

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4708988号
(P4708988)

(45) 発行日 平成23年6月22日 (2011. 6. 22)

(24) 登録日 平成23年3月25日 (2011. 3. 25)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 8 4

請求項の数 1 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2005-353063 (P2005-353063)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成17年12月7日 (2005. 12. 7)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2007-156227 (P2007-156227A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成19年6月21日 (2007. 6. 21)	(74) 代理人	100096828
審査請求日	平成20年12月4日 (2008. 12. 4)		弁理士 渡辺 敬介
		(74) 代理人	100110870
			弁理士 山口 芳広
		(72) 発明者	石井 篤史
			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	板橋 仁
			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】 トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも重合性単量体、着色剤、及び、直鎖状末端不飽和ポリエステル樹脂を含有するポリエステル樹脂を含有する単量体組成物を水性媒体中に分散させ、造粒し、造粒された粒子中の重合性単量体及び直鎖状末端不飽和ポリエステル樹脂を重合開始剤を用いて重合するトナーの製造方法であって、

該重合性単量体が、ビニル系重合性単量体であり、

該単量体組成物中には、該直鎖状末端不飽和ポリエステル樹脂以外に、架橋性を有する重合性の成分が含有されておらず、

該直鎖状末端不飽和ポリエステル樹脂は、両末端に存在するユニットのみが不飽和結合を有し、重量平均分子量が2000乃至100000である、ことを特徴とするトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真、静電印刷の如き画像形成方法において、静電荷像を現像するためのトナー、またはトナージェット方式のトナーに関し、特に低温定着性、耐ブロッキング性に優れたトナーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

10

20

電子写真法は一般に感光体を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷像を形成し、次いで該静電荷像をトナーを用いて現像し、必要に応じて直接的あるいは間接的手段を用い、紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或は溶剤蒸気などにより定着し複写物又はプリントを得るものである。

【 0 0 0 3 】

従来定着ローラ表面にトナーを付着させないために、ローラ表面をトナーに対して離型性の優れた材料（シリコンゴムや弗素系樹脂など）で形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラ表面の疲労を防止するためにシリコンオイル、フッ素オイルの如き離型性の高い液体の薄膜でローラ表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になること等の問題点を有していることはもちろんのこと、このオイル塗布が定着ローラを構成している層間のはく離を起こし結果的に定着ローラの短寿命化を促進するという弊害がつきまとう。

10

【 0 0 0 4 】

そこで、シリコンオイルの供給装置などを用いなくて、かわりにトナー粒子中から加熱時にオフセット防止液体を供給しようという考えから、トナー粒子中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンの如き離型剤を添加する方法が提案されている。

【 0 0 0 5 】

離型剤の使用は、トナーの低温定着時や高温定着時の耐オフセット性の向上や、低温定着時の定着性の向上に有効である反面、トナーの耐ブロッキング性を低下させたり、また長期間トナーを放置した際にワックスがトナー粒子表面にマイグレーションし現像性が低下する等の問題がある。

20

【 0 0 0 6 】

上記の課題に対し、懸濁重合法によりトナーを製造する方法が知られている。この懸濁重合法においては重合性単量体および着色剤（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相（例えば水相）中に適当な攪拌機を用いて分散し同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。

【 0 0 0 7 】

懸濁重合法により生成されたトナーは、トナー粒子内へのワックスの内包化により、耐ブロッキング性と耐高温オフセット性という相反する性能を両立することが可能となり、かつ定着ローラにオイルの如き離型剤を塗布することなく、高温オフセットを防止することが可能となる。

30

【 0 0 0 8 】

しかしながら、近年、画像形成装置の小型化、省電力化及び高速化に対するユーザーの期待は高く、それに対応し得るトナーが待望されている。そのようなトナーには、より低温で定着することができ、かつ耐高温オフセット性も良いこと、すなわち広い温度範囲で定着できることが求められる。

【 0 0 0 9 】

この解決のために、結着樹脂の架橋剤としてジビニルベンゼン、ブタンジオールジメタクリレートなどを使用したトナーが開示されている（例えば、特許文献1参照）。また、架橋剤として、不飽和ジカルボン酸をモノマーとして用いた不飽和ポリエステル樹脂を用いる方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。これらの方法に因れば、確かに広い温度範囲で定着できる定着性の優れたトナーを得られるが、定着後の画像の光沢が低下するため、高画質なプリントが得られないという問題があった。特にカラートナーに適用した場合には、定着後の画像の彩度が低下するため鮮明なプリントを得ることができなかった。

40

【 0 0 1 0 】

上述したように、定着プロセスにおいて、定着温度範囲が広く、また定着後の画像に高い光沢を得られるトナーが望まれているにもかかわらず、それらの点を十分に満足させる

50

ものはないのが、現状である。

【 0 0 1 1 】

【特許文献 1】特開平 5 - 0 4 3 6 0 5 号公報

【特許文献 2】特開平 6 - 1 1 8 7 0 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

本発明の目的は、上記の従来技術における問題点を解決し、定着温度範囲が広く、また定着後の画像に高い光沢を得られるトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

【 0 0 1 3 】

本発明者等は、トナーの架橋剤として、末端に存在するユニットのみが不飽和結合を有し、不飽和結合を有する末端が分子内に 2 つ以上存在する末端不飽和ポリエステル樹脂を用いることで、定着温度範囲が広く、また定着後の画像に高い光沢を得られる静電荷像現像用トナーを得られることを見出し、本発明に至った。

【 0 0 1 4 】

すなわち本発明は以下の通りである。

(1) 少なくとも重合性単量体、着色剤、及び、直鎖状末端不飽和ポリエステル樹脂を含有するポリエステル樹脂を含有する単量体組成物を水性媒体中に分散させ、造粒し、造粒された粒子中の重合性単量体及び直鎖状末端不飽和ポリエステル樹脂を重合開始剤を用いて重合するトナーの製造方法であって、

20

該重合性単量体が、ビニル系重合性単量体であり、

該単量体組成物中には、該直鎖状末端不飽和ポリエステル樹脂以外に、架橋性を有する重合性の成分が含有されておらず、

該直鎖状末端不飽和ポリエステル樹脂は、両末端に存在するユニットのみが不飽和結合を有し、重量平均分子量が 2 0 0 0 乃至 1 0 0 0 0 0 である、ことを特徴とするトナーの製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明により、定着温度範囲が広く、また定着後の画像に高い光沢を得られるトナーを提供することにある。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明を実施するための最良の形態を詳細に説明する。

【 0 0 1 7 】

本発明のトナーは、少なくとも重合性単量体、着色剤及びポリエステル樹脂を含有する単量体組成物を水性媒体中で重合して得られるトナーであって、該ポリエステル樹脂として、末端に存在するユニットのみが不飽和結合を有し、不飽和結合を有する末端が分子内に 2 つ以上存在する末端不飽和ポリエステル樹脂を含有することで、低温定着性、耐高温オフセット性に優れ、かつ高いグロスの定着画像を得られる高品質なトナーが得られることを見出した。

40

【 0 0 1 8 】

本発明において、前記ポリエステル樹脂中に含有される前記末端不飽和ポリエステル樹脂の量が 2 乃至 8 0 質量%であることが好ましく、より好ましくは 5 乃至 6 0 質量%の場合であり、さらに好ましくは 1 0 乃至 4 0 質量%の場合である。前記ポリエステル樹脂中に含有される前記末端不飽和ポリエステルの量が 2 質量%未満である場合には、架橋構造が耐高温オフセット性が低下するため好ましくない。また、8 0 質量%超となる場合には、定着画像のグロスが低下するため好ましくない。

