

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4155108号
(P4155108)

(45) 発行日 平成20年9月24日(2008.9.24)

(24) 登録日 平成20年7月18日(2008.7.18)

(51) Int.Cl. F I
G03G 9/08 (2006.01) G O 3 G 9/08
G03G 9/087 (2006.01) G O 3 G 9/08 3 6 5
 G O 3 G 9/08 3 8 1

請求項の数 7 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2003-152653 (P2003-152653)	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成15年5月29日(2003.5.29)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2004-309996 (P2004-309996A)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(43) 公開日	平成16年11月4日(2004.11.4)	(74) 代理人	100118201
審査請求日	平成18年4月20日(2006.4.20)		弁理士 千田 武
(31) 優先権主張番号	特願2003-39737 (P2003-39737)	(74) 代理人	100104880
(32) 優先日	平成15年2月18日(2003.2.18)		弁理士 古部 次郎
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	中村 正樹
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	林 繁
			神奈川県足柄上郡中井町境430 グリー
			ンテクなかい内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー、電子写真用現像剤及び画像形成方法

(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電子写真用トナーであって、
前記結着樹脂は結晶性樹脂と非晶性樹脂とのブレンドにより構成され、当該結晶性樹脂の
数平均分子量が4,000~8,000であり、

前記電子写真用トナーは、周波数1rad/秒且つ昇温速度1 /分の条件で測定した
昇温融解時の動的複素弾性率(G^*)が 1×10^6 Paである温度(T_{mIN})と昇温融
解時の動的複素弾性率(G^*)が 1×10^5 Paである温度(T_{mUP})との温度差(T_{me1t})
が10 以下、且つ、

前記昇温融解時の動的複素弾性率(G^*)が 1×10^5 Paである温度(T_{mUP})と
、周波数1rad/秒且つ降温速度1 /分の条件で測定した降温固化時の動的複素弾性
率(G^*)が 1×10^5 Paである温度(T_{mDN})との温度差(Th)が20 以下
である粘弾性挙動を示すことを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】

前記電子写真用トナーは、昇温融解時の動的複素弾性率(G^*)が 5×10^3 Paであ
 る温度(T_{5000})と昇温融解時の動的複素弾性率(G^*)が 5×10^2 Paである温
 度(T_{500})との温度差(Tv)が30 以上であることを特徴とする請求項1記載
 の電子写真用トナー。

【請求項3】

結着樹脂微粒子分散液及び着色剤微粒子分散液を混合し、

10

20

前記結着樹脂のガラス転移温度又は融点以上の温度に加熱し、
前記結着樹脂微粒子と着色剤微粒子とを凝集合一することを特徴とする請求項1又は2記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項4】

結着樹脂、着色剤及び芳香族系石油樹脂を溶融混練して混合物を調製し、
前記混合物を冷却後粉碎して微粉碎物を調製し、
前記微粉碎物を分級することを特徴とする請求項1又は2記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項5】

トナー及びキャリアを含有する電子写真用現像剤であって、
前記トナーは、結着樹脂及び着色剤を含有し、
前記結着樹脂は、結晶性樹脂と非晶性樹脂とのブレンドにより構成され、当該結晶性樹脂の数平均分子量が4,000~8,000であり、

前記トナーは、周波数1rad/秒且つ昇温速度1/分の条件で測定した昇温融解時の動的複素弾性率(G^*)が 1×10^6 Paである温度(T_{mIN})と昇温融解時の動的複素弾性率(G^*)が 1×10^5 Paである温度(T_{mUP})との温度差(T_{melt})が10以下、且つ、

前記昇温融解時の動的複素弾性率(G^*)が 1×10^5 Paである温度(T_{mUP})と、周波数1rad/秒且つ降温速度1/分の条件で測定した降温固化時の動的複素弾性率(G^*)が 1×10^5 Paである温度(T_{mDN})との温度差(Th)が20以下である粘弾性挙動を示すことを特徴とする電子写真用現像剤。

【請求項6】

前記トナーは、昇温融解時の動的複素弾性率(G^*)が 5×10^3 Paである温度(T_{5000})と昇温融解時の動的複素弾性率(G^*)が 5×10^2 Paである温度(T_{500})との温度差(Tv)が30以上であることを特徴とする請求項5記載の電子写真用現像剤。

【請求項7】

像潜像保持体上に静電潜像を形成する工程と、
前記静電潜像を現像剤担持体上に担持されたトナー及びキャリアとからなる現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する工程と、
前記像潜像保持体上に形成された前記トナー像を被転写体上に転写する工程と、
前記被転写体上にトナー画像を熱定着する工程と、を有し、
前記トナーは、結着樹脂及び着色剤を含有し、
前記結着樹脂は、結晶性樹脂と非晶性樹脂とのブレンドにより構成され、当該結晶性樹脂の数平均分子量が4,000~8,000であり、

前記トナーは、周波数1rad/秒且つ昇温速度1/分の条件で測定した昇温融解時の動的複素弾性率(G^*)が 1×10^6 Paである温度(T_{mIN})と昇温融解時の動的複素弾性率(G^*)が 1×10^5 Paである温度(T_{mUP})との温度差(T_{melt})が10以下、且つ、

前記昇温融解時の動的複素弾性率(G^*)が 1×10^5 Paである温度(T_{mUP})と、周波数1rad/秒且つ降温速度1/分の条件で測定した降温固化時の動的複素弾性率(G^*)が 1×10^5 Paである温度(T_{mDN})との温度差(Th)が20以下である粘弾性挙動を示すことを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真用トナー、電子写真用現像剤及び画像形成方法に関し、より詳しくは、複写機、プリンター、ファクシミリ等に用いられる電子写真プロセスを利用した機器、特にカラー複写機に使用される電子写真用トナー、電子写真用現像剤及びこれらを使用する画像形成方法に関する。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技術 】

近年、電子写真プロセスは、情報化社会における機器の発達や通信網の充実により、複写機のみならず、オフィスのネットワークプリンター、パソコンのプリンター、オンデマンド印刷のプリンター等にも広く利用され、白黒、カラーを問わず、高画質、高速化、高信頼性、小型化、軽量化、省エネルギー性能がますます強く要求されてきている。

【 0 0 0 3 】

電子写真プロセスは、通常、光導電性物質を利用した感光体上に種々の手段により電氣的に潜像を形成し、この潜像をトナーを用いて現像し、感光体上のトナー潜像を中間転写体を介して又は介さずに紙等の被転写体にトナー画像を転写した後、この転写画像を被転写体に定着する、という複数の工程を経て、定着画像を形成している。

10

【 0 0 0 4 】

一般に、トナーの定着方法として汎用されている接触型定着方法としては、定着時に熱及び圧力を使用する方法（以下、「加熱圧着方法」という。）が行われている。この加熱圧着方法の場合、定着部材の表面と被転写体上のトナー像とが加圧下で接触するため、熱効率が極めて良好且つ迅速に定着を行うことができ、特に、高速電子写真画像形成装置において非常に有効である。

【 0 0 0 5 】

近年、省エネルギー性能に対する要求が高まり、このため、トナーの定着時の消費電力を低減すべく低温定着性の検討が進められ、なかでも、結着樹脂として結晶性樹脂を含有するトナーについていくつか報告されている。例えば、分子量 10,000 以下の成分の割合が 20 重量%以下である結晶性ポリカプロラクトン樹脂からなる結着樹脂を含有するトナー（特許文献 1）、架橋構造を有する結晶性ポリステアリルアクリレート共重合体からなる結着樹脂を含有するトナー（特許文献 2）、結晶性ポリエステル樹脂と非晶性ポリエステル樹脂との混合物からなる結着樹脂を含有するトナー（特許文献 3 乃至特許文献 5）が挙げられ、低温定着性を有するトナーとして報告されている。

20

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】

特開平 09 - 197882 号公報

【 特許文献 2 】

特開 2000 - 352839 号公報

【 特許文献 3 】

特開昭 62 - 246073 号公報

【 特許文献 4 】

特開 2002 - 72557 号公報

【 特許文献 5 】

特開 2001 - 222138 号公報

30

【 0 0 0 7 】

【 発明 が 解決 し よ う と す る 課 題 】

しかし、これまで報告されている結着樹脂として結晶性樹脂を含有するトナーには、以下のような問題が存在する。例えば、特許文献 1 のように、低分子量成分の割合が低減された結晶性樹脂からなる結着樹脂を含有するトナーは、結晶性樹脂がその融点において速やかに融解し定着可能な粘度に軟化することにより低温定着が可能となるものの、反面、融解した結晶性樹脂が過冷却の状態のまま固化しにくく、このため、定着画像が定着器の剥離爪や定着後の搬送ロールに触れると傷つく、あるいは光沢度ムラが発生する等の問題が生じるおそれがある。また、特許文献 2 のように、架橋構造を有する結晶性樹脂からなる結着樹脂を含有するトナーの場合は、オフセット現象は起こりにくくなるものの、トナーの定着温度が上昇する傾向がある。さらに、特許文献 3 乃至特許文献 5 のように、結晶性樹脂と非晶性樹脂との混合物からなる結着樹脂を含有するトナーの場合は、非晶性樹脂が結晶性樹脂より多いと、トナー全体の溶融挙動が、連続相を形成する非晶性樹脂の軟化温

