

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4826384号
(P4826384)

(45) 発行日 平成23年11月30日(2011.11.30)

(24) 登録日 平成23年9月22日(2011.9.22)

(51) Int.Cl.		F I			
GO3G	9/087	(2006.01)	GO3G	9/08	381
GO3G	9/08	(2006.01)	GO3G	9/08	331
			GO3G	9/08	311

請求項の数 12 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2006-220693 (P2006-220693)	(73) 特許権者	000002369
(22) 出願日	平成18年8月11日 (2006.8.11)		セイコーエプソン株式会社
(65) 公開番号	特開2008-46280 (P2008-46280A)		東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(43) 公開日	平成20年2月28日 (2008.2.28)	(74) 代理人	100091292
審査請求日	平成21年7月14日 (2009.7.14)		弁理士 増田 達哉
		(74) 代理人	100091627
			弁理士 朝比 一夫
		(72) 発明者	鞠子 浩之
			埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 大日本インキ化学工業株式会社 埼玉工場内
		(72) 発明者	高柳 均
			埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 大日本インキ化学工業株式会社 埼玉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成の異なる複数種のポリエステル系樹脂成分を含む材料で構成されたトナーの製造方法であって、

前記ポリエステル系樹脂成分と、着色剤と、水よりも沸点の低い有機溶剤とを含む材料で構成された分散質が、主として水で構成された分散媒中に分散した分散液を調製する乳化懸濁液調製工程と、

複数個の前記分散質を合一させ、合一粒子を得る合一工程と、

減圧により、前記分散液中に含まれる前記有機溶剤を除去する脱溶剤工程と、

固液分離によりトナー粒子を分離し、さらにその後、固形分の水中への再分散および固液分離をすることによりトナー粒子の洗浄を行う洗浄工程とを有し、

前記ポリエステル系樹脂成分として、構成成分として多価エポキシ化合物を含むポリエステルAと、構成成分として多価エポキシ化合物を含まず前記ポリエステルAよりも重量平均分子量が小さかつ前記ポリエステルAよりもガラス転移温度の高いポリエステルBとを含むことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項2】

前記ポリエステルAは、前記多価エポキシ化合物としてビスフェノールF型エポキシ樹脂を含むものである請求項1に記載のトナーの製造方法。

【請求項3】

前記ポリエステルAは、構成成分としてモノエポキシ化合物を含むものであり、

10

20

前記ポリエステル B は、構成成分としてモノエポキシ化合物を含まないものである請求項 1 または 2 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 4】

前記ポリエステル A は、モノエポキシ化合物としてアルキルグリシジルエステルを含むものである請求項 3 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 5】

前記アルキルグリシジルエステルは、ネオデカン酸グリシジルエステルである請求項 4 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 6】

前記ポリエステル A は、構成成分としてアジピン酸を含むものであり、
前記ポリエステル B は、構成成分としてアジピン酸を含まないものである請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

10

【請求項 7】

前記有機溶剤としてメチルエチルケトンを用いる請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 8】

前記ポリエステル A のガラス転移温度 $T_g(A)$ [] と前記ポリエステル B のガラス転移温度 $T_g(B)$ [] との差 $(T_g(B) - T_g(A))$ を T_g 、前記ポリエステル B の軟化温度 $T_{1/2}(B)$ [] と前記ポリエステル A の軟化温度 $T_{1/2}(A)$ [] との差 $(T_{1/2}(A) - T_{1/2}(B))$ を $T_{1/2}$ としたとき、 $T_{1/2} - T_g$ が 60 以上である請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

20

【請求項 9】

前記ポリエステル B のガラス転移温度 $T_g(B)$ と、前記ポリエステル A のガラス転移温度 $T_g(A)$ との差 $T_g(B) - T_g(A)$ が 5 ~ 35 である請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 10】

前記トナー中に含まれる前記ポリエステル A の含有量 [wt %]、前記トナー中に含まれる前記ポリエステル B の含有量 [wt %] との比率 $\frac{\quad}{\quad}$ が 0.1 ~ 1 である請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 11】

前記合一工程の後であって前記脱溶剤工程の前に、さらに、前記合一粒子の表面を、前記合一粒子を構成する樹脂成分とは異なる組成の樹脂成分で構成された被膜で被覆する被覆工程を有する請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

30

【請求項 12】

前記シェル領域の構成材料のガラス転移温度がコア領域の構成材料のガラス転移温度より高い請求項 1 ないし 11 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トナーの製造方法に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

電子写真法としては、多数の方法が知られているが、一般には、光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成する工程（露光工程）と、該潜像をトナーを用いて現像する現像工程と、紙等の転写材（記録媒体）にトナー画像を転写する転写工程と、定着ローラを用いた加熱等により、前記トナー画像を定着する定着工程とを有している。

【0003】

上記のような電子写真法に用いられるトナーは、通常、主成分である樹脂（以下、単に「樹脂」ともいう。）と、着色剤とを含む材料で構成されている。

50

トナーを構成する樹脂としては、ポリエステル樹脂が広く用いられている。ポリエステル樹脂は、低温領域での定着性のし易さ（低温定着性）の向上に有利であり、また、透明性が高くかつ高グロスの画像を形成する上でも有利である。

【0004】

一般に、省エネルギーや、トナーの定着画像を高速形成する（高速印刷）上では、トナーを構成する樹脂としてガラス転移温度の低いものを用いるのが有利である。しかしながら、トナーを構成する樹脂がガラス転移温度の低いものである場合、高温領域でのオフセットが発生し易いという問題点があった。

このような問題を解決するために、複数種の樹脂を組み合わせる試みがある。このような場合、ガラス転移温度が低く分子量の小さい樹脂と、ガラス転移温度が高く分子量の大きい樹脂とが組み合わせられて用いられる（例えば、特許文献1参照）。

しかしながら、上記のように複数種の樹脂を用いた場合、ガラス転移温度の低い樹脂中には、比較的少量の未反応原料（モノマー等）が残存している。このような未反応原料は、トナーの定着時等において、揮発性有機化合物として揮発することとなり、悪臭等の原因になるとともに、環境への悪影響が懸念されている。

【0005】

【特許文献1】特開2003-122051号公報（段落番号0105、0111、0130等）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、定着良好域（良好な定着が可能な温度範囲）が広く、低温での定着が可能で（低温限界オフセット温度が低く）、揮発性有機化合物（TVOC）量の少ないトナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

このような目的は、下記の本発明により達成される。

本発明のトナーの製造方法は、組成の異なる複数種のポリエステル系樹脂成分を含む材料で構成されたトナーの製造方法であって、

前記ポリエステル系樹脂成分と、着色剤と、水よりも沸点の低い有機溶剤とを含む材料で構成された分散質が、主として水で構成された分散媒中に分散した分散液を調製する乳

化懸濁液調製工程と、

複数個の前記分散質を合一させ、合一粒子を得る合一工程と、

減圧により、前記分散液中に含まれる前記有機溶剤を除去する脱溶剤工程と、

固液分離によりトナー粒子を分離し、さらにその後、固形分の水中への再分散および固液分離をすることによりトナー粒子の洗浄を行う洗浄工程とを有し、

前記ポリエステル系樹脂成分として、構成成分として多価エポキシ化合物を含むポリエステルAと、構成成分として多価エポキシ化合物を含まず前記ポリエステルAよりも重量平均分子量が小さくかつ前記ポリエステルAよりもガラス転移温度の高いポリエステルBとを含むことを特徴とする。

これにより、定着良好域（良好な定着が可能な温度範囲）が広く、低温での定着が可能で（低温限界オフセット温度が低く）、揮発性有機化合物（TVOC）量の少ないトナーを提供することができる。