【 0 0 1 9 】

本発明において、前記ポリエステル樹脂の添加量は、トナー粒子中の結着樹脂 1 0 0 質

50

量部に対し、0.1～50質量部であることが好ましい。0.1質量部未満では、樹脂の添加効果が小さい。

【0020】

本発明において、前記末端不飽和ポリエステルは重量平均分子量は2000乃至100000であることが好ましい。より好ましくは、3000乃至70000の場合である。重量平均分子量が2000未満の場合には、末端不飽和ポリエステル樹脂がマクロモノマーとして重合することで生成する架橋の架橋点間距離が短くなるため、トナーの溶融粘度が高くなり、画像グロスが低下するため好ましくない。また、重量平均分子量が100000超の場合には、末端不飽和ポリエステル樹脂の単量体への溶解性が低いため、架橋構造が十分に生成せず、耐高温オフセット性が低下するため好ましくない。

10

【0021】

本発明において、前記ポリエステルは、飽和ポリエステルの2つ以上の末端に、不飽和結合を有する化合物を結合させて得られることが好ましい。ポリエステルの末端に不飽和結合を有する化合物を結合させる方法としては、例えば、カルボン酸末端に対し、塩基存在下でクロロメチルスチレン等のハロゲン化アルキル基を有する不飽和化合物を反応させる方法、カルボン酸末端を塩化チオニル等でハロゲン化アシル基とした後に、ヒドロキシエチルメタクリレート等の水酸基を有する不飽和化合物を反応させる方法、水酸基末端に対し、イソシアネート基を有する不飽和化合物を反応させる方法、ジイソシアネート化合物を反応させた後に水酸基を有する不飽和化合物を反応させる方法等が挙げられる。

20

【0022】

本発明において、前記飽和ポリエステル樹脂の原料モノマーとしては二価以上のアルコールとカルボン酸、又はカルボン酸無水物、カルボン酸エステル等を原料モノマーとして使用できる。

【0023】

具体的には、二価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン-2，2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-2，2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-2，2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン-2，2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-2，2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物；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、ネオペンチルグリコール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、1，4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

30

【0024】

三価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1，2，3，6-ヘキサンテトロール、1，4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1，2，4-ブタントリオール、1，2，5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1，2，4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1，3，5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

40

【0025】

酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6～12のアルキル基若しくはアルケニル基で置換されたコハク酸又はその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。

【0026】

50

前記飽和ポリエステル樹脂の製造時には触媒を用いることが好ましい。触媒としては、ジオクチルスズオキシド、モノブチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド等のスズ含有触媒；テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート、アセチルトリプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラヘキシルチタネート、2-エチルヘキシルチタネート、ポリブチルチタネート等のアルキルチタネート；チタンジクロロチタン、トリクロロチタン、テトラクロロチタン、トリフルオロチタン、テトラフルオロチタン等のハロゲン化チタン；チタンアセチルアセトナート、チタンジイソプロポキシドビスアセチルアセトナート、チタニルアセチルアセトナート等のチタンジケトンエノレート；脂肪族モノカルボン酸チタン、脂肪族ジカルボン酸チタン、脂肪族トリカルボン酸チタン、4価以上の脂肪族ポリカルボン酸チタン、芳香族カルボン酸チタン等のカルボン酸チタン類；等が挙げられる。

10

【0027】

本発明においては、トナーを懸濁重合法・界面重合法・分散重合法等の媒体中で直接トナーを製造する方法（重合法）が好ましい。この重合法においては、重合性単量体および着色剤（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、樹脂、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続層（例えば水相）中に適当な攪拌器を用いて分散し同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナーを得るものである。この重合法で得られるトナー（以後、重合トナー）は、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っていて帯電量の分布も比較的均一となるため高い転写性を有している。

20

【0028】

少なくとも重合性単量体と着色剤と樹脂を含有する重合性単量体組成物を形成する工程、該重合性単量体組成物を水系媒体中に分散して重合反応系を形成する工程、該重合反応系において前記重合性単量体組成物を重合する工程によりトナー粒子を製造することが、前記樹脂の分散性などから最も好適である。

【0029】

本発明のトナーは、製造時に単量体組成物中にポリエステル樹脂を添加して重合するが、トナー粒子の形状や材料の分散性や定着性、あるいは画像特性の改良等を目的として、単量体組成物にポリエステル以外の樹脂を添加して重合しても良い。例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-プロピレン共重合体、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-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、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-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアクリル樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが単独或いは混合して使用できる。

30

40

【0030】

特に、これらの樹脂の中でも、ガラス転移点が40を超えて100未満の重合体又は共重合体が好ましい。ガラス転移点が40以下であると、トナー粒子全体の強度が低下して多数耐久試験時に転写性や現像特性の低下を招きやすい。さらに、高温多湿環境下においてトナー粒子同士が凝集し、保存安定性が低下するという問題も生じる。一方、ガラス転移点が100以上になると、定着不良という問題が生じ易くなる。

50

【 0 0 3 1 】

本発明のトナー粒子を生成するために使用することが出来る重合性単量体としては、ビニル系重合性単量体が挙げられる。例えばスチレン； - 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 - 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、 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 - フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；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、 i s o - プロピルアクリレート、 n - ブチルアクリレート、 i s o - ブチルアクリレート、 t e r t - 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の如きアクリル系重合性単量体；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、 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、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、蟻酸ビニルの如きビニルエステル；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の如きビニルエーテル；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の如きビニルケトンが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

内層は、これらのビニル系重合性単量体から形成されるビニル系重合体や添加した樹脂によって構成される。これらのビニル系重合性単量体の中でも、内部又は中心部を形成する低軟化点物質を効率的に覆う為には、スチレン重合体若しくはスチレン - アクリル共重合体或いはスチレン - メタクリル共重合体が好ましい。

【 0 0 3 3 】

本発明のトナーは、ガラス転移点が 5 0 を超えて 1 0 0 未満であることが好ましい。ガラス転移点が、 5 0 ° 以下の場合、トナーが定着手段から剥離しにくくなり、定着ローラー巻き付きという問題が生じやすい。一方、ガラス転移点が 1 0 0 以上になると、定着不良という問題が生じ易くなる。

【 0 0 3 4 】

本発明のトナーは、 T H F 可溶樹脂成分の G P C によるポリスチレン換算の分子量分布において、好ましくは分子量 2 0 0 0 乃至 1 0 0 0 0 0 の範囲に極大値を有することが好ましい。もし、分子量 2 0 0 0 乃至 1 0 0 0 0 0 の範囲に極大値を有さない場合には、トナーの保存性と定着画像のグロスの両方を満足することができず、好ましくない。

【 0 0 3 5 】

本発明のトナ - には、ワックスを含有させることが好ましく、前記ワックスとしては、 D S C 吸熱曲線における吸熱メインピーク値が 5 5 ~ 1 4 0 であるものが好ましく、より好ましくは 6 0 ~ 9 0 の値を示す化合物である。吸熱メインピークが 5 5 未満であると、低軟化点物質の自己凝集力が弱い為に、トナー粒子の内部又は中心部を構成しづらく、トナー粒子の製造時にトナー粒子表面に低軟化点物質が析出し、現像特性に悪影響を与えやすく好ましくない。吸熱メインピークが 1 4 0 超である場合には、トナーの定着性が低下するため好ましくない。

【 0 0 3 6 】

本発明のトナーに使用可能なワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等の石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワック

10

20

30

40

50

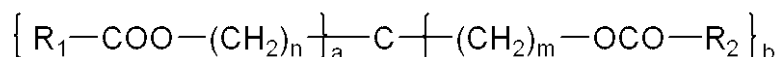
ス及びその誘導体、フィッシュートロブシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等天然ワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。さらには、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、あるいはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス、シリコン樹脂なども使用できる。下記一般構造式で示す炭素数が10以上の長鎖エステル部分を1個以上有するエステルワックスが、OHPの透明性を阻害せず特に好ましい。本発明に好ましい具体的なエステルワックスの代表的化合物の構造式を以下に、一般構造式(1)~(6)として示す。

