

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



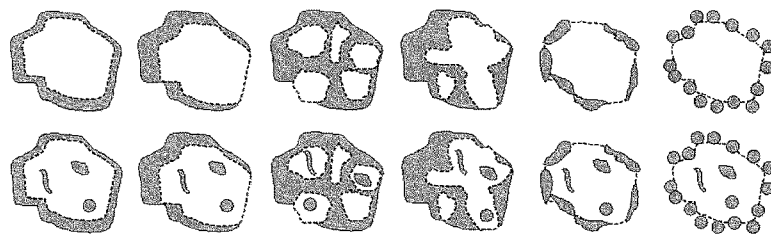
(10) 国際公開番号
WO 2013/146234 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/08 (2006.01) *G03G 15/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/056858
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 12 日(12.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-082217 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 太田 匡哉(OTA Masaya); 〒9428611 新潟県上越市福田町 1 番地 三菱化学株式会社内 Niigata (JP). 佐野 志穂(SANO Shiho); 〒9428611 新潟県上越市福田町 1 番地 三菱化学株式会社内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC IMAGE

(54) 発明の名称: 静電荷像現像用トナー

[図10]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a toner for developing electrostatic images (hereinafter, referred to as toner) which is inhibited from dusting when fixed, has improved hot offset resistance, and gives excellent image quality. The invention relates to a toner which comprises a binder resin, a colorant, and a wax that has a melting point of 55-90°C in the state of being contained in the toner and which has a value of Dt that satisfies the following relationship. $101 \leq Dt \leq 195, 449/Vp - 1, 040$ [In the relationship, Dt represents the amount of dust scattered when the toner is heated in a static environment, and Vp represents the print speed (sheets/min) in terms of A4 long edge feed in an image-forming device and is 171.2 or less.]

(57) 要約: 本発明は定着時のダストを抑制し、耐ホットオフセット性を向上し、画質に優れた静電荷像現像用トナー（以下、トナー）を提供することを目的とする。本発明は結着樹脂、着色剤及びトナーに含有された状態における融点が 55～90℃のワックスを含有し、その Dt 値が下記式を満たすトナーに関する。 $101 \leq Dt \leq 195, 449/Vp - 1, 040$ [式中 Dt は該トナーを静的環境下で加熱した際の粉塵放散量、 Vp は画像形成装置における A4 横換算での印刷速度（枚/分）を表す。但し Vp は 171.2 以下。]

WO 2013/146234 A1

明 細 書

発明の名称： 静電荷像現像用トナー

技術分野

[0001] 本発明は、電子写真方式の複写機及び画像形成装置に用いられる静電荷像現像用トナーに関する。

背景技術

[0002] 近年における複写機やプリンター等の普及に伴いオフィス環境における人体への影響に対して、欧州を中心とした環境規格が制定されるようになってきた。更に、高速印刷時においては、単位時間当たりに消費される静電荷像現像用トナーの使用量が多くなるため、より多くの有機性揮発性成分や粉塵を拡散させる事となる。また電子写真プロセスは、今までのオフィスユース等における文字印刷だけでなく、写真印刷などのグラフィックユースの場にも活躍領域が拡大されており、紙一枚あたりに使用する静電荷像現像用トナーの使用量も飛躍的に増加している。このようなニーズの変化によって、高速・多量印刷という単位時間当たりに消費される静電荷像現像用トナーの使用量が多い場合においても、有機性揮発性成分や粉塵を拡散させにくい静電荷像現像用トナーを求める声が年々大きくなってきている。

[0003] 近年、環境規格の中でも最も厳格な『ブルーエンジェル』認定を取得する画像形成装置が増加してきており、電子写真定着システムにおいては、高温の定着時に発生して装置外に放散される物質、具体的には昇華物質による粉塵（ダスト）及び有機性揮発物質を、ECMA-328/RAL-UZ122に規定された規制値以下にすることが求められている。また、日本においても、複写機及び複合機等でのエコマークの認定基準として、2008年の再改訂時よりRAL-UZ122の規制値をそのまま採用しており、これらの基準に対応することが求められている。

[0004] この様な動きの中、例えば特許文献1には、定着時に発生するダストを抑制しつつ低温定着性と耐ブロッキング性を両立させる静電荷像現像用トナー

が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2011-81042号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、前記特許文献1で提案されている静電荷像現像用トナーは、定着時に発生するダストを抑制しつつ低温定着と耐ブロッキング性に優れたトナーを提供しているものの、耐ホットオフセット性を満足できるものではなかった。ここで、耐ホットオフセット性とは、定着装置から受けた熱によりトナーが溶融し粘度が低下した際、そのトナーの離形力不足や内部凝集力の不足により定着ローラー側にもトナーが付着したり、部分的に定着ローラーと紙との間で引き伸ばされたトナーが紙側に戻る事により、ブリストと呼ばれる光沢ムラを発生させ画像劣化を生ずる現象を防止する性能をいう。特に、グラフィックユースにおける静電荷像現像用トナーの紙への付着量が多くなる場合においては、その耐ホットオフセット性は実用的ではなかった。

[0007] 本発明の目的は、定着時に発生するダストを抑制しつつ紙への静電荷像現像用トナー付着量が多くなるグラフィックユース時の耐ホットオフセット性を向上させ、画質に優れた静電荷像現像用トナーを提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、トナーから放出される昇華性物質の量（粉塵放散量（ D_t ））を特定の式により算出される特定の数値範囲に制御した場合に、定着時に発生するダストを抑制しつつ、耐ホットオフセット性も向上させる事を見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち本発明は以下に示すものである。

[1] 結着樹脂、着色剤及びワックスを含有する静電荷像現像用トナーであって、

前記静電荷像現像用トナー中に含有された状態における前記ワックスの融点が55℃以上90℃以下に少なくとも1点存在し、かつ

前記静電荷像現像用トナーの粉塵放散量(D_t)が、下記式(1)を満たす静電荷像現像用トナー。

$$101 \leq D_t \leq 195, 449 / V_p - 1, 040 \quad (1)$$

[上記式中、D_tは前記静電荷像現像用トナーを加熱した際に発生する1分当たりの粉塵放散量(CPM)を表し、V_pは画像形成装置におけるA4横換算での印刷速度(枚/分)を表す。但しV_pは、171.2以下とする。

]

[2] 前記静電荷像現像用トナーの粉塵放散量(D_t)が、下記式(2)を満たす前記[1]記載の静電荷像現像用トナー。

$$101 \leq D_t \leq 117, 262 / V_p - 1, 039 \quad (2)$$

[上記式中、D_tは前記静電荷像現像用トナーを加熱した際に発生する1分当たりの粉塵放散量(CPM)を表し、V_pは画像形成装置におけるA4横換算での印刷速度(枚/分)を表す。但しV_pは、102.8以下とする。

]

[3] 前記静電荷像現像用トナーの粉塵放散量(D_t)が、下記式(3)を満たす前記[2]記載の静電荷像現像用トナー。

$$101 \leq D_t \leq 71, 653 / V_p - 1, 039 \quad (3)$$

[上記式中、D_tは前記静電荷像現像用トナーを加熱した際に発生する1分当たりの粉塵放散量(CPM)を表し、V_pは画像形成装置におけるA4横換算での印刷速度(枚/分)を表す。但しV_pは、62.8以下とする。]

[4] 前記静電荷像現像用トナーの粉塵放散量(D_t)が、下記式(4)を満たす前記[3]記載の静電荷像現像用トナー。

$$101 \leq D_t \leq 52, 104 / V_p - 1, 039 \quad (4)$$

[上記式中、D_tは前記静電荷像現像用トナーを加熱した際に発生する1分

当たりの粉塵放散量（CPM）を表し、 V_p は画像形成装置におけるA4横換算での印刷速度（枚／分）を表す。但し V_p は、45.7以下とする。]

[5] 前記 V_p の値が20以上である前記[1]から[4]のいずれか1に記載の静電荷像現像用トナー。

[6] 前記 V_p の値が30以上である前記[1]から[5]のいずれか1に記載の静電荷像現像用トナー。

[7] 前記静電荷像現像用トナー中に含まれた状態における前記ワックスの融点が、55℃以上70℃未満と70℃以上80℃以下とにそれぞれ1点以上存在する前記[1]から[6]のいずれか1に記載の静電荷像現像用トナー。

[8] 前記静電荷像現像用トナーが下記（a）から（c）の要件を満たす、前記[1]から[7]のいずれか1に記載の静電荷像現像用トナー。

（a）前記静電荷像現像用トナーが少なくともワックス成分Xとワックス成分Yの2種類のワックスを含有する。

（b）前記ワックス成分Yの粉塵放散量は前記ワックス成分Xの粉塵放散量よりも多い。

（c）前記ワックス成分Xの含有量が前記ワックス成分Yの含有量よりも多い。

[9] 前記ワックス成分Yの全ワックス成分中における割合が0.1質量%以上10質量%未満である前記[8]に記載の静電荷像現像用トナー。

[10] 前記静電荷像現像用トナーが下記（a）、（b）及び（d）の要件を満たす、前記[1]～[9]のいずれか1に記載の静電荷像現像用トナー。

（a）前記静電荷像現像用トナーが少なくともワックス成分Xとワックス成分Yの2種類のワックスを含有する。

（b）前記ワックス成分Yの粉塵放散量は前記ワックス成分Xの粉塵放散量よりも多い。

（d）前記ワックス成分Xの粉塵放散量が50,000CPM以下であり、

かつ前記ワックス成分Yの粉塵放散量が100,000CPM以上である前記[8]から[10]のいずれか1に記載の静電荷像現像用トナー。

[11] 前記静電荷像現像用トナーがワックス成分Xよりもワックス成分Yの存在比率が高い領域を有し、且つ該領域が前記静電荷像現像用トナーの中心側よりも外郭側に多い前記[8]～[10]のいずれか1に記載の静電荷像現像用トナー。

[12] 前記静電荷像現像用トナーがシェルコア構造を有し、該シェルコア構造のシェル材に含まれる前記ワックスが実質的に前記ワックス成分Yのみを含有し、前記シェルコア構造のコア材に含まれる前記ワックスが実質的に前記ワックス成分Xのみを含有する、前記[8]から[11]のいずれか1に記載の静電荷像現像用トナー。

[13] 結着樹脂、着色剤及びワックスを含有する静電荷像現像用トナーであって、

前記静電荷像現像用トナー中に含有された状態における前記ワックスの融点が55℃以上90℃以下に少なくとも一点存在し、かつ

下記(a)、(b)及び(f)の要件を満たす、静電荷像現像用トナー。

(a) 前記静電荷像現像用トナーが少なくともワックス成分Xとワックス成分Yの2種類のワックスを含有する。

(b) 前記ワックス成分Yの粉塵放散量は前記ワックス成分Xの粉塵放散量よりも多い。

(f) 前記静電荷像現像用トナーがワックス成分Xよりもワックス成分Yの存在比率が高い領域を有し、且つ該領域が前記静電荷像現像用トナーの中心側よりも外郭側に多い。

[14] 前記ワックス成分Xの粉塵放散量が50,000CPM以下であり、かつ前記ワックス成分Yの粉塵放散量が100,000CPM以上である前記[13]に記載の静電荷像現像用トナー。

[15] 前記静電荷像現像用トナーがシェルコア構造を有し、該シェルコア構造のシェル材に含まれる前記ワックスが実質的に前記ワックス成分Yのみ

を含有し、前記シェルコア構造のコア材に含まれる前記ワックスが実質的に前記ワックス成分Xのみを含有する、前記〔14〕に記載の静電荷像現像用トナー。

〔16〕前記静電荷像現像用トナーがシェルコア構造を有し、該シェルコア構造のシェル材に含まれる前記ワックスが実質的に前記ワックス成分Yのみを含有し、前記シェルコア構造のコア材に含まれる前記ワックスが実質的に前記ワックス成分Xのみを含有する、前記〔13〕～〔15〕のいずれか1に記載の静電荷像現像用トナー。

発明の効果

〔0010〕 本発明によれば、単位時間当たりに多くの静電荷像現像用トナーを消費する高速機や、グラフィックユースにおける静電荷像現像用トナーの紙への付着量が多くなる場合においても、定着時に発生するダストを抑制しつつ、耐ホットオフセット性も向上させる事ができる。

図面の簡単な説明

〔0011〕〔図1〕図1は、ワックス起因粉塵放散量 (D_{w_all}) と静電荷像現像用トナーの粉塵放散量 (D_t) の関係を示すグラフである。

〔図2〕図2は、ワックス起因粉塵放散量 (D_{w_all}) とダスト放散速度 (V_d) の関係を示すグラフである。

〔図3〕図3は、プリント速度 (V_p) とワックス起因粉塵放散量 (D_{w_all}) との関係を示すグラフである。

〔図4〕図4は、静電荷像現像用トナーの粉塵放散量 (D_t) と画像形成装置から発生するダスト放散速度 (V_d) との関係を示すグラフである。横軸はトナーを静的環境下で加熱した際に発生する粉塵放散量 (D_t) を示し、縦軸は画像形成装置で連続印刷した際に1時間当たりに発生するダスト量 (ダスト放散速度: V_d) を示す。

〔図5〕図5は、印刷速度 (V_p) とトナー粉塵放散量上限 (D_{tL}) との関係を示すグラフである。横軸はA4横換算の各印刷速度 (V_p) を示し、縦軸はトナー粉塵放散量上限 (D_{tL}) を示す。

[図6]図6は、粉塵検出測定装置の概略構成を示す図である。

[図7]図7は、図6に示す粉塵検出測定装置のドラフト1の具体的な大きさを示す説明図である。

[図8]図8は、図6に示す粉塵検出測定装置の内部の一部を上方からみた平面図である。

[図9]図9は、図6に示す粉塵検出測定装置内において、加熱装置（ホットプレート）2、試料カップ（アルミカップ）3及びコーン捕集機10の高さ方向の位置関係と、コーン捕集機10に接続された吸引ダクト5の大きさ、並びに吸引ダクト5とダスト測定装置6との高さ方向の位置関係を説明する図である。

[図10]図10は「静電荷像現像用トナーがワックス成分Xよりもワックス成分Yの存在比率が高い領域を示し、且つ、該領域が前記静電荷像現像用トナーの中心側よりも外郭側に多い」状態の具体例を表す模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、任意に変形して実施することができる。ここで、“重量%”及び“重量部”と、“質量%”及び“質量部”とは、それぞれ同義である。

[0013] 本発明の静電荷像現像用トナー（以下、「現像用トナー」又は「トナー」と略記する場合がある。）を製造する方法は特に限定されるものではなく、湿式法トナーや粉碎法トナーの製造方法において、以下に説明する構成を採用すればよい。

[0014] <静電荷像現像用トナー>

本発明は、結着樹脂、着色剤及びワックスを含有する静電荷像現像用トナーであって、前記静電荷像現像用トナー中に含有された状態におけるワックスの融点が55℃以上90℃以下に少なくとも1点存在するし、かつ、前記静電荷像現像用トナーの粉塵放散量（ D_t ）が、下記式（1）を満たすことを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

$$101 \leq D_t \leq 195, 449 / V_p - 1, 040 \quad (1)$$

[上記式中、 D_t は前記トナーを静的環境下で加熱した際に発生する粉塵放散量（CPM（1分間の計測値：Counter Per Minute））を表し、 V_p は画像形成装置におけるA4横換算での印刷速度（枚／分）を表す。但し V_p は、171.2以下とする。]

[0015] ここで、トナーの粉塵とはトナーが加熱された際にトナーから遊離して発せられる物質を意味し、トナーの粉塵放散量（ D_t ）は静電荷像現像用トナーをダスト測定装置（SIBATA社製デジタル粉塵計LD-3K2）により後述する実施例に記載の方法で測定した値である。

また、 V_p における画像形成装置とはプリンター・複写機・ファクシミリ等を表すものである。

V_p を規格化するためのA4横換算での印刷速度（枚／分）とは、用紙サイズがA4判である紙の短軸方向に印刷した場合に、1分あたりに印刷可能な枚数を表す。なお、A4判とは297mm×210mmなので、A4横とは210mmである。

[0016] またワックスとしては、満足いく定着性を静電荷像現像用トナーに付与させる為に、該トナー中に含有された状態におけるワックスの融点（以下、単にワックスの融点として記載する。）が90℃以下であるワックスを含む事が必須となる。これは融点の高すぎるワックスはいくら昇華エネルギーが低くてもトナーが定着器で溶融された際にトナー内からの拡散速度が遅くなり、結果的にトナー表面に移行しないが故に、十分な離形性能を付与する事ができないからである。

更に、あまりに融点が低すぎるワックスは、トナーの耐熱性を低下させる原因となり、輸送時のブロッキングなどので問題が発生する恐れがあるために使用する事ができず、融点55℃以上のワックスを含む事が必須となる。

ワックス自体の融点は55℃以上90℃以下である。なお、静電荷像現像用トナー中に含有された状態におけるワックスの融点は、後述する実施例に記載の方法；熱分析装置（DSC）を用い、トナー中の樹脂のガラス転移点

に伴うエンタルピー緩和に由来するピーク（熱履歴）を消失させた状態で測定される値である。

[0017] 式（１）の左辺である１０１の値は、ホットオフセットを発生させないトナーの粉塵放散量（ D_t ）の下限值である。すなわち、静電荷像現像用トナーの粉塵放散量（ D_t ）が、１０１に満たない場合、紙面上に静電的に付着している静電荷像現像用トナーから定着ローラー表面に昇華するワックスを主体とする離形性成分の絶対量が少なすぎて、十分な離形能力を付与できない事によりホットオフセットが発生する。

式（１）の左辺に示す、ホットオフセットを発生させないトナーの粉塵放散量（ D_t ）の下限值は、実測したホットオフセットを発生しない値にダスト測定装置の測定精度を乗じた数値である。実測したオフセットを発生しない値とは、後述する実施例に示す粉塵検出測定装置におけるダスト測定装置（ＳＩＢＡＴＡ社製デジタル粉塵計ＬＤ－３Ｋ２）を使用して、所定の条件で放散された粉塵量を実測した場合のホットオフセットを発生しない値である。また、ダスト測定装置の速度精度は、ダスト測定装置の測定精度を考慮するために乗ずる。

[0018] 例えば、後述する実施例・比較例において、ホットオフセットを発生しないトナーの粉塵放散量（ D_t ）は１１２（ＣＰＭ）（例えば実施例３）であった。本発明の実施例・比較例においてトナーの粉塵放散量を測定したダスト測定装置（ＳＨＩＢＡＴＡ社製デジタル粉塵計ＬＤ－３Ｋ２）の測定精度は±１０％である為、ホットオフセットを発生しないトナーの粉塵放散量（ D_t ）１１２に０．９を乗じた１０１の数値をトナーの粉塵放散量の下限值とした。

本発明において、トナーの粉塵放散量（ D_t ）は、例えば日本国特開２０１０－２３３８号公報に開示されている粉塵検出測定装置を使用し、粉塵検出測定装置を使用して放散された粉塵量をダスト測定装置（ＳＩＢＡＴＡ社製デジタル粉塵計ＬＤ－３Ｋ２）を使用して測定することができる。

[0019] 式（１）の右辺は、画像形成装置で連続印刷した際に、１時間当たりに発

生するダスト量（ダスト放散速度： V_d ）を3.0以下にする為に必要となるトナーの粉塵放散量上限（ D_{tL} ）から決定したものである。この右辺に値する $195,449/V_p - 1,040$ という数式は、実施例に示す条件で測定した静電荷像現像用トナーの粉塵放散量（ D_t ）及びダストの放散速度（ V_d ）の実測値から必然的に求められる関数である。

トナーから粉塵が放散する環境や粉塵検出測定装置によって、式（1）の左辺に示す下限値は異なり、画像形成装置で連続印刷した際に1時間当たりが発生するダスト量（ダスト放散速度： V_d ）の設定値によって、式（1）の右辺に示す数値は変化する。トナーから粉塵が放散する環境や粉塵検出測定装置を同条件とした場合には、印刷速度（ V_p ）の異なる画像形成装置であっても、式（1）の条件を満たす場合には、定着時に発生するダストを抑制しつつ、ホットオフセットの発生を抑制することができる。

[0020] 以下、この右辺の関数について説明する。

図4は、静電荷像現像用トナーの粉塵放散量（ D_t ）と画像形成装置から発生するダスト放散速度（ V_d ）との関係を示すグラフである。横軸にトナーを静的環境下で加熱した際に発生する粉塵放散量（ D_t ）を示し、縦軸に画像形成装置で連続印刷した際に、1時間当たりが発生するダスト量（ダスト放散速度： V_d ）を示す。図中の右上がりの実線は1分当たりA4横換算で36枚（ $V_p = 36$ ）の印刷速度で連続印刷した4点の実測値を、最小二乗法を用い一次線形直線で結んだものである。この一次線形式は、 $V_d = 5.53 \times 10^{-4} \times D_t + 0.574$ であり、その相関係数の二乗は0.999となる。そのため、画像形成装置から発生するダスト量（ダスト放散速度： V_d ）は、トナーの粉塵放散量（ D_t ）に一次線形比例している事が解かる。ここでダスト量（ダスト放散速度： V_d ）は、ブルーエンジェルマーク認定の測定法（RAL UZ 122 2006）に従って捕集した粉塵を、後述する実施例の方法によって測定する。

[0021] さらに、前述の通り単位時間当たりに印刷する枚数が多い画像形成装置では、より静電荷像現像用トナーを多く消費する為、結果的に単位時間当たり

に発生するダスト量が多くなり、そのダスト量（ダスト放散速度： V_d ）は印刷速度に比例する事となる。

例えば1分間に1枚印刷される装置と2枚印刷される装置では、後者の方が2倍のトナーを消費するので、画像形成装置から発生する粉塵量も2倍となるという事を意味する。すなわち、印刷速度36枚／分で連続印刷した静電荷像現像用トナーの粉塵放散量（ D_t ）と、この静電荷像現像用トナーを用いた画像形成装置から発生するダスト量（ダスト放散速度： V_d ）との実測値から、印刷速度が増減した際の画像形成装置から発生するダスト量（ダスト放散速度： V_d ）を比例計算し、その計算値を最小二乗法により一次線形で結んだものが、図4における点線となる。

[0022] さらに詳しい説明を加えると、図4において、実線で示すA4横換算での印刷速度が36枚／分における画像形成装置のダスト放散速度（ V_d ）が3.7（ mg/hr ）となる静電荷像現像用トナーの場合、この静電荷像現像用トナーの粉塵放散量（ D_t ）の実測値は5,665（CPM）である。この静電荷像現像用トナーを用いて、A4横換算での印刷速度を120枚／分に増加させると仮定すると、この現像用トナーを用いた画像形成装置から発生するダスト量（ダスト放散速度： V_d ）は、増加した印刷速度に比例するため、 $(120/36) \times 3.7 = 12.3$ （ mg/hr ）となる。この静電荷像現像用トナーの粉塵放散量（ D_t ）は5,665（CPM）であるため、図4において、横軸（トナー粉塵放散量： D_t ）5,665、縦軸（ダスト放散速度： V_d ）12.3のポイントに△（三角形）のドットを記載した。

[0023] この様に図4において、実線は、後述する実施例・比較例から、A4横換算での印刷速度36枚／分において実測したトナー粉塵放散量（ D_t ）と、このトナーを用いて画像形成装置から1時間当たりに発生するダスト放散速度（ V_d ）とから最小二乗法を用いて、各測定結果を一次線形で結んだものである。

点線は、実測した結果から、印刷速度の増減に伴う画像形成装置から発生

するダスト量（ダスト放散速度： V_d ）を比例計算し、各印刷速度（ V_p ）におけるトナー粉塵放散量（ D_t ）と画像形成装置から発生するダスト放散速度（ V_p ）の関係を表したものである。

