

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4038986号  
(P4038986)

(45) 発行日 平成20年1月30日(2008.1.30)

(24) 登録日 平成19年11月16日(2007.11.16)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	311
<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	365
			G03G	9/08	384

請求項の数 20 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2000-548776 (P2000-548776)	(73) 特許権者	000229117
(86) (22) 出願日	平成11年5月12日 (1999.5.12)		日本ゼオン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP1999/002453		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(87) 国際公開番号	W01999/059032	(74) 代理人	100093528
(87) 国際公開日	平成11年11月18日 (1999.11.18)		弁理士 西川 繁明
審査請求日	平成17年8月12日 (2005.8.12)	(72) 発明者	本間 彰
(31) 優先権主張番号	特願平10-146641		神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
(32) 優先日	平成10年5月12日 (1998.5.12)	(72) 発明者	高崎 貴裕
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
			日本ゼオン株式会社総合開発センター内
		審査官	磯貝 香苗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合法トナー及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

着色剤を含有する着色重合体粒子(A)が重合体層(B)により被覆されたコア・シェル構造の重合法トナーにおいて、

(1) テトラヒドロフラン不溶分が60~95重量%であり、かつ、

(2) テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定される重量平均分子量が5万~40万である

ことを特徴とするコア・シェル構造の重合法トナー。

【請求項2】

体積平均粒径が0.1~20μmで、重合体層(B)の平均厚みが0.001~1μmである請求項1記載の重合法トナー。 10

【請求項3】

着色重合体粒子(A)を形成する重合体成分のガラス転移温度(T<sub>g</sub>-A)が60以下で、重合体層(B)を形成する重合体成分のガラス転移温度(T<sub>g</sub>-B)が前記ガラス転移温度(T<sub>g</sub>-A)より10以上高い請求項1記載の重合法トナー。

【請求項4】

着色重合体粒子(A)が、離型剤を更に含有するものである請求項1記載の重合法トナー。

【請求項5】

離型剤が、多官能エステル化合物、低分子量オレフィン類、パラフィンワックス類、及 20

び合成ワックス類からなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項 4 記載の重合法トナー。

【請求項 6】

離型剤が、合成ワックス類のフィッシュアトロプシワックスである請求項 5 記載の重合法トナー。

【請求項 7】

分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくともコア用重合性単量体と着色剤を含有するコア用単量体組成物を微小な液滴に造粒した後、重合開始剤の存在下に懸濁重合して着色重合体粒子 (A) を生成させ、次いで、該着色重合体粒子 (A) の存在下にシェル用重合性単量体を懸濁重合して重合体層 (B) を形成することにより得られたものである請求項 1 記載の重合法トナー。

10

【請求項 8】

コア用重合性単量体とシェル用重合性単量体との重量比が 80 : 20 ~ 99.9 : 0.1 である請求項 7 記載の重合法トナー。

【請求項 9】

コア用重合性単量体がガラス転移温度 (T<sub>g</sub> - A) 60 以下の重合体を形成し得るものであり、シェル用重合性単量体が前記ガラス転移温度 (T<sub>g</sub> - A) より 10 以上高いガラス転移温度 (T<sub>g</sub> - B) を形成し得るものである請求項 7 記載の重合法トナー。

【請求項 10】

コア用単量体組成物が、コア用重合性単量体 100 重量部に対して、離型剤 0.1 ~ 20 重量部を更に含有するものである請求項 7 記載の重合法トナー。

20

【請求項 11】

コア用単量体組成物が、コア用重合性単量体 100 重量部に対して、架橋性単量体 0.1 ~ 3 重量部を更に含有するものである請求項 7 記載の重合法トナー。

【請求項 12】

コア用単量体組成物が、コア用重合性単量体 100 重量部に対して、80 以上のガラス転移温度を有するマクロモノマー 0.01 ~ 1 重量部を更に含有するものである請求項 7 記載の重合法トナー。

【請求項 13】

コア用単量体組成物が、コア用重合性単量体 100 重量部に対して、分子量調整剤 0.01 ~ 10 重量部を更に含有するものである請求項 7 記載の重合法トナー。

30

【請求項 14】

分散安定剤が難水溶性無機分散剤である請求項 7 記載の重合法トナー。

【請求項 15】

着色剤を含有する着色重合体粒子 (A) が重合体層 (B) により被覆されたコア・シェル構造の重合法トナーの製造方法において、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくともコア用重合性単量体と着色剤を含有するコア用単量体組成物を微小な液滴に造粒した後、重合開始剤の存在下に懸濁重合して着色重合体粒子 (A) を生成させ、次いで、該着色重合体粒子 (A) の存在下にシェル用重合性単量体を懸濁重合して、該着色重合体粒子 (A) を被覆する重合体層 (B) を形成させることにより、

40

(1) テトラヒドロフラン不溶分が 60 ~ 95 重量%であり、かつ、

(2) テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定される重量平均分子量が 5 万 ~ 40 万であるコア・シェル構造を有する重合体粒子を生成させることを特徴とするコア・シェル構造の重合法トナーの製造方法。

【請求項 16】

コア用単量体組成物が、コア用重合性単量体 100 重量部に対して、離型剤 0.1 ~ 20 重量部、架橋性単量体 0.1 ~ 3 重量部、及び分子量調整剤 0.01 ~ 10 重量部を更に含有するものである請求項 15 記載の製造方法。

【請求項 17】

50

コア用単量体組成物が、コア用重合性単量体 100 重量部に対して、80 以上のガラス転移温度を有するマクロモノマー 0.01 ~ 1 重量部を更に含有するものである請求項 15 記載の製造方法。

【請求項 18】

コア用重合性単量体とシェル用重合性単量体との重量比が 80 : 20 ~ 99.9 : 0.1 である請求項 15 記載の製造方法。

【請求項 19】

コア用重合性単量体がガラス転移温度 (T<sub>g</sub> - A) 60 以下の重合体を形成し得るものであり、シェル用重合性単量体が前記ガラス転移温度 (T<sub>g</sub> - A) より 10 以上高いガラス転移温度 (T<sub>g</sub> - B) を形成し得るものである請求項 15 記載の製造方法。

10

【請求項 20】

分散安定剤が難水溶性無機分散剤である請求項 15 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、重合法トナー及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するためのコア・シェル構造の重合法トナー及びその製造方法に関する。

背景技術

従来より、電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において、感光体上に形成された静電潜像は、現像剤により現像されている。現像により形成された現像剤像は、必要に応じて紙や OHP シート等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気など種々の方式により定着される。現像剤としては、トナーが単独で使用されるか、あるいはキュアリア粒子や流動化剤と併用されている。トナーとは、結着樹脂中にカーボンブラックなどの着色剤やその他の成分を分散させた着色粒子である。トナーの製造方法には、大別して粉砕法と懸濁重合法とがある。

20

粉砕法では、一般に、熱可塑性樹脂、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶融混合して樹脂組成物とした後、粉砕し、次いで、分級することにより、所望の粒径のトナーを製造している。粉砕法によれば、ある程度優れた特性を有するトナーを得ることができる。しかしながら、粉砕法には、重大な問題点がある。

第一に、粉砕法は、トナー収率を確保するためには、限られたトナー用材料しか選択できない。第二に、粉砕法では、着色剤、帯電制御剤、離型剤などの固体微粒子を熱可塑性樹脂中に均一に分散させることが困難であるため、良好なトナーの流動性や摩擦帯電性などが得られず、トナーの現像性、耐久性能などの特性が低下する。第三に、定着性を改善して、高速印字やフルカラー化に対応するには、トナーのガラス転移温度を下げる必要があるが、ガラス転移温度が低い熱可塑性樹脂を使用すると、樹脂組成物の粉砕が困難になるために、ガラス転移温度を 60 以下にすることができない。そのために、粉砕法により、定着性が改良されたトナーを得ることは困難である。