10

【0037】

【化1】

エステルワックスの一般構造式(1)



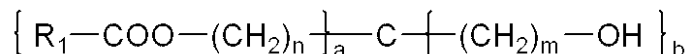
(式中、a及びbは0~4の整数を示し、a+bは4であり、R₁及びR₂は炭素数が1~40の有機基を示し、且つR₁とR₂との炭素数差が10以上である基を示し、n及びmは0~15の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。)

【0038】

20

【化2】

エステルワックスの一般構造式(2)

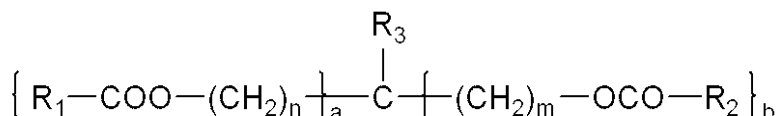


(式中、a及びbは0~4の整数を示し、a+bは4であり、R₁は炭素数が1~40の有機基を示し、n及びmは0~15の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。)

【0039】

【化3】

エステルワックスの一般構造式(3)



(式中、a及びbは0~3の整数を示し、a+bは3以下であり、R₁及びR₂は炭素数が1~40の有機基を示し、且つR₁とR₂との炭素数差が10以上である基を示し、R₃は炭素数が1以上の有機基を示し、n及びmは0~15の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。)

【0040】

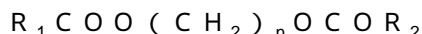
エステルワックスの一般構造式(4)



(式中、R₁及びR₂は炭素数が1~40の炭化水素基を示し、且つR₁及びR₂は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

【0041】

エステルワックスの一般構造式(5)

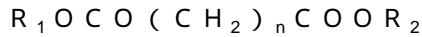


(式中、R₁及びR₂は炭素数が1~40の炭化水素基を示し、nは2~20の整数であり、且つR₁及びR₂は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

【0042】

エステルワックスの一般構造式(6)

50



(式中、 R_1 及び R_2 は炭素数が1～40の炭化水素基を示し、 n は2～20の整数であり、且つ R_1 及び R_2 は、お互いに同じでも異なる炭素数でもよい。)

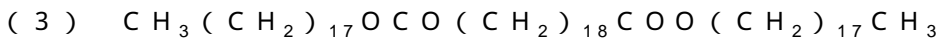
【0043】

低軟化点物質の分子量としては、重量平均分子量(M_w)が300～1,500のものが好ましい。300未満になると低軟化点物質のトナー粒子表面への露出が生じ易く、1,500を超えると低温定着性が低下する。特に400～1,250の範囲のものが好ましい。更に、重量平均分子量/数平均分子量の比(M_w/M_n)が1.5以下になると、低軟化点物質のDSC吸熱曲線の極大ピークがよりシャープになり、室温時のトナー粒子の機械的強度が向上し、定着時にはシャープな溶融特性を示す特に優れたトナーの特性が得られる。

10

【0044】

具体的なエステルワックスの例としては、下記の化合物が挙げられる。



【0045】

近年、フルカラー両面画像の必要性も増してきており、両面画像を形成せしめる際には、最初に表面に形成された転写材上のトナー像が、次に裏面に画像を形成する時にも定着器の加熱部を再度通過する可能性があり、その際のトナーの定着画像の耐高温オフセット性を十分に考慮する必要がある。具体的には、低軟化点物質をトナー粒子中に2～30質量%添加することが好ましい。2質量%未満の添加では耐高温オフセット性が低下し、更に両面画像の定着時において裏面の画像がオフセット現象を示す場合がある。30質量%より多い場合は、重合法による製造において造粒時にトナー粒子の合一が起き易く、粒度分布の広いものが生成し易い。

20

【0046】

本発明においては、トナーの帯電性を制御する目的でトナー粒子中に荷電制御剤を添加しておくことが好ましい。

【0047】

これらの荷電制御剤としては、公知のもののうち、重合阻害性、水相移行性の殆どないものが好ましい。例えば、正荷電制御剤としてニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、グアニジン誘導体、イミダゾール誘導体、アミン系化合物等が挙げられる。負荷電制御剤としては、含金属サリチル酸共重合体、含金属モノアゾ系染料化合物、尿素誘導体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体が挙げられる。

30

【0048】

これらの荷電制御剤の添加量としては、結着樹脂又は重合体単量体の0.1～10質量%が好ましい。

【0049】

トナー粒子を重合法で製造する際に用いる重合開始剤としては、2,2'-アゾビス-(2,4-ジバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系、又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が挙げられる。これらの重合開始剤は、重合性単量体の0.5～20質量%の添加が好ましく、単独でも又は併用してもよい。

40

【0050】

トナー粒子の結着樹脂の分子量をコントロールする為に、連鎖移動剤を添加してもよい

50

。好ましい添加量としては、重合性単量体の 0 . 0 0 1 ~ 1 5 質量%である。

【 0 0 5 1 】

本発明では、前記末端不飽和ポリエステル樹脂を単量体組成物に含有させることにより架橋構造を生成させているが、さらに架橋剤を添加してもよい。例えば、架橋性モノマーとしては、2官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200, #400, #600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート及び以上のアクリレートをメタクリレートに変えたものが挙げられる。

10

【 0 0 5 2 】

また、多官能の架橋性モノマーとしてはペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシ・ポリエトキシフェニル)プロパン、ジアクリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリールクロレンデート等が挙げられる。好ましい添加量としては、重合性単量体の 0 . 0 0 1 ~ 5 質量%である。

20

【 0 0 5 3 】

水系分散媒体の場合には、重合性単量体組成物の粒子の分散安定剤として、例えば、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、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、メタ珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナの如き無機化合物の微粉体が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

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、及びその塩、ポリメタアクリル酸、及びその塩、澱粉の如き有機化合物を使用しても良い。これらの分散安定剤は、重合性単量体 1 0 0 質量部に対して 0 . 2 ~ 2 0 質量部を使用することが好ましい。

30

【 0 0 5 5 】

分散安定剤の中で、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いてもよいが細かい粒子を得る為に、水系分散媒体中にて該無機化合物を生成させてもよい。例えば、リン酸カルシウムの場合、高撹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とを混合するとよい。

【 0 0 5 6 】

分散安定剤の微細な分散の為に、重合体単量体 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 質量部の界面活性剤を使用してもよい。これは、上記分散安定剤の初期の作用を促進する為のものである。具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、オクチル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

40

【 0 0 5 7 】

本発明で用いられる着色剤としては、公知のものを使用することが出来る。

【 0 0 5 8 】

例えばC . I . ダイレクトレッド1、C . I . ベーシックレッド1、C . I . モーダントレッド30、C . I . ダイレクトブルー1、C . I . ダイレクトブルー2、C . I . ア