【0008】

本発明のトナーの製造方法では、前記ポリエステルAは、前記多価エポキシ化合物としてビスフェノールF型エポキシ樹脂を含むものであることが好ましい。

本発明のトナーの製造方法では、前記ポリエステルAは、構成成分としてモノエポキシ化合物を含むものであり、

前記ポリエステルBは、構成成分としてモノエポキシ化合物を含まないものであることが好ましい。

10

20

30

40

50

本発明のトナーの製造方法では、前記ポリエステルAは、モノエポキシ化合物としてアルキルグリシジルエステルを含むものであることが好ましい。

本発明のトナーの製造方法では、前記アルキルグリシジルエステルは、ネオデカン酸グリシジルエステルであることが好ましい。

本発明のトナーの製造方法では、前記ポリエステルAは、構成成分としてアジピン酸を含むものであり、

前記ポリエステルBは、構成成分としてアジピン酸を含まないものであることが好ましい。

本発明のトナーの製造方法では、前記有機溶剤としてメチルエチルケトンを用いることが好ましい。

10

【0009】

本発明のトナーの製造方法では、前記ポリエステルAのガラス転移温度 $T_g(A)$ [] と前記ポリエステルBのガラス転移温度 $T_g(B)$ [] との差 $(T_g(B) - T_g(A))$ を T_g 、前記ポリエステルBの軟化温度 $T_{1/2}(B)$ [] と前記ポリエステルAの軟化温度 $T_{1/2}(A)$ [] との差 $(T_{1/2}(A) - T_{1/2}(B))$ を $T_{1/2}$ としたとき、 $T_{1/2} - T_g$ が60以上であることが好ましい。

これにより、揮発性有機化合物量を十分に少ないものとしつつ、定着良好域を特に広いものとすることができる。

【0010】

本発明のトナーの製造方法では、前記ポリエステルAのガラス転移温度 $T_g(A)$ が35～55であることが好ましい。

20

これにより、保存時等におけるトナー粒子の不本意な凝集等を防止しつつ、低温でのトナーの定着性（低温定着性）を特に優れたものとすることができる。

本発明のトナーの製造方法では、前記ポリエステルBのガラス転移温度 $T_g(B)$ が40～70であることが好ましい。

これにより、保存時等におけるトナー粒子の不本意な凝集等を防止しつつ、低温でのトナーの定着性（低温定着性）を特に優れたものとすることができる。

【0011】

本発明のトナーの製造方法では、前記ポリエステルBのガラス転移温度 $T_g(B)$ と、前記ポリエステルAのガラス転移温度 $T_g(A)$ との差 $T_g(B) - T_g(A)$ が5～35であることが好ましい。

30

これにより、保存時等におけるトナー粒子の不本意な凝集等を防止しつつ、低温でのトナーの定着性（低温定着性）を特に優れたものとすることができる。

【0012】

本発明のトナーの製造方法では、前記トナー中に含まれる前記ポリエステルAの含有量 [wt %]、前記トナー中に含まれる前記ポリエステルBの含有量 [wt %] との比率 $\frac{A}{B}$ が0.1～1であることが好ましい。

これにより、揮発性有機化合物量を十分に少ないものとしつつ、定着良好域を特に広いものとすることができる。

【0013】

40

本発明のトナーの製造方法では、前記合一工程の後であって前記脱溶剤工程の前に、さらに、前記合一粒子の表面を、前記合一粒子を構成する樹脂成分とは異なる組成の樹脂成分で構成された被膜で被覆する被覆工程を有することが好ましい。

【0015】

本発明のトナーの製造方法では、前記シェル領域の構成材料のガラス転移温度がコア領域の構成材料のガラス転移温度より高いことが好ましい。

これにより、揮発性有機化合物量を十分に少ないものとしつつ、定着良好域を特に広く、保存性の良好なトナーとすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

50

以下、本発明の好適な実施形態について、添付図面を参照しつつ説明する。

<トナー>

まず、本発明のトナーについて説明する。

トナーは、多数個のトナー粒子で構成されている。

《トナー粒子の構成材料》

トナー粒子は、樹脂成分と、着色剤とを含む材料で構成されたものである。

【0017】

[樹脂成分]

トナー粒子は、樹脂成分(バインダー樹脂)として、ポリエステル系樹脂を含むものである。ポリエステル系樹脂は、透明性が高くかつ高グロスの画像を形成する上で有利である。

10

そして、本発明において、トナー粒子は、ポリエステル系樹脂(ポリエステル系樹脂成分)として、ポリエステルAと、ポリエステルAよりも重量平均分子量 M_w が小さくかつポリエステルAよりもガラス転移温度 T_g の高いポリエステルBとを含むものである。言い換えると、トナー粒子は、ポリエステルBに比べて「高 M_w かつ低 T_g 」のポリエステルAと、ポリエステルAに比べて「低 M_w かつ高 T_g 」のポリエステルBとを含むものである。これにより、定着良好域(良好な定着が可能な温度範囲)を十分に広いものとしつつ、揮発性有機化合物(TVOC)量(特に、定着時における揮発性有機化合物の発生量)を少なくすることができる。すなわち、ガラス転移温度の低いポリエステルAと、ガラス転移温度の高いポリエステルBとを含むことにより、比較的低い温度領域から比較的高い温度領域にわたって優れた定着性を発揮することができるとともに、ガラス転移温度の低いポリエステルAの重量平均分子量 M_w を大きいものとするによりポリエステルAによる揮発性有機化合物(TVOC)量を少なくし、また、重量平均分子量 M_w の小さいポリエステルBのガラス転移温度を高いものとするによりポリエステルBによる揮発性有機化合物(TVOC)量を少なくすることができ、結果として、トナー全体としての揮発性有機化合物(TVOC)量を少なくすることができる。

20

【0018】

本発明において、揮発性有機化合物量(サンプル500mgを200で5分間加熱した際の揮発性有機化合物量)は、ガスクロマトグラフィー(島津製作所社製GC-17A)により、以下のようにして求めることができる。まず、サンプル500mgを27m

1のヘッドスペースバイアルに秤量し、栓をする。このバイアルを200で5分間加熱する。加熱したバイアルを取り出し上部よりマイクロシリンジにてガス0.8mlを吸引しガスクロマトグラフィーに注入し測定を行う。そして、得られたチャートにおいて、面積の300以下をカット、トルエン換算しTVOC数値を求める。ガスクロマトグラフィーの測定条件は、カラムとしてCBP10-S50-050(島津製作所社製、長さ:50m、内径:0.33mm、膜厚:0.5 μ m)を用い、カラム入り口圧を64kPa、スプリット比を1:40、気化室温度を250、検出器温度を270とし、検出器としてFIDを用いる。また、測定時における温度プログラムは、測定温度範囲を50~240とし、50で7分間保持した後、3/分で昇温、240で15分間保持するというものである。

30

40

【0019】

(ポリエステルA)

ポリエステルAの重量平均分子量 M_w (A)は、ポリエステルBの重量平均分子量 M_w (B)よりも大きいものであれば特に限定されないが、10万~40万であるのが好ましく、12万~25万であるのがより好ましい。ポリエステルAの重量平均分子量 M_w (A)が前記範囲内の値であると、高温領域でのオフセットの発生をより効果的に防止するとともに、揮発性有機化合物量を特に少ないものとするすることができる。

【0020】

また、ポリエステルAのガラス転移温度 T_g (A)は、ポリエステルBのガラス転移温度 T_g (B)よりも低いものであれば特に限定されないが、35~55であるのが好ま

50

しく、37～44 であるのがより好ましい。ポリエステルAのガラス転移温度 T_g (A)が前記範囲内の値であると、保存時等におけるトナー粒子の不本意な凝集等を防止しつつ、低温でのトナーの定着性(低温定着性)を特に優れたものとすることができる。

