケイ酸塩などの被覆薄片状無機結晶基質、単結晶板状酸化チタン、塩基性炭酸塩、酸オキシ塩化ビスマス、天然グアニン、薄片状ガラス粉、金属蒸着された薄片状ガラス粉など、光輝性を有するものならば特に制限はない。中でも高い光輝性が得られるアルミニウムがより好ましく用いることができる。

【0038】

本実施形態に係るトナーにおける、前記顔料の含有量としては、トナー 100 質量部に対して、1 質量部以上 70 質量部以下が好ましく、5 質量部以上 50 質量部以下がより好ましい。

【0039】

- 結着樹脂 -

本実施形態に係るトナーに含まれる結着樹脂としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のエチレン系樹脂；ポリスチレン、 - ポリメチルスチレン等のスチレン系樹脂；ポリメチルメタアクリレート、ポリアクリロニトリル等の（メタ）アクリル系樹脂；ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂およびこれらの共重合樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリエステル樹脂を用いることが望ましい。

10

以下においては、特に好ましく用いられるポリエステル樹脂について説明する。

【0040】

本実施形態に係るトナーに用いられるポリエステル樹脂は、例えば、主として多価カルボン酸類と多価アルコール類との縮重合により得られる。

前記多価カルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、などの芳香族カルボン酸類；無水マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アルケニル無水コハク酸、アジピン酸などの脂肪族カルボン酸類；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式カルボン酸類が挙げられ、これらの多価カルボン酸が 1 種または 2 種以上用いられる。

これら多価カルボン酸の中でも、芳香族カルボン酸を用いることが好ましく、また良好なる定着性を確保するために架橋構造あるいは分岐構造をとるためにジカルボン酸とともに 3 価以上のカルボン酸（トリメリット酸やその酸無水物等）を併用することが好ましい。

20

【0041】

前記多価アルコールの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、などの脂肪族ジオール類；シクロヘキサジオール、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノール A などの脂環式ジオール類；ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物、ビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物などの芳香族ジオール類が挙げられる。これら多価アルコールの 1 種または 2 種以上が用

30

いられる。これら多価アルコールの中でも、芳香族ジオール類、脂環式ジオール類が好ましく、このうち芳香族ジオールがより好ましい。また、より良好なる定着性を確保するため、架橋構造あるいは分岐構造をとるためにジオールとともに 3 価以上の多価アルコール（グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール）を併用してもよい。

【0042】

ポリエステル樹脂の製造方法としては、特に制限はなく、酸成分とアルコール成分とを反応させる一般的なポリエステル重合法で製造される。例えば、直接重縮合、エステル交換法等を、モノマーの種類によって使い分けて製造する。前記酸成分とアルコール成分とを反応させる際のモル比（酸成分 / アルコール成分）としては、反応条件等によっても異なるため、一概には言えないが、高分子量化するためには通常 1 / 1 程度が好ましい。

40

【0043】

ポリエステル樹脂の製造の際に使用し得る触媒としては、ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属化合物；マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；亜鉛、マンガ、アンチモン、チタン、スズ、ジルコニウム、ゲルマニウム等の金属化合物；亜リン酸化合物；リン酸化合物；およびアミン化合物；テトラブトキシチタネート等が挙げられる。

【0044】

- 離型剤 -

本実施形態に係るトナーには、必要に応じて離型剤を含有してもよい。離型剤としては

50

、例えば、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン等のパラフィンワックス；シリコーン樹脂；ロジン類；ライスワックス；カルナウバワックス；等が挙げられる。これらの離型剤の融解温度は、50 以上100 以下が望ましく、60 以上95 以下がより望ましい。

トナー中の離型剤の含有量は、0.5 質量%以上1.5 質量%以下が望ましく、1.0 質量%以上1.2 質量%以下がより望ましい。

【0045】

- その他の添加剤 -

本実施形態に係るトナーには、上記した成分以外にも、更に必要に応じて内添剤、帯電制御剤、無機粉体（無機粒子）、有機粒子等の種々の成分を添加してもよい。

【0046】

帯電制御剤としては、例えば4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミ、鉄、クロムなどの錯体からなる染料、トリフェニルメタン系顔料などが挙げられる。

【0047】

無機粒子としては、例えば、シリカ粒子、酸化チタン粒子、アルミナ粒子、酸化セリウム粒子、あるいはこれらの表面を疎水化处理した物等、公知の無機粒子を単独または2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの中でも、屈折率が前記結着樹脂よりも小さいシリカ粒子が好ましく用いられる。また、シリカ粒子は種々の表面処理を施されてもよく、例えばシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、シリコーンオイル等で表面処理したものが好ましく用いられる。

【0048】

また、本実施形態に係るトナーの体積平均粒径は1 μm以上30 μm以下であることが好ましく、より好ましくは3 μm以上20 μm以下であり、さらに好ましくは5 μm以上10 μm以下である。

【0049】

上記体積平均粒径 D_{50} は、マルチサイザーII（ベックマン・コールター社製）等の測定器で測定される粒度分布を基にして分割された粒度範囲（チャンネル）に対して体積、数をそれぞれ小径側から累積分布を描いて、累積16%となる粒径を体積 D_{16v} 、数 D_{16p} 、累積50%となる粒径を体積 D_{50v} 、数 D_{50p} 、累積84%となる粒径を体積 D_{84v} 、数 D_{84p} と定義する。これらを用いて、体積平均粒度分布指標（ GSD_v ）は $(D_{84v} / D_{16v})^{1/2}$ として算出される。