30

近年、これらの粉砕法における問題点を克服するために、懸濁重合によるトナー（重合法トナー）の製造方法が提案されている。懸濁重合法では、着色剤、帯電制御剤、離型剤などの固体微粒子を低粘度の液体状である重合性単量体に添加し、分散するため、これらを熱可塑性樹脂中に分散させる粉砕法に比べて、十分な均一分散性が確保される。また、懸濁重合法では、一般に、所望の粒径と狭い粒径分布を有する重合体粒子（トナー）を収率 90% 以上という高収率で得ることができるので、粉砕法に比べて、経済的にも有利である。さらに、重合性単量体の種類と組み合わせを選択することにより、重合法トナーのガラス転移温度を調整することができる。このように懸濁重合法を採用することにより、上記粉砕法の問題点を解決することができる。しかしながら、重合法トナーも、近年のトナーに対する要求水準を十分に満足させるには至っていない。

40

最近、電子写真方式の複写機、プリンター等において、消費電力の低減化や高速複写・高速印刷が要求されている。電子写真方式の中で特にエネルギーを消費する工程は、感光体から転写紙などの転写材上にトナー像を転写した後の定着工程である。定着工程では、ト

50

ナーを加熱溶融して転写材上に定着させるために、通常150以上の温度に加熱した加熱ロールが使用されており、その加熱エネルギー源として電力が使用されている。この加熱ロール温度を下げることで、省エネルギーの観点より求められている。加熱ロール温度を下げるには、トナーを従来よりも低温で定着可能なものとする必要がある。すなわち、トナー自体の定着温度を下げる必要がある。また、高速複写と高速印刷が、画像形成装置の複合化やパーソナルコンピュータのネットワーク化が進む中で、強く要求されてきている。高速複写機や高速プリンターを実現するには、従来よりも短時間での定着が必要になっている。トナーの定着温度を下げることでできるならば、加熱ロール温度を制御することにより、定着時間の短縮も可能なため、高速複写や高速印刷にも対応することができる。

10

トナーの設計において、省エネルギーや複写の高速化などの画像形成装置からの要求に応えるには、トナーを構成する結着樹脂（重合体成分）のガラス転移温度を低下させればよい。しかしながら、ガラス転移温度が低い結着樹脂によりトナーを構成すると、保存中や輸送中、あるいは画像形成装置のトナーボックスなどで、トナー同士がブロッキングを起こして凝集体となりやすく、いわゆる保存性の悪いトナーになってしまう。

また、電子写真方式により、鮮明なカラー複写やカラー印刷を行うには、トナーを単に溶融軟化させて転写材上に融着させるだけでは不十分であり、各色のトナーを均一に溶融混合して混色させることが必要である。より具体的に、カラー複写やカラー印刷を行うには、通常3～4色のカラートナーを現像し、転写材上に一度に、あるいは3から4回に分けて転写し、その後、定着をするため、白黒画像に比べて定着するトナーの層厚が厚くなる。このようなカラートナーの定着においては、重なった各色のトナーを均一に溶融することが要求されるので、トナーの定着温度付近での溶融粘度を従来のもものと比べて低く設計する必要がある。トナーの溶融粘度を低くする手法としては、従来トナー用樹脂に比べて、分子量を低くしたり、ガラス転移温度を下げる等の手法があるが、いずれの手法を採用する場合でも、ブロッキングを起しやすく、保存性の悪いトナーになってしまう。

20

このように、トナーの定着温度の低下、印字速度の高速化、及びカラー化に対応するための手法と、トナーの保存性（耐ブロッキング性）とは、逆の相関関係にある。この逆の相関関係を解決する手法として、従来から、様々な提案がなされており、その中には、ガラス転移温度の低い着色重合体粒子（コア）をガラス転移温度の高いポリマーで被覆したコア・シェル構造のトナー（カプセルトナーともいう）も提案されている。しかしながら、従来手法には、多くの解決すべき問題点があった。

30

例えば、特開昭57-45558号公報には、重合によって得られた核体粒子をラテックス水溶液中に混合分散し、当該溶液に水溶性無機塩を加えたり、あるいは当該溶液のpHを変化させることにより、該核体粒子の表面に乳化重合によって形成された微小粒子からなる被覆層を形成する静電荷像現像用トナーの製造方法が提案されている。しかし、この方法により得られたトナーは、微小粒子上に残存する界面活性剤や無機塩の影響により、帯電特性の環境依存性が大きく、特に高温高湿の条件下で帯電が低下するという欠点があった。

特開昭59-62870号公報には、単量体、重合開始剤、及び着色剤を含有するトナー材料を懸濁重合して重合体粒子とし、該重合体粒子のガラス転移温度より高いガラス転移温度を有する単量体を滴下し、該重合体粒子に吸着させて成長せしめる重合方法を採用することにより、貯蔵安定性と熱定着性に優れたトナーを製造する方法が開示されている。しかし、このような方法では、重合体粒子に対して滴下する単量体の割合をかなり多くする必要があり、滴下する単量体の割合が大きすぎると、ガラス転移温度の高い重合体層からなるシェルが厚くなりすぎて、定着温度を十分に低下させることができない。また、このような構造のトナーの重合体粒子（コア）に、定着性改良のために低融点ワックスを含有させても、定着温度とオフセット温度の間隔が少なくなり、定着マージンの狭いトナーしか得られない。

40

一方、加熱ロールを用いた加圧加熱による定着方式においては、熱ロール表面とトナー像とが溶融状態で加圧下に接触するため、トナー像の一部が定着ロール表面に付着して、オ

50

フセット現象を生じやすい。そこで、耐オフセット性を高め、かつ、定着温度が低いトナーを得るために、様々な改良が試みられている。

例えば、特開平1-142557号公報には、低温での定着性と画質の向上を求めて、分子量5000~50000で軟化点が70~160の樹脂を含む内核と、分子量30000~200000で軟化点130以上の樹脂を含む厚さ3 $\mu$ m以下の外皮と、前記内核と前記外皮との間に設けられ着色剤の含有率が10~30%の着色層とからなるカプセルトナーが提案されている。しかし、内核の軟化点が70~160では、十分に低い温度での定着ができない上、樹脂成分の分子量が低いため、オフセット温度も低く、その結果、定着温度領域が狭いものになってしまう。

特開平1-257854号公報には、トナーの摩擦帯電性及びカラー画像における色重ね可能な高い透光性を求めて、芯粒子表面に微小粒子を付着固定してなるトナーにおいて、該芯粒子の軟化点が150以下、数平均分子量が3000~15000、重量平均分子量/数平均分子量が3以下であり、該微小粒子のガラス転移温度が55以上、軟化点が150以下のトナーが提案されている。しかし、このトナーは、耐オフセット性及び低温定着性を十分に満足するものではない。

特公平7-13764号公報には、ゲル成分を0.1~60重量%含有し、かつテトラヒドロフラン可溶成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるクロマトグラムにおいて、分子量1000~25000の領域にメインピーク値を有し、かつ分子量3000~150000の領域に少なくとも1つのサブピークまたはサブショルダーを有し、分子量50万以上の領域にあるA成分を1重量%以上、分子量3万~50万の領域にあるB成分を10~60重量%及び分子量3万以下の領域にあるC成分を20~90重量%有するビニル系重合体を含有する静電荷像現像用トナーが提案されている。

また、特公平7-78646号公報には、バインダー樹脂と着色剤を有する静電荷像現像用トナーにおいて、バインダー樹脂のテトラヒドロフラン不溶分が10~60重量%で、バインダー樹脂のテトラヒドロフラン可溶分のGPCによる分子量分布が5以下で、分子量2000~10000の領域にピークを少なくとも1つ有し、かつ分子量15000~100000の領域にピークまたは肩を少なくとも1つ有し、分子量10000以下の成分がバインダー樹脂に10~50重量%含有されている静電荷像現像用トナーが提案されている。

前記の特公平7-13764号公報及び特公平7-78646号公報に記載されたトナーは、加熱ロール定着方式に適しているとされているが、重合体成分(バインダー樹脂)の分子量が低いため、耐オフセット性が十分ではない。また、これらの公報に具体的に開示されているトナーは、粉碎法によるものであり、粉碎法に伴う諸問題を抱えている。さらに、これらのトナーは、カプセル型ではないため、耐ブロッキング性(保存性)が不十分である。

