

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6376959号
(P6376959)

(45) 発行日 平成30年8月22日(2018.8.22)

(24) 登録日 平成30年8月3日(2018.8.3)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 9/087 (2006.01)

G03G 9/087 3 3 1

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/087 3 2 5

G03G 9/08 3 8 4

請求項の数 13 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2014-238592 (P2014-238592)
 (22) 出願日 平成26年11月26日 (2014.11.26)
 (65) 公開番号 特開2015-127808 (P2015-127808A)
 (43) 公開日 平成27年7月9日 (2015.7.9)
 審査請求日 平成29年10月25日 (2017.10.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-247684 (P2013-247684)
 (32) 優先日 平成25年11月29日 (2013.11.29)
 (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 100085006
 弁理士 世良 和信
 (74) 代理人 100100549
 弁理士 川口 嘉之
 (74) 代理人 100106622
 弁理士 和久田 純一
 (74) 代理人 100131532
 弁理士 坂井 浩一郎
 (74) 代理人 100125357
 弁理士 中村 剛
 (74) 代理人 100131392
 弁理士 丹羽 武司

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】

スチレンアクリル樹脂およびブロックポリマーを含有する結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

前記ブロックポリマーが、ポリエステル部位およびビニルポリマー部位を有し、

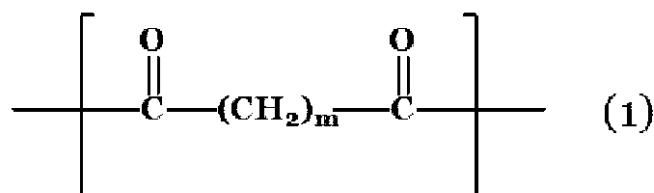
前記ブロックポリマーの融点 (T_m) が、55 以上 90 以下であって、

前記ポリエステル部位が、下記式(1)～(3)で示される構造から選択される、少なくとも 2 つの構造を有するか、または下記式(3)で示される構造を有し、

前記ポリエステル部位のソルビリティパラメータ (SP) 値が、9.40 以上 9.85 以下であり、

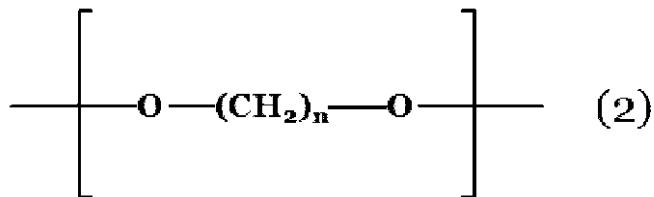
前記ビニルポリマー部位の重量平均分子量 (M_w) が、4000 以上 15000 以下である

ことを特徴とするトナー。

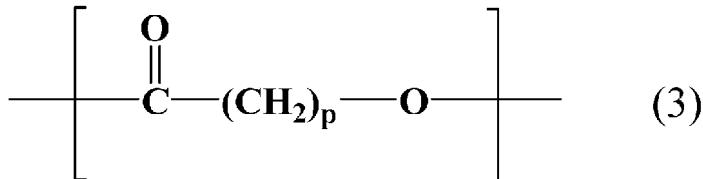


10

[式(1)中、mは、6以上14以下の整数を示す。]



[式(2)中、nは、6以上16以下の整数を示す。]



10

[式(3)中、pは、5以上15以下の整数を示す。]

【請求項2】

前記ポリエステル部位が、前記式(1)で示される構造、および前記式(2)で示される構造を有する請求項1に記載のトナー。

20

【請求項3】

結着樹脂中の前記ブロックポリマーの含有量が、2.0質量%以上50.0質量%以下である請求項1または2に記載のトナー。

【請求項4】

結着樹脂中の前記ブロックポリマーの含有量が、6.0質量%以上50.0質量%以下である請求項3に記載のトナー。

【請求項5】

前記ポリエステル部位と前記ビニルポリマー部位の質量基準の比率(C/A比)が、40:60~80:20である請求項1~4のいずれか一項に記載のトナー。

30

【請求項6】

前記ポリエステル部位と前記ビニルポリマー部位の質量基準の比率(C/A比)が、40:60~70:30である請求項5に記載のトナー。

【請求項7】

前記ブロックポリマーの重量平均分子量(Mw)が、15000以上45000以下である請求項1~6のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項8】

前記ブロックポリマーの重量平均分子量(Mw)が、20000以上45000以下である請求項7に記載のトナー。

【請求項9】

前記ブロックポリマーの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が、1.5以上3.5以下である請求項1~8のいずれか1項に記載のトナー。

40

【請求項10】

前記ビニルポリマー部位の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が、1.3以上3.5以下である請求項1~9のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項11】

前記スチレンアクリル樹脂のSP値が、9.45以上9.90以下である請求項1~10のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項12】

前記スチレンアクリル樹脂と前記ブロックポリマーのソルビリティパラメータ(SP)値の差の絶対値(SP値)が、0.03以上0.20以下である請求項1~11のいず

50

れか 1 項に記載のトナー。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法であって、
前記スチレンアクリル樹脂を生成する重合性単量体、及び前記プロックポリマーを溶解
または分散させ、重合性単量体組成物を調製する工程、及び
該重合性単量体組成物を水系媒体中に懸濁して重合し前記トナー粒子を得る工程
を有するトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0 0 0 1】

本発明は、電子写真法、静電記録法およびトナージェット法のような画像形成方法に用いられるトナーに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

静電潜像を現像する画像形成方法が、複写機、複合機、プリンターに適用されている。この画像形成方法は、一般には感光体に静電潜像を形成し、次いで静電潜像をトナーを用いて現像しトナー画像を形成し、紙のような転写材にトナー画像を転写した後、加熱加圧定着方法により転写材にトナー画像を定着させ、定着画像を得るというものである。

トナー画像を紙のような転写材に定着する方法に関しては、種々の方法が開発されている。例えば、熱ローラーと加圧ローラーによってトナー画像を転写材に定着させる熱ローラー定着法や、フィルムを介して加熱体に加圧部材を密着させてトナー画像を転写材に定着させるフィルム定着法がある。

これらの定着方法は、熱ローラーやフィルムの表面と転写材上のトナー画像とが接触するため、トナー画像を転写材上に融着させる際の熱効率が良好であり、迅速に定着を行うことができる。そのため、これらの定着方法は複合機やプリンターにおいて広く採用されている。

【0 0 0 3】

しかるに、画像形成装置の省エネルギー化が強く要求されるようになってきている。

画像形成装置の省エネルギー化の有効な手段の一つとして、熱ローラーやフィルムといった定着部材の設定温度を低くすることが挙げられる。しかし、そのためには、トナーの低温定着性をさらに向上させなければならない。トナーにおいて低温定着性を良くするための一つの方法としては、結晶性の樹脂を用いてトナーの軟化点をより低く設定することが提案されている。これらの対策により、結晶性樹脂によるシャープメント性を利用し、トナーの軟化温度をより低く設定することが可能となり低温定着性を良化させることができるようにになった。

しかし、上記のトナーは、トナーの一部（特に低粘性である結晶性樹脂）がこれら定着部材の表面に付着してしまい、次の転写材にこの熱ローラーやフィルムに付着したトナーが再転移してしてしまうというオフセット現象が生じることがあった。このような問題に対し、結晶性と非晶性のプロック樹脂を結着樹脂として使用することが提案されている（特許文献 1 参照）。これらの対策により、定着部材へのオフセットが低減し、広い温度領域において安定した定着性を有するトナーが得られるようになった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 4】

【特許文献 1】特開昭 62 - 273574 公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

しかしながら、複合機やプリンターの普及が進み、様々な地域、環境で使用されるよう

50

になった今日、従来のトナーを用いると使用環境においては、良好な帶電特性が得られず画像弊害が生じるといった新たな課題が発生した。

また、複合機やプリンターの高機能化が進み、長期に亘って連續高速プリントが要求される複合機やプリンターにおいては、従来のトナーを用いてプリントを連續して行った場合、十分な耐久性が得られず現像器への融着が起こることがあり、それにより画像不良の発生を引き起こしてしまうことがあった。

そのため、低温定着性に優れ、幅広い定着可能領域を維持しつつ、長期に亘って良好なトナー画像を形成することが可能なトナーが求められている。

本発明の目的は、低温定着性に優れ、幅広い定着温度領域を維持しつつ、長期に亘って良好なトナー画像を形成し得ることが可能なトナーを提供することである。 10

【課題を解決するための手段】

【0006】

スチレンアクリル樹脂およびブロックポリマーを含有する結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

前記ブロックポリマーが、ポリエステル部位およびビニルポリマー部位を有し、

前記ブロックポリマーの融点(T_m)が、55以上90以下であって、

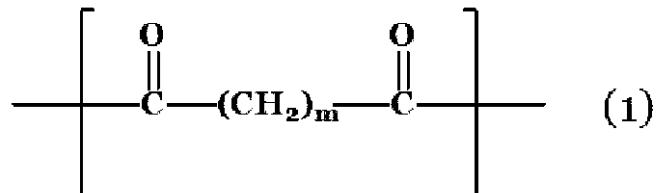
前記ポリエステル部位が、下記式(1)～(3)で示される構造から選択される、少なくとも2つの構造を有するか、または下記式(3)で示される構造を有し、

前記ポリエステル部位のソルビリティパラメータ(SP)値が、9.40以上9.85以下であり、 20

前記ビニルポリマー部位の重量平均分子量(M_w)が、4000以上15000以下である

ことを特徴とするトナー。

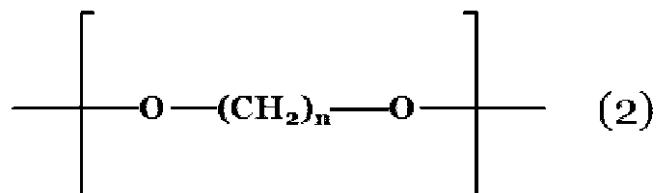
【0007】



30

[式(1)中、mは、6以上14以下の整数を示す。]

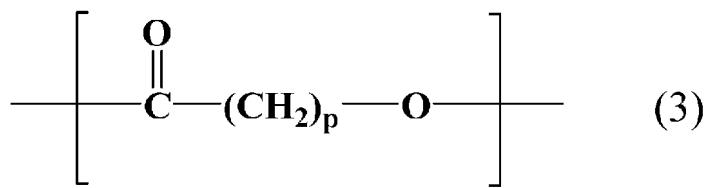
【0008】



40

[式(2)中、nは、6以上16以下の整数を示す。]

【0009】



50

[式(3)中、pは、5以上15以下の整数を示す。]

【発明の効果】

【0010】

本発明により、低温定着性に優れ、かつ幅広い定着温度領域を維持し、さらには耐久性、帯電性に優れるトナーを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に、本発明の実施様態を具体的に説明する。