【0050】

< トナーの製造方法 >

本実施形態に係るトナーを製造する方法としては、前記GPC測定による分子量分布を制御するため、分子量が異なる複数の樹脂をそれぞれ適量用いてトナー粒子を作製する方法が挙げられる。本実施形態に係るトナーは、湿式法や乾式法など公知の方法により作製されるが、特に湿式法で製造することが好ましい。該湿式法としては、溶融懸濁法、乳化凝集法、溶解懸濁法等が挙げられ、中でも特に、乳化凝集法にて製造することが好ましい。

【0051】

ここで、乳化凝集法とは、トナーに含まれる成分（結着樹脂、顔料等）含む分散液（乳化液、顔料分散液等）をそれぞれ調製し、これらの分散液を混合して混合液とし、その後凝集粒子を結着樹脂の融解温度またはガラス転移温度以上（結晶性樹脂と非結晶性樹脂とを両方含有するトナーを製造する場合には、結晶性樹脂の融解温度以上、かつ非結晶性樹脂のガラス転移温度以上）に加熱してトナー成分同士を凝集させると共に、合一させる方法である。

【0052】

乳化凝集法で用いる樹脂粒子分散液の調整時に複数の樹脂を混合し、複合化させた複合樹脂粒子分散液とすることで、トナー中での各樹脂成分の偏在が抑制され、孤立トナーのオフセットの発生を抑制する効果が十分に発揮されるトナーが得られる。

例えば、結着樹脂がポリエステルの場合、複合樹脂粒子分散液の調整には粒径制御の観点から転相乳化法を用いることが好ましい。

【 0 0 5 3 】

転相乳化法とは、分散すべき樹脂を、その樹脂が可溶な疎水性有機溶剤中に溶解せしめ、有機連続相（O相）に塩基を加えて、中和したのち、水媒体（W相）を投入することによって、W/OからO/Wへの、樹脂の変換（いわゆる転相）が行われて不連続相化し、樹脂を、水媒体中に粒子状に分散安定化する方法である。なお、ポリエステル樹脂以外の結着樹脂を用いて樹脂分散液を調整する場合にも転相乳化法を利用してもよい。

【 0 0 5 4 】

転相乳化に用いられる有機溶剤としては例えば、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、イソブタノール、sec - ブタノール、tert - ブタノール、n - アミルアルコール、イソアミルアルコール、sec - アミルアルコール、tert - アミルアルコール、1 - エチル - 1 - プロパノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、n - ヘキサノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 - n - プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸 - n - ブチル、酢酸イソブチル、酢酸 - sec - ブチル、酢酸 - 3 - メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等のエステル類、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコール誘導体、さらには、3 - メトキシ - 3 - メチルブタノール、3 - メトキシブタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、アセト酢酸エチル等が例示される。これらの溶剤は単一でも、また2種以上を併用して使用してもよい。

【 0 0 5 5 】

転相乳化に用いる有機溶媒の溶媒量に関しては、樹脂の物性により所望の分散粒径を得るための溶媒量が異なるため、一概に決定することは困難である。溶媒量が少ない場合には乳化性が不十分となり、樹脂粒子の粒径の大径化や粒度分布のブロード化等が発生する場合がある。

【 0 0 5 6 】

結着樹脂を水中に分散させる場合、必要に応じて樹脂中のカルボキシル基の一部または全部を中和剤によって中和してもよい。中和剤としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機アルカリ、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノ - nプロピルアミン、ジメチルn - プロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N - メチルエタノールアミン、N - アミノエチルエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N, N - ジメチルプロパノールアミン等のアミン類等が挙げられ、これらから選ばれるところの1種または2種以上を使用してもよい。

転相乳化に用いる溶剤の量は樹脂の熔融粘度により、中和剤の量は樹脂の酸価により調整する。中和剤を添加することによって、乳化の際のpHを中性に調節し、得られるポリエステル樹脂分散液の加水分解が防止される。

【 0 0 5 7 】

また、この転相乳化の際に分散粒子の安定化や水系媒体の増粘防止を目的として、分散剤を添加してもよい。該分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウムの等の水溶性高分子等を用いることができる。これらの分散剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用してもよい。分散剤は、結着樹脂100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下添加してもよい。

【 0 0 5 8 】

転相乳化の際の乳化温度は、有機溶剤の沸点以下でかつ、結着樹脂の熔融温度あるいはガラス転移温度以上であればよい。乳化温度が結着樹脂の熔融温度あるいはガラス転移温度未満の場合、樹脂分散液を調整することが困難となる。なお、有機溶剤の沸点以上で乳化する場合は、加圧密閉された装置で乳化を行えば良い。

10

【 0 0 5 9 】

樹脂分散液に含まれる樹脂粒子の含有量は通常、5質量%以上50質量%以下であってもよく、10質量%以上40質量%以下であってもよい。含有量が前記範囲外にあると、樹脂粒子の粒度分布が広がり、特性が悪化する場合がある。

【 0 0 6 0 】

また、樹脂分散液の作製は、水系媒体と樹脂とを混合した溶液に、分散機により剪断力を与えることにより行ってもよい。その際、加熱して樹脂成分の粘性を下げて粒子を形成してもよい。また分散した樹脂粒子の安定化のため、分散剤を使用してもよい。

20

【 0 0 6 1 】

水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水；アルコール類；などが挙げられるが、水のみであることが望ましい。

また、分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子挙げられる。

【 0 0 6 2 】

樹脂分散液の作製に用いる分散機としては、例えば、ホモジナイザー、ホモミキサー、加圧ニーダー、エクストルーダー、メディア分散機等が挙げられる。

30

樹脂粒子の大きさとしては、その平均粒子径（体積平均粒径）は1.0 μm 以下が好ましく、60 nm以上300 nm以下の範囲であることがより好ましく、さらに好ましくは150 nm以上250 nm以下の範囲である。60 nm未満では、樹脂粒子が分散液中で安定な粒子となるため、該樹脂粒子の凝集が困難となる場合がある。また1.0 μm を超えると、樹脂粒子の凝集性が向上しトナー粒子を作製することが容易となるが、トナーの粒子径分布が広がってしまう場合がある。

