(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/145877 A1

(51) 国際特許分類:
G03G 9/087 (2006.01) *G03G 9/08* (2006.01)
C08F 4/34 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/052918

(22) 国際出願日: 2013 年 2 月 7 日(07.02.2013)

(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 2012-076065 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 神 勲充(JIN, Hiromichi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岸本 達人, 外(KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目１６番１０号 オークビル京橋３階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

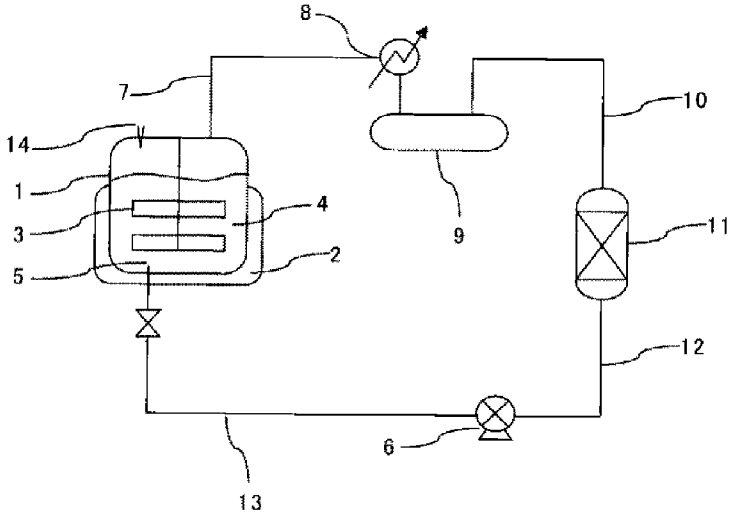
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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 ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPMENT AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称 : 静電荷像現像用トナー及びその製造方法



(57) **Abstract**: Provided are: a toner for electrostatic image development that suppresses the generation of odors when the toner is fixed and which has excellent fixing properties; and a production method therefor. The production method for the toner for electrostatic image development has: a polymerization step in which at least one type of monovinyl monomer selected from a group comprising styrene and styrene derivatives, at least one type of cross-linking divinyl monomer selected from a group comprising divinyl benzene and divinyl benzene derivatives, and a polymerizable monomer composition containing a coloring agent are polymerized in an aqueous medium in the presence of a polymerization initiator, and colored resin particles are formed; and a stripping step in which volatile matter residual in the colored resin particles in the aqueous medium is removed. The production method for the toner for electrostatic image development is characterized by the diethylbenzene content in the colored resin particles after the polymerization step and before the stripping step being 100-400 ppm, as a result of the polymerization step; and, after the stripping step, the diethylbenzene content in the colored resin particles being 30-250 ppm and the monovinyl monomer content being no more than 30 ppm, as a result of the stripping step.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/145877 A1

トナーが定着する際の臭気の発生を抑制し、且つ定着性に優れる静電荷像現像用トナー及びその製造方法を提供する。　スチレン及びスチレン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも１種のモノビニル単量体、ジビニルベンゼン及びジビニルベンゼン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも１種の架橋性ジビニル単量体、及び着色剤を含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中において重合開始剤の存在下で重合し、着色樹脂粒子を形成する重合工程、並びに、当該水系媒体中において当該着色樹脂粒子中に残留する揮発性物質を除去するストリッピング工程を有する静電荷像現像用トナーの製造方法であって、前記重合工程により、前記重合工程後且つ前記ストリッピング工程前の前記着色樹脂粒子中における、ジエチルベンゼンの含有量を１００～４００ｐｐｍとし、且つ、前記ストリッピング工程により、前記ストリッピング工程後の前記着色樹脂粒子中における、ジエチルベンゼンの含有量を３０～２５０ｐｐｍとし、且つ前記モノビニル単量体の含有量を３０ｐｐｍ以下とすることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

明　細　書

発明の名称 ： 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、複写機、ファクシミリ、及びプリンター等の、電子写真法を利用した画像形成装置の現像に用いることができる静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] トナーは、粉砕法により得られる着色樹脂粒子を原料とする粉砕トナーと、重合法により得られる着色樹脂粒子を原料とする重合トナーとに大別される。

粉砕法においては、予め重合してなる熱可塑性樹脂を結着樹脂として用い、着色剤、及び帯電制御剤、並びに離型剤等のその他の添加剤を添加して溶融混練し、粉砕し、そして分級することにより、着色樹脂粒子が得られる。当該着色樹脂粒子を用いて粉砕トナーが製造される。

これに対し、重合法においては、重合性単量体、及び着色剤、並びに必要に応じて使用される帯電制御剤及び離型剤等のその他の添加剤を含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中で、微小な液滴とした後、重合することにより、着色樹脂粒子が得られる。当該着色樹脂粒子を用いて重合トナーが製造される。

[0003] 近年、電子写真法を用いた複写機、プリンター等の画像形成装置は、急速に印刷のカラー化が進んでいる。カラー印刷では、写真等高精細な画像の印刷も行われることから、特に、高解像度で色再現性のよい印刷が求められており、その要求に応えることができる高品質のカラートナーが必要とされている。球形のトナーは、転写性、ドット再現性が良く、カラー印刷に適している。懸濁重合法、分散重合法、及び乳化重合法等の重合法は、球形のトナーを効率良く生産できることから、重合トナーがカラー印刷に適している。

[0004] ところで、近年、環境衛生に関する規制が強化されてきている。複写機や

プリンター等の画像形成装置に関しても、トナーが熱により定着される際に揮発する、トナー中に残留した重合性単量体、重合開始剤分解物、及びその他の揮発性有機物等の低分子量成分が人体に対して与える影響や臭気が問題となっている。また、トナー中に当該低分子量成分が多く残留することにより、トナーのオフセットの問題、及び、感光体や現像ブレード等の画像形成装置の部材表面へのトナーのフィルミングの問題が発生しやすい。

[0005] そこで、重合後の着色樹脂粒子から低分子量成分を除去する方法が提案されている。低分子量成分の除去は、以下の理由により、粉砕法よりも重合法の方が困難である。粉砕法においては、着色剤や他の添加剤を添加する前の結着樹脂について、加熱処理等により低分子量成分を除去できる。これに対して、重合法においては、重合と同時に着色樹脂粒子が生成されるため、重合性単量体が重合して得られる結着樹脂、着色剤、及びその他の成分が共存する着色樹脂粒子から、低分子量成分を除去する必要がある。低分子量成分は、結着樹脂以外の他の成分（着色剤、帯電制御剤、及び離型剤等）に吸収されやすい。したがって、粉砕法において結着樹脂から直接低分子量成分を除去するよりも、重合法において着色樹脂粒子から低分子量成分を除去する方が困難である。また、低分子量成分を除去するために着色樹脂粒子を長時間又は高温で加熱しすぎると、着色樹脂粒子が凝集したり、着色樹脂粒子中の着色剤や他の添加剤が劣化したりするため、得られるトナーの品質が低下しやすい。

[0006] 特許文献１には、着色剤及び重合性単量体を含有する重合性単量体組成物を、水系分散媒体中で重合することにより重合体粒子を得、当該重合体粒子を含有する分散液に不活性ガス及び飽和水蒸気を同時に吹き込んでストリッピング処理する重合トナーの製造方法が開示されている。

[0007] 特許文献２には、重合性単量体及び着色剤を含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中で、特定の重合開始剤の存在下で重合して着色樹脂粒子を形成した後、当該着色樹脂粒子中に残留する揮発性物質をストリッピングにより除去することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法が開示されて

いる。当該文献の請求項１及び請求項４には、スチレン（重合性単量体）の含有量やエーテル成分（重合開始剤分解物）の含有量に関する記載がある。

[0008] しかしながら、本発明者が検討したところ、特許文献１に記載の方法では、ストリッピングを過度に実施するとトナーを定着させたときの臭気は減るものの、低温定着性が十分ではないという問題があることが分かった。また、特許文献２には、定着性に関する実験結果は一切開示されていない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開第２００９／０６９４６２号

特許文献2：特開２００７－１０１６１３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の課題は、トナーが定着する際の臭気の発生を抑制し、且つ定着性に優れるトナー及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、トナー中における、重合性単量体として用いるジビニルベンゼンに不純物として含有されるジエチルベンゼンの量、及び残留モノマー総量をそれぞれ特定の範囲とすること、及びそれによって得られるトナーにより、上記課題が解決できることを見出した。

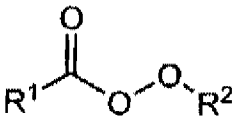
即ち、本発明によれば、スチレン及びスチレン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも１種のモノビニル単量体、ジビニルベンゼン及びジビニルベンゼン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも１種の架橋性ジビニル単量体、及び着色剤を含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中において重合開始剤の存在下で重合し、着色樹脂粒子を形成する重合工程、並びに、当該水系媒体中において当該着色樹脂粒子中に残留する揮発性物質を除去するストリッピング工程を有する静電荷像現像用トナーの製造方法であって、前記

重合工程により、前記重合工程後且つ前記ストリッピング工程前の前記着色樹脂粒子中における、ジエチルベンゼンの含有量を１００～４００ｐｐｍとし、且つ、前記ストリッピング工程により、前記ストリッピング工程後の前記着色樹脂粒子中における、ジエチルベンゼンの含有量を３０～２５０ｐｐｍとし、且つ前記モノビニル単量体の含有量を３０ｐｐｍ以下とすることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法が提供される。

[0012] 本発明の製造方法においては、前記重合開始剤が、下記式（１）により表されるパーオキシエステルであり、前記ストリッピング工程により、前記ストリッピング工程後の前記着色樹脂粒子中における、前記パーオキシエステルが分解することにより生成するエーテル成分の含有量を３０ｐｐｍ以下とすることが好ましい。

[0013] [化1]

式(1)



