

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5984356号
(P5984356)

(45) 発行日 平成28年9月6日(2016.9.6)

(24) 登録日 平成28年8月12日(2016.8.12)

(51) Int.Cl.

G03G 9/08 (2006.01)

F 1

G 0 3 G 9/08 3 7 5

請求項の数 5 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2011-231007 (P2011-231007)
 (22) 出願日 平成23年10月20日 (2011.10.20)
 (65) 公開番号 特開2012-118511 (P2012-118511A)
 (43) 公開日 平成24年6月21日 (2012.6.21)
 審査請求日 平成26年10月8日 (2014.10.8)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-251905 (P2010-251905)
 (32) 優先日 平成22年11月10日 (2010.11.10)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 100126240
 弁理士 阿部 琢磨
 (74) 代理人 100124442
 弁理士 黒岩 創吾
 (72) 発明者 池田 直隆
 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 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、シリカ粒子を有するトナーであり、該シリカ粒子は、体積平均粒径 (D_v) が 80 nm 以上 200 nm 以下であり、該シリカ粒子は、体積粒度分布における変動係数が 15 % 以下であり、該シリカ粒子を加熱して質量変化を測定した際の、105 から 200 における該シリカ粒子の質量減少率が 0.10 % 以下であり、該シリカ粒子は、

(i) 疎水化処理剤で処理されていないシリカ粒子である、または

(ii) 疎水化処理シリカ粒子であって、疏水化処理剤に由来する炭素量が 0.03 質量 % 以上 0.08 質量 % 以下であり、該疏水化処理剤の固定化率が 90 % 以上のシリカ粒子である、

ことを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記シリカ粒子は、体積粒度分布における変動係数が 10 % 以下である、請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記シリカ粒子を加熱して質量変化を測定した際の、105 から 200 における前記シリカ粒子の質量減少率が 0.02 % 以下である、請求項 1 または 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記シリカ粒子は、疎水化処理シリカ粒子であって、疎水化処理剤に由来する炭素量が0.03質量%以上0.08質量%以下であり、前記疎水化処理剤の固定化率が93%以上である、請求項1乃至3の何れか1項に記載のトナー。

【請求項5】

前記疎水化処理剤がヘキサメチルジシラザンである、請求項4に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複写機やプリンターに代表される電子写真方式の画像形成に使用される静電荷像現像用トナーに関する。

10

【背景技術】

【0002】

トナーの転写性を向上させる手法として、大粒径の外添剤を添加することが提案されている（特許文献1参照）。この提案は、大粒径シリカ粒子をトナー粒子に添加し、トナーと感光体との物理的な付着力を引き下げ、転写性を向上させようとしたものである。しかしこの提案で用いられる大粒径のシリカ粒子は、爆燃法で得られる粒子であるため、粒度分布が広い。そのため、トナーを長期にわたり使用した際、粒径の大きいものは、トナーから脱離しやすく、また小さいものはトナー粒子に埋め込まれやすい。また、シリカ粒子がトナー粒子表面の凹部に移動してしまった際に、トナーに安定した帯電性、流動性、転写性を付与することが困難である。

20

【0003】

この弊害を改善する手法として、粒度分布が狭い大粒径シリカ粒子をトナー粒子に添加することが提案されている（特許文献2参照）。特許文献2では、粒度分布がシャープであるゾルゲル法によって得られた大粒径シリカ粒子を用い、長期にわたり安定な帯電性や、転写性を向上させることが記載されている。しかし、従来のゾルゲル法で得られる大粒径のシリカ粒子は、シラノール基を多く有する親水性の粒子であるため、例え疎水化処理したとしても、残存シラノール基が多い。そのため、シリカ粒子のトナーへの帯電付与性が、温度、湿度に左右されやすく、トナーに安定した帯電を付与することが困難である。また、この弊害を改善するために、シリカ粒子に多量の疎水化処理剤を用いた場合、トナーへの流動性付与性が悪化する。そのため、この様なシリカ粒子を有するトナーを用いて長期にわたる画像出力を行った場合、高画質を維持することが難しい。

30

【0004】

これらの弊害を改善する手法として、シラノール基が比較的少なく、粒度分布を規定した大粒径のシリカ粒子をトナーに用いることが提案されている（特許文献3参照）。しかし、特許文献3で用いられている大粒径のシリカ粒子は、粒度分布が広く、トナーへの流動性付与性や帯電付与性に課題がある。

【0005】

以上の様に、環境によらず、トナーに安定した帯電性及び流動性を付与することができる大粒径のシリカ粒子を得ることは困難であった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2007-171666号公報

【特許文献2】特開2007-322919号公報

【特許文献3】特開2008-262171号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、環境によらず、安定した帯電性及び流動性を有するトナーを提供することである。そして、トナーを画像形成に用いた際に、高精細かつ高画質な画像を長期に

50

わたって安定して得ることを可能にするトナーを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、シリカ粒子を有するトナーであり、

該シリカ粒子は、体積平均粒径 (D_v) が 80 nm 以上 200 nm 以下であり、

該シリカ粒子は、体積粒度分布における変動係数が 15 % 以下であり、

該シリカ粒子を加熱して質量変化を測定した際の、105 から 200 における該シリカ粒子の質量減少率が 0.10 % 以下であり、

該シリカ粒子は、

(i) 疎水化処理剤で処理されていないシリカ粒子である、または

(ii) 疎水化処理シリカ粒子であって、疎水化処理剤に由来する炭素量が 0.03 質量 % 以上 0.08 質量 % 以下であり、該疎水化処理剤の固定化率が 90 % 以上のシリカ粒子である、

ことを特徴とするトナーに関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明のトナーは、環境によらず、安定した帯電性及び流動性を有する。そして、本発明のトナーを画像形成に用いた場合、高精細かつ高画質な画像を長期にわたって安定して得ることを可能にする。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明者らは、大粒径シリカ粒子を外添したトナーにおいて、大粒径シリカ粒子の物性について鋭意検討を重ねた。その結果、下記の物性を有する大粒径シリカ粒子をトナーに外添することで、前述の課題を解決することができることを見出した。

【0011】

本発明に用いられるシリカ粒子は、体積平均粒径 (D_v) が 70 nm 以上 500 nm 以下である大粒径シリカである。シリカ粒子の体積平均粒径が 500 nm より大きい場合には、トナーの流動性が阻害されるとともに、シリカ粒子がトナー表面から脱離し易い。そのため、そのようなシリカ粒子は、長期にわたり安定した帯電性及び流動性をトナーに付与することができない。さらには、脱離したシリカ粒子は、現像剤構成材料や画像形成システム部材へ付着したり、それらを汚染したりする。そして、帯電特性の低下やそれに伴うトナー飛散の発生などを引き起こす場合がある。一方、シリカ粒子の体積平均粒径が 70 nm よりも小さい場合には、大粒径シリカとして十分なスペーサー効果を発揮することができない。従って、そのようなシリカ粒子をトナーに用いた場合、トナーの転写性の低下やトナー表面の劣化が生じる場合がある。シリカ粒子の体積平均粒径 (D_v) は、80 nm 以上 200 nm 以下であることが好ましい。