【 0 0 6 3 】

尚、前述の通り本実施形態においては前記（1）乃至（2）の要件を備えるトナーが好ましく、該トナーを乳化凝集法によって製造する場合であれば、例えば以下の製造方法によって調製し得る。

40

まず、顔料粒子を準備し、該顔料粒子と結着樹脂とを溶剤に分散・溶解して混合する。これを転相乳化やせん断乳化により水中へ分散することにより、樹脂で被覆された光輝性の顔料粒子を形成する。ここにその他の組成物（例えば離型剤、シエル用樹脂等）を添加し、さらに凝集剤を添加し、攪拌しながら温度を樹脂のガラス転移温度（ T_g ）の近くまで上昇させ、凝集粒子を形成する。

【 0 0 6 4 】

凝集剤としては、前記分散剤に用いる界面活性剤と逆極性の界面活性剤、無機金属塩の他、2価以上の金属錯体が好適に用いられる。特に、金属錯体を用いた場合には界面活性剤の使用量が低減され、帯電特性が向上するため特に望ましい。

前記無機金属塩としては、特に、アルミニウム塩およびその重合体が好適である。

50

【 0 0 6 5 】

この工程において、例えば2枚パドルを有した層流を形成する攪拌翼を使用し、攪拌速度を高速度にして（例えば500rpm以上1500rpm以下）攪拌することで、光輝性の顔料粒子が凝集粒子中で長軸方向の向きを揃え、且つ、凝集粒子も長軸方向に向かって凝集し、トナーの厚さが小さくなる（即ち前記（1）の要件を満たす）。

最後に粒子安定化のためにアルカリ性にした後、温度をトナーのガラス転移温度（ T_g ）以上融解温度（ T_m ）以下まで上昇させ、凝集粒子を合一させる。この合一工程において、より低温（例えば60以上80以下）で合一させることで、材料の再配置に伴う移動を小さくし、顔料の配向性が保たれ、前記（2）の要件を満たすトナーが得られる。

【 0 0 6 6 】

尚、上記攪拌速度としては、更に650rpm以上1130rpm以下が好ましく、760rpm以上870rpm以下が特に好ましい。また、上記合一工程における合一の温度としては、更に63以上75以下が好ましく、65以上70以下が特に好ましい。

【 0 0 6 7 】

- 外添剤 -

本実施形態においては、トナー粒子の表面に流動化剤や助剤等の外添剤を添加処理してもよい。外添剤としては、表面を疎水化処理したシリカ粒子、酸化チタン粒子、アルミナ粒子、酸化セリウム粒子、カーボンブラック等の無機粒子やポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、シリコン樹脂等のポリマー粒子等、公知の粒子が使用される。

【 0 0 6 8 】

< 現像剤 >

本実施形態に係るトナーは、そのまま一成分現像剤として用いてもよいし、キャリアと混合して二成分現像剤として用いてもよい。

【 0 0 6 9 】

二成分現像剤に使用し得るキャリアとしては、特に制限はなく、公知のキャリアが用いられる。例えば酸化鉄、ニッケル、コバルト等の磁性金属、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物や、これら芯材表面に樹脂被覆層を有する樹脂コートキャリア、磁性分散型キャリア等が挙げられる。また、マトリックス樹脂に導電材料などが分散された樹脂分散型キャリアであってもよい。

【 0 0 7 0 】

キャリアの芯材としては、鉄、ニッケル、コバルト等の磁性金属、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物、ガラスビーズ等が挙げられるが、キャリアを磁気ブラシ法に用いるためには、磁性材料であることが好ましい。キャリアの芯材の体積平均粒径としては、一般的には10 μ m以上500 μ m以下の範囲にあり、好ましくは30 μ m以上100 μ m以下の範囲にある。

【 0 0 7 1 】

キャリアに使用される被覆樹脂及びマトリックス樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、スチレン - アクリル酸共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂またはその変性品、フッ素樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 7 2 】

導電材料としては、金、銀、銅といった金属、カーボンブラック、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、酸化スズ等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 7 3 】

キャリアの芯材の表面に樹脂被覆するには、前記被覆樹脂および必要に応じて各種添加剤を適当な溶媒に溶解した被覆層形成用溶液により被覆する方法等が挙げられる。溶媒と

10

20

30

40

50

しては、特に限定されるものではなく、使用する被覆樹脂、塗布適性等を勘案して選択すればよい。

【0074】

具体的な樹脂被覆方法としては、キャリアの芯材を被覆層形成用溶液中に浸漬する浸漬法、被覆層形成用溶液をキャリアの芯材表面に噴霧するスプレー法、キャリアの芯材を流動エアにより浮遊させた状態で被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニードーコーター中でキャリアの芯材と被覆層形成溶液とを混合し、溶剤を除去するニードーコーター法等が挙げられる。

【0075】

前記二成分現像剤における本実施形態に係るトナーと上記キャリアとの混合比（質量比）としては、トナー：キャリア＝１：１００以上３０：１００以下の範囲が好ましく、４：１００以上２０：１００以下の範囲がより好ましい。