40

50

度に支配されてしまい、このため、トナーの低温定着性が改良されない問題がある。

【0008】

本発明は、このような低温定着性の電子写真用トナーを用いる際に浮き彫りにされた問題を解決するためになされたものである。すなわち本発明の目的は、低温定着性及び耐オフセット性が良好な電子写真用トナー、電子写真用現像剤及びこれらを使用する画像形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

かかる目的を達成するために、本発明は電子写真用トナーのレオロジー特性に着目し、粘弾性挙動を制御することにより、低温定着性と耐オフセット性とを両立させている。すなわち、本発明が適用される電子写真用トナーは、結着樹脂及び着色剤を含有する電子写真用トナーであって、このトナーは、昇温融解時の動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^6 Pa である温度 ($T_{m_{IN}}$) と昇温融解時の動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^5 Pa である温度 ($T_{m_{UP}}$) との温度差 (T_{melt}) が 10 以下、且つ、昇温融解時の動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^5 Pa である温度 ($T_{m_{UP}}$) と降温固化時の動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^5 Pa である温度 ($T_{m_{DN}}$) との温度差 (T_h) が 20 以下である粘弾性挙動を示すことを特徴とするものである。結着樹脂は、結晶性樹脂を含有することが好ましい。また、結着樹脂中の結晶性樹脂の含有量が 20 重量%以上 70 重量%以下であることが好ましい。結着樹脂は、重量平均分子量 3,000 ~ 100,000 の結晶性ポリエステル樹脂であることが好ましい。

【0010】

また、本発明が適用される電子写真用トナーにおけるトナーの粘弾性挙動は、昇温融解時の動的複素弾性率 (G^*) が 5×10^3 Pa である温度 (T_{5000}) と昇温融解時の動的複素弾性率 (G^*) が 5×10^2 Pa である温度 (T_{500}) との温度差 (T_v) が 30 以上であることが好ましい。

【0011】

次に、本発明が適用される電子写真用トナーの製造方法は、結着樹脂微粒子分散液及び着色剤微粒子分散液を混合し、この結着樹脂のガラス転移温度又は融点以上の温度に加熱し、結着樹脂微粒子と着色剤微粒子とを凝集させることを特徴とするものである。また、本発明が適用される電子写真用トナーの製造方法は、結着樹脂、着色剤及び芳香族系石油樹脂を溶解混練して混合物を調製し、この混合物を冷却後粉碎して微粉碎物を調製し、微粉碎物を分級することを特徴とするものである。

【0012】

一方、本発明は、トナー及びキャリアを含有する電子写真用現像剤であって、このトナーは、結着樹脂及び着色剤を含有し、昇温融解時の動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^6 Pa である温度 ($T_{m_{IN}}$) と昇温融解時の動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^5 Pa である温度 ($T_{m_{UP}}$) との温度差 (T_{melt}) が 10 以下、且つ、昇温融解時の動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^5 Pa である温度 ($T_{m_{UP}}$) と降温固化時の動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^5 Pa である温度 ($T_{m_{DN}}$) との温度差 (T_h) が 20 以下である粘弾性挙動を示すことを特徴とする電子写真用現像剤として把握される。

【0013】

また、この電子写真用現像剤におけるトナーの粘弾性挙動は、昇温融解時の動的複素弾性率 (G^*) が 5×10^3 Pa である温度 (T_{5000}) と昇温融解時の動的複素弾性率 (G^*) が 5×10^2 Pa である温度 (T_{500}) との温度差 (T_v) が 30 以上であることが好ましい。

【0014】

さらに、本発明は、像潜像保持体上に静電潜像を形成する工程と、静電潜像を現像剤担持体上に担持されたトナー及びキャリアからなる現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する工程と、像潜像保持体上に形成された前記トナー像を被転写体上に転写する工程と、被転写体上にトナー画像を熱定着する工程と、を有し、このトナーは、結着樹脂及び着色剤

10

20

30

40

50

を含有し、昇温融解時の動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^6 Pa である温度 ($T_{m_{IN}}$) と昇温融解時の動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^5 Pa である温度 ($T_{m_{UP}}$) との温度差 (T_{melt}) が 10 以下、且つ、昇温融解時の動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^5 Pa である温度 ($T_{m_{UP}}$) と降温固化時の動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^5 Pa である温度 ($T_{m_{DN}}$) との温度差 (T_h) が 20 以下である粘弾性挙動を示すことを特徴とする画像形成方法として把握されるものである。

【0015】

また、この画像形成方法において使用するトナーの粘弾性挙動は、昇温融解時の動的複素弾性率 (G^*) が 5×10^3 Pa である温度 (T_{5000}) と昇温融解時の動的複素弾性率 (G^*) が 5×10^2 Pa である温度 (T_{500}) との温度差 (T_v) が 30 以上であること

10

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本実施の形態が適用される電子写真用トナー（以下、単に「トナー」と記すことがある。）の電子写真用現像剤及びこれらを使用する画像形成方法について説明する。本実施の形態が適用される電子写真用トナーは、結着樹脂及び着色剤を含有し、さらに必要に応じてその他の添加剤を含有するものである。結着樹脂は結晶性樹脂を含有することが好ましい。結着樹脂中の結晶性樹脂は、トナーを加熱昇温すると、結晶性樹脂の融点において速やかな融解特性が得られ、電子写真用トナーの低温定着性が達成される。さらに、結着樹脂の組成を変化させてトナーの粘弾性挙動を制御することにより、速やかな固化

20

【0017】

図1は、本実施の形態が適用される電子写真用トナーの粘弾性挙動を説明するための図である。図1において、横軸は温度 (T) を表し、縦軸は電子写真用トナーの動的複素弾性率 (G^*) を表す。曲線 ABCDA は、昇温融解時と降温固化時における動的複素弾性率 (G^*) の温度依存性であるヒステリシスカーブを表している。ここで、粘弾性測定は、レオメーターを使用し、周波数 1 rad / 秒の条件で、昇温は、0 から、昇温速度 1 / 分で加熱し、また、冷却は、降温速度 1 / 分で 10 まで冷却して、1 毎に動的複素弾性率を測定している。

【0018】

図1において、 $T_{m_{IN}}$ は、昇温融解時に動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^6 Pa となる温度である。 $T_{m_{UP}}$ は、昇温融解時に動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^5 Pa となる温度である。 $T_{m_{DN}}$ は、降温固化時に動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^5 Pa となる温度である。また、 T_h は、 $T_{m_{UP}}$ と $T_{m_{DN}}$ との温度差 ($T_{m_{UP}} - T_{m_{DN}}$) である。さらに、 T_{melt} は、 $T_{m_{UP}}$ と $T_{m_{IN}}$ との温度差 ($T_{m_{UP}} - T_{m_{IN}}$) である。

30

【0019】

図1に示すように、本実施の形態が適用される電子写真用トナーは、昇温融解時に動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^6 Pa となる温度 $T_{m_{IN}}$ と昇温融解時に動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^5 Pa となる温度 $T_{m_{UP}}$ との温度差 T_{melt} ($T_{m_{UP}} - T_{m_{IN}}$) が 10 以下、好ましくは、6 以下であり、且つ、昇温融解時に動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^5 Pa となる温度 $T_{m_{UP}}$ と降温固化時に動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^5 Pa となる温度 $T_{m_{DN}}$ との温度差 T_h ($T_{m_{UP}} - T_{m_{DN}}$) が 20 以下、好ましくは、15 以下であることが必要である。

40

【0020】

本実施の形態が適用される電子写真用トナーは、昇温融解時に動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^6 Pa となる温度 $T_{m_{IN}}$ と動的複素弾性率 (G^*) が 1×10^5 Pa となる温度 $T_{m_{UP}}$ との温度差 T_{melt} ($T_{m_{UP}} - T_{m_{IN}}$) が 10 以下であることにより、結着樹脂として結晶性樹脂を用いたトナーの速やかな融解特性が得られる。即ち、昇温融解時における動的複素弾性率の温度に対する変化率が大きい性質を有することにより、電子写真用トナーの低温定着性が達成される。さらに、昇温融解時に動的複素弾性率 (G^*