以上のように、従来より、トナーの製造方法を中心として様々な研究がなされているものの、低温定着が可能で、耐オフセット性及び保存性に優れ、カラートナーとしても実用可能な静電荷像現像用トナーは得られていないというのが現状であった。

#### 発明の開示

本発明の目的は、低温定着性、耐オフセット性、及び保存性に優れた静電荷像現像用トナーを重合法により提供することにある。

より具体的に、本発明の目的は、定着温度が低く、高速印字に対応することができ、カラートナーとしても好適で、しかもオフセット温度が高く、保存性に優れた重合法トナー、並びにその製造方法を提供することにある。

本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、着色剤が結着重合体中に分散した着色重合体粒子をコア粒子とし、その表面を重合体層により被覆したコア・シェル構造の重合法トナーにおいて、テトラヒドロフラン不溶分の割合が大きく、かつ、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量が特定の範囲にある重合法トナーにより、前記目的を達成できることを見いだした。

この重合法トナーは、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくともコア用重合性

10

20

30

40

50

単量体と着色剤を含有するコア用単量体組成物を微小な液滴に造粒した後、重合開始剤の存在下に懸濁重合して着色重合体粒子を生成させた後、該着色重合体粒子の存在下にシェル用重合性単量体を懸濁重合して、該着色重合体粒子(A)を被覆する重合体層を形成させることにより製造することができる。この懸濁重合の際に、架橋性単量体や分子量調整剤などのコア用単量体組成物の組成、さらには造粒条件や重合条件などを調整することにより、所望の特性を有するコア・シェル構造の重合法トナーを製造することができる。

本発明は、これらの知見に基づいて、完成するに到ったものである。

かくして本発明によれば、着色剤を含有する着色重合体粒子(A)が重合体層(B)により被覆されたコア・シェル構造の重合法トナーにおいて、

(1) テトラヒドロフラン不溶分が60~95重量%であり、かつ、

(2) テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定される重量平均分子量が5万~40万であることを特徴とするコア・シェル構造の重合法トナーが提供される。

また、本発明によれば、着色剤を含有する着色重合体粒子(A)が重合体層(B)により被覆されたコア・シェル構造の重合法トナーの製造方法において、

分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくともコア用重合性単量体と着色剤を含有するコア用単量体組成物を微小な液滴に造粒した後、重合開始剤の存在下に懸濁重合して着色重合体粒子(A)を生成させ、次いで、該着色重合体粒子(A)の存在下にシェル用重合性単量体を懸濁重合して、該着色重合体粒子(A)を被覆する重合体層(B)を形成させることにより、

(1) テトラヒドロフラン不溶分が60~95重量%であり、かつ、

(2) テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定される重量平均分子量が5万~40万であるコア・シェル構造を有する重合体粒子を生成させることを特徴とするコア・シェル構造の重合法トナーの製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

コア・シェル構造の重合法トナー

本発明の重合法トナーは、着色剤を含有する着色重合体粒子(A)が重合体層(B)により被覆されたコア・シェル構造を有し、そのテトラヒドロフラン(以下、THFと略記)不溶分、及びTHF可溶分の重量平均分子量が、いずれも選択された特定の範囲内にある点に特徴を有する。THF不溶分及びTHF可溶分の測定法は、後記する。

本発明の重合法トナーは、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくともコア用重合性単量体及び着色剤を含有するコア用単量体組成物を微小な液滴に造粒し、次いで、重合開始剤を用いて懸濁重合してコア用着色重合体粒子を製造し、さらに、シェル用重合性単量体を懸濁重合することによって得ることができる。

1. THF不溶分

THF不溶分(以下、ゲル含量ということがある)は、ソックスレー抽出器を用いて、THFを抽出溶媒として抽出した場合に、該溶媒により抽出されない不溶分の割合(重量%)として測定される。ただし、この測定法では、顔料などの元々THFに不溶性の成分は除外して算出される。

本発明の重合法トナーにおけるTHF不溶分は、60~95重量%、好ましくは60重量%超過、90重量%以下である。THF不溶分が少なすぎると、加熱ロール(定着ロール)による定着時に、オフセット温度(オフセット現象が発生を開始する定着ロールの温度)が低くなって、オフセットが発生しやすくなる。THF不溶分が多すぎると、定着温度が高くなって、低温定着性が低下する。

2. THF可溶分の重量平均分子量

本発明の重合法トナーにおける重量平均分子量は、THF可溶分のGPCによるクロマトグラムにおいて、5万~40万、好ましくは10万~35万、より好ましくは15万~30万である。

THF可溶分の重量平均分子量が小さすぎると、オフセット温度が低くなって、定着時にオフセットが発生しやすくなる。THF可溶分の重量平均分子量が大きすぎると、低温定

10

20

30

40

50

着性が低下する。

#### 重合法トナーの原料

本発明のコア・シェル構造の重合法トナーは、少なくともコア用重合性単量体と着色剤とを含有するコア用単量体組成物を原料として使用する。該コア用単量体組成物には、これら以外に、例えば、架橋性単量体、マクロモノマー、帯電制御剤、離型剤、分子量調整剤、滑剤、分散助剤などの各種成分を含有させることができる。コア用単量体組成物を重合開始剤の存在下に懸濁重合を行うことにより、コア粒子となる着色重合体粒子(A)を生成させる。シェルとなる重合体層(B)は、シェル用重合性単量体を用いて、着色重合体粒子(A)の存在下、重合開始剤により懸濁重合することにより生成させる。以下に、代表的な原料成分について説明するが、必要に応じて、これら以外の添加剤などを任意成分として使用することができる。

10

#### 1. コア用重合性単量体

本発明では、コア用重合性単量体として、通常、ビニル系単量体を使用する。各種ビニル系単量体を、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせることで使用することにより、着色重合体粒子(A)中の重合体成分(結着重合体)のガラス転移温度(Tg)を所望の範囲に調整することができる。

本発明で用いるビニル系単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの(メタ)アクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレンなどのエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドンなどの含窒素ビニル化合物；等が挙げられる。これらのビニル系単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせることで用いてもよい。

20

これらの中でも、コア用重合性単量体としては、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸の誘導体との組み合わせが好適に用いられる。好ましい具体例としては、スチレンとアクリル酸n-ブチル、スチレンとアクリル酸2-エチルヘキシルとの組み合わせを挙げることができる。

30

本発明に使用するコア用重合性単量体としては、定着温度を下げるために、ガラス転移温度(Tg)が通常60以下、好ましくは20~60、より好ましくは40~60の重合体を形成し得るものが好ましい。コア・シェル構造の重合法トナーでは、コアとなる着色重合体粒子を形成する重合体成分のTgを、シェルを形成する重合体成分のTgよりも低くすることにより、定着温度を低くすることができ、しかも保存性(耐ブロッキング性)を高めることができる。コアとシェルを形成する各重合体成分のTgの高低は、相対的なものである。

40

コアとなる着色重合体粒子を形成する重合体成分のTgが高すぎると、重合法トナーの定着温度を十分に低下させることが難しくなり、複写や印刷の高速化、カラー化などに充分に対応することができなくなる。このTgが低すぎると、シェルを形成しても、重合法トナーの保存性が低下しやすくなる。このTgは、50~60の範囲にあることが最も好ましい。コア形成用重合性単量体が高すぎるTgを有する重合体を形成し得るものであると、重合法トナーの定着温度が高くなり、印字の高速化やフルカラー化に対応することが困難になり、また、画像のOHP透過性が低下する。

重合体のTgは、使用する重合性単量体の種類と使用割合に応じて算出される計算値(計算Tgという)である。使用する重合性単量体が1種類の場合には、その単量体から形成される単独重合体のTgを、本発明における重合体のTgと定義する。例えば、ポリスチ