【0021】

また、ポリエステルAの軟化温度 $T_{1/2}$ (A)は、特に限定されないが、ポリエステルBの軟化温度 $T_{1/2}$ (B)よりも高いものであるのが好ましく、具体的には、110～210 であるのが好ましく、130～190 であるのがより好ましい。ポリエステルAの軟化温度 $T_{1/2}$ (A)が前記範囲内の値であると、高温領域でのオフセットの発生をより効果的に防止するとともに、揮発性有機化合物量を特に少ないものとすることができる。なお、本明細書で、軟化温度 $T_{1/2}$ とは、定荷重押し形細管式レオメータであるフローテスター(島津製作所製、CFT-500)を用いて、以下のようにして求められる値のことを指す。すなわち、図1(a)に示すようにノズル径Dが1.0mmでノズル長さ(深さ)Lが1.0mmのノズル6を有するシリンダ7に、試料8(重量1.5g)を充填し、ノズル6と反対の側から単位面積(cm^2)当たり10kgの荷重をかけ、その状態で毎分6の昇温速度で加熱したときの、荷重面9のストロークS(荷重面9の沈み値)を測定することにより、昇温した温度とストロークSとの関係を図1(b)に示すようにして求め、ノズル6からの試料8の流出が始まって急激にストロークSが大きくなり、カーブが立ち上がったときの温度を T_{fb} []とし、また、ノズル6からの試料8の流出がほぼ終了してカーブがねたときの温度を T_{end} []としたとき、 T_{fb} でのストローク S_{fb} と T_{end} でのストローク S_{end} との中間値となる $S_{1/2}$ での温度を、本明細書では軟化温度 $T_{1/2}$ として採用している。

【0022】

ポリエステルA:500mgを200 で5分間加熱した際の揮発性有機化合物(TVOC:Total volatile organic compounds)の濃度(トルエン換算)は、300ppm以下であるのが好ましく、200ppm以下であるのがより好ましい。これにより、揮発性有機化合物による問題の発生をより効果的に防止することができる。

ポリエステル系樹脂は、一般に、多塩基酸と多価アルコールとが脱水縮合した構成を有している。

【0023】

ポリエステルAを構成する多塩基酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族カルボン酸類;無水マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アルケニル無水コハク酸、アジピン酸等の脂肪族カルボン酸類;シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式カルボン酸類等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの多塩基酸の中でも、芳香族カルボン酸を使用するのが好ましい。

【0024】

ポリエステルAを構成する多価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、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の脂肪族ジオール類;シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA等の脂環式ジオール類;ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物等の芳香族ジオール類等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの多価アルコールの中でも、芳香族ジオール類、脂環式ジオール類が好ましく、芳香族ジオール類がより好ましい。

【0025】

なお、ポリエステルAは、構成成分(構成モノマー)として、モノカルボン酸および/またはモノアルコールを含むものであってもよい。これにより、例えば、ポリエステルAの酸価を好適に調整されたものとするすることができる。モノカルボン酸としては、例えば、酢酸、無水酢酸、安息香酸、トリクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、無水プロピオン酸等が

10

20

30

40

50

挙げられる。また、モノアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、トリフルオロエタノール、トリクロロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、フェノール等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0026】

また、ポリエステルAは、構成成分として、1分子中に3個以上のカルボキシル基を有する多塩基酸またはその無水物、および/または、1分子中に3個以上の水酸基を有する多価アルコールを含むものであってもよい。

また、ポリエステルAは、構成成分として、多価エポキシ化合物を含むものであってもよい。これにより、ポリエステルAを好適な架橋構造を有するものとすることができる。多価エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、N,N-ジグリシジルアニリン、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、テトラキス1,1,2,2(p-ヒドロキシフェニル)エタンテトラグリシジルエーテル、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ基を有するビニル化合物の重合体(共重合体を含む)、エポキシ化レゾルシノール-アセトン縮合物、部分エポキシ化ポリブタジエン、半乾性もしくは乾性脂肪酸エステルエポキシ化合物等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルが好ましい。

【0027】

ビスフェノールA型エポキシ樹脂の具体例としては、例えば、大日本インキ化学工業社製のエピクロン850、エピクロン1050、エピクロン2055、エピクロン3050等が挙げられ、ビスフェノールF型エポキシ樹脂の具体例としては、例えば、大日本インキ化学工業社製のエピクロン830、エピクロン520等が挙げられ、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の具体例としては、例えば、大日本インキ化学工業社製のエピクロンN-660、エピクロンN-665、エピクロンN-667、エピクロンN-670、エピクロンN-673、エピクロンN-680、エピクロンN-690、エピクロンN-695等が挙げられ、フェノールノボラック型エポキシ樹脂の具体例としては、例えば、大日本インキ化学工業社製のエピクロンN-740、エピクロンN-770、エピクロンN-775、エピクロンN-865等が挙げられる。また、エポキシ基を有するビニル化合物の重合体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートのホモポリマー、あるいはアクリル共重合体、スチレンとの共重合体等が挙げられる。

【0028】

また、ポリエステルAは、構成成分として、モノエポキシ化合物を含むものであってもよい。これにより、定着性、高温での耐オフセット性を特に優れたものとすることができる。モノエポキシ化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、アルキルフェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエステル、アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテル、 α -オレフィンオキサイド、モノエポキシ脂肪酸アルキルエステル等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。中でも、アルキルグリシジルエステルが好ましい。アルキルグリシジルエステルの具体例としては、例えば、ネオデカン酸グリシジルエステル(シェルジャパン社製、カージュラE)等が挙げられる。

【0029】

ポリエステルAは、上記の多価アルコール、多価カルボン酸等の成分を用いて縮合反応

10

20

30

40

50

させることにより、製造することができる。例えば、上記の成分を、温度計、攪拌器、流下式コンデンサーを備えた反応容器に配合し、窒素等の不活性ガスの存在下で150～250で加熱し、さらにその後、減圧雰囲気下で反応を進行させ、所定の物性値に達した時点で反応を停止させ、冷却することにより、目的とする反応物（ポリエステルA）を得ることができる。このように、減圧雰囲気下で反応を行うことにより、副生する低分子化合物を連続的に反応系外に除去するとともに、未反応原料が生成物としてのポリエステルA中に残存するのを効果的に防止することができる。これにより、ポリエステルAとしての揮発性有機化合物（TVOC）量を抑制することができる。

【0030】

ポリエステルAの合成は、例えば、触媒を用いて行ってもよい。触媒（エステル化触媒）としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド等の有機金属；テトラブチルチタネート等の金属アルコキシド等が挙げられる。また、使用するカルボン酸成分が低級アルキルエステルである場合には、エステル交換触媒を使用することができる。エステル交換触媒としては、例えば、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸マグネシウム等の金属酢酸塩；酸化亜鉛、酸化アンチモン等の金属酸化物；テトラブチルチタネート等の金属アルコキシド等が挙げられる。触媒の添加量については、原材料の総量に対して0.01～1wt%の範囲とするのが好ましい。

10

【0031】

（ポリエステルB）

ポリエステルBの重量平均分子量 $M_w(B)$ は、ポリエステルAの重量平均分子量 $M_w(A)$ よりも小さいものであれば特に限定されないが、2000～10000であるのが好ましく、3000～8000であるのがより好ましい。ポリエステルBの重量平均分子量 $M_w(B)$ が前記範囲内の値であると、揮発性有機化合物量を十分に少ないものとしつつ、低温でのトナーの定着性（低温定着性）を特に優れたものとすることができる。

20

【0032】

また、ポリエステルBのガラス転移温度 $T_g(B)$ は、ポリエステルAのガラス転移温度 $T_g(A)$ よりも高いものであれば特に限定されないが、40～70であるのが好ましく、45～60であるのがより好ましい。ポリエステルBのガラス転移温度 $T_g(B)$ が前記範囲内の値であると、保存時等におけるトナー粒子の不本意な凝集等を防止しつつ、低温でのトナーの定着性（低温定着性）を特に優れたものとすることができる。

30

【0033】

また、ポリエステルBの軟化温度 $T_{1/2}(B)$ は、特に限定されないが、ポリエステルAの軟化温度 $T_{1/2}(A)$ よりも低いものであるのが好ましく、具体的には、70～110であるのが好ましく、80～100であるのがより好ましい。ポリエステルBの軟化温度 $T_{1/2}(B)$ が前記範囲内の値であると、揮発性有機化合物量を十分に少ないものとしつつ、低温でのトナーの定着性（低温定着性）を特に優れたものとするすることができる。