50

シッドブルー-15、C.I.ベーシックブルー-3、C.I.ベーシックブルー-5、C.I.
 .モダントブルー-7、C.I.ダイレクトグリーン6、C.I.ベーシックグリーン4
 、C.I.ベーシックグリーン6等の染料；カドミウムイエロー、ミネラルファーストイ
 エロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイ
 エローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジGTR、ベンジジンオレンジG
 、カドミウムレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B
 、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルトブルー、アルカリブル
 ーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、キナクリドン、ローダミンレーキ、フタロシアニン
 ブルー、ファストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、フ
 ァイナルイエローグリーンG等の顔料；C.I.ソルベントイエロー-6、C.I.ソルベ
 ントイエロー-9、C.I.ソルベントイエロー-17、C.I.ソルベントイエロー-31、
 C.I.ソルベントイエロー-35、C.I.ソルベントイエロー-100、C.I.ソルベ
 ントイエロー-102、C.I.ソルベントイエロー-103、C.I.ソルベントイエロー
 105、C.I.ソルベントオレンジ2、C.I.ソルベントオレンジ7、C.I.ソル
 ベントオレンジ13、C.I.ソルベントオレンジ14、C.I.ソルベントオレンジ6
 6、C.I.ソルベントレッド5、C.I.ソルベントレッド16、C.I.ソルベント
 レッド17、C.I.ソルベントレッド18、C.I.ソルベントレッド19、C.I.
 ソルベントレッド22、C.I.ソルベントレッド23、C.I.ソルベントレッド14
 3、C.I.ソルベントレッド145、C.I.ソルベントレッド146、C.I.ソル
 ベントレッド149、C.I.ソルベントレッド150、C.I.ソルベントレッド15
 1、C.I.ソルベントレッド157、C.I.ソルベントレッド158、C.I.ソル
 ベントバイオレット31、C.I.ソルベントバイオレット32、C.I.ソルベントバ
 イオレット33、C.I.ソルベントバイオレット37、C.I.ソルベントブルー-22
 、C.I.ソルベントブルー-63、C.I.ソルベントブルー-78、C.I.ソルベント
 ブルー-83、C.I.ソルベントブルー-84、C.I.ソルベントブルー-85、C.I.
 ソルベントブルー-86、C.I.ソルベントブルー-104、C.I.ソルベントブルー-1
 91、C.I.ソルベントブルー-194、C.I.ソルベントブルー-195、C.I.ソ
 ルベントグリーン24、C.I.ソルベントグリーン25、C.I.ソルベントブラウン
 3、C.I.ソルベントブラウン9等がある。市販染料では例えば、三菱化成のダイアレ
 ンジYellow-3G、Yellow-F、Yellow-H2G、Yellow-H
 G、Yellow-HC、Yellow-HL、Orange-HS、Orange-G
 、Red-GC、Red-S、Red-HS、Red-A、Red-K、Red-H5B
 、Violet-D、Blue-J、Blue-G、Blue-N、Blue-K、Bl
 ue-P、Blue-H3G、Blue-4G、Green-C、Brown-A；保土
 ケ谷化学の藍染SOT染料Yellow-1、Yellow-3、Yellow-4、O
 range-1、Orange-2、Orange-3、Scarlet-1、Red-
 1、Red-2、Red-3、Brown-2、Blue-1、Blue-2、Viol
 et-1、Green-1、Green-2、Green-3、Black-1、Bla
 ck-4、Black-6、Black-8；BASfのsudan染料 Yellow
 -146、Yellow-150、Orange-220、Red-290、Red-3
 80、Red-460、Blue-670；オリエント化学工業の、オイルブラック、オイルカラー
 Yellow-3G、Yellow-GG-S、Yellow-#105、
 Orange-PS、Orange-PR、Orange-#201、Scarlet-
 #308、Red-5B、Brown-GR、Brown-#416、Green-BG
 、Green-#502、Blue-BOS、Blue-IIN、Black-HBB、
 Black-#803、Black-EB、Black-EX；住友化学工業のスミプラ
 スト ブルーGP、ブルーOR、レッド-FB、レッド-3B、イエローFL7G、イエ
 ローGC；日本化薬 カヤロン ポリエステル ブラックEX-SF300、カヤセット
 RedB、ブルーA-2R等を挙げることができる。

【0059】

10

20

30

40

50

これらの着色剤は、単独又は混合して、更には固溶体の状態で用いることが出来る。

【0060】

本発明で使用する着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100質量部に対して1～20質量部用いるのが良い。黒色着色剤としては磁性体または金属酸化物を用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂100質量部に対し30～150質量部用いるのが良い。

【0061】

本発明のトナーを透光性カラートナーとして用いる場合の着色剤としては、以下に示す様な、各種及び各色の顔料も使用することが出来る。

【0062】

本発明においては、重合法を用いてトナー粒子を製造する為に、着色剤の持つ重合阻害性や分散媒体移行性に注意を払う必要がある。必要により、重合阻害のない物質による着色剤の表面処理を施して表面改質をおこなっても良い。特に、染料やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。

【0063】

染料を処理する好ましい方法として、予めこれらの染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられる。得られた着色重合体を重合性単量体組成物に添加する。又、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質（例えば、オルガノシロキサン等）で処理を行ってもよい。

【0064】

本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合にはその中に磁性粉を含有せしめてもよい。このような磁性粉としては、磁場の中におかれて磁化される物質が用いられ、例えば、鉄、コバルト、ニッケルの如き強磁性金属の粉末、若しくはマグネタイト、フェライトの如き硫性酸化鉄の粉末がある。

【0065】

重合法を用いてトナー粒子を得る為に、磁性体の持つ重合阻害性や分散媒体移行性等に注意を払う必要があり、必要により表面改質（例えば、重合阻害のない物質による表面処理）を施しておいた方が好ましい。

【0066】

トナー粒子の製造工程中、重合反応後半に昇温してもよく、更にトナー定着時の臭いの原因となる未反応の重合性単量体又は副生成物を除去する為に、反応後半又は重合反応終了後に一部分散媒体を反応系から留去してもよい。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄、濾過により回収し、乾燥する。

【0067】

懸濁重合法においては、重合性単量体組成物100質量部に対して水300～3,000質量部を分散媒体として使用するのが好ましい。

【0068】

以下、本発明のトナーの各物性を測定するのに好適な測定方法を以下に説明する。

【0069】

<分子量の測定>

ポリエステル樹脂及びトナー結着樹脂の分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によって次の条件で測定される。40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100μl注入して測定する。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。またカラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせて使用することが好ましく、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせや、東ソー（株）製のTSK gel G1000H（H_{XL}）、G2000H（H_{XL}）、G3000H（H_{XL}）、G4000H（H_{XL}）、G5000H（H_{XL}）、G6000H（H_{XL}）、G7000H（H_{XL}）、TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【 0 0 7 0 】

ポリエステル樹脂及び結着樹脂の試料溶液は以下のようにして作製する。

【 0 0 7 1 】

試料を T H F 中に入れ数時間放置した後、十分振とうし、T H F と良く混ぜ（試料の合
 一体がなくなるまで）、さらに 1 2 時間以上静置する。このとき T H F 中への浸漬時間が
 2 4 時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ 0 . 2 ~
 0 . 5 μ m、例えばマイシヨリディスク H - 2 5 - 2 東ソー（株）製等が利用できる）
 を通過させ、G P C 用の T H F 試料溶液とする。試料濃度は、樹脂成分が 0 . 5 ~ 5 m g
 / m l となるように調整する。

【 0 0 7 2 】

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレ
 ン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線
 作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー（株）製又は昭和電工（株）製の
 分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のものを用い、少なくとも 1 0 点程度の標準ポリスチレン試料
 を用いることが適当である。

【 0 0 7 3 】

< 酸価（J I S 酸価）の測定 >

基本操作は J I S K - 0 0 7 0 に準ずる。

（ 1 ）試料は予めトナー及び結着樹脂の T H F 不溶分を除去して使用するか、上記の T H
 F 不溶分の測定で得られるソックスレー抽出器による T H F 溶媒によって抽出された T H
 F 可溶分を試料として使用する。試料の粉碎品 0 . 5 ~ 2 . 0 g を精秤し、可溶成分の重
 さを W g とする。