（上記式（１）中、R^1は炭素数５以下の２級アルキル基であり、且つ、R^2はｔ－ブチル基又はｔ－ヘキシル基である。）

[0014] 本発明の製造方法においては、前記ストリッピング工程は、前記着色樹脂粒子を含有する水系分散液中に気体を注入しながら、前記水系分散液の温度を８０～９０℃とし、且つ気相部の圧力を５０～７０ｋＰａとする条件下で、４～８時間行われてもよい。

[0015] 本発明の静電荷像現像用トナーは、スチレン系単量体単位及びジビニルベンゼン系単量体単位を含む結着樹脂、及び着色剤を含有する着色樹脂粒子、並びに外添剤を含有する静電荷像現像用トナーであって、前記着色樹脂粒子中における、ジエチルベンゼンの含有量が３０～２５０ｐｐｍであり、且つスチレンの含有量が３０ｐｐｍ以下であることを特徴とする。

[0016] 本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、前記結着樹脂が、上記式（１）により表されるパーオキシエステルの存在下で重合して得られた樹脂であって、前記着色樹脂粒子中における、前記パーオキシエステルが分解することにより生成するエーテル成分の含有量が３０ｐｐｍ以下であることが好ましい。

発明の効果

[0017] 上記の如き本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法によれば、ストリッピング後のジエチルベンゼン量及びモノビニル単量体の量をそれぞれ所定の範囲内とすることにより、低温定着性に優れ、且つ、印字を行った際に臭気の原因となる残留低分子量成分の極めて少ないトナーが提供される。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]ストリッピング処理に用いるシステムの一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、スチレン及びスチレン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも１種のモノビニル単量体、ジビニルベンゼン及びジビニルベンゼン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも１種の架橋性ジビニル単量体、及び着色剤を含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中において重合開始剤の存在下で重合し、着色樹脂粒子を形成する重合工程、並びに、当該水系媒体中において当該着色樹脂粒子中に残留する揮発性物質を除去するストリッピング工程を有する静電荷像現像用トナーの製造方法であって、前記重合工程により、前記重合工程後且つ前記ストリッピング工程前の前記着色樹脂粒子中における、ジエチルベンゼンの含有量を１００～４００ｐｐｍとし、且つ、前記ストリッピング工程により、前記ストリッピング工程後の前記着色樹脂粒子中における、ジエチルベンゼンの含有量を３０～２５０ｐｐｍとし、且つ前記モノビニル単量体の含有量を３０ｐｐｍ以下とすることを特徴とする。

[0020] 以下、本発明の製造方法により製造される静電荷像現像用トナー（以下、単に「トナー」と称することがある。）について説明する。

本発明により得られるトナーは、結着樹脂及び着色剤を含有し、好適にはさらに外添剤を含有する。

以下、本発明に用いられる着色樹脂粒子の製造方法、当該製造方法により得られる着色樹脂粒子、当該着色樹脂粒子を用いた本発明のトナーの製造方法及び当該製造方法により得られるトナーについて、順に説明する。

[0021] １．着色樹脂粒子の製造方法

本発明に用いられる着色樹脂粒子は、湿式法を採用して製造する。湿式法の中でも好ましい懸濁重合法は、以下に示すプロセスにより行われる。

[0022] １－１．重合性単量体組成物の調製工程

まず、重合性単量体、及び着色剤、さらに必要に応じて添加される帯電制御剤等のその他の添加物を混合し、重合性単量体組成物の調製を行う。重合性単量体組成物を調製する際の混合には、例えば、メディア式分散機を用いる。

[0023] 本発明において重合性単量体とは、重合可能な官能基を有するモノマーのことをいい、重合性単量体が重合して結着樹脂となる。重合性単量体の主成分として、スチレン及びスチレン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも１種のモノビニル単量体が使用される。これらスチレン及びスチレン誘導体は、結着樹脂中において、スチレン系単量体単位を構成する。なお、スチレン誘導体の例としては、ビニルトルエン及びα－メチルスチレン等が挙げられる。

[0024] 本発明においては、スチレン及びスチレン誘導体の少なくともいずれか１つと併せて、他のモノビニル単量体を用いてもよい。他のモノビニル単量体としては、例えば、アクリル酸、及びメタクリル酸；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、及びアクリル酸ジメチルアミノエチル等のアクリル酸エステル；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、及びメタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル；アクリロニトリル、及び

メタクリロニトリル等のニトリル化合物；アクリルアミド、及びメタクリルアミド等のアミド化合物；エチレン、プロピレン、及びブチレン等のオレフィン；が挙げられる。これらのモノビニル単量体は、それぞれ単独で、あるいは２種以上組み合わせて用いることができる。これらのうち、スチレン及びスチレン誘導体の少なくともいずれか１つと併せて、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの少なくともいずれか１つを用いることが好ましい。スチレン及びスチレン誘導体と、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとの好適な使用割合は、（スチレン及びスチレン誘導体）：（アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル）＝６５：３５～８５：１５が好ましく、７０：３０～８０：２０がより好ましい。

[0025] ホットオフセット改善及び保存性改善のために、モノビニル単量体とともに、架橋性の重合性単量体が使用される。架橋性の重合性単量体とは、２つ以上の重合可能な官能基を持つモノマーのことをいう。架橋性の重合性単量体としては、ジビニルベンゼン及びジビニルベンゼン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも１種の架橋性ジビニル単量体が使用される。これらジビニルベンゼン及びジビニルベンゼン誘導体は、結着樹脂中において、ジビニルベンゼン系単量体単位を構成する。なお、本発明に用いられるジビニルベンゼン誘導体とは、例えば、ジビニルベンゼンのベンゼン環上に、炭素数１～１０の炭化水素基等を有する化合物を指す。

本発明においては、架橋性ジビニル単量体を、モノビニル単量体１００質量部に対して、通常、０．１～５質量部、好ましくは０．３～２質量部の割合で用いることが望ましい。

[0026] 本発明においては、ジビニルベンゼン及びジビニルベンゼン誘導体の少なくともいずれか１つと併せて、他の架橋性の重合性単量体を用いてもよいが、ジビニルベンゼン単独で用いることが好ましい。他の架橋性の重合性単量体としては、例えば、ジビニルナフタレン、ジビニルナフタレン誘導体等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、及びジエチレングリコールジメタクリレート等の２個以上の水酸基を持つアルコールに

炭素－炭素二重結合を有するカルボン酸が２つ以上エステル結合したエステル化合物；Ｎ，Ｎ－ジビニルアニリン、及びジビニルエーテル等の、その他のジビニル化合物；３個以上のビニル基を有する化合物；等が挙げられる。これらの他の架橋性の重合性単量体は、それぞれ単独で、あるいは２種以上組み合わせて用いることができる。

ジビニルベンゼン及びジビニルベンゼン誘導体の少なくともいずれか１つと併せて、他の架橋性の重合性単量体を用いる場合には、架橋性の重合性単量体の総質量が、モノビニル単量体１００質量部に対して、通常、０．１～５質量部、好ましくは０．３～２質量部となることが望ましい。

[0027] 本発明に使用されるジビニルベンゼンは、比較的純度が低いものであることが好ましい。純度の高いジビニルベンゼンは、その貯蔵中に重合が起こったり、製造コストや販売価格が高かったりする問題がある。具体的には、純度が５０～８５％のジビニルベンゼンが好ましく、純度が５５～７５％のジビニルベンゼンがより好ましい。また、ジビニルベンゼンは、不純物としてジエチルベンゼンを０．１～７％含有することが好ましく、ジエチルベンゼンを０．２～５％含有することがより好ましい。

上記条件を満たす市販のジビニルベンゼンとしては、例えば、ＤＶＢ５７０（製品名、新日鐵化学社製、ジビニルベンゼンの純度：５７％、ジエチルベンゼンの含有割合：４．３％）、ＤＶＢ６３０（製品名、新日鐵化学社製、ジビニルベンゼンの純度：６３％、ジエチルベンゼンの含有割合：０．１％）、ＤＶＢ８１０（製品名、新日鐵化学社製、ジビニルベンゼンの純度：８１％、ジエチルベンゼンの含有割合：０．２％）等が挙げられる。

なお、本発明において、ジビニルベンゼンの純度及びジエチルベンゼンの含有割合はいずれも質量基準である。

[0028] 重合性単量体の一部として、マクロモノマーを用いると、得られるトナーの保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素－炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常、１，０００～３０，０００の反応性の、オ

リゴマー又はポリマーである。マクロモノマーは、モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度（以下、「Ｔｇ」と称することがある。）よりも、高いＴｇを有する重合体を与えるものが好ましい。マクロモノマーは、モノビニル単量体１００質量部に対して、好ましくは０．０３～５質量部、さらに好ましくは０．０５～１質量部用いることが望ましい。

[0029] 本発明においては着色剤を用いるが、カラートナーを作製する場合、ブラック、シアン、イエロー、マゼンタの着色剤を用いることができる。

ブラック着色剤としては、カーボンブラック、チタンブラック、並びに酸化鉄亜鉛、及び酸化鉄ニッケル等の磁性粉等を用いることができる。

[0030] シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物、その誘導体、及びアントラキノン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２、３、６、１５、１５：１、１５：２、１５：３、１５：４、１６、１７：１、及び６０等が挙げられる。

[0031] イエロー着色剤としては、例えば、モノアゾ顔料、及びジスアゾ顔料等のアゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられ、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー３、１２、１３、１４、１５、１７、６２、６５、７３、７４、８３、９３、９７、１２０、１３８、１５５、１８０、１８１、１８５、１８６、及び２１３等が挙げられる。

[0032] マゼンタ着色剤としては、モノアゾ顔料、及びジスアゾ顔料等のアゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられ、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３１、４８、５７：１、５８、６０、６３、６４、６８、８１、８３、８７、８８、８９、９０、１１２、１１４、１２２、１２３、１４４、１４６、１４９、１５０、１６３、１７０、１８４、１８５、１８７、２０２、２０６、２０７、２０９、２３７、２３８、２５１、２５４、２５５、２６９及びＣ．Ｉ．ピグメントバイオレット１９等が挙げられる。