【0012】

シリカ粒子は、体積粒度分布における変動係数が 23 % 以下である。シリカ粒子の体積粒度分布における変動係数が上記範囲内であれば、シリカ粒子がトナー表面において、より効果的にスペーサー効果を発現することができる。その結果、トナーの転写性が向上する。さらには、長期にわたり安定的な帯電性及び流動性を有するトナーを得ることができる。シリカ粒子の変動係数が 23 % より大きい場合、シリカ粒子の体積粒度分布においてばらつきが大きい。そのため、たとえシリカ粒子の体積平均粒径 (D_v) が上記範囲内であっても、スペーサー粒子として機能しない粒子の割合が多く、トナーの転写性が十分に得られない。また、シリカ粒子一粒一粒の間で、トナーへの帯電付与性及び流動性付与性に差が生じる。そのため、トナーの帯電分布が広がり、このようなトナーを画像形成に用いた場合においてカブリ等が発生し易くなる。シリカ粒子の体積粒度分布における変動係数は、15 % 以下であることが好ましく、10 % 以下であることがさらに好ましい。

【0013】

10

20

30

40

50

<シリカ粒子の体積平均粒径 (D_v) 及び体積粒度分布における変動係数の測定>

シリカ粒子の体積平均粒径 (D_v) 及び体積粒度分布における変動係数の測定は、ゼータサイザー Nano - ZS (シスメック社製) を用いて行う。変動係数は、以下の様にして求められる。まず、シリカ粒子の体積粒度分布を測定し、体積粒度分布の半値幅 (width) と体積平均粒径 (D_v) を求める。そして、半値幅の体積平均粒径に対する比率 (%) を計算することで、変動係数が求められる。

【0014】

サンプル調整及び測定条件は以下の通りである。シリカ粒子約 1 mg を純水 20 mL 中に添加し、ホモジナイザー (SMT 社製) を用いて、3 分間分散させる。シリカ粒子の凝集による影響を小さくするため、分散後すぐに、以下の条件で、体積平均粒径 (D_v) と変動係数を測定する。

【0015】

〔測定条件〕

・セル: DTS0012 - Disposable sizing cuvette

・Dispersant: Water

・Refractive Index:

 material: 1.460

 dispersant: 1.330

・Temperature: 25

・Measurement duration:

 Number of runs: 5

 Runs duration (Seconds): 10

・Result Calculation: General Purpose

【0016】

本発明に用いられるシリカ粒子は、シリカ粒子を加熱して質量変化を測定した際の、105 から 200 における質量減少率 (以下、単に質量減少率とも言う) が 0.60% 以下である。質量減少率とは、熱質量測定装置 (TGA) を用い、常圧でシリカ粒子を 50 から 500 に加熱した際の、105 から 200 におけるシリカ粒子の質量減少量の百分率を意味している。シリカ粒子を加熱した際、シリカ粒子のシラノール基は、130 前後で脱水縮合し、それによってシリカ粒子の質量が減少する。一方、シリカ粒子に付着している水分 (シラノール基由来ではないもの) や揮発性物質等は、常圧において 105 程度でほぼ揮発してしまう。また、シリカの処理剤として用いられる HMDs やシリコーンオイル等は、常圧において 200 よりも高い温度 (250 程度) で揮発し始める。以上のことから、本発明者らは、シリカ粒子の 105 から 200 における質量減少率を測定することで、シリカ粒子が有するシラノール基量を定量することができると考えている。

【0017】

シリカ粒子のシラノール基は水分吸着サイトであるため、シリカ粒子のシラノール基量は、シリカ粒子の吸湿性を大きく左右する。そのため、シリカ粒子のシラノール基量は、トナーへの帶電性、流動性及び転写性付与を大きく左右する。シリカ粒子の質量減少率が 0.60% より大きい場合、シリカ粒子のシラノール基量が多い。そのため、特に高湿環境下では、シリカ粒子が水分を多量に吸着してしまい、トナーへの帶電及び流動性の付与を十分に行うことができない。シリカ粒子の質量減少率は、0.10% 以下であることが好ましく、0.02% 以下であることがさらに好ましい。

【0018】

<シリカ粒子の質量減少率の測定方法>

シリカ粒子の質量減少率は、Hi - Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer (TA Instrument 社製) を用いて測定する。上記測定機用のパンに、サンプルとしてシリカ粒子を約 0.03 g 添加し、測定機にセッティングする。その際に、シリカ粒子のかさ高さを考慮し、サンプル量を適宜調整す

10

20

30

40

50

る。そして、常圧において 50 で平衡状態にしてから 10 分間保持し、シリカ粒子の質量を測定する。その後、窒素ガスを供給し、常圧において 20 / min で 500 まで昇温し、質量変化を測定する。そして、50 で 10 分間保持した後のシリカ粒子の質量に対する、105 から 200 におけるシリカ粒子の質量減少量の百分率を質量減少率とする。

【0019】

本発明に用いられるシリカ粒子は、質量減少率が 0.60% 以下と小さいため、従来のゾルゲル法で得られた大粒径シリカ粒子に比べて吸湿性が非常に少ない。そのため、従来のゾルゲル法で得られた大粒径シリカ粒子のように、その表面を必ずしも疎水化処理する必要は無い。しかし、長期にわたり安定的な帶電性、流動性及び転写性をトナーに付与するため、本発明に用いられるシリカ粒子は疎水化処理されていてもよい。

【0020】

シリカ粒子を疎水化処理する方法は、特に制限されず、公知の方法を用いる事が可能である。シリカ粒子の疎水化処理方法としては、シリカ粒子に疎水化処理剤を乾式で処理する方法や、シリカ粒子に疎水化処理剤を湿式で処理する方法が挙げられる。

【0021】

中でも、乾式による疎水化処理方法が、シリカ粒子の凝集を防止しつつ、トナーに優れた流動性付与することができる点で好ましい。乾式による疎水化処理方法としては、シリカ粒子を攪拌しながら、疎水化処理剤を噴霧して処理する方法や、疎水化処理剤の蒸気を流動床や攪拌下のシリカ粒子へ導入する方法が挙げられる。

【0022】

シリカ粒子の疎水化処理剤としては、以下のものが挙げられる。メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、t-ブチルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン等のクロロシラン類；テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、o-メチルフェニルトリメトキシシラン、p-メチルフェニルトリメトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、i-ブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、i-ブチルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-クロロプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類；ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ヘキサプロピルジシラザン、ヘキサブチルジシラザン、ヘキサベンチルジシラザン、ヘキサヘキシルジシラザン、ヘキサシクロヘキシルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、ジビニルテトラメチルジシラザン、ジメチルテトラビニルジシラザン等のシラザン類；ジメチルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、クロロアルキル変性シリコーンオイル、クロロフェニル変性シリコーンオイル、脂肪酸変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルコキシ変性シリコーンオイル、カルビノール変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、及び、末端反応性シリコーンオイル等のシリコーンオイル；ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン等のシロキサン類；ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ドデシル酸、ミリストン酸、パルミチン酸、ペントデシル酸、ステアリン酸、ヘプタデシル酸、アラキン酸、モン

10

20

30

40

50

タン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキドン酸などの長鎖脂肪酸；前記脂肪酸と亜鉛、鉄、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、ナトリウム、リチウムなどの金属との塩。これらのうち、アルコキシラン類、シラザン類、ストレートシリコーンオイルは疎水化処理を実施しやすいので、好ましく用いられる。このような疎水化処理剤は単独で、あるいは、2種類以上を混合して用いることができる。また、上記疎水化処理剤を順次段階的に用いてシリカ粒子を表面処理することができる。