[0024] さらに、図4において、 $V_d = 3.0$ の水平線を描いた。この水平線と最小二乗法を用いて一次線形でトナーの粉塵放散量（ D_t ）と画像形成装置から発生するダスト放散速度（ V_d ）の関係を結んだ点線及び実線との交点座標の横軸値は、ダスト放散速度（ V_d ）を3.0以下の特定値にした場合のトナー粉塵放散量上限（ D_{tL} ）を示す。

[0025] 図5は、各印刷速度（ V_p ）を横軸に、トナー粉塵放散量上限（ D_{tL} ）を縦軸に示した。図5に示すように、印刷速度が速くなると単位時間当たりに消費される静電荷像現像用トナーも多くなるので、粉塵放散量を特定値（例えば規制値）以下にするためには、単位質量当たりの静電荷像現像用トナーから放散される粉塵量の上限も少なく設定しなければならない事が明確に解かる。

図5の○（円形）ドットで示す印刷速度（ V_p ）とトナー粉塵放散量上限（ D_{tL} ）の関係を、最小二乗法を用いて逆比例する形で式を与えるとトナー粉塵放散量上限 $D_{tL} = 195,449 / V_p - 1,040$ という式が成立する。これが、各印刷速度（ V_p ）におけるトナー粉塵放散量上限（ D_{tL} ）となり、式（1）の右辺はそれに対応する形となる。

[0026] 画像形成装置で連続印刷した際の1時間当たりに発生するダスト量（ダスト放散速度： V_d ）は数値が小さい方が好ましく、好ましいダスト放散速度（ V_d ）が1.8以下の特定値を満たすためには、静電荷像現像用トナーからの粉塵放散量（ D_t ）は、式（2）を満たすことが好ましい。

$$101 \leq D_t \leq 117,262 / V_p - 1,039 \quad (2)$$

[0027] 式（2）は、画像形成装置から1時間当たりに発生するダスト量（ダスト放散速度： V_d ）を好適な特定値である1.8以下にする為の要件であり、式（1）を決定する方法と同様に、実施例に示すような静電荷像現像用トナーの粉塵放散量（ D_t ）及びダストの放散速度（ V_d ）の実測値から必然的

に求められる関数である。

具体的には、図4において、 $V_d = 1.8$ の水平線と、トナー粉塵放散量 (D_t) と画像形成装置から発生するダスト放散速度 (V_d) の関係を最小二乗法を用いて一次線形で結んだ点線との交点座標の横軸値は、ダスト放散速度 (V_d) を 1.8 以下の特定値にした場合のトナー粉塵放散量上限 (D_{tL}) を示す。そして、図5に示すように横軸の各印刷速度 (V_p) の値と、縦軸の各トナー粉塵放散量上限 (D_{tL}) の値とを△ (三角形) ドットで示し、この△ドットで示す印刷速度 (V_p) とトナー粉塵放散量上限 (D_{tL}) を最小二乗法により逆比例する形で式を与えると、トナー粉塵放散量上限 $D_{tL} = 117,262 / (V_p - 1,039)$ という式が成立する。これが、式(2)の右辺に対応する各印刷速度 (V_p) におけるトナー粉塵放散量上限 (D_{tL}) の関係となる。

[0028] 画像形成装置で連続印刷した際の1時間あたりに発生するダスト量 (ダスト放散速度) V_d のより好適な数値である 1.1 以下にする為には、 D_t は式(3)を満たすことがより好ましい。

$$101 \leq D_t \leq 71,653 / V_p - 1,039 \quad (3)$$

[0029] 式(3)は、画像形成装置から1時間あたりに発生するダスト量 (ダスト放散速度: V_d) を好適な特定値である 1.1 以下にする為の要件であり、式(1)を決定する方法と同様に、実施例に示すような静電荷像現像用トナーの粉塵放散量 (D_t) 及びダストの放散速度 (V_d) の実測値から必然的に求められる関数である。

具体的には、図4において、 $V_d = 1.1$ の水平線と、トナー粉塵放散量 (D_t) と画像形成装置から発生するダスト放散速度 (V_d) の関係を最小二乗法を用いて一次線形で結んだ点線との交点座標の横軸値は、ダスト放散速度 (V_d) を 1.1 以下の特定値にした場合のトナー粉塵放散量上限 (D_{tL}) を示す。そして、図5に示すように横軸の各印刷速度 (V_p) の値と、縦軸の各トナー粉塵放散量上限 (D_{tL}) の値とを□ (四角形) ドットで示し、この□ドットで示す印刷速度 (V_p) とトナー粉塵放散量上限 (D_t)

L) を最小二乗法により逆比例する形で式を与えると、トナー粉塵放散量上限 $D_{tL} = 71,653 / V_p - 1,039$ という式が成立する。これが、式(3)の右辺に対応する各印刷速度(V_p)におけるトナー粉塵放散量上限(D_{tL})の関係となる。

[0030] 画像形成装置で連続印刷した際の1時間あたりに発生するダスト量(ダスト放散速度)(V_d)の最も好適な数値である0.8以下にする為に、トナーの粉塵放散量(D_t)は式(4)を満たすことが特に好ましい。

$$101 \leq D_t \leq 52,104 / V_p - 1,039 \quad (4)$$

[0031] 式(4)は、画像形成装置から1時間あたりに発生するダスト量(ダスト放散速度: V_d)を好適な特定値である0.8以下にする為の要件であり、式(1)を決定する方法と同様に、実施例に示すような静電荷像現像用トナーの粉塵放散量(D_t)及びダストの放散速度(V_d)の実測値から必然的に求められる関数である。具体的には、図4において、 $V_d = 0.8$ の水平線と、トナー粉塵放散量(D_t)と画像形成装置から発生するダスト放散速度(V_d)の関係を最小二乗法を用いて一次線形で結んだ点線との交点座標の横軸値は、ダスト放散速度(V_d)を0.8以下の特定値にした場合のトナー粉塵放散量上限(D_{tL})を示す。そして、図5に示すように横軸の各印刷速度(V_p)の値と、縦軸の各トナー粉塵放散量上限(D_{tL})の値とを◇(菱形)ドットで示し、この◇ドットで示す印刷速度(V_p)を最小二乗法により逆比例する形で式を与えると、トナー粉塵放散量上限 $D_{tL} = 52,104 / V_p - 1,039$ という式が成立する。これが、式(4)の右辺に対応する各印刷速度(V_p)におけるトナー粉塵放散量上限(D_{tL})の関係となる。

[0032] 静電荷像現像用トナーの粉塵放散量 D_t が上記式(1)の範囲を満たすためには、ワックス、結着樹脂、着色剤、外添剤、その他物質の選択と添加量を調整すればよい。特に、粉塵の主体要因はワックスであることから、ワックスの昇華エネルギーにおいて適切な物質を選択し、その添加量を調整する事により静電荷像現像用トナーの粉塵放散量 D_t を上記式(1)の範囲になる

様に調整することができる。

[0033] 同様に、粉塵放散量 D_t が式 (2) の範囲を満たすためには、式 (1) で選択したワックスよりも粉塵発生量の少ないワックスを選択するか、またはワックスの添加量を減らすことが好ましい。

また、粉塵放散量 D_t が式 (3) の範囲を満たすためには、式 (2) で選択したワックスよりも粉塵発生量の少ないワックスを選択するか、またはワックスの添加量を減らすことが好ましい。

さらに、粉塵放散量 D_t が式 (4) を満たすためには、式 (3) で選択したワックスよりも粉塵発生量の少ないワックスを選択するか、またはワックスの添加量を減らすことが好ましい。

[0034] また、式 (1) のみを満たす静電荷像現像用トナーに比べて、式 (2) を満たす静電荷像現像用トナーは、より画像形成装置が高速機（単位時間あたりに印字するスピードが速い）でダスト放散速度を低減できる点からより好ましいと言える。同様に、式 (1) および (2) のみを満たす静電荷像現像用トナーよりも式 (3) を満たす静電荷像現像用トナーが、式 (1) ~ (3) を満たす静電荷像現像用トナーよりも式 (4) を満たす静電荷像現像用トナーが、それぞれより画像形成装置が高速機（単位時間あたりに印字するスピードが速い）でダスト放散速度を低減できる点からより好ましいと言える。

[0035] 静電荷像現像用トナーの粉塵放散量 D_t が上記式 (1) の範囲を満たすためには、例えば、以下の (I) または (II) の方法に従い静電荷像現像用トナーとすればよい。

(I) 結着樹脂、着色剤及び前記静電荷像現像用トナー中に含有された状態における融点が 55°C 以上 90°C 以下に少なくとも一点存在するワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、下記 (a) から (c) を満足するようにする。

(a) 前記静電荷像現像用トナーが少なくともワックス成分 X とワックス成分 Y の 2 種類のワックスを含有する。

(b) 前記ワックス成分Yの粉塵放散量は前記ワックス成分Xの粉塵放散量よりも多い。

(c) 前記ワックス成分Xの含有量が前記ワックス成分Yの含有量よりも多い。

[0036] (11) 結着樹脂、着色剤及び前記静電荷像現像用トナー中に含有された状態における融点が55℃以上90℃以下に少なくとも一点存在するワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、下記(a)、(b)及び(e)を満足するようにする。

(a) 前記静電荷像現像用トナーが少なくともワックス成分Xとワックス成分Yの2種類のワックスを含有する。

(b) 前記ワックス成分Yの粉塵放散量は前記ワックス成分Xの粉塵放散量よりも多い。

(e) 前記ワックス成分Xと前記ワックス成分Yのワックス粉塵放散量と含有量のバランスを調整する。

[0037] 前記(b)及び(e)におけるワックス粉塵放散量とワックスの含有量について詳述する。

ワックス成分Xのワックス粉塵放散量を Dw_X とし、ワックス成分Yのワックス粉塵放散量を Dw_Y とし、それぞれの静電荷像現像用トナー中の濃度を Cw_X 、 Cw_Y とした場合に、以下の式を考える。

$$Dw_{All} = \sum Dw_n \cdot Cw_n / 100 = (Dw_X \times Cw_X + Dw_Y \times Cw_Y) / 100 \quad (5)$$

[0038] 上記式(5)において、 Dw_{All} はワックス起因粉塵放散量を表し、計算で導出される値であるが、トナー中に含まれるワックス成分がすべて放散したとしたらどの程度の放散量となるかを表す値である。すなわち、ワックス単体を放散させた際の放散量と、該放散量のワックスのトナー中の含有量の積となる。ワックスとしてワックス成分Xとワックス成分Yのように、複数のワックスをトナー中に存在させる場合には、それらの積の和が Dw_{All} となる。

なお、ワックスの粉塵放散量の定義及び測定方法は実施例に記載の通りである。

また、ワックスの静電荷像現像用トナー中の濃度は、その配合処方より計算することができる。

[0039] 実施例 1 ～ 3 及び比較例 1、2 についての詳細は後述するが、各々の Dw_{AII} (CPM) の値を横軸にとり、縦軸に D_t (静電荷像現像用トナーを加熱した際に発生する 1 分当たりの粉塵放散量) を取ったものを図 1 に示す。

[0040] 最小二乗法により切片をゼロとした二次関数でフィッティングすると、以下の式が導かれる。

$$D_t = 3.30 \times 10^{-5} \times Dw_{AII}^2 - 7.71 \times 10^{-2} \times Dw_{AII} \quad (R^2 = 1.00) \quad (6)$$

上記相関係数の二乗が 1.00 であることより、トナーから発生する粉塵量 D_t は Dw_{AII} 、すなわちトナー中に存在させるワックスの粉塵放散量とトナー中に存在させるワックス含有量でほぼ決定されることが分かる。

[0041] 次に、後述する図 4 から D_t を Dw_{AII} に換算し、ダスト放散速度 V_d との関係を見ると、図 2 に示すような一次線形でフィッティングすることができることが分かる。ここでの相関係数の二乗は 1.00 となることから、 V_d と Dw_{AII} は非常に高い相関性を示すことが分かった。

さらに、図 4 と同様に、本発明におけるダスト放散速度 V_d の臨界点である V_d が 3.0、1.8、1.1 及び 0.8 の値に水平線を引くと、該水平線と一次線形線との交点の X 座標の値が、それぞれの画像形成装置の印刷速度に応じたワックス起因粉塵放散量 Dw_{AII} の最大値となる。

[0042] 前記交点となった Dw_{AII} の最大値を縦軸に、その際のプリント速度 V_p を横軸にプロットした図を図 3 に示す。先述したように、 D_t と Dw_{AII} とは相関があり一義に定まるので、図 3 は、後述する図 5 における D_t を Dw_{AII} に変換したものと同様となる。

図 3 は図 5 と同様に Dw_{AII} が V_p に反比例する関数の形となり、相関係数の二乗も 1.00 であったことから、非常によい相関を示しているといえる

。

すなわち、設計した画像形成装置のプリント速度を決定すると、画像形成装置からの粉塵発生速度 V_d の許容値ごとに、ワックス起因粉塵放散量 D_{WA} の上限値を導出することができる。

[0043] 以上より、電荷像現像用トナーの粉塵放散量 D_t が上記式(1)の範囲を満たすための定性的な方向性を以下に示す。

(A) ワックスの粉塵放散量が多いと、耐ホットオフセット性(HOS)は良くなる一方で、画像形成装置からの粉塵発生速度 V_d が増える。

(B) ワックス含有量が多いと、HOSは良くなる一方で、画像形成装置からの粉塵発生速度 V_d が増える。

(C) ワックスの粉塵放散量が少なすぎると、HOSは悪くなるが、画像形成装置からの粉塵発生速度 V_d は減少する。

(D) ワックス含有量が少なすぎると、HOSは悪くなるが、画像形成装置からの粉塵発生速度 V_d は減少する。

(E) プリント速度 V_p が遅いと、単位時間あたりに発生するダスト量が減り、 V_d が減る。

(F) プリント速度 V_p が速いと、単位時間あたりに発生するダスト量が増え、 V_d が増える。

(G) V_d のしきい値を下げると、ワックスの粉塵放散量が多いものは選択しづらくなり、さらにワックスのトナー中濃度も上げにくくなるため、プリント速度も上げにくい。

[0044] 以上より、本発明にかかるトナーを得るためには、トナーからの粉塵発生量 D_t を制御することが肝要である。そのためには、ワックスの選定とワックスの含有量を制御することが最も重要であると言える。

[0045] 次に、任意のワックスを選定した際のワックス含有量の最大許容値について述べる。

まずは、画像形成装置における印刷速度 V_p を任意の値で設定する。これは画像形成装置の設計要件であり、その印刷速度における画像形成装置から

の粉塵発生速度 V_d が 3.0 以下に抑えることが必要である。

V_p は図 3 の X 軸の値となるので、 $V_d = 3.0 \text{ mg/hr}$ の曲線における Y 軸の値も決まる（図 3 中マル印：○）。Y 軸の値が決まると、ワックス起因粉塵放散量（ $D_{w_{AII}}$ ）について画像形成装置からの粉塵発生速度（ V_d ） 3.0 mg/hr 以下を達成する為に許される最大量が決まる。

[0046] 続いて、使用したいワックスの粉塵放散量（ D_w ）を実施例記載の方法にて測定する。

これにより D_w と $D_{w_{AII}}$ の値が決まる。上記式（5）の関係式を単純化すると、 $C_w = D_{w_{AII}} / D_w$ となるので、 $D_{w_{AII}}$ と D_w に実際の値を代入すれば、 C_w が求まることになる。

以上より、任意の V_p を設定した際の粉塵発生速度（ V_d ） 3.0 mg/hr 以下を達成する為に許されるワックスのトナー中に占める最大許容濃度（最大許容ワックス量）を導き出す事ができる。

[0047] なお、上記導出方法を簡略化すると、次の手順により最大許容ワックスを求めることができる。

（a-1） V_p を任意の値で設定する。

（a-2）図 3 の $D_{w_{AII}} = 3.70 \times 10^4 / V_p + 1.61 \times 10^3$ の数式に上記（a-1）で設定した V_p を代入して、 $D_{w_{AII}}$ を求める。

（a-3）使用したいワックスの粉塵放散量（ D_w ）を実施例記載の方法にて測定する。

（a-4） $C_w = D_{w_{AII}} / D_w$ の関係式に、上記（a-2）で求めた $D_{w_{AII}}$ と上記（a-3）で測定した D_w を代入して、 C_w を求める。

以上のようにして、任意の V_p や任意のワックスを選択した際、トナー中に含有させる事ができる最大許容ワックス濃度を求める事ができる。

[0048] 先述したように、ワックスからの粉塵放散量が少なすぎる場合には HOS が悪くなる。そこで、本発明に係るトナーでは、ワックスについて、最大許容ワックス濃度のみでなく、最小ワックス含有量も規定する。

後述する実施例や比較例で検討した結果、本発明に係るトナーからの粉塵

発生量 D_t が101を下回り、定着ローラーに十分な離形性を付与できなくなるとHOSが悪くなる。そのため、 D_t は101以上に設計する事が必須となる。

[0049] 図1より、 D_t と $D_{w_{All}}$ には上記式(6)の関係がある。式(6)における D_t に101を代入することにより、 $D_{w_{All}}$ は一義に定まる。

$D_{w_{All}}$ が算出された事により、選択したワックスの粉塵放散量 D_w を実施例記載の方法にて測定することにより、 $C_w = D_{w_{All}} / D_w$ の関係式における $D_{w_{All}} / D_w$ の値を出すことができ、 C_w を得ることができる。ここで得られた C_w が任意のワックスを選択した際の最小ワックス含有量となる。

[0050] 上記導出方法を簡略化すると、次の手順により最小許容ワックスを求めることができる。

(b-1) 式(6)の D_t に101を代入し、 $D_{w_{All}}$ を求める。 $(D_{w_{All}} = 3, 272 \text{ となる。})$

(b-2) 使用したワックスの粉塵放散量 D_w を実施例記載の方法にて測定する。

(b-3) $C_w = D_{w_{All}} / D_w$ の関係式に上記(b-1)で求めた $D_{w_{All}}$ と上記(b-2)で求めた D_w の値を代入して C_w を求める。

以上のようにして、HOSを悪くしないための最小ワックス含有量を求めることができる。

[0051] 同様に、粉塵放散量 D_t が式(2)～(4)のいずれかの範囲を満たす静電荷像現像用トナーは、前記方法(1)においては、シェルコア構造を有する静電荷像現像用トナーとし、シェル材にワックス成分Yを含有させ、コア材にワックス成分Xを含有させることにより得られる。

方法(11)においては、後述する重合体一次粒子にワックスを含有させて外添し、静電荷像現像用トナーとする前のトナー母粒子全体にワックス成分X及びワックス成分Yを分散させた状態とすることで得られる。ワックス成分X及びワックス成分Yの粉塵放散量及びトナー中の含有量は上述した関係をそれぞれ満たすことが必要となる。

[0052] 本発明の現像用トナーは、実施例の＜静電荷現像用トナー中に含まれた状態におけるワックス融点の測定方法と定義＞に記載の方法で測定することにより、トナー中に含有された状態におけるワックスの融点が求めることができる。本発明の現像用トナーは、トナー中に含有された状態におけるワックスの融点が55℃以上90℃以下に少なくとも1点存在するトナーである。

また、前記方法（I）及び（II）で得られた本発明の現像用トナーは、前記トナー中に含まれた状態におけるワックス融点の測定方法によれば、トナー中に含まれた状態におけるワックスの融点が、少なくとも、55℃以上70℃未満に1点存在し、且つ70℃以上80℃以下に1点存在するトナーであることが好ましい。

[0053] さらに本発明の現像用トナーは、単位時間当たりに多くの静電荷像現像用トナーを消費する高速機や、グラフィックユースにおける静電荷像現像用トナーの紙への付着量が多くなる場合においても、定着時に発生するダストを抑制しつつ、耐ホットオフセット性も向上させる事ができることから、高速印刷時に好適に用いられる。中でも印刷速度（Vp）が20（枚／分）以上、より好ましくは印刷速度（Vp）が30（枚／分）以上の高速機において、前記効果を特に発揮することから、好適に用いられる。

[0054] 本発明の静電荷像現像用トナーを製造する方法は特に限定されるものではなく、湿式法トナーや粉碎法トナーの製造方法において、以下に説明する構成を採用すればよい。

[0055] ＜トナーの構成＞

本発明のトナーを構成する結着樹脂としては、トナーに用い得ることが知られているものの中から適宜選択して用いればよい。例えば、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、飽和又は不飽和ポリエステル樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレンーアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、スチレンーアクリル酸アルキル共重合体、スチレンーメタ

クリル酸アルキル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体等を挙げることができる。これらの樹脂は単独で用いることも、いくつかを併用することもできる。

[0056] 本発明のトナーを構成する着色剤としては、トナーに用い得ることが知られているものの中から適宜選択して用いればよい。例えば、以下に示すイエロー顔料、マゼンタ顔料及びシアン顔料が挙げられ、黒色顔料としてはカーボンブラック又は以下に示すイエロー顔料／マゼンタ顔料／シアン顔料を混合して黒色に調色されたものが利用される。

[0057] このうち、黒色顔料としてカーボンブラックは、非常に微細な一次粒子の凝集体として存在し、顔料分散体として分散させたときに、再凝集による粒子の粗大化が発生しやすい。カーボンブラック粒子の再凝集の程度は、カーボンブラック中に含まれる不純物量（未分解有機物量の残留程度）の大小と相関が見られ、不純物が多いと分散後の再凝集による粗大化が激しい傾向を示す。

不純物量の定量的な評価として、以下の方法で測定されるカーボンブラックのトルエン抽出物の紫外線吸光度が0.05以下であることが好ましく、0.03以下であることが一層好ましい。一般に、チャンネル法のカーボンブラックは不純物が多い傾向を示すので、本発明におけるカーボンブラックとしては、ファーネス法で製造されたものが好ましい。

[0058] カーボンブラックの紫外線吸光度（ λ_c ）は、次の方法で求める。

まずカーボンブラック3gをトルエン30mlに十分に分散、混合させ、続いてこの混合液をNo.5C濾紙を使用して濾過する。その後、濾液を吸光部が1cm角の石英セルに入れて市販の紫外線分光光度計により、波長336nmの吸光度（ λ_s ）を測定する。そして同じ方法でリファレンスとしてトルエンのみの吸光度（ λ_o ）を測定し、紫外線吸光度 $\lambda_c = \lambda_s - \lambda_o$ により求めることができる。市販の分光光度計としては、例えば島津製作所製紫外可視分光光度計（UV-3100PC）等を用いることができる。

[0059] イエロー顔料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物等に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー 12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、150、155、168、180、194等が好適に用いられる。

[0060] マゼンタ顔料としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキウ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。

具体的には、C. I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48 : 2、48 : 3、48 : 4、57 : 1、81 : 1、122、144、146、166、169、173、184、185、202、206、207、209、220、221、238、254、C. I. ピグメントバイオレット19等が好適に用いられる。中でもC. I. ピグメントレッド122、202、207、209、C. I. ピグメントバイオレット19で示されるキナクリドン系顔料が特に好ましい。キナクリドン系顔料の中でも、C. I. ピグメントレッド122で示される化合物が、特に好ましい。

[0061] シアン顔料としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1、15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、60、62、66等及び、C. I. ピグメントグリーン7、36等が特に好適に利用できる。

[0062] <湿式法トナー>

湿式法トナーについて説明する。

水系媒体中でトナーを得る湿式法としては、懸濁重合法、乳化重合凝集法等の水系媒体中でラジカル重合を行う方法（以下、「重合法」と略記し、得られたトナーを「重合法トナー」と略記する。）や化学粉碎法等が好適に利用されている。例えば、従来の重合法トナーの製造工程において、懸濁重合