[0033] 本発明においては、各着色剤は、それぞれ単独で、あるいは２種以上組み合わせて使用できる。着色剤の量は、モノビニル単量体１００質量部に対して、好ましくは１～１０質量部である。

[0034] 定着時におけるトナーの定着ロールからの離型性を改善する観点から、重合性単量体組成物には、離型剤を添加することが好ましい。離型剤としては、一般にトナーの離型剤として用いられるものであれば、特に制限無く用いることができる。

[0035] 上記離型剤は、エステルワックス及び炭化水素系ワックスの少なくともいずれか１つを含有することが好ましい。これらのワックスを離型剤として使用することにより、低温定着性と保存性とのバランスを好適にすることができる。

本発明において離型剤として好適に用いられるエステルワックスは、多官能エステルワックスがより好適であり、例えば、ペンタエリスリトールテトラパルミネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールテトラステアレート等のペンタエリスリトールエステル化合物；ヘキサグリセリンテトラベヘネートテトラパルミネート、ヘキサグリセリンオクタベヘネート、ペンタグリセリンヘプタベヘネート、テトラグリセリンヘキサベヘネート、トリグリセリンペンタベヘネート、ジグリセリンテトラベヘネート、グリセリントリベヘネート等のグリセリンエステル化合物；ジペンタエリスリトールヘキサミリステート、ジペンタエリスリトールヘキサパルミネート等のジペンタエリスリトールエステル化合物；等が挙げられ、中でもジペンタエリスリトールエステル化合物が好ましく、ジペンタエリスリトールヘキサミリステートがより好ましい。

[0036] 本発明において離型剤として好適に用いられる炭化水素系ワックスは、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、フィッシャートロプシュワックス、石油系ワックス等が挙げられ、中でも、フィッシャートロプシュワックス、石油系ワックスが好ましく、石油系ワックスがより好ましい。

炭化水素系ワックスの数平均分子量は、３００～８００であることが好ましく、４００～６００であることがより好ましい。また、ＪＩＳ　Ｋ２２３５　５．４で測定される炭化水素系ワックスの針入度は、１～１０であることが好ましく、２～７であることがより好ましい。

[0037] 上記離型剤の他にも、例えば、ホホバ等の天然ワックス；オゾケライト等の鉱物系ワックス；等を用いることができる。

離型剤は、上述した１種又は２種以上のワックスを組み合わせて用いてもよい。

上記離型剤は、モノビニル単量体１００質量部に対して、好ましくは０．１～３０質量部用いられ、更に好ましくは１～２０質量部用いられる。

[0038] その他の添加物として、トナーの帯電性を向上させるために、正帯電性又は負帯電性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、一般にトナー用の帯電制御剤として用いられているものであれば、特に限定されないが、帯電制御剤の中でも、重合性単量体との相溶性が高く、安定した帯電性（帯電安定性）をトナー粒子に付与させることができることから、正帯電性又は負帯電性の帯電制御樹脂が好ましく、さらに、正帯電性トナーを得る観点からは、正帯電性の帯電制御樹脂がより好ましく用いられる。

正帯電性の帯電制御剤としては、ニグロシン染料、４級アンモニウム塩、トリアミノトリフェニルメタン化合物及びイミダゾール化合物、並びに、好ましく用いられる帯電制御樹脂としてのポリアミン樹脂、並びに４級アンモニウム基含有共重合体、及び４級アンモニウム塩基含有共重合体等が挙げられる。

負帯電性の帯電制御剤としては、Ｃｒ、Ｃｏ、Ａｌ、及びＦｅ等の金属を含有するアゾ染料、サリチル酸金属化合物及びアルキルサリチル酸金属化合物、並びに、好ましく用いられる帯電制御樹脂としてのスルホン酸基含有共重合体、スルホン酸塩基含有共重合体、カルボン酸基含有共重合体及びカルボン酸塩基含有共重合体等が挙げられる。

本発明では、帯電制御剤を、モノビニル単量体１００質量部に対して、通常、０．０１～１０質量部、好ましくは０．０３～８質量部の割合で用いることが望ましい。帯電制御剤の添加量が、０．０１質量部未満の場合にはカブリが発生することがある。一方、帯電制御剤の添加量が１０質量部を超え

る場合には印字汚れが発生することがある。

[0039] また、その他の添加物として、重合して結着樹脂となる重合性単量体を重合する際に、分子量調整剤を用いることが好ましい。

分子量調整剤としては、一般にトナー用の分子量調整剤として用いられているものであれば、特に限定されず、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、及び２，２，４，６，６－ペンタメチルヘプタン－４－チオール等のメルカプタン類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、Ｎ，Ｎ’－ジメチル－Ｎ，Ｎ’－ジフェニルチウラムジスルフィド、Ｎ，Ｎ’－ジオクタデシル－Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類；等が挙げられる。これらの分子量調整剤は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明では、分子量調整剤を、モノビニル単量体１００質量部に対して、通常０．０１～１０質量部、好ましくは０．１～５質量部の割合で用いることが望ましい。

[0040] １－２．懸濁液を得る懸濁工程（液滴形成工程）

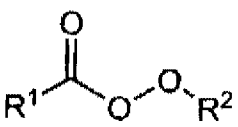
本発明では、少なくとも重合性単量体、及び着色剤を含む重合性単量体組成物を、分散安定化剤を含む水系媒体中に分散させ、重合開始剤を添加した後、重合性単量体組成物の液滴形成を行う。液滴形成の方法は特に限定されないが、例えば、（インライン型）乳化分散機（株式会社荏原製作所製、商品名「マイルダー」）、高速乳化分散機（プライミクス株式会社製、商品名「Ｔ．Ｋ．ホモミクサー　ＭＡＲＫ　ＩＩ型」）等の強攪拌が可能な装置を用いて行う。

[0041] 重合開始剤としては、残留重合性単量体を少なくすることができ、印字耐久性にも優れることから、有機過酸化物を用いるのが好ましい。有機過酸化物の中でも、開始剤効率がよく、残留する重合性単量体も少なくすることができることから、パーオキシエステルが好ましく、下記式（１）により表さ

れるパーオキシエステルがより好ましい。

[0042] [化2]

式(1)



（上記式（１）中、Ｒ[1]は炭素数５以下の２級アルキル基であり、且つ、Ｒ[2]はｔ－ブチル基又はｔ－ヘキシル基である。）

[0043] 上記式（１）により表されるパーオキシエステルとしては、例えば、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－メチルブタノエート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルブタノエート、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔ－ヘキシルパーオキシピバレート等が挙げられる。中でも、ｔ－ブチルパーオキシ－２－メチルブタノエート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルブタノエートが好ましい。これらは、それぞれ単独で、あるいは２種以上組み合わせて用いることができる。

[0044] 重合開始剤としては、他にも、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩：４，４’－アゾビス（４－シアノバレリック酸）、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）、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、及び２，２’－アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは２種以上組み合わせて用いることができる。

[0045] 重合性単量体組成物の重合に用いられる、重合開始剤の添加量は、モノビニル単量体１００質量部に対して、好ましくは０．１～２０質量部であり、さらに好ましくは０．３～１５質量部であり、特に好ましくは１～１０質量部である。

[0046] 重合開始剤は、前記のように、重合性単量体組成物が水系媒体中へ分散された後、液滴形成前に添加されても良いが、水系媒体中へ分散される前の重合性単量体組成物へ添加されても良い。

[0047] 本発明において、水系媒体とは、水を主成分とする媒体のことを言う。

[0048] 本発明において、水系媒体には、分散安定化剤を含有させることが好ましい。分散安定化剤としては、例えば、硫酸バリウム、及び硫酸カルシウム等の硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、及び炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩；酸化アルミニウム、及び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、及び水酸化第二鉄等の金属水酸化物；等の無機化合物や、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、及びゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤；ノニオン性界面活性剤；両性界面活性剤；等の有機化合物が挙げられる。上記分散安定化剤は１種又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0049] 上記分散安定化剤の中でも、無機化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドが好ましい。無機化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることにより、着色樹脂粒子の粒径分布を狭くすることができ、また、洗浄後の分散安定化剤残存量を少なくできるため、得られるトナーが画像を鮮明に再現することができ、且つ環境安定性が優れたものとなる。

[0050] １－３．重合工程

上記１－２のようにして、液滴形成を行い、得られた水系分散媒体を加熱し、重合を開始し、着色樹脂粒子の水系分散液を調製する。

重合性単量体組成物の重合温度は、好ましくは５０℃以上であり、更に好ましくは６０～９５℃である。また、重合の反応時間は好ましくは１～２０時間であり、更に好ましくは２～１５時間である。

[0051] 着色樹脂粒子は、そのまま外添剤を添加して重合トナーとして用いてもよいが、この着色樹脂粒子をコア層とし、その外側にコア層と異なるシェル層を作ることで得られる、所謂コアシェル型（又は、「カプセル型」ともいう）の着色樹脂粒子とすることが好ましい。コアシェル型の着色樹脂粒子は、

低軟化点を有する物質よりなるコア層を、それより高い軟化点を有する物質で被覆することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができる。

[0052] 上述した、上記着色樹脂粒子を用いて、コアシェル型の着色樹脂粒子を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法によって製造することができる。ｉｎ　ｓｉｔｕ重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

[0053] ｉｎ　ｓｉｔｕ重合法によるコアシェル型の着色樹脂粒子の製造法を以下に説明する。

着色樹脂粒子が分散している水系媒体中に、シェル層を形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル型の着色樹脂粒子を得ることができる。

[0054] シェル用重合性単量体としては、前述の重合性単量体と同様なものが使用できる。その中でも、スチレン、アクリロニトリル、及びメチルメタクリレート等の、Ｔｇが８０℃を超える重合体が得られる単量体を、単独であるいは２種以上組み合わせて使用することが好ましい。