【0023】

本発明に用いられるシリカ粒子が疎水化処理されている場合、シリカ粒子における、疎水化処理剤由来の炭素量が0.01質量%以上4.5質量%以下であることが好ましい。上記炭素量が上記の範囲内であれば、疎水化処理剤の使用量が好適であり、シリカ粒子の流動性の低下が防止される。また、本発明の疎水化処理前のシリカ粒子は、前述の通り、従来のものと比較し吸湿性が低いことから、この効果を十分発現するためにも、疎水化処理剤の処理量が少ない方がよい。従って、トナーの良好な帯電性及び流動性に寄与する。上記炭素量は、0.02質量%以上1.0質量%以下であることがさらに好ましく、0.03質量%以上0.08質量%以下であることが特に好ましい。

【0024】

<シリカ粒子の炭素量の測定方法>

シリカ粒子の炭素量は、炭素・硫黄分析装置(HORIBA社製EMIA-320)を用いて測定する。上記測定装置用ルツボに、サンプル約0.3gを精秤し、助燃剤としてスズ(補用品番号9052012500)0.3g±0.05g、タンゲステン(補用品番号9051104100)1.5g±0.1gを添加する。その後、測定装置付属の取り扱い説明書記載に従い、シリカ粒子を酸素雰囲気中にて1100で加熱する。これによって、シリカ粒子表面の疎水化処理剤由来の疎水基がCO₂に熱分解される。その後、得られたCO₂の量からシリカ粒子含有される炭素量を求め、これを疎水化処理剤に由来する炭素量とする。

【0025】

本発明に用いられるシリカ粒子は、疎水化処理剤のシリカ粒子への固定化率が、90%以上であることが好ましい。固定化率が上記の範囲内であれば、シリカ粒子が環境によらず、良好な帯電性、流動性、転写性をトナーに与えることができる。

【0026】

<疎水化処理剤のシリカ粒子への固定化率の測定方法>

疎水化処理剤のシリカ粒子への固定化率は、以下の方法によって測定する。三角フラスコにシリカ微粒子0.50g、クロロホルム40mlを入れ、フタをして2時間攪拌する。その後、攪拌を止めて、12時間静置し、遠心分離して上澄み液を全て取り除く。遠心分離は、遠心分離機H-9R(KOKUSAN社製)にてBn1ロータ及びBn1ロータ用ポリ遠沈管を用い、20、10000rpm、5分の条件で行う。

【0027】

遠心分離されたシリカ粒子を再度三角フラスコに入れ、クロロホルム40mlを添加し、フタをして2時間攪拌する。その後、攪拌を止めて、12時間静置し、遠心分離して上澄み液を全て取り除く。この操作をさらに2回繰り返す。そして、得られたサンプルを、恒温槽を用いて50にて2時間乾燥する。さらに0.07MPaに減圧し50で24時間乾燥し、クロロホルムを十分揮発させる。

【0028】

上記の様にクロロホルムにより処理したシリカ粒子の炭素量と、クロロホルムによる処理をする前のシリカ粒子の炭素量とを、前述した“シリカ粒子の炭素量の測定方法”に従って測定した。固定化率は、以下の式を用いて算出される。

【0029】

シリカ粒子の疎水化処理剤の固定化率(%)=(クロロホルムにより処理したシリカ粒子の炭素量/シリカ粒子の炭素量)×100

以下、本発明に用いられるシリカ粒子の製造方法について説明する。本発明に用いられ

10

20

30

40

50

るシリカ粒子は、特に製造方法には限定されないが、以下の方法が挙げられる。シラン化合物を燃焼させてシリカ粒子を得る燃焼法（即ち、ヒュームドシリカの製造方法）；金属珪素粉を爆発的に燃焼させてシリカ粒子を得る爆燃法；珪酸ナトリウムと鉱酸との中和反応によってシリカ粒子を得る湿式法（このうちアルカリ条件で合成したものを沈降法、酸性条件で合成したものをゲル法という）；ヒドロカルビルオキシシランなどのアルコキシランの加水分解によってシリカ粒子を得るゾルゲル法（いわゆる Sto e b e r 法）。その中でも、大粒径のシリカ粒子を製造する方法として、シリカ粒子の粒度分布を他の方法に比べてシャープにできる、ゾルゲル法が好ましい。

【0030】

ゾルゲル法によるシリカ粒子の製造方法について、以下説明する。まず、水が存在する有機溶媒中において、アルコキシランを触媒により加水分解、縮合反応させて、シリカゾル懸濁液を得る。そして、シリカゾル懸濁液から溶媒を除去し、乾燥して、シリカ粒子を得る。この段階で得られるシリカ粒子は、シラノール基が多く、親水性であるため、質量減少率は2%より大きな値となる。そこで、上記の様なゾルゲル法で得たシリカ粒子の質量減少率を本発明が規定する範囲にするために、300から500にてシリカ粒子を加熱処理する。これによって、シリカ粒子のシラノール基を脱水縮合させて、シラノール基の量を減らすことができ、シリカ粒子の質量減少率の値を小さくすることが可能となる。

【0031】

シリカ粒子を疎水化処理剤にて処理する場合、300から500での加熱処理のタイミングは、疎水化処理の前でも、後でも、同時でもよい。しかし、疎水化処理後に加熱処理した場合、疎水化処理剤が熱分解し、前述した疎水化処理剤の固定化率を得ることが出来ない可能性があるため、加熱処理は疎水化処理する前に行なうことが好ましい。

【0032】

さらに、シリカ粒子をトナー粒子表面に単分散させやすくしたり、安定したスペーサー効果を発揮させたりするために、加熱処理の後にシリカ粒子を解碎処理することが好ましい。解碎処理のタイミングとしては、疎水化処理剤で表面処理をする前に解碎処理を行う事が、疎水化処理剤でシリカ粒子表面を均一に処理する事ができる点で好ましい。

【0033】

本発明に用いられるシリカ粒子のトナー粒子への添加量（外添量）としては、トナー粒子100質量部に対して、0.01質量部以上2.50質量部以下が好ましい。シリカ粒子の添加量が上記範囲内であれば、上述したシリカ粒子の効果が良好に発揮される。シリカ粒子のトナーへの添加量は、トナー粒子100質量部に対して、0.10質量部以上2.00質量部以下であることがより好ましい。

【0034】

本発明のトナーの重量平均粒径（D4）は、4.0μm以上9.0μm以下であることが好ましい。より好ましくは5.0μm以上7.5μm以下である。トナーの重量平均粒径（D4）が上記範囲内であれば、チャージアップの発生が抑制され、カブリやトナー飛散、画像濃度の低下が防止される。

【0035】

<重量平均粒径（D4）、個数平均粒径（D1）の測定方法>

トナーの重量平均粒径（D4）および個数平均粒径（D1）は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100μmのアパー・チャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」（登録商標、ベックマン・コールター社製）を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」（ベックマン・コールター社製）を用いる。尚、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行う。測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約1質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」（ベックマン・コールター社製）が使用できる。

10

20

30

40

50

【0036】

尚、測定、解析を行う前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行う。前記専用ソフトの「標準測定方法（SOM）を変更」画面において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0μm」（ベックマン・コールター社製）を用いて得られた値を設定する。「閾値／ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600μAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。前記専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定」画面において、BIN間隔を対数粒径に、粒径BINを256粒径BINに、粒径範囲を2μmから60μmまでに設定する。

10

【0037】

具体的な測定法は以下の通りである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転／秒にて行う。そして、専用ソフトの「アパーチャーのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」（非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製）をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.3ml加える。

20

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetra 150」（日科機バイオス社製）を準備する。超音波分散器の水槽内に約3.3lのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを約2ml添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上40以下となる様に適宜調節する。