法の場合は、重合性モノマー滴を生成する工程で高いせん断力を与えたり、分散安定剤等を増量させたりする方法等が挙げられる。

[0063] 特定範囲の粒径を有するトナーを得る方法としては、前記した懸濁重合法、乳化重合凝集法等の重合法や化学粉砕法等何れの製造方法をも使用することができるが、懸濁重合法、化学粉砕法においては、何れもトナー母粒子径より大きなサイズから小さなサイズへ調製する。そのため、平均粒子径を小さくしようとする小粒子側の粒子径割合が増加する傾向にあり、分級工程等の過度の負担が強いられる。

これに対して、乳化重合凝集法は、比較的粒子径分布がシャープで、かつ、トナー母粒子径より小さなサイズから、大きな粒子へ調製するため、分級工程等の工程を介さずに、整った粒子径分布をもつトナーが得られる。以上の理由により、乳化重合凝集法により本発明のトナーを製造することが特に好ましい。

[0064] なお、粉砕法トナーでは通常分級工程が必須であるが、湿式法トナーでは、特に乳化重合凝集法によれば、分級しなくても所望の粒径分布を得ることができる。

[0065] 以下、重合トナーの製造方法の中でも、本発明において特に好ましい水系媒体中でラジカル重合を行う乳化重合凝集法により製造されるトナーについて更に詳細に説明する。

[0066] 乳化重合凝集法によりトナーを製造する場合、通常、重合工程、混合工程、凝集工程、熟成工程、洗浄・乾燥工程を有する。すなわち、一般的には乳化重合により得た重合体一次粒子を含む分散液に、着色剤、帯電制御剤、ワックス等の分散液を混合し、この分散液中の一次粒子を凝集させて粒子凝集体とし、微粒子等を付着した後に融着させて得られた粒子を必要に応じて洗浄、乾燥することによりトナー母粒子が得られる。トナーがシェルコア構造を形成したものである場合には、重合、混合、凝集によりコア材凝集工程を経て形成したコアに、シェル材となる重合体一次粒子分散液を添加、保持したのち、円形化工程、洗浄乾燥工程によって、シェルコア構造を形成するこ

とができる。

[0067] 乳化重合凝集法に用いられる重合体一次粒子を構成する結着樹脂は乳化重合法により重合可能な1種又は2種以上の重合性モノマーを適宜用いればよい。コア材、シェル材、又はシェルコア構造を形成しないトナー母粒子に用いる重合性モノマーとしては、ブレンステッド酸性基を有する重合性モノマー（以下、単に「酸性モノマー」と称することがある。）又はブレンステッド塩基性基を有する重合性モノマー（以下、単に「塩基性モノマー」と称することがある。）と、ブレンステッド酸性基及びブレンステッド塩基性基の何れをも有さない重合性モノマー（以下、「その他のモノマー」と称することがある。）とを原料重合性モノマーとして使用することが好ましい。この際、各重合性モノマーは別々に加えても、予め複数の重合性モノマーを混合しておいて同時に添加しても良い。更に、重合性モノマーの添加途中で重合性モノマー組成を変化させることも可能である。また、重合性モノマーはそのまま添加しても良いし、予め水や乳化剤等と混合、調製した乳化液として添加することもできる。

[0068] 「酸性モノマー」としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸等のカルボキシル基を有する重合性モノマー、スルホン化スチレン等のスルホン酸基を有する重合性モノマー、ビニルベンゼンスルホンアミド等のスルホンアミド基を有する重合性モノマー等が挙げられる。

「塩基性モノマー」としては、アミノスチレン等のアミノ基を有する芳香族ビニル化合物、ビニルピリジン、ビニルピロリドン等の窒素含有複素環含有重合性モノマー、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0069] これら酸性モノマー及び塩基性モノマーは、単独で用いても複数を混合して用いてもよく、また、対イオンを伴って塩として存在していてもよい。中でも、酸性モノマーを用いるのが好ましく、より好ましくはアクリル酸及び／又はメタクリル酸であるのがよい。重合体一次粒子としてのバインダー樹

脂を構成する全重合性モノマー１００質量％中に占める酸性モノマー及び塩基性モノマーの合計量は、好ましくは０．０５質量％以上、より好ましくは０．５質量％以上、更に好ましくは１質量％以上である。上限は、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下である。

[0070] 「その他のモノマー」としては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-n-ブチルスチレン、*p*-n-ノニルスチレン等のスチレン類、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*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類、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*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸エチルヘキシル等のメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、*N*-プロピルアクリルアミド、*N*，*N*-ジメチルアクリルアミド、*N*，*N*-ジプロピルアクリルアミド、*N*，*N*-ジブチルアクリルアミド、アクリル酸アミド等が挙げられる。重合性モノマーは、単独で用いてもよく、また複数を組み合わせて用いてもよい。

[0071] 本発明においては、上述した重合性モノマー等を組み合わせて用いる中でも、好ましい実施態様として酸性モノマーとその他のモノマーを組み合わせて用いるのがよい。より好適には、酸性モノマーとしてアクリル酸及び／又はメタクリル酸を、その他のモノマーとしてスチレン類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類の中から選択される重合性モノマーを用いるのがよく、より好ましくは酸性モノマーとしてアクリル酸及び／又はメタクリル酸を、その他のモノマーとしてスチレンとアクリル酸エステル類及び／又はメタクリル酸エステル類との組み合わせであるのがよく、特に好適には酸性モノマーとしてアクリル酸及び／又はメタクリル酸を、その他のモノマーとしてスチレンとアクリル酸*n*-ブチルとの組み合わせであるのが好適である。

[0072] 更に、重合体一次粒子を構成するバインダー樹脂として架橋樹脂を用いる

場合、上述の重合性モノマーと共用される架橋剤としてはラジカル重合性を有する多官能性モノマーが用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、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、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレート、ジアリルフタレート等が挙げられる。また、反応性基をペンダントグループに有する重合性モノマー、例えばグリシジルメタクリレート、メチロールアクリルアミド、アクロレイン等を用いることも可能である。中でもラジカル重合性の二官能性モノマーが好ましく、ジビニルベンゼン、ヘキサンジオールジアクリレートが特に好ましい。

[0073] これら多官能性モノマーは、単独で用いても複数を混合して用いてもよい。重合体一次粒子を構成するバインダー樹脂として架橋樹脂を用いる場合は、樹脂を構成する全重合性モノマー中に占める多官能性モノマーの配合率は、好ましくは0.005質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上で、更に好ましくは0.3質量%以上であり、上限は好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

[0074] 乳化重合に用いる乳化剤としては公知のものが使用できるが、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤の中から選ばれる1種又は2種以上の乳化剤を併用して用いることができる。

[0075] カチオン性界面活性剤としては、例えば、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

[0076] アニオン性界面活性剤としては、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム等の脂肪酸石けん、硫酸ドデシルナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等が挙げられる。

[0077] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンドデシルエ

ーテル、ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレアートエーテル、モノデカノイルショ糖等が挙げられる。

[0078] 乳化剤の使用量は、通常、重合性単量体 100 質量部に対して 1～10 質量部とされ、また、これらの乳化剤に、例えば、部分または完全ケン化ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体類等の 1 種もしくは 2 種以上を保護コロイドとして併用することができる。

[0079] 重合開始剤としては、例えば、過酸化水素；過硫酸カリウム等の過硫酸塩類；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の有機過酸化物類；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物類；レドックス系開始剤等が用いられる。それらは 1 種または 2 種以上が、通常、重合性単量体 100 質量部に対して 0.1～3 質量部程度の量で用いられる。中でも、開始剤としては少なくとも一部あるいは全部が過酸化水素あるいは有機過酸化物類であるのが好ましい。

[0080] また、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の 1 種または 2 種以上の懸濁安定剤を、重合性単量体 100 質量部に対して通常 1～10 質量部の範囲で用いてもよい。

[0081] 前記重合開始剤及び懸濁安定剤は、何れも、重合性モノマー添加前、添加と同時に、添加後の何れの時期に重合系に添加しても良く、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせても良い。

[0082] 乳化重合に際しては、必要に応じて公知の連鎖移動剤を使用することもできるが、その様な連鎖移動剤の具体的な例としては、t-ブチルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、ジイソプロピルキサントゲン、四塩化炭素、トリクロロブロモメタン等が挙げられる。連鎖移動剤は単独又は 2 種類以上の併用でもよく、全重合性モノマーに対して通常 5 質量%以下の範囲で

用いられる。また、反応系には、更に、pH調整剤、重合度調節剤、消泡剤等を適宜配合することができる。

[0083] 乳化重合は、前記の重合性モノマー類を重合開始剤の存在下で重合するが、重合温度は、通常50～120℃、好ましくは60～100℃、更に好ましくは70～90℃である。

[0084] 乳化重合により得られた重合体一次粒子の体積平均径(M_v)は、通常0.02μm以上、好ましくは0.05μm以上、更に好ましくは0.1μm以上であり、通常3μm以下、好ましくは2μm以下、更に好ましくは1μm以下であることが望ましい。重合体一次粒子の体積平均径(M_v)が前記範囲内であると、比較的容易に凝集速度を制御することができ、目的とする粒径のトナーを得ることができる

[0085] 重合体一次粒子を構成するバインダー樹脂のDSC法によるガラス転移温度(T_g)は、好ましくは40～80℃である。ここで、バインダー樹脂のT_gが他の成分に基づく熱量変化、例えばポリラクトンやワックスの融解ピークと重なるために明確に判断できない場合には、このような他の成分を除いた状態でトナーを作製した際のT_gを意味するものとする。

[0086] 重合体一次粒子を構成するバインダー樹脂の酸価は、JISK-0070(1992)の方法によって測定した値として、好ましくは3～50mg KOH/g、より好ましくは5～30mg KOH/gであるのがよい。

[0087] 着色剤としては、通常用いられる着色剤であればよく、特に限定はされない。例えば、前述した顔料、ファーネスブラックやランプブラック等のカーボンブラック、磁性着色剤等が挙げられる。前記着色剤の含有割合は、得られるトナーが現像により可視像を形成するのに十分な量であればよく、例えば、トナー中に1～25質量部の範囲が好ましく、更に好ましくは1～15質量部、特に好ましくは3～12質量部である。

[0088] 着色剤は磁性を有していてもよく、磁性着色剤としては、プリンター、複写機等の使用環境温度である0～60℃付近においてフェリ磁性或いはフェロ磁性を示す強磁性物質、具体的には、例えば、マグネタイト(Fe₃O₄)

、マグヘマタイト ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、マグネタイトとマグヘマタイトの中間物や混合物、 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (Mは、Mg、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd等) で表されるスピネルフェライト、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等の6方晶フェライト、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 等のガーネット型酸化物、 CrO_2 等のルチル型酸化物、及び、Cr、Mn、Fe、Co、Ni等の金属或いはそれらの強磁性合金等のうち0～60℃付近において磁性を示すものが挙げられる。中でも、マグネタイト、マグヘマタイト、又はマグネタイトとマグヘマタイトの中間体が好ましい。

[0089] 非磁性トナーとしての特性を持たせつつ、飛散防止や帯電制御等の観点で含有する場合は、トナー中の前記磁性粉の含有量は、0.2～10質量%、好ましくは0.5～8質量%、より好ましくは1～5質量%である。また、磁性トナーとして使用する場合は、トナー中の前記磁性粉の含有量は、通常15質量%以上、好ましくは20質量%以上であり、通常70質量%以下、好ましくは60質量%以下であることが望ましい。磁性粉の含有量が前記範囲未満であると、磁性トナーとして必要な磁力が得られない場合があり、前記範囲を超過すると、定着性不良の原因となる場合がある。

[0090] 乳化重合凝集法における着色剤の配合方法としては、通常、重合体一次粒子分散液と着色剤分散液とを混合して混合分散液とした後、これを凝集させて粒子凝集体とする。着色剤は、乳化剤の存在下で水中にサンドミル、ビーズミル等の機械的手段により乳化させた状態で用いるのが好ましい。この際、着色剤分散液は、水100質量部に対して、着色剤を10～30質量部、乳化剤を1～15質量部加えるのがよい。なお、分散液中の着色剤の粒径を分散途中でモニターしながら行い、最終的にその体積平均径 (M_v) を0.01～3 μm とするのがよく、より好適には0.05～0.5 μm の範囲に制御するのがよい。また、個数平均径 (M_n) は0.01～3 μm とするのがよく、より好適には0.05～0.5 μm とするのがよい。乳化凝集時における着色剤分散液の配合は、凝集後のでき上がりのトナー母粒子中に2～10質量%となるように計算して用いられる。

[0091] また、本発明の現像用トナーに含まれるワックスは、少なくとも２種類のワックスを含み緻密な構造制御をする事が好ましい。すなわち、本発明の現像用トナーが下記（a）から（c）の要件を満たす事が好ましい。

（a）前記現像用トナーは少なくともワックス成分Xとワックス成分Yの２種類のワックスを含有する。

（b）前記ワックス成分Yの粉塵放散量は前記ワックス成分Xの粉塵放散量よりも多い。

（c）前記ワックス成分Xの含有量が前記ワックス成分Yの含有量よりも多い。

ここでワックス成分Xとワックス成分Yとは、現像用トナーが含む２種のワックスを表すのであって、それぞれ「ワックスX」、「ワックスY」と同義である。

中でも、ワックス成分Xの含有量がワックス成分Yの含有量よりも多いことが好ましい。

また、ワックス成分Yの全ワックス成分中における割合が0.1質量%以上10質量%未満であることが好ましい。

[0092] また、本発明のトナーは、上記要件（a）から（c）に加えて、又は、上記要件（c）に代えて、下記要件（f）を満たすことが好ましい。

（f）前記静電荷像現像用トナーがワックス成分Xよりもワックス成分Yの存在比率が高い領域を有し、且つ該領域が前記静電荷像現像用トナーの中心側よりも外郭側に多い。

すなわち、現像用トナーの中心側に粉塵放散量の小さいワックスを用い、トナーの外郭側に粉塵放散量の大きいワックスを用いた時の方が、双方のワックスをトナー内に略均一に分散させた場合よりも、耐ホットオフセット性がさらに良化する。

これは、ワックスは定着ローラーからの現像用トナーの離形性を付与する目的で添加されているが、現像用トナー内でもその外郭側に高離形性を有する昇華性の高いワックスを選択的に集中的に存在させた方が、定着時に現像

用トナー内からワックスが拡散する速度が速くなるため、より高い離形性を付与できると考えられる。

[0093] 本明細書において、トナー母粒子がコアシェル構造をとる場合には、トナーの外郭側とはシェル層のことを表し、トナーの中心側とはコア層のことを表す。しかしながら、実際にはシェル部分とコア部分を明確に分けることができずに、ひとつのトナー母粒子中に複数のシェル部分とコア部分がランダムに存在することがある。そのような場合の前記（f）「前記現像用トナーはワックス成分Xよりもワックス成分Yの存在比率が高い領域を有し、且つ該領域が前記静電荷像現像用トナーの中心側よりも外郭側に多い」状態とは次のように定義する。

すなわち、トナー母粒子内に存在するコア成分のすべてが、それぞれ周囲の50%以上をシェル成分で覆われている状態を、前記（f）の状態とする。

[0094] 前記（f）の状態を表す具体的な例を図10に示す。

図10において、白部分がコア成分、白点線がコア成分の周囲を表し、グレー部分がシェル成分、黒実線がシェル成分の周囲を表す。なお、（f）の状態とは、これらに限定されるものではない。

[0095] ワックス成分Xとワックス成分Yの存在比率は製造時におけるワックスの仕込み方で決定される。そのため、現像用トナーの外郭側に高離形性を有する昇華性の高いワックスを選択して集中的に存在させるためには、昇華性の高いワックスをコア成分よりもシェル成分に多く配置させればよい。

その方法としては、例えば以下に記載する方法が挙げられる。

1. コア成分よりも小さな粒子をシェル成分として配合する。
2. シェル成分をコア成分よりも後に添加する。
3. 水を含む溶媒中でトナーを製造する場合には、シェル成分の方がコア成分に比べて極性の高い成分を用いる。

上記3. において極性の高い成分とは、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、アミノ基又はアルコキシ基等を含む成分が挙げられる。

上記１．～３．のうち一つの方法を用いても、複数の方法を併せて用いてもよい。

[0096] 本発明の静電荷像現像用トナーは、トナーの中心側に粉塵放散量の小さいワックスの存在比率が高いコアと、トナーの外郭側に粉塵放散量の大きいワックスの存在比率が高いシェルを有する、シェルコア構造を形成していることが好ましい。本発明において、シェルコア構造を形成する場合の中でも、該シェルコア構造のシェル材に含まれる前記ワックスが実質的にワックス成分Ｙのみを含有し、該シェルコア構造のコア材に含まれる前記ワックスが実質的にワックス成分Ｘのみを含有することが更に好ましい。なお、シェルコア構造を形成していない場合であっても、トナー外郭側がトナー中心側よりも、粉塵放散量の大きいワックスの存在比率が高い領域を有していればよい。

実質的にワックス成分Ｙ（又はＸ）のみを含有するとは、その他に微量の不可避不純物が混入してもよいことを示す。ここでの不可避不純物とはワックス成分Ｙ（又はＸ）以外のワックスのことを表す。

[0097] また、ワックス成分Ｘの粉塵放散量（ D_w ）が５０，０００ＣＰＭ以下であり、かつワックス成分Ｙの粉塵放散量（ D_w ）が１００，０００ＣＰＭ以上であることが好ましい。これは、トナーの中心側に存在させるワックス成分Ｘの粉塵放散量（ D_w ）を５０，０００ＣＰＭ以下にする事で、画像形成装置から１時間当たり発生するダスト量（ダスト放散速度： V_d ）をより低い値に制御する事ができ、さらにトナーの外郭側に存在させるワックス成分Ｙの粉塵放散量（ D_w ）を１００，０００ＣＰＭ以上にする事でより高い耐ホットオフセット性を獲得できるからである。

なお、上記ワックス成分Ｘまたはワックス成分Ｙの粉塵放散量 D_w は、トナーの粉塵放散量と同様に、実施例に記載の方法により測定することができる。ここで静的環境下とは実施例に記載の条件下のことをいい、加熱条件は実施例に記載のとおりである。

[0098] 具体的には、粉塵放散量が小さいワックス成分Ｘとしては炭化水素系ワッ

クス、エステル系ワックスが挙げられ、中でも放散量抑制の点から昇華エネルギーの大きいマイクロクリスタリンワックスやエステル系ワックスが好ましく用いられる。

また、粉塵放散量が大きなワックス成分Yとしては炭化水素系ワックスが挙げられ、中でも離形性付与の点から直鎖状分子の多いパラフィンワックスが好ましく用いられる。

[0099] さらに本発明の現像用トナーはシェルコア構造を有し、ワックスを内包する体積平均径 (M_v) が50 nm以上500 nm以下の重合体一次粒子を、シェル材の少なくとも一つとして用いる事が好ましい。

[0100] 本発明のシェルコア構造を有する現像用トナーの製法としては特に限定されるものではないが、粉碎法、乳化重合凝集法、懸濁重合法、化学粉碎法（溶融懸濁法）の何れかにより作製されたコア粒子表面に、乳化重合法、ミニエマルジョン法、またはコアセルベーション法を用いて作製されたシェル微粒子を付着させ、その後必要に応じてシェルとコアを加熱融着させる事などにより作製する事ができる。

このシェルコア構造をとるのは、ワックスはより外側に配置させた方が離形能力の面から有利である一方で、現像用トナーの最表面にワックスが存在すると感光体などの部材を汚染し満足いく画質を得る事ができない場合がある為である。

[0101] その達成手段として、前記の様な体積平均径 (M_v) を有するワックスを樹脂成分で、乳化重合法、ミニエマルジョン法、またはコアセルベーション法等を用いて内包した重合体一次粒子をシェル材の一つとして用いる事が好ましい。例えば、乳化重合法でシェル材とする重合体一次粒子を得る場合は、上記乳化重合凝集法でトナーを製造する過程で得られる重合体一次粒子と同様にすることで得られる。

[0102] ワックスとしては、満足いく定着性を静電荷像現像用トナーに付与させる為に、融点90℃以下であるワックスを含む事が必須となる。これは融点の高すぎるワックスはいくら昇華エネルギーが低くてもトナーが定着器で溶融

された際にトナー内からの拡散速度が遅くなり、結果的にトナー表面に移行しないが故に、十分な離形性能を付与する事ができないからである。

更に、あまりに融点が低すぎるワックスは、トナーの耐熱性を低下させる原因となり、輸送時のブロッキングなどので問題が発生する恐れがあるために使用する事ができず、融点 55℃以上のワックスを含む事が必須となる。

ワックス自体の融点は 55℃以上 90℃以下である。なお、静電荷像現像用トナー中に含有された状態におけるワックスの融点は、後述する実施例に記載の方法；熱分析装置（DSC）を用い、トナー中の樹脂のガラス転移点に伴うエンタルピー緩和に由来するピーク（熱履歴）を消失させた状態で測定される値である。

[0103] 更に、本明細書に記載した式（１）～（４）のいずれかを満たす粉塵放散量 D_t （CPM）の値になる様に静電荷像現像用トナーを製造するために用いられるワックスは、上述の融点以外は特に限定されるものではないが、具体的にはオレフィン系ワックス；パラフィンワックス；ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステル、ステアリン酸ステアリル等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス；水添ひまし油、カルナバワックス等の植物系ワックス；ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン；アルキル基を有するシリコーン；ステアリン酸等の高級脂肪酸；エイコサノール等の長鎖脂肪族アルコール；グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールと長鎖脂肪酸により得られる多価アルコールのカルボン酸エステル、又は部分エステル；オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；低分子量ポリエステル等が例示される。

中でも好ましくは炭化水素系（フィッシュアトロフィッシュワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス）ワックスやエステル系（長鎖脂肪酸と長鎖アルコールのエステル化物や長鎖脂肪酸と多価アルコールのエステル化物）ワックスが好適に用いられる。

[0104] ワックスの使用量は、トナーがシェルコア構造を形成しているものであつ

ても、シェルコア構造を形成することなく、結着樹脂、着色剤及びワックスが略均一に内包されているものであっても特に制限されない。また、先述した範囲内の融点を有するワックスを用いて、本明細書に記載した式（１）～（４）のいずれかを満たす粉塵放散量 D_t （CPM）となる様に静電荷像現像用トナーを製造すれば、特に限定されるものではない。

中でもコア材、シェル材及びシェルコア構造を形成しないトナー母材のいずれもが、結着樹脂１００質量部に対して、ワックスを好ましくは４～３０質量部、より好ましくは５～２０質量部、さらに好ましくは７～１５質量部を配合する事ができる。ワックスの使用量が、前記範囲より少ないと離形力不足により、満足いく耐ホットオフセットを獲得する事が困難となりやすく、前記範囲より多いと、ダストを抑制する事が困難となる可能性が出てくる。

しかし、本明細書に記載の融点範囲のワックスを用いて本明細書に記載の粉塵放散量 D_t （CPM）となる様に静電荷像現像用トナーを製造すれば、特にワックスの使用量については、なんら限定されるものではない。

また、トナーがワックス成分 X とワックス成分 Y の２種類のワックスを含有する場合には、該ワックス成分 X よりもワックス成分 Y の粉塵放散量が多いものを選択すれば、先に例示したワックスを任意に用いることができる。

[0105] 乳化重合凝集法におけるワックスの配合方法としては、予め水中に体積平均径（ M_v ） $0.01 \sim 2.0 \mu m$ 、より好ましくは $0.01 \sim 1.0 \mu m$ 、さらに好ましくは $0.01 \sim 0.5 \mu m$ に乳化分散したワックス分散液を乳化重合時に添加するか、あるいは凝集工程で添加することが好ましい。

トナー中に好適な分散粒径でワックスを分散させるためには、乳化重合時にワックスをシードとして添加することが好ましい。シードとして添加することにより、ワックスが内包された重合体一次粒子が得られるので、ワックスがトナー表面に多量に存在することがなく、トナーの帯電性や耐熱性の悪化を抑制することができる。重合体一次粒子中のワックスの存在量は、好ましくは４～３０質量％、より好ましくは５～２０質量％、特に好ましくは７