[0055] シェル用重合性単量体の重合に用いる重合開始剤としては、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウム等の、過硫酸金属塩；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）、及び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）プロピオンアミド）等の、アゾ系開始剤；等の水溶性重合開始剤を挙げることができる。これらは、それぞれ単独で、あるいは２種以上組み合わせて用いることができる。重合開始剤の量は、シェル用重合性単量体１００質量部に対して、好ましくは、０．１～３０質量部、より好ましくは１～２０質量部である。

[0056] シェル層の重合温度は、好ましくは５０℃以上であり、更に好ましくは６０～９５℃である。また、重合の反応時間は好ましくは１～２０時間であり、更に好ましくは２～１５時間である。

[0057] 重合工程により、重合工程後、且つ、後述するストリッピング工程前の着色樹脂粒子が、ジエチルベンゼンを１００～４００ｐｐｍ含有するようにすることが、本発明の主な特徴の１つである。ジエチルベンゼンの含有量が１００ｐｐｍ未満である場合には、ストリッピング後のジエチルベンゼン量が低くなりすぎてしまうため、得られるトナーが低温定着性に劣るおそれがある。一方、ジエチルベンゼンの含有量が４００ｐｐｍを超える場合には、ストリッピング後も依然ジエチルベンゼン量が高くなりすぎてしまうため、トナー定着時の臭気が抑制できないおそれがある。

重合工程後、且つ、ストリッピング工程前の着色樹脂粒子中のジエチルベンゼン含有量を、１３０～３７０ｐｐｍとすることが好ましく、１５０～３５０ｐｐｍとすることがより好ましい。

なお、重合後且つストリッピング前の着色樹脂粒子中に含まれるジエチルベンゼンは、重合工程においてジビニルベンゼンの２つのビニル基がいずれもエチル基となったものであってもよいし、原料のジビニルベンゼンに不純物として予め含まれるジエチルベンゼンであってもよく、原料のジビニルベンゼンに予め含まれるエチルスチレンのビニル基がエチル基となったものであってもよい。

重合工程後、且つ、ストリッピング工程前の着色樹脂粒子中のジエチルベンゼンの含有量は、用いるジビニルベンゼン中のジエチルベンゼン含有量及び用いるジビニルベンゼン量を適宜定めることにより調整することができる。

[0058] １－４．ストリッピング処理工程

重合工程後の着色樹脂粒子の水系分散液について、着色樹脂粒子から揮発性物質（主にエーテル成分、及びスチレン）を除去する目的で、ストリッピング処理を行う。

具体的には、重合工程により、着色樹脂粒子（コアーシェル型の着色樹脂粒子を含む）を含有する水系分散媒体が得られる。この水系分散媒体をそのままで、あるいは着色樹脂粒子の濃度を調節するためにイオン交換水等を追

加して、着色樹脂粒子を含有する分散液とする。次いで、この分散液をストリッピング処理して、着色樹脂粒子中に残留する未反応の重合性単量体を含む揮発性有機成分を除去する。ストリッピング処理は、未反応の重合性単量体の量を極力減らすために、重合反応終了後に行うことが好ましい。所望により、重合反応の後半であって、重合転化率が好ましくは９０％以上、より好ましくは９５％以上の段階で、重合反応を継続しながらストリッピング処理を行うこともできる。

[0059] ストリッピング処理に際し、過剰な泡立ちを抑制するために、分散液に消泡剤を添加することができる。ストリッピング処理に際し、着色樹脂粒子を含有する分散液の液面上に発泡が起こり、泡が生じる。この泡が過剰になり、蒸発器からあふれてくると、蒸発器の上部に連結しているガス循環ラインを汚染したり、配管を詰まらせたり、頻繁なクリーニングを必要としたりする。

[0060] 消泡剤としては、シリコーン系消泡剤を使用することができるが、優れた特性の重合トナーが得られやすい点で、非シリコーン系消泡剤を使用することが好ましい。非シリコーン系消泡剤としては、油脂系消泡剤、鉱油系消泡剤、ポリエーテル系消泡剤、ポリアルキレングリコール型非イオン界面活性剤、油脂とポリアルキレングリコール型非イオン界面活性剤とを含む乳化物、及び鉱油とポリアルキレングリコール型非イオン界面活性剤とを含む乳化物からなる群より選ばれる少なくとも１種の非シリコーン系消泡剤を挙げることができる。これらの非シリコーン系消泡剤の中でも、消泡効果とトナー特性の観点から、鉱油系消泡剤、ポリアルキレングリコール型非イオン界面活性剤、油脂とポリアルキレングリコール型非イオン界面活性剤とを含む乳化物が好ましい。

[0061] これらの消泡剤としては、市販されている各種消泡剤（ｄｅｆｏａｍｉｎｇ ａｇｅｎｔｓ）及び抑泡剤（ａｎｔｉ－ｆｏａｍｉｎｇ ａｇｅｎｔｓ）の中から選択して使用することができる。鉱油系消泡剤は、鉱油を基剤とする変性炭化水素油であり、市販品としては、例えば、日本ＰＣＭ株式会社

製の商品名「消泡剤　ＤＦ７１４Ｓ」が挙げられる。ポリアルキレングリコール型非イオン界面活性剤は、ポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体からなる非イオン界面活性剤等であり、市販品としては、例えば、サンノプコ社製の商品名「ＳＮ　デフォーマー　１８０」（ポリオキシアルキレン型非イオン界面活性剤からなる抑泡剤、登録商標）が挙げられる。油脂とポリアルキレングリコール型非イオン界面活性剤とを含む乳化物は、油脂をポリアルキレングリコール型非イオン界面活性剤でエマルジョンとしたものであり、市販品としては、例えば、サンノプコ株式会社製の商品名「ＳＮ　デフォーマー　１４０７Ｋ」（油脂、ポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤等の乳化物からなる抑泡剤、登録商標）が挙げられる。市販のポリエーテル系消泡剤としては、旭電化社製の商品名「アデカノールＬＧ－５１」、「アデカノールＬＧ－１０９」（登録商標）等のポリエーテル型界面活性剤、一方社油脂製の商品名「ＩＰデフォーマーＵ－５１０」（登録商標）等の特殊ポリエーテル系化合物等が挙げられる。

[0062] 消泡剤として、非シリコーン系消泡剤を使用すると、重合トナーの帯電性に悪影響を及ぼすことがなく、高い帯電量の重合トナーを得ることができる。

[0063] ストリッピング処理に供する着色樹脂粒子を含有する水系分散液の固形分濃度は、好ましくは５～４５質量%、より好ましくは１０～４０質量%、特に好ましくは１５～３５質量%の範囲内である。重合工程において比較的高濃度の水系分散液が得られた場合には、ストリッピング処理に際して、イオン交換水等の水を加えて、所望の固形分濃度の水系分散液に調整することができる。

[0064] 非シリコーン系消泡剤等の消泡剤の使用量は、着色樹脂粒子１００質量部に対して、好ましくは０．０１～１質量部、より好ましくは０．０５～０．５質量部である。消泡剤の使用量が少なすぎると、十分な消泡効果を得ることが困難となることがあり、多すぎると、消泡効果が飽和することに加えて

、トナー特性に悪影響を及ぼすおそれが生じる。

[0065] 本発明において、着色樹脂粒子を含有する水系分散液のストリッピング処理法としては、不活性ガス（窒素、アルゴン、ヘリウム等）及び飽和水蒸気の少なくともいずれか１つを吹き込む方法を用いることが好ましい。分散液にこれらの気体を吹き込みながら減圧ストリッピングを行う方法を採用することがより好ましい。

[0066] ストリッピング処理に際し、水系分散液を加熱することにより、残留モノマーを含む揮発性有機成分の揮発を助け、残留モノマーの回収効率を高くすることができる。ストリッピング処理時の水系分散液の温度は、好ましくは着色樹脂粒子を構成する樹脂成分のガラス転移温度（Ｔｇ）以上１００℃未満であり、より好ましくはＴｇ以上９９℃以下、さらに好ましくはＴｇ＋５℃以上９５℃以下である。多くの場合、７０～９９℃の範囲、好ましくは８０～９０℃の範囲で良好な結果を得ることができる。ガラス転移温度は、示差走査熱量計（ＤＳＣ）によって測定される値である。樹脂成分のＴｇが２つ以上ある場合には、最も低いＴｇを基準とする。ストリッピング処理時には、水系分散液の温度が上記範囲内の所望の温度で、ほぼ一定に保持されるように、加熱条件や不活性ガス及び飽和水蒸気の少なくともいずれか１つの流量等を制御することが望ましい。

[0067] 水系分散液の加熱は、熱媒循環用ジャケットを設けた蒸発器（蒸発タンク）、熱交換器を内部に設けた蒸発器、外部熱交換器に接続した蒸発器等を用いて行う。加熱した気体を吹き込むことによって、水系分散液を加熱してもよい。水系分散液の温度が低すぎると、ストリッピング処理による水系分散液の蒸発が不十分となる上、着色樹脂粒子中における残留モノマーの移動が遅くなり、残留モノマーの除去速度が低下する結果、得られるトナーの定着時における臭気が酷くなるおそれがある。水系分散液の温度が高すぎると、着色樹脂粒子の分散安定性が低下して、処理中に凝集物が生じたり、蒸発器の壁面や攪拌機へのスケールの付着が増大したり、得られるトナーの低温定着性が悪くなったりするおそれがある。