【0076】

<画像形成装置>

図３は、本実施形態に係るトナーが適用された現像装置を含む画像形成装置の構成の一例を概略的に示している。

本実施形態に係る画像形成装置１００は、定められた方向に回転する像保持体としての感光体ドラム２０、感光体ドラム２０を帯電する帯電装置２１と、帯電した感光体ドラム２０上に静電潜像Ｚを形成する潜像形成装置としての例えば露光装置２２と、感光体ドラム２０上に形成された静電潜像Ｚをトナー像として可視像化する現像装置３０と、感光体ドラム２０上に形成されたトナー像を被転写体である記録紙２８に転写する転写装置２４と、感光体ドラム２０上の残留トナーを清掃するクリーニング装置２５、及び記録紙２８上に転写されたトナー像を定着する定着装置２６を備えている。

【0077】

本実施形態において、現像装置３０は、トナー４０を含む現像剤Ｇが収容される現像ハウジング３１を有し、この現像ハウジング３１には感光体ドラム２０に対向して現像用開口３２を有すると共に、この現像用開口３２に面してトナー保持体としての現像ロール（現像電極）３３が配設されている。現像ロール３３に定められた現像バイアスを印加することで、感光体ドラム２０と現像ロール３３とに挟まれる領域の現像領域に現像電界を形成する。更に、現像ハウジング３１内には現像ロール３３と対向して電荷注入部材としての電荷注入口ロール（注入電極）３４が設けられている。電荷注入口ロール３４は、現像ロール３３にトナー４０を供給するためのトナー供給ロールをも兼用している。

電荷注入口ロール３４の回転方向については選定して差し支えないが、トナーの供給性および電荷注入特性を考慮すると、電荷注入口ロール３４は、現像ロール３３との対向部にて同方向で且つ周速差（例えば１．５倍以上）をもって回転し、電荷注入口ロール３４と現像ロール３３とに挟まれる領域にトナー４０を挟み、摺擦しながら電荷を注入する態様が好ましい。

【0078】

次に、実施の形態に係る画像形成装置の作動について説明する。

作像プロセスが開始されると、まず、感光体ドラム２０の表面が帯電装置２１により帯電され、露光装置２２が帯電された感光体ドラム２０上に静電潜像Ｚが書き込まれ、現像装置３０によって前記静電潜像Ｚがトナー像として可視像化される。しかる後、感光体ドラム２０上のトナー像は転写部位へと搬送され、転写装置２４が被転写体である記録紙２８に感光体ドラム２０上のトナー像が静電的に転写される。感光体ドラム２０上の残留トナーはクリーニング装置２５にて清掃される。転写後、定着装置によって記録紙２８上のトナー像が定着され、画像が得られる。

なお、本実施形態では、定着温度は１５０以上２００以下が望ましく、定着圧力は１．５ｋｇ／ｃｍ^２以上５．０ｋｇ／ｃｍ^２以下が望ましい。

【0079】

<プロセスカートリッジ、トナーカートリッジ>

図4は、本実施形態に係るプロセスカートリッジの一例を示す概略構成図である。本実施形態に係るプロセスカートリッジは、前述の本実施形態に係るトナーを収容し、該トナーを保持して搬送するトナー保持体を備える。

【0080】

図4に示すプロセスカートリッジ200は、像保持体としての感光体107とともに、帯電ローラ108、前述の本実施形態に係るトナーを収容する現像装置111、感光体クリーニング装置113、露光のための開口部118、および除電露光のための開口部117を取り付けレール116を用いて組み合わせ一体化したものである。このプロセスカートリッジ200は、転写装置112と、定着装置115と、図示しない他の構成部分とから構成される画像形成装置本体に対して着脱自在としたものであり、画像形成装置本体とともに画像形成装置を構成する。

10

【0081】

図4に示すプロセスカートリッジ200では、帯電装置108、現像装置111、クリーニング装置113、露光のための開口部118、および、除電露光のための開口部117を備えているが、これら装置は選択的に組み合わせてもよい。本実施形態に係るプロセスカートリッジでは、現像装置111のほかに、例えば、感光体107、帯電装置108、クリーニング装置（クリーニング手段）113、露光のための開口部118、および、除電露光のための開口部117から構成される群から選択される少なくとも1種を備えた構成が採用される。

20

【0082】

次に、本実施形態に係るトナーカートリッジについて説明する。本実施形態に係るトナーカートリッジは、画像形成装置に着脱自在に装着され、既述した本実施形態に係るトナーを収容し、前記画像形成装置内に設けられた現像手段に供給する。なお、本実施形態に係るトナーカートリッジは少なくとも前記本実施形態に係るトナーが収容されればよく、画像形成装置の機構によっては、例えば、本実施形態に係るトナーとキャリアとを混合した現像剤が収容されていてもよい。

【0083】

なお、図3に示す画像形成装置は、トナーカートリッジ（図示せず）の着脱が自在な構成を有する画像形成装置であり、現像装置30はトナーカートリッジと、図示しないトナー供給管で接続されている。また、トナーカートリッジ内に収容されているトナーが少なくなつた場合には、このトナーカートリッジを交換してもよい。

30

【実施例】

【0084】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の説明において、特に断りのない限り、「部」及び「%」はすべて質量基準である。

【0085】

< 結着樹脂1の合成 >

- ・ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物：469部
- ・ビスフェノールAエチレンオキシド付加物：137部
- ・テレフタル酸：152部
- ・フマル酸：75部
- ・ジブチル錫オキサイド：4部
- ・ドデセニルコハク酸：114部

40

【0086】

上記成分を加熱乾燥した三口フラスコに入れた後、減圧操作により容器内の空気を減圧し、さらに窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌にて230、常圧（101.3 kPa）にて10時間反応させ、さらに8 kPaにて1時間反応させた。210まで冷却して無水トリメリット酸を4質量部添加し、1時間反応させた後、8 kPaにて軟化温度が107になるまで反応させ、結着樹脂1を得た。