30

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記(5)の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が約5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50000個になるまで測定を行う。

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行い、重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)を算出する。尚、前記専用ソフトでグラフ／体積%と設定したときの、「分析／体積統計値(算術平均)」画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)であり、前記専用ソフトでグラフ／個数%と設定したときの、「分析／個数統計値(算術平均)」画面の「平均径」が個数平均粒径(D1)である。

40

【0038】

本発明のトナーは、一種以上のワックスを含有していることが好ましい。トナー中に含まれるワックスは総量で、トナー粒子100質量部に対して2.5質量部以上25.0質量部以下含有されることが好ましい。また、トナー粒子中に含まれるワックスの総量は、4.0質量部以上20質量部以下であることがより好ましく、6.0質量部以上18.0質量部以下であることがさらに好ましい。ワックスの量が2.5質量部以上25.0質量部以下の場合は、トナーの加熱加圧時に適度なワックスのブリード性を持てるこにより、耐巻きつき性が向上する。さらに、現像時や転写時のトナーが受けるストレスに対してもトナー表面へのワックスの露出が少なく、トナー粒子-粒子が均一に近い摩擦帶電性を得ることができる。ワックスとしては、以下のものが挙げられる。低分子量ポリエチレ

50

ン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャートロップシユワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、またはそれらのプロック共重合物；カルナバワックス、モンantan酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したもの；パルミチン酸、ステアリン酸、モンantan酸などの飽和直鎖脂肪酸類；ブランジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'ジオレイルセバシン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N'ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加などによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物。
10

【0039】

トナーの結着樹脂としては、以下のものが挙げられる。ポリスチレン；ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体等のスチレン系共重合体；アクリル樹脂；メタクリル樹脂；ポリ酢酸ビニル；シリコーン樹脂；ポリエステル樹脂；ポリアミド樹脂；フラン樹脂；エポキシ樹脂；キシレン樹脂。これらの樹脂は、単独で又は混合して使用される。
20

【0040】

本発明に用いられるトナー粒子は、公知の粉碎法及び重合法を用いて製造することができる。特に重合法は、粉碎法と比較して、真球に近く表面の凹凸が少ないトナー粒子を得ることができるため、シリカ粒子の転写性付与の効果を相乗的に発現することができる点で好ましい。重合法の中でも、特に懸濁重合法によってトナー粒子を得ることが好ましい。以下、懸濁重合法によるトナー粒子の製造方法を説明する。重合性単量体、着色剤及びワックス、更に必要に応じた他の添加剤などを含有する重合性単量体組成物を、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機によって溶解または分散させ、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁させる。そして、重合開始剤を用いて、重合性単量体組成物中の重合性単量体を重合し、トナー粒子を作製する。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加えても良いし、水系媒体中に重合性単量体組成物を懸濁させる直前に混合しても良い。また、造粒直後で且つ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。
30

【0041】

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が用いられる。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。単官能性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
40

； - メチルスチレン、 - メチルスチレン、 o - メチルスチレン、 m - メチルスチレン、 p - メチルスチレン、 2 , 4 - ジメチルスチレン、 p - n - ブチルスチレン、 p - t e r t - ブチルスチレン、 p - n - ヘキシルスチレン、 p - n - オクチルスチレン、 p - n - ノニルスチレン、 p - n - デシルスチレン、 p - n - ドデシルスチレン、 p - メトキシスチレン、 p - フェニルスチレン等のスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n - プロピルアクリレート、iso - プロピルアクリレート、n - ブチルアクリレート、iso - ブチルアクリレート、tert - ブチルアクリレート、n - アミルアクリレート、n - ヘキシルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、n - オクチルアクリレート、n - ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2 - ベンゾイルオキシエチルアクリレート等のアクリル系重合性单量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n - プロピルメタクリレート、iso - プロピルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、iso - ブチルメタクリレート、tert - ブチルメタクリレート、n - アミルメタクリレート、n - ヘキシルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、n - オクチルメタクリレート、n - ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレート等のメタクリル系重合性单量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン。

【0042】

多官能性重合性单量体としては、以下のものが挙げられる。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ジアクリレート、1 , 6 - ヘキサン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、トリ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、2 , 2 ' - ビス(4 - (アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、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、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1 , 3 - ブチレングリコールジメタクリレート、1 , 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2 , 2 ' - ビス(4 - (メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、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、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル。

【0043】

単官能性重合性单量体は、単独で或いは2種以上組み合わせて、又は、多官能性重合性单量体と組み合わせて使用する。多官能性重合性单量体は架橋剤として使用することも可能である。

【0044】

重合性单量体の重合の際に用いられる重合開始剤としては、油溶性開始剤及び/又は水溶性開始剤が用いられる。油溶性開始剤としては、以下のものが挙げられる。2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル、2 , 2 ' - アゾビス - 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル、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等のアゾ化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、デカノニルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、プロピオニルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエー

ト、ベンゾイルパーオキサイド、t - プチルパーオキシソブチレート、シクロヘキサンパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t - プチルヒドロパーオキサイド、ジ - t - プチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等のパーオキサイド系開始剤。水溶性開始剤としては、以下のものが挙げられる。過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2 , 2 ' - アゾビス(N , N ' - ジメチレンソブチロアミジン) 塩酸塩、2 , 2 ' - アゾビス(2 - アミノジノプロパン) 塩酸塩、アゾビス(イソブチルアミジン) 塩酸塩、2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリルスルホン酸ナトリウム、硫酸第一鉄又は過酸化水素。また、重合性単量体の重合度を制御する為に、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に用いることも可能である。

【0045】

10

架橋剤としては、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられる。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1 , 3 - ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは単独もしくは混合物として用いられる。

【0046】

着色剤には、以下に示す黒色、イエロー、マゼンタ及びシアン着色剤を用いることができる。

20

黒色着色剤としては、カーボンブラック、磁性体を用いることができる。また、下記色材を混合させて色味やトナー抵抗を調整することもできる。

【0047】

顔料系のイエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、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用いられる。具体的には、C . I . Pigment Yellow 3、7、10、12、13、14、15、17、23、24、60、62、74、75、83、93、94、95、99、100、101、104、108、109、110、111、117、123、128、129、138、139、147、148、150、155、166、168、169、177、179、180、181、183、185、191 : 1、191、192、193、199が挙げられる。染料系のイエロー着色剤としては、C . I . solvent Yellow 33、56、79、82、93、112、162、163、C . I . disperse Yellow 42、64、201、211が挙げられる。

30

【0048】

マゼンタ着色剤としては、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、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C . I . Pigment Red 2、3、5、6、7、23、48 : 2、48 : 3、48 : 4、57 : 1、81 : 1、122、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、238、254、269、C . I . Pigment Blue 19が挙げられる。

40

【0049】

シアン着色剤としては、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用いられる。具体的には、C . I . Pigment Blue 1、7、15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、60、62、66が挙げられる。

【0050】

着色剤は、単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。更には、固溶体の状態で用いることができる。着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中の分散性の点から選択される。着色剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対し1質量部以上20質量部以下であることが好ましい。

50

【0051】

トナーの帯電性を安定に保つためには、トナーに荷電制御剤を用いることが好ましい。負荷電性の荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。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、ダイカルボン酸、又はこれらの酸の金属化合物、無水物、エステル化合物；ビスフェノール等のフェノール誘導体類；尿素誘導体；含金属サリチル酸系化合物；含金属ナフト工酸系化合物；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。正荷電性の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等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；トリプチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルfonyl酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の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等の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；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類；樹脂系帯電制御剤。これらを単独で或いは2種類以上組み合わせて用いることができる。10