50

)が 1×10^5 Paとなる温度 $T_{m_{UP}}$ と降温固化時に動的複素弾性率(G^*)が 1×10^5 Paとなる温度 $T_{m_{DN}}$ との温度差 T_h が20以下であることにより、結着樹脂として結晶性樹脂を用いたトナーの固化において、速やかな固化特性を有する粘弾性挙動が得られる。その結果、電子写真用トナーとして、実質上、定着後の傷、光沢度ムラの発生を抑制することができる。なお、従来の非結晶性樹脂を用いたトナーでは、 $T_{melt}(T_{m_{UP}} - T_{m_{DN}})$ が10を超える為、この範囲には入らない。

【0021】

従来の電子写真用トナーでは、結着樹脂の主成分が結晶性樹脂であるため、トナーの熔融固化挙動は結晶性樹脂そのものに依存することになり、固化時には過冷却状態となる場合が生じる。その結果、 T_h が20を超え、速やかな固化特性を有する粘弾性挙動が得られなくなっている。この場合、結晶性樹脂と非結晶性樹脂とを適当な割合でブレンドすることにより、 T_h は20以内に調整することが可能である。

10

【0022】

例えば、結着樹脂を結晶性樹脂と非結晶性樹脂とのブレンドにより構成したトナーは、昇温時の熔融挙動は、結晶樹脂成分の融解により支配され、冷却時の固化挙動は、非結晶性樹脂成分の固化により支配されると考えられる。本実施の形態が適用される電子写真用トナーは、結着樹脂を構成する結晶樹脂成分と非結晶性樹脂成分との相溶状態及び量比を適当な範囲内に設けることにより、速やかな融解特性と固化特性との両立が達成されている。

【0023】

例えば、相溶系の例として、結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂とのブレンド系においては、結晶性樹脂の量比を増やすと、非結晶性樹脂成分と結晶性樹脂成分の一部とが相溶すると考えられる。その結果、非結晶性樹脂成分のガラス転移点が低下して固化温度が低下し、一方、融解は結晶成分の融点近傍で融解するため、 T_h は大きくなる。逆に、結晶性樹脂の量比が少なすぎると、結晶融解の性質が減じるため、低温定着の利点がなくなってしまう。

20

【0024】

また、例えば、乾式製法である混練粉碎法により結晶性樹脂と非結晶性樹脂とのブレンドを行うと、強いせん断により樹脂成分がブレンドされるため、非結晶性樹脂成分のガラス転移点が低下しやすく、 T_h は大きくなる傾向がある。このため、混練粉碎法により樹脂成分をブレンドする場合は、結着樹脂における結晶性樹脂の含有量は20~40重量%が好ましく、25~35重量%の範囲がより好ましい。

30

【0025】

また、例えば、湿式製法により結晶性樹脂と非結晶性樹脂とのブレンドを行う場合は、樹脂をブレンドする際のせん断力が小さいため、結晶性樹脂と非結晶性樹脂との相溶化が起こりにくい。このため、非結晶性樹脂成分のガラス転移点が低下しにくく、 T_h は小さく抑えられる傾向がある。したがって、湿式製法により樹脂をブレンドする場合は、結着樹脂における結晶性樹脂の含有量は40~80重量%が好ましく、50~70重量%の範囲がより好ましい。

【0026】

また、非相溶系の例として、例えば、結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ビニル樹脂とのブレンド系においては、結晶性樹脂の量比が少ない場合には、非結晶性ビニル樹脂に熔融固化挙動が支配されるため、 T_h は小さく抑えられるが、低温定着の利点がなくなってしまう。結晶性樹脂の量比が多い場合には、トナーの熔融固化挙動は結晶性樹脂そのものに依存することになる。このため、結着樹脂における結晶性樹脂の含有量は50~80重量%が好ましく、50~70重量%の範囲がより好ましい。

40

【0027】

図2は、本実施の形態が適用される電子写真用トナーの好ましい粘弾性挙動を説明するための図である。図2において、曲線A B C D Aは、図1において説明したのと同様に、昇温融解時と降温固化時とにおける動的複素弾性率(G^*)の温度依存性であるヒステリシ

50

スカーブを表している。 T_{5000} は、昇温融解時に動的複素弾性率(G^*)が $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ となる温度である。 T_{500} は、昇温融解時に動的複素弾性率(G^*)が $5 \times 10^2 \text{ Pa}$ となる温度である。 T_v は、 T_{500} と T_{5000} との温度差($T_{500} - T_{5000}$)である。

【0028】

図2に示すように、本実施の形態が適用される電子写真用トナーは、昇温融解時に動的複素弾性率(G^*)が $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ となる温度である T_{5000} と、昇温融解時に動的複素弾性率(G^*)が $5 \times 10^2 \text{ Pa}$ となる温度である T_{500} との温度差 T_v ($T_{500} - T_{5000}$) が、30 以上であることが好ましい。

【0029】

トナーの昇温融解時の動的複素弾性率(G^*)が $5 \times 10^2 \text{ Pa}$ 未満となるまで溶解すると、耐ホットオフセット性能が不十分となりやすく、また、トナーの昇温融解時に動的複素弾性率(G^*)が $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ より大きいと定着不良が発生しやすい場合がある。

本実施の形態が適用される電子写真用トナーは、昇温融解時に動的複素弾性率(G^*)が $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ となる温度である T_{5000} と、昇温融解時に動的複素弾性率(G^*)が $5 \times 10^2 \text{ Pa}$ となる温度である T_{500} との温度差 T_v ($T_{500} - T_{5000}$) が、30 以上である場合は、耐ホットオフセット性能に優れることから、特にオイルレス定着における定着可能温度範囲が拡大し、幅広い用紙の坪量等用紙の種類、プリントサイズ、プリントスピードに対応することができる。

【0030】

本実施の形態が適用される電子写真用トナーの結着樹脂に含有される結晶性樹脂とは、融点を有する樹脂であり、具体的には、示差走査熱量測定(DSC)を用いた熱分析測定において吸熱ピークを有する樹脂を指している。結晶性樹脂の融点は、40 以上が好ましく、60 以上が特に好ましい。但し、120 以下が好ましく、90 以下が特に好ましい。結晶性樹脂の融点が過度に低温の場合は、トナーの保存時や使用時に、トナーがブロッキングを起こすおそれがある。また、結晶性樹脂の融点が過度に高温の場合は、低温定着性が達成されないおそれがある。尚、結晶性樹脂の融点は、JIS K 7121に示す入力補償示差走査熱量測定の融解ピーク温度として求めることができる。複数の融解ピークを示す場合は、その中の最大の融解ピークを融点と見なす。

【0031】

結晶性樹脂の分子量は、特に限定されないが、通常、重量分子量は3,000以上が好ましく、4,000以上がより好ましい。但し、100,000以下が好ましく、70,000以下がより好ましい。結晶性樹脂の分子量が過度に小さいと、定着像の強度不足、現像器攪拌中の破碎等が生じるおそれがある。また、結晶性樹脂の分子量が過度に大きいと、定着温度が上昇するおそれがある。

【0032】

このような結晶性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリジエン系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、使い易さの点でポリエステル系樹脂が好ましい。

【0033】

ポリオレフィン系樹脂としては、オレフィン系モノマーの単独重合体及び共重合体が挙げられる。オレフィン系モノマーの単独重合体としては、ポリブテン、ポリ-3-メチル-1-ブテン、ポリペンテン、ポリ-5-メチル-1-ヘキセン、ポリテトラデセン、ポリペンタデセン、ポリヘキサデセン、ポリヘプタデセン、ポリオクタデセン、ポリノナデセン、ポリエイコセン、ポリシクロヘプテン-alt-エチレン等が挙げられる。オレフィン系モノマーの共重合体としては、これらの単独重合体において使用される複数のオレフィン系モノマーの共重合体、オレフィン系モノマー及びこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体等が挙げられる。オレフィン系モノマーと共重合可能な他のモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、ビニルアルコール、酢酸ビニル、無水マレイン酸等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0034】

ポリジエン系樹脂としては、ジエン系モノマーの単独重合体及び共重合体が挙げられ、ジエン系モノマーの単独重合体としては、トランス - 1, 4 - ポリ - 1, 3 - ブタジエン、シス - 2 - ターシャルブチル - 1, 4 - ポリ - 1, 3 - ブタジエン、トランス - 1 - メトキシ - 1, 4 - ポリ - 1, 3 - ブタジエン、トランスクロロプレン、トランス - 1, 4 - ポリイソプレン、アイソタクチック - トランス - 1, 4 - ポリ - 1, 3 - ペンタジエン、アイソタクチック - トランス - 1, 4 - ポリ - 1, 3 - ヘプタジエン、アイソタクチック - トランス - 6 - メチル - 1, 4 - ポリ - 1, 3 - ヘプタジエン、アイソタクチック - トランス - 1, 4 - ポリ - 1, 3 - ヘキサジエン、アイソタクチック - トランス - 5 - メチル - 1, 4 - ポリ - 1, 3 - ヘキサジエン、トランス - エリトロ - ジ - アイソタクチック - 2, 5 - ポリ - 2, 4 - ヘキサジエン、アイソタクチック - トランス - 1, 4 - ポリ - 1, 3 - オクタジエン等が挙げられる。また、ジエン系モノマーの共重合体としては、これらの単独重合体において使用される複数のジエン系モノマーの共重合体、ジエン系モノマー及びこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体等が挙げられる。