50

レンのT<sub>g</sub>は373Kであるから、単量体としてスチレンを単独で使用する場合には、該単量体は、T<sub>g</sub>が100(373K)の重合体を形成するという。使用する単量体が2種類以上であって、生成する重合体が共重合体の場合には、使用する単量体の種類と使用割合に応じて、共重合体のT<sub>g</sub>を次式によって算出する。

$$100/T_g = W_1/T_1 + W_2/T_2 + W_3/T_3 + \dots + W_n/T_n$$

ただし、式中、

T<sub>g</sub> : (共)重合体のガラス転移温度(絶対温度)

W<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>、W<sub>3</sub>・・・W<sub>n</sub> : 各単量体の重量%(nは、単量体数)

T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、T<sub>3</sub>・・・T<sub>n</sub> : 各単量体から形成される単独重合体のガラス転移温度(絶対温度)(nは、単量体数)

10

## 2. 架橋性単量体

THF可溶分(ゲル含量)を所望の範囲内に調整して、重合法トナーのオフセット(特にホットオフセット)を防ぎ、さらには、重合法トナーの保存性(耐ブロッキング性)をも改善する観点から、重合性単量体とともに、架橋性単量体を用いることが好ましい。架橋性単量体は、重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2以上有する化合物である。

架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体などの芳香族ジビニル化合物；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などのエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテルなどのジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物；等を挙げることができる。

20

これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの架橋性単量体は、コア用重合性単量体100重量部に対して、通常5重量部以下、好ましくは0.1~3重量部、より好ましくは0.3~2重量部の割合で用いられる。架橋性単量体の使用割合は、使用するコア用重合性単量体の種類などにもよるが、前記の選択された範囲のゲル含量を達成するには、コア用重合性単量体100重量部に対して、多くの場合、0.4~1.0重量部程度で充分である。架橋性単量体の使用割合が小さすぎると、十分なゲル含量を得ることができず、逆に大きすぎると、ゲル含量が高くなりすぎたり、硬いコア粒子をなったりして、いずれの場合も良好な重合法トナーを得ることが困難になる。高分子量の架橋剤は、一般に高価であり、また、所望のゲル含量に微調整することが困難な傾向がある。

30

## 3. マクロモノマー

重合法トナーの保存性、耐オフセット性、及び低温定着性のバランスを向上させるために、重合性単量体と共に、マクロモノマーを使用することが好ましい。

マクロモノマー(マクロマーともいう)とは、分子鎖の末端に重合可能な官能基(例えば、炭素-炭素二重結合のような不飽和基)を有する比較的長い線状分子である。マクロモノマーとしては、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するものであって、数平均分子量が1,000~30,000程度のオリゴマーまたはポリマーが好ましい。使用するマクロモノマーの数平均分子量が小さすぎると、重合法トナーの表面部分が柔らかくなり、保存性が低下する傾向を示す。数平均分子量が大きすぎるマクロモノマーを用いると、マクロモノマーの流動性が悪くなり、低温定着性及び保存性が低下するようになる。マクロモノマーの分子鎖の末端に有するビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができ、共重合のしやすさの観点から、メタクリロイル基が好適である。

40

本発明で用いるマクロモノマーは、コア用重合性単量体を重合して得られる重合体のT<sub>g</sub>よりも高いT<sub>g</sub>を有するものが好ましい。コア用重合性単量体を重合して得られる重合体とマクロモノマーとの間でのT<sub>g</sub>の高低は、相対的なものである。T<sub>g</sub>は、通常の示差走査熱量計(DSC)などの測定機器で測定される値である。本発明で使用するマクロモノマーのT<sub>g</sub>は、好ましくは80以上、より好ましくは80~110、特に好ましくは85~105である。

50

本発明に用いるマクロモノマーとしては、例えば、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独で、あるいは2種以上を重合して得られる重合体；ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマー；特開平3-203746号公報に開示されているものなどを挙げることができる。これらマクロモノマーのうち、親水性のもの、特にメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独でまたはこれらを組み合わせて重合して得られる重合体が特に好適である。

マクロモノマーの使用割合は、コア用重合性単量体100重量部に対して、通常0.01~1重量部、好ましくは0.03~0.8重量部である。マクロモノマーの使用割合が小さすぎると、保存性と耐オフセット性が向上しない傾向を示し、逆に、大きすぎると、低温定着性が低下する傾向を示す。

10

#### 4. 着色剤

本発明では、重合法トナーを得るために着色剤を使用する。着色剤は、コアを形成する着色重合体粒子(A)中に含有させる。着色剤として代表的なカーボンブラックは、一次粒径が20~40nmであるものが好ましい。カーボンブラックの一次粒径が小さすぎると分散性が低下し、大きすぎると多価芳香族炭化水素化合物の含有量が多くなって、安全上の問題が生じることがある。

本発明で使用する黒色着色剤としては、例えば、カーボンブラック、ニグロシンベースなどの染顔料類；コバルト、ニッケル、三二酸化鉄、四三酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。

20

カラートナー用着色剤としては、例えば、ネフトールイエロS、ハンザイエロG、C.I.ピグメントイエロ、C.I.バットイエロ、エオシンレーキ、C.I.ピグメントレッド、C.I.ピグメントバイオレット、C.I.バットレッド、フタロシアニンブルー、C.I.ピグメントブルー、C.I.バットブルー、C.I.アシッドブルー等が挙げられる。

染料または顔料は、コア用重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~20重量部、好ましくは1~10重量部の割合で用いられる。磁性粒子は、コア用重合性単量体100重量部に対して、通常1~100重量部、好ましくは5~50重量部の割合で用いられる。

#### 5. 帯電制御剤

30

本発明では、重合法トナーの帯電性を向上させるために、正帯電性または負帯電性を持つ各種の帯電制御剤を用いることができる。帯電制御剤としては、例えば、カルボキシル基または含窒素基を有する有機化合物の金属錯体、含金属染料、ニグロシンなどが挙げられる。より具体的には、ポントロンN01(オリエン化学社製ニグロシン)、ポントロンEX(オリエン化学社製ニグロシン)、スピロンブラックTRH(保土ヶ谷化学社製)、T-77(保土ヶ谷化学社製)、ポントロンS-34(オリエン化学社製)、ポントロンE-84(オリエン化学社製)、コピーブルー-PR(ヘキスト社製)、4級アンモニウム塩含有樹脂、スルホン酸基含有樹脂などの帯電制御樹脂を挙げることができる。

帯電制御剤は、コア用重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部の割合で用いられる。

40

#### 6. 離型剤

本発明では、重合法トナーの離型性を向上させるために、離型剤を使用することが好ましい。離型剤としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラステアレートなどの多官能エステル化合物；低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィン類；天然由来のワックスであるパラフィンワックス類；フィッシュアトロップシュワックスなどの合成ワックス類；などを挙げることができる。離型剤の中でも、融点が50~110のもの好ましい。特に、合成ワックス類であるフィッシュアトロップシュワックスが好適である。離型剤は、コア用重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の割合で使用される。離型剤を使用することにより、低温定

50

着性を向上させることができる。離型剤の使用割合が小さすぎると低温定着性の改善効果が小さく、大きすぎると保存性が低下することがある。

#### 7. 分子量調整剤

本発明では、重合法トナーにおけるTHF可溶分の重量平均分子量を調整するなどの目的で、分子量調整剤を使用することが好ましい。分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げるができる。これらの分子量調整剤は、通常、重合開始前にコア用重合性単量体中に含有させるが、所望により、コア用単量体組成物の重合途中に反応系内に添加することができる。分子量調整剤の使用割合は、コア用重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。分子量調整剤を添加することにより、THF可溶分の重量平均分子量を所望の範囲内に調整することが容易になる。

10

#### 8. 滑剤及び分散助剤

本発明では、例えば、コア用重合性単量体や重合法トナー中への着色剤の均一分散性を向上させるなどの目的で、オレイン酸、ステアリン酸、各種ワックス類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系の各種滑剤；シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを使用することができる。このような滑剤または分散剤は、着色剤の重量を基準として、通常、1/1000~1/1程度の割合で使用される。

#### 9. コア用重合開始剤

本発明では、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有するコア用単量体組成物を微小な液滴として造粒した後、重合開始剤の存在下、懸濁重合して着色重合体粒子を製造する。