50

なお、樹脂の軟化温度はフローテスター（島津製作所製、CFT-5000）を用い、1 g の試料を昇温速度 6 / 分で加熱しながら、プランジャーにより 1 . 9 6 M P a の荷重を与え、直径 1 m m 、長さ 1 m m のノズルから押し出し、試料の半量が流出した温度とした。

【 0 0 8 7 】

< 結着樹脂 1 乃至 2 0 の合成 >

モノマー成分の添加量、樹脂抜き出し時の軟化温度を表 1 のように変更した以外は結着樹脂 1 と同様にして、結着樹脂 2 乃至 2 0 を得た。

【 0 0 8 8 】

【表 1】

表 1	ビスフェノール Aプロピレンオ キシド付加物 (部)	ビスフェノール Aエチレンオ キシド付加物 (部)	テレフタル酸 (部)	無水トリメリッ ト酸 (部)	フマル酸 (部)	ドデセニルコ ハク酸 (部)	樹脂軟化温 度 (°C)
結着樹脂1	469	137	152	4	75	114	107
結着樹脂2	367	230	163	20	12	227	118
結着樹脂3	469	137	152	4	75	114	111
結着樹脂4	163	416	294	20	12	0	111
結着樹脂5	367	230	278	20	12	28	141
結着樹脂6	367	230	163	20	12	227	123
結着樹脂7	469	137	152	4	75	114	107
結着樹脂8	265	323	262	20	12	57	114
結着樹脂9	60	509	144	4	12	284	103
結着樹脂10	367	230	163	20	12	227	108
結着樹脂11	367	230	278	20	12	28	149
結着樹脂12	265	323	278	20	12	28	148
結着樹脂13	469	137	152	4	75	114	107
結着樹脂14	469	137	196	20	12	170	112
結着樹脂15	469	137	70	4	75	256	104
結着樹脂16	367	230	158	4	59	142	95
結着樹脂17	60	509	278	20	12	28	114
結着樹脂18	265	323	152	4	75	114	102
結着樹脂19	469	137	70	4	75	256	103
結着樹脂20	469	137	269	4	28	28	109

【0089】

< 複合樹脂粒子分散液1の調製 >

- ・結着樹脂1 : 141部
- ・結着樹脂6 : 159部
- ・メチルエチルケトン : 174部
- ・イソプロパノール : 47部

10

20

30

40

50

・ 10 質量%アンモニア水溶液：10 . 6 部

【0090】

結着樹脂に関しては不溶分を除去した後、上記成分をセパラブルフラスコに入れ、混合、溶解した後、40 で加熱攪拌しながら、イオン交換水を送液ポンプを用いて送液速度 8 g / m i n で滴下した。液が白濁した後、送液速度 12 g / m i n に上げて転相させ、送液量が 1050 質量部になったところで滴下を止めた。その後減圧下で溶剤除去を行い、複合樹脂粒子分散液 1 を得た。

複合樹脂粒子分散液 1 の体積平均粒径は 168 n m、固形分濃度は 30 . 6 % であった。

。

【0091】

10

< 複合樹脂粒子分散液 2 乃至 25 及び樹脂粒子分散液 1 の調製 >

混合する結着樹脂の種類及び量、メチルエチルケトン、イソプロパノール、アンモニア水の量を下記表 2 のように変更した以外は複合樹脂粒子分散液 1 と同様にして、複合樹脂粒子分散液 2 乃至 25、および、樹脂粒子分散液 1 を得た。

【0092】

【表 2】

表 2

	樹脂 1	樹脂 2	樹脂 1 混合量 (部)	樹脂 2 混合量 (部)	メチルエチル ケトン (部)	インプロパ ノール (部)	アンモニア水 (部)	体積平均粒 径 (nm)	固形分濃度 (質量%)
複合樹脂微粒子分散液 1	結着樹脂 1	結着樹脂 6	141	159	174	47	10.6	168	30.6
複合樹脂微粒子分散液 2	結着樹脂 1	結着樹脂 7	75	225	150	24	10.6	159	30.6
複合樹脂微粒子分散液 3	結着樹脂 2	結着樹脂 7	90	210	170	29	10.3	159	31.3
複合樹脂微粒子分散液 4	結着樹脂 2	結着樹脂 8	150	150	218	60	9.6	164	33.6
複合樹脂微粒子分散液 5	結着樹脂 2	結着樹脂 9	210	90	197	56	9.9	165	29.6
複合樹脂微粒子分散液 6	結着樹脂 1	結着樹脂 7	60	240	150	22	10.6	159	30.6
複合樹脂微粒子分散液 7	結着樹脂 3	結着樹脂 10	180	120	194	59	10.2	170	29.6
複合樹脂微粒子分散液 8	結着樹脂 1	結着樹脂 11	165	135	164	48	10.1	149	30.9
複合樹脂微粒子分散液 9	結着樹脂 1	結着樹脂 12	99	201	150	50	10.6	165	35.1
複合樹脂微粒子分散液 10	結着樹脂 1	結着樹脂 13	72	228	150	46	10.6	168	31.4
複合樹脂微粒子分散液 11	結着樹脂 2	結着樹脂 14	105	195	188	31	9.6	165	30.6
複合樹脂微粒子分散液 12	結着樹脂 3	結着樹脂 15	90	210	201	77	8.0	192	30.6
複合樹脂微粒子分散液 13	結着樹脂 1	結着樹脂 2	30	270	211	59	9.7	164	29.1
複合樹脂微粒子分散液 14	結着樹脂 3	結着樹脂 16	120	180	162	20	10.6	173	30.6
複合樹脂微粒子分散液 15	結着樹脂 3	結着樹脂 6	240	60	183	45	10.6	172	30.6
複合樹脂微粒子分散液 16	結着樹脂 1	結着樹脂 17	30	270	132	5	9.7	161	33.4
複合樹脂微粒子分散液 17	結着樹脂 2	結着樹脂 11	105	195	193	50	9.6	141	30.6
複合樹脂微粒子分散液 18	結着樹脂 3	結着樹脂 18	90	210	159	26	10.6	167	30.6
複合樹脂微粒子分散液 19	結着樹脂 3	結着樹脂 15	270	30	111	32	6.0	106	30.6
複合樹脂微粒子分散液 20	結着樹脂 4	結着樹脂 19	165	135	204	80	8.4	160	30.6
複合樹脂微粒子分散液 21	結着樹脂 2	結着樹脂 11	60	240	188	48	9.6	136	30.6
複合樹脂微粒子分散液 22	結着樹脂 3	結着樹脂 20	120	180	180	45	10.6	172	30.6
複合樹脂微粒子分散液 23	結着樹脂 3	結着樹脂 6	180	120	186	45	10.6	172	30.6
複合樹脂微粒子分散液 24	結着樹脂 5	結着樹脂 4	90	210	150	23	9.6	151	30.6
複合樹脂微粒子分散液 25	結着樹脂 5	結着樹脂 11	240	60	180	45	9.6	129	30.6
樹脂微粒子分散液 1	結着樹脂 1	-	300	-	150	50	10.6	165	30.6