（ 2 ）3 0 0 m l のビーカーに試料を入れ、トルエン／エタノール（ 4 / 1 : v / v ）の
 混合液 1 5 0 m l を加え溶解する。

（ 3 ）0 . 1 m o l / l の K O H のエタノール溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴
 定する。例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置 A T - 4 0 0（w i n w o r
 k s t a t i o n）と A B P - 4 1 0 電動ビュレットを用いての自動滴定が利用できる。

（ 4 ）この時の K O H 溶液の使用量を S m l とし、同時にブランクを測定し、この時の K
 O H 溶液の使用量を B m l とする。

（ 5 ）次式により酸価を計算する。f は K O H のファクターである。

$$\text{酸価 (mg KOH / g)} = \{ (S - B) \times f \times 5.61 \} / W$$

【 0 0 7 4 】

< トナー粒径測定 >

電解質溶液 1 0 0 ~ 1 5 0 m l に界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸塩）を 0 .
 1 ~ 5 m l 添加し、これに測定試料を 2 ~ 2 0 m g 添加する。試料を懸濁した電解液を超
 音波分散器で 1 ~ 3 分間分散処理して、コールターカウンターマルチサイザーにより 1 0
 0 μ m のアパーチャーを用いて体積を基準として 2 ~ 4 0 μ m の粒度分布等を測定し、個
 数平均粒径、重量平均粒径を算出するものとする。

【 0 0 7 5 】

< T g、吸熱ピークの測定 >

示差走査熱量計（D S C 測定装置）、D S C 2 9 2 0（T A インスツルメンツ社製）
 を用いて A S T M D 3 4 1 8 - 8 2 に準じて測定する。

【 0 0 7 6 】

測定試料（トナー、ワックス等）5 m g を精秤し、これをアルミパンに入れ、リファレン
 スとして空のアルミパンを用い、3 0 ~ 2 0 0 の温度範囲で昇温速度 1 0 / 分で測
 定を行う。この昇温過程で、温度 6 0 ~ 2 0 0 の範囲における D S C 曲線を測定する。

【 実施例 】

【 0 0 7 7 】

以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。実施例において、本発明のトナーの
 定着温度範囲及び定着グロスの評価は次のように行った。

【 0 0 7 8 】

本発明のトナー 7 質量部に対し、スチレン - メタクリル酸メチル共重合体で表面被覆した、粒径 $45\ \mu\text{m}$ のフェライトキャリア 93 質量部を混合し、現像剤とした。この現像剤を定着ユニットを取り外した市販の普通紙フルカラー複写機 (CLC5100、キヤノン製) に導入し、受像紙 ($64\ \text{g}/\text{m}^2$) 上にベタの未定着トナー画像 (トナー載り量 $0.6\ \text{g}/\text{cm}^2$) を形成した。

【 0 0 7 9 】

定着性の評価には、市販のフルカラーレザビームプリンタ (LBP2040、キヤノン製) の定着ユニットを定着温度が調整できるように改造した改造定着器を用いた。この改造定着器を用いて、常温常湿 (23°C , $60\%\text{RH}$) 環境下、定着スピード $200\ \text{mm}/\text{sec}$ にて、定着ローラーの表面温度を 5°C ずつ変えながら、 100°C 乃至 210°C までの各温度で未定着トナー画像を通紙した。

【 0 0 8 0 】

通紙後、得られた定着画像を画像を外側にして折り曲げ、折り目において画像の剥離が生じない最低の温度を定着開始温度 T_s とした。また、得られた画像を目視で観察し、高温オフセットによる汚れが発生し始めた温度を高温オフセット温度 T_h とした。その結果から、トナーの定着温度範囲を次のように評価した。

A : $T_h - T_s = 60$

B : $40 < T_h - T_s < 60$

C : $20 < T_h - T_s < 40$

D : $T_h - T_s < 20$

【 0 0 8 1 】

また、定着ローラー表面温度を 170°C に設定して未定着トナー画像の定着を行った場合の画像の光沢を、光沢計「PG-3D」(日本電色工業社製、グロス測定角 75°) により計測し、この値を定着グロスとした。グロスの値は次のように評価した。

A : 25 以上

B : 15 以上 25 未満

C : 10 以上 15 未満

D : 10 未満

【 0 0 8 2 】

合成例 1 (飽和ポリエステル樹脂 (1) の合成)

ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 65 質量部、ジメチルテレフタル酸 35 質量部及び酸化ジブチル錫 0.1 質量部をガラス製 4 リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサーを取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。攪拌しながら徐々に昇温し、 200°C で 5 時間反応し、末端に水酸基とカルボン酸基を有する飽和ポリエステル樹脂 (1) を得た。この樹脂の酸価は $9\ \text{mg KOH}/\text{g}$ であり、 T_g は 67°C であり、重量平均分子量は 4100 であった。

【 0 0 8 3 】

合成例 2 (末端不飽和ポリエステル樹脂 (1) の合成)

飽和ポリエステル樹脂 (1) 30 質量部をジメチルホルムアミド 500 質量部に溶解し、4 - N, N - ジメチルアミノピリジン 0.1 質量部及び無水フタル酸 1.2 質量部を加え、室温で 3 時間反応させ、ほぼすべての末端にカルボン酸基を有するポリエステル樹脂 (A) を得た。この樹脂の酸価 $21\ \text{mg KOH}/\text{g}$ であった。次に、ポリエステル樹脂 (A) 20 質量部をジメチルホルムアミド 300 質量部に溶解し、クロロメチルスチレン 2 質量部を加え、攪拌しながら 50% 水酸化ナトリウム水溶液 1 質量部を滴下した。これを 3 時間攪拌し、末端不飽和ポリエステル樹脂 (1) を得た。この樹脂の酸価は 0 であり、ほぼ全ての末端にメチルスチレン基が付加していた。また、 T_g は 71°C であり、重量平均分子量は 4600 であった。

【 0 0 8 4 】

合成例 3 (飽和ポリエステル樹脂 (2) の合成)

エチレングリコール 23 質量部、プロピレングリコール 9 質量部、テレフタル酸 63 質量部、無水トリメリット酸 5.0 質量部及び酸化ジブチル錫 0.1 質量部をガラス製 4 リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサーを取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。攪拌しながら徐々に昇温し、200 で 4 時間反応し、飽和ポリエステル樹脂 (2) を得た。この樹脂の酸価は 11 mg KOH / g であり、Tg は 73 であり、重量平均分子量は 5200 であった。

【0085】

合成例 4 (末端不飽和ポリエステル樹脂 (2) の合成)

飽和ポリエステル樹脂 (2) 30 質量部をジメチルホルムアミド 500 質量部に溶解し、4-N,N-ジメチルアミノピリジン 0.1 質量部及び無水フタル酸 1.0 質量部を加え、室温で 3 時間反応させ、ほぼすべての末端にカルボン酸基を有するポリエステル樹脂 (B) を得た。この樹脂の酸価 25 mg KOH / g であった。次に、ポリエステル樹脂 (B) 20 質量部をジメチルホルムアミド 300 質量部に溶解し、クロロメチルスチレン 2 質量部を加え、攪拌しながら 50% 水酸化ナトリウム水溶液 1 質量部を滴下した。これを 3 時間攪拌し、末端不飽和ポリエステル樹脂 (2) を得た。この樹脂の酸価は 0 であり、ほぼ全ての末端にメチルスチレン基が付加していた。また、Tg は 75 であり、重量平均分子量は 5800 であった。

【0086】

合成例 5 (飽和ポリエステル樹脂 (3) の合成)

ポリオキシエチレン (2.2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 65 質量部、ジメチルテレフタル酸 30 質量部、無水トリメリット酸 5 質量部及び酸化ジブチル錫 0.1 質量部をガラス製 4 リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサーを取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。攪拌しながら徐々に昇温し、200 で 6 時間反応し、末端に水酸基とカルボン酸基を有する飽和ポリエステル樹脂 (3) を得た。この樹脂の酸価は 9 mg KOH / g であり、Tg は 73 であり、重量平均分子量は 8600 であった。