20

コア用重合開始剤としては、通常、ラジカル重合開始剤を使用する。ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；4,4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、ジメチル-2,2-アゾビス(2-メチルプロピレート)、2,2-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、2,2-アゾビス-2-メチル-N-1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、1,1-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)などのアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、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ジカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレートなどの過酸化物類；などを例示することができる。これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を使用することもできる。

30

これらのラジカル重合開始剤の中でも、油性ラジカル開始剤が好ましく、特に、10時間半減期の温度が60~80、好ましくは65~80で、かつ、分子量が250以下の有機過酸化物から選択される油性ラジカル開始剤が好ましい。油性ラジカル開始剤の中でも、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートは、重合法トナーの印字時の臭気が少ないこと、臭気などの揮発成分による環境破壊が少ないことから特に好適である。

40

重合開始剤の使用割合は、コア用重合性単量体100重量部に対して、通常0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。また、重合開始剤の使用割合は、水系分散媒体基準で、通常0.001~5重量%である。重合開始剤の使用割合が小さすぎると重合速度が遅くなり、大きすぎると経済的でない。

重合開始剤は、コア用単量体組成物を調製する工程で該単量体組成物中に含有させることができるが、早期重合を抑制するために、重合開始剤以外の成分を混合してコア用単量体組成物を調製し、該単量体組成物を分散安定剤を含有する水系分散媒体中に投入後、攪拌しなから油性の重合開始剤を添加することが好ましい。水系分散媒体中に投入した重合開始剤は、コア用単量体組成物の液滴と接触して、該液滴中に移行する。次いで、水系分

50

散媒体に高剪断力を加えて液滴を分散させることにより、目標とする重合法トナーの粒径と粒径分布に相当する微小な液滴を造粒する。

#### 10 . 分散安定剤

コア用重合性単量体、着色剤、及び必要に応じて各種添加剤を含有するコア用単量体組成物は、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に投入して、微小な液滴に造粒する。

本発明で使用する分散安定剤としては、難水溶性金属化合物のコロイドが好ましい。難水溶性金属化合物としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；等を挙げることができる。これらの中でも、難水溶性金属水酸化物のコロイドは、コア用単量体組成物の微小な液滴、並びに着色重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので好適である。

これらのコロイドは、コア用単量体組成物の微小な液滴並びに生成する着色重合体粒子の表面に付着して、保護層を形成するため、所望の粒径及び粒径分布を有し、形状が球形に整った着色重合体粒子を安定的に得る上で好ましい。

難水溶性金属水酸化物のコロイドは、製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって好適に調製することができ、それによって、難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する水系分散媒体を得ることができる。pHの調整は、通常、アルカリ金属水酸化物の水溶液を用いて行う。したがって、難水溶性金属水酸化物のコロイドとしては、水溶性多価金属化合物とアルカリ金属水酸化物との水相中の反応により生成する難水溶性金属水酸化物のコロイドが好ましい。水溶性多価金属化合物としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉄、銅、マンガン、ニッケル、スズなどの多価金属塩の塩酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩などが挙げられる。アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。pHを調製するために、アンモニア水を併用してもよい。

本発明で使用する難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布 $D_{50}$ （個数粒径分布の50%累積値）が $0.5\mu\text{m}$ 以下で、かつ $D_{90}$ （個数粒径分布の90%累積値）が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きすぎると、重合反応系の安定性が崩れ、得られる重合法トナーの保存性も低下する傾向を示す。分散安定剤は、コア用重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~20重量部の割合で使用する。この使用割合が少なすぎると、十分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成しやすくなる。逆に、この使用割合が大きすぎると、水系分散媒体の粘度が上昇するので好ましくない。

本発明においては、必要に応じて、水溶性高分子を含有する分散安定剤を用いることができる。水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等を例示することができる。本発明においては、界面活性剤を使用する必要はないが、帯電特性の環境依存性が大きくなる範囲で重合を安定に行なうために、界面活性剤を添加してもよい。前記コロイドと界面活性剤を併用することにより、コア用単量体組成物の液滴粒子の均一化が容易になる。

#### 11 . シェル用重合性単量体

本発明で使用するシェル用重合性単量体は、コアの着色重合体粒子(A)を形成する重合体成分のTgよりも高いTgを有する重合体を形成することができるものが好ましい。より具体的には、シェル用重合性単量体としては、スチレン、メチルメタクリレートなどのTgが80以上の重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせ使用することが特に好ましい。コアを形成する重合体成分のTgが60より高い場合に低い場合には、シェル用重合性単量体として、Tgが60以下の重合体を形成するものであってもよい。シェル用重合性単量体により得られる重合体のTgは、重合法トナーの保存性を向上させるために、好ましくは50~120、より好ましくは60~110、特に好ましくは80~105の範囲とすることが望ましい。

シェルの形成する重合体成分のTgが低すぎると、そのTgがコアを形成する重合体成分

のTgより高いものであっても、重合法トナーの保存性が低下することがある。コアを形成する重合体成分とシェルを形成する重合体成分との間のTgの差は、好ましくは10以上、より好ましくは20以上となるように調整することが望ましい。シェル用重合性単量体として、1種または2種以上の単量体を使用するが、該単量体に帯電制御剤を添加して、単量体組成物として使用することもできる。帯電制御剤を添加すると、シェルを形成する重合体層の帯電性が向上し、ひいては、帯電性に優れたコア・シェル構造の重合法トナーを得ることができる。帯電制御剤としては、前述のものを使用することができ、その配合割合は、シェル用重合性単量体100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部である。シェル用重合性単量体には、必要に応じて、帯電制御剤以外の添加剤を加えてもよい。

10

本発明のコア・シェル構造の重合法トナーにおいて、コア用重合性単量体とシェル用重合性単量体との重量比は、好ましくは80:20~99.9:0.1、より好ましくは80:20~99.7:0.3、特に好ましくは90:10~99.5:0.5である。シェル用重合性単量体の割合が過小であると、保存性の改善効果が小さく、逆に、過大であると、低温定着性が低下する。

#### 12. シェル用重合開始剤

本発明では、コアとなる着色重合体粒子の存在下に、シェル用重合体単量体を反応系に添加して、重合を行い、それによって、着色重合体粒子(コア)の表面を重合体層(シェル)により被覆する。反応系に、シェル用重合性単量体を添加する際に、重合開始剤として、水溶性のラジカル開始剤を添加すると、コア・シェル構造の重合法トナーが生成しやすくなるので好ましい。水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が移行したコア粒子の表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体層を形成しやすくなると考えられる。

20

水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；4,4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2-アゾビス-2-メチル-N-1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミドなどのアゾ系開始剤；クメンペルオキシドなどの油溶性開始剤とレドックス触媒の組合せ；などを挙げることができる。水溶性ラジカル開始剤の使用量は、シェル用重合性単量体100重量部に対して、通常1~70重量部、水系媒体基準で、通常0.01~10重量%である。

30

#### 重合法トナーの製造方法

本発明のコア・シェル構造の重合法トナーの製造方法は、基本的には、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有するコア用単量体組成物を微小な液滴として造粒した後、重合開始剤の存在下、懸濁重合して着色重合体粒子を製造し、次いで、該着色重合体粒子の存在下に、シェル用重合性単量体を添加して重合を行う方法である。

##### 1. 造粒工程

コア用重合性単量体と着色剤と、さらに必要に応じて、架橋性単量体、マクロモノマー、分散助剤、帯電制御剤、分子量調整剤、離型剤などの各種成分を混合し、ポールミル等により均一に分散させて均一な混合液(コア用単量体組成物)を調製し、次いで、この混合液を分散安定剤を含有する水系分散媒体中に投入し、高剪断力を有する混合装置を用いて分散して、微小な液滴に造粒する。架橋性単量体の種類や使用割合、分子量調整剤、離型剤などを適宜選択することにより、重合法トナーにおけるTHF不溶分(ゲル含量)や、THF可溶分の重量平均分子量が所望の範囲内になるように調整する。