10

【0035】

ポリエステル系樹脂の具体例としては、ポリ - 1, 2 - シクロプロペンジメチレンイソフタレート、ポリデカメチレンアジペート、ポリデカメチレンアゼレート、ポリデカメチレンオキサート、ポリデカメチレンセバケート、ポリデカメチレンサクシネート、ポリアイコサメチレンマロネート、ポリエチレン - p - (カルボフェノキシ)ブチレート、ポリエチレン - p - (カルボフェノキシ)ウンデカノエート、ポリエチレン - p - フェニレンジアセテート、ポリエチレンセバケート、ポリエチレンサクシネート、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレン - p - (カルボフェノキシ)ウンデカノエート、ポリヘキサメチレンオキサレート、ポリヘキサメチレンセバケート、ポリヘキサメチレンスベレート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリ - 4, 4 - イソプロピリデンジフェニレンアジペート、ポリ - 4, 4 - イソプロピリデンジフェニレンマロネート等。

20

【0036】

さらに、トランス - ポリ - 4, 4 - イソプロピリデンジフェニレン - 1 - メチルシクロプロパンジカルボキシレート、ポリノナメチレンアゼレート、ポリノナメチレンテレフタレート、ポリオクタメチレンドデカンジオート、ポリペンタメチレンテレフタレート、トランス - ポリ - m - フェニレンシクロプロパンジカルボキシレート、シス - ポリ - m - フェニレンシクロプロパンジカルボキシレート、ポリテトラメチレンカーボネート、ポリテトラメチレン - p - フェニレンジアセテート、ポリテトラメチレンセバケート、ポリトリメチレンドデカンジオエート、ポリトリメチレンオクタデカンジオエート、ポリトリメチレンオキサレート、ポリトリメチレンウンデカンジオエート、ポリ - p - キシレンアジペート、ポリ - p - キシレンアゼレート、ポリ - p - キシレンセバケート、ポリジエチレングリコールテレフタレート、シス - ポリ - 1, 4 - (2 - ブテン)セバケート、ポリカプロラクトン等が挙げられる。尚、これらの重合体において使用される複数のエステル系モノマーの共重合体、エステル系モノマー及びこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体等も使用することができる。

30

【0037】

本実施の形態が適用される電子写真用トナーにおいて使用される結着樹脂には、結晶性樹脂と共に非晶性樹脂を含有することができる。尚、非晶性樹脂とは、示差走査熱量測定(DSC)を用いた熱分析測定において、結晶融解に伴う吸熱ピークが存在しない樹脂であり、常温固体で、ガラス転移温度以上の温度において熱可塑化するものを指す。

40

【0038】

このような非晶性樹脂としては、例えば、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン - アクリル系樹脂等を挙げることができる。中でも、ポリエステル樹脂は、通常、ジカルボン酸成分とジオール成分との中から好適なものを選択して組合せ、例えば、エステル交換法又は重縮合法等、従来公知の方法を用いて合成することができる。

50

【0039】

ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸等が挙げられる。さらに、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、マロン酸、メサコニン酸等の二塩基酸、及びこれらの無水物やこれらの低級アルキルエステル；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸等が挙げられる。また、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸等の3価以上のカルボン酸及びこれらの無水物やこれらの低級アルキルエステルを併用することができる。尚、酸価や水酸基価の調製等の目的で、必要に応じて、酢酸、安息香酸等の1価の酸を使用することも可能である。

10

【0040】

また、ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのトリメチレンオキシド付加物等が挙げられる。さらに、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、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、ネオペンチルグリコールなどが挙げられる。また、微量であれば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の3価以上のアルコールを併用することができる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。尚、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等の1価のアルコールも使用することができる。

20

【0041】

本実施の形態が適用される電子写真用トナーには、通常、着色剤が含有される。着色剤としては特に限定されず、公知の着色剤を使用することができ、目的に応じて適宜選択することができる。具体的には、例えば、カーボンブラック、ランプブラック、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコイルブルー、メチレンブルークロライド、銅フタロシアニン、キノリンイエロー、クロームイエロー、デュポンオイルレッド、オリエントオイルレッド、ローズベンガル、マラカイトグリーンオキサレート、ニグロシン染料、C.I.ピグメントレッド48：1、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.ピグメントイエロー97、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントブルー15：1、C.I.ピグメントブルー15：3などが挙げられる。

30

【0042】

これらの着色剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、通常、1重量部以上、が好ましい。但し、30重量部以下、20重量部以下が好ましい。着色剤の含有量が過度に少ないと、発色のために多量のトナーが必要となるおそれがある。また、着色剤の含有量が過度に多いと、熔融粘度が増大し、定着温度が上昇するおそれがある。尚、着色剤の含有量は、トナーの定着後における画像表面の平滑性を損なわない範囲において、できるだけ多い方が好ましい。着色剤の含有量を多くすると、同じ濃度の画像を得る際、画像の厚みを薄くすることができ、オフセットの防止に有効である。なお、本実施の形態が適用される電子写真用トナーは、着色剤の種類に応じて、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、ブラックトナー等を調製することができる。

40

【0043】

本実施の形態が適用される電子写真用トナーには、通常、種々の公知の添加剤を併用することができる。公知の添加剤としては、特に限定されず、目的に応じて適宜選択すればよく、例えば、離型剤、無機微粒子、有機微粒子、帯電制御剤等が挙げられる。離型剤としてはワックスが挙げられ、例えば、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン等の

50

パラフィンワックス；シリコーン樹脂、ロジン類、ライスワックス、カルナバワックス等が挙げられる。これらのワックスの融点は、40 ~ 150 が好ましく、60 ~ 110 がより好ましい。ワックスの使用量は、特に限定されないが、通常、電子写真用トナー中に、0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上の濃度で使用される。但し、15重量%以下、好ましくは12重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。ワックスの含有量が過度に少ないと、特にオイルレス定着において剥離不良となるおそれがある。ワックスの含有量が過度に多いと、トナーの流動性が悪化する等、カラー画質および信頼性を低下させるおそれがある。

【0044】

無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、塩化セリウム、ベンガラ、酸化クロム、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等が挙げられる。これらの中でも、シリカ微粒子が好ましく、特に疎水化处理されたシリカ微粒子が好ましい。無機微粒子は、電子写真用トナーの流動性を向上させる目的で使用される。無機微粒子の平均1次粒子径としては、1nm以上が好ましく、特に10nm以上が好ましい。但し、1000nm以下が好ましく、特に300nm以下が好ましい。また、無機微粒子の添加量は、電子写真用トナー100質量部に対して、0.01重量部以上が好ましい。但し、20重量部以下が好ましい。

【0045】

有機微粒子としては、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。有機微粒子は、電子写真用トナーのクリーニング性、転写性を向上させる目的で使用される。

【0046】

帯電制御剤としては、例えば、サリチル酸金属塩、含金属アゾ化合物、ニグロシンや4級アンモニウム塩などが挙げられる。帯電制御剤は、電子写真用トナーの帯電性を向上させる目的で使用される。

【0047】

本実施の形態が適用される電子写真用トナーの製造方法は、特に限定されず、公知の製造方法を採用することができる。公知の製造方法としては、例えば、乾式トナー製造法としては、結着樹脂を顔料、帯電制御剤、ワックスなどの離型剤とともに熔融混練し、冷却後、微粉碎し分級する混練粉碎法、混練冷凍粉碎法等が挙げられる。また、湿式トナー製造法としては、樹脂微粒子分散液及び着色剤分散液等を混合し、樹脂のガラス転移点又は融点以上の温度に加熱して凝集粒子を溶融合一してトナー粒子を形成する凝集合一法（例えば、特開2002-82473号公報等）、液中乾燥法（例えば、特開昭63-25664号公報等）、熔融トナーを不溶解性液体中で剪断攪拌して微粒子化する方法、結着樹脂と着色剤を溶剤に分散させジェット噴霧により微粒子化する方法等が挙げられる。これらの中でも、凝集合一法が好ましい。

【0048】

ここで、凝集合一法は、前述したように、樹脂微粒子分散液、着色剤分散液、離型剤分散液等を混合し、樹脂微粒子と着色剤とを分有する凝集粒子の分散液を調製した後、樹脂微粒子のガラス転移点又は融点以上の温度に加熱して凝集粒子を溶融一体化してトナー粒子を形成する方法である。樹脂微粒子分散液は、例えば、乳化重合法、強制乳化法などにより調製することができる。また、着色剤分散液は、例えば、樹脂微粒子分散液中に含まれるイオン性界面活性剤と反対の極性を有するイオン性界面活性剤を用いて着色剤を分散させて調製することができる。次に、樹脂微粒子分散液及び着色剤分散液の両者を混合することによりヘテロ凝集を生じさせ、トナー粒径に相当する凝集粒子を形成させた後、系を樹脂微粒子のガラス転移点又は融点以上の温度に加熱することにより、凝集粒子を溶融させてトナー粒子を得ることができる。