[0068] 蒸発器内の気相部の圧力は、ストリッピング処理の具体的な方法によって適宜定めることができるが、通常５～８０ｋＰａの範囲内から選択することが好ましい。気体を吹き込みながら減圧ストリッピングする方法を採用する場合には、蒸発器内の圧力を、好ましくは５０～７０ｋＰａ、より好ましくは５５～６５ｋＰａの範囲内に制御することが望ましい。気相部の圧力が低すぎる場合には、得られるトナーの低温定着性が悪くなるおそれがある。一方、気相部の圧力が高すぎる場合には、低分子量成分が着色樹脂粒子中に多く残る結果、得られるトナーの定着時における臭気が酷くなるおそれがある。

[0069] ストリッピング処理時間は、処理装置の規模、処理量、具体的な処理法、所望の総揮発性有機成分含有量の水準等によって変動するが、通常４～８時間、好ましくは５～７時間の範囲内から選択される。ストリッピング処理時間が長すぎる場合には、得られるトナーの低温定着性が悪くなるおそれがある。一方、ストリッピング処理時間が短すぎる場合には、低分子量成分が着色樹脂粒子中に多く残る結果、得られるトナーの定着時における臭気が酷くなるおそれがある。

[0070] 蒸発器内には、攪拌機を配置して、水系分散液を攪拌しながらストリッピング処理を行うことが好ましい。攪拌機としては、特に限定されないが、幅広パドル翼、幅広傾斜翼、ブルマージン翼及びその変形翼、フルゾーン翼、ウォールウエッター翼等の攪拌翼を備えたものが好ましい。攪拌翼の一部を液面上に突出させてもよい。ストリッピング処理工程における攪拌の条件としては、攪拌翼の回転速度が、１～５０回転／分であることが好ましく、２～４０回転／分であることが好ましい。

[0071] ストリッピング処理により、水系分散液中の水系分散媒体の一部、水系分散液に含まれる残留モノマー、着色樹脂粒子中の残留モノマー、その他の揮発性化合物等が除去される。ストリッピング処理により、蒸発器内の水系分散液が濃縮されることがあるが、所望により、蒸発した水系分散媒体を補充するために、新たに水系分散媒体を添加してもよい。

[0072] ストリッピング処理工程において、水系分散液中に吹き込む不活性ガスの温度を５０～１００℃の範囲内に制御することが好ましい。不活性ガスの温度は、より好ましくは６０～９５℃、さらに好ましくは７０～９０℃の範囲内に制御することが好ましい。不活性ガスを加熱するには、不活性ガス源または不活性ガスラインを加熱すればよい。分散液中に吹き込む不活性ガスの流量は、０．０５～４Ｌ／（ｈｒ・ｋｇ）の範囲内に制御することが好ましい。不活性ガスの流量は、より好ましくは０．５～３．５Ｌ／（ｈｒ・ｋｇ）である。不活性ガスの流量は、分散液に含まれる樹脂（又は使用した重合性単量体組成物）１ｋｇ当りの流量である。ストリッピング処理の効率化と着色樹脂粒子の凝集又は融着防止の観点から、不活性ガスの温度と流量の両方を前記範囲内に制御することが好ましい。

[0073] ストリッピング工程により、ストリッピング工程後の着色樹脂粒子中、ジエチルベンゼンの含有量を３０～２５０ｐｐｍとし、且つモノビニル単量体の含有量を３０ｐｐｍ以下とすることが、本発明の主な特徴の１つである。ジエチルベンゼンの含有量が３０ｐｐｍ未満である場合には、得られるトナーが低温定着性に劣るおそれがある。一方、ジエチルベンゼンの含有量が２５０ｐｐｍを超える場合や、モノビニル単量体の含有量が３０ｐｐｍを超える場合には、得られるトナーの定着時の臭気が抑制できないおそれがある。

ストリッピング工程後の着色樹脂粒子中のジエチルベンゼン含有量を、４０～１５０ｐｐｍとすることが好ましく、５０～１００ｐｐｍとすることがより好ましい。

ストリッピング工程後の着色樹脂粒子中のモノビニル単量体含有量を、１０ｐｐｍ以下とすることが好ましく、０．０１～５ｐｐｍとすることがより好ましい。

[0074] 重合開始剤として上記式（１）により表されるパーオキシエステルを用いた場合には、ストリッピング工程により、ストリッピング工程後に得られる着色樹脂粒子中において、前記パーオキシエステルが分解して生成するエーテル成分の含有量を３０ｐｐｍ以下とすることが好ましい。エーテル成分の

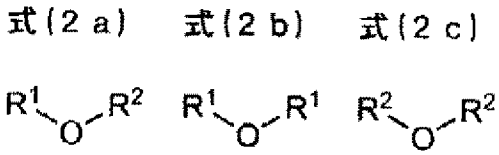
含有量が３０ｐｐｍを超える場合には、得られるトナーの定着時の臭気が抑制できないおそれがある。

ストリッピング工程後の着色樹脂粒子中のエーテル成分の含有量を、２０ｐｐｍ以下とすることがより好ましく、０．０１～１０ｐｐｍとすることがさらに好ましい。

[0075] 本発明において、エーテル成分とは、上記式（１）により表されるパーオキシエステルが分解して脱炭酸した後に再結合してできるエーテル全般を指す。重合工程において、当該パーオキシエステルが分解、脱炭酸、及び再結合することにより、下記式（２ａ）～（２ｃ）により表されるエーテルのうち少なくともいずれか１つが生成する可能性がある。

[0076] [化3]

式(２ａ) 式(２ｂ) 式(２ｃ)



（上記式（２ａ）～（２ｃ）中、R^1は炭素数５以下の２級アルキル基であり、且つ、R^2はｔ－ブチル基又はｔ－ヘキシル基である。）

[0077] 例えば、上記式（１）により表されるパーオキシエステルを１種類用いた場合には、式（２ａ）～式（２ｃ）により表されるエーテル３種類のうち少なくともいずれか１つが生成する可能性がある。したがって、エーテル成分の含有量とは、これら３種類以下のエーテルの含有量の和となる。重合開始剤としてパーオキシエステルを２種類以上用いる場合にも同様に、エーテル成分の含有量は、複数種類のエーテルの含有量の和となる。

エーテル成分の定量測定の例は以下の通りである。まず、重合開始剤として用いたパーオキシエステルが分解して副生するエーテル成分の標準試料を入手する。必要であれば、当該標準試料を公知の方法により合成する。次に、ガスクロマトグラフィー質量分析法（Ｇａｓ　ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐ

ｈｙ　ｍａｓｓ　ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ：ＧＣ－ＭＳ）等を応用した分析機器により、標準試料を分析し、当該標準試料のフラグメントパターンを得る。続いて、トナーを酸等により適宜溶かした上、溶液を当該分析機器で測定することにより、トナー中のエーテル成分を定量測定する。

[0078] １－５．洗浄、ろ過、脱水、及び乾燥工程

ストリッピングを経た着色樹脂粒子の水系分散液は、ストリッピング後に、公知の方法に従い、ろ過、分散安定化剤の除去を行う洗浄、脱水、及び乾燥の操作が、必要に応じて数回繰り返されることが好ましい。

[0079] 上記の洗浄の方法としては、分散安定化剤として無機化合物を使用した場合、着色樹脂粒子の水系分散液への酸、又はアルカリの添加により、分散安定化剤を水に溶解し除去することが好ましい。分散安定化剤として、難水溶性の無機水酸化物のコロイドを使用した場合、酸を添加して、着色樹脂粒子水系分散液のｐＨを６．５以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、及び硝酸等の無機酸、並びに蟻酸、及び酢酸等の有機酸を用いることができるが、除去効率の大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。

[0080] 脱水、ろ過の方法は、種々の公知の方法等を用いることができ、特に限定されない。例えば、遠心ろ過法、真空ろ過法、加圧ろ過法等を挙げることができる。また、乾燥の方法も、特に限定されず、種々の方法が使用できる。

[0081] ２．着色樹脂粒子

上述した湿式法（懸濁重合法）により、着色樹脂粒子が得られる。

以下、トナーを構成する着色樹脂粒子について述べる。なお、以下で述べる着色樹脂粒子は、コアシェル型のものとそうでないもの両方を含む。

[0082] 着色樹脂粒子の体積平均粒径（Ｄｖ）は、好ましくは４～１２μｍであり、更に好ましくは５～１０μｍである。Ｄｖが４μｍ未満である場合には、トナーの流動性が低下し、転写性が悪化したり、画像濃度が低下したりする場合がある。Ｄｖが１２μｍを超える場合には、画像の解像度が低下する場合がある。

[0083] また、着色樹脂粒子は、その体積平均粒径（Ｄｖ）と個数平均粒径（Ｄｎ）との比（Ｄｖ／Ｄｎ）が、好ましくは１．０～１．３であり、更に好ましくは１．０～１．２である。Ｄｖ／Ｄｎが１．３を超える場合には、転写性、画像濃度及び解像度の低下が起こる場合がある。着色樹脂粒子の体積平均粒径、及び個数平均粒径は、例えば、粒度分析計（ベックマン・コールター製、商品名「マルチサイザー」）等を用いて測定することができる。

[0084] 本発明の着色樹脂粒子の平均円形度は、画像再現性の観点から、０．９６～１．００であることが好ましく、０．９７～１．００であることがより好ましく、０．９８～１．００であることがさらに好ましい。

上記着色樹脂粒子の平均円形度が０．９６未満の場合、印字の細線再現性が悪くなるおそれがある。

[0085] 本発明において、円形度は、粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長を、粒子の投影像の周囲長で除した値として定義される。また、本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、着色樹脂粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、平均円形度は着色樹脂粒子が完全な球形の場合に１を示し、着色樹脂粒子の表面形状が複雑になるほど小さな値となる。

[0086] ３．トナーの製造方法

本発明においては、上記着色樹脂粒子を、外添剤と共に混合攪拌して外添処理を行うことにより、着色樹脂粒子の表面に、外添剤を付着させて１成分トナー（現像剤）とすることが好ましい。なお、１成分トナーは、さらにキャリア粒子と共に混合攪拌して２成分現像剤としてもよい。