～15質量%となるように計算して用いられる。

[0106] 本発明に係るトナーには、帯電量、帯電安定性付与のため、帯電制御剤を配合しても良い。帯電制御剤としては、従来公知の化合物が使用される。例えば、ヒドロキシカルボン酸の金属錯体、アゾ化合物の金属錯体、ナフトール系化合物、ナフトール系化合物の金属化合物、ニグロシン系染料、第4級アンモニウム塩及びこれらの混合物が挙げられる。帯電制御剤の配合量は樹脂100質量部に対し、0.1～5質量部の範囲が好ましい。

[0107] 乳化重合凝集法においてトナー中に帯電制御剤を含有させる場合は、乳化重合時に重合性モノマー等とともに帯電制御剤を配合する、重合体一次粒子及び着色剤等とともに凝集工程で配合する、または重合体一次粒子及び着色剤等を凝集させてほぼトナーとして適当な粒径となった後に配合する等の方法によって配合することができる。これらのうち、帯電制御剤を、乳化剤を用いて水中で乳化分散させ、体積平均径(Mv)0.01 μ m～3 μ mの乳液として使用することが好ましい。乳化凝集時における帯電制御剤分散液の配合は、凝集後のでき上がりのトナー母粒子中に0.1～5質量%となるように計算して用いられる。

[0108] 前記の分散液中の重合体一次粒子、着色剤分散粒子、ワックス分散粒子、帯電制御剤分散粒子等の体積平均径(Mv)は、実施例に記載の方法でナノトラックを用いて測定し、その測定値として定義される。

[0109] 乳化重合凝集法における凝集工程においては、上述の、重合体一次粒子、着色剤粒子、必要に応じて帯電制御剤、ワックス等の配合成分は、同時にあるいは逐次に混合するが、予めそれぞれの成分の分散液、即ち、重合体一次粒子分散液、着色剤粒子分散液、帯電制御剤分散液、ワックス微粒子分散液を作製しておき、これらを混合して混合分散液を得ることが、組成の均一性及び粒径の均一性の観点から好ましい。

[0110] 前記の凝集処理は通常、攪拌槽内で、加熱する方法、電解質を加える方法、これらを組み合わせる方法等がある。一次粒子を攪拌下に凝集してほぼトナーの大きさに近い粒子凝集体を得ようとする場合、粒子同士の凝集力と攪

拌による剪断力とのバランスから粒子凝集体の粒径が制御されるが、加熱するか又は電解質を加えることによって凝集力を大きくすることができる。

[0111] 電解質を添加して凝集を行う場合の電解質としては、有機塩、無機塩の何れでも良いが、具体的には、 NaCl 、 KCl 、 LiCl 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 Li_2SO_4 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 MgSO_4 、 CaSO_4 、 ZnSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CH_3COONa 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ 等が挙げられる。これらのうち、2価以上の多価の金属カチオンを有する無機塩が好ましい。

[0112] 前記電解質の配合量は、電解質の種類、目的とする粒径等によって異なるが、混合分散液の固形成分100質量部に対して、通常0.05～25質量部、好ましくは0.1～15質量部、更に好ましくは0.1～10質量部である。配合量が前記範囲未満の場合は、凝集反応の進行が遅くなり、凝集反応後も $1\mu\text{m}$ 以下の微粉が残る場合や、得られた粒子凝集体の平均粒径が目的の粒径に達しない等の場合がある。また、前記範囲の上限を超えた場合は、急速な凝集となりやすく粒径の制御が困難となり、得られた凝集粒子中に粗粉や不定形のものが含まれる等の問題を生じる場合がある。

[0113] ここで、本発明の特定範囲の粒径に制御する方法として、電解質の配合量を抑える方法を採用してもよい。一般に、電解質の配合量を抑えると粒子の成長速度が遅くなり、生産効率の点で工業的に好ましくない。しかしながら、工業的見地に反して、敢えて電解質の配合量を抑えることによっても本発明の特定範囲の粒径に制御できる。

[0114] また、電解質を加えて凝集を行う場合の凝集温度は、 $20\sim 70^\circ\text{C}$ が好ましく、 $30\sim 60^\circ\text{C}$ が更に好ましい。ここで、凝集工程前の温度を制御することも特定範囲の粒径に制御する方法の一つである。凝集工程に加える着色剤の中には、前記電解質の性質も有するものがあり、電解質を加えずとも凝集することがある。そこで、着色剤分散液の混合時に予め、重合体1次粒子分散液の温度を冷やしておくことで、前記凝集を防ぐことができる。この凝集が微粉を発生させ易く、かつ、粒度分布にムラを生じさせる原因となる。

本発明では、重合体一次粒子を予め、好ましくは $0 \sim 15^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 12^{\circ}\text{C}$ 、より更に好ましくは $2 \sim 10^{\circ}\text{C}$ の範囲に冷やしておくのがよい。

[0115] 電解質を用いずに加熱のみによって凝集を行う場合の凝集温度は、通常、重合体一次粒子のガラス転移温度 T_g に対して $(T_g - 20^{\circ}\text{C}) \sim T_g$ の温度範囲であり、 $(T_g - 10^{\circ}\text{C}) \sim (T_g - 5^{\circ}\text{C})$ の範囲であることが好ましい。

[0116] 凝集に要する時間は装置形状や処理スケールにより最適化されるが、トナー母粒子の粒径を目的とする粒径に到達するためには、前記範囲内の温度で通常、少なくとも30分以上保持することが望ましい。所定の温度へ到達するまでの昇温は、一定速度で昇温しても良いし、段階的に昇温することもできる。

[0117] 本発明においては、上述の凝集処理後の粒子凝集体に、必要に応じて重合体一次粒子分散液を添加（付着又は固着）してシェルコア構造のトナー母粒子を形成することができる。

[0118] シェル材は、ワックスを含有または内包した重合体一次粒子の体積平均径（ M_v ）が好ましくは 50 nm 以上 500 nm 以下、より好ましくは 80 nm 以上 450 nm 以下、さらに好ましくは 100 nm 以上 400 nm 以下、特に好ましくは 150 nm 以上 350 nm 以下のものを含むことが好ましい。

シェル材であるワックスを内包した重合体一次粒子の体積平均径（ M_v ）が、前記範囲内であると、効率良くシェル剤をコア剤に付着させる事ができ、トナーの外郭側に粉塵放散量の大きいワックスの存在比率が高い領域を形成させる場合に、より高い離形性を付与できるとともに、画像形成装置から1時間当たり発生するダスト量（ダスト放散速度： V_d ）をより低い値に制御しやすくなり、より高い耐ホットオフセット性を獲得することができる。

[0119] 以上より、前記静電荷像現像用トナーがシェルコア構造を有し、該シェルコア構造のコア材に、実質的に前記ワックス成分Xのみを含有または内包し

た体積平均径（ M_v ）50 nm以上500 nm以下の重合体一次粒子を含み、かつ前記シェルコア構造のシェル材に前記ワックス成分Yのみを含有または内包した体積平均径（ M_v ）50 nm以上500 nm以下の重合体一次粒子を含むことも、静電荷像現像用トナーとして好ましい。

[0120] この樹脂微粒子は、通常、乳化剤により水又は水を主体とする液中に分散した分散液として用いるが、前記の帯電制御剤を凝集処理後に加える場合には、粒子凝集体を含む分散液に帯電制御剤を加えた後に樹脂微粒子を加えることが好ましい。

[0121] 乳化重合凝集法においては、凝集で得られた粒子凝集体の安定性を増すために、分散安定剤として乳化剤やpH調整剤を添加して粒子同士の凝集力を低下させ、トナー母粒子の成長を止めた後に、凝集した粒子間の融着を起こす熟成工程を加えることが好ましい。

[0122] ここで、本発明のトナーは、粒度分布がシャープであることが好ましく、特定範囲の粒径に制御する方法として、乳化剤やpH調整剤を添加する工程の前に攪拌回転数を低下させる、即ち、攪拌によるせん断力を下げる方法が挙げられる。

[0123] 熟成工程では、加熱により結着樹脂の粘度を下げ円形化させるが、そのまま加熱するとトナー母粒子径の成長が停止しないため、加熱による粒子径の成長を停止させる目的で、通常、分散安定剤として、乳化剤やpH調整剤を添加したり、攪拌回転数を上げたりしてせん断力をかける事ができる。

[0124] また、分散安定剤を添加する工程の前でなくとも、攪拌回転数を下げて凝集粒子へのせん断力を低減させても特定の粒度分布のトナーを得ることができる。ただし、分散安定剤の配合量を調整できる点を考慮すると、分散安定剤を添加する工程の前に行うことの方が好ましい。

[0125] 熟成工程の温度は、好ましくは一次粒子を構成するバインダー樹脂の T_g 以上、より好ましくは前記 T_g より5℃高い温度以上であり、また、好ましくは前記 T_g より80℃高い温度以下、より好ましくは前記 T_g より50℃高い温度以下である。また、熟成工程に要する時間は、目的とするトナーの

形状により異なるが、一次粒子を構成する重合体のガラス転移温度以上に到達した後、通常0.1～10時間、好ましくは1～6時間保持することが望ましい。

[0126] なお、乳化重合凝集法においては、前記凝集工程以降、好ましくは熟成工程以前又は熟成工程中の段階で、乳化剤を添加するか、凝集液のpH値を上げることが好ましい。ここで用いられる乳化剤としては、前記の重合体一次粒子を製造する際に用いることのできる乳化剤から1種以上を選択して用いることができるが、特に重合体一次粒子を製造した際に用いた乳化剤と同じものを用いることが好ましい。

[0127] 乳化剤を配合する場合の配合量は限定されないが、混合分散液の固形成分100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは1質量部以上、更に好ましくは3質量部以上であり、また、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。凝集工程以降、熟成工程の完了前の間に乳化剤を添加するか、凝集液のpH値を上げることにより、凝集工程で凝集した粒子凝集体同士の凝集等を抑制することができ、熟成工程後のトナー中に粗大粒子が生じることを抑制できる。

[0128] このような加熱処理により、凝集体における一次粒子同士の融着一体化がなされ、凝集体としてのトナー母粒子形状も球形に近いものとなる。熟成工程前の粒子凝集体は、一次粒子の静電的あるいは物理的凝集による集合体であると考えられるが、熟成工程後は、粒子凝集体を構成する重合体一次粒子は互いに融着しており、トナー母粒子の形状も球状に近いものとすることが可能となる。このような熟成工程によれば、熟成工程の温度及び時間等を制御することにより、一次粒子が凝集した形状である葡萄型、融着が進んだジャガイモ型、更に融着が進んだ球状等、目的に応じて様々な形状のトナーを製造することができる。

[0129] 前記の各工程を経ることにより得た粒子凝集体は、公知の方法に従って固／液分離し、粒子凝集体を回収し、次いで、これを必要に応じて洗浄した後

、乾燥することにより目的とするトナー母粒子を得ることができる。

[0130] また、前記の乳化重合凝集法により得られた粒子の表面に、例えば、スプレードライ法、*in-situ*法、或いは液中粒子被覆法等の方法によって、更に、重合体を主成分とする外層を、好ましくは $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の厚みで形成させることによって、カプセル化されたトナー母粒子とすることもできる。

[0131] また、乳化重合凝集法トナーにおいては、フロー式粒子像分析装置FPIA-3000（マルバーン社製）を用いて測定した50%円形度が好ましくは0.90以上、より好ましくは0.92以上、更に好ましくは0.95以上である。球形に近いほど粒子内での帯電量の局在化が起こりにくく、現像性が均一になる傾向にあるが、完全な球状トナーを作ることは製造上困難であるので、前記平均円形度は、好ましくは0.995以下、より好ましくは0.990以下である。

[0132] また、トナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」と略す場合がある。）におけるピーク分子量のうち少なくとも1つが、好ましくは1万以上、より好ましくは1.5万以上、更に好ましくは2万以上であり、好ましくは10万以下、より好ましくは8万以下、更に好ましくは5万以下であることが望ましい。ピーク分子量が何れも前記範囲より低い場合は、非磁性一成分現像方式における機械的耐久性が悪化する場合があり、ピーク分子量が何れも前記範囲より高い場合は、低温定着性や定着強度が悪化する場合がある。

[0133] トナーのTHF不溶分は、セライト濾過による質量法で測定した場合、好ましくは1質量%以上であり、より好ましくは2質量%以上であり、また、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは10質量%以下であるのがよい。前記範囲にない場合は、機械的耐久性と低温定着性の両立が困難となる場合がある。

[0134] 乳化重合凝集法トナーの帯電性は、正帯電であっても負帯電であってもよく、トナーの帯電性の制御は、帯電制御剤の選択及び含有量、外添剤の選択

及び配合量等によって調整することができる。

[0135] <粉碎法トナー>

粉碎法トナーを製造する方法としては、本願記載の粉塵放散量（C P M）であれば、特に限定はされないが、例えば、以下の様な製法等が挙げられる。

[0136] 粉碎トナーを製造する際に用いる樹脂としては、トナーに用い得ることが知られているものの中から適宜選択して用いればよい。例えば、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、飽和又は不飽和ポリエステル樹脂、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-アクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等が用いられる。これらの樹脂は単独で用いることも、いくつかを併用することもできる。

[0137] 粉碎トナーの製造の際に使用されるポリエステル樹脂は多価アルコールと多塩基酸とより成り、必要に応じてこれら多価アルコール及び多塩基酸の少なくとも一方が3価以上の多官能成分（架橋成分）を含有する重合性モノマー組成物を重合することにより得られる。以上において、ポリエステルの合成に用いられる2価のアルコールとしては、例えば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-ブテンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等のジオール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等のビスフェノールAアルキレンオキシド付加物、その他を挙げることができる。これらのモノマーのうち、特にビスフェノールAアルキレンオキシド付加物を主成分モノマーとして用いるのが好ましく、中でも1分子当たりのアルキレンオキシド平均付加数2～7の付加物が好ましい。

[0138]ポリエステルの架橋化に関与する3価以上の多価アルコールとしては、例

例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、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、ショ糖、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、その他を挙げることができる。

[0139] 一方、多塩基酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステル、又はn-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸等のアルケニルコハク酸類若しくはアルキルコハク酸類、その他の2価の有機酸を挙げることができる。

[0140] ポリエステルの架橋化に關与する3価以上の多塩基酸としては、例えば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-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、及びこれらの無水物、その他を挙げることができる。

[0141] これらのポリエステル樹脂は、通常の方法にて合成することができる。具体的には、反応温度(170~250℃)、反応圧力(5mmHg~常圧)等の条件をモノマーの反応性に依じて決め、所定の物性が得られた時点で反応を終了すればよい。ポリエステル樹脂の軟化点(S_p)は90~135℃が好ましく、その中でも95~133℃のものがより好適である。また、T_gの範囲は、例えば軟化点が90℃の時50~65℃であり、軟化点が135℃の時60~75℃である。この場合、S_pが前記範囲より低い場合は定

着時のオフセット現象が発生し易く、前記範囲より高い場合は定着エネルギーが増大し、カラートナーでは光沢性や透明性が悪化する傾向にあるので好ましくない。また、 T_g が前記範囲より低い場合はトナーの凝集塊や固着を生じ易く、前記範囲より高い場合は熱定着時の定着強度が低下する傾向にあるため好ましくない。

S_p は主として樹脂の分子量で調節でき、樹脂のテトラヒドロフラン可溶分をGPC法により測定した場合に数平均分子量として好ましくは2000～20000、より好ましくは3000～12000とするのがよい。また、 T_g は主として樹脂を構成するモノマー成分を選択することによって調節でき、具体的には酸成分として芳香族の多塩基酸を主成分とすることにより T_g を高めることができる。すなわち、前述した多塩基酸のうち、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、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等及びこれらの無水物、低級アルキルエステル等を主成分として用いるのが望ましい。

[0142] S_p はJIS K7210 (1999) 及びK6719 (1999) に記載されるフローテスターを用いて測定した値と定義される。具体的には、フローテスター (CFT-500、島津製作所製) を用いて、約1 gの試料を予熱時間50℃5分間、昇温速度3℃/分で加熱しながら、面積1 cm²のプランジャーにより30 kg/cm²の荷重を与え、孔径1 mm、長さ10 mmのダイから押し出す。これにより、プランジャーストローク温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとすると、h/2に対応する温度を軟化点と定義する。また、 T_g の測定は、示差走査熱量計 (パーキンエルマー社製DSC7又はセイコー電子社DSC120) を用いて、常法に従って測定したものである。

[0143] 一般にポリエステル樹脂の酸価が高すぎる場合、安定した高帯電量を得ることが難しく、また高温高湿時における帯電安定性も悪化する傾向にあるので、本発明においてはその酸価を50 mg KOH/g以下とするのがよく、より好ましくは30 mg KOH/g以下、最適には3～15 mg KOH/g

となるよう調製するのがよい。酸価を前記範囲内に調節するための方法としては、樹脂合成時に使用するアルコール系及び酸系のモノマーの配合割合を制御する方法の他、例えばエステル交換法により酸モノマー成分をあらかじめ低級アルキルエステル化したものを用いて合成する方法やアミノ基含有グリコール等の塩基性成分を組成中に配合することにより、残存酸基を中和する方法等が挙げられるが、これらに限らず公知のあらゆる方法を採用できることは言うまでもない。ポリエステル樹脂の酸価は、JIS K0070 (1992)の方法に準じて測定される。ただし、樹脂が溶媒に溶解しにくい場合は、ジオキサン等の良溶媒を用いる。

[0144] 前記ポリエステル樹脂としては、そのガラス転移温度 (T_g) を x 軸の変数とし、軟化点 (S_p) を y 軸の変数として x - y 座標にプロットした時、下記の式 (i) ~ (iv) で表される直線で囲まれる範囲内の物性を有するものが好ましい。 T_g と S_p の単位は「 $^{\circ}\text{C}$ 」である。

$$\text{式 (i)} \quad S_p = 4 \times T_g - 110$$

$$\text{式 (ii)} \quad S_p = 4 \times T_g - 170$$

$$\text{式 (iii)} \quad S_p = 90$$

$$\text{式 (iv)} \quad S_p = 135$$

[0145] 前記式 (i) ~ (iv) に表される直線で囲まれる物性を有したポリエステル樹脂を粉砕トナーに用いた場合、前記粉砕法トナーは、機械的なストレスに対する耐性が極めて大きく、しかも連続使用時等においては発生する摩擦熱によって、トナーが凝集したり固化したりすることも回避でき、長期に渡って適度な帯電性を保持できる。

[0146] 粉砕トナーにおいても、通常用いられる着色剤であればよく、特に限定されない。例えば、前述した重合トナーに用いる着色剤を使用することができる。前記着色剤の含有割合は、得られるトナーが現像により可視像を形成するのに十分な量であればよく、例えば、重合トナーと同程度のトナー中に 1 ~ 25 質量部の範囲が好ましく、更に好ましくは 1 ~ 15 質量部、特に好ましくは 3 ~ 12 質量部である。

[0147] 粉砕トナーにおいては、その他の構成材料を含んでもよい。例えば、帯電制御剤としては、公知のものがすべて使用可能である。例えば、正帯電性用としてニグロシン染料、アミノ基含有ビニル系コポリマー、四級アンモニウム塩化合物、ポリアミン樹脂等があり、負帯電性用としてクロム、亜鉛、鉄、コバルト、アルミニウム等の金属を含有する含金属アゾ染料、サリチル酸若しくはアルキルサリチル酸の前記した金属との塩、金属錯体等が知られている。

使用量としては、樹脂 100 質量部に対し 0.1～25 質量部がよく、より好ましくは 1～15 質量部がよい。この場合、帯電制御剤は樹脂中に配合してもよく、またトナー母粒子表面に付着させた形で用いてもよい。

[0148] これらの帯電制御剤のうち、そのトナーに対する帯電賦与能力やカラートナー適応性（帯電制御剤自体が無色ないし淡色でトナーへの色調障害がないこと）を勘案すると、正帯電性用としてはアミノ基含有ビニル系コポリマー及び／又は四級アンモニウム塩化合物が好ましく、負帯電性用としては、サリチル酸若しくはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウム、ボロン等との金属塩、金属錯体が好ましい。

[0149] これらのうち、アミノ基含有ビニル系コポリマーとしては、例えば N，N－ジメチルアミノメチルアクリレート、N，N－ジエチルアミノメチルアクリレート等のアミノアクリレート類とスチレン、メチルメタクリレート等との共重合樹脂が挙げられる。また四級アンモニウム塩化合物としては、例えばテトラエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライドとナフトールスルホン酸との造塩化合物等が挙げられる。正帯電性トナー用としては、以上のアミノ基含有ビニル系コポリマーと四級アンモニウム塩化合物とを単独で配合してもよく、併用してもよい。

[0150] また、サリチル酸若しくはアルキルサリチル酸の金属塩、金属錯体としては、各種公知の物質のうち、特に 3，5－ジターシャリーブチルサリチル酸のクロム、亜鉛あるいはボロン錯体が好ましい。また、以上の着色剤や帯電制御剤は、トナー中での分散性、相溶性を改良するためにあらかじめ樹脂と

の前混練等によって予備分散処理、いわゆるマスターバッチ処理を行ってもよい。

- [0151] 粉砕トナーは、その粒子の表面に少なくとも1種の微粒子添加剤を含有するのがよい。これらは、トナー母粒子の粘着性、凝集性、流動性等を改良するとともに、トナーとしての摩擦帯電性や耐久性等の改善を主たる目的とするものである。具体的には、平均一次粒子径が $0.001 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.002 \sim 3 \mu\text{m}$ の表面を処理されてもよい有機及び無機微粒子が挙げられ、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩、ポリメチルメタクリレートやシリコン樹脂等を主成分とする樹脂ビーズ類、タルク、ハイドロタルサイト等の鉱物類、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ等の金属酸化物等が挙げられる。
- [0152] これらの中でも酸化珪素微粒子がより好ましく、その表面が疎水化処理された酸化珪素微粒子が特に望ましい。疎水化の方法としては、例えば酸化珪素微粒子とヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、ジメチルジクロルシラン、シリコンオイル等の有機珪素化合物等とを反応あるいは物理吸着させ、化学的に処理する方法が挙げられる。そのBET比表面積が $20 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であるのが好適である。粉砕トナーに対するこれらの微粒子添加剤の配合割合は、トナー母粒子全体の $0.01 \sim 10$ 質量%の範囲内であるのが好ましく、特に $0.05 \sim 5$ 質量%であるのがより好ましい。
- [0153] 粉砕トナーにおけるワックスにおいても、本願記載の粉塵放散量(CPM)になる様に静電荷像現像用トナーを製造すれば特に限定されるものではないが、例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン等のオレフィン系ワックス；パラフィンワックス；ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステル、ステアリン酸ステアリル等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス；水添ひまし油、カルナバワックス等の植物系ワックス；ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン；アルキル基を

有するシリコン；ステアリン酸等の高級脂肪酸；エイコサノール等の長鎖脂肪族アルコール；グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールと長鎖脂肪酸により得られる多価アルコールのカルボン酸エステル、又は部分エステル；オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；低分子量ポリエステル等が例示される。中でも好ましくは炭化水素系（フィッシュアトロフィッシュワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス）ワックスやエステル系（長鎖脂肪酸と長鎖アルコールのエステル化物や長鎖脂肪酸と多価アルコールのエステル化物）ワックスが好適に用いられる。