10

本発明のトナーは、スチレンアクリル樹脂およびブロックポリマーを含有する結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

前記ブロックポリマーが、ポリエステル部位およびビニルポリマー部位を有し、

前記ブロックポリマーの融点が、55以上90以下であって、

前記ポリエステル部位が、下記式(1)～(3)で示される構造(下記式(1)～(3)で示されるユニット)から選択される、少なくとも2つの構造を有するか、または下記式(3)で示される構造を有し、

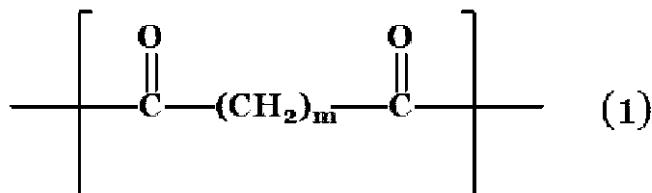
前記ポリエステル部位のソルビリティパラメータ(SP)値が、9.40以上9.85以下であり、

前記ビニルポリマー部位の重量平均分子量(Mw)が、4000以上15000以下であることを特徴とする。

20

好ましくは前記ポリエステル部位が、式(1)で示される構造、および式(2)で示される構造を有する。

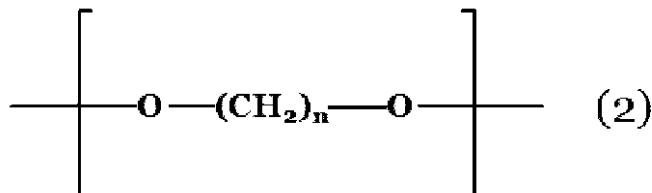
【0012】



30

[式(1)中、mは、6以上14以下の整数を示す。]

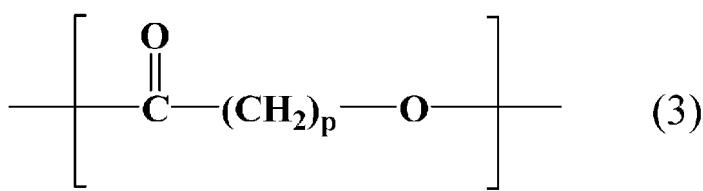
【0013】



40

[式(2)中、nは、6以上16以下の整数を示す。]

【0014】



50

[式(3)中、pは、5以上15以下の整数を示す。]

【0015】

本発明者らは、スチレンアクリル樹脂を結着樹脂としたトナー粒子に、特定のブロックポリマーを第2の結着樹脂として用いることで、低温定着性に優れ、かつ幅広い定着温度領域を維持し、さらには耐久性、帯電性に優れるトナーが得られることを見出した。

【0016】

具体的には、本発明に使用するブロックポリマーは結晶性の樹脂であるため、一般的に弾性が低く、機械的強度に劣る。そのため結着樹脂として単独で使用した場合、十分な耐久性が得られにくく、スジなどの画像弊害が発生しやすくなる。また、樹脂の結晶部位は帯電のリークサイトとして働くため帯電特性が著しく劣りカブリなどが発生しやすい。本発明では、スチレンアクリル樹脂と、特定の構成とソルビリティパラメータ(S P)値を有するブロックポリマーとを結着樹脂として併用することで低温定着性および定着領域幅を維持しつつ、上記課題を解決することができることを見出した。上記特定のブロックポリマーを用いるとトナー中ではスチレンアクリル樹脂とブロックポリマーが相分離構造を取る。これにより、スチレンアクリル樹脂の強靭性が保たれ高耐久性が得られる。また、帯電のリークサイトとなりうるブロックポリマーのポリエステル部位(結晶部位)がトナー表面に出ることなく、帯電特性に優れ、高温高湿環境下においてもカブリが少ない良好な画像を長期に亘って得ることができる。

一方、定着プロセスにおいては、トナーに熱が供給されるとブロックポリマーがビニルポリマー部位を起点としてスチレンアクリル樹脂に瞬時に相溶し可塑効果を発揮する。それによりトナーの軟化点が下がり低温定着性が達成される。また、ブロックポリマー自身もビニルポリマー部位を有することで、溶融後、定着に必要な適度な粘度を持つことで、結着樹脂として働き低温定着性が相乗的に達成される。さらに、本発明のトナーはスチレンアクリル樹脂が主な結着樹脂となっているため溶融後のトナーの粘度は維持され幅広い温度領域で定着可能となる。

【0017】

ブロックポリマーのポリエステル部位のソルビリティパラメータ(S P)値が9.40より小さい場合は、スチレンアクリル樹脂とのS P値の関係から、溶融時にブロックポリマーとスチレンアクリル樹脂が相溶しにくくなり、低温定着性が得られなくなる。逆にS P値が9.85より大きいとスチレンアクリル樹脂とブロックポリマーがトナーの状態でも相溶してしまうためスチレンアクリル樹脂の強靭さが失われ、耐久性が低下してしまう。またブロックポリマーとスチレンアクリル樹脂が相溶状態にあると帯電のリークサイトがトナー表面中に多く存在してしまいカブリなどが発生しやすくなる。S P値のより好ましい範囲は9.50以上9.75以下である。

S P値は、添加するモノマーの種類と量によって制御することができる。S P値を大きくするためには、例えば、S P値の大きいモノマーを添加すればよい。一方、S P値を小さくするためには、例えば、S P値の小さいモノマーを添加すればよい。

【0018】

ブロックポリマーのポリエステル部位は、例えば、下記式(A)で示されるジカルボン酸またはそのアルキルエステル化物もしくは酸無水化物と、下記式(B)で示されるジオールとから生成することができる。該ポリエステル部位はこれらが縮合重合することで生成される。



[式中、mは、6以上14以下(好ましくは6以上10以下)の整数を示す]



[式中、nは、6以上16以下(好ましくは6以上12以下)の整数を示す]

ジカルボン酸は、ポリエステル部位に同じ部分骨格を生成するものであれば、カルボキシル基が(好ましくは炭素数1~4の)アルキルエステル化した化合物または酸無水物化

10

20

30

40

50

した化合物等を用いてもよい。

上記ポリエステル部位を採用することで、SP値、融点を所望の値にすることができる。

【0019】

ジカルボン酸としては、スペリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸などが好ましい。

ジオールとしては、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオールなどが好ましい。

また、ポリエステル部位の生成には、炭素数6~16のモノヒドロキシモノカルボン酸を用いることもできる。モノヒドロキシモノカルボン酸を用いることで、ポリエステル部位が式(3)で示される構造を有する。10

モノヒドロキシモノカルボン酸としては、例えば、6-ヒドロキシヘキサン酸、7-ヒドロキシヘプタン酸、8-ヒドロキシオクタン酸、9-ヒドロキシノナン酸、10-ヒドロキシデカン酸、11-ヒドロキシウンデカン酸、12-ヒドロキシドデカン酸、13-ヒドロキシトリデカン酸、14-ヒドロキシテトラデカン酸などが挙げられる。これらのモノヒドロキシモノカルボン酸は反応においてラクトンまたはアルキルエステルの形で用いてもよい。

【0020】

ブロックポリマーのビニルポリマー部位の組成はスチレン、メチルメタクリレートまたはn-ブチルアクリレートのような公知のビニルモノマーを用いることができる。特に好ましくはスチレンであり、スチレンアクリル樹脂との相溶部位として有効に働き溶融時の可塑がより発揮される。20

【0021】

ビニルポリマー部位の重量平均分子量(M_w)は4000以上15000以下であることが必要である。4000未満の場合は、スチレンアクリル樹脂との相溶起点として働きにくくなるため低温定着性が劣ってしまう。さらにビニルポリマー部位の性能が発揮されず、耐熱性や耐久性が損なわれる。15000より大きくなるとビニルポリマー部位の性質が強くなりすぎ、ポリエステル部位によるシャープメルト性が損なわれ低温定着性の効果が得られない。重量平均分子量(M_w)は、4500以上12500以下が好ましく、30
5000以上10000以下がより好ましい。

ビニルポリマー部位の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は、1.3以上3.5以下であることが好ましい。より好ましくは、1.5以上3.0以下である。 M_w/M_n が1.3以上であれば、分子量幅が広いため、ブロックポリマーの定着領域が広くなる。 M_w/M_n が3.5以下であれば、分子量のバラツキが小さくなり、低分子成分による耐熱性、耐久性の低下や高分子成分によるグロスの低下などが起これにくくなる。

重量平均分子量(M_w)および数平均分子量(M_n)は、開始剤の量、添加タイミング、反応温度などにより制御することができる。

【0022】

ブロックポリマーの融点(T_m)は55以上90以下であることが必要である。融点(T_m)が55より低い場合は、ブロッキングが発生しやすく保存性の観点から使用しにくい。融点(T_m)が90より高い場合は、ブロックポリマーを溶融させるための必要温度が高くなるため低温定着性という観点で使用しにくい。より好ましくは60以上85以下である。40

ブロックポリマーの融点は、ポリエステル部位を生成するモノマーやポリエステル部位とビニルポリマー部位の比率により制御することができる。

ブロックポリマーの含有量は、結着樹脂中に2.0質量%以上50.0質量%以下の範囲であることが好ましく、6.0質量%以上50.0質量%以下の範囲であることがより好ましい。2.0質量%(より好ましくは6.0質量%以上)以上であれば、本発明の効50

果である溶融時の可塑効果およびブロックポリマーによる結着効果が得られやすくなり、低温定着性が向上する。50.0質量%以下であれば、結晶性のポリエステル部位からの帶電リークが起きにくく、帶電性が低下しにくく、カブリが発生しにくくなる。また、耐ストレス性も低下しにくいため、耐久性が低下しにくく、現像スジなどの画像弊害が発生しにくくなる。ブロックポリマーの含有量は、より好ましくは、10.0質量%以上45.0質量%以下、さらに好ましくは20.0質量%以上40.0質量%以下である。

【0023】

ブロックポリマーのポリエステル部位とビニルポリマー部位の質量基準の比率（C/A比）は、40：60～80：20の範囲であることが好ましく、40：60～70：30の範囲であることがより好ましい。40：60以上であれば、ポリエステル部位の特性が大きくなるため、シャープメント性が十分になり、低温定着性に優れる。80：20以下（より好ましくは70：30以下）であれば、ポリエステル部位の特性が強く出すぎず、耐熱性の悪化を起こしにくく、ブロッキングが発生しにくくなる。より好ましくは、45：55～60：40である。