[0087] 外添処理を行う攪拌機は、着色樹脂粒子の表面に外添剤を付着させることができる攪拌装置であれば特に限定されず、例えば、ヘンシェルミキサー（：商品名、三井鉱山社製）、ＦＭミキサー（：商品名、日本コークス工業社製）、スーパーミキサー（：商品名、川田製作所社製）、Ｑミキサー（：商品名、日本コークス工業社製）、メカノフュージョンシステム（：商品名、細川ミクロン社製）、及びメカノミル（：商品名、岡田精工社製）等の混合

攪拌が可能な攪拌機を用いて外添処理を行うことができる。

[0088] 外添剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム、及び酸化セリウム等からなる無機微粒子；ポリメタクリル酸メチル樹脂、シリコーン樹脂、及びメラミン樹脂等からなる有機微粒子；等が挙げられる。これらの中でも、無機微粒子が好ましく、無機微粒子の中でも、シリカ及び酸化チタンが好ましく、特にシリカからなる微粒子が好適である。

なお、これらの外添剤は、それぞれ単独で用いることもできるが、２種以上を併用して用いることができる。中でも粒径の異なる２種以上のシリカを併用することが好ましい。

[0089] 本発明では、外添剤を、着色樹脂粒子１００質量部に対して、通常、０．０５～６質量部、好ましくは０．２～５質量部の割合で用いることが望ましい。外添剤の添加量が０．０５質量部未満の場合には転写残が発生することがある。外添剤の添加量が６質量部を超える場合にはカブリが発生することがある。

[0090] ４．本発明のトナー

本発明のトナーは、低温定着性に優れ、且つ、印字を行った際に臭気の原因となる残留低分子量成分の少ないトナーである。

実施例

[0091] 以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び％は、特に断りのない限り質量基準である。

本実施例及び比較例において行った試験方法は以下のとおりである。

[0092] １．静電荷像現像用トナーの製造

［実施例１］

モノビニル単量体としてスチレン７５部及びｎ－ブチルアクリレート２５部（得られる共重合体の計算Ｔｇ＝４４℃）、ブラック着色剤としてカーボンブラック（三菱化学社製、製品名：＃２５）７部、正帯電性帯電制御剤と

して正帯電性帯電制御樹脂（４級アンモニウム塩基含有共重合体（スチレン／アクリル樹脂（４級アンモニウム塩基含有（メタ）アクリレート単量体単位を８質量％含有）、藤倉化成社製、商品名：ＦＣＡ－１６１Ｐ、Ｔｇ：６０℃、Ｍｗ：２１，０００））０．５部、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、商品名：ＡＡ６、Ｔｇ＝９４℃）０．２５部を、攪拌装置で攪拌、混合した後、さらにメディア式分散機により、均一に分散させた。ここに、離型剤としてジペンタエリスリトールヘキサミリステート（スチレンに対する溶解度：１０ｇ以上／１００ｇ、吸熱ピーク：６５℃、分子量：１，５１４）５部を添加、混合、溶解して、重合性単量体組成物を得た。

[0093] 他方、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）１２．９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）７．２８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コロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。

[0094] 上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、室温下で、上記重合性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－エチルブタノエート（アクゾノーベル社製、商品名：トリゴノックス２７、純度：９８％、分子量：１８８、１時間半減期温度：９４℃）５部、分子量調整剤としてｔ－ドデシルメルカプタン１．２部、架橋性の重合性単量体としてジビニルベンゼンＡ（新日鐵化学社製、製品名：ＤＶＢ５７０、ジビニルベンゼンの純度：５７％、ジエチルベンゼンの含有割合：４．３％）１．０部を添加後、インライン型乳化分散機（荏原製作所社製、商品名：エバラマイルダー）を用いて１５，０００ｒｐｍの回転数で１０分間高剪断攪拌して重合性単量体組成物の液滴形成を行った。

[0095] 上記により得られた重合性単量体組成物の液滴が分散した懸濁液（重合性単量体組成物分散液）を、攪拌翼を装着した反応器内に投入し、９０℃に昇

温し、重合反応を開始させた。重合転化率が９５％に達したときに、シェル用重合性単量体としてメチルメタクリレート１部と、イオン交換水１０部に溶解したシェル用重合開始剤である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）（和光純薬工業社製、商品名：ＶＡ－０８６）０．１部を添加し、９０℃で３時間反応を継続した後、反応を停止し、ｐＨ９．５のコアシェル構造を有する着色樹脂粒子の水分散液を得た。水分散液を一部取り出し、室温に戻した後、硫酸を添加して分散安定化剤として使用した水酸化マグネシウムを溶解した後、濾過により着色樹脂粒子を分離した。その後、イオン交換水による洗浄と濾過を繰り返し行い、湿潤状態の着色樹脂粒子を得た。この着色樹脂粒子の含水率を算出した後、後述する方法により残留スチレン量、残留エーテル成分量、及び残留ジエチルベンゼン量を測定した。測定結果を表１に示す。

[0096] 上記により得られた着色樹脂粒子の水分散液は、不活性ガスを吹き込む方法により、図１に示すストリッピング処理システムにおいて、以下のようにストリッピング処理を行った。

[0097] 先ず、着色樹脂粒子の水分散液４をイオン交換水で固形分濃度２０％に希釈した後、蒸発器１に供給し、消泡剤（サンノプコ社製、商品名：ＳＮデフォーマー１８０）０．１部を蒸発器１に加えた。蒸発器１内に窒素ガスを吹き込み、蒸発器内の気相部を窒素ガスで置換した。

[0098] 次いで、着色樹脂粒子の水分散液４を、攪拌翼を備えた攪拌機３で攪拌しながら８０℃になるまで加熱した後、ブロワー６を起動して、着色樹脂粒子の水分散液中にガス吹き込み口が直管形伏の気体吹き込み管５から窒素ガスを吹き込んで、着色樹脂粒子から揮発性物質を除去した。

[0099] ストリッピング処理後の窒素ガスは、ガス循環ライン７を通って、凝縮器８、凝縮タンク９に順次導き凝集させ、凝縮後の窒素ガスは、ガス循環ライン１０を通って揮発性物質除去装置（活性炭を充填した吸着塔）１１に導き、窒素ガス中に含まれる揮発性物質が除去された。揮発性物質が除去された窒素ガスは、ガス循環ライン１２を通って、ブロワー６からガス循環ライン

１３を通して、蒸発器１内に再び吹き込まれた。

[0100] ストリッピング処理は、着色樹脂粒子の水分散液の温度８５℃、蒸発器１内の圧力６０ｋＰａ、７５℃の窒素ガスを流量３Ｌ／（ｈｒ・ｋｇ）として６時間行った。６時間の処理後、着色樹脂粒子の水分散液を室温まで冷却した。

[0101] この後、得られた着色樹脂粒子の水分散液は、室温で攪拌しながら硫酸を添加しｐＨを６．５以下にする酸洗浄を行い、濾過により水を分離した後、イオン交換水５００部を再び加えて再スラリー化する水洗浄を行った。その後、さらに、脱水と水洗浄を、数回繰り返し行って、濾過分離した後、温度４０℃で２日間乾燥した。

[0102] なお、得られた着色樹脂粒子の体積平均粒径Ｄｖは７．５μｍであり、粒径分布Ｄｖ／Ｄｎは１．１３、平均円形度は０．９７６であった。この着色樹脂粒子について後述する方法により残留スチレン量、残留エーテル成分量、及び残留ジエチルベンゼン量を測定した。測定結果を表１に示す。

[0103] 上記により得られた着色樹脂粒子１００部に、疎水化処理されたシリカ微粒子（キャボット社製、商品名：ＴＧ８２０Ｆ）０．６部と、疎水化処理されたシリカ微粒子（日本アエロジル社製、商品名：ＮＡ５０Ｙ）１．０部を添加し、高速攪拌機（三井鉱山社製、商品名：ヘンシェルミキサー）を用いて混合して非磁性一成分の実施例１の静電荷像現像用トナーを作製し、試験に供した。

[0104] ［実施例２］

実施例１において、架橋性の重合性単量体について、ジビニルベンゼンＡ（新日鐵化学社製、製品名：ＤＶＢ５７０、ジビニルベンゼンの純度：５７％、ジエチルベンゼンの含有割合：４．３％）の添加量を１．０部から０．５部に変更し、且つ、ジビニルベンゼンＢ（新日鐵化学社製、製品名：ＤＶＢ９６０、ジビニルベンゼンの純度：９６％、ジエチルベンゼンの含有割合：０．２％）０．３部をさらに用いたこと以外は、実施例１と同様にして、実施例２の静電荷像現像用トナーを作製し、試験に供した。

[0105] ［比較例１］

実施例１のストリッピング処理において、着色樹脂粒子の水分散液の温度を８５℃から７０℃に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、比較例１の静電荷像現像用トナーを作製し、試験に供した。

[0106] ［比較例２］

実施例１において、架橋性の重合性単量体について、ジビニルベンゼンＡ（新日鐵化学社製、製品名：ＤＶＢ５７０、ジビニルベンゼンの純度：５７％、ジエチルベンゼンの含有割合：４．３％）の添加量を１．０部から０．５部に変更し、且つ、ジビニルベンゼンＢ（新日鐵化学社製、製品名：ＤＶＢ９６０、ジビニルベンゼンの純度：９６％、ジエチルベンゼンの含有割合：０．２％）０．３部をさらに用いたこと、及び、ストリッピング処理時間を６時間から３時間に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、比較例２の静電荷像現像用トナーを作製し、試験に供した。

[0107] ［比較例３］

実施例１において、ストリッピング処理時間を６時間から１２時間に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、比較例３の静電荷像現像用トナーを作製し、試験に供した。