[0154] 粉碎トナーの製造法としては次の例が挙げられる。

1. 樹脂、帯電制御物質、着色剤及び必要に応じて加えられる添加剤をヘンシェルミキサー等で均一に分散する。
2. 分散物をニーダー、エクストルーダー、ロールミル等で溶融混練する。
3. 混練物をハンマーミル、カッターミル等で粗粉碎した後、ジェットミル、I式ミル等で微粉碎する。
4. 微粉碎物を分散式分級機、ジグザグ分級機等で分級する。
5. 場合により、分級物中にシリカ等をヘンシェルミキサー等で分散する。

[0155] このようにして得られる粉碎法トナーは、機械的なストレスに対する耐性が極めて大きく、しかも連続使用時等においては発生する摩擦熱によって、トナーが凝集したり固化したりすることも回避でき、長期に渡って適度な帯電性を保持できるので、非磁性一成分現像方式用のトナーとして特に好適である。

[0156] <トナー>

静電荷像現像用トナーの体積中位径（以下単に、「 D_{v50} 」と略記する場合がある）は、ベックマンコールター社製マルチサイザーIII（アパーチャー径 $100\mu\text{m}$ ）を用い、分散媒には同社製アイソトンIIを用い、分散質濃度 0.03 質量%になるように分散させて測定する。測定粒子径範囲は 2.00 から $64.00\mu\text{m}$ までとし、この範囲を対数目盛で等間隔とな

るように256分割に離散化し、それらの体積基準での統計値をもとに算出したものを体積中位径 (D_{v50}) と定義する。また、個数基準での統計値をもとに算出したものを個数中位径 (D_{n50}) と定義する。

[0157] 本発明においては、「トナー」は「トナー母粒子」に、後述する外添剤等を配合させて得られるものである。前記の D_{v50} は「トナー」の D_{v50} であるから、当然「トナー」を測定試料として前記方法に従い測定する。ただし、外添前のトナー母粒子を測定しても実質的にトナーと同じ D_{v50} を与えるので、トナーのみならずトナー母粒子の体積中位径 (D_{v50}) も前記方法により測定する。更に、乳化重合凝集法等の湿式法トナーを、濾過・乾燥前の分散液の状態のものを、実質的に、分散媒アイソトンIIに、分散質濃度0.03質量%になるように分散させて測定しても、実質的にトナーと同じ D_{v50} を与えるので、濾過・乾燥前の分散液の状態のトナー母粒子である場合も前記方法により測定する。

[0158] こうして得られたトナー母粒子には、流動性や現像性を制御する為に、トナー母粒子表面に公知の外添剤が配合されてトナーとなっても良い。外添剤としては、アルミナ、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、タルク、ハイドロタルサイト等の金属酸化物や水酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等のチタン酸金属塩、窒化チタン、窒化珪素等の窒化物、炭化チタン、炭化珪素等の炭化物、アクリル系樹脂やメラミン樹脂等の有機粒子等が挙げられ、複数組み合わせることが可能である。中でも、シリカ、チタニア、アルミナが好ましく、また、例えばシランカップリング剤やシリコンオイル等で表面処理されたものがより好ましい。

その平均一次粒子径は1~500nmの範囲が好ましく、より好ましくは5~100nmの範囲がよい。また、前記粒径範囲において小粒径のものと大粒径のものとを併用することも好ましい。外添剤の配合量の総量は、トナー母粒子100質量部に対して0.05~10質量部の範囲が好ましく、より好ましくは0.1~5質量部である。

[0159] 更に、 D_v を D_n で除した値(D_v/D_n)が、好ましくは1.0～1.25、より好ましくは1.0～1.20、更に好ましくは1.0～1.15であり、1.0に近い方が望ましい。静電荷像現像用トナーの粒度分布がシャープなものの方が粒子固体間の帯電性が均一になる傾向にあるので、高画質及び高速化を達成するための静電荷像現像用トナーの D_v/D_n は前記範囲であるのが好ましい。

[0160] 本発明の静電荷像現像用トナーは、トナーを磁力により静電潜像部に搬送するためのキャリアを共存させた磁性二成分現像剤用、又は、磁性粉をトナー中に含有させた磁性一成分現像剤用、或いは、現像剤に磁性粉を用いない非磁性一成分現像剤用の何れに用いてもよい。本発明の効果を顕著に発現するためには、特に非磁性一成分現像方式用の現像剤として用いるのが好ましい。

[0161] 前記磁性二成分現像剤として用いる場合には、トナーと混合して現像剤を形成するキャリアとしては、公知の鉄粉系、フェライト系、マグネタイト系キャリア等の磁性物質又は、それらの表面に樹脂コーティングを施したものや磁性樹脂キャリアを用いることができる。キャリアの被覆樹脂としては、一般的に知られているスチレン系樹脂、アクリル樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂、シリコン系樹脂、変性シリコン系樹脂、フッ素系樹脂等が利用できるが、これらに限定されるものではない。キャリアの平均粒径は、特に制限はないが10～200 μm の平均粒径を有するものが好ましい。これらのキャリアは、トナー1質量部に対して5～100質量部使用する事が好ましい。

実施例

[0162] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。以下の例で「部」とあるのは「質量部」を意味する。

[0163] [測定方法と定義]

<静電荷現像用トナー中に含まれた状態におけるワックス融点の測定方法と

定義＞

ワックスの融点の測定はDSC測定にて実施した。

エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社（旧セイコーインスツルメンツ株式会社）製の熱分析装置（DSC220U／SSC5200システム）を使用した。

測定は窒素雰囲気下で実施し、標準パンには酸化アルミを7mg入れ、サンプルパンには静電荷現像用トナーを10mg入れた。次に10℃から121℃まで10℃／分の速度で昇温し、121℃で10分間温度保持した。ついで121℃から10℃まで10℃／分の速度で降温し、10℃で5分間温度保持した。更に10℃から120℃まで10℃／分の速度で昇温し、この2回目の昇温時の吸熱ピークまたはショルダー温度を静電荷現像用トナー中のワックスの融点とした。つまり2回目の昇温時のピークを見る事で、トナー中の樹脂のガラス転移点に伴うエンタルピー緩和に由来するピークは消失し、ワックスの融点が明瞭に観察できる事から、2回目の昇温時のデータをワックスの融点として採用した。

また、ワックス単体の融点も試料重量を3.5mgとする事以外は上記方法と同様に測定した。

静電荷現像用トナー中に含まれた状態におけるワックスの融点とワックス単体またはワックス混合物の融点は、ワックスと樹脂またはワックスと異なるワックスが相溶した場合など、異なる融点及びDSC測定での温度に対しての吸熱プロファイルを示す事が多いため為、ワックス単体の融点と静電荷現像用トナー中に含まれた場合のワックスの融点を別々に測定した。

[0164] ＜顔料分散液と重合体一次粒子分散液とワックス分散液の体積平均径（ M_v ）、個数平均径（ M_n ）の測定方法と定義＞

顔料分散液と重合体一次粒子分散液、又はワックス分散液の体積平均径（ M_v ）及び個数平均径（ M_n ）は、日機装社製、型式：Microtrac Nanotrac 150（以下、「ナノトラック」と略記する）を用いて、ナノトラックの取り扱い説明書に従い、同社解析ソフトMicrotr

ac Particle Analyzer Ver10.1.2. - 019 EEを用い、電気伝導度が $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ のイオン交換水を分散媒として、それぞれ、下記の条件で又は下記の条件を入力し、取り扱い説明書に記載された方法で測定した。

[0165] 重合体一次粒子分散液、ワックス分散液については、

- ・溶媒屈折率：1.333
- ・測定時間：100秒
- ・測定回数：1回
- ・粒子屈折率：1.59
- ・透過性：透過
- ・形状：真球形
- ・密度：1.04

[0166] 顔料プレミックス液及び着色剤分散液については、

- ・溶媒屈折率：1.333
- ・測定時間：100秒
- ・測定回数：1回
- ・粒子屈折率：1.59
- ・透過性：吸収
- ・形状：非球形
- ・密度：1.00

[0167] <現像用トナーの体積中位径 ($D_v 50$)、個数中位径 ($D_n 50$) の測定方法と定義>

外添工程を経て、最終的に得られたトナーの測定前処理として次の様にした。

内径47mm、高さ51mmの円筒形のポリエチレン(PE)製ビーカーに、スパチュラーを用いてトナーを0.100g、スポイトを用いて20質量%DBS水溶液(第一工業製薬社製、ネオゲンS-20A)を0.15g添加した。この際、ビーカーの縁等にトナーが飛び散らない様にビーカーの

底部にのみトナー及び20%DBS水溶液を入れた。次に、スパチュラーを用いてトナーと20%DBS水溶液がペースト状になるまで3分間攪拌した。この際もビーカーの縁等にトナーが飛び散らない様にした。

[0168] 続いて、分散媒アイソトンIIを30g添加し、スパチュラーを用いて2分間攪拌し全体を目視で均一な溶液とした。次に、長さ31mm、直径6mmのフッ素樹脂コート回転子をビーカーの中に入れて、スターラーを用いて400rpmで20分間分散させた。この際、3分間に1回の割合でスパチュラーを用いて気液界面とビーカーの縁に目視で観察される巨視的な粒をビーカー内部に落とし込み均一な分散液となるようにした。続いて、これを目開き63 μ mのメッシュで濾過し、得られたろ液を「トナー分散液」とした。

なお、トナー母粒子の製造工程中の粒径の測定については、凝集中のスラリーを63 μ mのメッシュで濾過したろ液を「スラリー液」とした。

[0169] 粒子の中位径 (D_{v50} と D_{n50}) はベックマンコールター社製マルチサイザーIII (アパーチャー径100 μ m) (以下、「マルチサイザー」と略記する。) を用い、分散媒には同社製アイソトンIIを用い、上述の「トナー分散液」又は「スラリー液」を、分散質濃度0.03質量%になるように希釈して、マルチサイザーIII解析ソフトで、KD値は118.5として測定した。測定粒子径範囲は2.00から64.00 μ mまでとし、この範囲を対数目盛で等間隔となるように256分割に離散化し、それらの体積基準での統計値をもとに算出したものを体積中位径 (D_{v50})、個数基準での統計値をもとに算出したものを個数中位径 (D_{n50}) とした。

[0170] 1 μ m以上の体積中位径 (D_{v50}) を有する粒子の体積中位径 (D_{v50}) は、ベックマンコールター社製マルチサイザーIII (アパーチャー径100 μ m) (以下、「マルチサイザー」と略記する。) を用い、分散媒には同社製アイソトンIIを用い、分散質濃度0.03質量%になるように分散させて測定した。測定粒子径範囲は2.00から64.00 μ mまでとし、この範囲を対数目盛で等間隔となるように256分割に離散化し、それら

の体積基準での統計値をもとに算出したものを体積中位径 ($D_v 50$) とし、個数基準での統計値をもとに算出したものを個数中位径 ($D_n 50$) とした。

[0171] <平均円形度の測定方法と定義>

本発明における「平均円形度」は、以下のように測定し、以下のように定義する。すなわち、トナー母粒子を分散媒（アイソトンII、ベックマンコールター社製）に、5720～7140個/ μL の範囲になるように分散させ、フロー式粒子像分析装置（シスメックス社製、FPIA3000）を用いて、以下の装置条件にて測定を行い、その値を「平均円形度」と定義する。本発明においては、同様の測定を3回行い、3個の「平均円形度」の相加平均値を、「平均円形度」として採用する。

- ・モード : HPF
- ・HPF分析量 : 0.35 μL
- ・HPF検出個数 : 8,000～10,000個

以下は、前記装置で測定され、前記装置内で自動的に計算されて表示されるものであるが、「円形度」は下記式で定義される。

[円形度] = [粒子投影面積と同じ面積の円の周長] / [粒子投影像の周長]そして、HPF検出個数である8,000～10,000個を測定し、この個々の粒子の円形度の算術平均（相加平均）が「平均円形度」として装置に表示される。

[0172] <粉塵検出測定装置>

本実施例で用いた粉塵検出測定装置について説明する。

図6は、本実施例で用いた粉塵検出測定装置の概略構成を示す図である。図6に示すように、本実施例で用いた粉塵検出測定装置は、ドラフト1に、外気や不活性ガスを導入する吸気口9と、これらのガスを排出する排出口7を有する排気ファン8とを備え、ドラフト1内に試料カップ（アルミカップ）3に入れたサンプル4を加熱して粉塵放散量を測定するために加熱する加熱装置（ホットプレート）2を備えている。加熱装置2の上部には、試料カ

ップ3に入れたサンプル4を加熱装置2で加熱した際に発生する粉塵を捕集するための漏斗状のコーン捕集機10が配置されている。コーン捕集機10は、吸引ダクト5を介して、ダスト測定装置6と接続されている。

なお、図6において試料カップ3は円筒状であるが、実際にはすり鉢状のものをを用いた。ただし、試料カップの形状は開口上部が狭くなるような形状でない限り、特に限定されない。

[0173] 図6に示す粉塵検出測定装置において、ダスト測定装置6は、SHIBATA社製デジタル粉塵計「ダストメイト LD-3K2型」を用いた。また、ドラフト1は、ラボフードFUMRHOD LF-600セット（風量：6.7 m³/分、静圧：0.36 kPa、消費電力：93 W）を用いた。更に、排気ファン8には三菱電機社製NS-K-20PSを用いた。

[0174] 図7は、図6に示す粉塵検出測定装置のドラフト1の具体的な形状及び大きさを示す説明図である。図7において示す各長さ（cm）は、実施例の粉塵検出測定装置に用いた具体的なドラフト1の各部位の長さを示す。図7中1aは、ドラフト用の空気導入口（吸気口）兼電源ケーブル口であり、直径が3 cmである。また、図7中1bは、ドラフト用の排気口を示し、直径が10 cmである。なお、図7中ドラフト1と、排気ファン8とを分割して示したが、図6に示すように、排気ファン8は、ドラフト用の排気口1bと連通する。なお、ドラフト1は装置正面の28 cm×60 cmの部分が開閉可能となっており、そこから試料の出し入れを行うことができる。

[0175] 図8は、図6に示す粉塵検出測定装置の内部の一部を上方からみた平面図である。図8に示すように、加熱装置（ホットプレート）2上に載置された試料カップ（アルミカップ）3は、該試料カップの中心がドラフト1の右側壁1cから20 cm、ドラフト1の後側壁1dから25 cmの位置に配置される。試料カップ（アルミカップ）3は、直径6 cmのものをを用いた。また、図8中の高さ12 cmは、ドラフト1の床から試料カップ3に入れられた試料の表面までの高さを示す。

[0176] 図9は、図6に示す粉塵検出測定装置内において、加熱装置（ホットプレ

ート) 2、試料カップ (アルミカップ) 3 及びコーン捕集機 10 の高さ方向の位置関係と、コーン捕集機 10 に接続された吸引ダクト 5 の大きさ、並びに吸引ダクト 5 とダスト測定装置 6 との高さ方向の位置関係を説明する図である。

[0177] 図 9 に示すように、加熱装置 (ホットプレート) 2 上に載置された試料カップ (アルミカップ) 3 から上方向に 7 c m の位置にコーン捕集機 10 のロート状部分の下端部が配置される。また、コーン捕集機 10 のロート状部分の下端部からロート状部分の上端部までの高さは 1 2 c m である。さらに、コーン捕集機 10 のロート状部分の上端部から吸引ダクト 5 に接続される接続部までの長さ (高さ) は 1 0 c m である。コーン捕集機 10 のロート状部分の下端部の直径は 1 5 c m である。さらに、吸引ダクト 5 の長さは 5 0 c m であり、吸引ダクト 5 の内径は 1 . 5 c m である。この吸引ダクト 5 は、ポリプロピレン製のものを用いた。

[0178] 図 9 に示すように、粉塵検出測定装置は、加熱装置 (ホットプレート) 2 の表面温度を測定する温度計 2 a と、試料カップ (アルミカップ) 3 内に保持したサンプルの表面温度を測定するサンプル温度計 4 a とを備えている。

[0179] < 静電荷像現像用トナーの粉塵放散量 (D t) 及びワックスの粉塵放散量 (D w) の測定方法と定義 >

図 6 ~ 9 に示す粉塵検出測定装置を用いて、温度 2 2 ~ 2 8 ° C 、湿度 5 0 ~ 6 0 % に調整された前記ドラフト 1 の中で、以下の条件及び手順でサンプルから放散する粉塵量を測定した。

(I) 排気ファン 8 を稼働させ、加熱装置 (ホットプレート) 2 を 2 0 0 ° C まで昇温させてからすぐに 1 0 0 ° C まで温度を下げて、1 0 0 ° C に保持した。2 0 0 ° C まで上げる意味は、ダスト測定最高温度でサンプル以外から発生する粉塵値をバックグラウンド (B G) 値に含ませる目的で実施した。

(I I) 加熱装置 2 が 1 0 0 ° C の状態で、ダスト測定装置 6 のバックグラウンド (B G) 測定 (1 分間) 及びダスト校正值測定を行った。更に (I I I) の実測定後にも同様に 1 分間のバックグラウンド測定を実施し、(I I I

）の実測定前と後の2回のバックグラウンド値の平均値をバックグラウンド値として採用した。

（ⅠⅠⅠ）加熱装置2が100℃の状態、直径6cmの試料カップ（アルミカップ）3にサンプル4を1.0～1.1gを秤量し、加熱装置2の中央に載置した。試料カップ3内に、図9に示す窒素導入口3aから流速100ml／分で窒素ガスを内径2mmの導管を通して流入させ、サンプルを不活性雰囲気下とした。なお、図6～9には示していないが、ドラフト1の外から試料カップ3の近くまで管が引かれており、窒素ガスが該管の内部を流れて窒素導入口3aから排出されることにより、サンプルを不活性雰囲気にすることができる。また、図9には試料カップ3の近くだけ前記管を記載し、窒素導入口3aを明確に表したものである。

この窒素ガス導入の意味は、高温時にサンプルが酸化反応等により発火などの危険な状態とならない様に、不活性ガス雰囲気下で加熱する事を目的として実施した。よって、窒素ガス流入によりダストがコーン捕集機10に集塵されるのを阻害しない様に非常に低い流速（100ml／分）で流入させた。ここで、サンプルとは静電荷像現像用トナーまたはワックス単体である。

（ⅠⅤ）加熱装置2が100℃の状態から、プログラム昇温で200℃までを60分間で昇温し、その後200℃で5分間維持した。この65分間の間に発生したダストを1分間隔でダスト測定装置を用いて測定し65回測定分の総和を持ってバックグラウンドを考慮する前のダスト値を求めた。その後

（ⅠⅠ）で予め測定しておいたバックグラウンド（BG）値を引く事により、静電荷像現像用トナーの粉塵放散量（Dt）、またはワックスの粉塵放散量（Dw）とした。

例えば、試料を（ⅠⅠⅠ）記載の昇温プロファイルで1分間隔で65回測定したバックグラウンド考慮前の総和が345CPMであり、1分間測定したバックグラウンド測定値（試料測定前）が3CPM、バックグラウンド測定値（試料測定後）が4CPMであった場合、 $345 - ((3 + 4) / 2)$

) $\times 65 = 118$ となるので、118を試料の正式な粉塵放散量として表2に示した。

単位は、ダスト測定装置SHIBATA社製デジタル粉塵計「ダストメイトLD-3K2型」に表示される「CPM」とした。

[0180] <定着試験：耐ホットオフセット性の測定方法と判定方法>

カラーページプリンターML9600PS（沖データ社製）を用い、現像バイアスと供給バイアスを調整し、エクセレントホワイトA4紙（沖データ社製）に感光体上の画像濃度1.0～2.0の範囲において画像濃度0.2きざみで201mm $\times$ 287mmのベタ画像を実写する事により試験を行なった。定着器の温度を安定させる為、各々の画像濃度で30枚の印刷を行い、最後の1枚で判定を行った。最後の1枚が画像濃度1.6以下でホットオフセットに起因するブリスター（光沢のムラ）が発生するものに×、画像濃度1.6を超え1.8以下でブリスターが発生するものを○、画像濃度が1.8を超えてもブリスターが発生しないものを◎とし、耐ホットオフセット性の判定を行った。マシンのプロセススピードはA4横換算36枚/分で実施した。

[0181] <ダスト放散速度（Vd）の測定方法と定義>

後述する方法により調製した現像用トナーをカラーページプリンターML9600PS（沖データ社製）のカートリッジに4本ともに入れ、上質紙PA4（富士ゼロックス社製）を用い、ブルーエンジェルマーク認定の測定法（RAL__UZ122__2006）に従って粉塵を捕集し、フィルター上に捕集された物質の質量測定からダストの放散速度を求めた。

具体的には、予め放散試験チャンバー（VOC-010/容積1000L/エスベック社製）をベーキング処理をしてブランク測定した後、前述のプリンターとダスト測定用フィルターを設置して、60分間以上槽内の温度湿度が規定値（23 $\pm$ 2℃/50 $\pm$ 5%）に収まる様に待機した。遠隔操作でプリンターを作動させると同時にフィルターからの吸引を開始し、規定枚数印刷して2時間後まで吸引捕集を行った。尚、印刷パターンはVE110-

7, Version 2006-06-01 (RAL_UZ122/RALC00.PDF) を用いた。

[0182] ダストの放散速度は以下の式より求めた。

$$(1) \text{ 温湿度補正後のダスト質量 } m_{St} = (m_{MF\text{ brutto}} - m_{MF\text{ tara}}) + (m_{RF1} - m_{RF2})$$

$m_{MF\text{ tara}}$: ダスト試料採取前の質量が安定した測定フィルターの質量 (mg)

$m_{MF\text{ brutto}}$: ダスト試料採取後の質量が安定した測定フィルターの質量 (mg)

m_{RF1} : 試験前の基準フィルターの質量 (mg)

m_{RF2} : 試験後の基準フィルターの質量 (mg)

$$(2) V_d = (m_{St} \times n \times V \times t_o) / (V_S \times t_p)$$

V_d : ダスト放散速度 (mg/hr)

n : 換気回数 (h-1)

t_o : 総サンプリング時間 (min)

t_p : 印刷時間 (min)

V : チャンバー容積 (m^3)

V_S : フィルターを通過して吸引された空気の体積 (m^3)

V_d が 0.7 以下のものを◎、0.7 を超え 3.0 以下のものを○、 V_d が 3.0 を超えるものを×と判定した。

[0183] <外添剤の BET 比表面積の測定方法と定義>

BET 比表面積はマウンテック社製 Macsorb model-1201 を使用し、液体窒素を用いる 1 点法によって測定した。具体的には以下の通りである。

まずガラス製の専用セルに測定サンプルを 1.0 g 程度充填した（以下、サンプル充填量を A (g) とする）。次いで、セルを測定器本体にセットし、窒素雰囲気下で 200℃、20 分の乾燥脱気を行った後、セルを室温まで冷却した。その後、セルを液体窒素で冷却しつつ、セル内に測定ガス（第一

級の窒素30%・ヘリウム70%混合ガス)を流量25 mL/minで流し、測定ガスのサンプルへの吸着量 V (cm³)を測定した。サンプルの総表面積を S (m²)とすると、求めるBET比表面積 (m²/g)は以下の計算式によって算出できる。

$$(BET \text{ 比表面積}) = S / A = \{K \times (1 - P / P_0) \times V\} / A$$

K : ガス定数 (本測定においては、4.29)

P / P_0 : 吸着ガスの相対圧力であり、混合比の97% (本測定においては、0.29)である。

[0184] [実施例1]

<着色剤分散液の調整>

プロペラ翼を備えた攪拌機の容器に、トルエン抽出液の紫外線吸光度が0.02であり、真密度が1.8 g/cm³のファーネス法で製造されたカーボンブラック (三菱化学社製、三菱カーボンブラックMA100S) 20部、アニオン性界面活性剤 (第一工業製薬社製、ネオゲンS-20D) 1部、非イオン性界面活性剤 (花王社製、エマルゲン120) 4部、導電率が1 μS/cmのイオン交換水75部を加え、予備分散して顔料プレミックス液を得た。プレミックス後の分散液中カーボンブラックの体積中位径 D_{v50} は約90 μmであった。