10

【0024】

ブロックポリマーの重量平均分子量（M_w）は、15000以上45000以下であることが好ましく、20000以上45000以下であることがより好ましい。また、ブロックポリマーの重量平均分子量（M_w）とブロックポリマーの数平均分子量（M_n）の比（M_w/M_n）は、1.5以上3.5以下が好ましい。重量平均分子量が15000以上（より好ましくは20000以上）であれば、ブロックポリマーの機械的強度が優れ、耐久性が高くなる。45000以下であれば、分子の動きが緩慢となりにくく、溶融時の可塑効果が得られやすくなる。より好ましくは、23000以上40000以下、さらに好ましくは25000以上37000以下である。

20

【0025】

ブロックポリマーの重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）の比（M_w/M_n）は、好ましくは1.5以上3.5以下であり、より好ましくは、1.6以上3.0以下である。ビニルポリマー部位のときと同様に1.5以上であれば、分子量幅が広いため、ブロックポリマーの定着領域が広くなる。M_w/M_nが3.5以下であれば、分子量のバラツキが小さくなり、低分子成分による耐熱性、耐久性の低下や高分子成分によるグロス低下などが起こりにくくなる。

30

なお、ブロックポリマーの定義としては、線状に連結した複数のブロックで構成されたポリマー（高分子学会 国際純正応用化学連合高分子命名法委員会による高分子科学の基本的術語の用語集）とあり、本発明もその定義に従う。

【0026】

スチレンアクリル樹脂を生成する重合性单量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性单量体を用いることが可能である。該ビニル系重合性单量体としては、単官能性重合性单量体または多官能性重合性单量体を使用することができる。

【0027】

前記单官能性重合性单量体としては、スチレン、-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-tert-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、および、p-フェニルスチレンのようなスチレン誘導体類；

40

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

50

レート、および、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートのようなアクリル系重合性单量体類；

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、i s o - プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i s o - ブチルメタクリレート、t e r t - 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、および、ジブチルfosフェートエチルメタクリレートのようなメタクリル系重合性单量体類が挙げられる。

多官能性重合性单量体としては、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、トリプロピレンジコールジアクリレート、ポリプロピレンジ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、ポリプロピレンジ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-(メタクリロキシボリエトキシ)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、および、ジビニルエーテルが挙げられる。

【0028】

単官能性重合性单量体を单独で、あるいは二種以上組み合わせて、または、単官能性重合性单量体と多官能性重合性单量体とを組み合わせて、または、多官能性重合性单量体を单独で、あるいは、二種以上を組み合わせて使用する。重合性单量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を单独もしくは混合して、または、それらとほかの重合性单量体と混合して使用することが、トナーの現像特性および耐久性の観点から好ましい。

【0029】

スチレンアクリル樹脂のSP値は9.45以上9.90以下であることが好ましく。より好ましくは9.50以上9.85以下である。スチレンアクリル樹脂のSP値とプロックポリマーのSP値との差の絶対値(SP値)が0.03以上0.20以下であることが好ましく、より好ましくは0.05以上0.16以下である。この範囲にあることでトナー時における相分離状態、溶融時における相溶状態のバランスがとりやすくなる。

【0030】

本発明に係るトナー粒子を製造するための製造方法は、どのような製造方法であっても構わないが、懸濁重合法、乳化重合法および懸濁造粒法のような水系媒体中で重合性单量体組成物を造粒するトナー粒子の製造方法によって得ることが好ましい。

以下、本発明に用いられるトナー粒子の製造方法の中で最も好適な懸濁重合法を用いて、トナー粒子の製造方法を説明する。

【0031】

上述したスチレンアクリル樹脂を生成する重合性单量体、特定のプロックポリマー、および、必要に応じて、着色剤、ワックスなどその他の添加物を、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機のような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、重合性单量体組成物を調製する。次に、該重合性单量体組成物を分散安定剤含有の水系媒体中に懸濁して重合を行なうことによってトナー粒子は製造される。

【0032】

重合開始剤は、重合性单量体中に他の添加剤を添加するときに同時に加えてもよいし、

10

20

30

40

50

水系媒体中に懸濁する直前に混合してもよい。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性单量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えててもよい。

懸濁重合法のよう水系媒体を用いる重合法の場合には、上記重合性单量体組成物に極性樹脂を添加することが好ましい。極性樹脂を添加することにより、ブロックポリマーやワックスの内包化の促進を図ることができる。

水系媒体に懸濁した重合性单量体組成物中に極性樹脂が存在する場合、水に対する親和性の違いから、極性樹脂が水系媒体と重合性单量体組成物との界面付近に移行しやすいため、トナー粒子の表面に極性樹脂が偏在することになる。その結果、トナー粒子はコア・シェル構造を有する。

【0033】

10

また、シェルに用いる極性樹脂に、溶融温度の高いものを選択すれば、低温定着を目的として結着樹脂をより低温で溶融するような設計とした場合でも、トナーの保存中におけるブロッキングの発生を抑制することができる。

極性樹脂としては、ポリエステル系樹脂またはカルボキシル含有スチレン系樹脂が好ましい。極性樹脂としてポリエステル系樹脂またはカルボキシル含有スチレン系樹脂を用いることで、当該樹脂がトナー粒子の表面に偏在してシェルを形成した際に、当該樹脂自身のもつ潤滑性が期待できる。

【0034】

ポリエステル系樹脂としては、下記に挙げる酸成分单量体とアルコール成分单量体とを縮合重合した樹脂を用いることができる。酸成分单量体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、しょうのう酸、シクロヘキサンジカルボン酸、および、トリメリット酸が挙げられる。

20

アルコール成分单量体としては、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、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオベンチルグリコール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンのアルキレングリコール類およびポリアルキレングリコール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノール、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、グリセリン、トリメチロールプロパン、および、ペントエリスリトールが挙げられる。

30

【0035】

カルボキシル基含有スチレン系樹脂としては、スチレン系のアクリル酸共重合体、スチレン系のメタクリル酸共重合体、スチレン系のマレイン酸共重合体などが好ましく、特にスチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸系共重合体が帶電量を制御しやすく好ましい。

また、カルボキシル基含有スチレン系樹脂は1級または2級の水酸基を有するモノマーを含有していることがより好ましい。具体的な重合体組成物としては、スチレン-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-n-ブチルアクリレート-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン--メチルスチレン-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体などを挙げることができる。1級または2級の水酸基を有するモノマーを含有した樹脂は極性が大きく、長期放置安定性がより良好となる。

40

【0036】

極性樹脂の含有量は、結着樹脂(スチレンアクリル樹脂(またはスチレンアクリル樹脂を生成する重合性单量体)およびブロックポリマー)100.0質量部に対して1.0質量部以上20.0質量部以下が好ましく、2.0質量部以上10.0質量部以下がより好ましい。

【0037】

本発明にはワックスとして、公知のワックス成分を用いてもよい。具体的には、パラフ

50

インワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムなどの石油系ワックスおよびその誘導体、モンantanワックスおよびその誘導体、フィッシャートロブシュ法による炭化水素ワックスおよびその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックスおよびその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックスなどの天然ワックスおよびそれらの誘導体が挙げられ、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物、グラフト変性物も含まれる。また、高級脂肪族アルコールなどのアルコール；ステアリン酸、パルミチン酸などの脂肪酸、またはその酸アミド、エステル、ケトン；硬化ヒマシ油およびその誘導体、植物ワックス、動物ワックスが挙げられる。これらは単独、もしくは併用して用いることができる。

【0038】

10

これらの中でも、ポリオレフィン、フィッシャートロブシュ法による炭化水素ワックスまたは石油系ワックスを使用した場合に、現像性や転写性の改善効果がさらに高くなる。なお、これらのワックス成分には、トナーの帶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。また、これらのワックス成分は、結着樹脂100.0質量部に対して1.0質量部以上30.0質量部以下使用するのが好ましい。

本発明に用いられるワックス成分の融点は30以上120以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは60以上100以下の範囲であることが好ましい。

上記のような熱特性を呈するワックス成分を用いることにより、得られるトナーの良好な定着性はもとより、ワックス成分による離型効果が効率良く発現され、十分な定着領域が確保される。

20

【0039】

本発明には着色剤として、以下の有機顔料、有機染料、および、無機顔料を用いてよい。

シアン系着色剤としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物、および、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、および、C.I.ピグメントブルー66。

30

【0040】

マゼンタ系着色剤としては、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、および、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、および、C.I.ピグメントレッド254。

40

【0041】

イエロー系着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、および、アリルアミド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

50

、 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-185、 C . I . ピグメントイエロー-191、および、 C . I . ピグメントイエロー-194。 10

【0042】

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

これらの着色剤は、単独または混合しさらには固溶体の状態で用いることができる。本発明に用いられる着色剤は、色相角、彩度、明度、耐光性、OHP透明性、および、トナー粒子中の分散性の点から選択される。

該着色剤は、結着樹脂100.0質量部に対して1.0質量部以上20.0質量部以下用いることが好ましい。 20

【0043】

懸濁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を考慮し、重合阻害のない物質による疎水化処理を施した着色剤を用いることが好ましい。染料を疎水化処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性单量体を重合せしめて着色重合体を得る方法が挙げられ、この得られた着色重合体を重合性单量体組成物に添加する。

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

【0044】

また、必要に応じて荷電制御剤を用いてもよい。荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に摩擦帯電スピードが速く、かつ、一定の摩擦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、トナー粒子を懸濁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でない荷電制御剤が特に好ましい。 30

荷電制御剤としてはトナーを負荷電性に制御するものと正荷電性に制御するものがある。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。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、オキシカルボン酸およびダイカルボン酸系の金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノおよびポリカルボン酸およびその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールのような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、および、荷電制御樹脂が挙げられる。 40

【0045】

一方、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。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-ナフトスルフォン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートのような4級アンモニウム塩、および、これらの類似体であるホスホニウム塩のようなオニウム塩およびこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料およびこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リン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、フェリシアノ化物、および、フェロシアノ化物）；高級脂肪酸の金属塩；荷電制御樹脂。 50

これら荷電制御剤は、単独でまたは2種類以上組み合わせて添加してもよい。

これら荷電制御剤の中でも、含金属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であるものが好ましい。

荷電制御剤の添加量は、結着樹脂100.0質量部に対して0.01質量部以上20.0質量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量部以上10.0質量部以下である。