[0108] ［比較例４］

実施例１において、架橋性の重合性単量体について、ジビニルベンゼンＡ（新日鐵化学社製、製品名：ＤＶＢ５７０、ジビニルベンゼンの純度：５７％、ジエチルベンゼンの含有割合：４．３％）１．０部をジビニルベンゼンＢ（新日鐵化学社製、製品名：ＤＶＢ９６０、ジビニルベンゼンの純度：９６％、ジエチルベンゼンの含有割合：０．２％）０．６部に変更したこと、及び、ストリッピング処理において、着色樹脂粒子の水分散液の温度を８５℃から７０℃に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、比較例４の静電荷像現像用トナーを作製し、試験に供した。

[0109] ２．静電荷像現像用トナーの評価

上記実施例１～実施例２、及び比較例１～比較例４の静電荷像現像用トナ

ーについて特性を調べた。詳細は以下の通りである。

[0110] ２－１．着色樹脂粒子の体積平均粒径（Ｄｖ）及び個数平均粒径（Ｄｎ）の測定、並びに粒径分布（Ｄｖ／Ｄｎ）の算出

測定試料（着色樹脂粒子）を約０．１ｇ秤量し、ビーカーに取り、分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸水溶液（富士フイルム社製、商品名：ドライウエル）０．１ｍＬを加えた。そのビーカーへ、更にアイソトンＩＩを１０～３０ｍＬ加え、２０Ｗ（Ｗａｔｔ）の超音波分散機で３分間分散させた後、粒径測定機（ベックマン・コールター社製、商品名：マルチサイザー）を用いて、アパーチャー径；１００μｍ、媒体；アイソトンＩＩ、測定粒子個数；１００，０００個の条件下で、着色樹脂粒子の体積平均粒径（Ｄｖ）、及び個数平均粒径（Ｄｎ）を測定し、粒径分布（Ｄｖ／Ｄｎ）を算出した。

[0111] ２－２．着色樹脂粒子の平均円形度

容器中に、予めイオン交換水１０ｍＬを入れ、その中に分散剤として界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸）０．０２ｇを加え、更に測定試料（着色樹脂粒子）０．０２ｇを加え、超音波分散機で６０Ｗ（Ｗａｔｔ）、３分間分散処理を行った。測定時の着色樹脂粒子濃度が３，０００～１０，０００個／μＬとなるように調整し、０．４μｍ以上の円相当径の着色樹脂粒子１，０００～１０，０００個についてフロー式粒子像分析装置（シメックス社製、商品名：ＦＰＩＡ－２１００）を用いて測定した。測定値から平均円形度を求めた。

円形度は下記計算式１に示され、平均円形度は、その平均をとったものである。

計算式１：（円形度）＝（粒子の投影面積に等しい円の周囲長）／（粒子投影像の周囲長）

[0112] ２－３．残留スチレン量、残留エーテル成分量、及び残留ジエチルベンゼン量の測定

重合工程後且つストリッピング工程前の着色樹脂粒子、及び、ストリッピ

ング工程後の着色樹脂粒子について、それぞれ、残留スチレン量、残留エーテル成分量、及び残留ジエチルベンゼン量を測定した。

着色樹脂粒子を約１ｇ精秤し、酢酸エチルに浸漬して、攪拌しながら着色樹脂粒子を溶解させて低分子量成分を抽出した後、メタノールを添加して結着樹脂成分を析出させた。その後、結着樹脂成分を濾過により取り除き、着色樹脂粒子中に含有されている低分子量成分を含む抽出液を分離した。分離した抽出液を、以下の条件下でＧＣ－ＭＳ法により測定した。

（ＧＣ－ＭＳ測定条件）

ガスクロマトグラフ：Ａｇｉｌｅｎｔ　６８９０Ｎ

質量分析装置：Ａｇｉｌｅｎｔ　５９７３　ｉｎｅｒｔ

カラム：ＤＢ１７０１（内径０．２５ｍｍ×長さ３０ｍ、ｄｆ＝１．０μｍ）

カラム温度：１００℃から２８０℃まで昇温速度１０℃／分で昇温した。

インジェクション温度：３２０℃

スプリット比：　５０：１

注入量：１μＬ

ヘリウム流量：１ｍＬ／分

検出器：ＭＳＤ

[0113] ２－４．最低定着温度の評価

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（印字速度＝３２枚／分）の定着ロール部の温度を変えられるように改造したプリンターを用い、当該プリンターの現像装置内のトナーカートリッジに、トナーを１００ｇ充填した後、印字用紙をセットし、下記のように定着試験を行った。

定着試験は、黒ベタ（印字濃度１００％）を印字して、改造プリンターの定着ロールの温度を２００℃から低温領域へ５℃ずつ変化させ、それぞれの温度におけるトナーの定着率を測定し、温度－定着率の関係を求めた。

なお、５℃ずつ変化させる各温度において、定着ロールの温度を安定化させるために、５分以上その温度状態を維持させた。

[0114] 定着率は、黒ベタ（印字濃度１００％）の印字領域においてテープ剥離を行い、テープ剥離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（Ｉｍａｇｅ　Ｄｅｎｓｉｔｙ）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、下記計算式２により算出できる。

計算式２：定着率（％）＝（ＩＤ（後）／ＩＤ（前））×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、商品名：スコッチメンディングテープ　８１０－３－１８）を貼り、円盤型の金属ロール（直径１５ｃｍ×厚さ２ｃｍ、重さ：１ｋｇ）を用いて、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。また、画像濃度は、反射式画像濃度計（マクベス社製、商品名：ＲＤ９１４）を用いて測定した。

この定着試験において、定着率が８０％以上になる最低定着ロール温度をトナーの最低定着温度とした。

[0115] ２－５．臭気の評価

上述した最低定着温度の評価において、定着温度を１８０℃としたとき、印字紙出口付近における単量体等の臭気について、健康な５人による官能評価を行った。評価基準は以下の通りである。

○：５人全員が単量体の臭気を感じない。

△：５人中１～２人が単量体の臭気を感じる。

×：５人中３人以上が単量体の臭気を感じる。

[0116] 実施例１～実施例２、及び比較例１～比較例４の静電荷像現像用トナーの測定及び評価結果を、使用したジビニルベンゼンの種類及び添加量と併せて表１に示す。なお、下記表１中、「重合後のＧＣＭＳ測定」の欄は、重合工程後且つストリッピング工程前の着色樹脂粒子のＧＣＭＳ測定結果を示し、「トナーのＧＣＭＳ測定」の欄は、ストリッピング工程後の着色樹脂粒子のＧＣＭＳ測定結果を示す。

[0117]

[表1]

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
使用ジビニルベンゼン種	ジビニルベンゼンA添加量(部)	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0	0.0
	ジビニルベンゼンB添加量(部)	0.0	0.3	0.0	0.3	0.0	0.6
重合後のGCMS測定	残留スチレン量(ppm)	1500	1480	1510	1500	1490	1510
	残留エーテル成分量(ppm)	3000	2980	3050	3020	2960	3040
	ジエチルベンゼン量(ppm)	320	174	325	174	336	5
ストリッピング処理条件	消泡剤(部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	処理液温度(℃)	85	85	70	85	85	70
	気相部の圧力(kPa)	60	60	60	60	60	60
	N2流量 L/(hr-kg)	3	3	3	3	3	3
	処理時間(hr)	6	6	6	3	12	6
トナーのGCMS測定	残留スチレン量(ppm)	3	4	10	45	1	12
	残留エーテル成分量(ppm)	8	9	18	90	2	19
	ジエチルベンゼン量(ppm)	80	55	300	123	10	3
トナー特性評価	最低定着温度(℃)	160	160	150	155	170	170
	臭気評価	○	○	×	×	○	○

[0118] ３．トナーの評価

以下、表１を参照しながら、静電荷像現像用トナーの評価結果について検討する。

表１より、比較例１のトナーは、ジビニルベンゼンＡを１．０部添加し、且つ、着色樹脂粒子の水分散液の温度を７０℃としたストリッピング処理を

経て得られたトナーである。表１より、比較例１のトナーは、最低定着温度が１５０℃である。したがって、少なくとも低温定着性に問題は見られない。

しかし、比較例１のトナーは、ストリッピング処理後のジエチルベンゼン量が３００ｐｐｍと高い。また、比較例１のトナーは、臭気評価において５人中３人以上が単量体の臭気を感じたトナーである。したがって、ジビニルベンゼンの純度が５７％のジビニルベンゼンＡを用い、且つ、着色樹脂粒子の水分散液の温度が８０℃未満と低いストリッピング処理を経て得られた比較例１のトナーは、不純物であるジエチルベンゼンが多量に残るため、臭気に問題があることが分かる。

[0119] 表１より、比較例２のトナーは、ジビニルベンゼンＡを０．５部及びジビニルベンゼンＢを０．３部それぞれ添加し、且つ、３時間のストリッピング処理を経て得られたトナーである。表１より、比較例２のトナーは、最低定着温度が１５５℃である。したがって、少なくとも低温定着性に問題は見られない。

しかし、比較例２のトナーは、ストリッピング処理後の残留スチレン量が４５ｐｐｍ、残留エーテル成分量が９０ｐｐｍといずれも高い。また、比較例２のトナーは、臭気評価において５人中３人以上が単量体の臭気を感じたトナーである。したがって、ジビニルベンゼンの純度が５７％のジビニルベンゼンＡ及びジビニルベンゼンの純度が９６％のジビニルベンゼンＢを併用し、且つ、４時間より短いストリッピング処理時間を経て得られた比較例２のトナーは、不純物であるスチレン及びエーテル成分が多量に残るため、臭気に問題があることが分かる。

[0120] 表１より、比較例３のトナーは、ジビニルベンゼンＡを１．０部添加し、且つ、１２時間のストリッピング処理を経て得られたトナーである。表１より、比較例３のトナーは、臭気評価において５人全員が単量体の臭気を感じなかったトナーである。したがって、少なくとも臭気に問題は見られない。