前記プレミックス液を原料スラリーとして湿式ビーズミルに供給し、ワンパス分散を行った。なお、ステータの内径は120 mm φ、セパレータの径が60 mm φ、分散用のメディアとして直径が50 μmのジルコニアビーズ (真密度6.0 g/cm³)を用いた。ステータの有効内容積は約2リットルであり、メディアの充填容積は1.4リットルとしたので、メディア充填率は70%である。

ロータの回転速度を一定 (ロータ先端の周速が約11 m/sec)として、供給口より前記プレミックススラリーを無脈動定量ポンプにより供給速度約40リットル/hrで供給し、所定粒度に達した時点で排出口より製品を取得した。なお、運転時にはジャケットから約10℃の冷却水を循環させなが

ら行い、体積平均径 (M_v) 160 nm、個数平均径 (M_n) 104 nmの着色剤分散液を得た。

[0185] <ワックス分散液 A 1 の調製>

加圧循環ライン付きのホモジナイザー (ゴーリン社製、LAB 60-10 TBS 型) のジャケット付きポットに Hi Mic-1090 (日本精蠟社製: 融点 82℃ (カタログ値は 89℃)) 26.7 部 (1068 g)、ペンタエリスリトールテトラステアレート (酸価 3.0、水酸基価 1.0、融点 77℃と 67℃) 3.0 部、デカグリセリンデカベヘネート (水酸基価 27、融点 70℃) 0.3 部を添加し、95℃で 30 分間攪拌しながら加熱した。その後、20%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 (第一工業製薬社製、ネオゲン S20D、以下 20%DBS 水溶液と略す) 2.8 部、脱塩水 67.2 部を予め 95℃に加熱した混合物を加えて 100℃に加熱し、10 MPa の加圧条件で 1 次循環乳化を行った。

体積中位径を 10 分おきに測定し、メジアン径が 500 nm 前後まで下がったら更に圧力条件を 25 MPa に上げて引き続き 2 次循環乳化を行った。体積中位径が 230 nm になるまで分散した後、速やかに冷却しワックス分散液 A 1 (エマルジョン固形分濃度 = 30.3%) を作製した。

[0186] また、Hi Mic-1090 (日本精蠟社製: 融点 82℃ (カタログ値は 89℃)) 26.7 部、ペンタエリスリトールテトラステアレート (酸価 3.0、水酸基価 1.0、融点 77℃と 67℃) 3.0 部、デカグリセリンデカベヘネート (水酸基価 27、融点 70℃) 0.3 部を 95℃で 30 分間攪拌しながら加熱した混合物を室温まで冷却した、ワックス混合物 (ワックス A 1) の粉塵放散量 (D_w) は、26,723 CPM であった。

[0187] <ワックス分散液 A 2 の調製>

加圧循環ライン付きのホモジナイザー (ゴーリン社製、LAB 60-10 TBS 型) のジャケット付きポットに、パラフィンワックス (日本精蠟社製 HNP-9、融点 76℃) 27 部 (1080 g)、ステアリルアクリレート (東京化成社製) 2.8 部を添加し、90℃で 30 分間攪拌しながら加熱し

た。その後、20%DBS 1.9部、脱塩水68.3部を予め90℃に加熱した混合物を加えて90℃に加熱し、10MPaの加圧条件で1次循環乳化を行った。体積中位径を10分おきに測定し、メジアン径が500nm前後まで下がったら更に圧力条件を20MPaに上げて引き続き2次循環乳化を行った。体積中位径が230nmになるまで分散した後、速やかに冷却しワックス・分散液A2（エマルジョン固形分濃度＝29.4%）を作製した。

[0188] また、パラフィンワックス（日本精錬社製HNP-9、融点76℃）27部（540g）、ステアリルアクリレート（東京化成社製）2.8部を95℃で30分間攪拌しながら加熱した混合物を室温まで冷却したワックス混合物（ワックスA2）の粉塵放散量（Dw）は、155,631CPMであった。

[0189] <重合体一次粒子分散液B1の調製>

攪拌装置（3枚翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器に、前記ワックス分散液A1 35.0部（700.1g）、脱塩水259部を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で90℃に昇温した。その後、前記液の攪拌を続けたまま、そこへ下記の「重合性モノマー類等」と「乳化剤水溶液」との混合物を5時間かけて添加した。この混合物を滴下開始した時間を「重合開始」とし、下記の「開始剤水溶液」を重合開始30分後から4.5時間かけて添加し、更に重合開始5時間後から、下記の「追加開始剤水溶液」を2時間かけて添加し、更に攪拌を続けたまま内温90℃のまま1時間保持した。

[重合性モノマー類等]

スチレン	75.9部
アクリル酸ブチル	24.1部
アクリル酸	1.2部
ヘキサンジオールジアクリレート	0.73部
トリクロロブROMETAN	1.0部

[乳化剤水溶液]

20%DBS水溶液	1.0部
-----------	------

脱塩水	67.0部
-----	-------

[開始剤水溶液]

8質量%過酸化水素水溶液	15.5部
--------------	-------

8質量%L(+)-アスコルビン酸水溶液	15.5部
---------------------	-------

[追加開始剤水溶液]

8質量%L(+)-アスコルビン酸水溶液	14.2部
---------------------	-------

[0190] 重合反応終了後冷却した。この操作を2回繰り返し、得られた2回分の重合体一次粒子分散液を均一に混合し、乳白色の重合体一次粒子分散液B1を得た。ナノトラックを用いて測定した体積平均径(Mv)は242nmであり、固形分濃度は22.7質量%であった。重合体一次粒子分散液B1の結着樹脂・ワックス比と使用したワックスのDwを表1に示す。

[0191] <重合体一次粒子分散液B2の調製>

攪拌装置(3枚翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器に、前記ワックス分散液A2 36.1部(722.2g)、脱塩水259部を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で90℃に昇温した。その後、前記液の攪拌を続けたまま、そこへ下記の「重合性モノマー類等」と「乳化剤水溶液」との混合物を5時間かけて添加した。この混合物を滴下開始した時間を「重合開始」とし、下記の「開始剤水溶液」を重合開始30分後から4.5時間かけて添加し、更に重合開始5時間後から、下記の「追加開始剤水溶液」を2時間かけて添加し、更に攪拌を続けたまま内温90℃のまま1時間保持した。

[重合性モノマー類等]

スチレン	76.8部
------	-------

アクリル酸ブチル	23.2部
----------	-------

アクリル酸	1.5部
-------	------

ヘキサンジオールジアクリレート	0.70部
-----------------	-------

トリクロロブROMETAN	1.0部
---------------	------

〔乳化剤水溶液〕

20%DBS水溶液 1.0部

脱塩水 67.1部

〔開始剤水溶液〕

8質量%過酸化水素水溶液 15.5部

8質量%L(+)-アスコルビン酸水溶液 15.5部

〔追加開始剤水溶液〕

8質量%L(+)-アスコルビン酸水溶液 14.2部

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体一次粒子分散液B2を得た。ナノトラックを用いて測定した体積平均径(Mv)は232nmであり、固形分濃度は22.6質量%であった。重合体一次粒子分散液B2の結着樹脂・ワックス比と使用したワックスのDwを表1に示す。

〔0192〕〔表1〕

	単位	重合体一次粒子分散液B1	重合体一次粒子分散液B2
ワックス分散液名称		A1	A2
ワックス成分 粉塵放散量(Dw)	CPM	26,723	155,631
結着樹脂部数 (固形分として)	部	100	100
ワックス部数 (固形分として)	部	10	10

〔0193〕＜トナー母粒子C1の調製＞

下記の各成分を用いて、以下の凝集工程、円形化工程を実施することによりトナー母粒子C1を製造した。現像用トナー母粒子の成分となる固形分は以下の通りである。

コア材として、

重合体一次粒子分散液 B 1 : 固形分として 9 0 部 (重合体一次粒子分散液 B 1 : 4 0 1 1 g)

着色剤微粒子分散液 : 着色剤固形分として 6 . 0 部

シェル材として、

重合体一次粒子分散液 B 2 : 固形分として 1 0 部 (重合体一次粒子分散液 B 2 : 4 4 8 g)

[0194] (コア材凝集工程)

攪拌装置 (ダブルヘリカル翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた混合器 (容積 1 2 リットル、内径 2 0 8 mm、高さ 3 5 5 mm) に重合体一次粒子分散液 B 1 (4 0 1 1 g) と 2 0 % D B S 水溶液 (2 . 5 3 g) を仕込み、内温 1 0 °C で 5 分間均一に混合した。続いて脱塩水 (5 4 1 . 5 g) を添加し、内温 1 0 °C、2 5 0 r p m で攪拌を続けながら第一硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) の 5 % 水溶液 (1 1 3 . 2 g) を 5 分かけて添加してから着色剤微粒子分散液 (3 0 3 . 5 g) を 5 分かけて添加し、内温 1 0 °C で均一に混合し、更に同一の条件のまま 0 . 5 % 硫酸アルミニウム水溶液 (1 0 1 . 2 g) を添加し、続いて脱塩水 (1 0 1 . 2 g) を添加した。その後、5 4 °C まで昇温し、回転数 2 5 0 r p m のまま内温を 5 4 . 0 °C から段階的に 5 6 . 0 °C まで 1 6 0 分かけて昇温し、マルチサイザーを用いて体積中位径 (D_{v50}) を測定し 6 . 8 1 μm まで成長させた。

[0195] (シェル被覆工程)

その後、重合体一次粒子分散液 B 2 (4 4 7 . 6 g) を 8 分かけて添加して、そのまま 3 0 分間保持した。

[0196] (円形化工程)

続いて回転数を 1 5 0 r p m に落としてから 2 0 % D B S 水溶液 (3 0 3 . 5 g) を 8 分かけて添加し、更に脱塩水 (2 3 2 . 5 g) を添加した。その後 7 7 分かけて 9 0 °C に昇温して平均円形度が 0 . 9 6 7 になるまで加熱及び攪拌を続けた。その後 2 0 分かけて 3 0 °C まで冷却し、スラリー液を得

た。

[0197] (洗浄乾燥工程)

得られたスラリーを全量、目開き $24\ \mu\text{m}$ の篩を装着した湿式電磁篩振盪機 (AS200/レッチェ社製) を用いて、粗大粒子の除去を目的に濾過処理を行い、攪拌装置付きのタンクにて一旦蓄えた。その後、このスラリーを濾布 (ポリエステル TR815C、中尾フィルター工業/厚み 0.3 mm /通気度 $48\ (\text{cc}/\text{cm}^2/\text{min})$) が装着された横型遠心分離機 (HZ40Si型/三菱化工機社製) へ、加速度 800 G 条件で遠心脱水洗浄を行った。

電気伝導度が $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ のイオン交換水を、リムから溢れない速度でスラリー固形分の約 50 倍量加えると、濾液の電気伝導度が $2\ \mu\text{S}/\text{cm}$ となった。最後に十分水を振り切り、掻き取り装置でケーキを回収した。ここで得られたケーキをステンレス製バットに高さ 20 mm となる様に敷き詰め、 40°C に設定された送風乾燥機内で 48 時間乾燥することにより、トナー母粒子 C1 を得た。

[0198] 得られたトナー母粒子を用いて、以下の外添工程を実施することにより現像用トナーを製造した。

<現像用トナー D1 の調製>

(外添工程)

得られたトナー母粒子 C1 (100 部 : 250 g) を、外添機 (協立理工社製 SK-M2000 型) に投入し、ついで外添剤としてシリコーンオイルで疎水化処理された体積平均一次粒径 8 nm 、BET 比表面積の $150\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ微粒子 0.5 部とシリコーンオイルで疎水化処理された体積平均一次粒径 40 nm 、BET 比表面積の $42\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ微粒子 0.3 部、さらにヘキサメチレンジシラザンで疎水化処理された体積平均一次粒径 110 nm 、BET 比表面積の $26\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ微粒子 1.5 部を添加し、 6000 rpm で 1 分間混合する操作を 5 回繰り返した後、 150 メッシュで篩別して現像用トナー D1 を得た。

[0199] 得られた現像用トナーD1の体積中位径 (D_v50) は $7.09\ \mu\text{m}$ 、個数中位径 (D_n) は $6.52\ \mu\text{m}$ 、平均円形度は 0.967 であった。また本現像用トナー中に含有された状態でのワックスの融点は、吸熱ピークの深い順に 77°C 、 66°C であった。現像用トナーD1の粉塵放散量 (D_t) とこの現像用トナーD1を用いた画像形成装置から発生するダスト放散速度 (V_d) を測定した結果を表2に示す。

[0200] [実施例2]

<トナー母粒子C2の調製>

下記の各成分を用いて、以下の凝集工程、円形化工程を実施することによりトナー母粒子C2を製造した。現像用トナー母粒子の成分となる固形分は以下の通りである。

コア材として、

重合体一次粒子分散液B1：固形分として80部（重合体一次粒子分散液B1：3607g）

着色剤微粒子分散液：着色剤固形分として6.0部

シェル材として、

重合体一次粒子分散液B2：固形分として20部（重合体一次粒子分散液B2：906g）

[0201] （コア材凝集工程）

攪拌装置（ダブルヘリカル翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた混合器（容積12リットル、内径208mm、高さ355mm）に重合体一次粒子分散液B1（3607g）と20%DBS水溶液（2.56g）を仕込み、内温 10°C で5分間均一に混合した。続いて脱塩水（487.0g）を添加し、内温 10°C 、250rpmで攪拌を続けながら第一硫酸鉄（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）の5%水溶液（113.2g）を5分かけて添加してから着色剤微粒子分散液（307.1g）を5分かけて添加し、内温 10°C で均一に混合し、更に同一の条件のまま0.5%硫酸アルミニウム水溶液（102.4g）を添加し、続いて脱塩水（102.4g

）を添加した。その後、 54°C まで昇温し、回転数 250rpm のまま内温を 54.0°C から段階的に 56.0°C まで 200 分かけて昇温し、マルチサイザーを用いて体積中位径 ($D_v 50$) を測定し $6.82\mu\text{m}$ まで成長させた。

[0202] (シェル被覆工程)

その後、重合体一次粒子分散液 B2 (905.8g) を 8 分かけて添加してそのまま 30 分間保持した。

[0203] (円形化工程)

続いて回転数を 150rpm に落としてから 20% DBS水溶液 (307.1g) を 8 分かけて添加し、更に脱塩水 (232.9g) を添加した。その後 74 分かけて 90°C に昇温して平均円形度が 0.965 になるまで加熱及び攪拌を続けた。その後 20 分かけて 30°C まで冷却し、スラリー液を得た。

[0204] (洗浄乾燥工程)

ここで得られたスラリーを用い実施例1と同じ方法で洗浄乾燥を実施し、トナー母粒子 C2 を得た。

[0205] <現像用トナー D2 の調製>

トナー母粒子 C2 を用い、実施例1と同様の方法で外添を実施し現像用トナー D2 を得た。得られた現像用トナー D2 の体積中位径 (D_v) は $7.25\mu\text{m}$ 、個数中位径 (D_n) は $6.65\mu\text{m}$ 、平均円形度は 0.966 であった。また本現像用トナー中に含有された状態でのワックスの融点は、吸熱ピークの深い順に 76°C 、 66°C であった。現像用トナー D2 の粉塵放散量 (D_t) とこの現像用トナー D2 を用いた画像形成装置のダスト放散速度 (V_d) を測定した結果を表2に示す。

[0206] [実施例3]

<トナー母粒子 C3 の調製>

下記の各成分を用いて、以下の凝集工程、円形化工程を実施することによりトナー母粒子 C2 を製造した。現像用トナー母粒子の成分となる固形分は以

下の通りである。

コア材として、

重合体一次粒子分散液 B 1 : 固形分として 90 部 (重合体一次粒子分散液 B 1 : 4011 g)

重合体一次粒子分散液 B 2 : 固形分として 10 部 (重合体一次粒子分散液 B 2 : 448 g)

着色剤微粒子分散液 : 着色剤固形分として 6.0 部

シェル材はなし。

[0207] (コア材凝集工程)

攪拌装置 (ダブルヘリカル翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた混合器 (容積 12 リットル、内径 208 mm、高さ 355 mm) に重合体一次粒子分散液 B 1 (4010.9 g) と重合体一次粒子分散液 B 2 (447.6 g) と 20% D B S 水溶液 (2.53 g) を仕込み、内温 10℃ で 5 分間均一に混合した。続いて脱塩水 (541.5 g) を添加し、内温 10℃、250 rpm で攪拌を続けながら第一硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) の 5% 水溶液 (113.2 g) を 5 分かけて添加してから着色剤微粒子分散液 (303.5 g) を 5 分かけて添加し、内温 10℃ で均一に混合し、更に同一の条件のまま 0.5% 硫酸アルミニウム水溶液 (202.3 g) を添加した。その後、54℃ まで昇温し、回転数 250 rpm のまま内温を 54.0℃ から段階的に 56.0℃ まで 200 分かけて昇温し、マルチサイザーを用いて体積中位径 (D_{v50}) を測定し 7.27 μm まで成長させた。

[0208] (円形化工程)

続いて回転数を 150 rpm に落としてから 20% D B S 水溶液 (303.5 g) を 8 分かけて添加し、更に脱塩水 (232.5 g) を添加した。その後 72 分かけて 90℃ に昇温して平均円形度が 0.967 になるまで加熱及び攪拌を続けた。その後 20 分かけて 30℃ まで冷却し、スラリー液を得た。

[0209] (洗浄乾燥工程)

上記工程により得られたスラリーを用い実施例 1 と同じ方法で洗浄乾燥を実施し、トナー母粒子 C 3 を得た。

[0210] <現像用トナー D 3 の調製>

トナー母粒子 C 3 を用い、実施例 1 と同様の方法で外添を実施し現像用トナー D 3 を得た。得られた現像用トナー D 3 の体積中位径 (D_v) は $7.14 \mu m$ 、個数中位径 (D_n) は $6.51 \mu m$ 、平均円形度は 0.968 であった。また本現像用トナー中に含有された状態でのワックスの融点は、吸熱ピークの深い順に $78^\circ C$ 、 $66^\circ C$ であった。現像用トナー D 3 の粉塵放散量 (D_t) とこの現像用トナーを用いた画像形成装置から発生するダスト放散速度 (V_d) を測定した結果を表 2 に示す。

[0211] [比較例 1]

<トナー母粒子 C 4 の調製>

下記の各成分を用いて、以下の凝集工程、円形化工程を実施することによりトナー母粒子 C 2 を製造した。現像用トナー母粒子の成分となる固形分は以下の通りである。

コア材として、

重合体一次粒子分散液 B 1 : 固形分として 90 部 (重合体一次粒子分散液 B 1 : $4013 g$)

着色剤微粒子分散液 : 着色剤固形分として 6.0 部

シェル材として、

重合体一次粒子分散液 B 1 : 固形分として 10 部 (重合体一次粒子分散液 B 1 : $446 g$)

[0212] (コア材凝集工程)

攪拌装置 (ダブルヘリカル翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた混合器 (容積 12 リットル、内径 $208 mm$ 、高さ $355 mm$) に重合体一次粒子分散液 B 1 ($4012.5 g$) と $20\% DBS$ 水溶液 ($2.53 g$) を仕込み、内温 $10^\circ C$ で 5 分間均一に混合した。続

いて脱塩水（541.7 g）を添加し、内温10℃、250 rpmで攪拌を続けながら第一硫酸鉄（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）の5%水溶液（113.2 g）を5分かけて添加してから着色剤微粒子分散液（303.6 g）を5分かけて添加し、内温10℃で均一に混合し、更に同一の条件のまま0.5%硫酸アルミニウム水溶液（101.2 g）を添加し、続いて脱塩水（101.2 g）を添加した。その後、54℃まで昇温し、回転数250 rpmのまま内温を54.0℃から段階的に56.0℃まで165分かけて昇温し、マルチサイザーを用いて体積中位径（ D_{v50} ）を測定し6.85 μm まで成長させた。

[0213] （シェル被覆工程）

その後、重合体一次粒子分散液B1（445.8 g）を8分かけて添加してそのまま30分間保持した。

[0214] （円形化工程）

続いて回転数を150 rpmに落としてから20%DBS水溶液（303.6 g）を8分かけて添加し、更に脱塩水（232.5 g）を添加した。その後75分かけて90℃に昇温して平均円形度が0.969になるまで加熱及び攪拌を続けた。その後20分かけて30℃まで冷却し、スラリー液を得た。

[0215] （洗浄乾燥工程）

上記工程により得られたスラリーを用い実施例1と同じ方法で洗浄乾燥を実施し、トナー母粒子C4を得た。

[0216] ＜現像用トナーD4の調製＞

トナー母粒子C4を用い、実施例1と同様の方法で外添を実施し現像用トナーD4を得た。得られた現像用トナーD4の体積中位径（ D_{v50} ）は7.03 μm 、個数中位径（ D_{n50} ）は6.42 μm 、平均円形度は0.968であった。また本現像用トナー中に含有された状態でのワックスの融点は、吸熱ピークの深い順に82℃、66℃であった。現像用トナーD4の粉塵放散量（ D_t ）この現像用トナーを用いた画像形成装置から発生するダス

ト放散速度（ V_d ）を測定した結果を表2に示す。

[0217] [比較例2]

<トナー母粒子C5の調製>

下記の各成分を用いて、以下の凝集工程、円形化工程を実施することによりトナー母粒子C2を製造した。現像用トナー母粒子の成分となる固形分は以下の通りである。

コア材として、

重合体一次粒子分散液B2：固形分として90部（重合体一次粒子分散液B1：4011g）

着色剤微粒子分散液：着色剤固形分として6.0部

シェル材として、

重合体一次粒子分散液B2：固形分として10部（重合体一次粒子分散液B1：447g）

[0218] （コア材凝集工程）

攪拌装置（ダブルヘリカル翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた混合器（容積12リットル、内径208mm、高さ355mm）に重合体一次粒子分散液B2（4010.9g）と20%DBS水溶液（2.53g）を仕込み、内温10℃で5分間均一に混合した。続いて脱塩水（541.5g）を添加し、内温10℃、250rpmで攪拌を続けながら第一硫酸鉄（ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ）の5%水溶液（113.2g）を5分かけて添加してから着色剤微粒子分散液（303.5g）を5分かけて添加し、内温10℃で均一に混合し、更に同一の条件のまま0.5%硫酸アルミニウム水溶液（404.7g）を添加し、続いて脱塩水（202.3g）を添加した。その後、54℃まで昇温し、回転数250rpmのまま内温を54.0℃から段階的に56.0℃まで150分かけて昇温し、マルチサイザーを用いて体積中位径（ D_{v50} ）を測定し6.69 μm まで成長させた。

[0219] （シェル被覆工程）

その後、重合体一次粒子分散液 B 2 (447.6 g) を 8 分かけて添加してそのまま 30 分間保持した。

[0220] (円形化工程)

続いて回転数を 150 rpm に落としてから 20% D B S 水溶液 (303.5 g) を 8 分かけて添加し、更に脱塩水 (248.7 g) を添加した。その後 76 分かけて 90℃ に昇温して平均円形度が 0.967 になるまで加熱及び攪拌を続けた。その後 20 分かけて 30℃ まで冷却し、スラリー液を得た。

[0221] (洗浄乾燥工程)

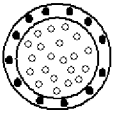
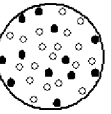
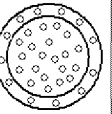
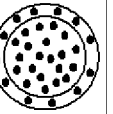
ここで得られたスラリーを用い実施例 1 と同じ方法で洗浄乾燥を実施し、トナー母粒子 C 5 を得た。