【0034】

ポリエステルB：500mgを200で5分間加熱した際の揮発性有機化合物（TVOC：Total volatile organic compounds）の濃度（トルエン換算）は、300ppm以下であるのが好ましく、200ppm以下であるのがより好ましい。これにより、揮発性有機化合物による問題の発生をより効果的に防止することができる。

40

ポリエステルBを構成する多塩基酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族カルボン酸類；無水マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アルケニル無水コハク酸、アジピン酸等の脂肪族カルボン酸類；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式カルボン酸類等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの多塩基酸の中でも、芳香族カルボン酸を使用するのが好ましい。

【0035】

ポリエステルBを構成する多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジ

50

エチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の脂肪族ジオール類；シクロヘキサジオール、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA等の脂環式ジオール類；ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物等の芳香族ジオール類等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの多価アルコールの中でも、芳香族ジオール類、脂環式ジオール類が好ましく、芳香族ジオール類がより好ましい。

【0036】

なお、ポリエステルBは、構成成分（構成モノマー）として、モノカルボン酸および/またはモノアルコールを含むものであってもよい。これにより、例えば、ポリエステルBの酸価を好適に調整されたものとすることができる。モノカルボン酸としては、例えば、酢酸、無水酢酸、安息香酸、トリクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、無水プロピオン酸等が挙げられる。また、モノアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、トリフルオロエタノール、トリクロロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、フェノール等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0037】

ポリエステルBは、上記の多価アルコール、多価カルボン酸等の成分を用いて縮合反応させることにより、製造することができる。例えば、上記の成分を、温度計、攪拌器、流下式コンデンサーを備えた反応容器に配合し、窒素等の不活性ガスの存在下で150～250で加熱し、さらにその後、減圧雰囲気下で反応を進行させ、所定の物性値に達した時点で反応を停止させ、冷却することにより、目的とする反応物（ポリエステルB）を得ることができる。このように、減圧雰囲気下で反応を行うことにより、副生する低分子化合物を連続的に反応系外に除去するとともに、未反応原料が生成物としてのポリエステルA中に残存するのを効果的に防止することができる。これにより、ポリエステルBとしての揮発性有機化合物（TVOC）量を抑制することができる。

【0038】

ポリエステルBの合成は、例えば、触媒を用いて行ってもよい。触媒（エステル化触媒）としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド等の有機金属；テトラブチルチタネート等の金属アルコキシド等が挙げられる。また、使用するカルボン酸成分が低級アルキルエステルである場合には、エステル交換触媒を使用することができる。エステル交換触媒としては、例えば、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸マグネシウム等の金属酢酸塩；酸化亜鉛、酸化アンチモン等の金属酸化物；テトラブチルチタネート等の金属アルコキシド等が挙げられる。触媒の添加量については、原材料の総量に対して0.01～1wt%の範囲とするのが好ましい。

【0039】

上述したポリエステルAおよびポリエステルBは、以下のような関係を満足するものであるのが好ましい。

すなわち、ポリエステルAの重量平均分子量 $M_w(A)$ と、ポリエステルBの重量平均分子量 $M_w(B)$ との比率 $M_w(A)/M_w(B)$ は、25～60であるのが好ましく、28～45であるのがより好ましい。これにより、揮発性有機化合物量を十分に少ないものとしつつ、定着良好域を特に広いものとすることができる。

【0040】

また、ポリエステルBのガラス転移温度 $T_g(B)$ と、ポリエステルAのガラス転移温度 $T_g(A)$ との差 $T_g(B) - T_g(A)$ は、5～35であるのが好ましく、6～20であるのがより好ましい。これにより、保存時等におけるトナー粒子の不本意な凝集等を防止しつつ、低温でのトナーの定着性（低温定着性）を特に優れたものとすることができる。

【0041】

10

20

30

40

50

また、ポリエステルAのガラス転移温度 $T_g(A)$ []とポリエステルBのガラス転移温度 $T_g(B)$ []との差 $(T_g(B) - T_g(A))$ を T_g 、ポリエステルBの軟化温度 $T_{1/2}(B)$ []とポリエステルAの軟化温度 $T_{1/2}(A)$ []との差 $(T_{1/2}(A) - T_{1/2}(B))$ を $T_{1/2}$ としたとき、 $T_{1/2} - T_g$ が60以上であるのが好ましく、70~100であるのがより好ましい。これにより、揮発性有機化合物量を十分に少ないものとしつつ、定着良好域を特に広いものとすることができる。

【0042】

また、トナー中に含まれるポリエステルAの含有量 [wt%]、トナー中に含まれるポリエステルBの含有量 [wt%]との比率 $\frac{A}{B}$ は、0.1~1であるのが好ましく、0.2~1.0であるのがより好ましい。これにより、揮発性有機化合物量を十分に少ないものとしつつ、定着良好域を特に広いものとするすることができる。

10

【0043】

上記のように、本発明では、トナー粒子がポリエステルAとポリエステルBとを含むことにより、優れた効果が得られる点に特徴を有するものである。これに対し、上記のような2種のポリエステル系樹脂を併用しない場合には、上記のような優れた効果は得られない。例えば、トナー粒子が、ポリエステルAを含みかつポリエステルBを含まないものである場合、低温でのトナーの定着性が著しく低下し、定着良好域は狭いものとなる。また、トナー粒子が、ポリエステルBを含みかつポリエステルAを含まないものである場合、高温領域でのオフセットが発生し易くなり、定着良好域は狭いものとなる。

20

【0044】

また、2種のポリエステル系樹脂を組み合わせて用いる場合であっても、上記のような関係を満足しない場合には、上記のような効果は得られない。例えば、トナー粒子が、ポリエステルA'と、前記ポリエステルA'よりも重量平均分子量が小さくかつポリエステルA'よりもガラス転移温度の高いポリエステルB'とを含むものである場合、すなわち、「低Mwかつ低 T_g 」のポリエステルA'と、「高Mwかつ高 T_g 」のポリエステルB'とを含むものである場合、揮発性有機化合物量を十分に少ないものとするできない。

【0045】

なお、トナー粒子は、樹脂成分(バインダー樹脂)として、上記のようなポリエステル系樹脂(ポリエステルAおよびポリエステルB)を含むものであればよいが、さらに他の樹脂成分を含むものであってもよい。例えば、トナー粒子は、樹脂成分として、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、クロロポリスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体等のスチレン系樹脂でスチレンまたはスチレン置換体を含む単重合体または共重合体、エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェニール樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、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-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂のうちの1種または2種以上を含むものであってもよい。また、トナー粒子は、樹脂成分として、ポリエステルA、ポリエステルB以外のポリエステル系樹脂を含むものであってもよい。このような場合、当該樹脂成分:500mgを200℃で5分間加熱した際の揮発性有機化合物(TVOC: Total volatile organic compounds)の濃度(トルエン換算)は、300ppm以下であるのが好ましく、200ppm以下であるのがより好ましい。これにより、揮発性有機化合物による問題の発生をより効果的に防止することができる。

30

40

50

【 0 0 4 6 】

〔 着色剤 〕

トナー粒子を構成する着色剤としては、例えば、顔料、染料等を使用することができる。このような顔料、染料としては、例えば、カーボンブラック、スピリットブラック、ランプブラック（C．I．No．77266）、マグネタイト、チタンブラック、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマントイエローNCG、クロムイエロー、ベンジジンイエロー、キノリンイエロー、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、群青、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、カルコオイルブルー、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、ファイナルイエローグリーンG、ローダミン6G、キナクリドン、ローズベンガル（C．I．No．45432）、C．I．ダイレクトレッド1、C．I．ダイレクトレッド4、C．I．アシッドレッド1、C．I．ベーシックレッド1、C．I．モーダントレッド30、C．I．ピグメントレッド48：1、C．I．ピグメントレッド57：1、C．I．ピグメントレッド122、C．I．ピグメントレッド184、C．I．ダイレクトブルー1、C．I．ダイレクトブルー2、C．I．アシッドブルー9、C．I．アシッドブルー15、C．I．ベーシックブルー3、C．I．ベーシックブルー5、C．I．モーダントブルー7、C．I．ピグメントブルー15：1、C．I．ピグメントブルー15：3、C．I．ピグメントブルー5：1、C．I．ダイレクトグリーン6、C．I．ベーシックグリーン4、C．I．ベーシックグリーン6、C．I．ピグメントイエロー17、C．I．ピグメントイエロー93、C．I．ピグメントイエロー97、C．I．ピグメントイエロー12、C．I．ピグメントイエロー180、C．I．ピグメントイエロー162、ニグロシン染料（C．I．No．50415B）、金属錯塩染料、シリカ、酸化アルミニウム、マグネタイト、マグヘタイト、各種フェライト類、酸化第二銅、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム等の金属酸化物や、Fe、Co、Niのような磁性金属を含む磁性材料等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