しかし、比較例３のトナーは、最低定着温度が１７０℃と高い。したがっ

て、ジビニルベンゼンの純度が５７％のジビニルベンゼンＡを用い、且つ、８時間より長いストリッピング処理時間を経て得られた比較例３のトナーは、低温定着性に劣ることが分かる。

[0121] 表１より、比較例４のトナーは、ジビニルベンゼンＢを０．６部添加し、且つ、着色樹脂粒子の水分散液の温度を７０℃としたストリッピング処理を経て得られたトナーである。表１より、比較例４のトナーは、臭気評価において５人全員が単量体の臭気を感じなかったトナーである。したがって、少なくとも臭気に問題は見られない。

しかし、比較例４のトナーは、最低定着温度が１７０℃と高い。したがって、ジビニルベンゼンの純度が９６％のジビニルベンゼンＢを用い、且つ、着色樹脂粒子の水分散液の温度が８０℃未満と低いストリッピング処理を経て得られた比較例４のトナーは、重合後且つストリッピング前のジエチルベンゼン量が３０ｐｐｍ未満と低いため、ストリッピング条件を緩くしたとしても、低温定着性に劣ることが分かる。

[0122] 一方、表１より、実施例１のトナーは、重合後且つストリッピング前のジエチルベンゼン量が３２０ｐｐｍであり、且つストリッピング後のジエチルベンゼン量が８０ｐｐｍであり、且つ残留スチレン量が３ｐｐｍである。また、実施例２のトナーは、重合後且つストリッピング前のジエチルベンゼン量が１７４ｐｐｍであり、且つストリッピング後のジエチルベンゼン量が５５ｐｐｍであり、且つ残留スチレン量が４ｐｐｍである。

表１より、実施例１～実施例２のトナーは、いずれも最低定着温度が１６０℃であり、低温定着性に問題はない。また、実施例１～実施例２のトナーは、いずれも臭気評価において５人全員が単量体の臭気を感じなかったトナーであり、臭気に問題は見られない。

したがって、重合後且つストリッピング前の着色樹脂粒子中におけるジエチルベンゼンの含有量が１００～４００ｐｐｍであり、且つ、ストリッピング後の着色樹脂粒子中におけるジエチルベンゼンの含有量が３０～２５０ｐｐｍであり、モノビニル単量体の含有量が３０ｐｐｍ以下である実施例１～

実施例２のトナーは、低温定着性に優れ、且つ、定着時の臭気に問題のないトナーであることが分かる。

符号の説明

[0123] １　蒸発器

２　ジャケット

３　攪拌翼を備えた攪拌機

４　着色樹脂粒子の水分散液

５　気体吹き込み管

６　ブロワー

７　ガス循環ライン

８　凝縮器

９　凝縮タンク

１０　ガス循環ライン

１１　揮発性物質除去装置

１２　ガス循環ライン

１３　ガス循環ライン

１４　非接触型泡レベル計

請求の範囲

［請求項1］ スチレン及びスチレン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも１種のモノビニル単量体、ジビニルベンゼン及びジビニルベンゼン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも１種の架橋性ジビニル単量体、及び着色剤を含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中において重合開始剤の存在下で重合し、着色樹脂粒子を形成する重合工程、並びに、当該水系媒体中において当該着色樹脂粒子中に残留する揮発性物質を除去するストリッピング工程を有する静電荷像現像用トナーの製造方法であって、

前記重合工程により、前記重合工程後且つ前記ストリッピング工程前の前記着色樹脂粒子中における、ジエチルベンゼンの含有量を１００～４００ｐｐｍとし、且つ、

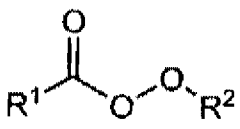
前記ストリッピング工程により、前記ストリッピング工程後の前記着色樹脂粒子中における、ジエチルベンゼンの含有量を３０～２５０ｐｐｍとし、且つ前記モノビニル単量体の含有量を３０ｐｐｍ以下とすることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

［請求項2］ 前記重合開始剤が、下記式（１）により表されるパーオキシエステルであり、

前記ストリッピング工程により、前記ストリッピング工程後の前記着色樹脂粒子中における、前記パーオキシエステルが分解することにより生成するエーテル成分の含有量を３０ｐｐｍ以下とすることを特徴とする請求項１に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

［化1］

式（1）



（上記式（１）中、Ｒ[1]は炭素数５以下の２級アルキル基であり、且つ、Ｒ[2]はｔ－ブチル基又はｔ－ヘキシル基である。）

[請求項3] 前記ストリッピング工程は、前記着色樹脂粒子を含有する水系分散液中に気体を注入しながら、前記水系分散液の温度を８０～９０℃とし、且つ気相部の圧力を５０～７０ｋＰａとする条件下で、４～８時間行われることを特徴とする請求項１又は２に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[請求項4] スチレン系単量体単位及びジビニルベンゼン系単量体単位を含む結着樹脂、及び着色剤を含有する着色樹脂粒子、並びに外添剤を含有する静電荷像現像用トナーであって、

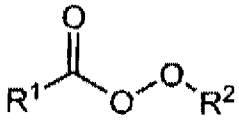
前記着色樹脂粒子中における、ジエチルベンゼンの含有量が３０～２５０ｐｐｍであり、且つスチレンの含有量が３０ｐｐｍ以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

[請求項5] 前記結着樹脂が、下記式（１）により表されるパーオキシエステルの存在下で重合して得られた樹脂であって、

前記着色樹脂粒子中における、前記パーオキシエステルが分解することにより生成するエーテル成分の含有量が３０ｐｐｍ以下であることを特徴とする請求項４に記載の静電荷像現像用トナー。

[化2]

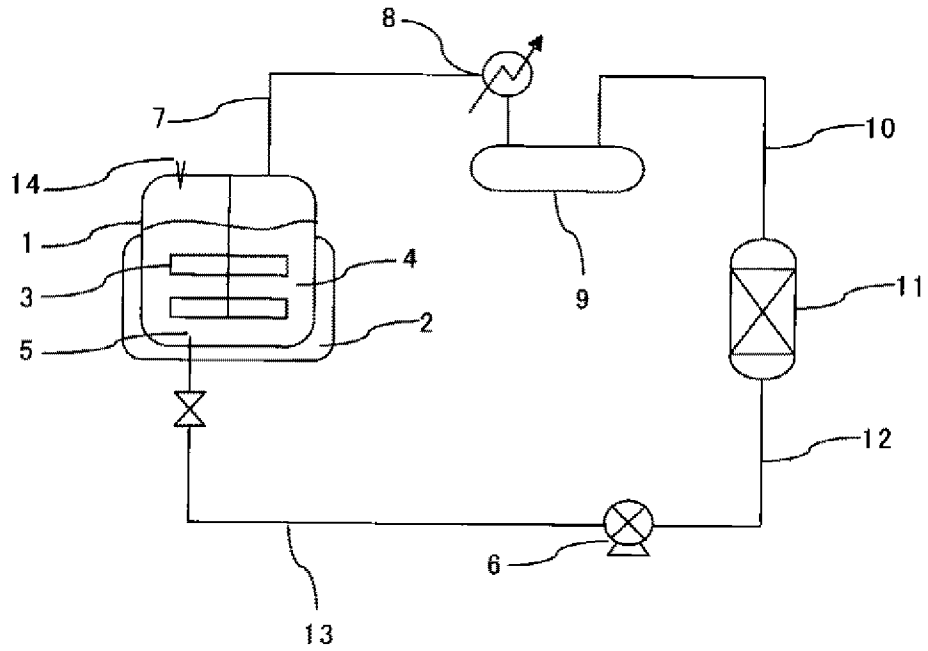
式(1)



（上記式（１）中、Ｒ[1]は炭素数５以下の２級アルキル基であり、且つ、Ｒ[2]はｔ－ブチル基又はｔ－ヘキシル基である。）

WO 2013/145877 PCT/JP2013/052918

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/052918

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03G9/087(2006.01)i, *C08F4/34*(2006.01)i, *G03G9/08*(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)
G03G9/087, C08F4/34, G03G9/08

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.
A	WO 2009/069462 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 04 June 2009 (04.06.2009), paragraph [0104]; examples & US 2010/0248132 A1	1,4
A	WO 2007/010828 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 25 January 2007 (25.01.2007), paragraphs [0065] to [0076]; examples & US 2009/0130578 A1	1,4
A	JP 2007-232775 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 13 September 2007 (13.09.2007), claims; examples & US 2007/0048645 A1	1,4

☒ 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	Date of mailing of the international search report
14 March, 2013 (14.03.13)	26 March, 2013 (26.03.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/052918

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-172010 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 23 June 2000 (23.06.2000), paragraph [0011]; table 2 & US 6495648 B1 & EP 1026551 A1 & WO 99/23533 A1	1,4
A	JP 2004-21126 A (Canon Inc.), 22 January 2004 (22.01.2004), paragraph [0151] (Family: none)	1,4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５２９１８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03G9/087(2006.01)i, C08F4/34(2006.01)i, G03G9/08(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03G9/087, C08F4/34, G03G9/08

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
A	WO 2009/069462 A1（日本ゼオン株式会社）2009.06.04, [0104],実施例 & US 2010/0248132 A1	1,4
A	WO 2007/010828 A1（日本ゼオン株式会社）2007.01.25, [0065]-[0076],実施例 & US 2009/0130578 A1	1,4
A	JP 2007-232775 A（日本ゼオン株式会社）2007.09.13, 特許請求の範囲、実施例 & US 2007/0048645 A1	1,4

☑　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 １４．０３．２０１３	国際調査報告の発送日 ２６．０３．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　2H　9711 野田　定文 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

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
A	JP 2000-172010 A（三菱レイヨン株式会社）2000.06.23, [0011]、表２ & US 6495648 B1 & EP 1026551 A1 & WO 99/23533 A1	1,4
A	JP 2004-21126 A（キヤノン株式会社）2004.01.22, [0151]（ファミリーなし）	1,4