【0087】

合成例 6 (末端不飽和ポリエステル樹脂 (3) の合成)

飽和ポリエステル樹脂 (3) 30 質量部をジメチルホルムアミド 500 質量部に溶解し、4-N,N-ジメチルアミノピリジン 0.1 質量部及び無水フタル酸 0.7 質量部を加え、室温で 3 時間反応させ、ほぼすべての末端にカルボン酸基を有するポリエステル樹脂 (C) を得た。この樹脂の酸価 21 mg KOH / g であった。次に、ポリエステル樹脂 (C) 20 質量部をジメチルホルムアミド 300 質量部に溶解し、クロロメチルスチレン 1.2 質量部を加え、攪拌しながら 50% 水酸化ナトリウム水溶液 0.6 質量部を滴下した。これを 3 時間攪拌した後、末端不飽和ポリエステル樹脂 (3) を得た。この樹脂の酸価は 0 であり、ほぼ全ての末端にメチルスチレン基が付加していた。また、Tg は 70 であり、重量平均分子量は 9400 であった。

【0088】

合成例 7 (飽和ポリエステル樹脂 (4) の合成)

エチレングリコール 20 質量部、プロピレングリコール 12 質量部、テレフタル酸 68 質量部及び酸化ジブチル錫 0.8 質量部をガラス製 4 リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサーを取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。攪拌しながら徐々に昇温し、200 で 3 時間反応し、飽和ポリエステル樹脂 (4) を得た。この樹脂の酸価は 19 mg KOH / g であり、Tg は 64 であり、重量平均分子量は 2100 であった。

【0089】

合成例 8 (末端不飽和ポリエステル樹脂 (4) の合成)

飽和ポリエステル樹脂 (4) 30 質量部をジメチルホルムアミド 500 質量部に溶解し、4-N,N-ジメチルアミノピリジン 0.1 質量部及び無水フタル酸 2.5 質量部を加

10

20

30

40

50

え、室温で3時間反応させ、ほぼすべての末端にカルボン酸基を有するポリエステル樹脂(D)を得た。この樹脂の酸価36mg KOH/gであった。次に、ポリエステル樹脂(D)20質量部をジメチルホルムアミド300質量部に溶解し、クロロメチルスチレン4.4質量部を加え、攪拌しながら50%水酸化ナトリウム水溶液2.2質量部を滴下した。これを3時間攪拌し、末端不飽和ポリエステル樹脂(4)を得た。この樹脂の酸価は0であり、ほぼ全ての末端にメチルスチレン基が付加していた。また、Tgは66であり、重量平均分子量は2500であった。

【0090】

合成例9(飽和ポリエステル樹脂(5)の合成)

ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン31質量部、エチレングリコール15質量部、ジメチルテレフタル酸54質量部及び酸化ジブチル錫0.05質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサーを取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。攪拌しながら徐々に昇温し、200で2時間反応し、末端に水酸基とカルボン酸基を有する飽和ポリエステル樹脂(5)を得た。この樹脂の酸価は21mg KOH/gであり、Tgは58であり、重量平均分子量は1400であった。

【0091】

合成例10(末端不飽和ポリエステル樹脂(5)の合成)

飽和ポリエステル樹脂(5)30質量部をジメチルホルムアミド500質量部に溶解し、4-N,N-ジメチルアミノピリジン0.1質量部及び無水フタル酸4質量部を加え、室温で3時間反応させ、ほぼすべての末端にカルボン酸基を有するポリエステル樹脂(E)を得た。この樹脂の酸価38mg KOH/gであった。次に、ポリエステル樹脂(E)20質量部をジメチルホルムアミド300質量部に溶解し、クロロメチルスチレン7質量部を加え、攪拌しながら50%水酸化ナトリウム水溶液3.5質量部を滴下した。これを3時間攪拌し、末端不飽和ポリエステル樹脂(5)を得た。この樹脂の酸価は0であり、ほぼ全ての末端にメチルスチレン基が付加していた。また、Tgは60であり、重量平均分子量は1900であった。

【0092】

合成例11(飽和ポリエステル樹脂(6)の合成)

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン66質量部、ジメチルテレフタル酸26質量部、無水トリメリット酸7質量部及び酸化ジブチル錫0.1質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサーを取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。攪拌しながら徐々に昇温し、200で8時間反応し、末端に水酸基とカルボン酸基を有する飽和ポリエステル樹脂(6)を得た。この樹脂の酸価は6mg KOH/gであり、Tgは78であり、重量平均分子量は10600であった。

【0093】

合成例12(末端不飽和ポリエステル樹脂(6)の合成)

飽和ポリエステル樹脂(6)30質量部をジメチルホルムアミド500質量部に溶解し、4-N,N-ジメチルアミノピリジン0.1質量部及び無水フタル酸4質量部を加え、室温で3時間反応させ、ほぼすべての末端にカルボン酸基を有するポリエステル樹脂(F)を得た。この樹脂の酸価13mg KOH/gであった。次に、ポリエステル樹脂(F)20質量部をジメチルホルムアミド300質量部に溶解し、クロロメチルスチレン1質量部を加え、攪拌しながら50%水酸化ナトリウム水溶液0.5質量部を滴下した。これを4時間攪拌し、末端不飽和ポリエステル樹脂(6)を得た。この樹脂の酸価は0であり、ほぼ全ての末端にメチルスチレン基が付加していた。また、Tgは81であり、重量平均分子量は11400であった。

【0094】

合成例13(不飽和ポリエステル樹脂(1)の合成)

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

10

20

30

40

50

40質量部、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン28質量部、テレフタル酸16質量部、無水トリメリット酸7質量部、フマル酸9質量部及び酸化ジブチル錫0.2質量部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサーを取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内においた。攪拌しながら徐々に昇温し、200で6時間反応し、末端に水酸基とカルボン酸基を有し、分子鎖中に不飽和結合を有する不飽和ポリエステル樹脂(1)を得た。この樹脂の酸価は12mg KOH/gであり、Tgは80であり、重量平均分子量は8400であった。

【0095】

<実施例1>

イオン交換水1150質量部に0.1M- Na_3PO_4 水溶液390質量部を投入し、60に加温した後、クレアミックス(エム・テクニク社製)を用いて11,000rpmにて攪拌した。これに1.0M- CaCl_2 水溶液58質量部を徐々に添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む分散媒体を得た。

【0096】

- | | |
|---|--------|
| ・スチレンモノマー | 80質量部 |
| ・Cuフタロシアニン(Pigment Blue 15:3) | 6.5質量部 |
| ・n-ブチルアクリレート | 20質量部 |
| ・エステルワックス | 13質量部 |
| (主成分 $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOC}_{20}\text{H}_{41}$ 、DSC吸熱ピーク68.6) | |
| ・飽和ポリエステル樹脂(1) | 15質量部 |
| ・末端不飽和ポリエステル樹脂(1) | 5.5質量部 |
| ・負荷電性制御剤(ジアルキルサリチル酸のクロム化合物) | 1質量部 |

これらを60に加温し、溶解・分散して単量体混合物とした。さらに60に保持しながら、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)3.0部を加えて溶解し、単量体組成物を調製した。

【0097】

前記分散媒体を60に保ったまま、窒素雰囲気とし、前記単量体組成物を投入し、クレアミックス(エム・テクニク社製)を用いて10000rpmで20分間攪拌し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60で5時間反応させた後、80で5時間攪拌し、重合を終了させた。室温まで冷却させた後、塩酸を加えて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解し、濾過・水洗・乾燥することによりトナー粒子を得た。さらに得られたトナー粒子を分級して、2~10 μm を選択し、着色粒子(1)を得た。