【0049】

ここで、ヘテロ凝集を生じさせる操作は、前述したように、樹脂微粒子分散液及び着色剤分散液の両者を一括して混合して凝集させてもよいが、これとは異なる操作を行うことも可能である。例えば、初期の極性のイオン性界面活性剤の量のバランスを予めずらしておき、例えば、硝酸カルシウム等の無機金属塩、ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム等の4価のアルミニウム塩又はこれらの重合体を用いて、イオンの中和し、ガラス転移点より低い温度で第1段階の母体凝集粒子を形成し、安定化した後、第2段階としてイオンのバランスのずれを補填するように、極性及び量を選択した粒子分散剤を添加し、必要に応じて母体粒子又は追加粒子に含まれる樹脂のガラス転移点又は融点以下の温度でわずかに加熱して、より高い温度で安定化させた後、ガラス転移点又は融点以上の温度に加熱して母体凝集粒子の表面に第2段階で加えた粒子を付着させたまま溶解させ、トナー粒子を得ることも可能である。さらに、この凝集の段階的操作を複数回繰り返して実施してもよい。

10

【0050】

溶解・粒子形成工程を終了した後は、トナー粒子を洗浄し乾燥してトナーを得る。トナーの帯電性を考慮すると、イオン交換水で十分に置換洗浄を施すことが好ましい。また、洗浄後の固液分離は、特に制限はないが、生産性の点から吸引濾過、加圧濾過等が好ましく用いられる。さらに、乾燥も、特に方法に制限はないが、生産性の点から凍結乾燥、フラッシュジェット乾燥、流動乾燥、振動型流動乾燥等が好ましく用いられる。

【0051】

尚、本実施の形態が適用される電子写真用トナー混練粉碎法により調製する場合には、必要に応じて、芳香族系石油樹脂を配合することにより、電子写真用トナーの粘弾性挙動の制御を容易にし、低温定着性と耐オフセット性とを両立させることが可能となる。芳香族系石油樹脂は、特に限定されないが、通常、石油類のスチームクラッキングにより副生する分解留分のうちC9留分を原料にしたC9系石油樹脂が挙げられる。芳香族系石油樹脂の主成分は、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、インデン、イソプロピルトルエン等の共重合体であり、軟化点は通常、80～150℃、分子量600～10,000である。また、C5留分及びC9留分の両者を原料にしたC5C9系石油樹脂も使用することができる。芳香族系石油樹脂の使用量は、特に限定されないが、通常、電子写真用トナーの結着樹脂100重量部に対して、3重量部以上、好ましくは5重量部以上である。但し、30重量部以下、好ましくは20重量部以下である。芳香族系石油樹脂の使用量が過度に少ないと、 T_h が大きくなる、粉碎性の悪化、粉体流動性が低下する等のおそれがある。芳香族系石油樹脂の使用量が過度に多いと、定着時のオフセットが生じるおそれがある。これらは、例えば、三井化学(株)社製FTR、FMRシリーズとして市販されている。

20

30

【0052】

本実施の形態が適用される電子写真用トナーの体積平均粒径は、特に限定されないが、通常、3～20 μ m、好ましくは、4～15 μ mである。粒径が過度に大きいと、画像のノイズが増大するおそれがある。粒径が過度に小さいと、トナーの粉体流動性、現像性、転写性の低下等のおそれがある。また、粒径分布は、通常、1.35以下、好ましくは、1.3以下である。粒径分布が過度に大きいと、転写性の低下、バックグラウンド部のかぶりの発生のおそれがある。

40

【0053】

本実施の形態が適用される電子写真用トナーは、キャリアと組み合わせて電子写真用現像剤を調製することができる。キャリアとしては、特に限定されないが、通常、鉄粉、フェライト、酸化鉄粉、ニッケル等の磁性体粒子；磁性体粒子を芯材としてその表面をスチレン系樹脂、ビニル系樹脂、エチル系樹脂、ロジン系樹脂、ポリエステル系樹脂、メチル系樹脂などの樹脂やステアリン酸等のワックスで被覆し、樹脂被覆層を形成させてなる樹脂被覆キャリア；結着樹脂中に磁性体微粒子を分散させてなる磁性体分散型キャリア等が挙げられる。中でも、樹脂被覆キャリアは、トナーの帯電性やキャリア全体の抵抗を樹脂被覆層の構成により制御可能となるため特に好ましい。電子写真用トナーとキャリアとの混

50

割合は、通常、キャリア100重量部に対して、トナー2～10重量部である。また、現像剤の調製方法は、特に限定されないが、例えば、Vブレンダー等で混合する方法等が挙げられる。

【0054】

本実施の形態が適用される電子写真用トナーは、通常、以下の工程を有する画像形成方法によりトナー画像が形成される。即ち、画像形成方法は、像潜像保持体上に静電潜像を形成する工程と、静電潜像を現像剤担持体上に担持された現像剤を用いて現像する工程と、像潜像保持体上に形成されたトナー像を紙等の被転写体上に転写する工程と、被転写体上にトナー画像を熱定着する工程とを有し、本実施の形態が適用される電子写真用トナーが現像剤として使用される。これらの工程はいずれも画像形成方法において公知の工程が利用できる。潜像保持体としては、電子写真感光体及び誘電記録体等が使用でき、例えば、電子写真感光体の場合は、コロトロン帯電器、接触帯電器等によって一様帯電した後、露光を行い、静電潜像を形成する。次に、表面に現像剤層を形成させた現像ロールと接触又は近接させて静電潜像にトナー粒子を付着させて、電子写真感光体上にトナー像を形成する。形成されたトナー像は、コロトロン帯電器等を利用して紙等の被転写体上に転写し、定着器によって加熱定着して複写画像を形成する。

10

【0055】

このような画像形成方法において使用される被転写体（記録材）としては、例えば、電子写真方式の複写機、プリンター等に使用される普通紙及びOHPシート等が挙げられる。定着後における画像表面の平滑性をさらに向上させるには、被転写体の表面が平滑であることが好ましく、例えば、普通紙の表面を樹脂等でコーティングしたコート紙、印刷用のアート紙等が被転写体として好適に使用することができる。

20

【0056】

【実施例】

以下に、実施例に基づき本実施の形態をさらに詳細に説明する。なお、本実施の形態は実施例に限定されるものではない。また、実施例及び比較例中の部は、特に断らない限り総て重量基準である。

【0057】

(1) 樹脂の合成

1 (結晶性樹脂A～E、非晶性樹脂F)

攪拌器、温度計、コンデンサー、窒素ガス導入管を備えた反応容器中に、表1に記載した種類と組成のモノマー及び開始剤を投入し、反応容器内部を乾燥窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下、約200で約5時間攪拌反応させ、さらに温度を約240に昇温して約5時間攪拌反応させて、結晶性樹脂A～E及び非晶性樹脂Fを合成した。合成した樹脂の数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、融点及びガラス転移温度を表1に示す。

30

【0058】

2 (非晶性樹脂G)

予め、表1に記載した組成で、スチレン、n-ブチルアクリレート、-カルボキシエチルアクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレートを混合し、さらにドデカンチオール2.7部を加えて単量体混合液を調製した。次に、アニオン性界面活性剤(ダウケミカル社製ダウファックス)4部をイオン交換水550部と混合し、10分間ゆっくりと攪拌・混合しながら、過硫酸アンモニウム6部を加えて溶解させ、アニオン性界面活性剤とイオン交換水との分散乳化液を調製した。続いて、このアニオン性界面活性剤とイオン交換水との分散乳化液50部を、予め調製した単量体混合液に投入し、反応容器系内の窒素置換を十分に行った後、70に昇温して、重合反応を5時間継続させ、ポリスチレン-アクリル樹脂(非晶性樹脂G)の乳化液ラテックスを調製した。得られた非晶性樹脂Gの重量平均分子量(Mw)及びガラス転移温度を表1に示した。