【 0 0 9 3 】

＜ 離型剤分散液の調製 ＞

10

20

30

40

50

- ・パラフィンワックスHNP9（日本精蠟（株）製）：500部
- ・アニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）：ネオゲンRK）：50部
- ・イオン交換水：1700部

【0094】

以上を110 に加熱して、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて分散した後、マントンゴーリン高圧ホモジナイザ（ゴーリン社）で分散処理し、平均粒径が0.180 μm である離型剤を分散させてなる離型剤分散液（離型剤濃度：31.1重量%）を調製した。

【0095】

<光輝性顔料粒子分散液の調製>

- ・アルミニウム顔料（昭和アルミパウダー（株）製、2173EA）：100部
- ・アニオン界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンR）：1.5部
- ・イオン交換水：900部

【0096】

アルミニウム顔料のペーストから溶剤を除去した後、以上を混合し、溶解し、乳化分散機キャピトロン（太平洋機工（株）製、CR1010）を用いて1時間ほど分散処理を行った。これにより、光輝性顔料粒子（アルミニウム顔料）を分散させてなる光輝性顔料粒子分散液（固形分濃度：10%）を調製した。

【0097】

<トナー1の作製>

- ・複合樹脂粒子分散液1：450部
- ・離型剤分散液：50部
- ・光輝性顔料粒子分散液：220部
- ・ノニオン性界面活性剤（IGEPA L CA897）：1.40部

【0098】

上記原料を2Lの円筒ステンレス容器に入れ、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタラックスT50）により4000rpmでせん断力を加えながら10分間分散して混合した。次いで、凝集剤としてポリ塩化アルミニウムの10%硝酸水溶液1.75部を徐々に滴下して、ホモジナイザーの回転数を5000rpmにして15分間分散して混合し、原料分散液とした。

その後、層流を形成するための2枚パドルの攪拌翼を用いた攪拌装置、および温度計を備えた重合釜に原料分散液を移し、攪拌回転数を873rpmにしてマントルヒーターにて加熱し始め、54 にて凝集粒子の成長を促進させた。またこの際、0.3Nの硝酸や1Nの水酸化ナトリウム水溶液で原料分散液のpHを2.2乃至3.5の範囲に制御した。上記pH範囲で2時間ほど保持し、凝集粒子を形成した。

【0099】

次に、複合結着樹脂分散液1：100部を追添加し、前記凝集粒子の表面に結着樹脂の樹脂粒子を付着させた。さらに56 に昇温し、光学顕微鏡及びマルチサイザーIIで粒子の大きさ及び形態を確認しながら凝集粒子を整えた。

その後、凝集粒子を融合させるために0.5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを8.0に上げた後、67.5 まで昇温させた。

光学顕微鏡で凝集粒子が融合したのを確認した後、67.5 で保持したまま0.3mol/Lの硝酸を添加してpHを6.0まで下げ、1時間後に加熱を止め、1.0 /分の降温速度で冷却した。その後20 μm メッシュで篩分し、水洗を繰り返した後、真空乾燥機で乾燥してトナー粒子を得た。得られたトナー1の体積平均粒子径は12.2 μm であった。