10

20

30

【 0 0 4 7 】

〔 その他の成分 〕

また、トナー粒子には、上記以外の成分が含まれていてもよい。このような成分としては、例えば、ワックス、帯電制御剤、磁性粉末等が挙げられる。

ワックスとしては、例えば、オゾケライト、セルシン、パラフィンワックス、マイクロワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム、フィッシャー・トロプシュワックス等の炭化水素系ワックス、カルナバワックス、ライスワックス、ラウリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチル、キャンデリラワックス、綿ロウ、木ロウ、ミツロウ、ラノリン、モンタンワックス、脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル等のエステル系ワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化型ポリエチレンワックス、酸化型ポリプロピレンワックス等のオレフィン系ワックス、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド等のアミド系ワックス、ラウロン、ステアロン等のケトン系ワックス、エーテル系ワックス等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

40

【 0 0 4 8 】

帯電制御剤としては、例えば、安息香酸の金属塩、サリチル酸の金属塩、ベンジル酸の金属塩、アルキルサリチル酸の金属塩、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、含金属ビスアゾ染料、カッリクスアレン型のフェノール系縮合物、環状ポリサ

50

ツカライド、トリメチルエタン系化合物、カテコールの金属塩、ニグロシン化合物、テトラフェニルボレート誘導体、第四級アンモニウム塩、オニウム化合物、トニフェニルメタン系化合物、アルキルピリジニウム塩、塩素化ポリエステル、ニトロフニン酸等が挙げられる。

【0049】

磁性粉末としては、例えば、マグネタイト、マグヘマイト、各種フェライト類、酸化第二銅、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム等の金属酸化物や、Fe、Co、Niのような磁性金属を含む磁性材料で構成されたもの等が挙げられる。

また、トナー粒子の構成材料（成分）としては、上記のような材料のほかに、例えば、ステアリン酸亜鉛、酸化亜鉛、酸化セリウム、シリカ、酸化チタン、酸化鉄、脂肪酸、脂肪酸金属塩等を用いてもよい。

【0050】

また、トナー粒子は、例えば、上記のような材料で構成されたトナー母粒子の表面付近に、外添剤が付与されたものであってもよい。外添剤としては、例えば、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、チタニア、酸化亜鉛、マグネタイト等の金属酸化物、窒化珪素等の窒化物、炭化珪素等の炭化物、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、脂肪族金属塩等の無機材料で構成された微粒子、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、脂肪族金属塩等の有機材料で構成された微粒子やこれらの複合物で構成された微粒子等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。また、外添剤としては、上記のような微粒子の表面に、HMDS、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、フッ素含有シラン系カップリング剤、シリコンオイル等により表面処理を施したものを併用してもよい。

【0051】

《トナー粒子の構造》

本発明において、トナー粒子は、上述したようなポリエステルAおよびポリエステルBとを含む材料で構成されたものであればよく、いかなる構造を有するものであってもよいが、以下、トナー粒子の構造の一例について説明する。

図2は、本発明のトナーを構成するトナー粒子の好適な実施形態を示す模式的な断面図である。

トナー粒子1は、コア領域（芯部、核）11と、コア領域11を被覆するシェル領域（外殻）12とを有するものである。

【0052】

[コア領域]

コア領域11は、樹脂成分と上述したような着色剤とを含む材料で構成されたものである。

コア領域11は、樹脂成分（バインダー樹脂）として、上述したポリエステルAおよびポリエステルBを含むものである。これにより、トナー全体としての定着良好域を特に広いものとすることができる。

【0053】

また、コア領域11には、上記以外の成分が含まれていてもよい。このような成分としては、例えば、上述したようなワックス、帯電制御剤、磁性粉末等が挙げられる。

また、コア領域11の構成材料（成分）としては、上記のような材料のほかに、例えば、ステアリン酸亜鉛、酸化亜鉛、酸化セリウム、シリカ、酸化チタン、酸化鉄、脂肪酸、脂肪酸金属塩等を用いてもよい。

また、トナー粒子1中においてコア領域11の占める割合は、40～99.5vol%であるのが好ましく、60～95vol%であるのがより好ましい。コア領域11の占める割合が前記範囲内の値であると、トナー粒子1の保存性、耐久性等を十分に優れたものとしつつ、コア領域11の構成材料の特性をより効果的に発揮させることができる。

【 0 0 5 4 】

〔 シェル領域 〕

シェル領域 1 2 は、コア領域 1 1 を被覆するように設けられたものである。

シェル領域 1 2 は、常温 (2 5) において、コア領域 1 1 よりも強度の高いものであるのが好ましい。これにより、トナー粒子 1 全体としての強度を高いものとしつつ、シェル領域 1 2 を構成する材料の特性を効果的に発揮させることができる。

【 0 0 5 5 】

シェル領域 1 2 は、いかなる材料で構成されるものであってもよいが、ポリエステル系樹脂で構成されたものであるのが好ましい。これにより、後述するような製造方法において、容易かつ確実に所望の特性を有するトナーを製造することができる。また、後述する
10
ような製造方法において、合一粒子 (コア領域 1 1 に対応) の表面と、被膜形成用液 (シェル領域 1 2 に対応) との親和性を特に優れたものとすることができ、より効率良く被膜を形成することができる。また、トナー粒子 1 においては、シェル領域 1 2 のコア領域 1 1 に対する密着性を特に優れたものとする事ができる。なお、シェル領域 1 2 は、ポリエステル系樹脂以外の樹脂成分で構成されたものであってもよい。

【 0 0 5 6 】

シェル領域 1 2 を構成する樹脂成分の重量平均分子量 M_w (S) は、5 0 0 0 ~ 6 0 万であるのが好ましく、5 5 0 0 ~ 5 0 万であるのがより好ましい。

また、シェル領域 1 2 は、ポリエステル A およびポリエステル B よりも、ガラス転移温度 T_g の高い樹脂成分で構成されたものであるのが好ましい。これにより、トナーの耐久
20
性、保存性等を優れたものとする事ができ、保存時等におけるトナー粒子の凝集等を効果的に防止することができる。

【 0 0 5 7 】

シェル領域 1 2 を構成する樹脂成分のガラス転移温度 T_g (S) は、6 0 ~ 1 0 0 であるのが好ましく、6 5 ~ 9 0 であるのがより好ましい。

また、シェル領域 1 2 は、ポリエステル A およびポリエステル B よりも、軟化温度 $T_1 / 2$ の高い樹脂成分で構成されたものであるのが好ましい。これにより、トナーの耐久
30
性、保存性等を優れたものとする事ができ、保存時等におけるトナー粒子の凝集等を効果的に防止することができる。

【 0 0 5 8 】

シェル領域 1 2 を構成する樹脂成分の軟化温度 $T_1 / 2$ (S) は、1 1 5 ~ 2 1 5 であるのが好ましく、1 3 0 ~ 1 9 0 であるのがより好ましい。

また、シェル領域 1 2 の厚さは、特に限定されないが、0 . 0 1 ~ 1 . 5 μm であるのが好ましく、0 . 0 2 ~ 1 . 0 μm であるのがより好ましい。シェル領域 1 2 の厚さが前記範囲内の値であると、トナーの定着良好域を十分に広いものとしつつ、トナーの耐久性、保存性等を優れたものとする事ができる。