【0046】

また、荷電制御樹脂は、スルホン酸基、スルホン酸塩基またはスルホン酸エステル基を有する重合体または共重合体を用いることが好ましい。スルホン酸基、スルホン酸塩基またはスルホン酸エステル基を有する重合体としては、特にスルホン酸基含有アクリルアミド系モノマーまたはスルホン酸基含有メタクリルアミド系モノマーを共重合比で2質量%以上含有することが好ましく、より好ましくは5質量%以上含有することである。荷電制御樹脂は、ガラス転移温度(T_g)が35以上90以下、ピーク分子量(M_p)が10,000以上30,000以下、重量平均分子量(M_w)が25,000以上50,000以下であるものが好ましい。これを用いた場合、トナー粒子に求められる熱特性に影響を及ぼすことなく、好ましい摩擦帶電特性を付与することができる。さらに、荷電制御樹脂がスルホン酸基を含有しているため、着色剤の分散液中の荷電制御樹脂自身の分散性、および、着色剤の分散性が向上し、着色力、透明性、および、摩擦帶電特性をより向上させることができる。

【0047】

重合性单量体を重合させるために、重合開始剤を用いてもよい。本発明に用いることができる重合開始剤としては、有機過酸化物系開始剤やアゾ系重合開始剤が挙げられる。有機過酸化物系開始剤としては、以下のものが挙げられる。ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ- α -クミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ビス(4- t -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1,1-ビス(t -ブチルパーオキシ)シクロドデカン、 t -ブチルパーオキシマレイン酸、ビス(t -ブチルパーオキシ)イソフタレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、および、 t -ブチル-パーオキシピバレートなどである。

アゾ系重合開始剤としては、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレオニトリル)、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-ジメチルバレオニトリル、および、アゾビスマチルブチロニトリルなどが挙げられる。

【0048】

また、重合開始剤として、酸化性物質と還元性物質とを組み合わせたレドックス系開始剤を用いることもできる。酸化性物質としては、過酸化水素、過硫酸塩(ナトリウム塩、カリウム塩、および、アンモニウム塩)などの無機過酸化物、および、4価のセリウム塩などの酸化性金属塩が挙げられる。還元性物質としては還元性金属塩(2価の鉄塩、1価の銅塩、および、3価のクロム塩)、アンモニア、低級アミン(メチルアミン、および、エチルアミンのような炭素数1~6程度のアミン)、ヒドロキシリアルアミンのようなアミノ化合物、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムハイドロサルファイト、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、および、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどの還元性硫黄化合物、低級アルコール(炭素数1~6)、アスコルビン酸またはその塩、および低級アルデヒド(炭素数1~6)が挙げられる。

重合開始剤は、10時間半減期温度を参考に選択され、単独または混合して利用される。前記重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には重合性单量体100.0質量部に対し0.5質量部以上20.0質量部以下が添加される。

また、重合度を制御するため公知の連鎖移動剤、および、重合禁止剤をさらに添加し用

10

20

30

40

50

いることも可能である。

【0049】

重合性単量体を重合させる場合に各種架橋剤を用いることもできる。架橋剤としては、ジビニルベンゼン、4,4'-ジビニルビフェニル、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、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、および、トリメチロールプロパントリメタクリレートのような多官能性化合物が挙げられる。

【0050】

水系媒体を調製するときに使用する分散安定剤としては、公知の無機化合物の分散安定剤、および、有機化合物の分散安定剤を用いることができる。無機化合物の分散安定剤としては、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、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、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、および、アルミナが挙げられる。一方、有機化合物の分散安定剤としては、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、ポリアクリル酸およびその塩、および、デンプンが挙げられる。これら分散安定剤の使用量は、重合性単量体100.0質量部に対して0.2質量部以上20.0質量部以下であることが好ましい。

これら分散安定剤の中で、無機化合物の分散安定剤を用いる場合、市販のものをそのまま用いてもよいが、より細かい粒径の分散安定剤を得るために、水系媒体中で該無機化合物を生成させてもよい。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高搅拌下において、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することで得られる。

【0051】

トナー粒子には、トナーへの各種特性を付与するために外添剤を外添してもよい。トナーの流動性を向上させるための外添剤としては、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、および、それらの複酸化物微粒子のような無機微粒子が挙げられる。無機微粒子の中でもシリカ微粒子および酸化チタン微粒子が好ましい。例えば、トナー粒子に、無機微粒子を外添混合してトナー粒子の表面に付着させることで、本発明のトナーを得ることができる。無機微粒子の外添方法は公知の方法を採用すればよい。例えば、ヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））を用いて混合処理を行う方法が挙げられる。

シリカ微粒子としては、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカまたはヒュームドシリカ、および、水ガラスから製造される湿式シリカが挙げられる。無機微粒子としては、表面およびシリカ微粒子の内部にあるシラノール基が少なく、またN_a₂O、SO₃²⁻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、塩化チタン他のような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、シリカと他の金属酸化物の複合微粒子であってもよい。

無機微粒子は、その表面を処理剤によって疎水化処理することによって、トナーの摩擦帯電量の調整、環境安定性の向上、および、高温高湿下での流動性の向上を達成することができる。疎水化処理された無機微粒子を用いることが好ましい。トナーに外添された無機微粒子が吸湿すると、トナーの摩擦帯電量、および、流動性が低下し、現像性や転写性の低下が生じやすくなる。

【0052】

無機微粒子を疎水化処理するための処理剤としては、未変性のシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、未変性のシリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、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、および、有機チタン化合物が挙げられる。その中でも、シリコーンオイルが好ましい。これらの処理剤は単独で用いてもまたは併用してもよい。

無機微粒子の総添加量は、トナー粒子100.0質量部に対して1.0質量部以上5.

10

20

30

40

50

0質量部以下であることが好ましく、より好ましくは1.0質量部以上2.5質量部以下である。外添剤は、トナーに添加したときの耐久性の点から、トナー粒子の平均粒径の1/10以下の粒径であることが好ましい。

【0053】

以下、本発明に係る各種物性の測定方法について説明する。

<SP値の計算方法>

本発明におけるSP値は、Fedorsの式(3)を用いて求めた。ここでの e_i 、および、 v_i の値は著「コーティングの基礎科学」54~57頁、1986年(横書店)の表3~9による原子および原子団の蒸発エネルギーとモル体積(25)」を参照にした。

10

$$i = [E_v / V]^{(1/2)} = [e_i / v_i]^{(1/2)} \quad \text{式(3)}$$

E_v : 蒸発エネルギー

V : モル体積

e_i : i成分の原子または原子団の蒸発エネルギー

v_i : i成分の原子または原子団のモル体積

例えば、ヘキサンジオールは、原子団(-OH)×2 + (-CH₂)×6から構成され、計算SP値は下記式で求められる。

20

$$i = [e_i / v_i]^{(1/2)} = [\{(5220) \times 2 + (1180) \times 6\} / \{(13) \times 2 + (16.1) \times 6\}]^{(1/2)}$$

SP値(i)は11.95となる。

【0054】

<分子量の測定方法>

ブロックポリマーの重量平均分子量(M_w)および数平均分子量(M_n)は、ゲルパーキ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する。

まず、室温で、ブロックポリマーをテトラヒドロフラン(THF)に溶解する。そして、得られた溶液を、ポア径が0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルター「マエショリディスク」(東ソー社製)で濾過してサンプル溶液を得る。なお、サンプル溶液は、THFに可溶な成分の濃度が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、以下の条件で測定する。

30

装置：高速GPC装置「HLC-8220GPC」[東ソー(株)製]

カラム：LF-604の2連

溶離液：THF

流速：0.6ml/min

オーブン温度：40

試料注入量：0.020ml

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」、東ソー社製)を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

40

【0055】

なお、ブロックポリマーのビニルポリマー部位の分子量の測定は、ブロックポリマーのポリエステル部位を加水分解させて測定を行う。

具体的な方法は、ブロックポリマー30mgにジオキサン5ml、10wt%の水酸化カリウム水溶液1mlを加え、温度70°で6時間振とうさせてポリエステル部位を加水分解させる。その後、溶液を乾燥させて、ビニルポリマー部位の分子量の測定用試料を作成する。その後の操作は、ブロックポリマーと同様に行う。

50

【0056】

< ブロックポリマーのポリエステル部位とビニルポリマー部位の比率の測定方法 >

ブロックポリマーのポリエステル部位とビニルポリマー部位の比率は核磁気共鳴分光分析 (¹H-NMR) [400 MHz、CDCl₃、室温(25)] を用いて行った。

測定装置：FT NMR装置 JNM-EX400 (日本電子社製)

測定周波数：400 MHz

パルス条件：5.0 μs

周波数範囲：10500 Hz

積算回数：64回

得られたスペクトルの積分値からポリエステル部位とビニルポリマー部位の質量比 (C/A比) を算出した。 10

【0057】

< 融点の測定方法 >

ブロックポリマーの融点 (T_m) は、示差走査熱量分析装置「Q1000」(TA Instruments社製) を用いて ASTM D3418-82 に準じて測定する。

装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。

具体的には、ブロックポリマー 5 mg を精秤し、これをアルミニウム製のパンの中に入れ、リファレンスとして空のアルミニウム製のパンを用い、測定温度範囲 30 ~ 200 の間で、昇温速度 10 / min で測定を行う。なお、測定においては、一度 200 まで昇温させ、続いて 30 まで降温し、その後に再度昇温を行う。この 2 度目の昇温過程での温度 30 ~ 200 の範囲における DSC 曲線の最大の吸熱ピークを、本発明のブロックポリマーの DSC 測定における融点 (T_m) とする。 20

【0058】

< トナーからの、スチレンアクリル樹脂およびブロックポリマーの分離 >

トナーからの、スチレンアクリル樹脂およびブロックポリマーを分離する方法は例えば下記方法による。以下の方法で分離を行い、さらに構造の特定および SP 値の算出など各物性の特定を行うことができる。

(分取ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるトナーからのワックスの分離) 30

トナーをテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、得られた可溶分から溶媒を減圧留去して、トナーのテトラヒドロフラン (THF) 可溶成分を得る。

得られたトナーのテトラヒドロフラン (THF) 可溶成分をクロロホルムに溶解し、濃度 25 mg / ml の試料溶液を調製する。

得られた試料溶液 3.5 ml を、下記装置に注入し、下記条件で、数平均分子量 (Mn) 2000 以上を樹脂成分として分取する。

分取 GPC 装置：日本分析工業 (株) 製 分取 HPLC LC-980 型

分取用カラム：JAIGEL 3H、JAIGEL 5H (日本分析工業 (株) 社製)

溶離液：クロロホルム

流速：3.5 ml / min

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」、東ソー社製) を用いて作成した分子量校正曲線を使用する。

樹脂由来の高分子量成分を分取した後、溶媒を減圧留去し、さらに 90 霧囲気中、減圧下で 24 時間乾燥する。該樹脂成分が 100 mg 程度得られるまで上記操作を繰り返す。

(スチレンアクリル樹脂およびブロックポリマーの分離)