【0100】

<トナー2乃至35の作製>

用いる複合樹脂粒子分散液、樹脂粒子分散液、凝集中攪拌回転数、合一温度を下記表3のように変更した以外はトナー1と同様にして、トナー2乃至35を作製した。

【 0 1 0 1 】

【 表 3 】

表3

		凝集中攪拌速度 (rpm)	合一温度 (°C)
トナー1	複合樹脂微粒子分散液1	873	67.5
トナー2	複合樹脂微粒子分散液1	807	70
トナー3	複合樹脂微粒子分散液1	890	63
トナー4	複合樹脂微粒子分散液2	873	67.5
トナー5	複合樹脂微粒子分散液3	873	67.5
トナー6	複合樹脂微粒子分散液4	873	67.5
トナー7	複合樹脂微粒子分散液5	873	67.5
トナー8	複合樹脂微粒子分散液6	873	67.5
トナー9	複合樹脂微粒子分散液7	873	67.5
トナー10	複合樹脂微粒子分散液8	873	67.5
トナー11	複合樹脂微粒子分散液9	873	67.5
トナー12	複合樹脂微粒子分散液10	873	67.5
トナー13	複合樹脂微粒子分散液11	873	67.5
トナー14	複合樹脂微粒子分散液12	890	65
トナー15	複合樹脂微粒子分散液13	890	65
トナー16	複合樹脂微粒子分散液14	807	67
トナー17	複合樹脂微粒子分散液15	890	65
トナー18	複合樹脂微粒子分散液16	807	67
トナー19	複合樹脂微粒子分散液17	890	65
トナー20	複合樹脂微粒子分散液18	807	67
トナー21	複合樹脂微粒子分散液19	890	65
トナー22	複合樹脂微粒子分散液20	807	67
トナー23	複合樹脂微粒子分散液21	890	65
トナー24	複合樹脂微粒子分散液22	807	67
トナー25	複合樹脂微粒子分散液23	890	65
トナー26	複合樹脂微粒子分散液24	807	67
トナー27	複合樹脂微粒子分散液25	890	65
トナー28	複合樹脂微粒子分散液1	706	73.5
トナー29	複合樹脂微粒子分散液1	778	70
トナー30	複合樹脂微粒子分散液1	1029	63.5
トナー31	複合樹脂微粒子分散液1	1326	61
トナー32	複合樹脂微粒子分散液1	563	80
トナー33	複合樹脂微粒子分散液1	695	73.5
トナー34	複合樹脂微粒子分散液1	1326	61
トナー35	樹脂粒子分散液1	873	67.5

10

20

30

40

【 0 1 0 2 】

< トナー 3 6 の作製 >

- ・ 結着樹脂 1 : 2 1 1 部
- ・ 結着樹脂 6 : 2 3 9 部
- ・ アルミニウム顔料 (昭和アルミパウダー (株) 製、 2 1 7 3 E A) : 2 2 部

50

・パラフィンワックスHNP9（日本精蠟（株）製）：15.6部

【0103】

以上を計量した後、75Lヘンシェルミキサー（三井三池社製）で混合した。得られた混合物をスクリー押出機TEM48BS（東芝機械社製）で加熱溶解させ、さらに混練した。混練の完了後、得られた混練物を冷却し、固化させた。固化した混練物を先ず最初にピンクラッシャーにより粗砕を行い、ハンマーミルで破碎（平均径300 μ m）した後、さらに続けて、流動層型粉碎機AFG400（アルピネ社製）で微粉碎した。微粉碎の完了後、微小粒子及び粗大粒子を除去するため、慣性式分級機EJ30により得られた微粉碎粒子を分級し、トナー36を得た。

【0104】

<測定>

得られたトナーについて、「比（A/B）」、「トナーの平均最大厚さCと平均円相当径Dの比（C/D）」、「トナーの厚さ方向への断面を観察した場合に、観察される全顔料粒子のうち、トナーの該断面における長軸方向と顔料粒子の長軸方向との角度が-30°以上+30°以下となる顔料粒子の数（以下、「 $\pm 30^\circ$ 範囲の顔料粒子の数」と記す。）」を、前述の方法により測定した。

【0105】

また、得られたトナーについて、THF溶解成分のGPC測定を行い、「メインピークの分子量」、メインピークよりも高分子量側の「サブピーク又はショルダーの分子量」、「分子量10万以上100万以下の範囲に分布するものの質量割合」を測定した。なお、GPCは東ソー（株）製HLC-8120を使用し、カラムは東ソー（株）製TSKgel SuperHM-M（15cm）を使用し、テトラヒドロフラン（THF）溶媒を用いて測定し、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用して分子量を算出した。

【0106】

<画質評価>

試料となる現像剤を、富士ゼロックス（株）社製DocuCentre-III C7600の現像器に充填し、記録紙（OKトップコート+紙、王子製紙（株）社製）上に、定着温度190、定着圧力4.0kg/cm²にて、トナー載り量が4.5g/cm²のベタ画像、および、画像密度60%、30%のハーフトーン画像を形成する。

【0107】

-評価基準-

JIS K 5600-4-3：1999「塗料一般試験方法-第4部：塗膜の視覚特性-第3節：色の目視比較」に準じた色観察用照明（自然昼光照明）下で目視にて光輝性を評価した。評価は、粒子感（キラキラと輝く光輝性の効果）、光学的効果（見る角度による色相の変化）を評価し、下記段階とした。2以上が実際に使用可能なレベルである。