【0052】

中でも、荷電制御剤としては、金属サリチル酸系化合物が良く、その金属がアルミニウムもしくはジルコニウムのものがさらに良い。特に好ましい制御剤は、サリチル酸アルミニウム化合物である。荷電制御剤の含有量は、結着樹脂100質量部当たり0.01質量部以上20.00質量部以下が好ましい。より好ましくは、0.50質量部以上10.00質量部以下使用するのが良い。20

【0053】

本発明のトナーには、帯電安定性、現像性、流動性、転写性等を向上させるために、前述したシリカ粒子以外に、他の無機微粉体が外添されていることが好ましい。他の無機微粉体としては、シリカ、アルミナ、チタニアなどの金属酸化物及びこれらの複合酸化物、フッ化カーボンなどが挙げられる。これらを2種以上を併用してもよい。特に、シリカ、アルミナ、チタニア及びこれらの複合酸化物が、トナーの流動性及び帯電性を良好に維持し且つトナー粒子への吸着性能の高いといった点で好ましい。30

【0054】

前述したシリカ粒子以外に用いられる無機微粉体は、平均一次粒径が5nm以上70nm以下であることが好ましい。無機微粉体の平均一時粒径が上記の範囲内であれば、トナーの流動性及び帯電性を、長期にわたり良好に維持することができる。

【0055】

〔無機微粉体の平均一次粒径の測定方法〕

無機微粉体の平均一次粒径は、無機微粉体を透過電子顕微鏡で観察し、3万乃至5万倍に拡大した視野中において、長径が1nm以上の一次粒子300個について、その長径の平均値を算出したものである。なお、5万倍の拡大倍率においても、粒径測定ができないほどサンプリングした粒子が小さい場合には、写真における粒子の一次粒径が5mm以上になるように、写真をさらに拡大して測定を行う。40

【0056】

無機微粉体は、疎水化処理されていることが好ましい。疎水化処理の方法や疎水化処理剤については、前述したシリカ粒子を疎水化処理する場合と同様である。

【0057】

トナーに添加される、シリカ粒子及び無機微粉体の総量は、トナー粒子100質量部に対し0.5質量部以上4.5質量部以下が好ましく、0.8質量部以上3.5質量部以下がより好ましい。シリカ粒子及び無機微粉体の総添加量が上記範囲内であれば、トナーの50

流動性が十分に得られ、トナーの帯電性の低下に伴うカブリ悪化やトナー飛散を防止することができる。

【0058】

無機微粉体の他、荷電制御粒子、研磨剤、ケーリング防止剤など公知の外添剤を用いても良い。荷電制御粒子としては、金属酸化物（酸化錫、チタニア、酸化亜鉛、アルミナ、酸化アンチモンなど）・カーボンブラックが挙げられる。研磨剤としては、金属酸化物（チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど）・窒化物（窒化ケイ素など）・炭化物（炭化ケイ素など）・金属塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど）が挙げられる。

【0059】

また、部材汚染を軽減するために、滑剤を用いることもできる。滑剤としては、フッ素系樹脂粉末（ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなど）・脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど）が挙げられる。上記のうち、ステアリン酸亜鉛が好ましく用いられる。これら荷電制御性粒子、研磨剤、ケーリング防止剤などの添加量（シリカ粒子や上記の無機微粒子を除く）としては、トナー粒子100質量部に対して0.01質量部以上2.50質量部以下が好ましく、より好ましくは0.10質量部以上2.00質量部以下である。

【0060】

本発明のトナーは、高速システム、オイルレス定着、クリーナーレスシステム、長期使用によって劣化した現像器内のキャリアを順次回収し、フレッシュなキャリアを補給していく現像方式のいずれにも用いることができる。また、公知の一成分現像方式、二成分現像方式を用いた画像形成方法に適用可能である。特に、本発明のトナーは、非常に転写性が良いため、一成分現像方式、二成分現像方式問わず、中間転写体を有する画像形成方法や、クリーナーレスシステムを有する画像形成方法に対して好適に用いることができる。

【0061】

本発明のトナーを二成分系現像剤として用いる場合には、フルカラー、モノクロのいずれにも用いることができる。

【実施例】

【0062】

<シリカ粒子1の製造例>

攪拌機、滴下ロート及び温度計を備えた3リットルのガラス製反応器に、メタノール589.6g、水42.0g、28質量%アンモニア水47.1gを加えて混合した。得られた溶液を35となるように調整し、攪拌しながら、テトラメトキシシラン1100.0g(7.23mol)及び5.4質量%アンモニア水395.2gを同時に添加し始めた。テトラメトキシシランは6時間かけて、アンモニア水は5時間かけて、それぞれを滴下した。滴下が終了した後、さらに0.5時間攪拌を継続して加水分解を行うことにより、親水性球状ゾルゲルシリカ微粒子のメタノール-水分散液を得た。次いで、ガラス製の反応器にエステルアダプターと冷却管とを取り付け、前記分散液を80、減圧下で十分乾燥させた。得られたシリカ粒子を、恒温槽にて400にて10分間加熱した。

【0063】

上記工程を数十回実施し、得られたシリカ粒子を、パルベライザ（ホソカワミクロン社製）にて解碎処理を行なった。

【0064】

その後、シリカ粒子500gを内容積1000mlのポリテトラフルオロエチレン内筒式ステンレスオートクレーブに仕込んだ。オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、オートクレーブ付属の攪拌羽を400rpmで回転させながら、0.5gのHMDSS（ヘキサメチルジシラザン）及び0.1gの水を、二流体ノズルにて霧状にしてシリカ粉末に均一になるように吹き付けた。30分間攪拌した後、オートクレーブを密閉し、200で2時間加熱した。続いて、加熱したまま系中を減圧して脱アンモニア処理を行い、シリカ粒子1を得た。シリカ粒子1の各物性を表1に示す。

10

20

30

40

50

【0065】

<シリカ粒子2～4の製造例>

シリカ粒子1の製造例において、最初に使用するメタノールの量をそれぞれ、530.6g、634.0g、737.3gに変更した。さらに、テトラメトキシシランの滴下時間をそれぞれ、7時間、6時間、5時間に変更し、5.4質量%アンモニア水の滴下時間をそれぞれ6時間、5時間、4時間に変更した。この様な操作によって、シリカ粒子の体積平均粒径(Dv)及び体積粒度分布における変動係数を調整した。また、炭素量がシリカ粒子1と同じ量になるように、HMDsによる表面処理をする際、HMDs及び水の量を調整し、シリカ粒子2～4を得た。シリカ粒子2～4の各物性を表1に示す。

【0066】

10

<シリカ粒子5～7の製造例>

シリカ粒子1の製造例において、最初に使用するメタノールの量をそれぞれ、491.3g、360.1g、294.8gに変更した。さらに、テトラメトキシシランの滴下時間をそれぞれ、7時間、5.5時間、5時間に変更し、5.4質量%アンモニア水の滴下時間をそれぞれ6時間、4.5時間、4時間に変更した。この様な操作によって、シリカ粒子の体積平均粒径(Dv)及び体積粒度分布における変動係数を調整した。また、炭素量がシリカ粒子1と同じ量になるように、HMDsによる表面処理をする際、HMDs及び水の量を調整し、シリカ粒子5～7を得た。シリカ粒子5～7の各物性を表1に示す。