40

重合開始剤(通常、油溶性重合開始剤)の添加時期は特に限定されないが、コア用単量体組成物の微小な液滴への造粒が終了する前に、水系分散媒体中に添加することが好ましい。重合開始剤を添加する時期は、目標とする重合法トナーの粒径により異なるが、コア用単量体組成物(混合液)の投入後、攪拌により形成される単量体組成物の一次液滴の体積平均粒径が通常50~1,000 $\mu\text{m}$ 、好ましくは100~500 $\mu\text{m}$ となった時点である。重合開始剤の添加時期から、その後の造粒工程までの間、水系分散媒体の温度は、通

50

常 10 ~ 40 、好ましくは 20 ~ 30 の範囲内に調整することが望ましい。

したがって、本発明において、「コア用単量体組成物を微小な液滴に造粒した後、重合開始剤の存在下に懸濁重合して着色重合体粒子(A)を生成させる」とは、造粒工程において、重合開始剤をコア用単量体組成物の液滴と合一させて、最終的に形成される微小な液滴中に移行させ、その重合開始剤を用いて懸濁重合して着色重合体粒子を生成させる態様を包含する。

造粒工程では、前記一次液滴を、目標とする重合法トナーの粒径と粒径分布に見合った粒径と粒径分布を有する二次液滴にまで分散させて、微小な液滴を造粒する。単量体組成物の微小な液滴の体積平均粒径( $d_v$ )は、通常 0.1 ~ 2.0  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0.5 ~ 1.5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 1 ~ 10  $\mu\text{m}$  程度である。コア用単量体組成物からなる液滴の粒径が大きすぎると、着色重合体粒子及び重合法トナーの粒径が大きくなりすぎて、画像の解像度が低下するようになる。

コア用単量体組成物の液滴の体積平均粒径( $d_v$ )と個数平均粒径( $d_p$ )との比( $d_v/d_p$ )で表される粒径分布は、生産規模にもよるが、プラント規模では、通常 1.0 ~ 3.0、好ましくは 1.0 ~ 2.5、より好ましくは 1.0 ~ 2.0 である。該液滴の粒径分布が広すぎると、得られる重合法トナーの定着温度にバラツキが生じ、かぶり、トナーフィルミングなどの不都合を生じやすくなる。該液滴は、好適には、その体積平均粒径  $\pm 1 \mu\text{m}$  の範囲内に 30 体積%以上、好ましくは 50 体積%以上が存在する粒径分布のものである。

コア用単量体組成物の微小な液滴を造粒するには、通常、TK式ホモミキサーなどの高剪断攪拌が可能な攪拌機を使用する。また、高速回転する回転子と、それを取り囲みかつ小孔または櫛歯を有する固定子とを備えた造粒装置を用い、該回転子と固定子との間の隙間に、単量体組成物を含有する水系分散媒体を流通させて、単量体組成物を微細な粒径の液滴に造粒することができる。このような造粒装置としては、エムテック株式会社製のクリアミックス(cleamix)、株式会社荏原製作所製のエバラマイルダーなどを挙げることができる。コア用単量体組成物に十分な高剪断力を加えて攪拌し、分散させることにより、液滴の粒径分布を狭くする。造粒時間は、生産規模によって異なるが、この造粒工程で、剪断時間が短すぎたり、液滴の粒径分布が大きすぎると、均一な形状の液滴の造粒が不十分となり、重合法トナーの球形度にも悪影響を及ぼすことがある。

水系分散媒体中のコア用重合性単量体の濃度は、通常 5 ~ 40 重量%、好ましくは 8 ~ 30 重量%である。

## 2. 着色重合体粒子の製造工程

本発明では、分散安定剤を含有する水系分散媒体中でコア用単量体組成物の微小な液滴を造粒した後、懸濁重合を行って、コアとなる着色重合体粒子を製造する。この場合、造粒工程を別の容器で行い、次いで、造粒工程で得られた液滴粒子を含有する懸濁液を重合反応器に仕込んで、懸濁重合を行うことが、反応器内でのスケールの生成や、粗大粒子の生成を抑制する上で好ましい。同じ容器内で造粒工程と懸濁重合工程を実施すると、スケールが生成しやすくなる。

懸濁重合は、通常、攪拌機を備えた反応器内に、造粒工程で調製した懸濁液を仕込んで、反応温度を制御しながら実施する。反応温度は、通常 5 ~ 120、好ましくは 30 ~ 120、より好ましくは 35 ~ 95 である。反応温度が低すぎると、触媒活性の高い重合開始剤を使用する必要があり、重合反応の管理が難しくなる。反応温度が高すぎると、コア用単量体組成物中の離型剤などの添加剤成分が着色重合体粒子の表面にブリードしやすくなり、重合法トナーの保存性が悪くなる。

コア粒子を得るための懸濁重合は、重合性単量体の転化率が通常 80%以上、好ましくは 85%以上、より好ましくは 90%以上となるまで行う。転化率が低すぎると、シェル用重合性単量体を添加して重合体層の形成を行った場合、コア用重合性単量体が多量に残存しているため、それがシェル用重合性単量体と共重合して、十分に高Tgの重合体層(シェル)を形成することが困難になる。コア用重合性単量体とシェル用重合性単量体との間で、生成する重合体のTgの差異が小さい場合や、シェル用重合性単量体の使用割合が小

10

20

30

40

50

さい場合、あるいは高度の保存性が必要とされる場合などは、コア用重合性単量体の転化率が好ましくは95%以上、より好ましくは98%以上、特に好ましくは99%以上となるまで懸濁重合を行うことが望ましい。

コアを形成する着色重合体粒子の体積平均粒径( $d_v$ )は、通常0.1~20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.5~15 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは1~10 $\mu\text{m}$ である。着色重合体粒子の体積平均粒径( $d_v$ )と数平均粒径( $d_p$ )との比で表される粒径分布( $d_v/d_p$ )は、通常、2.5以下、好ましくは2.0以下、より好ましくは1.7以下である。特に高画質を与えることができる重合法トナーを得る場合には、粒径分布は、好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.4以下にまで小さくすることができる。粒径分布の下限は、1.0程度である。着色重合体粒子の粒径分布が大きすぎると、コア・シェル構造の重合法トナーの粒径分布が大きくなりすぎて、高画質を得ることが難しくなる。

10

### 3. 重合体層(シェル)形成工程

本発明では、コア・シェル構造の重合法トナーを得るために、前記工程で調製した着色重合体粒子(A)の存在下に、シェル用重合性単量体を添加し、重合開始剤を用いて、該着色重合体粒子(A)を被覆する重合体層(B)を形成する。このシェル形成工程では、シェル用重合開始剤として、前述の水溶性ラジカル開始剤を添加することが好ましい。

シェル用重合性単量体は、コアとなる着色重合体粒子の数平均粒子径よりも小さい液滴として反応系に添加して重合すると、コア粒子表面に移行して重合体層を形成しやすいので好ましい。シェル用重合性単量体の液滴の粒径を小さくするには、例えば、水系分散媒体中で超音波乳化機などを用いて、微分散処理を行う方法を挙げることができる。

20

本発明においては、シェル用重合性単量体に帯電制御剤を混合した後、反応系に添加して重合させることができ、それによって、重合法トナーの帯電性を向上させることができる。

シェル用重合性単量体をコア粒子の存在下に重合する具体的な方法としては、前記コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法、あるいは別の反応系で得たコア粒子を反応器に仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して、段階的に重合する方法などを挙げることができる。シェル用重合性単量体は、反応系中に一括して添加するか、あるいはプランジャポンプなどのポンプを使用して、連続的または断続的に添加することができる。

この工程では、反応系内の重合性単量体の転化率が通常95%以上、好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上になるまで重合反応を行うことが、未反応単量体の残留が少ない重合法トナーを得る上で望ましい。

30

このシェル形成工程により、本発明のコア・シェル構造の重合法トナーを得ることができる。シェル(重合体層)の平均厚みは、通常0.001~1 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.003~0.5 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.005~0.2 $\mu\text{m}$ である。シェルの厚みが大きすぎると定着性が低下し、小さすぎると保存性が低下する。ここで、重合法トナーのシェルの厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子のシェル厚みを直接測ることにより得ることができる。電子顕微鏡でコアとシェルとを明瞭に区別して観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径及びシェルを形成する重合性単量体の使用量から、シェルの平均厚みを算定することができる。