[0222] <現像用トナー D 5 の調製>

トナー母粒子 C 5 を用い、実施例 1 と同様の方法で外添を実施し現像用トナー D 5 を得た。得られた現像用トナー D 5 の体積中位径 (D_v) は 7.02 μm 、個数中位径 (D_n) は 6.51 μm 、平均円形度は 0.967 であった。また本現像用トナー中に含有された状態でのワックスの融点は、吸熱ピークの深い順に 76℃、73℃ であった。現像用トナー D 5 の粉塵放散量 (D_t) とこの現像用トナーを用いた画像形成装置から発生するダスト放散速度 (V_d) を測定した結果を表 2 に示す。

[0223]

[表2]

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
略式構造	○ ワックス成分A1 ● ワックス成分A2						
コア成分 部数	重合体一次粒子分散液B1 (固形分として)	部	90	80	90	90	
	重合体一次粒子分散液B2 (固形分として)	部			10		90
	着色剤分散液 (着色剤成分として)	部	6	6	6	6	6
シェル成分 部数	重合体一次粒子分散液B1 (固形分として)	部				10	
	重合体一次粒子分散液B2 (固形分として)	部	10	20			10
ワックス粉塵放散量 (Dw)	A1ワックスの粉塵放散量 (DwA1)	CPM	26,723	26,723	26,723	26,723	26,723
	A2ワックスの粉塵放散量 (DwA2)	CPM	155,631	155,631	155,631	155,631	155,631
ワックス濃度 Cw	A1ワックスの静電荷像現像用 トナー中の質量% (CwA1)	質量%	8.3	7.4	8.3	9.2	0
	A2ワックスの静電荷像現像用 トナー中の質量% (CwA2)	質量%	0.9	1.8	0.9	0	9.2
ワックス起因粉塵放散量DwA1	ワックス起因粉塵放散量 (DwA1) (DwA1 × CwA1 + DwA2 × CwA2) / 100	CPM	3,619	4,779	3,619	2,459	14,318
現像用トナー 粉塵放散量	現像用トナー 名称	—	D1	D2	D3	D4	D5
	Dt	CPM	118	444	112	22	5,665
定着試験	—	—	◎	◎	○	×	◎
ダスト放散速度 36枚/分結果	Vd	mg/hr	0.6	0.9	0.6	0.6未満	3.7
	判定	—	◎	○	◎	◎	×

[0224] 図4の横軸は、A4横換算の印刷速度36枚/分における現像用トナーの粉塵放散量(Dt)を示し、縦軸は画像形成装置で連続印刷した際に1時間あたりに発生するダスト量であるダスト放散速度(Vd)を示す。

表 1 に示す実施例 1 ～ 3 及び比較例 2 の各測定値 (D_t 、 V_d) を◆ (菱形) ドットでポイントし、最小二乗法を用いて各測定結果を一次線形で結び、実線で表した。なお、図 4 において、比較例 1 はダスト放散速度が検出限界以下であったので、ポイントしていない。図 4 の◆ (菱形) ドットでポイントした実線に示すように、この実線の一次線形式は $V_d = 5.534 \times 10^{-4} \times D_t + 0.574$ であり、その相関係数の二乗は 0.999 であるため、画像形成装置から発生するダスト放散速度 (V_d) は、現像用トナーの粉塵放散量 (D_t) に一次線形比例している。

[0225] これらの現像用トナーを用いた画像形成装置のダスト量 (ダスト放散速度 : V_d) は、増減した印刷速度に比例するため、実施例 1 ～ 3 及び比較例 2 の各ダスト放散速度の測定値に、増減したと仮定する印刷速度を比例計算し、各印刷速度におけるダスト放散速度 (V_d) を推測した。例えば印刷速度 120 枚/分と仮定した場合、120 枚/分を実測した 36 枚/分で除した値に、実測したダスト放散速度 3.7 を乗じた 12.3 ($120 / 36 \times 3.7 = 12.3$) を、印刷速度 120 枚/分における画像形成装置から発生するダスト放散速度 (V_d) として算出した。このように比例計算して推測した各印刷速度におけるダスト放散速度 (V_d) を、実施例 1 ～ 3 及び比較例 2 の各トナーの粉塵放散量 (D_t) の値にポイントし、各印刷速度 (枚/分) におけるダスト放散速度 (V_d) とトナーの粉塵放散量 (D_t) の関係を最小二乗法により一次線形で結び、点線で表した。

[0226] さらに図 4 において、特定値であるダスト放散速度 V_d が 3.0 に水平線を描き、この水平線と最小二乗法を用いて一次線形でトナーの粉塵放散量 (D_t) と画像形成装置から発生するダスト放散速度 (V_d) の関係を結んだ点線及び実線との交点座標の横軸値からダスト放散速度 V_d 3.0 以下におけるトナーの粉塵放散量上限 (D_{tL}) を導出した。

[0227] 図 5 は、各ダスト放散速度の特定値 (規制値) における、印刷速度 (V_p) とトナー粉塵放散量上限 (D_{tL}) の関係を示す。横軸は A4 横換算の印刷速度 (V_p) を示し、縦軸はトナー粉塵放散量上限 (D_{tL}) を示す。

図5に示すように、印刷速度が速くなると単位時間当たりに消費される静電荷像現像用トナーも多くなるので、粉塵放散量を特定値（規定値）以下にするためには、単位質量当たりの静電荷像現像用トナーから放散される粉塵量の上限值も少なくしなければならない。図5に示す印刷速度（ V_p ）とトナー粉塵放散量上限（ D_{tL} ）との関係を最小二乗法により逆比例する形で式を与えると各ダスト放散速度の特定値（規制値）におけるトナー粉塵放散量の上限值を算出する式を導き出すことができる。

[0228] 下記式（1）を満たす静電荷像現像用トナーは、ホットオフセットを発生せず、ダスト放散速度（ V_d ）が3.0以下の特定値を満たすことができる。

$$101 \leq D_t \leq 195, 449 / V_p - 1, 040 \quad (1)$$

[上記式中、 D_t はトナーを静的環境下で加熱した際に発生する粉塵放散量（CPM）を表し、 V_p は画像形成装置におけるA4横換算での印刷速度（枚／分）を表す。但し V_p は、171.2以下とする。]

[0229] 本発明の実施例1～3はいずれも前記式（1）を満たし、印刷速度36枚／分における画像形成装置で連続印刷した際に1時間当たりに発生するダスト量（ダスト放散速度： V_d ）が0.6又は0.9と低減されている。また、定着試験において、画像濃度が1.6を超えてもホットオフセットに起因するブリスターが発生しておらず（◎：二重丸または○：丸）、耐ホットオフセット性が向上されている。

[0230] 特に実施例1のシェルコア構造を有する静電荷像現像用トナーであって、シェル成分に粉塵放散量（ D_w ）が100,000以上と大きいワックスを使用し、コア成分に粉塵放散量（ D_w ）が50,000以下と小さいワックスを使用した現像用トナーは、粉塵放散量（ D_w ）が大きいワックスと小さいワックスを略均一に現像用トナー内に分散させた実施例3の現像用トナーよりも、定着試験の結果によって、画像濃度1.8を超えても耐ホットオフセット性が維持され向上している（◎：二重丸）ことが確認できた。

[0231] 一方、比較例1のシェルコア構造を有する静電荷像現像用トナーであって

、シェル成分にもコア成分にも、ワックス粉塵放散量（ D_w ）が50,000以下と小さいワックスを使用した現像用トナーは、ホットオフセットが発生した。また、比較例2のシェルコア構造を有する静電荷像現像用トナーであって、シェル成分にもコア成分にも、ワックス粉塵放散量（ D_w ）が100,000以上と大きいワックスを使用した現像用トナーは、印刷速度36枚／分におけるダスト放散速度（ V_d ）が3.7（mg／hr）と高く、画像形成装置から発生するダスト量が特定値以下に低減されていない。

[0232] 図4及び図5に示すように、ダスト放散速度（ V_d ）が1.8以下の特定値を満たすためには、下記式（2）を満足することが好ましい。

$$101 \leq D_t \leq 117, 262 / V_p - 1, 039 \quad (2)$$

[式中、 D_t 及び V_p は式（1）の D_t 及び V_p と同義である。]

[0233] 図4及び図5に示すように、ダスト放散速度（ V_d ）が1.1以下の特定値を満たすためには、下記式（3）を満足することが好ましい。

$$101 \leq D_t \leq 71, 653 / V_p - 1, 039 \quad (3)$$

[式中、 D_t 及び V_p は式（1）の D_t 及び V_p と同義である。]

[0234] 図4及び図5に示すように、ダスト放散速度（ V_d ）が0.8以下の特定値を満たすためには、下記式（4）を満足することが好ましい。

$$101 \leq D_t \leq 52, 104 / V_p - 1, 039 \quad (4)$$

[式中、 D_t 及び V_p は式（1）の D_t 及び V_p と同義である。]

[0235] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は2012年3月30日出願の日本特許出願（特願2012-082217）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0236] 本発明によれば、国内的及び国際的な規格・基準を満足するとともに、単位時間当たりに多くの静電荷像現像用トナーを消費する高速機においても、

グラフィックユースにおける静電荷像現像用トナーの紙への付着量が多くなる場合でも、定着時に発生するダストを抑制しつつ、耐ホットオフセット性も向上させる事ができることから、産業上有用である。

符号の説明

- [0237]
- 1 ドラフト
 - 1 a ドラフト用の空気導入口
 - 1 b ドラフト用の排気口
 - 2 加熱装置（ホットプレート）
 - 2 a 温度計
 - 3 試料カップ（アルミカップ）
 - 3 a 窒素導入口
 - 4 サンプル
 - 4 a サンプル温度計
 - 5 吸引ダクト
 - 6 ダスト測定装置
 - 7 排出口
 - 8 排気ファン
 - 9 吸気口
 - 10 コーン捕集機

請求の範囲

[請求項1] 結着樹脂、着色剤及びワックスを含有する静電荷像現像用トナーであって、

前記静電荷像現像用トナー中に含有された状態における前記ワックスの融点が 55°C 以上 90°C 以下に少なくとも1点存在し、かつ

前記静電荷像現像用トナーの粉塵放散量 (D_t) が、下記式 (1) を満たす静電荷像現像用トナー。

$$101 \leq D_t \leq 195, 449 / V_p - 1, 040 \quad (1)$$

[上記式中、 D_t は前記静電荷像現像用トナーを加熱した際に発生する1分当たりの粉塵放散量 (CPM) を表し、 V_p は画像形成装置におけるA4横換算での印刷速度 (枚/分) を表す。但し V_p は、 171.2 以下とする。]

[請求項2] 前記静電荷像現像用トナーの粉塵放散量 (D_t) が、下記式 (2) を満たす請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

$$101 \leq D_t \leq 117, 262 / V_p - 1, 039 \quad (2)$$

[上記式中、 D_t は前記静電荷像現像用トナーを加熱した際に発生する1分当たりの粉塵放散量 (CPM) を表し、 V_p は画像形成装置におけるA4横換算での印刷速度 (枚/分) を表す。但し V_p は、 102.8 以下とする。]

[請求項3] 前記静電荷像現像用トナーの粉塵放散量 (D_t) が、下記式 (3) を満たす請求項2記載の静電荷像現像用トナー。

$$101 \leq D_t \leq 71, 653 / V_p - 1, 039 \quad (3)$$

[上記式中、 D_t は前記静電荷像現像用トナーを加熱した際に発生する1分当たりの粉塵放散量 (CPM) を表し、 V_p は画像形成装置におけるA4横換算での印刷速度 (枚/分) を表す。但し V_p は、 62.8 以下とする。]

[請求項4] 前記静電荷像現像用トナーの粉塵放散量 (D_t) が、下記式 (4) を満たす請求項3記載の静電荷像現像用トナー。

$$101 \leq D_t \leq 52, 104 / V_p - 1, 039 \quad (4)$$

[上記式中、 D_t は前記静電荷像現像用トナーを加熱した際に発生する1分当たりの粉塵放散量(CPM)を表し、 V_p は画像形成装置におけるA4横換算での印刷速度(枚/分)を表す。但し V_p は、45.7以下とする。]

[請求項5] 前記 V_p の値が20以上である請求項1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

[請求項6] 前記 V_p の値が30以上である請求項1～5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

[請求項7] 前記静電荷像現像用トナー中に含まれた状態における前記ワックスの融点が、55℃以上70℃未満と70℃以上80℃以下とにそれぞれ1点以上存在する請求項1～6のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

[請求項8] 前記静電荷像現像用トナーが下記(a)から(c)の要件を満たす、請求項1～7のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

(a) 前記静電荷像現像用トナーが少なくともワックス成分Xとワックス成分Yの2種類のワックスを含有する。

(b) 前記ワックス成分Yの粉塵放散量は前記ワックス成分Xの粉塵放散量よりも多い。

(c) 前記ワックス成分Xの含有量が前記ワックス成分Yの含有量よりも多い。

[請求項9] 前記ワックス成分Yの全ワックス成分中における割合が0.1質量%以上10質量%未満である請求項8に記載の静電荷像現像用トナー。

[請求項10] 前記静電荷像現像用トナーが下記(a)、(b)及び(d)の要件を満たす、請求項1～9のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

(a) 前記静電荷像現像用トナーが少なくともワックス成分Xとワッ

クス成分Yの2種類のワックスを含有する。

(b) 前記ワックス成分Yの粉塵放散量は前記ワックス成分Xの粉塵放散量よりも多い。

(d) 前記ワックス成分Xの粉塵放散量が50,000CPM以下であり、かつ前記ワックス成分Yの粉塵放散量が100,000CPM以上である。

[請求項11] 前記静電荷像現像用トナーがワックス成分Xよりもワックス成分Yの存在比率が高い領域を有し、且つ該領域が前記静電荷像現像用トナーの中心側よりも外郭側に多い請求項8～10のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

[請求項12] 前記静電荷像現像用トナーがシェルコア構造を有し、該シェルコア構造のシェル材に含まれる前記ワックスが実質的に前記ワックス成分Yのみを含有し、前記シェルコア構造のコア材に含まれる前記ワックスが実質的に前記ワックス成分Xのみを含有する、請求項8～11のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

[請求項13] 結着樹脂、着色剤及びワックスを含有する静電荷像現像用トナーであって、

前記静電荷像現像用トナー中に含有された状態における前記ワックスの融点が55℃以上90℃以下に少なくとも一点存在し、かつ

下記(a)、(b)及び(f)の要件を満たす、静電荷像現像用トナー。

(a) 前記静電荷像現像用トナーが少なくともワックス成分Xとワックス成分Yの2種類のワックスを含有する。

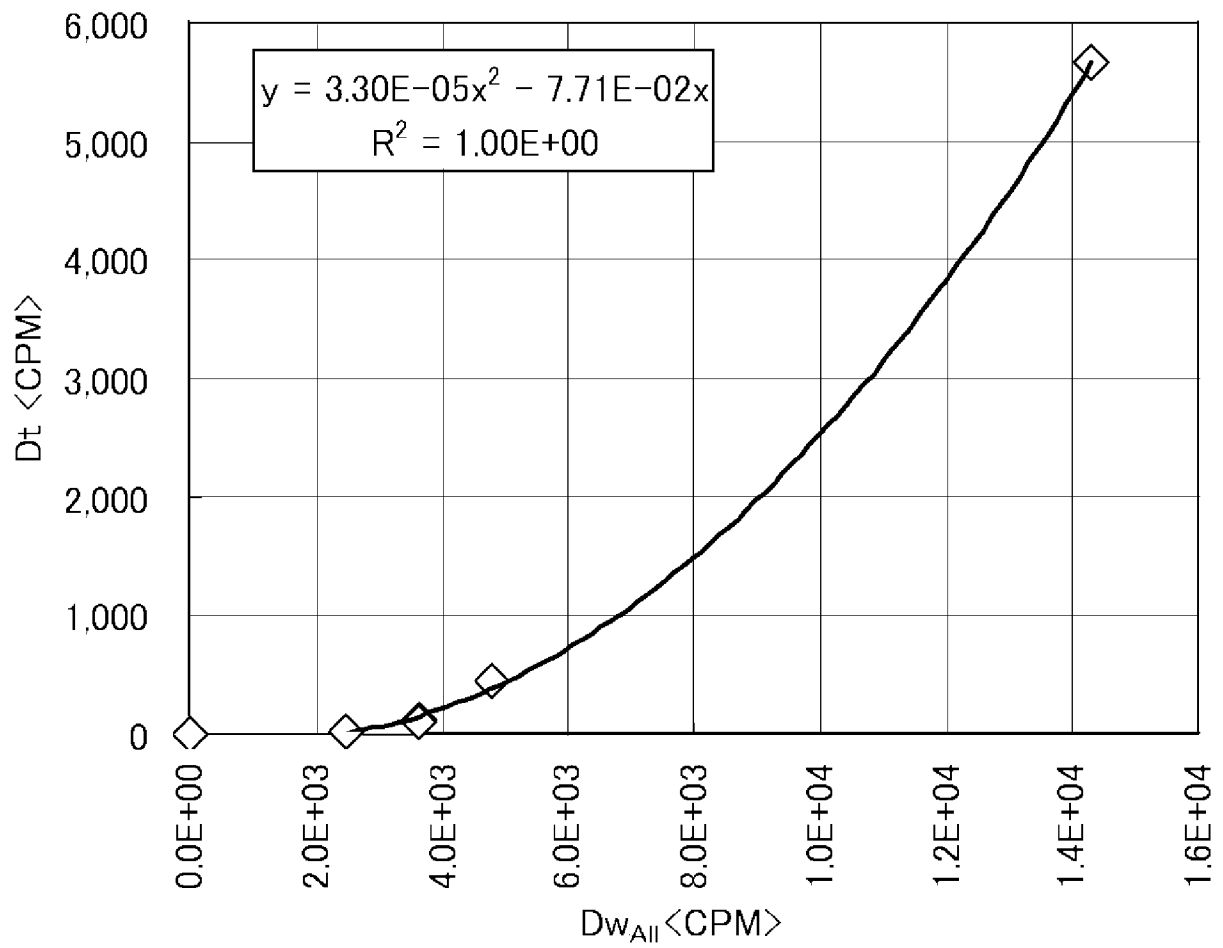
(b) 前記ワックス成分Yの粉塵放散量は前記ワックス成分Xの粉塵放散量よりも多い。

(f) 前記静電荷像現像用トナーがワックス成分Xよりもワックス成分Yの存在比率が高い領域を有し、且つ該領域が前記静電荷像現像用トナーの中心側よりも外郭側に多い。

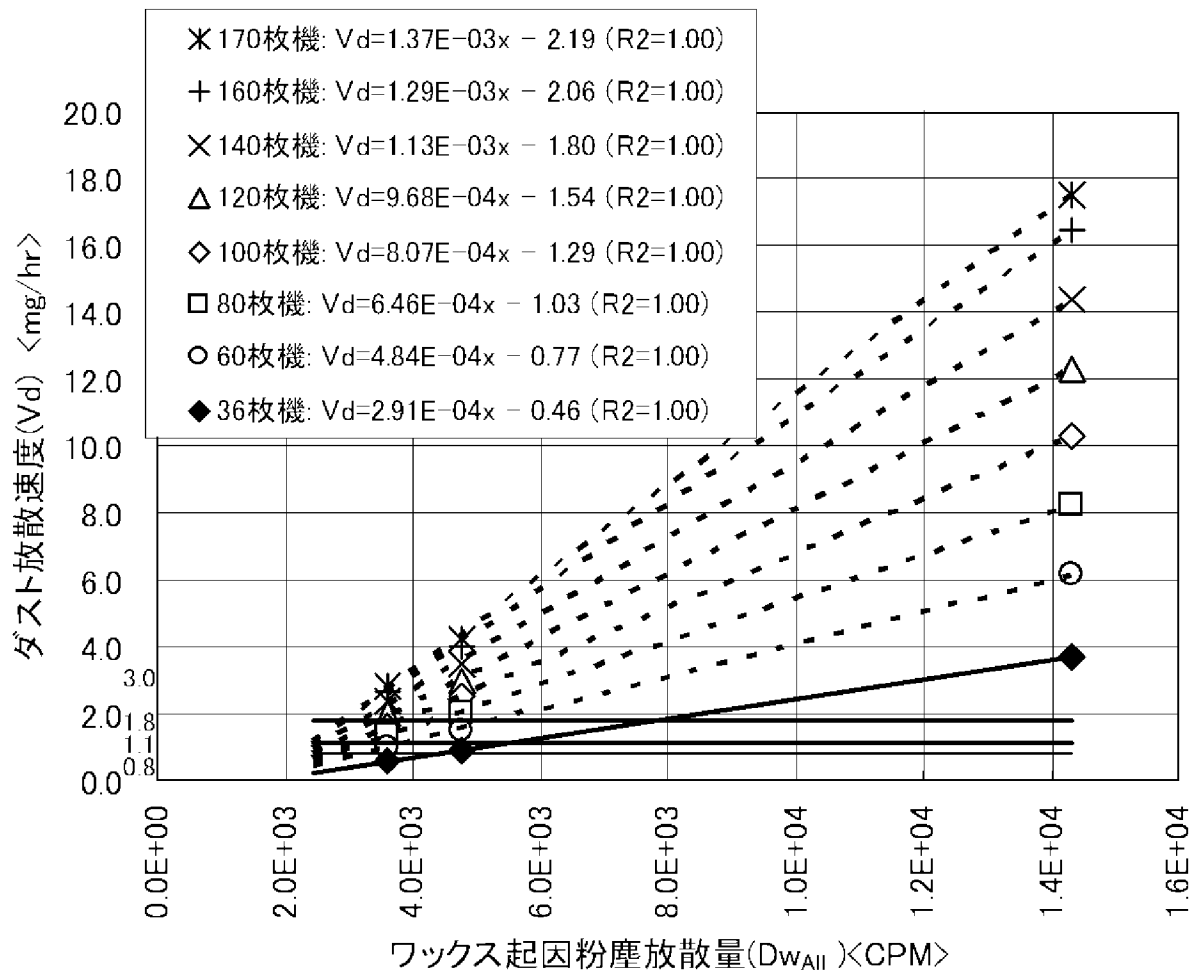
- [請求項14] 前記ワックス成分Xの粉塵放散量が50,000CPM以下であり、かつ前記ワックス成分Yの粉塵放散量が100,000CPM以上である請求項13に記載の静電荷像現像用トナー。
- [請求項15] 前記静電荷像現像用トナーがシェルコア構造を有し、該シェルコア構造のシェル材に含まれる前記ワックスが実質的に前記ワックス成分Yのみを含有し、前記シェルコア構造のコア材に含まれる前記ワックスが実質的に前記ワックス成分Xのみを含有する、請求項13又は14に記載の静電荷像現像用トナー。
- [請求項16] 前記静電荷像現像用トナーがシェルコア構造を有し、該シェルコア構造のシェル材に含まれる前記ワックスが実質的に前記ワックス成分Yのみを含有し、前記シェルコア構造のコア材に含まれる前記ワックスが実質的に前記ワックス成分Xのみを含有する、請求項13～15のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

[図1]