上記作業で得られた樹脂 100 mg にアセトン 500 ml を加え、70 に加熱し完全 50

に溶解させた後、徐々に 25℃まで冷却してブロックポリマーを再結晶させる。吸引ろ過して、結晶性のブロックポリマーとろ液に分離する。分離したろ液をメタノール 500 mL へ徐々に加えていきスチレンアクリル樹脂を再沈殿させた。吸引ろ過器でスチレンアクリル樹脂を取り出した。得られたスチレンアクリル樹脂およびブロックポリマーを 40℃で 24 時間減圧乾燥した。

【0059】

<スチレンアクリル樹脂およびブロックポリマーの構造の特定>

スチレンアクリル樹脂およびブロックポリマーの構造は核磁気共鳴分光分析 ($^1\text{H-NMR}$) [400 MHz, CDCl₃, 室温(25°C)] を用いて特定した。

測定装置: FT NMR 装置 JNM-EX400 (日本電子社製) 10

測定周波数: 400 MHz

パルス条件: 5.0 μs

周波数範囲: 10500 Hz

積算回数: 64 回

【0060】

<トナーからの接着樹脂中のブロックポリマーの含有量の測定>

ブロックポリマーの含有量は、スチレンアクリル樹脂およびブロックポリマー各々の核磁気共鳴分光分析 ($^1\text{H-NMR}$) スペクトルを基にトナーの核磁気共鳴分光分析 ($^1\text{H-NMR}$) スペクトルの積分値から算出した。

測定装置: FT NMR 装置 JNM-EX400 (日本電子社製) 20

測定周波数: 400 MHz

パルス条件: 5.0 μs

周波数範囲: 10500 Hz

積算回数: 64 回

【実施例】

【0061】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。なお、実施例および比較例の部数および%は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。

まず、実施例で用いるブロックポリマーについて述べる。 30

【0062】

<ブロックポリマー 1 の製造>

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、および、減圧装置を備えた反応容器に、セバシン酸 100.0 質量部、および、1,10-デカンジオール 93.5 質量部を添加して攪拌しながら温度 130℃まで加熱した。エステル化触媒としてチタン(IV)イソプロポキシド 0.7 質量部を加えた後、温度 160℃に昇温し 5 時間かけて縮重合する。その後、温度 180℃に昇温し、減圧させながら所望の分子量となるまで反応させてポリエステル(1)を得た。ポリエステル(1)の重量平均分子量 (Mw) は 19000、融点 (Tm) は 83℃であった。

次いで、攪拌機、温度計、および、窒素導入管を備えた反応容器にポリエステル(1) 100.0 質量部、脱水クロロホルム 440.0 質量部を添加して完全に溶解させた後、トリエチルアミン 5.0 質量部を加え、氷冷させながら、2-ブロモイソブチリルプロミド 15.0 質量部を徐々に加えた。その後、室温(25°C)で一昼夜攪拌した。 40

メタノール 550.0 質量部を入れた容器に、上記樹脂溶解液を徐々に滴化して樹脂分を再沈殿させた後、濾過、精製、乾燥させてポリエステル(2)を得た。

次いで、攪拌機、温度計、および、窒素導入管を備えた反応容器に上記で得られたポリエステル(2) 100.0 質量部、スチレン 300.0 質量部、臭化銅(I) 3.5 質量部、および、ペンタメチルジエチレントリアミン 8.5 質量部を添加して攪拌しながら、温度 110℃で重合反応を行った。所望の分子量となったところで反応を停止して、メタノール 250.0 質量部で再沈殿、濾過、精製し、未反応のスチレンおよび触媒を除去し 50

た。その後、50に設定した真空乾燥機で乾燥してポリエステル部位とビニルポリマー部位を有するブロックポリマー1を得た。得られたブロックポリマー1の物性を表3に示す。

【0063】

<ブロックポリマー2~8、10、12、14、16、18~24および26の製造>

表1に示すような原料および製造条件に変更すること以外はブロックポリマー1の製造方法と同様にしてブロックポリマー2~8、10、12、14、16、18~24、26を得た。得られたブロックポリマー2~8、10、12、14、16、18~24、26の物性を表3に示す。

【0064】

<ブロックポリマー9の製造>

攪拌機、温度計、窒素導入管、および、減圧装置を備えた反応容器に、キシレン100.0質量部を窒素置換しながら加熱し、液温140で還流させた。該溶液へスチレン100.0質量部、Dimethyl 2,2'-azobisis(2-methylpropionate)6.0質量部を混合したものを3時間かけて滴下し、滴下終了後、溶液を3時間攪拌した。その後、160、1hPaにて、キシレンおよび残存スチレンを留去しビニルポリマー(1)を得た。

次いで、攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、および、減圧装置を備えた反応容器に上記で得られたビニルポリマー(1)100.0質量部、有機溶媒としてキシレン80.0部、1,6-ヘキサンジオール27.1質量部にエステル化触媒としてチタン(IV)イソプロポキシド0.43部を加えて、窒素雰囲気下、150で4時間反応させた。その後、1,12-ドデカン二酸40.7質量部を加えて150で3時間、180で4時間反応させた。その後、さらに180、1hPaで所望のMwとなるまで反応させてブロックポリマー9を得た。

【0065】

<ブロックポリマー11、13、15、17、25および27~30の製造>

ブロックポリマー9の製造条件を表2示すように変更すること以外はブロックポリマー9の製造方法と同様にしてブロックポリマー11、13、15、17、25および27~30を得た。得られたブロックポリマー11、13、15、17、25および27~30の物性を表3に示す。

【0066】

<グラフトポリマーの製造>

攪拌機、温度計、窒素導入管、脱水管、および、減圧装置を備えた反応容器に、セバシン酸100.0質量部、および、1,10-デカンジオール93.5質量部を添加して攪拌しながら温度130まで加熱した。チタン(IV)イソプロポキシド0.7質量部を加えた後、温度160に昇温し5時間かけて縮重合する。アクリル酸15.0質量部、スチレン140.0質量部を1時間かけて滴下した。160に保持したまま1時間攪拌を続けた後、8.3kPaにて1時間スチレン樹脂成分の単量体の除去を行った。その後210に昇温し、所望の分子量になるまで反応を行い、グラフトポリマーを得た。得られたグラフトポリマーの物性を表3に示す。

【0067】

10

20

30

40

【表1】

表1

	ポリエステル部位				ビニルポリマー部位			
	酸モノマー	質量部	アルコールモノマー	質量部	反応条件	ビニルモノマー	質量部	反応温度
ブロックポリマー-1	セバシン酸	100.0	1,10-デカジオール	93.5	160°C/5H	ステレン=MMA=92.8	300.0	110°C
ブロックポリマー-2	セバシン酸	100.0	1,9-ノナンジオール	83.0	160°C/5H	ステレン=n-BA=95.5	300.0	110°C
ブロックポリマー-3	ドデカン二酸	100.0	1,6-ヘキサンジオール	54.5	160°C/5H	ステレン=100	400.0	110°C
ブロックポリマー-4	セバシン酸	100.0	1,9-ノナンジオール	83.0	160°C/5H	ステレン=100	250.0	110°C
ブロックポリマー-5	セバシン酸	100.0	1,9-ノナンジオール	83.0	160°C/5H	ステレン=100	450.0	110°C
ブロックポリマー-6	セバシン酸	100.0	1,9-ノナンジオール	83.0	160°C/5H	ステレン=100	200.0	110°C
ブロックポリマー-7	セバシン酸	100.0	1,9-ノナンジオール	83.0	160°C/5H	ステレン=100	200.0	110°C
ブロックポリマー-8	ドデカン二酸	100.0	1,6-ヘキサンジオール	54.5	140°C/7H	ステレン=100	200.0	110°C
ブロックポリマー-10	ドデカン二酸	100.0	1,6-ヘキサンジオール	54.5	160°C/5H	ステレン=100	200.0	110°C
ブロックポリマー-12	ドデカン二酸	100.0	1,6-ヘキサンジオール	54.5	130°C/7H	ステレン=100	200.0	110°C
ブロックポリマー-14	ドデカン二酸	100.0	1,6-ヘキサンジオール	54.5	130°C/7H	ステレン=100	300.0	100°C
ブロックポリマー-16	ドデカン二酸	100.0	1,6-ヘキサンジオール	54.5	130°C/7H	ステレン=100	300.0	90°C
ブロックポリマー-18	セバシン酸	100.0	1,7-ヘプタンジオール	68.5	160°C/5H	ステレン=100	300.0	110°C
ブロックポリマー-19	セバシン酸	100.0	1,12-ドデカジオール	106.5	160°C/5H	ステレン=100	300.0	110°C
ブロックポリマー-20	セバシン酸	100.0	1,6-ヘキサンジオール	54.5	160°C/5H	ステレン=100	300.0	110°C
ブロックポリマー-21	ドデカン二酸	100.0	1,12-ドデカジオール	94.0	160°C/5H	ステレン=100	300.0	110°C
ブロックポリマー-22	スペイン酸	100.0	1,7-ヘプタンジオール	80.0	160°C/5H	ステレン=100	300.0	110°C
ブロックポリマー-23	テトラデカン二酸	100.0	1,12-ドデカジオール	84.0	160°C/5H	ステレン=100	300.0	110°C
ブロックポリマー-24	ドデカン二酸	100.0	1,6-ヘキサンジオール	54.4	160°C/5H	ステレン=100	200.0	110°C
ブロックポリマー-26	ビメリン酸	100.0	1,5-ベンタンジオール	68.0	160°C/5H	ステレン=100	300.0	110°C

【0068】

表2

表2

	ポリエステル部位				ビニルポリマー部位			
	酸モノマー	質量部	アルコールモノマー	質量部	初期反応温度	ビニルモノマー	開始剤部数	反応温度
ブロックポリマー-9	ドデカン二酸	40.7	1,6-ヘキサンジオール	27.1	150	ステレン	6.0	140
ブロックポリマー-11	ドデカン二酸	74.0	1,6-ヘキサンジオール	49.2	150	ステレン	6.0	140
ブロックポリマー-13	ドデカン二酸	74.0	1,6-ヘキサンジオール	49.2	180	ステレン	5.5	150
ブロックポリマー-15	ドデカン二酸	74.0	1,6-ヘキサンジオール	49.2	150	ステレン	10.0	130
ブロックポリマー-17	ドデカン二酸	74.0	1,6-ヘキサンジオール	49.2	150	ステレン	10.0	140
ブロックポリマー-25	ドデカン二酸	74.0	1,6-ヘキサンジオール	49.2	150	ステレン	5.0	140
ブロックポリマー-27	セバシン酸	190.0	1,9-ノナンジオール	208.2	150	ステレン	11.0	145
ブロックポリマー-28	セバシン酸	264.5	1,9-ノナンジオール	288.3	150	ステレン	11.0	145
ブロックポリマー-29	ドデカン二酸	74.0	1,6-ヘキサンジオール	49.2	150	ステレン	12.5	145
ブロックポリマー-30	ドデカン二酸	74.0	1,6-ヘキサンジオール	49.2	160	ステレン	12.5	145