40

【0059】

【表1】

50

	樹脂	結晶性樹脂						非晶性樹脂		
		A	B	C	D	E	F	G		
単 量 体 (部)	エチレングリコール	150	170	-	110	170	4.3	-		
	1,4-ブタンジオール	-	-	250	-	-	-	-		
	ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物	-	-	-	-	-	113.5	-		
	ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物	-	-	-	-	-	260.6	-		
	セバシン酸	200	200	-	-	-	-	-		
	コハク酸ジメチル	-	-	100	-	100	-	-		
	トデカン二酸	-	-	-	100	-	-	-		
	t-ブチルイソフタル酸	-	18	-	-	-	-	-		
	ドデセニルコハク酸	-	-	-	-	-	47	-		
	テレフタル酸ジメチルエステル	-	-	-	-	-	161	-		
	トリメリット酸トリメチルエステル	-	-	-	-	-	5	-		
	スチレン	-	-	-	-	-	-	325		
	n-ブチルアクリレート	-	-	-	-	-	-	75		
	β-カルボキシエチルアクリレート	-	-	-	-	-	-	9		
1,10-デカンジオールジアクリレート	-	-	-	-	-	-	1.5			
ドデカンジオール	-	-	-	-	-	-	2.7			
ジブチルスズオキサイド	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	3	-			
過硫酸アンモニウム	-	-	-	-	-	-	6			
開始剤 (部)	数平均分子量	8000	4000	7000	6500	7000	4500	-		
	重量平均分子量	26000	8500	20000	18000	22000	30000	30000		
	融点(°C)	69.5	69.5	113	85	97	-	-		
物性	ガラス転移温度(°C)	-	-	-	-	-	67	51.5		

【0060】

(2) 樹脂分散液の調製

1 (結晶性樹脂B分散液)

結晶性樹脂B 50部、イオン交換水950部、イオン性界面活性剤(ネオゲンRK、第一工業製薬社製)10部を、ホモジナイザー(IKA社ウルトラタラックスT50)を用いて、結晶性樹脂の融点以上の温度である95において混合し、固形分濃度10%、樹脂分散液中の粒子の中心径0.6μmの結晶性樹脂B分散液を調製した。

2 (結晶性樹脂D分散液)

10

20

30

40

50

結晶性樹脂 D 5 0 部、イオン交換水 9 5 0 部、イオン性界面活性剤（ネオゲン R K、第一工業製薬社製）1 0 部を、ホモジナイザー（I K A 社ウルトララックス T 5 0）を用いて、結晶性樹脂の融点以上の温度である 9 5 において混合し、固形分濃度 1 0 %、樹脂分散液中の粒子の中心径 0 . 9 μm の結晶性樹脂 D 分散液を調製した。

3 （非晶性樹脂 F 分散液）

非晶性樹脂 F 1 0 0 部及びイオン交換水 9 0 0 部をアンモニア水により pH 8 に調整し、ユーロテック社乳化機キャピترون C D 1 0 1 0 を高温高圧型に改造した分散機を用いて、1 4 0 で混合し、固形分濃度 1 0 %、樹脂分散液中の粒子の中心径 0 . 7 μm の非晶性樹脂 F 分散液を調製した。

4 （非晶性樹脂 G 分散液）

前述した非晶性樹脂 G（ポリスチレン - アクリル樹脂）の乳化液ラテックスを非晶性樹脂 G 分散液として使用した。非晶性樹脂 G 分散液の固形分濃度は 4 2 %、樹脂分散液中の粒子の中心径は 0 . 1 9 5 μm である。

【 0 0 6 1 】

（ 3 ）樹脂分散液中の粒子の粒子径

レーザー回折式粒度分布測定装置（（株）堀場製作所製 L A - 7 0 0）を用いて測定した。

【 0 0 6 2 】

（ 4 ）樹脂の平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）（TOYO SODA 社製 HLC - 8 1 2 0、カラム Super H 3 0 0 0）を用い、溶媒テトラヒドロフラン（和光純薬製：GPC 用 THF）、カラムオープン温度 4 0、カラム流量毎分 1 ml、サンプル濃度 0 . 5 %、サンプル注入量 0 . 1 ml の条件で測定した。測定結果を、予め作成した検量線に基づき、標準ポリスチレン（TOYO SODA 社製：標準ポリスチレン試料）に換算した平均分子量として求めた。

【 0 0 6 3 】

（ 5 ）樹脂の融点

示差走査熱量計（島津製作所社製：DSC 6 0）を用い、サンプル量 8 g、昇温速度 5 / 分の条件で測定し、得られたチャート紙に記録された融解ピークに相当する温度として求めた。なお、複数の融解ピークを示す場合は、その中の最大のピークに相当する温度を融点と見なした（単位： ）。

【 0 0 6 4 】

（ 6 ）樹脂のガラス転移温度

示差走査熱量計（島津製作所社製：DSC 6 0）を用い、サンプル量 8 g、昇温速度 5 / 分の条件で測定し、得られたチャート紙に記録された吸熱ピークにおける低温側の肩に相当する温度をガラス転移温度（Tg）とした（単位： ）。

【 0 0 6 5 】

（ 7 ）ワックス液の調製

パラフィンワックス（日本精蠟（株）社製 HNP - 5、融点 6 2 ） 5 0 部、イオン交換水 9 5 0 部、イオン性界面活性剤（ネオゲン R K、第一工業製薬社製）1 0 部をホモジナイザー（I K A 社ウルトララックス T 5 0）を用いて、9 5 において混合し、ワックス分散液を得た。ワックス分散液は、固形分濃度 1 0 %、中心径 0 . 5 μm である。

【 0 0 6 6 】

（ 8 ）着色剤分散液の調製

1 着色剤分散液 1

シアン顔料（大日精化社製銅フタロシアニン C . I . Pigment Blue 1 5 : 3）4 5 部、イオン性界面活性剤（ネオゲン R K、第一工業製薬社製）5 部、イオン交換水 2 0 0 部を混合して溶解し、ホモジナイザー（I K A 社製、ウルトララックス）により 1 0 分間分散させ、中心粒径 1 6 8 nm の着色剤分散液 1 を得た。

2 着色剤分散液 2

10

20

30

40

50

イエロー顔料（クラリアント社製、C.I. Pigment Yellow 74）45部を使用する以外は、着色剤分散液1と同様な操作により、中心粒径148nmの着色剤分散液2を得た。

3 着色剤分散液3

マゼンタ顔料（大日精化社製、C.I. Pigment Red 122）45部を使用する以外は、着色剤分散液1と同様な操作により、中心粒径176nmの着色剤分散液3を得た。

4 着色剤分散液4

カーボンブラック（キャボット社製 リーガル330）30部を使用する以外は、着色剤分散液1と同様な操作により、中心径250nmの着色剤分散液4を得た。

10

【0067】

（9）現像剤の調製

トナー7部と、アミノ基含有ビニルポリマーとフッ化アルキル基含有ビニルポリマーとの混合体をフェライトコアに被覆した樹脂被覆型キャリア93部とを混合し、電子写真用現像剤を調製した。

【0068】

（10）トナーの粒度分布

トナーの粒度分布はコールターカウンターTA-II型機（コールター社製）を用いて体積粒度を測定し、次式より求めた。

$$\text{粒度分布} = \{ (D50\% \text{径} / D84\% \text{径}) + (D16\% \text{径} / D50\% \text{径}) \} / 2$$

20

尚、トナーの粒子径は体積粒度のD50%径を用いた。

【0069】

（11）トナーの最低定着温度

定着ロール表面温度が60 から +5 おきに定着を行った。ソリッド部の定着像のほぼ中央になるように内側に折り目を入れ、定着像が破壊された部分をティッシュペーパーで拭き取り、白抜けした線幅を測定し、白抜けした線幅が0.5mm以下となる温度を最低定着温度とした。なお、画像形成装置は、像潜像保持体上に静電潜像を形成する工程と、前記静電潜像を現像剤担持体上に担持されたトナー及びキャリアとからなる現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する工程と、前記像潜像保持体上に形成された前記トナー像を被転写体上に転写する工程と、前記被転写体上にトナー画像を熱定着する工程と、を有する画像形成装置（A color 635（富士ゼロックス（株）社製））を用いた。

30

【0070】

（12）搬送ロール画像欠損の評価

金属コア上に厚さ2.7mmのJIS-A45°のシリコンゴム層が被覆され、さらにその表層に厚さ25μmのテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー（PFA）樹脂層を設けた外径50mmの加熱ロールと、金属コア上に厚さ1mmのJIS-A55°のシリコンゴム層が被覆され、さらにその表層に厚さ25μmのPFA樹脂層を設けた外径50mmの加圧ロールとからなる画像定着装置を用いて、定着ニップ幅を6mmとした。尚、画像定着装置は、A color 635（富士ゼロックス（株）社製）の画像定着装置を改造したものを使用した。

40

【0071】

次に、この画像定着装置の加熱ロールにシリコンオイル含浸ロールを取り付け、ブレードにより制御して、A4紙1枚当たりのシリコンオイル塗布量を0.1mg（ $1.7 \times 10^{-4} \text{mg} / \text{cm}^2$ ）とした。尚、シリコンオイル塗布量は、画像定着装置に白紙を通紙してシリコンオイルを付着させ、次に、このシリコンオイルを付着させた白紙から、溶媒としてヘキサンを用いたソックスレー抽出器により抽出したシリコンオイルを原子吸光分析装置にて定量した。定着機の用紙搬送速度は160mm/秒とした。この画像定着装置を用いて、富士ゼロックス社製カラーペーパー（J紙）の先端部に、180mm × 50mmの大きさで、トナー量1.5mg/cm²の画像を定着させた。続いて、この条件で、連続99枚の通紙試験を行い、ベタ画像の搬送ロールによる画像欠損の有無を目