【 0 0 5 9 】

また、シェル領域 1 2 には、上記以外の成分が含まれていてもよい。このような成分としては、例えば、着色剤、ワックス、帯電制御剤、磁性粉末等が挙げられる。また、シェル領域 1 2 の構成材料 (成分) としては、上記のような材料のほか、例えば、ステアリン酸亜鉛、酸化亜鉛、酸化セリウム、シリカ、酸化チタン、酸化鉄、脂肪酸、脂肪酸金属塩等を用いてもよい。
40

【 0 0 6 0 】

《 トナー粒子の全体構成 》

上記のようなトナー粒子 1 の平均粒径は、特に限定されないが、3 ~ 1 0 μm であるのが好ましい。トナー粒子 1 の平均粒径が前記範囲内の値であると、高解像度の画像形成に好適に適用できるとともに、低温定着性の向上に有利であり、また、コア領域 1 1 の構成材料の特性およびシェル領域 1 2 の構成材料の特性を、より確実に発揮させることができる。なお、本明細書で、平均粒径とは、特に断りのない限り、体積基準の平均粒径のことを指す。
50

トナーを構成するトナー粒子は、均一な形状を有し、粒度分布のシャープな（幅の小さい）ものであるのが好ましい。

【0061】

具体的には、下記式(1)で表されるトナー粒子についての平均円形度Rは、0.95～0.99であるのが好ましい。平均円形度Rが前記範囲内の値であると、トナーの転写効率を特に優れたものとしつつ、画像形成装置内におけるクリーニング性を十分に優れたものとすることができる。

$$R = L_0 / L_1 \cdot \cdot \cdot (1)$$

（ただし、式中、 L_1 [μm] は、測定対象のトナー粒子の投影像の周囲長、 L_0 [μm] は、測定対象のトナー粒子の投影像の面積に等しい面積の真円（完全な幾何学的円）の周囲長を表す。）

10

【0062】

また、トナー粒子についての円形度の標準偏差は、0.04以下であるのが好ましい。このように、円形度の標準偏差が十分に小さいと、帯電特性、定着特性等のばらつきが特に小さくなり、トナー全体としての、信頼性がさらに向上する。

また、トナー粒子の粒径の標準偏差（ (D_T) ）をトナー粒子の平均粒径（ D_T ）で除した数値（ $(D_T) / D_T \times 100$ ）として表されるトナー粒子の粒径についての変動係数は、24.0以下であるのが好ましく、22.0以下であるのがより好ましい。これにより、トナー粒子の粒度分布は特にシャープなものとなり、トナーを用いて形成される画像を、より良好なものとすることができる。また、各トナー粒子間での帯電特性、定着特性等のばらつきを特に小さいものとすることができ、トナー全体としての信頼性を特に優れたものとすることができる。また、例えば、トナーの製造時においては、トナーの乾燥を容易かつ確実にを行うことができ、トナー中の含水量を抑制することができる。

20

【0063】

また、トナー粒子についての50%体積粒径を $D_v(50)$ [μm]、50%個数粒径を $D_n(50)$ [μm]としたとき、 $D_v(50) / D_n(50)$ の値は、1.00～1.25であるのが好ましく、1.00～1.20であるのがより好ましい。これにより、トナーを用いて形成される画像を、より良好なものとすることができる。

なお、 $D_v(50)$ 、 $D_n(50)$ の値は、例えば、コールター社製マルチサイザーII型（アパーチャーチューブ径：100 μm）を用いた測定により求めることができる。

30

【0064】

上記のようなトナー粒子は、後述するような方法により、容易かつ確実に得ることができる。

このようなトナーは、以下のような条件を満足するのが好ましい。

トナー500 mgを200 で5分間加熱した際の揮発性有機化合物（TVOC：Total volatile organic compounds）の濃度が50 ppm以下であるのが好ましく、40 ppm以下であるのがより好ましい。これにより、揮発性有機化合物による問題の発生をより効果的に防止することができる。

【0065】

また、トナー500 mgを200 で5分間加熱した際の揮発性有機化合物（TVOC：Total volatile organic compounds）の濃度（トルエン換算）を $TVOC(T)$ [ppm]、ポリエステルA 500 mgを200 で5分間加熱した際の揮発性有機化合物の濃度を $TVOC(A)$ [ppm]、ポリエステルB 500 mgを200 で5分間加熱した際の揮発性有機化合物の濃度を $TVOC(B)$ [ppm]、トナー中に含まれるポリエステルAの含有量を [wt%]、トナー中に含まれるポリエステルBの含有量を [wt%]としたとき、 $(/ 100) \cdot TVOC(A) + (/ 100) \cdot TVOC(B) > TVOC(T)$ の関係を満足するのが好ましい。これにより、揮発性有機化合物による問題の発生をより効果的に防止することができる。

40

【0066】

また、トナー粒子が上記のようなコア領域とシェル領域とを有するものである場合、ト

50

ナー500mgを200で5分間加熱した際の揮発性有機化合物(TVOC: Total volatile organic compounds)の濃度をTVOC(T) [ppm]、ポリエステルA500mgを200で5分間加熱した際の揮発性有機化合物の濃度をTVOC(A) [ppm]、ポリエステルB500mgを200で5分間加熱した際の揮発性有機化合物の濃度をTVOC(B) [ppm]、シェル領域の構成材料500mgを200で5分間加熱した際の揮発性有機化合物の濃度をTVOC(S) [ppm]、トナー中に含まれるポリエステルAの含有量を [wt%]、トナー中に含まれるポリエステルBの含有量を [wt%]、トナー中に含まれるシェル領域の構成材料の含有量を [wt%]としたとき、 $(\quad / 100) \cdot TVOC(A) + (\quad / 100) \cdot TVOC(B) + (\quad / 100) \cdot TVOC(S) > TVOC(T)$ の関係を満たすのが好ましい。これにより、揮発性有機化合物による問題の発生をより効果的に防止することができる。

10

本発明のトナーは、一成分系現像剤として用いられるものであってもよいし、二成分型現像剤として用いられるものであってもよい。また、本発明のトナーは、乾式トナーとして用いられるものであってもよいし、液体現像剤に用いられるものであってもよい。

【0067】

<トナーの製造方法>

次に、上述したようなトナーの製造方法の好適な実施形態について説明する。

本実施形態の製造方法は、樹脂成分と着色剤とを含む材料で構成された分散質が分散(乳化および/または懸濁)した分散液(乳化懸濁液)を調製する工程(乳化懸濁液調製工程)と、複数個の分散質を合一させ、合一粒子を得る工程(合一工程)と、合一粒子の表面を、合一粒子を構成する樹脂成分とは異なる組成の樹脂成分で構成された被膜で被覆する工程(被覆工程)とを有する。

20

【0068】

[乳化懸濁液調製工程(分散液調製工程)]

まず、乳化懸濁液調製工程について説明する。

本工程で調製する乳化懸濁液は、トナー粒子1のコア領域11を形成に用いるものである。

乳化懸濁液は、いかなる方法で調製してもよいが、例えば、樹脂成分(ポリエステルAおよびポリエステルB)と着色剤と有機溶剤(有機溶媒)とを含む液体である着色樹脂液を、水性媒体と混合することにより調製することができる。

30

着色樹脂液を構成する樹脂成分としては、前述したコア領域11の構成材料としての樹脂成分またはその前駆体(例えば、プレポリマー、モノマー、ダイマー、トリマー、オリゴマー等)を用いることができる。また、着色剤としては、前述したコア領域11の構成材料として例示したものをを用いることができる。

【0069】

また、有機溶剤(有機溶媒)としては、例えば、メチルエチルケトン(MEK)、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、メチルイソプロピルケトン(MIPK)、シクロヘキサノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン等のケトン系溶媒、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-メトキシエタノール、アリルアルコール、フルフリルアルコール、フェノール等のアルコール系溶媒、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)、テトラヒドロピラン(THP)、アニソール、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、2-メトキシエタノール等のエーテル系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、フェニルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、オクタン、ジデカン、メチルシクロヘキセン、イソブレン等の脂肪族炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、トリクロロ