【0069】

10

20

30

【表3】

表3

	ポリエステル部位			ビニルポリマー部位		ブロックポリマー全体				
	Mw	Tm	SP値	Mw	Mw/Mn	Mw	Mw/Mn	C/A比	Tm	SP値
ブロックポリマー1	19000	83	9.57	7500	1.8	33000	1.7	55/45	76	9.68
ブロックポリマー2	20000	73	9.62	7700	1.8	34000	1.7	55/45	64	9.71
ブロックポリマー3	18500	80	9.67	7500	1.8	32500	1.7	55/45	71	9.74
ブロックポリマー4	13000	72	9.62	9500	1.8	32000	1.7	40/60	63	9.74
ブロックポリマー5	23800	73	9.62	6200	1.8	35000	1.7	65/35	66	9.69
ブロックポリマー6	6000	70	9.62	10200	1.8	31500	1.7	35/65	62	9.75
ブロックポリマー7	26000	74	9.62	5400	1.8	36000	1.7	70/30	69	9.68
ブロックポリマー8	12600	79	9.67	4000	1.8	21000	1.5	60/40	70	9.73
ブロックポリマー9	-	-	9.67	13500	2.8	44000	3.3	40/60	69	9.76
ブロックポリマー10	11000	79	9.67	4000	1.8	19000	1.8	55/45	68	9.74
ブロックポリマー11	-	-	9.67	13500	2.8	46000	3.4	55/45	68	9.74
ブロックポリマー12	10500	79	9.67	4100	1.8	19000	1.3	55/45	70	9.74
ブロックポリマー13	-	-	9.67	13500	2.8	46000	3.8	55/45	68	9.74
ブロックポリマー14	20500	79	9.67	7500	1.4	34500	1.6	55/45	71	9.74
ブロックポリマー15	-	-	9.67	6800	3.4	36000	3.3	55/45	70	9.74
ブロックポリマー16	22000	79	9.67	7500	1.2	37000	1.5	55/45	71	9.74
ブロックポリマー17	-	-	9.67	6300	3.8	38000	3.3	55/45	69	9.74
ブロックポリマー18	18500	69	9.74	7500	1.8	32500	1.7	55/45	62	9.77
ブロックポリマー19	19000	88	9.48	7500	1.8	33000	1.7	55/45	78	9.64
ブロックポリマー20	19500	72	9.80	7500	1.8	33000	1.7	55/45	65	9.81
ブロックポリマー21	18500	89	9.45	7500	1.8	33500	1.7	55/45	83	9.59
ブロックポリマー22	18500	68	9.88	7500	1.8	34000	1.7	55/45	62	9.85
ブロックポリマー23	19500	95	9.35	7500	1.8	34500	1.7	55/45	91	9.56
ブロックポリマー24	7400	70	9.67	3500	1.8	16800	1.7	55/45	69	9.74
ブロックポリマー25	-	-	9.67	15800	2.8	35000	2.8	55/45	70	9.74
ブロックポリマー26	19000	53	10.18	7500	1.8	34000	1.7	55/45	49	10.01
グラフトポリマー	-	-	9.67	-	-	78500	4.2	60/40	70	9.68
ブロックポリマー27	-	-	9.62	5400	2.8	27000	1.7	80/20	70	9.66
ブロックポリマー28	-	-	9.62	5400	2.8	35000	1.7	85/15	72	9.65
ブロックポリマー29	-	-	9.67	4000	2.8	15000	3.3	55/45	68	9.74
ブロックポリマー30	-	-	9.67	4000	2.8	14000	3.3	55/45	68	9.74

【0070】

<負荷電性制御樹脂1の製造>

還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置およ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255.0質量部、2-ブタノン145.0質量部および2-プロパノール100.0質量部を添加し、重合性单量体としてスチレン88.0質量部、アクリル酸2-エチルヘキシル6.0質量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸5.0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2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.0質量部を2-ブタノン20.0質量部で希釈した溶液を30分かけて滴下して5時間攪拌を継続した。さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.2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、さらに5時間攪拌して重合を終了し、凝集物を得た。

次に、重合溶媒を減圧留去した後に得られた凝集物を150メッシュ(目開き104μ)

10

20

30

40

50

m) のスクリーンを装着したカッターミルにて 100 μm 以下に粗粉碎し、さらにジェットミルにより微粉碎した。その微粉体を 250 メッシュ（目開き 61 μm）の篩により分級し、60 μm 以下の粒子を分別して得た。次に該粒子を 10 % の濃度になるようにメチルエチルケトン（M E K）を加え溶解し、前述の溶液を M E K の 20 倍量のメタノール中に徐々に投じ再沈殿した。得られた沈殿物を再沈殿に使用した量の 2 分の 1 のメタノールで洗浄し、ろ過した粒子を温度 35 ℃ にて 48 時間真空乾燥した。

【0071】

さらに前述の真空乾燥後の粒子を 10 % の濃度になるように M E K を加え再溶解し、前述の溶液を M E K の 20 倍量の n - ヘキサン中に徐々に投じ再沈殿した。得られた沈殿物を再沈殿に使用した量の 2 分の 1 の n - ヘキサンで洗浄し、ろ過した粒子を 35 ℃ にて 48 時間真空乾燥して極性重合体を得た。こうして得られた極性重合体はガラス転移温度（Tg）が 83 ℃ であり、メインピーク分子量（Mp）が 21,500、数平均分子量（Mn）が 11,000、重量平均分子量（Mw）が 33,000 であり、酸価は 14.5 mg KOH/g であった。また、1H-NMR（日本電子社製 EX-400：400 MHz）で測定された組成はスチレン：アクリル酸 2 - エチルヘキシル：2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 = 88.0 : 6.0 : 5.0（質量比）であった。得られた極性重合体を負荷電性制御樹脂 1 とする。

【0072】

<トナー 1 の製造>

温度 60 ℃ に加温したイオン交換水 1300.0 質量部に、リン酸三カルシウム 9.0 質量部を添加し、TK 式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、攪拌速度 15,000 rpm にて攪拌し、水系媒体を調製した。

また、下記の接着樹脂材料をプロペラ式攪拌装置にて攪拌速度 1000 rpm で攪拌しながら、混合して混合液を調製した。

・スチレン	50.0 質量部
・n - ブチルアクリレート	15.0 質量部
・ブロックポリマー 1	35.0 質量部

次に上記溶解液に、

・シアソ着色剤（C.I. ピグメントブルー 15 : 3）	6.5 質量部	30
・負荷電制御剤（ボントロン E - 88、オリエント化学社製）	0.5 質量部	
・炭化水素ワックス（Tm = 78 ℃）	9.0 質量部	
・負荷電性制御樹脂 1	0.7 質量部	
・極性樹脂	5.0 質量部	

（スチレン - 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート - メタクリル酸 - メタクリル酸メチル共重合体、酸価 10 mg KOH/g、Tg = 80 ℃、Mw = 15,000）を加え、その後、混合液を温度 65 ℃ に加温した後に TK 式ホモミキサー（特殊機化工業製）にて、攪拌速度 10,000 rpm にて攪拌し、溶解、分散し、重合性单量体組成物を調整した。

【0073】

続いて、上記水系媒体中に上記重合性单量体組成物を投入し、重合開始剤として

・パープチル PV（10 時間半減期温度 54.6 ℃（日本油脂製））6.0 質量部を加え、温度 70 ℃ にて TK 式ホモミキサーを用いて、攪拌速度 15,000 rpm で 20 分間攪拌し、造粒した。

プロペラ式攪拌装置に移して攪拌速度 2000 rpm で攪拌しつつ、温度 85 ℃ で 5 時間、重合性单量体組成物中の重合性单量体であるスチレンおよび n - ブチルアクリレートを重合反応させ、トナー粒子を含むスラリーを製造した。重合反応終了後、該スラリーを冷却した。冷却されたスラリーに塩酸を加え pH を 1.4 にし、1 時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解させた。その後、スラリーの 10 倍の水量で洗浄し、ろ過、乾燥の後、分級によって粒子径を調整してトナー粒子を得た。トナー粒子中には、スチレン - A

クリル樹脂が 65.0 質量部、ブロックポリマーが 35.0 質量部、シアン着色剤が 6.5 質量部、ワックスが 9.0 質量部、負荷電性制御剤が 0.5 質量部、負荷電性制御樹脂 1 が 0.7 質量部、極性樹脂が 5.0 質量部含まれていた。

上記トナー粒子 100.0 質量部に対して、外添剤として、シリカ微粒子に対して 20 質量% のジメチルシリコーンオイルで処理された疎水性シリカ微粒子（1 次粒子径：7 nm、BET 比表面積：130 m² / g）1.5 質量部をヘンシェルミキサー（三井三池社製）で攪拌速度 3000 rpm で 15 分間混合して、トナー 1 を得た。トナー 1 の物性を表 4 に示す。

【0074】

<トナー 2 ~ 30 およびトナー 34 ~ 45 の製造>

10

表 4 に示すように原材料および添加剤数を変更すること以外はトナー 1 と同様の製造方法でトナー 2 ~ 30 およびトナー 34 ~ 45 を得た。

【0075】

<トナー 31 の製造>

・スチレン - アクリル樹脂 (スチレン : n - プチルアクリレート = 80 : 20 (質量比) の共重合物) (Mw = 30,000、Tg = 55)	65.0 質量部
・ブロックポリマー 5	35.0 質量部
・メチルエチルケトン	100.0 質量部
・酢酸エチル	100.0 質量部
・炭化水素ワックス (Tm = 78)	9.0 質量部
・シアン着色剤 (C.I. ピグメントブルー 15 : 3)	6.5 質量部
・負荷電性制御樹脂 1	1.0 質量部

上記材料を、アトライター（三井金属社製）を用いて 3 時間分散し、着色剤分散液を得た。

【0076】

一方、温度 60 に加温したイオン交換水 3000.0 質量部にリン酸カルシウム 27.0 質量部を添加し、TK 式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、攪拌速度 10,000 rpm にて攪拌し、水系媒体を調製した。上記水系媒体へ上記着色剤分散液を投入し、温度 65、N₂ 霧囲気下において、TK 式ホモミキサーにて攪拌速度 12,000 rpm で 15 分間攪拌し、着色剤粒子を造粒した。その後、TK 式ホモミキサーから通常のプロペラ攪拌装置に変更し、攪拌装置の攪拌速度を 1500 rpm に維持し、内温を温度 95 に昇温して 3 時間保持して分散液から溶剤を除去し、トナー粒子の分散液を調製した。