40

シェルの厚みは、通常極めて薄いため、コア・シェル構造の重合法トナーの体積平均粒径( $d_v$ )は、通常0.1~20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.5~15 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは1~10 $\mu\text{m}$ の範囲となる。重合法トナーの体積平均粒径( $d_v$ )と数平均粒径( $d_p$ )との比で表される粒径分布( $d_v/d_p$ )は、通常2.5以下、好ましくは2.0以下、より好ましくは1.7以下である。特に高画質を与えることができる重合法トナーを得る場合には、粒径分布は、好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.4以下にまで小さくすることができる。粒径分布の下限は、1.0程度である。重合法トナーの粒径分布が大きすぎると、解像度や階調性が低下する。

本発明の製造方法では、各成分の種類や使用割合、特にコア用単量体組成物に含有させる架橋性単量体の種類や使用割合、分子量制御剤や離型剤などの添加剤の種類と使用割合、

50

造粒工程を含む重合方法などを制御することにより、

- (1) テトラヒドロフラン不溶分が60～95重量%であり、かつ、
- (2) テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定される重量平均分子量が5万～40万であるコア・シェル構造を持つ重合体粒子を生成させる。

#### 現像剤

本発明の重合法トナーは、そのまま、あるいは流動化剤を外添することにより、一成分現像剤として使用することができるが、所望により、キャリア粒子と併用して、二成分現像剤として使用することもできる。

本発明の重合法トナーを含有する現像剤の製造に用いられる外添剤としては、無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアがメタクリル酸エステル共重合体でシェルがスチレン重合体で形成されたコア・シェル型粒子、コアがスチレン重合体でシェルがメタクリル酸エステル共重合体で形成されたコア・シェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、無機酸化物粒子、特に二酸化ケイ素粒子が好適である。これらの粒子表面を疎水化処理することができるが、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、重合法トナー粒子100重量部に対して、通常0.1～6重量部である。外添剤は、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

外添剤は、通常、外添剤と重合法トナー粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌して行う。外添剤は、重合法トナーの表面に付着する。外添剤は、重合法トナーの流動性を向上させるが、また、研磨剤としても作用し、感光体上でのトナーフィルミングの生成を抑制することができる。

本発明の重合法トナーが適用される画像形成装置は、一般に、感光体、感光体の表面を帯電する手段、感光体の表面に静電潜像を形成する手段、現像剤を収容する手段、現像剤を供給して感光体表面の静電潜像を現像し、トナー像を形成する手段、及び該トナー像を感光体表面から転写材に転写する手段とを有するものである。

#### 実施例

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。以下、部及び%は、特に断りのない限り、重量基準である。各種物性等の測定方法は、次のとおりである。

##### (1) THF不溶分(ゲル含量)

重合法トナーを1g精秤し、円筒ろ紙(東洋ろ紙社製、86Rサイズ28×100mm)に入れ、それをソックスレー抽出器内に置き、抽出溶媒としてテトラヒドロフランを下部のフラスコに入れ、常法により6時間抽出した。抽出後、抽出溶媒を回収し、抽出溶媒中に抽出された可溶性成分をエバポレータにて分離後、抽出固形分量を精秤し、以下の計算からTHF不溶分(重量%)を算出した。

$$\text{THF不溶分}(\%) = [(T \times P - S) / (T \times P)] \times 100$$

T: トナーサンプル量(g)

P: トナー中のカーボンブラック以外の比率

S: 抽出固形分量(g)

##### (2) THF可溶分の重量平均分子量

重合法トナーをテトラヒドロフランに溶解して1重量%の試料を作製し、孔径0.45μmのフィルターでろ過した後、以下の条件でサイズ排除クロマトグラフ測定を行い、単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線を用いて、THF可溶分の重量平均分子量を測定した。

カラム：KF-802、803、804、805 (Shodex製)

検出器：RI (極性 POS)

流量：1.0ml/分

注入量：100 $\mu$ l

溶離液：THF

### (3) シェル厚み

シェルの厚みが厚ければ、マルチサイザーや電子顕微鏡で測定が可能であるが、実施例や比較例におけるように、シェル厚みが薄い場合には、以下の式を用いて算定した。

$$(r+x)^3 / r^3 = 1 + (s/100) \quad (i)$$

ここで、

r：シェル用単量体添加前のコア粒径 (マルチサイザーの体積平均 粒径) の半径 ( $\mu$ m)、

x：シェル厚み ( $\mu$ m)、

s：シェル用単量体の部数 (コア用単量体 100重量部に対し)、

：シェル重合体の密度 ( $g/cm^3$ )

である。

前記式 (i) を変換すると、式 (ii) が導かれる。

$$(x+r)/r = [1 + (s/100)]^{1/3} \quad (ii)$$

この式 (ii) に、 $x/r = 1$  を代入すると、式 (iii) が得られる。

$$(x+r)/r = [1 + (s/100)]^{1/3} \quad (iii)$$

この式 (iii) から、式 (iv) が導かれる。

$$x = r [1 + (s/100)]^{1/3} - r \quad (iv)$$

シェル厚みは、 $x/r = 1$  と仮定して、式 (iv) を用いて算定した。

### (4) 重合法トナーのガラス転移温度

重合法トナー 5mg を、P/N 52-023 PDC PAN (セイコー電子工業株式会社製、Al、200pcs/set) に秤量し、セイコー電子工業 (株) 製 SSC5200H 熱分析システムを用いて、示差走査熱量測定 (DSC) を行い、ガラス転移温度を測定した。測定は、サンプルを一度 100 に加熱し、次いで、0 に冷却した後、0 から 100 まで 10 / 分で昇温して行った。

### (5) 定着温度

市販の非磁性・成分現像方式のプリンター (4枚機; 1分間に4枚複写) を改造し、その定着ロール部の温度を変化できるようにした。この改造プリンターを用いて、定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度を変化させて、それぞれの温度での現像剤の定着率を測定し、温度・定着率の関係を求めることにより行った。

定着率は、改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域の、テープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度を ID 前、テープ剥離後の画像濃度を ID 後とすると、定着率は、次式から算出することができる。

$$\text{定着率}(\%) = (ID \text{後} / ID \text{前}) \times 100$$

ここで、テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ (住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ 810-3-18) を貼り、一定圧力で押圧して付着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作である。画像濃度は、マクベス社製反射画像濃度測定機を用いて測定した。

この定着試験において、定着率 80% の定着ロール温度を現像剤の定着温度と評価した。

### (6) オフセット温度

定着温度と同様に温度を変えて、黒ベタを印字させ、その時に、オフセットの発生の有無から判断した。この温度と定着温度との差が大きいほど、耐オフセット性に優れている。

### (7) 保存性

現像剤を密閉可能な容器に入れて、密閉した後、該容器を 55 の温度に保持した恒温水槽の中に沈めた。8時間経過した後、恒温水槽から容器を取り出し、容器内の現像剤を 42メッシュの篩上に移した。この際、容器内で現像剤の凝集構造を破壊しないように、容

10

20

30

40

50

器内から現像剤を静かに取り出し、かつ、注意深く篩上に移す。この篩を、前記の粉体測定機を用いて、振動強度4.5目盛の条件で、30秒間振動した後、篩上に残った現像剤の重量を測定し、凝集現像剤の重量とした。最初に容器に入れた現像剤の重量に対する凝集現像剤の重量の割合(重量%)を算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を保存性の指標とした。

[実施例1]

(1) コア用単量体組成物の調製

スチレン80.5部及びn-ブチルアクリレート19.5部からなるコア用重合性単量体(共重合体の計算 $T_g = 55$ )、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー(東亜合成化学工業社製、「AA6」、 $T_g = 94$ )0.3部、ジビニルベンゼン0.5部、t-ドデシルメルカプタン1.2部、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名「#25B」)7部、帯電制御剤(保土ヶ谷化学社製、商品名「スピロンブラックTRH」)1部、及び離型剤(天然ガス系フィッシュアトロプシュワックス(シェル・MDS社製、商品名「FT-100」、融点92)2部を、メディア型湿式粉碎機を用いて湿式粉碎を行い、コア用単量体組成物を得た。