【0067】

20

<シリカ粒子8～11の製造例>

シリカ粒子1の製造例において、テトラメトキシシランの滴下時間をそれぞれ、6時間、5時間、3.5時間、2時間に変更し、5.4質量%アンモニア水の滴下時間をそれぞれ5時間、4時間、3時間、2時間に変更した。この様な操作によって、シリカ粒子の体積平均粒径(Dv)及び体積粒度分布における変動係数を調整した。また、炭素量がシリカ粒子1と同じ量になるように、HMDsによる表面処理をする際、HMDs及び水の量を調整し、シリカ粒子8～11を得た。シリカ粒子8～11の各物性を表1に示す。

【0068】

20

<シリカ粒子12～15の製造例>

シリカ粒子1の製造例において、恒温槽にて400にて加熱する際の時間を、それぞれ9分、8分、3.2分、1.4分に変更した。この様にして、105から200に加熱した際の質量減少率を調整し、シリカ粒子12～15を得た。シリカ粒子12～15の各物性を表1に示す。

30

【0069】

<シリカ粒子16の製造例>

燃焼法により体積平均粒径(Dv)92nmのシリカ粒子(ヒュームドシリカ)を作製した。体積粒度分布における変動係数は、35%であった。これを分級し、体積平均粒径(Dv)85nm、体積粒度分布における変動係数21%のシリカ粒子を得た。これをシリカ粒子1と同様にしてHMDsで表面処理し、シリカ粒子16を得た。シリカ粒子16の各物性を表1に示す。

【0070】

40

<シリカ粒子17の製造例>

特開昭60-255602号公報記載の方法に準じ、金属ケイ素を原料として爆燃により体積平均粒径(Dv)150nmのシリカ粒子を作製した。体積粒度分布における変動係数は30%であった。これを、分級し、体積平均粒径(Dv)120nm、体積粒度分布における変動係数21%のシリカ粒子を得た。これをシリカ粒子1と同様にHMDsにて表面処理し、シリカ粒子17を得た。シリカ粒子17の各物性を表1に示す。

【0071】

<シリカ粒子18、19の製造例>

シリカ粒子1の製造例において、HMDsにて表面処理する際の加熱温度を、固定化率がそれぞれ90%、86%になるよう調整し、シリカ粒子18、19を得た。シリカ粒子

50

18、19の各物性を表1に示す。

【0072】

<シリカ粒子20の製造例>

シリカ粒子1の製造例において、HMD Sによる表面処理をする際、HMD S及び水の量をそれぞれ、0.80gと0.15gに変更し、シリカ粒子20を得た。シリカ粒子20の各物性を表1に示す。

【0073】

<シリカ粒子21の製造例>

シリカ粒子1の製造例において、HMD Sによる表面処理をする際、HMD S及び水の量をそれぞれ、10.00gと1.50gに変更し、シリカ粒子21を得た。シリカ粒子21の各物性を表1に示す。 10

【0074】

<シリカ粒子22の製造例>

シリカ粒子1の製造例において、HMD Sによる表面処理をする際、HMD S及び水の量をそれぞれ、50.00gと7.50gに変更し、シリカ粒子22を得た。シリカ粒子22の各物性を表1に示す。

【0075】

<シリカ粒子23の製造例>

シリカ粒子1の製造例において、HMD Sによる表面処理をする際、HMD S及び水の量をそれぞれ、65.00gと9.50gに変更し、シリカ粒子23を得た。シリカ粒子23の各物性を表1に示す。 20

【0076】

<シリカ粒子24の製造例>

シリカ粒子1の製造例において、HMD Sによる表面処理を行わず、また、恒温槽にて400にて加熱する際の時間を、15分に変更した。それ以外はシリカ粒子1の製造例と同様にして、シリカ粒子24を得た。シリカ粒子24の各物性を表1に示す。

【0077】

【表1】

シリカ粒子	体積平均 粒子径 (nm)	体積粒度 分布にお ける変動 係数(%)	質量 減少率 (%)	製造方法	疎水化処 理剤の固 定化率 (%)	炭素量 (質量%)
シリカ粒子1	100	9	0.01	ソルゲル法	95	0.05
シリカ粒子2	80	9	0.01	ソルゲル法	94	0.05
シリカ粒子3	70	10	0.01	ソルゲル法	93	0.05
シリカ粒子4	60	18	0.01	ソルゲル法	94	0.05
シリカ粒子5	200	9	0.01	ソルゲル法	95	0.05
シリカ粒子6	500	13	0.01	ソルゲル法	93	0.05
シリカ粒子7	600	21	0.01	ソルゲル法	92	0.05
シリカ粒子8	100	10	0.01	ソルゲル法	94	0.05
シリカ粒子9	190	15	0.01	ソルゲル法	95	0.05
シリカ粒子10	200	23	0.01	ソルゲル法	95	0.05
シリカ粒子11	200	27	0.01	ソルゲル法	92	0.05
シリカ粒子12	100	9	0.02	ソルゲル法	91	0.05
シリカ粒子13	100	9	0.10	ソルゲル法	93	0.05
シリカ粒子14	100	9	0.60	ソルゲル法	95	0.05
シリカ粒子15	100	9	0.90	ソルゲル法	94	0.05
シリカ粒子16	85	21	0.14	ヒュームド法	91	0.05
シリカ粒子17	120	21	0.06	爆燃法	91	0.05
シリカ粒子18	100	9	0.01	ソルゲル法	90	0.05
シリカ粒子19	100	9	0.01	ソルゲル法	86	0.05
シリカ粒子20	100	9	0.01	ソルゲル法	93	0.08
シリカ粒子21	100	9	0.01	ソルゲル法	91	1.0
シリカ粒子22	100	9	0.01	ソルゲル法	91	4.5
シリカ粒子23	100	9	0.01	ソルゲル法	90	6.2
シリカ粒子24	100	9	0	ソルゲル法	未処理	-

【0078】

<荷電制御樹脂1の製造例>

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた加圧可能な反応容器に、溶媒としてメタノール250質量部、2-ブタノン150質量部及び2-プロパノール100質量部を添加し、モノマーとしてスチレン77質量部、2-エチルヘキシリーエート15質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸8質量部を添加して、攪拌しながら還流温度まで加熱した。重合開始剤であるt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート1質量部を2-ブタノン20質量部で希釈した溶液を30分かけて滴下し、5時間攪拌を継続した。更に、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート1質量部を2-ブタノン20質量部で希釈した溶液を30分かけて滴下して、5時間攪拌して重合を終了した。温度を維持したまま脱イオン水を500質量部添加し、有機層と水層の界面が乱れないように毎分80~100回転で2時間攪拌した。30分静置し分層した後に、水層を廃棄し有機層に無水硫酸ナトリウムを添加し、脱水した。次に、重合溶媒を減圧留去した後に得られた重合体を、150メッシュのスクリーンを装着したカッターミルを用いて100μm以下に粗粉碎した。得られた硫黄原子を有する荷電制御樹脂1は、Tg=58、Mp=13,000、Mw=30,000であった。

【0079】

<トナー粒子1の製造例>

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ニウム化合物〔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1.25mmのジルコニアビーズ(140質量部)を用

10

20

30

40

50

いて 200 rpm にて 25 度 180 分間攪拌を行い、マスター バッチ分散液 1 を調製した。

【0080】

一方、イオン交換水 710 質量部に 0.1 M - Na₃PO₄ 水溶液 450 質量部を投入し 60 度に加温した後、1.0 M - CaCl₂ 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。