50

視により評価した。

【0072】

(13) ホットオフセットラチチュードの評価

(評価方法) 前記搬送ロール画像欠損の評価に用いたものと同じ画像で、この画像定着装置を用いて、富士ゼロックス社製カラーペーパー(J紙)の先端部に、 $180\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ の大きさで、トナー量 1.5 mg/cm^2 の画像を定着させた。定着ロール表面温度が 60 から $+5$ おきに定着を行った。ホットオフセットの発生は、トナー定着画像の定着ロール径に対応した周期の2周目位置にオフセットした画像欠損の有無を目視で判断した。ホットオフセットが発生した温度から最低定着温度を引いた温度幅をホットオフセットラチチュードとした。

10

【0073】

(14) トナーの粘弾性測定

レオメーター(レオメトリックサイエンティフィック社製:ARESレオメータ)を使用し、パラレルプレートを用いて周波数 1 rad/秒 の条件で、昇温及び降温測定を行った。サンプルセットを結着樹脂に含有された結晶性樹脂の融点よりも $10 \sim 20$ 高い温度で行い、 0 まで冷却した後、昇温速度 1 /分で加熱し、 10 から 1 毎に昇温時の動的複素弾性率(G^*)を測定した。動的複素弾性率(G^*)が $1 \times 10^3\text{ Pa} \sim 100\text{ Pa}$ に低下した後、ただちに、降温速度 1 /分で 10 まで冷却しながら、 1 毎に降温時の動的複素弾性率(G^*)を測定し、動的複素弾性率(G^*)の昇温融解時と降温固化時との温度依存性であるヒステリシスカーブを得た。尚、昇温測定時、降温測定時ともに、融点付近の温度以下において、トルクは最大 $10\text{ g}\cdot\text{cm}$ 、ひずみ量は最大 10% の範囲で測定を行った。融点付近の温度とは、ここでは昇温測定時の融解にて $1 \times 10^4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ となる温度とした。得られたヒステリシスカーブに基づき、昇温融解時の動的複素弾性率(G^*)が $1 \times 10^5\text{ Pa}$ となる温度 $T_{m_{UP}}$ と降温固化時の動的複素弾性率(G^*)が $1 \times 10^5\text{ Pa}$ となる温度 $T_{m_{DN}}$ との差である T_h (単位:)、昇温融解時に動的複素弾性率(G^*)が $1 \times 10^6\text{ Pa}$ となる温度 $T_{m_{IN}}$ と動的複素弾性率(G^*)が $1 \times 10^5\text{ Pa}$ となる温度 $T_{m_{UP}}$ との差である T_{melt} (単位:)、昇温融解時に動的複素弾性率(G^*)が $5 \times 10^3\text{ Pa}$ となる温度である T_{5000} と、昇温融解時に動的複素弾性率(G^*)が $5 \times 10^2\text{ Pa}$ となる温度である T_{500} との温度差 T_v ()を求めた。

20

【0074】

(実施例1~6、比較例1~7)

表2に示した組成の樹脂及びその他の添加剤をバンバリーミキサー型混練機を用いて溶融混練し、得られた混練物を圧延ロールで厚さ 1 cm 程度の板状に成形し、これをフィッツミル型粉碎機で数ミリ程度まで粗粉碎し、さらにIDS型粉碎機で微粉碎し、次いでエルボー型分級機で分級し、続いて分級された混練物に疎水性シリカ粉末(日本アエロジル(株)社製R972)3%を添加してシアントナーを調製した。得られたシアントナーの粒度分布、粒径、粘弾性測定結果、最低定着温度、搬送ロール画像欠損及びホットオフセットラチチュードの結果を表2に示す。

30

【0075】

【表2】

40

	実 施 例						比 較 例						
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7
トナー(混練粉砕法)	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m
結晶性樹脂A(部)	30	30	20	40	-	-	30	40	10	-	-	-	89.5
結晶性樹脂C(部)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-
結晶性樹脂D(部)	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-
結晶性樹脂E(部)	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	30	-	-
非晶性樹脂F(部)	52.5	52.5	62.5	42.5	52.5	49.5	59.5	49.5	79.5	59.5	59.5	79.5	-
ワックス(部)*1	7	7	7	-	7	7	7	7	7	7	7	7	7
FMR(部)*2	7	-	7	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-
PST(部)*3	-	7	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
顔料(部)*4	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
トナー 粒度分布	1.25	1.26	1.26	1.27	1.24	1.23	1.25	1.28	1.30	1.29	1.28	1.25	1.26
粒子径(μm)	6.5	6.6	6.7	6.4	6.8	7.0	8.0	6.2	6.2	6.8	6.8	6.6	6.4
溶融固化特性 ΔTh(°C)	15	15	13	18	20	20	22	28	28	40	40	1	21
ΔTmelt(°C)	6	6	8	5	6	6	6	5	5	8	8	12	4
ΔTv(°C)	30	30	25	35	35	32	-	-	-	-	-	-	-
最低定着温度(°C)	95	95	105	90	100	110	95	90	120	120	105	140	90
搬送ロール画像欠損	なし	なし	なし	なし	なし	なし	有り	有り	なし	有り	有り	なし	有り
ホットオフセットリチエード(°C)	40	40	30	40	30	30	-	-	-	-	-	-	-

【0076】

- * 1) カルナバワックス(東亜化成(株)製)
- * 2) スチレン系オリゴマー樹脂(三井化学(株)製FMR150)
- * 3) ポリスチレン(重量平均分子量6000)
- * 4) シアン顔料(大日精化(株)製シアニンプル-4993M)

【0077】

表2の結果から、結晶性樹脂を含有し、昇温融解時の動的複素弾性率が 1×10^5 Paとなる温度 T_{mUP} と降温固化時の動的複素弾性率が 1×10^5 Paとなる温度 T_{mDN} との差

10

20

30

40

50

である T_h が 20 以下であり、且つ、昇温融解時に動的複素弾性率が $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ となる温度 $T_{m_{IN}}$ と動的複素弾性率が $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ となる温度 $T_{m_{UP}}$ との差である T_{melt} が 10 以下であるトナー（実施例 1 ~ 6）は、最低定着温度が 110 以下となり、低温定着性に優れ、さらに、搬送ロール画像欠損がみられず、均一な光沢度が得られることが分かる。また、ホットオフセットラチチュードが 30 以上を示し、特に T_v が 30 以上あるものは 40 の幅広いホットオフセットラチチュードが得られた。

【0078】

これに対して、結晶性樹脂を含有するものの、 T_h が 20 以上であるトナー（比較例 1、2、4、5 及び 7）は、いずれも搬送ロール画像欠損が見られ、均一な光沢度が得られないことが分かる。また、 T_h が 20 以下であるが T_{melt} が 10 以上であるトナー（比較例 3）と、結晶性樹脂を含有しないトナー（比較例 6）は、搬送ロール画像欠損が見られないものの、最低定着温度が 120 以上となり、低温定着性が得られないことが分かる。

10

【0079】

尚、実施例 1 において調製したトナー a については、シアン顔料に代えて、マゼンタ顔料（セイカファーストカーミン 1476 T-7；大日精化（株）製）、イエロー顔料（セイカファーストイエロー 2400；大日精化（株）製）、カーボンブラック（カーボンブラック # 25；三菱化学（株）製）を用い、シアントナーを調製した方法と同様な方法により、それぞれ、マゼンタトナー、イエロートナー、ブラックトナーを調製し、シアントナーを加えて 4 色フルカラートナーを得た。次に、画像定着装置を用いて、富士ゼロックス社製カラーペーパー（J 紙）の先端部に、180 mm x 50 mm の大きさで、ブラックトナー、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナーを重ねて、トナー量 1.5 mg/cm^2 の画像を定着させ、続いて、この条件で、連続 99 枚の通紙試験を行い、ベタ画像の搬送ロールによる画像欠損の有無を目視により評価した結果、搬送ロール画像欠損は見られなかった。