10

(2) 分散安定剤を含有する水系分散媒体の調製

イオン交換水250部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)10.2部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属)6.2部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムのコロイド(難水溶性金属水酸化物のコロイド)を含有する水系分散媒体を調製した。

20

生成したコロイドの粒径分布をマイクロトラック粒径分布測定器(日機装社製)で測定したところ、 $D_{50}$ (個数粒径分布の50%累積値)が $0.35\mu\text{m}$ で、 $D_{90}$ (個数粒径分布の90%累積値)が $0.84\mu\text{m}$ であった。このマイクロトラック粒径分布測定器による測定においては、測定レンジ= $0.12\sim 704\mu\text{m}$ 、測定時間=30秒、媒体=イオン交換水の条件で行った。

(3) シェル用重合性単量体の調製

メチルメタクリレート(重合体の計算 $T_g = 105$ )3部と水100部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水系分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、得られた単量体の液滴を1%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に濃度3%で加え、マイクロトラック粒径分布測定器で測定したところ、 $D_{90}$ が $1.6\mu\text{m}$ であった。

30

(4) 造粒工程

上記(2)で得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上記(1)のコア用単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこに重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製、「パーブチルO」)6部を添加した後、エバマイルダーMDN303V型(荏原製作所製)を用いて15,000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、コア用単量体組成物の液滴を造粒した。

造粒したコア用単量体組成物の水系分散液を、攪拌翼を装着した10Lの反応器に入れ、85で重合反応を開始して、重合転化率がほぼ100%に達したときに、サンプリングし、生成した着色重合体粒子(コア粒子)の平均粒径を測定した。この結果、コア粒子の体積平均粒径は、 $7.0\mu\text{m}$ であった。

40

前記シェル用重合性単量体の水系分散液、及び水溶性開始剤として2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド][和光純薬社製、商品名「VA-086」]0.3部を蒸留水65部に溶解した溶液を反応器に入れた。4時間重合を継続した後、反応を停止し、pH9.5の反応混合物を得た。反応混合物を攪拌しながら、硫酸を添加してpHを約5.0にして酸洗浄(25、10分間)を行った。次いで、濾過、脱水し、脱水後、洗浄水を振りかけて水洗浄を行った。その後、乾燥器(45)にて二昼夜乾燥を行いコア・シェル構造の重合体粒子を得た。得られた重合体粒子(重合法トナー)におけるTHF不溶分(ゲル含量)は64重量%であり、THF可溶分の重量平均分子量は23万であった。

50

上記で得られた重合体粒子 100 部に、疎水化処理した平均粒子径 14 nm のシリカ（デグサ社製；商品名「R202」）0.8 部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、非磁性一成分現像剤を製造した。このようにして得られた重合法トナー及び現像剤の物性を表 1 に示す。

〔実施例 2〕

実施例 1 において、ジビニルベンゼン 0.5 部及び t - ドデシルメルカプタン 1.2 部を、それぞれ 0.8 部及び 1.75 部に代えた他は、実施例 1 と同様にして重合法トナー及び現像剤を得た。得られた重合法トナーのゲル含量は 86 % で、THF 可溶分の重量平均分子量は 16 万であった。結果を表 1 に示す。

〔比較例 1〕

実施例 1 において、ジビニルベンゼン 0.5 部を 0.4 部に代えた他は、実施例 1 と同様にして重合法トナー及び現像剤を得た。得られた重合法トナーのゲル含量は 54 % で、THF 可溶分の重量平均分子量は 20 万であった。結果を表 1 に示す。

〔比較例 2〕

実施例 1 において、ジビニルベンゼン 0.5 部及び t - ドデシルメルカプタン 1.2 部を、それぞれ 0.7 部及び 1.0 部に代えた他は、実施例 1 と同様にして重合法トナー及び現像剤を得た。得られた重合法トナーのゲル含量は 97 % で、THF 可溶分の重量平均分子量は 28 万であった。結果を表 1 に示す。

〔比較例 3〕

実施例 1 において、t - ドデシルメルカプタン 1.2 部を 0.7 部に代えた他は、実施例 1 と同様にして重合法トナー及び現像剤を得た。得られた重合法トナーのゲル含量は 72 % で、THF 可溶分の重量平均分子量は 44 万であった。結果を表 1 に示す。

10

20

表 1

	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
コア用単量体組成物 (部)					
スチレン	80.5	80.5	80.5	80.5	80.5
n-ブチルアクリレート	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
マクロモノマー	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ジビニルベンゼン	0.5	0.8	0.4	0.7	0.5
セードデシルメルカプタン	1.2	1.75	1.2	1.0	0.7
カーボンブラック	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
離型剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
帯電制御剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
シェル用単量体 (部)					
メチルメタクリレート	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
重合法トナー					
体積平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	7.1	7.1	7.1	7.0	7.0
シェル厚 ( $\mu\text{m}$ )	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
ガラス転移温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	55	56	54	58	58
THF不溶分 (重量%)	64	86	54	97	72
THF可溶分の重量平均分子量 ( $\times 10^4$ )	23	16	20	28	44
現像剤物性					
定着温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	120	125	115	160	150
オフセット温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	180	190	150	200	210
保存性 (%)	1	2	6	2	1

(脚注)

(1) 離型剤：フィッシャートロブシュワックス (シェル・MDS社製、商品名「FT-100」、融点92)

(2) 帯電制御剤：保土ヶ谷化学社製、商品名「スピロンブラックTRH」

(3) THF不溶分：重合法トナーにおけるテトラヒドロフラン不溶分の割合 (ゲル含量)

(4) THF可溶分の重量平均分子量：重合法トナーにおけるテトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量

表1の結果から明らかなように、(1) THF不溶分が60~95重量%であり、かつ、(2) THF可溶分のGPCにより測定される重量平均分子量が5万~40万であるコア・シェル構造の重合法トナー (実施例1~2) は、定着温度が低く、オフセット温度が高く、保存性に優れており、現像剤特性が高度にバランスしている。本発明の重合法トナーは、低温定着性に優れていることから、印字速度の高速化、フルカラー化などに対応することができる。また、本発明の重合法トナーは、オフセット温度が比較的高いことから、

10

20

30

40

50

オフセット現象を効果的に抑制することができ、印字温度の幅も広い。さらに、本発明の重合法トナーは、保存性に優れており、ブロッキング現象が効果的に抑制されるため、連続印字や長期間の印字後の画質の変化も抑制される。

これに対して、T H F不溶分（ゲル含量）が小さすぎる場合（比較例1）には、オフセット温度が低くなり、耐オフセット性が低下することに加えて、保存性も低下傾向を示す。T H F不溶分（ゲル含量）が大きすぎる場合（比較例2）には、定着温度が高くなり、印字速度の高速化やフルカラー化に対応することが困難である。T H F可溶分のGPCにより測定される重量平均分子量が大きすぎる場合（比較例3）には定着温度が高くなり、前記と同様の不都合を生じる。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、低温定着性、耐オフセット性、保存性に優れた静電荷像現像用トナーが提供される。本発明の重合法トナーは、定着温度が低く、高速印字に対応することができ、カラートナーとしても好適で、しかもオフセット温度が高く、保存性に優れている。したがって、本発明のコア・シェル構造の重合法トナーを現像剤として使用することにより、印字特性が優れ、通常よりも低温で定着ができ、高速印字、高速複写しても定着性に優れ、カラー印字、カラー複写しても色むらが生じないので、各種の電子写真方式の印刷機や複写機に好適に使用することができる。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-110244(JP,A)  
特開平02-163749(JP,A)  
特開平02-118668(JP,A)  
特開昭58-176643(JP,A)  
特開昭62-061632(JP,A)  
特開昭58-205162(JP,A)  
特開昭63-128362(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/08