40

50

エチレン、クロロベンゼン、四塩化炭素等のハロゲン化合物系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸イソペンチル、クロロ酢酸エチル、クロロ酢酸ブチル、クロロ酢酸イソブチル、ギ酸エチル、ギ酸イソブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル等のエステル系溶媒、アクリロニトリル、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、ニトロメタン、ニトロエタン等のニトロ系溶媒等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を混合したものをを用いることができる。

【0070】

有機溶剤としては、25 での100重量部の水に対する溶解度が、30重量部以下であるのが好ましく、25重量部以下であるのがより好ましい。

また、有機溶剤の沸点（常圧（1気圧）での沸点。以下、同様。）は、水の沸点よりも低いのが好ましい。これにより、有機溶剤の回収を効率良く行うことができる。

上記のような条件を満足する有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶媒等が挙げられる。中でも、メチルエチルケトン、酢酸エチルは、樹脂成分（特に、ポリエステル系樹脂）の溶解性、分散性が高いため、好ましい。

【0071】

着色樹脂液は、例えば、樹脂成分と着色剤と有機溶剤と含む材料を、高速攪拌機等の攪拌機により混合することにより得ることができる。また、着色樹脂液は、例えば、樹脂成分と着色剤とを含む組成物を予め混練しておき、混練により得られた混練物と、有機溶剤とを混合することにより、調製してもよい。着色樹脂液の調製に用いることのできる攪拌機としては、例えば、DESPA（浅田鉄工社製）、T.K.ロボミクス/T.K.ホモディスパー2.5型翼（プライミクス社製）等が挙げられる。

【0072】

攪拌機を用いた混合時における翼先端速度は、例えば、4～30m/秒であるのが好ましく、10～25m/秒であるのがより好ましい。翼先端速度が前記範囲内の値であると、樹脂成分の有機溶剤への溶解、分散を効率良く行うことができるとともに、着色剤の着色樹脂液中における着色剤の分散状態をより均一なものとすることができる。これに対し、翼先端速度が前記下限値未満であると、樹脂成分、着色剤、有機溶剤の組成等によっては、着色樹脂液中における着色剤の微分散が不十分になる可能性がある。一方、翼先端速度が前記上限値を超えると、有機溶剤の組成等によっては、剪断による発熱が大きくなり、有機溶剤の揮発等と相まって均一な攪拌が困難になる可能性がある。

【0073】

また、攪拌時における材料温度は、20～60 であるのが好ましく、30～50 であるのがより好ましい。

得られる着色樹脂液中において、樹脂成分、着色剤は、有機溶剤に溶解または分散している。

着色樹脂液中における固形分の含有率は、特に限定されないが、40～75wt%であるのが好ましく、50～73wt%であるのがより好ましく、50～70wt%であるのがさらに好ましい。固形分の含有率が前記範囲内の値であると、後述する乳化懸濁液を構成する分散質を、より球形度の高いもの（真球に近い形状もの）とすることができ、最終的に得られるトナー粒子1の形状を、より確実に好適なものとすることができる。

【0074】

また、着色樹脂液は、乳化剤（分散剤）を含むものであってもよい。これにより、後に詳述する乳化懸濁液中における分散質の分散性を、容易に、特に優れたものとすることができる。

乳化剤としては、一般に、分散剤、分散安定剤、界面活性剤として用いられているものを適用することができる。本発明において、乳化剤として適用することのできる具体的な材料としては、例えば、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オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシ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アルキルエーテル、ポリオキシエチレ

10

20

30

40

50

ン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルや、各種プルロニック系等のノニオン系乳化剤、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等のアニオン系乳化剤、第4級アンモニウム塩等のカチオン系乳化剤等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。中でも、乳化剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩が好ましい。これにより、乳化懸濁液中における分散質の分散性を特に優れたものとしつつ、最終的なトナー中に乳化剤が残存した場合であっても、トナー粒子の帯電特性に対して悪影響を及ぼすのを効果的に防止することができるとともに、TVOC（揮発性有機化合物）量が增大するのを効果的に防止することができる。アルキルベンゼンスルホン酸塩が有するアルキル基としては、例えば、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノナニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等が挙げられるが、ドデシル基が好ましい。すなわち、アルキルベンゼンスルホン酸塩は、ドデシルベンゼンスルホン酸塩であるのが好ましい。これにより、これにより、乳化懸濁液中における分散質の分散性をさらに優れたものとしつつ、最終的なトナー中に乳化剤が残存した場合であっても、トナー粒子の帯電特性に対して悪影響を及ぼすのをより効果的に防止することができるとともに、TVOC（揮発性有機化合物）量が增大するのをより効果的に防止することができる。

10

【0075】

使用する乳化剤の量は、固形分含有量に対し0.1～3.0wt%であるのが好ましく、0.3～2.0wt%であるのがより好ましく、0.3～1.5wt%であるのがさらに好ましい。使用する乳化剤の量が前記下限値未満であると、粗大粒子発生に対する防止効果が十分に得られない可能性がある。一方、使用する乳化剤の量が前記上限値を超えると、後述する合一工程において、分散質の合一が十分に進行せず、所定粒径より小さい微粒子が残存し、着色樹脂微粒子の収率が低下する可能性がある。

20

なお、着色樹脂液中には、樹脂成分、着色剤、有機溶剤以外の成分として、前述したようなワックス、帯電制御剤、磁性粉末等を含むものであってもよい。

【0076】

また、着色樹脂液の調製においては、調製すべき着色樹脂液の構成成分をすべて同時に混合してもよいし、予め、調製すべき着色樹脂液の構成成分のうち一部を混合して混合物（マスター）を得、その後、当該混合物（マスター）を、他の成分と混合してもよい。例えば、着色剤と樹脂成分とを混合（混練）し、着色剤マスターを得た後、着色剤マスターと、樹脂成分（追加樹脂）と、有機溶剤とを、混合することにより、着色樹脂液を調製してもよい。これにより、各成分が均一に混ざり合った着色樹脂液を、より確実に得ることができる。また、着色樹脂液の構成成分としてワックスを用いる場合、例えば、ワックスと、樹脂成分と、有機溶剤とを含む材料を混合し、ワックスマスターを得、このワックスマスターを、着色剤マスター、樹脂成分（追加樹脂）および有機溶剤と混合することにより、着色樹脂液を調製してもよい。また、ワックスマスターの調製においては、ワックスの粒子が水系分散媒中に分散したワックス分散液（いわゆる、ワックスエマルジョン）を用いてもよい。

30

40

【0077】

上記のような着色樹脂液を、水性媒体と混合することにより乳化懸濁液を調製する。

水性媒体としては、主として水で構成されたものを用いることができる。

水性媒体中には、例えば、水との相溶性に優れる溶媒（例えば、25 での100重量部の水に対する溶解度が、50重量部以上である溶媒）を含むものであってもよい。

また、水性媒体は、乳化剤（分散剤）を含むものであってもよい。

【0078】

また、乳化懸濁液の調製に際して、例えば、中和剤を用いてもよい。これにより、例えば、ポリエステル系樹脂（ポリエステルAおよびポリエステルB）が有する官能基（カルボキシル基）を中和することができ、調製される乳化懸濁液中における分散質の形状、大

50

きさの均一性、分散質の分散性を特に優れたものとする事ができる。また、中和剤を用いることにより、乳化剤の使用量を抑制したり、乳化剤等を用いなくても、分散質の分散性を十分に優れたものとする事ができるため、乳化剤等を用いることによる不都合の発生を防止することができる。例えば、比較的少量の乳化剤等を用いた場合、乳化懸濁液の調製時において、比較的高い剪断力が必要となり、これにより、粗大粒子（粗大な分散質）の発生、分散質の粒度分布が広がる等の問題が発生し易いが、中和剤による中和を行うことにより、このような問題の発生を防止することができる。