20

【0080】

（実施例 7 ~ 12、比較例 8 ~ 10）

表 3 に示した組成の樹脂分散液及びその他の添加剤を丸型ステンレス製フラスコ中に投入し、ホモジナイザー（IKA 社製、ウルトラタラックス T50）を用いて十分に混合・分散した後、加熱用オイルバスにより丸型ステンレス製フラスコを攪拌しながら 52 で 60 分間加熱して凝集粒子分散液を調製した。次に、この凝集粒子分散液に水酸化ナトリウム水溶液（0.5 モル/リットル）を添加し、系内の pH を 7.5 に調整した後、フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら 80 で 1 時間加熱した。続いて、室温迄冷却し、濾過した後、イオン交換水で十分に洗浄し、ヌッチェ式吸引濾過により固液分離を施した。さらに、分離した固形分を 40 のイオン交換水 3 リットル中に再分散し、300 rpm で 15 分間攪拌した後、ヌッチェ式吸引濾過により固液分離を施すという洗浄操作を、ろ液の pH が 6.5 ~ 7.5、電気伝導度 $10 \mu\text{S/cm}$ 以下となるまで繰り返した。ろ液の pH 及び電気伝導度が所定の数値になったところで、ヌッチェ式吸引濾過により ADVANTEC 131 ろ紙を用いて固液分離を行い、得られた固形分を、室温で 12 時間真空乾燥を行いトナー粒子を得た。得られたトナーの粒度分布、粒径、粘弾性測定結果、最低定着温度、搬送ロール画像欠損及びホットオフセットラチチュードの結果を表 3 に示す。

30

40

【0081】

【表 3】

	実 施 例						比 較 例		
	7	8	9	10	11	12	8	9	10
トナー(凝集合法)	n	o	p	q	r	v	s	t	u
結晶性樹脂B分散液(部)	400	500	600	500	700	—	200	200	—
固形分(部)	40	50	60	50	70	—	20	20	—
非晶性樹脂D分散液(部)	—	—	—	—	—	750	—	—	—
固形分(部)	—	—	—	—	—	75	—	—	—
非晶性樹脂F分散液(部)	465	365	265	—	—	—	—	665	—
固形分(部)	46.5	36.5	26.5	—	—	—	—	66.5	—
非晶性樹脂G分散液(部)	—	—	—	86.5	39.3	27.4	158.4	—	206
固形分(部)	—	—	—	36.5	16.5	11.5	66.5	—	86.5
ワックス分散液(部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
固形分(部)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
着色剤分散液1(部)	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4
固形分(部)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
ポリ塩化アルミニウム(部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ノニオン界面活性剤(部)*5	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42
イオン交換水(部)	250	250	250	540	390	352	600	200	700
トナー	1.24	1.23	1.25	1.21	1.21	1.22	1.22	1.25	1.27
粒度分布	6.9	7.0	7.2	6.5	6.8	6.9	7.5	6.8	6.5
粒子径(μm)	10	15	18	3	15	10	0	5	0
溶融固化特性 ΔTh(°C)	8	6	5	4	4	4	20	11	15
ΔTmelt(°C)	60	50	40	50	30	30	—	—	—
最低定着温度(°C)	100	95	90	105	100	100	135	130	140
搬送ロール画像欠損	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
ホットオフセットラチチュード(°C)	80	60	45	60	40	40	—	—	—

【0082】

*5) (ローディア日華(株)製 I G E P A L C A - 8 9 7)

【0083】

表3の結果から、結晶性樹脂を含有し、Thが20以下であり、且つ、Tmeltが10以下であるトナー(実施例7~12)は、最低定着温度が105以下となり、低温定着性に優れ、さらに、搬送ロール画像欠損がみられず、均一な光沢度が得られることが分かる。また、ホットオフセットラチチュードが30度以上を示し、Tvの増加に従いさらに広い優れたホットオフセットラチチュードが得られた。

【0084】

これに対して、Thが20以下であるがTmeltが10以上であるトナー(比較例8、9、10)は、搬送ロール画像欠損が見られないものの、最低定着温度が130以上となり、低温定着性が得られないことが分かる。

【0085】

尚、実施例7において調製したトナーnについては、着色剤分散液1(シアン顔料含有)に代えて、着色剤分散液2(イエロー顔料含有)、着色剤分散液3(マゼンタ顔料含有)、着色剤分散液4(カーボンブラック含有)を用い、シアントナーを調製した方法と同様な方法により、それぞれ、イエロートナー、マゼンタトナー、ブラックトナーを調製し、

シアントナーを加えて4色フルカラートナーを得た。次に、画像定着装置を用いて、富士ゼロックス社製カラーペーパー（J紙）の先端部に、180mm×50mmの大きさで、ブラックトナー、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナーを重ねて、トナー量1.5mg/cm²の画像を定着させ、続いて、この条件で、連続99枚の通紙試験を行い、ベタ画像の搬送ロールによる画像欠損の有無を目視により評価した結果、搬送ロール画像欠損は見られなかった。

【0086】

【発明の効果】

かくして本発明によれば、低温定着性及び耐オフセット性が良好な電子写真用トナー、電子写真用現像剤及びこれらを使用する画像形成方法が得られる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】 本実施の形態が適用される電子写真用トナーの粘弾性挙動を説明するための図である。

【図2】 本実施の形態が適用される電子写真用トナーの好ましい粘弾性挙動を説明するための図である。

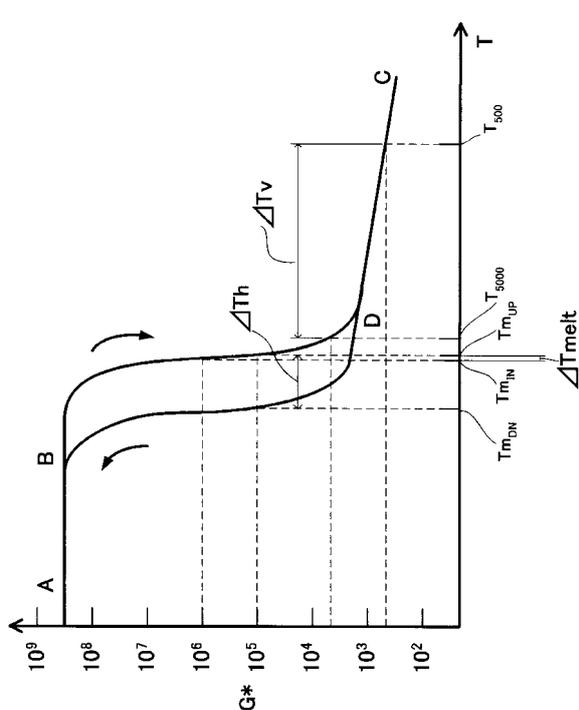
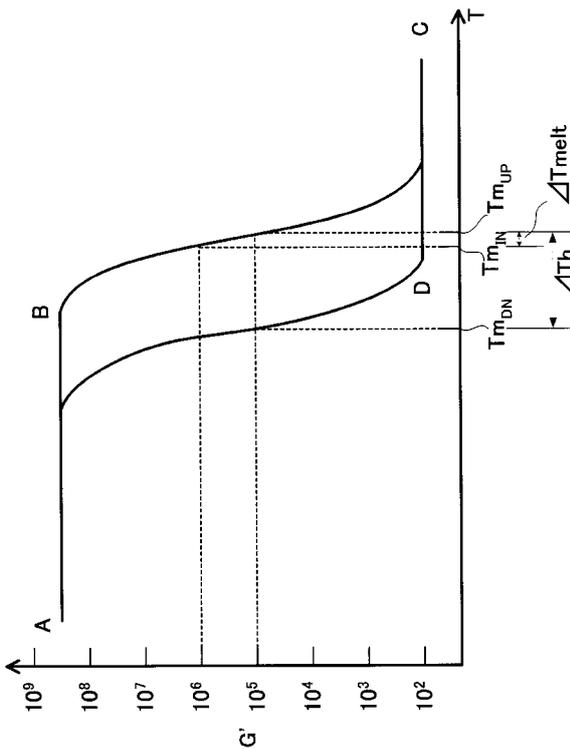
【符号の説明】

G*...動的複素弾性率（単位：Pa）、T...温度（単位：℃）、T_{mUP}...昇温融解時に動的複素弾性率（G*）が1×10⁵Paとなる温度、T_{mIN}...昇温融解時に動的複素弾性率（G*）が1×10⁶Paとなる温度、T_{mDN}...降温固化時に動的複素弾性率（G*）が1×10⁵Paとなる温度、T_{melt}...T_{mUP}とT_{mIN}との温度差（T_{mUP}-T_{mIN}）、T_h...T_{mUP}とT_{mDN}との温度差（T_{mUP}-T_{mDN}）、T₅₀₀₀...昇温融解時に動的複素弾性率（G*）が5×10³Paとなる温度、T₅₀₀...昇温融解時に動的複素弾性率（G*）が5×10²Paとなる温度、T_v...T₅₀₀とT₅₀₀₀との温度差（T₅₀₀-T₅₀₀₀）

20

【図1】

【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 大門 克己
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 今井 孝史
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 石原 由架
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 山田 宏一
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 濱野 弘一
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 福島 紀人
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 有馬 康浩
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 山本 光治
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 磯貝 香苗

- (56)参考文献 特開平02-061648(JP,A)
特開2002-108018(JP,A)
特開2003-050478(JP,A)
特開2004-046095(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/08