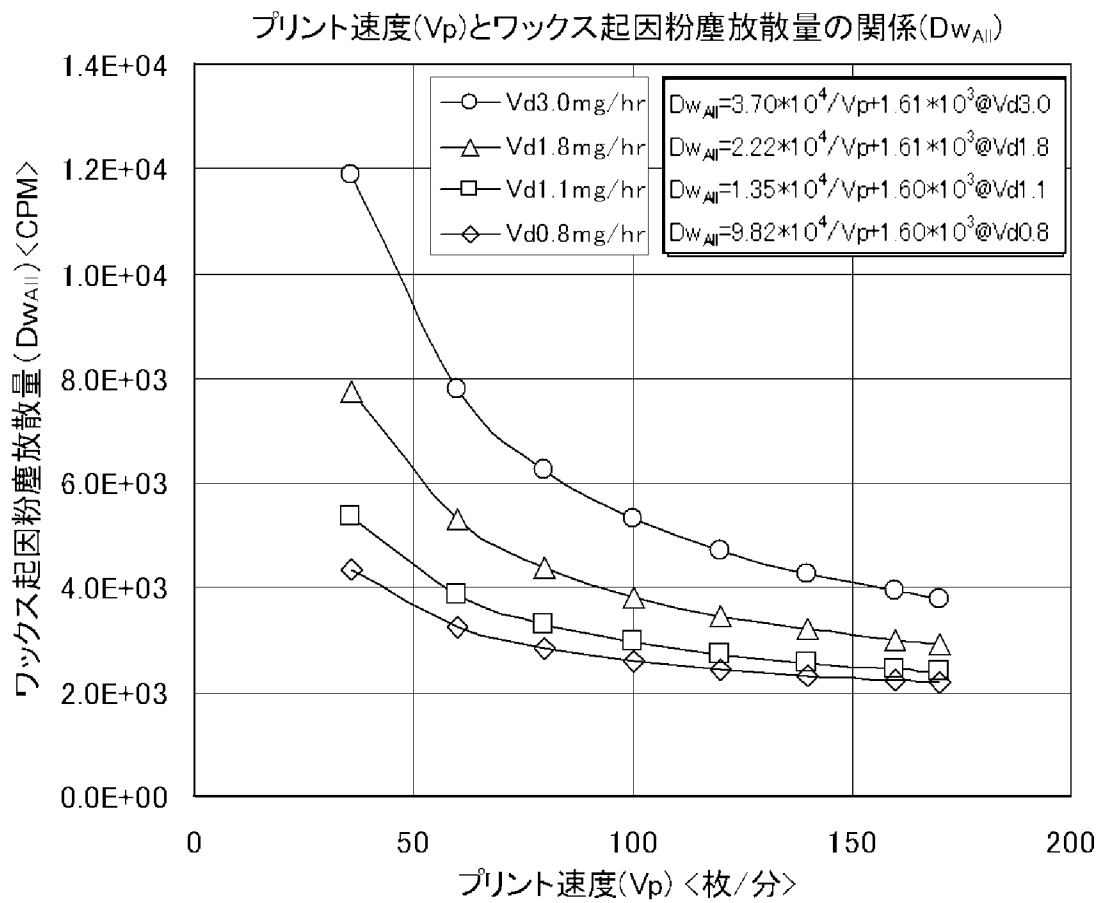
ワックス起因粉塵放散量と現像用トナー粉塵放散量の関係



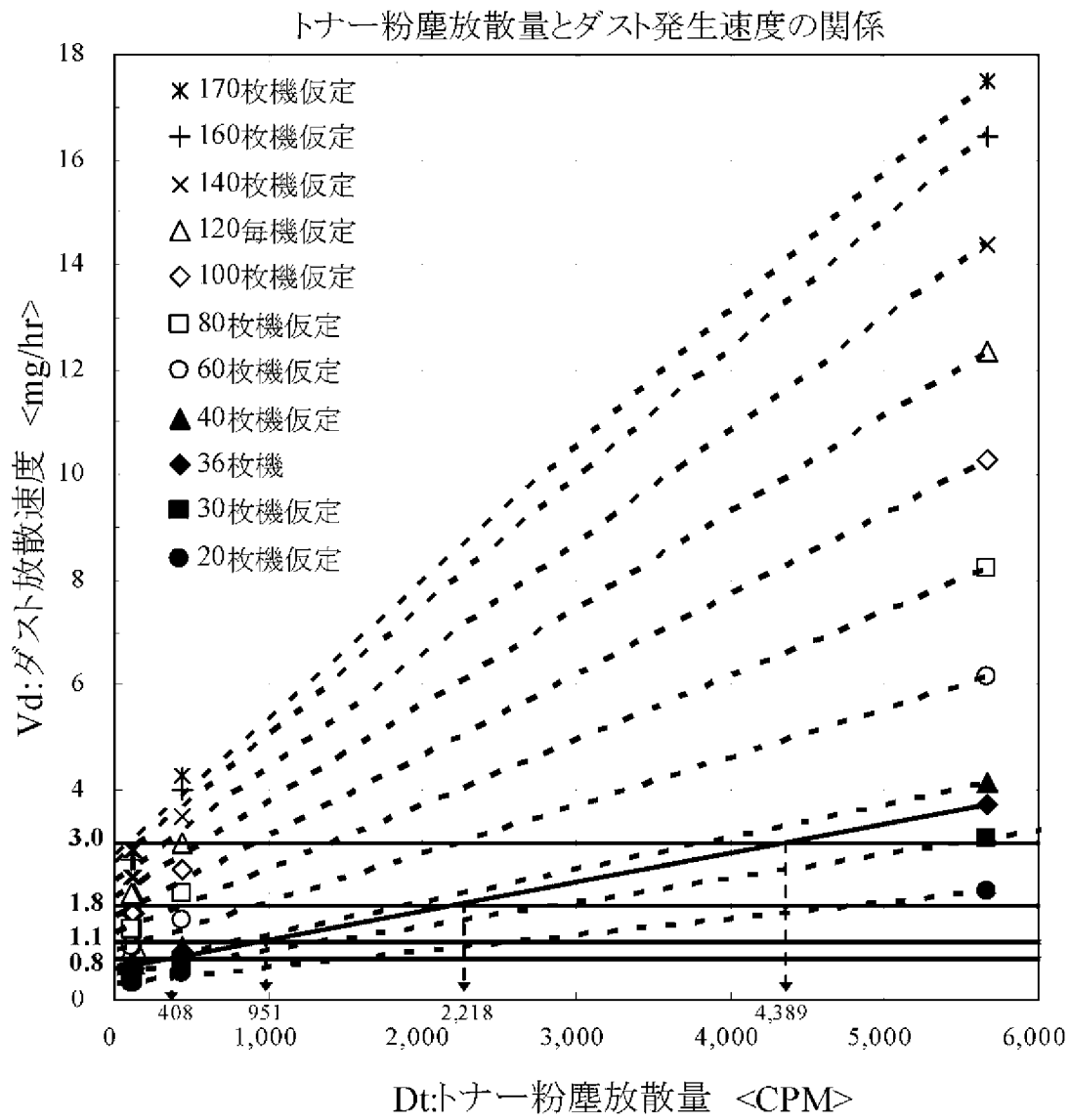
[図2]

ワックス起因粉塵放散量(D_{wAll})とダスト放散速度(V_d)の関係

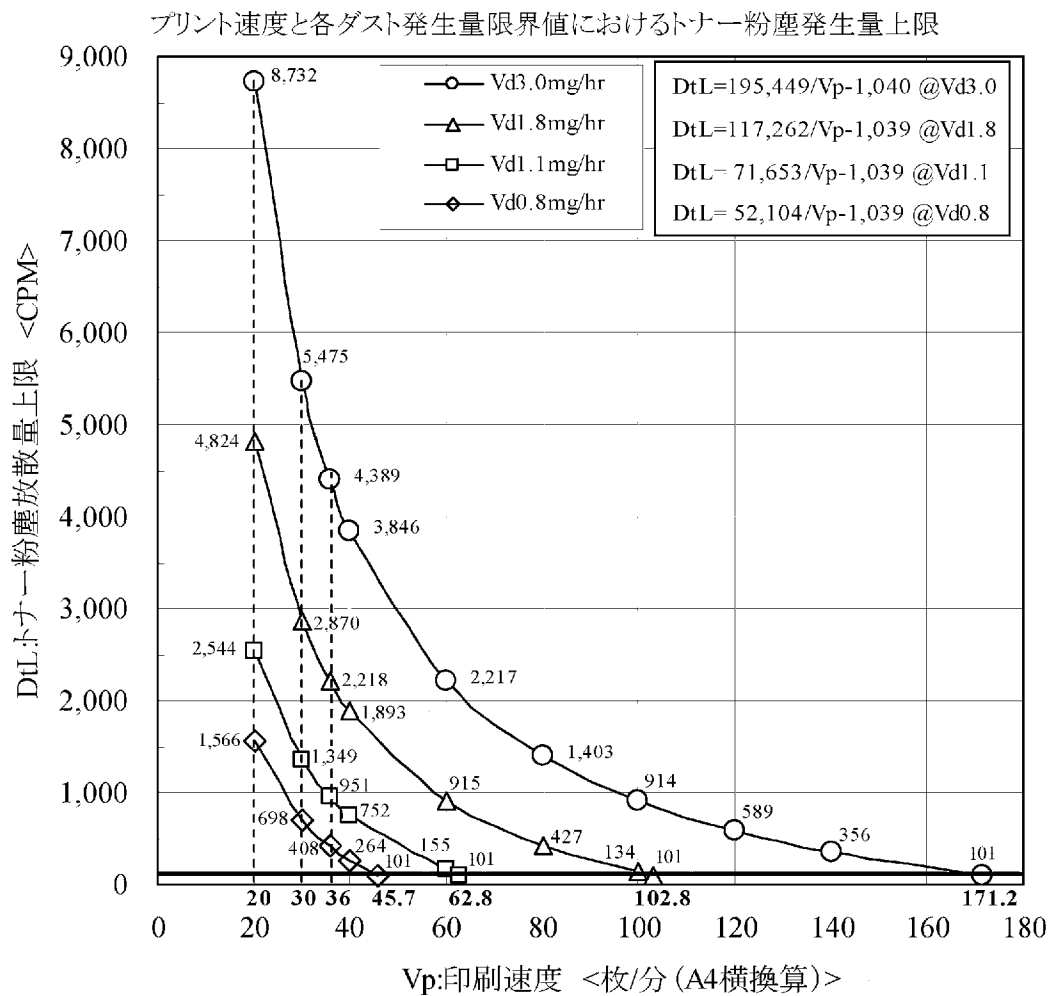
[図3]



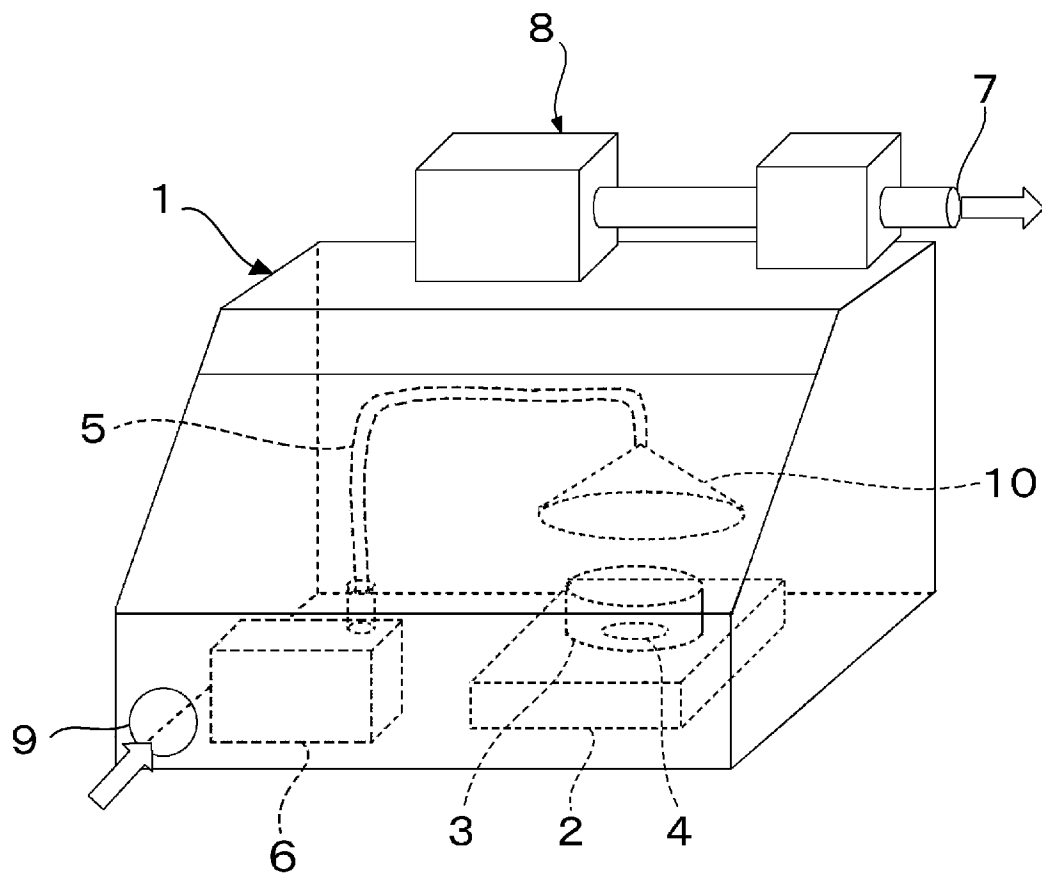
[図4]



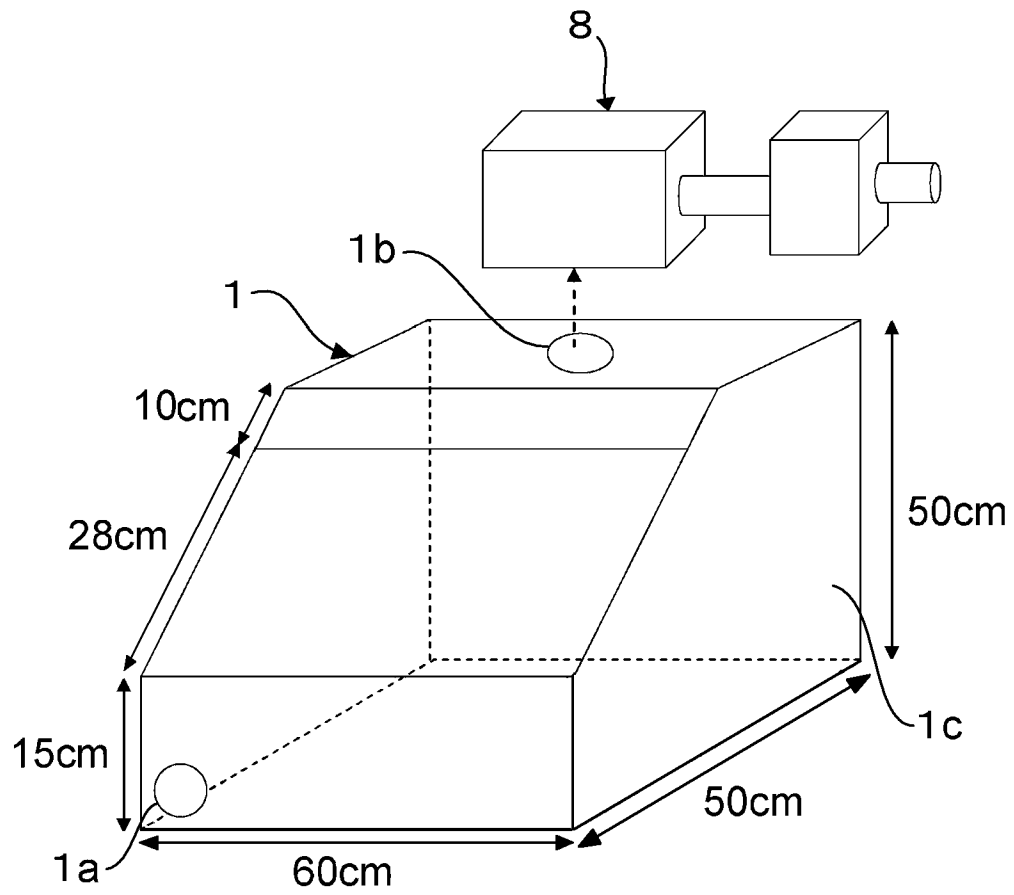
[図5]



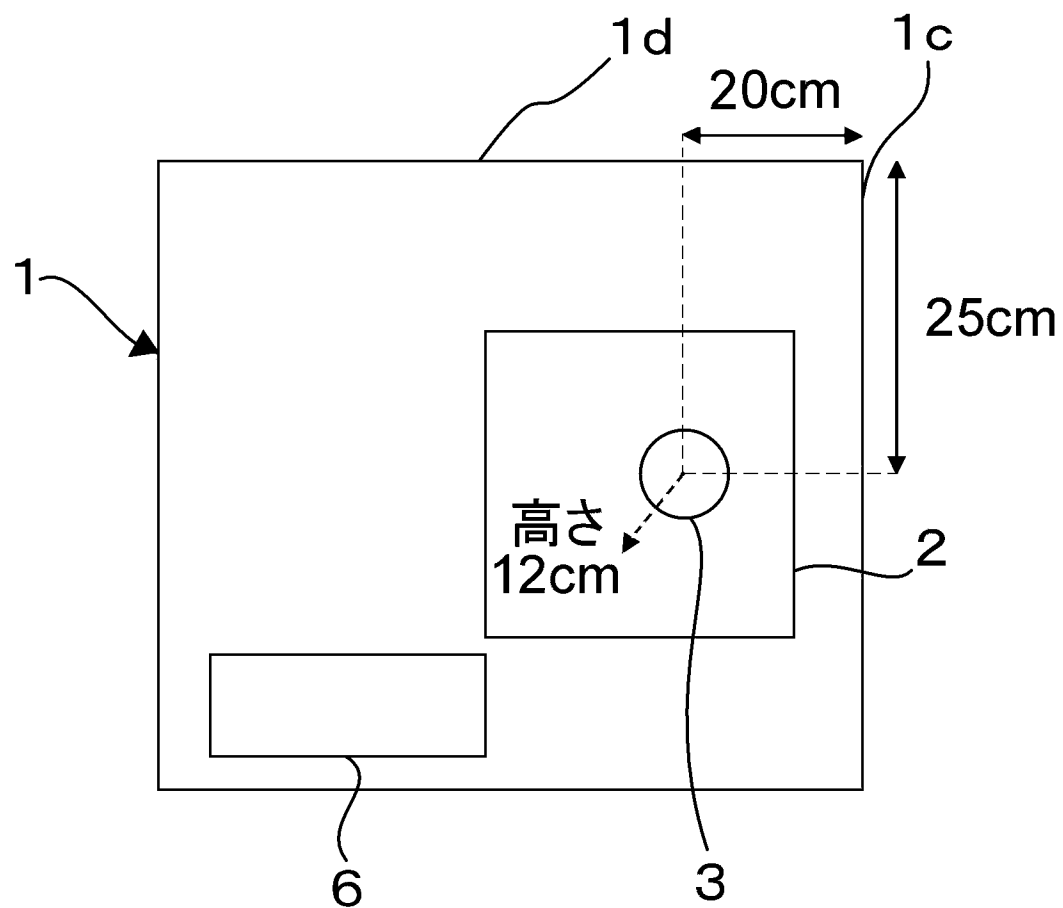
[図6]



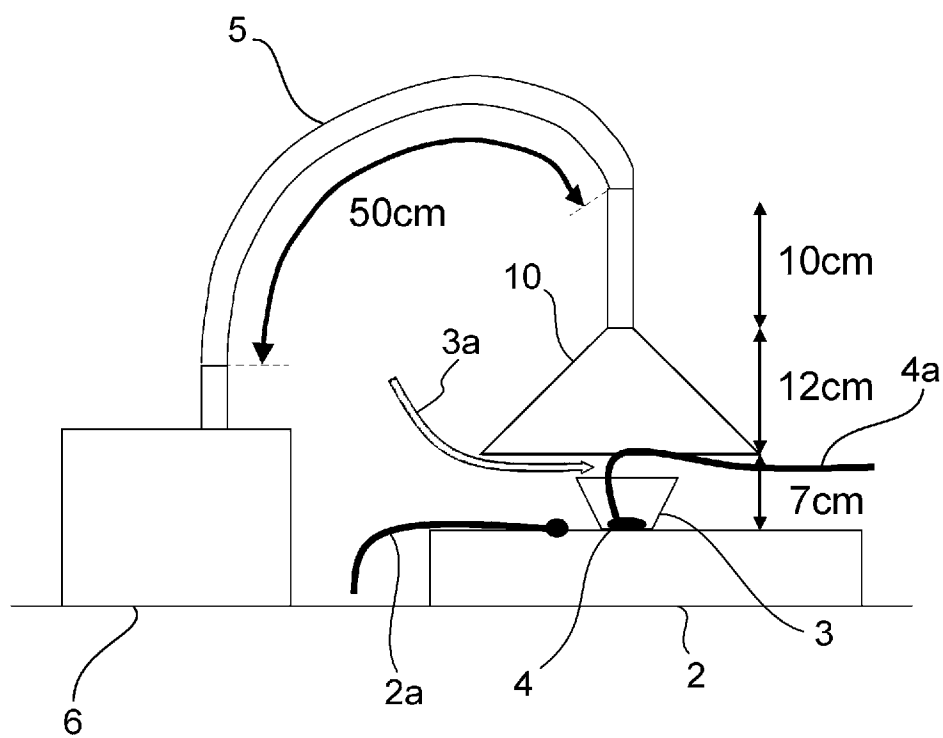
[図7]



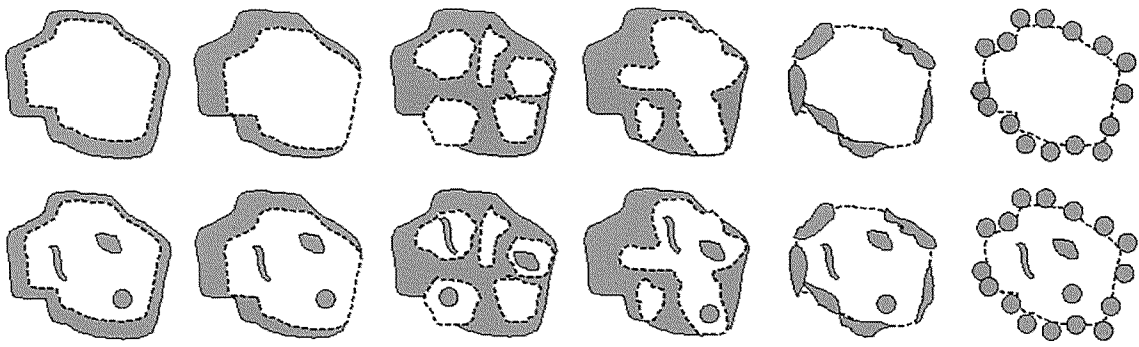
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/08(2006.01) i, G03G15/08(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G9/08, G03G15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-98680 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims; paragraphs [0012], [0015], [0042]; toner C, H to J (Family: none)	1-16
X	JP 2007-293319 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 November 2007 (08.11.2007), claims; paragraphs [0007], [0018], [0061]; toner C, H to J & US 2009/0053634 A1 & WO 2007/114399 A1 & CN 101410763 A	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 June, 2013 (04.06.13)

Date of mailing of the international search report
11 June, 2013 (11.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056858

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-46464 A (Konica Minolta Business Technologies, Inc.), 28 February 2008 (28.02.2008), claims; paragraphs [0005], [0049]; examples (Family: none)	1-16
X	JP 2012-22313 A (Canon Inc.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims; paragraph [0013]; examples & US 2011/0311910 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03G9/08(2006.01)i, G03G15/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03G9/08, G03G15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-98680 A (三菱化学株式会社) 2009.05.07, 特許請求の範囲、 【0012】、【0015】、【0042】、トナーC, H~J (ファミリーなし)	1-16
X	JP 2007-293319 A (三菱化学株式会社) 2007.11.08, 特許請求の範囲、 【0007】、【0018】、【0061】、トナーC, H~J & US 2009/0053634 A1 & WO 2007/114399 A1 & CN 101410763 A	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 定文

2 H

9 7 1 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-46464 A (コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社) 2008. 02. 28, 特許請求の範囲、【0005】、【0049】、実施例 (ファミリーなし)	1-16
X	JP 2012-22313 A (キヤノン株式会社) 2012. 02. 02, 特許請求の範囲、 【0013】、実施例 & US 2011/0311910 A1	1-10