・マスター バッチ分散液 1	40 質量部	
・スチレン単量体	28 質量部	
・n - ブチルアクリレート単量体	18 質量部	
・低分子量ポリスチレン	20 質量部	10
(M _w = 3,000, M _n = 1,050, T _g = 55)		
・炭化水素系ワックス	9 質量部	
(フィッシャートロプショウワックス、最大吸熱ピークのピーク温度 = 78 度、M _w = 7500)		
・荷電制御樹脂 1	0.3 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) = 30 : 30 : 30 : 10 の重縮合物、酸価 11 mg KOH / g、T _g = 74 度、M _w = 11,000、M _n = 4,000)		20

上記材料を 65 度に加温し、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バーオキシ 2 - エチルヘキサノエートの 70% トルエン溶液 7.1 質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0081】

前記水系媒体中に前記重合性単量体組成物を投入し、温度 65 度、N₂ 雰囲気下において、TK 式ホモミキサーにて 10,000 rpm で 10 分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ温度 67 度に昇温し、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 9 に調整した。更に昇温速度 40 度 / h で 80

度に昇温し 4 時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で補給用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 度にて 48 時間乾燥した。得られた乾燥品を多分割分級装置 (日鉄鉱業社製エルボジェット分級機) で、超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して、重量平均粒径 (D₄) 6.3 μm のシアン色のトナー粒子 1 を得た。

【0082】

< 実施例 1 >

100 質量部のトナー粒子 1 に対し、1.5 質量部のシリカ粒子 1 とジメチルシリコーンオイルで表面処理されたルチル型酸化チタン微粉体 0.2 質量部 (平均一次粒径 : 30 nm) 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 1 を得た。また、トナー 1 に対して、下記の評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

【0083】

[画像出力試験]

キヤノン製プリンター LBP 7200C を用いて、各環境下にて画像評価を行った。なお、LBP 7200C は、中間転写ユニット部にクリーニング部材を有さず、感光体ユニット部のクリーニング部材で一次及び二次転写残トナーを回収するシステムである。トナー 1 を 70 g 充填したものを上記プリンターのシアンステーションに装着し、その他にはダミーカートリッジを装着し、画像出力試験を実施した。

【0084】

画像評価は、15 / 10% Rh (低温低湿環境)、32.5 / 90% Rh (高温高湿環境) の各環境下で行った。各環境下において、印字率が1%の画像を出力する動作を繰り返し、出力枚数が200枚に到達する毎に各環境下で1週間放置した。その後、上記の様にして200枚出力する工程を繰り返し、最終的には4600枚の画像出力をを行い、以下の方法で評価を行った。

【0085】

(1) かぶりの評価

上記の画像出力試験において、1週間放置後、毎回、白地部分を有する画像を1枚ずつ出力した。その後、すべての白地部分を有する画像について、白地部分を有する画像の白地部分の白色度 (反射率D_s (%)) と転写紙の白色度 (平均反射率D_r (%)) の差から、かぶり濃度 (%) (= D_r (%) - D_s (%)) を算出した。なお、白色度は、「REFLECTMETER MODEL TC-6DS」(東京電色社製)により測定した。フィルターは、アンバーライトフィルターを用いた。かぶりが最悪であったものについて、以下のランク付けを行った。A、B及びCは使用上問題とならないレベルであるが、Dは使用上問題となるレベルである。

A : かぶり濃度が0.3%未満である。

B : かぶり濃度が0.3%以上0.8%未満である。

C : かぶり濃度が0.8%以上1.3%未満である。

D : かぶり濃度が1.3%以上である。

【0086】

(2) 画像濃度安定性

画像濃度は、カラー反射濃度計 (X-RITE 404 X-Rite社製) で測定した。上記の画像出力試験において、1週間放置前後に、毎回、ベタ画像を1枚ずつ出力し、各画像の濃度を測定した。得られた画像濃度の内、濃度が最大のものと最小のものとの差を求める以下の評価基準に基づいて示した。

A : 画像濃度差が0.1以下である。

B : 画像濃度差が0.1より大きく、0.3以下である。

C : 画像濃度差が0.3より大きく、0.5以下である。

D : 画像濃度差が0.5より大きい。

【0087】

(3) 細線再現性

画質の観点から、細線再現性の評価を行った。上記画像出力において、4600枚の画像出力後、線幅3ピクセルの格子模様がA4用紙全面に印刷された画像 (印字面積比率4%) を印刷し、以下の評価基準で細線再現性を評価した。3ピクセルの線幅は理論上127μmである。画像の線幅をマイクロスコープVK-8500 (キーエンス製) で測定した。無作為に5点選んで線幅を測定し、最小値と最大値を除いた3点の平均値をd (μm) としたとき、細線再現性指数として下記のLを定義した。

$$L (\mu m) = |127 - d|$$

Lは理論上の線幅127μmと、出力された画像上の線幅dとの差を定義したものである。dは127より大きくなる場合と、小さくなる場合とがあるため、差の絶対値として定義している。Lが小さいほど優れた細線再現性を示す。

A : Lが0μm以上5μm未満である。(優れた細線再現性)

B : Lが5μm以上15μm未満であり、軽微な細線の幅の変動が見られる。(良好な細線再現性)

C : Lが15μm以上30μm未満であり、細線の細りや飛び散りが目立つ。(実用上問題ない細線再現性)

D : Lが30μm以上であり、所々で細線の断裂、あるいは太りが見られる。(細線再現性に劣る)

【0088】

<実施例2、3、比較例1>

10

20

30

40

50

実施例 1において、シリカ粒子 1をそれぞれシリカ粒子 2～4に変更し、それ以外は同様にしてトナー 2～4を作製した。そして、トナー 2～4について、実施例 1と同様にして評価を行った。評価の結果を表 2に示す。結果が示すとおり、比較例 1において、画像濃度安定性、細線再現性（画質）が悪化した。これは、シリカ粒子の体積平均粒径（D_v）が小さすぎるために、トナー表面にて、シリカ粒子がスペーサー粒子としての効果を発揮できず、転写性が悪化したためであると推定される。

【0089】

＜実施例 4、5、比較例 2＞

実施例 1において、シリカ粒子 1をそれぞれシリカ粒子 5～7に変更し、それ以外は同様にしてトナー 5～7を作製した。そして、トナー 5～7について、実施例 1と同様にして評価を行った。評価の結果を表 2に示す。結果が示すとおり、比較例 2において、すべての評価が悪化した。これは、シリカ粒子の体積平均粒径（D_v）が大きすぎるために、長期使用に際して、トナー粒子表面から、シリカ粒子が脱離しやすく、安定した帯電性、流動性をトナーに付与しつづける事ができないためであると推定される。

10

【0090】

＜実施例 6～8、比較例 3＞

実施例 1において、シリカ粒子 1をそれぞれシリカ粒子 8～11に変更し、それ以外は同様にしてトナー 8～11を作製した。そして、トナー 8～11について、実施例 1と同様にして評価を行った。評価の結果を表 2に示す。結果が示すとおり、比較例 3において、細線再現性（画質）が特に悪化した。これはシリカ粒子の大きさのばらつきが大きく、粒子一粒一粒がスペーサー粒子として、効率的に機能しにくくなり、転写性が悪化したためであると考えられる。また、粒子一粒一粒のトナーへの帯電性、流動性付与に差が生じることから、帯電分布が広がり、カブリ等が悪化する。そのため長期にわたり安定的な帯電性、流動性、転写性を有することができなかつたためであると推定される。