【0098】

得られた着色粒子(1)100質量部に対して、BET法による比表面積が200 m^2/g である疎水性シリカ0.8質量部を外添し、トナー(1)を得た。トナー(1)の重量平均粒径Dvが6.7 μm であり、ガラス転移温度Tgは61であり、GPCにより測定した分子量極大値は27000であった。

【0099】

このトナー(1)を用いて、定着開始温度、高温オフセット温度及び定着グロスの評価を行ったところ、本発明のトナーは定着温度領域が広く、またグロスも高く良好であった。結果を表1及び2に示す。

【0100】

<参考例2>

下記の原料を使用した以外は実施例1と同様にして、重量平均粒径Dvが6.4 μm のトナー(2)を得た。

- | | |
|-------------------------------|--------|
| ・スチレンモノマー | 80質量部 |
| ・Cuフタロシアニン(Pigment Blue 15:3) | 6.5質量部 |
| ・n-ブチルアクリレート | 20質量部 |
| ・エステルワックス | 13質量部 |

(主成分 $C_{19}H_{39}COOC_{20}H_{41}$ 、DSC 吸熱ピーク 68 . 6)

- ・飽和ポリエステル樹脂 (2) 1 8 質量部
- ・末端不飽和ポリエステル樹脂 (2) 1 0 質量部
- ・負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸のクロム化合物) 1 質量部

【 0 1 0 1 】

このトナー (2) について、実施例 1 と同様に評価した結果を表 1 及び 2 に示す。

【 0 1 0 2 】

< 参考例 3 >

下記の原料を使用した以外は実施例 1 と同様にして、重量平均粒径 D_v が 6 . 9 μm のトナー (3) を得た。

10

- ・スチレンモノマー 7 8 質量部
- ・Cuフタロシアニン (Pigment Blue 15 : 3) 6 . 5 質量部
- ・n - ブチルアクリレート 2 2 質量部
- ・エステルワックス 1 3 質量部

(主成分 $C_{19}H_{39}COOC_{20}H_{41}$ 、DSC 吸熱ピーク 68 . 6)

- ・飽和ポリエステル樹脂 (3) 2 0 質量部
- ・末端不飽和ポリエステル樹脂 (3) 3 質量部
- ・負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸のクロム化合物) 1 質量部

【 0 1 0 3 】

このトナー (3) について、実施例 1 と同様に評価した結果を表 1 及び 2 に示す。

20

【 0 1 0 4 】

< 実施例 4 >

下記の原料を使用した以外は実施例 1 と同様にして、重量平均粒径 D_v が 6 . 3 μm のトナー (4) を得た。

- ・スチレンモノマー 7 8 質量部
- ・Cuフタロシアニン (Pigment Blue 15 : 3) 6 . 5 質量部
- ・n - ブチルアクリレート 2 2 質量部
- ・エステルワックス 1 3 質量部

(主成分 $C_{19}H_{39}COOC_{20}H_{41}$ 、DSC 吸熱ピーク 68 . 6)

- ・ポリスチレン樹脂 1 5 質量部
- (Mw = 4 1 0 0 、 Mw / Mn = 1 . 2 7 、 Tg = 7 2)
- ・ポリエステル樹脂 (4) 5 質量部
- ・末端不飽和ポリエステル樹脂 (4) 4 質量部
- ・負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸のクロム化合物) 1 質量部

30

【 0 1 0 5 】

このトナー (4) について、実施例 1 と同様に評価した結果を表 1 及び 2 に示す。

【 0 1 0 7 】

このトナー (5) について、実施例 1 と同様に評価した結果を表 1 及び 2 に示す。

【 0 1 0 8 】

< 参考例 6 >

40

下記の原料を使用した以外は実施例 1 と同様にして、重量平均粒径 D_v が 6 . 5 μm のトナー (6) を得た。

- ・スチレンモノマー 8 1 質量部
- ・Cuフタロシアニン (Pigment Blue 15 : 3) 6 . 5 質量部
- ・n - ブチルアクリレート 1 9 質量部
- ・エステルワックス 1 3 質量部

(主成分 $C_{19}H_{39}COOC_{20}H_{41}$ 、DSC 吸熱ピーク 68 . 6)

- ・飽和ポリエステル樹脂 (1) 1 5 質量部
- ・末端不飽和ポリエステル樹脂 (1) 1 . 3 質量部
- ・負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸のクロム化合物) 1 質量部

50

【 0 1 0 9 】

このトナー（ 6 ）について、実施例 1 と同様に評価した結果を表 1 及び 2 に示す。

【 0 1 1 0 】

< 実施例 7 >

下記の原料を使用した以外は実施例 1 と同様に、重量平均粒径 D_v が $6.2 \mu m$ のトナー（ 7 ）を得た。

・ スチレンモノマー	7 8 質量部	
・ Cuフタロシアニン（ P i g m e n t B l u e 1 5 : 3 ）	6 . 5 質量部	
・ n - ブチルアクリレート	2 2 質量部	
・ エステルワックス	1 3 質量部	10
（主成分 $C_{19}H_{39}COOC_{20}H_{41}$ 、DSC 吸熱ピーク 68.6 ）		
・ 飽和ポリエステル樹脂（ 1 ）	1 2 質量部	
・ 末端不飽和ポリエステル樹脂（ 1 ）	0 . 5 質量部	
・ 負荷電性制御剤（ジアルキルサリチル酸のクロム化合物）	1 質量部	

【 0 1 1 1 】

このトナー（ 7 ）について、実施例 1 と同様に評価した結果を表 1 及び 2 に示す。

【 0 1 1 2 】

< 実施例 8 >

下記の原料を使用した以外は実施例 1 と同様に、重量平均粒径 D_v が $7.1 \mu m$ のトナー（ 8 ）を得た。

・ スチレンモノマー	8 0 質量部	
・ Cuフタロシアニン（ P i g m e n t B l u e 1 5 : 3 ）	6 . 5 質量部	
・ n - ブチルアクリレート	2 0 質量部	
・ エステルワックス	1 3 質量部	
（主成分 $C_{19}H_{39}COOC_{20}H_{41}$ 、DSC 吸熱ピーク 68.6 ）		
・ ポリスチレン樹脂	1 5 質量部	20
（ $M_w = 4100$ 、 $M_w / M_n = 1.27$ 、 $T_g = 72$ ）		
・ 飽和ポリエステル樹脂（ 1 ）	4 質量部	
・ 末端不飽和ポリエステル樹脂（ 1 ）	1 0 質量部	
・ 負荷電性制御剤（ジアルキルサリチル酸のクロム化合物）	1 質量部	30

【 0 1 1 3 】

このトナー（ 8 ）について、実施例 1 と同様に評価した結果を表 1 及び 2 に示す。

【 0 1 1 4 】

< 実施例 9 >

下記の原料を使用した以外は実施例 1 と同様に、重量平均粒径 D_v が $6.2 \mu m$ のトナー（ 9 ）を得た。

・ スチレンモノマー	8 0 質量部	
・ Cuフタロシアニン（ P i g m e n t B l u e 1 5 : 3 ）	6 . 5 質量部	
・ n - ブチルアクリレート	2 0 質量部	
・ エステルワックス	1 3 質量部	40
（主成分 $C_{19}H_{39}COOC_{20}H_{41}$ 、DSC 吸熱ピーク 68.6 ）		
・ 飽和ポリエステル樹脂（ 1 ）	4 質量部	
・ 末端不飽和ポリエステル樹脂（ 1 ）	2 0 質量部	
・ 負荷電性制御剤（ジアルキルサリチル酸のクロム化合物）	1 質量部	