30

得られたトナー粒子の分散液に塩酸を加え pH を 1.4 にし、1 時間攪拌することでリン酸カルシウム塩を溶解させた。上記分散液を加压ろ過器にて、ろ過・洗浄をしてトナー凝集物を得た。その後、トナー凝集物を破碎、乾燥してトナー粒子を得た。トナー粒子には、スチレン - アクリル樹脂が 65.0 質量部、ブロックポリマーが 35.0 質量部、シアン着色剤が 6.5 質量部、ワックスが 9.0 質量部、負荷電性制御樹脂 1 が 1.0 質量部含まれていた。得られたトナー粒子 100.0 質量部に対して、外添剤として、シリカ微粒子に対して 20 質量% のジメチルシリコーンオイルで処理された疎水性シリカ微粒子（1 次粒子径：7 nm、BET 比表面積：130 m² / g）1.5 質量部をヘンシェルミキサー（三井三池社製）で、攪拌速度 3000 rpm で 15 分間混合してトナー 31 を得た。トナー 31 の物性については表 4 に示す。

40

【0077】

<トナー 32 の製造>

(樹脂粒子分散液 1 の調製)

・スチレン	75.0 質量部
・n - プチルアクリレート	25.0 質量部

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニボー

50

ル 4 0 0) 1 . 5 質量部およびアニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)2 . 2 質量部をイオン交換水1 2 0 . 0 質量部に溶解したものに、分散、乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、これに重合開始剤として過硫酸アンモニウム1 . 5 質量部を溶解したイオン交換水1 0 . 0 質量部を投入し、窒素置換を行った後、攪拌しながら内容物が温度7 0 になるまで加熱し、4時間そのまま乳化重合を継続し、平均粒径が0 . 2 9 μm である樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液1を調製した。

【0078】

(樹脂粒子分散液2の調製)

・プロックポリマー5	1 0 0 . 0 質量部	10
を溶解したものを、非イオン性界面活性剤(三洋化成(株)製:ノニポール4 0 0)1 . 5 質量部およびアニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)2 . 2 質量部をイオン交換水1 2 0 質量部に溶解したものに、分散、乳化した。平均粒径が0 . 3 1 μm である樹脂粒子を分散させてなる樹脂粒子分散液2を調製した。		

【0079】

(着色剤粒子分散液の調製)

・シアソ着色剤(C . I . ピグメントブルー15 : 3)	2 0 . 0 質量部	20
・アニオン性界面活性剤	3 . 0 質量部	
(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)		
・イオン交換水	7 8 . 0 質量部	
以上を混合し、サンドグラインダーミルを用いて分散した。この着色剤粒子分散液における粒度分布を、粒度測定装置(堀場製作所製、LA - 7 0 0)を用いて測定したところ、含まれる着色剤粒子の平均粒径は、0 . 2 μm であり、また1 μm を超える粗大粒子は観察されなかった。		

【0080】

(ワックス粒子分散液の調製)

・炭化水素ワックス(Tm = 7 8)	5 0 . 0 質量部	30
・アニオン性界面活性剤	7 . 0 質量部	
(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)		
・イオン交換水	2 0 0 . 0 質量部	
以上を温度9 5 に加熱して、ホモジナイザー(IKA社製:ウルトラタラックスT5 0)を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が0 . 5 μm であるワックスを分散させてなるワックス粒子分散液を調製した。		

【0081】

(荷電制御粒子分散液の調製)

・ジ - アルキル - サリチル酸の金属化合物	5 . 0 質量部	40
(負荷電性制御剤、ボントロンE - 8 4 、オリエント化学工業社製)		
・アニオン性界面活性剤	3 . 0 質量部	
(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)		
・イオン交換水	7 8 . 0 質量部	
以上を混合し、サンドグラインダーミルを用いて分散した。		

【0082】

(混合液の調製)

・樹脂粒子分散液1	1 5 0 . 0 質量部	50
・樹脂粒子分散液2	7 7 . 5 質量部	
・着色剤粒子分散液	2 7 . 5 質量部	
・ワックス粒子分散液	4 5 . 0 質量部	
以上を、攪拌装置、冷却管、温度計を装着した1リットルのセパラブルフラスコに投入し攪拌した。この混合液を1モル/L - 水酸化カリウムを用いてpH = 5 . 2 に調整した。		
この混合液に凝集剤として、8 % 塩化ナトリウム水溶液1 2 0 . 0 質量部を滴下し、攪		

拌しながら温度 55 ℃まで加熱した。この温度のとき、荷電制御粒子分散液を 10.0 質量部加えた。温度 55 ℃で 2 時間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が 3.3 μm である凝集粒子が形成されていることが確認された。

その後、ここにアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲン SC）3.0 質量部を追加した後、攪拌を継続しながら温度 95 ℃まで加熱し、4.5 時間保持した。そして、冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、温度 45 ℃で流動層乾燥を行い、トナー粒子を得た。トナー粒子には、スチレン・アクリル樹脂が 65.0 質量部、ブロックポリマーが 35.0 質量部、シアン着色剤が 5.5 質量部、ワックスが 9.0 質量部、負荷電性制御樹脂が 0.6 質量部含まれていた。

得られたトナー粒子 100.0 質量部に対して、外添剤として、シリカ微粒子に対して 20.0 質量% のジメチルシリコーンオイルで処理された疎水性シリカ微粒子（1 次粒子径：7 nm、BET 比表面積：130 m²/g）1.5 質量部をヘンシェルミキサー（三井三池社製）で、攪拌速度 3000 rpm で 15 分間混合してトナー 32 を得た。トナー 32 の物性については表 4 に示す。

【0083】

<トナー 33 の製造>

下記材料を予め混合物し、二軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、得られた微粉碎物を分級してトナー粒子を得た。

- ・結着樹脂[スチレン - n - ブチルアクリレート共重合樹脂 (Mw = 30,000、Tg = 50 ℃)] 65.0 質量部
- ・ブロックポリマー 5 35.0 質量部
- ・C.I.Pigment Blue 15 : 3 5.5 質量部
- ・ジ - アルキル - サリチル酸の金属化合物 3.0 質量部

[オリエント化学工業社製：ボントロン E 88]

- ・炭化水素ワックス (Tm = 78 ℃) 6.0 質量部

得られたトナー粒子 100.0 質量部に対して、外添剤として、シリカ微粒子に対して 20.0 質量% のジメチルシリコーンオイルで処理された疎水性シリカ微粒子（1 次粒子径：7 nm、BET 比表面積：130 m²/g）1.5 質量部をヘンシェルミキサー（三井三池社製）で、攪拌速度 3000 rpm で 15 分間混合してトナー 33 を得た。トナー 33 の物性については表 4 に示す。

【0084】

10

20

30

【表4】

表4

	接着樹脂					トナー物性			
	ブロックポリマー	質量部	スチレンアクリル系樹脂	SP値	質量部	△SP値	D1(μm)	D4(μm)	Mw
トナー1	ブロックポリマー1	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.12	4.9	5.5	32000
トナー2	ブロックポリマー2	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.09	4.8	5.6	31500
トナー3	ブロックポリマー3	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.06	4.8	5.3	33000
トナー4	ブロックポリマー1	10.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	90.0	0.12	5.2	5.8	30000
トナー5	ブロックポリマー1	6.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	94.0	0.12	5.3	5.8	32000
トナー6	ブロックポリマー1	50.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	50.0	0.12	5.0	5.6	38000
トナー7	ブロックポリマー1	5.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	95.0	0.12	5.1	5.5	34500
トナー8	ブロックポリマー1	55.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	45.0	0.12	5.2	5.9	34000
トナー9	ブロックポリマー4	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.06	4.8	5.5	34000
トナー10	ブロックポリマー5	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.11	4.9	5.5	35000
トナー11	ブロックポリマー6	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.05	4.8	5.6	32000
トナー12	ブロックポリマー7	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.12	4.7	5.7	34000
トナー13	ブロックポリマー8	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.07	4.8	5.8	29000
トナー14	ブロックポリマー9	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.04	4.9	6.1	39000
トナー15	ブロックポリマー10	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.06	5.0	5.9	28000
トナー16	ブロックポリマー11	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.06	4.7	6.0	39500
トナー17	ブロックポリマー12	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.06	4.6	5.6	29500
トナー18	ブロックポリマー13	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.06	4.7	5.8	38500
トナー19	ブロックポリマー14	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.06	4.9	5.4	33000
トナー20	ブロックポリマー15	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.06	5.0	6.1	35000
トナー21	ブロックポリマー16	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.06	5.1	5.8	34000
トナー22	ブロックポリマー17	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.06	4.5	5.9	33000
トナー23	ブロックポリマー18	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.03	4.9	5.6	35000
トナー24	ブロックポリマー19	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.16	4.8	5.7	33000
トナー25	ブロックポリマー20	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.01	4.9	5.9	35000
トナー26	ブロックポリマー21	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.21	4.7	5.7	34000
トナー27	ブロックポリマー5	35.0	スチレン:iso-ブチルアクリレート 69:31	9.73	65.0	0.04	5.0	5.8	36000
トナー28	ブロックポリマー5	35.0	スチレン:プロピルアクリレート 74:26	9.85	65.0	0.16	4.7	5.6	32000
トナー29	ブロックポリマー5	35.0	スチレン:2-エチルヘキシルアクリレート 85:15	9.68	65.0	0.01	4.8	5.4	33000
トナー30	ブロックポリマー5	35.0	スチレン:tert-ブチルアクリレート 28:72	9.48	65.0	0.21	4.9	5.5	36000
トナー31	ブロックポリマー5	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 80:20	9.80	65.0	0.11	4.7	5.5	38000
トナー32	ブロックポリマー5	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 75:25	9.80	65.0	0.11	4.8	5.8	32000
トナー33	ブロックポリマー5	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.11	4.3	6.1	30000
トナー34	ブロックポリマー22	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.05	4.9	5.8	32000
トナー35	ブロックポリマー23	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.24	4.9	6.0	34000
トナー36	ブロックポリマー24	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.06	4.8	5.5	35000
トナー37	ブロックポリマー25	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.06	4.3	5.9	32000
トナー38	ブロックポリマー26	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.21	4.8	5.5	33000
トナー39	グラフトポリマー	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.06	4.8	6.1	55000
トナー40	ブロックポリマー1	2.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	98.0	0.12	5.1	5.8	34500
トナー41	ブロックポリマー1	1.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	99.0	0.12	5.1	5.6	33800
トナー42	ブロックポリマー27	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.14	4.8	5.7	33200
トナー43	ブロックポリマー28	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.15	4.9	5.8	32300
トナー44	ブロックポリマー29	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.06	5.2	6	32500
トナー45	ブロックポリマー30	35.0	スチレン:n-ブチルアクリレート 78:22	9.80	65.0	0.06	4.8	5.8	33800