20

【0091】

＜実施例 9～11、比較例 4＞

実施例 1において、シリカ粒子 1をそれぞれシリカ粒子 12～15に変更し、それ以外は同様にしてトナー 12～15を作製した。そして、トナー 12～15について、実施例 1と同様にして評価を行った。評価の結果を表 2に示す。結果が示すとおり、比較例 4において、高温高湿下において、すべての項目が悪化した。シリカ粒子の質量減少率が大きいため、シラノール基量が多く、水分を多量に吸着し、トナーへの帯電性、流動性の付与が著しく悪化し、安定的な現像性、転写性を得ることができなかつたためであると推定される。

30

【0092】

＜実施例 12、13＞

実施例 1において、シリカ粒子 1をそれぞれシリカ粒子 16、17に変更し、それ以外は同様にしてトナー 16、17を作製した。そして、トナー 16、17について、実施例 1と同様にして評価を行った。評価の結果を表 2に示す。結果が示すとおり、若干細線再現性（画質）が悪化した。これはシリカ粒子がヒュームド法あるいは爆燃法で得られたものであるため、体積粒度分布における変動係数がゾルゲル法により得られるシリカ粒子よりも大きい。そのため、粒子一粒一粒がスペーサー粒子として、効率的に機能しにくくなり、転写性が若干悪化したためであると考えられる。また、粒子一粒一粒のトナーへの帯電性、流動性付与に若干差が生じることから、帯電分布が広がり、カブリ等が若干悪化したためであると推定される。

40

【0093】

＜実施例 14、15＞

実施例 1において、シリカ粒子 1をそれぞれシリカ粒子 18、19に変更し、それ以外は同様にしてトナー 18、19を作製した。そして、トナー 18、19について、実施例 1と同様にして評価を行った。評価の結果を表 2に示す。結果が示すとおり、実施例 15において、高温高湿下において、かぶりと細線再現性（画質）が若干悪化した。これは、

50

シリカ粒子1～9の疎水化処理剤の固定化率が低いため、長期にわたり使用した際、現像器内でのストレスにより、疎水化処理剤が、シリカ粒子より遊離し、安定した疎水性、流動性を得ることができなかつたためであると推定される。

【0094】

＜実施例16から19＞

実施例1において、シリカ粒子1をそれぞれシリカ粒子2～23に変更し、それ以外は同様にしてトナー20～23を作製した。そして、トナー20～23について、実施例1と同様にして評価を行った。評価の結果を表2に示す。結果が示すとおり、実施例19は、高温高湿環境下におけるすべての項目が若干悪化した。これは、シリカ粒子の疎水化処理剤での表面処理量が多いために、トナーへの流動性付与がわずかに悪くなり、トナーの帯電の立ち上がりが遅くなつたため、長期放置後、画出しをした際に、かぶりや転写性が若干悪化したためであると推定される。

【0095】

〔実施例20〕

実施例1において、シリカ粒子1をシリカ粒子24に変更し、それ以外は同様にしてトナー24を作製した。そして、トナー24について、実施例1と同様にして評価を行った。評価の結果を表2に示す。結果が示す通り、良好な結果が得られた。

尚、実施例3、5、8、11～13、15、18および19は、参考例として記載するものである。

【0096】

【表2】

	トナー	シリカ粒子	低温低湿環境			高温高湿環境		
			かぶり (実測値)	画像濃度 安定性 (実測値)	細線 再現性 (実測値)	かぶり (実測値)	画像濃度 安定性 (実測値)	細線 再現性 (実測値)
実施例1	トナー1	シリカ粒子1	A(0.1)	A(0.1)	A(3)	A(0.1)	A(0.1)	A(3)
実施例2	トナー2	シリカ粒子2	A(0.2)	A(0.1)	A(4)	A(0.2)	A(0.1)	A(4)
実施例3	トナー3	シリカ粒子3	B(0.5)	B(0.2)	C(18)	B(0.4)	B(0.2)	C(17)
比較例1	トナー4	シリカ粒子4	C(1.0)	D(0.7)	D(31)	C(0.7)	D(0.5)	D(30)
実施例4	トナー5	シリカ粒子5	A(0.2)	A(0.1)	A(4)	A(0.2)	A(0.1)	A(4)
実施例5	トナー6	シリカ粒子6	B(0.8)	C(0.4)	C(19)	B(0.5)	C(0.4)	C(22)
比較例2	トナー7	シリカ粒子7	D(1.8)	D(0.6)	D(30)	D(1.5)	D(0.5)	D(32)
実施例6	トナー8	シリカ粒子8	A(0.2)	A(0.1)	A(4)	A(0.2)	A(0.1)	A(4)
実施例7	トナー9	シリカ粒子9	B(0.4)	B(0.2)	B(8)	B(0.5)	B(0.2)	B(9)
実施例8	トナー10	シリカ粒子10	B(0.6)	B(0.3)	C(16)	C(1.0)	B(0.3)	C(18)
比較例3	トナー11	シリカ粒子11	C(1.3)	C(0.5)	D(30)	D(1.8)	C(0.4)	D(31)
実施例9	トナー12	シリカ粒子12	A(0.2)	A(0.1)	A(4)	A(0.2)	A(0.1)	A(4)
実施例10	トナー13	シリカ粒子13	B(0.3)	B(0.3)	B(5)	B(0.4)	B(0.2)	B(7)
実施例11	トナー14	シリカ粒子14	B(0.8)	C(0.4)	B(12)	C(0.9)	C(0.4)	B(14)
比較例4	トナー15	シリカ粒子15	C(1.2)	D(0.7)	C(29)	D(1.6)	D(0.6)	D(33)
実施例12	トナー16	シリカ粒子16	B(0.8)	B(0.3)	C(23)	C(0.9)	B(0.3)	C(27)
実施例13	トナー17	シリカ粒子17	B(0.8)	B(0.3)	C(22)	C(0.9)	B(0.3)	C(24)
実施例14	トナー18	シリカ粒子18	B(0.4)	B(0.2)	B(7)	B(0.7)	B(0.2)	B(6)
実施例15	トナー19	シリカ粒子19	B(0.8)	B(0.3)	C(16)	C(1.0)	B(0.3)	C(23)
実施例16	トナー20	シリカ粒子20	A(0.2)	A(0.1)	A(4)	A(0.2)	A(0.1)	A(4)
実施例17	トナー21	シリカ粒子21	B(0.3)	B(0.2)	B(6)	B(0.3)	B(0.2)	B(8)
実施例18	トナー22	シリカ粒子22	B(0.5)	C(0.4)	B(8)	C(0.8)	B(0.3)	B(12)
実施例19	トナー23	シリカ粒子23	B(0.7)	C(0.4)	B(12)	C(1.1)	C(0.4)	C(17)
実施例20	トナー24	シリカ粒子24	A(0.2)	A(0.1)	B(5)	A(0.2)	A(0.1)	B(5)

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 照井 雄平
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 桂 大侍
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 野田 定文

(56)参考文献 特開2007-099582(JP, A)

特開2010-107601(JP, A)

特開2009-190956(JP, A)

特開2007-322919(JP, A)

特開2001-066820(JP, A)

特開平04-340972(JP, A)

特開2009-276643(JP, A)

特開2002-351130(JP, A)

特開2001-201888(JP, A)

特開2009-015250(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/00 - 9/16