5：粒子感と光学的効果が調和している。

4：やや粒子感、光学的効果がある。

3：普通の感覚

2：ぼけた感じがする

1：全く粒子感、光学的効果がない。

【0108】

結果を下記表4に示す。

【0109】

10

20

30

40

【表 4】

表 4	トナー	A/B	メインビーク の分子重量	サブピーク/ ショルダーの 分子重量	分子量10万以 上100万以下の 質量割合 (%)	±30° 範囲の 顔料粒子数 (%)	C/D	画質評価		
								ベタ画像	画像密度60% ハーフトーン画像	画像密度30% ハーフトーン画像
実施例1	トナー1	69	12700	788000	12.3	85	0.050	5	5	5
実施例2	トナー2	61	12700	788000	12.3	80	0.075	5	5	5
実施例3	トナー3	78	12700	788000	12.3	94	0.045	5	5	5
実施例4	トナー4	69	10100	265000	10.4	85	0.050	5	5	5
実施例5	トナー5	69	10900	420000	14.3	85	0.050	5	5	5
実施例6	トナー6	69	14800	346000	10.6	85	0.050	5	5	5
実施例7	トナー7	69	14400	483000	14.5	85	0.050	5	5	5
実施例8	トナー8	69	9800	280000	10.9	85	0.050	5	4	4
実施例9	トナー9	69	9700	579000	14.7	85	0.050	5	4	4
実施例10	トナー10	69	15700	546000	10.3	85	0.050	5	4	4
実施例11	トナー11	69	15500	810000	14.5	85	0.050	5	4	4
実施例12	トナー12	69	10200	198000	9.0	85	0.050	5	5	4
実施例13	トナー13	69	14500	271000	9.2	85	0.050	5	5	4
実施例14	トナー14	69	10400	595000	16.4	90	0.045	5	5	4
実施例15	トナー15	69	14500	559000	15.3	90	0.045	5	5	4
実施例16	トナー16	71	9500	361000	7.5	86	0.075	5	4	3
実施例17	トナー17	69	9300	980000	19.4	90	0.045	5	4	3
実施例18	トナー18	71	16300	143000	7.9	86	0.075	5	4	3
実施例19	トナー19	69	16900	965000	19.2	90	0.045	5	4	3
実施例20	トナー20	71	8600	300000	7.6	86	0.075	5	3	3
実施例21	トナー21	69	8700	825000	18.4	90	0.045	5	3	3
実施例22	トナー22	71	17400	147000	7.4	86	0.075	5	3	3
実施例23	トナー23	69	17400	1050000	19.8	90	0.045	5	3	3
実施例24	トナー24	71	7100	355000	7.5	86	0.075	5	3	2
実施例25	トナー25	69	7900	1100000	20.0	90	0.045	5	3	2
実施例26	トナー26	71	19700	199000	7.8	86	0.075	5	3	2
実施例27	トナー27	69	19300	617000	16.4	90	0.045	5	3	2
実施例28	トナー28	45	12700	788000	12.3	73	0.140	4	4	4
実施例29	トナー29	58	12700	788000	12.3	80	0.090	4	4	4
実施例30	トナー30	81	12700	788000	12.3	93	0.019	4	4	4
実施例31	トナー31	88	12700	788000	12.3	98	0.003	4	4	4
実施例32	トナー32	3	12700	788000	12.3	60	0.340	3	3	3
実施例33	トナー33	43	12700	788000	12.3	73	0.150	3	3	3
実施例34	トナー34	93	12700	788000	12.3	98	0.003	3	3	3
比較例1	トナー36	1.2	12700	788000	12.3	12	0.880	2	1	1
比較例2	トナー35	43	11016	-	0.0	73	0.150	5	2	1

【符号の説明】

【0110】

2 トナー

4 顔料粒子

10 記録紙

12 ベタ画像

20 感光体ドラム

21 帯電装置

22 露光装置

24 転写装置

10

20

30

40

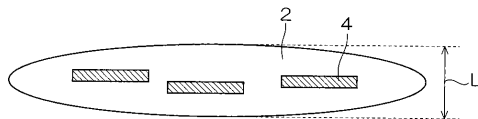
50

- 2 5 クリーニング装置
- 2 8 記録紙
- 3 0 現像装置
- 3 1 現像ハウジング
- 3 2 現像用開口
- 3 3 現像ロール
- 3 4 電荷注入口ロール
- 4 0 トナー
- 1 0 7 感光体（像保持体）
- 1 0 8 帯電ローラ
- 1 1 1 現像装置（現像手段）
- 1 1 2 転写装置
- 1 1 3 感光体クリーニング装置（クリーニング手段）
- 1 1 5 定着装置（定着手段）
- 1 1 6 取り付けレール
- 1 1 7 除電露光のための開口部
- 1 1 8 露光のための開口部
- 2 0 0 プロセスカートリッジ
- 3 0 0 記録紙（被転写体）
- Z 静電潜像

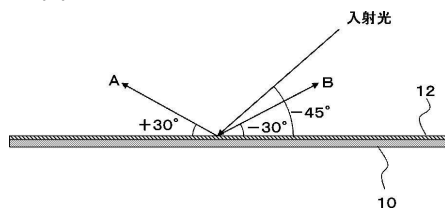
10

20

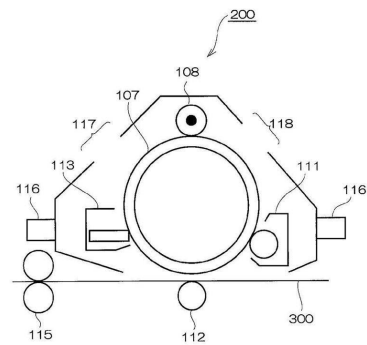
【図 2】



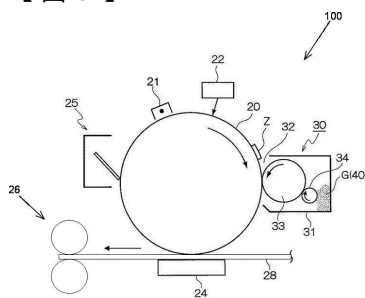
【図 1】



【図 4】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 杉立 淳

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 高橋 章太郎

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 高松 大

(56)参考文献 特開平07-263841(JP,A)

特開平10-087837(JP,A)

特開2009-217053(JP,A)

特開2010-256613(JP,A)

特開2000-338718(JP,A)

特開平11-038678(JP,A)

特開2003-043727(JP,A)

特表2013-528829(JP,A)

特開2012-022156(JP,A)

特開2005-134738(JP,A)

特表2008-521037(JP,A)

特開2003-005446(JP,A)

特開2008-151915(JP,A)

特開2012-032764(JP,A)

特開2012-032765(JP,A)

特開2012-042624(JP,A)

特開2012-068522(JP,A)

特開2013-113995(JP,A)

米国特許出願公開第2011/0262654(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/09

G03G 9/08