【0085】

<画像評価>

10

20

30

40

50

画像評価は、市販のカラーレーザープリンタ〔H P C o l o r L a s e r J e t 3 5 2 5 d n〕を一部改造して評価を行った。改造は一色のプロセスカートリッジだけの装着でも作動するよう改良した。また、定着器を任意の温度に変更できるように改造した。

このカラーレーザープリンタに搭載されていたブラックトナー用のプロセスカートリッジから中に入っているトナーを抜き取り、エアーブローにて内部を清掃した後、プロセスカートリッジに各トナー(300g)を導入し、トナーを詰め替えたプロセスカートリッジをカラー レーザープリンタに装着し、以下の画像評価を行った。具体的な画像評価項目は下記の通りである。

【0086】

10

〔低温定着性〕

転写材にベタ画像(トナーの載り量: 0.9mg/cm²)を、定着温度を変えてプリントし、下記の基準で評価した。なお、定着温度は定着ローラー表面を非接触の温度計を用いて測定した値である。転写材は、LETTERサイズの普通紙(XEROX 4200、XEROX社製、75g/m²)を用いた。

(評価基準)

- A : 100 でオフセットせず
- B : 100 でオフセット発生
- C : 110 でオフセット発生
- D : 120 でオフセット発生

20

【0087】

〔高温定着性〕

転写材にベタ画像(トナーの載り量: 0.9mg/cm²)を、定着温度を変えて(200~220)プリントし、下記の基準で評価した。なお、定着温度は定着ローラー表面を非接触の温度計を用いて測定した値である。転写材は、普通紙(LETTERサイズのXEROX 4200用紙、XEROX社製、75g/m²)を用いた。(評価基準)

- A : 210 でオフセットせず
- B : 210 でオフセット発生
- C : 200 でオフセット発生
- D : 190 でオフセット発生

30

【0088】

〔グロス〕

定着温度170 でベタ画像(トナーの載り量: 0.6mg/cm²)をプリントし、PG-3D(日本電色工業製)を用いてグロス値の測定を行った。転写材としては、LETTERサイズの普通紙(XEROX 4200用紙、XEROX社製、75g/m²)を用いた。

(評価基準)

- A : グロス値が30以上
- B : グロス値が20以上30未満
- C : グロス値が15以上20未満
- D : グロス値が15未満

40

【0089】

〔現像スジ〕

常温常湿環境下(温度23 / 湿度60%RH)、および、高温高湿環境下(温度33 / 湿度85%RH)において、横線で1%の印字率の画像を25000枚プリントアウト試験終了後、LETTERサイズのXEROX 4200用紙(XEROX社製、75g/m²)にハーフトーン(トナーの載り量: 0.6mg/cm²)の画像をプリントアウトし、現像スジの評価をした。

(評価基準)

- A : 未発生

50

B : 現像スジが 1 力以上 3 力以下発生

C : 現像スジが 4 力以上 6 力以下発生

D : 現像スジが 7 力以上発生、あるいは、幅 0 . 5 mm 以上発生

【 0 0 9 0 】

〔 カブリ 〕

常温常湿環境下（温度 23 / 湿度 60 % R H）、および、高温高湿環境下（温度 33 / 湿度 85 % R H）において、横線で 1 % の印字率の画像を 25000 枚プリントアウト試験終了後、48 時間放置してからさらにプリントアウトした画像の非画像部の反射率（%）を「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」（東京電色社製）で測定した。得られた反射率を、同様にして測定した未使用的プリントアウト用紙（標準紙）の反射率（%）から差し引いた数値（%）を用いて評価した。数値が小さい程、画像カブリが抑制されていることになる。評価は、グロス紙モードで、普通紙（HP Brochure Paper 200g，Glossy、HP 社製、200g/m²）を用いて行った。10

（評価基準）

A : 0 . 5 % 未満

B : 0 . 5 % 以上 1 . 5 % 未満

C : 1 . 5 % 以上 3 . 0 % 未満

D : 3 . 0 % 以上

【 0 0 9 1 】

〔 ブロッキング 〕

各トナー 5 g を 50cc ポリカップに取り、温度 55 / 湿度 10 % R H で 3 日間放置し、凝集塊の有無を調べ、下記の基準で評価した。20

（評価基準）

A : 凝集塊発生せず

B : 軽微な凝集塊が発生、軽く指で押すと崩れる

C : 凝集塊が発生、軽く指で押しても崩れない

D : 完全に凝集

【 0 0 9 2 】

〔 実施例 1 ~ 39 〕

実施例 1 ~ 39 では、トナーとして、トナー 1 ~ 33 および 40 ~ 45 をそれぞれ用いて上記評価を行った。その評価結果を表 5 に示す。30

【 0 0 9 3 】

〔 比較例 1 ~ 6 〕

比較例 1 ~ 6 では、トナーとしてトナー 34 ~ 39 をそれぞれ用いて上記評価を行った。その評価結果を表 5 に示す。

【 0 0 9 4 】

【表5】

表5

		フロッギング 55°C	低温定着	高温定着	グロス	スジ		カブリ	
						常温常温	高温高湿	常温常温	高温高湿
実施例1	トナー1	A	A	A	A(35)	A(0)	A(0)	A(0.3)	A(0.2)
実施例2	トナー2	A	A	A	A(34)	A(0)	A(0)	A(0.1)	A(0.3)
実施例3	トナー3	A	A	A	A(36)	A(0)	A(0)	A(0.2)	A(0.3)
実施例4	トナー4	A	A	A	A(31)	A(0)	A(0)	A(0.3)	A(0.3)
実施例5	トナー5	A	B(100)	B(210)	B(28)	A(0)	A(0)	A(0.3)	A(0.3)
実施例6	トナー6	B	A	A	A(41)	A(0)	B(1)	A(0.3)	A(0.4)
実施例7	トナー7	A	C(110)	B(210)	C(18)	A(0)	A(0)	A(0.3)	A(0.3)
実施例8	トナー8	C	A	A	A(42)	C(4)	C(4)	B(0.8)	C(1.7)
実施例9	トナー9	A	A	A	A(33)	A(0)	A(0)	A(0.2)	A(0.3)
実施例10	トナー10	A	A	A	A(36)	A(0)	A(0)	A(0.1)	A(0.3)
実施例11	トナー11	A	B(100)	A	B(29)	A(0)	A(0)	A(0.2)	A(0.3)
実施例12	トナー12	B	B(100)	A	A(36)	A(0)	B(1)	A(0.2)	A(0.4)
実施例13	トナー13	B	A	A	A(35)	A(0)	A(0)	A(0.2)	A(0.3)
実施例14	トナー14	A	A	A	A(30)	A(0)	A(0)	A(0.1)	A(0.2)
実施例15	トナー15	C	B(100)	A	A(35)	A(0)	B(2)	A(0.3)	A(0.3)
実施例16	トナー16	A	B(100)	B(210)	B(27)	A(0)	A(0)	A(0.3)	A(0.3)
実施例17	トナー17	C	B(100)	A	A(34)	B(1)	B(3)	A(0.3)	A(0.4)
実施例18	トナー18	A	C(110)	B(210)	B(23)	A(0)	A(0)	A(0.3)	A(0.3)
実施例19	トナー19	A	A	A	A(35)	A(0)	A(0)	A(0.2)	A(0.3)
実施例20	トナー20	A	A	A	A(34)	A(0)	A(0)	A(0.1)	A(0.2)
実施例21	トナー21	A	B(100)	B(205)	A(35)	A(0)	A(0)	A(0.1)	A(0.1)
実施例22	トナー22	A	A	A	B(23)	A(0)	B(3)	A(0.3)	A(0.4)
実施例23	トナー23	A	A	A	A(35)	A(0)	A(0)	A(0.2)	A(0.3)
実施例24	トナー24	A	A	A	A(34)	A(0)	A(0)	A(0.1)	A(0.2)
実施例25	トナー25	C	A	A	A(35)	B(1)	C(5)	B(0.6)	B(0.9)
実施例26	トナー26	A	C(110)	A	A(37)	A(0)	A(0)	A(0.2)	A(0.3)
実施例27	トナー27	A	A	A	A(33)	A(0)	A(0)	A(0.1)	B(0.7)
実施例28	トナー28	A	A	A	A(34)	A(0)	A(0)	A(0.2)	A(0.2)
実施例29	トナー29	C	A	A	A(37)	B(2)	C(6)	A(0.1)	A(0.2)
実施例30	トナー30	A	C(110)	A	A(32)	A(0)	A(0)	A(0.2)	A(0.3)
実施例31	トナー31	A	A	A	A(35)	A(0)	B(1)	A(0.3)	A(0.2)
実施例32	トナー32	A	A	A	A(34)	B(1)	B(1)	A(0.1)	A(0.3)
実施例33	トナー33	B	A	A	A(36)	A(0)	B(2)	B(0.6)	B(1.4)
比較例1	トナー34	D	A	D	A(33)	B(2)	C(4)	D(3.1)	D(4.4)
比較例2	トナー35	A	D	A	B(27)	A(0)	A(0)	A(0.2)	A(0.3)
比較例3	トナー36	D	D	B(210)	A(38)	D(10)	D(3mm)	A(0.2)	C(1.6)
比較例4	トナー37	A	D	A	B(29)	A(0)	A(0)	A(0.1)	A(0.2)
比較例5	トナー38	D	D	B(205)	A(35)	C(4)	D(10)	D(3.2)	D(5.8)
比較例6	トナー39	D	D	D	D(14)	C(4)	C(6)	A(0.2)	A(0.3)
実施例34	トナー40	A	C(110)	B(210)	C(18)	A(0)	A(0)	A(0.3)	A(0.3)
実施例35	トナー41	A	C(115)	B(205)	C(18)	A(0)	A(0)	A(0.3)	A(0.3)
実施例36	トナー42	B	B(100)	A	A(38)	A(0)	B(3)	A(0.2)	A(0.4)
実施例37	トナー43	C	B(105)	A	A(39)	B(1)	C(5)	A(0.2)	A(0.4)
実施例38	トナー44	C	B(100)	A	A(34)	B(1)	B(3)	A(0.3)	A(0.4)
実施例39	トナー45	C	B(100)	A	A(34)	B(2)	C(5)	A(0.3)	A(0.4)

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 磯野 直也
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 田中 正健
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 嶋野 努
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 野地 慎太郎
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 吉田 祐
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 外川 敬之

(56)参考文献 國際公開第2006/135041(WO,A1)
特開2012-252229(JP,A)
特開2007-078903(JP,A)
特開昭62-273574(JP,A)
特開2012-098719(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 087
G 03 G 9 / 08