【 0 1 1 5 】

このトナー（ 9 ）について、実施例 1 と同様に評価した結果を表 1 及び 2 に示す。

【 0 1 1 6 】

< 実施例 1 0 >

下記の原料を使用した以外は実施例 1 と同様に、重量平均粒径 $7.3 \mu m$ のトナー（ 1 0 ）を得た。

・スチレンモノマー	80質量部
・Cuフタロシアニン (Pigment Blue 15 : 3)	6.5質量部
・n-ブチルアクリレート	20質量部
・エステルワックス (主成分 $C_{19}H_{39}COOC_{20}H_{41}$ 、DSC吸熱ピーク68.6)	13質量部
・飽和ポリエステル樹脂 (1)	20質量部
・末端不飽和ポリエステル樹脂 (1)	0.3質量部
・負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸のクロム化合物)	1質量部

【0117】

このトナー (10) について、実施例1と同様に評価した結果を表1及び2に示す。

10

【0118】

<実施例11>

下記の原料を使用した以外は実施例1と同様にして、重量平均粒径6.7 μm のトナー (11) を得た。

・スチレンモノマー	80質量部
・Cuフタロシアニン (Pigment Blue 15 : 3)	6.5質量部
・n-ブチルアクリレート	20質量部
・エステルワックス (主成分 $C_{19}H_{39}COOC_{20}H_{41}$ 、DSC吸熱ピーク68.6)	13質量部
・末端不飽和ポリエステル樹脂 (1)	5.5質量部
・負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸のクロム化合物)	1質量部

20

【0119】

このトナー (11) について、実施例1と同様に評価した結果を表1及び2に示す。

【0120】

<参考例12>

下記の原料を使用した以外は実施例1と同様にして、重量平均粒径6.4 μm のトナー (12) を得た。

・スチレンモノマー	79質量部
・Cuフタロシアニン (Pigment Blue 15 : 3)	6.5質量部
・n-ブチルアクリレート	21質量部
・エステルワックス (主成分 $C_{19}H_{39}COOC_{20}H_{41}$ 、DSC吸熱ピーク68.6)	13質量部
・飽和ポリエステル樹脂 (5)	15質量部
・末端不飽和ポリエステル樹脂 (5)	5.5質量部
・負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸のクロム化合物)	1質量部

30

【0121】

このトナー (12) について、実施例1と同様に評価した結果を表1及び2に示す。

【0122】

<参考例13>

下記の原料を使用した以外は実施例1と同様にして、重量平均粒径7.6 μm のトナー (13) を得た。

40

・スチレンモノマー	77質量部
・Cuフタロシアニン (Pigment Blue 15 : 3)	6.5質量部
・n-ブチルアクリレート	23質量部
・エステルワックス (主成分 $C_{19}H_{39}COOC_{20}H_{41}$ 、DSC吸熱ピーク68.6)	13質量部
・飽和ポリエステル樹脂 (6)	15質量部
・末端不飽和ポリエステル樹脂 (6)	5.5質量部
・負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸のクロム化合物)	1質量部

【0123】

50

このトナー（１３）について、実施例１と同様に評価した結果を表１及び表２に示す。

【０１２４】

< 比較例１ >

下記の原料を使用した以外は実施例１と同様にして、重量平均粒径 $7.6 \mu\text{m}$ の比較用トナー（１）を得た。

・スチレンモノマー	80 質量部
・Cuフタロシアニン（Pigment Blue 15 : 3）	6.5 質量部
・n - ブチルアクリレート	20 質量部
・エステルワックス （主成分 $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOC}_{20}\text{H}_{41}$ 、DSC 吸熱ピーク 68.6 ）	13 質量部
・飽和ポリエステル樹脂（１）	15 質量部
・ジビニルベンゼン	2 質量部
・負荷電性制御剤（ジアルキルサリチル酸のクロム化合物）	1 質量部

10

【０１２５】

この比較用トナー（１）について、実施例１と同様に評価した結果を表１及び表２に示す。

【０１２６】

< 比較例２ >

下記の原料を使用した以外は実施例１と同様にして、重量平均粒径 $7.6 \mu\text{m}$ の比較用トナー（１）を得た。

・スチレンモノマー	82 質量部
・Cuフタロシアニン（Pigment Blue 15 : 3）	6.5 質量部
・n - ブチルアクリレート	18 質量部
・エステルワックス （主成分 $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOC}_{20}\text{H}_{41}$ 、DSC 吸熱ピーク 68.6 ）	13 質量部
・飽和ポリエステル樹脂（１）	15 質量部
・不飽和ポリエステル樹脂（１）	5 質量部
・負荷電性制御剤（ジアルキルサリチル酸のクロム化合物）	1 質量部

20

【０１２７】

この比較用トナー（２）について、実施例１と同様に評価した結果を表１及び表２に示す。

30

【０１２８】

【表 1】

	飽和ホ ^o リエステル		末端不飽和 ホ ^o リエステル		ホ ^o リエステル樹脂中の 末端不飽和ホ ^o リエステル量 (%)
	サンプル	質量部	サンプル	質量部	
実施例1	飽和 ホ ^o リエステル(1)	15	末端不飽和 ホ ^o リエステル(1)	5.5	26.8
参考例2	飽和 ホ ^o リエステル(2)	18	末端不飽和 ホ ^o リエステル(2)	10	35.7
参考例3	飽和 ホ ^o リエステル(3)	20	末端不飽和 ホ ^o リエステル(3)	3	13.0
実施例4	飽和 ホ ^o リエステル(4)	5	末端不飽和 ホ ^o リエステル(4)	4	44.4
参考例6	飽和 ホ ^o リエステル(6)	15	末端不飽和 ホ ^o リエステル(6)	1.3	8.0
実施例7	飽和 ホ ^o リエステル(1)	12	末端不飽和 ホ ^o リエステル(1)	0.5	4.0
実施例8	飽和 ホ ^o リエステル(1)	4	末端不飽和 ホ ^o リエステル(1)	10	71.4
実施例9	飽和 ホ ^o リエステル(1)	4	末端不飽和 ホ ^o リエステル(1)	20	83.3
実施例10	飽和 ホ ^o リエステル(1)	20	末端不飽和 ホ ^o リエステル(1)	0.3	1.5
実施例11	—	—	末端不飽和 ホ ^o リエステル(1)	5.5	100
参考例12	飽和 ホ ^o リエステル(5)	15	末端不飽和 ホ ^o リエステル(5)	5.5	26.8
参考例13	飽和 ホ ^o リエステル(6)	15	末端不飽和 ホ ^o リエステル(6)	5.5	26.8
比較例1	飽和 ホ ^o リエステル(1)	15	—	—	0
比較例2	飽和 ホ ^o リエステル(1)	15	—	—	0

10

20

30

【 0 1 2 9 】

【表 2】

	トナ-T _g (°C)	分子量極大値	定着温度範囲	ゲロス
実施例1	61	27000	A	A
参考例2	63	32000	A	A
参考例3	58	19000	B	A
実施例4	62	23000	B	B
参考例6	58	18000	B	A
実施例7	55	17000	C	A
実施例8	64	62000	B	B
実施例9	67	65000	A	C
実施例10	50	15000	C	A
実施例11	68	28000	A	C
参考例12	60	28000	B	B
参考例13	63	22000	B	C
比較例1	66	63000	C	D
比較例2	55	58000	D	D

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 谷 篤
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 藤本 則和
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 川口 真隆

- (56)参考文献 特開平11-038678(JP,A)
特開平10-319636(JP,A)
特開2003-207923(JP,A)
特開平06-118703(JP,A)
特開昭61-083547(JP,A)
特開平03-006572(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/087