【0079】

中和剤は、例えば、着色樹脂液に添加されるものであってもよいし、水性媒体に添加されるものであってもよい。

10

また、中和剤は、乳化懸濁液の調製において、複数回に分けて添加されるものであってもよい。例えば、前述したように調製された着色樹脂液に対して中和剤を添加した後に、当該着色樹脂液（中和剤が添加された着色樹脂液）と水性媒体とを混合し、さらにその後、混合液中に中和剤を添加してもよい。これにより、着色樹脂液と水性媒体との混合時における液体の粘度上昇を効果的に抑制しつつ、分散質が均一かつ微細に分散した乳化懸濁液を容易に得ることができる。

【0080】

中和剤としては、塩基性化合物を用いることができ、より具体的には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩や、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン等の有機塩基等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。また、中和剤は、上記のような化合物を含む水溶液であってもよい。

20

【0081】

また、塩基性化合物の使用量は、ポリエステル系樹脂が有する全カルボキシル基を中和するために必要な量の1～3倍に相当する量（1～3当量）が好ましく、1～2倍に相当する量（1～2当量）が好ましい。これにより、異形の分散質が形成されるのを効果的に防止することができ、また、後に詳述する合一工程において得られる粒子の粒度分布を、よりシャープなものとする事ができる。

【0082】

本工程で得られた乳化懸濁液において水を滴下した後の水（乳化のために使用した水、ワックスマスターの調製に用いたワックス分散液（いわゆる、ワックスエマルジョン）からの水、中和塩基等を加えた水の全量）と有機溶媒との比率は、体積比で、50：50～80：20であるのが好ましく、60：40～80：20であるのがより好ましい。これにより、調製される乳化懸濁液中における分散質の形状、大きさの均一性、分散質の分散性を特に優れたものとする事ができる。

30

【0083】

着色樹脂液と水性媒体との混合は、いかなる方法で行うものであってもよいが、攪拌機等により着色樹脂液に剪断を加えつつ、着色樹脂液中に水性媒体を徐々に添加（滴下）することにより行い、最終的に、水性媒体中に、着色樹脂液由来の分散質が分散した分散液を得るのが好ましい。これにより、例えば、分散質が均一かつ微細に分散した乳化懸濁液を、容易かつ確実に得ることができる。

40

乳化懸濁液の調製に用いることのできる攪拌機としては、例えば、DESPA（浅田鉄工社製）、T.K.ロボミクス/T.K.ホモディスペー2.5型翼（プライミクス社製）、スラッシャ（三井鉱山社製）、キャピトロン（ユーロテック社製）等の高速攪拌機、あるいは高速分散機等が挙げられる。

【0084】

攪拌機を用いた混合時における翼先端速度は、例えば、4～30m/秒であるのが好ましく、10～25m/秒であるのがより好ましい。翼先端速度が前記範囲内の値であると、乳化懸濁液を効率良く得ることができるとともに、乳化懸濁液中における分散質の形状、大きさのばらつきを特に小さいものとする事ができ、分散質の均一分散性を特に優れ

50

たものとしてすることができる。これに対し、翼先端速度が前記下限値未満であると、乳化懸濁液中における分散質の微分散を十分に達成することが困難になる可能性がある。一方、翼先端速度が前記上限値を超えると、攪拌時に、着色樹脂液と水性媒体との混合液の飛散が激しくなり、不溶解物が混在する可能性がある。

また、攪拌時における材料温度は、20～60 であるのが好ましく、20～50 であるのがより好ましい。

【0085】

[合一工程]

次に、複数個の分散質を合一させ、合一粒子を得る(合一工程)。得られる合一粒子(着色樹脂微粒子)は、製造すべきトナー粒子1のコア領域11に対応するものである。分散質の合一は、通常、有機溶剤を含む分散質が衝突することにより、これらが融着して進行する。

10

【0086】

複数個の分散質を合一させる方法は、特に限定されないが、分散液中に、電解質を添加する方法が好ましい。これにより、容易かつ確実に合一粒子を得ることができる。また、電解質の添加量を調節することにより、容易かつ確実に、合一粒子(着色樹脂微粒子)の粒径を制御することができる。

電解質としては、例えば、硫酸マグネシウム、硫酸アンモニウム、硫酸カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素アンモニウム、硫酸マグネシウム、リン酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、酢酸ナトリウム等の塩や、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、シュウ酸等の酸性物質等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。中でも、1価のカチオンの硫酸塩(例えば、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム)、炭酸塩が好ましい。

20

【0087】

電解質の添加は、複数回に分けて行ってもよい。これにより、容易かつ確実に、所望の大きさの着色樹脂微粒子(合一粒子)を得ることができるとともに、得られる着色樹脂微粒子(合一粒子)の円形度を確実に、十分に大きいものとしてすることができる。

本工程で添加される電解質の量は、特に限定されないが、電解質が添加される分散液の固形分100重量部に対し、0.1～20重量部であるのが好ましく、0.2～10重量部であるのがより好ましい。

30

また、電解質は、水溶液の状態で作成されるのが好ましい。これにより、速やかに分散液全体に、電解質を拡散させることができるとともに、電解質の添加量を容易かつ確実に制御することができる。

【0088】

本工程における処理温度は、特に限定されないが、10～50 であるのが好ましく、15～40 であるのがより好ましく、20～35 であるのが好ましい。処理温度が前記下限値未満であると、合一の進行が遅くなり、トナーの生産性が低下する場合がある。一方、処理温度が前記上限値を超えると、不本意な凝集物や粗大粒子が発生し易くなる。

本工程は、分散液を攪拌した状態で行うのが好ましい。これにより、粒子間での形状、大きさのばらつきが特に小さい合一粒子を得ることができる。

40

【0089】

本工程では、例えば、アンカー翼、タービン翼、ファウドラ翼、フルゾーン翼、マックスブレンド翼、半月翼等の攪拌翼を用いることができるが、中でも、マックスブレンド翼、フルゾーン翼が好ましい。これにより、分散質を効率良く合一させつつ、一旦形成された合一粒子(着色樹脂微粒子)が崩壊するのをより確実に防止することができる。その結果、粒子間での形状、粒径のばらつきを小さくすることができる。

【0090】

攪拌翼の翼先端速度は、例えば、0.1～10 m/秒であるのが好ましく、0.2～8 m/秒であるのがより好ましく、0.2～6 m/秒であるのがさらに好ましい。翼先端速

50

度が前記範囲内の値であると、分散質をより効率良く合一させつつ、一旦形成された合一粒子が崩壊するのをさらに確実に防止することができる。その結果、粒子間での形状、粒径のばらつきが特に小さい合一粒子を効率良く得ることができる。これに対し、翼先端速度が前記下限値未満であると、攪拌が不均一となり、必要以上に粗大化した粗大粒子が発生し易くなる。一方、翼先端速度が前記上限値を超えると、合一粒子の形成に寄与しない微粒子が残存し易くなる傾向がある。

【0091】

合一粒子が所望の粒径に達したら、合一を停止させる。これにより、所望の粒径の合一粒子を確実に得ることができる。

合一を停止させる方法としては、例えば、攪拌速度を上げる方法、分散液（合一粒子が分散した分散液）の温度を低下させる方法、分散液中に水を添加する方法や、これらのうち2つ以上を組み合わせた方法等が挙げられる。中でも、合一を停止させる方法としては、分散液中に水を添加する方法を用いるのが好ましい。これにより、不本意な合一粒子の更なる合一や崩壊等を確実に防止しつつ、速やかに分散質の合一を停止させることができる。その結果、所望の粒径を有し、粒度分布がシャープなトナーを確実に得ることができる。なお、分散液中に水を添加することにより合一を停止させる場合、添加した水により分散質中に含まれる有機溶剤が抽出され、分散質粒子が硬くなる。その結果、合一が停止するとともに、合一粒子の崩壊が確実に防止されるものと考えられる。

【0092】

分散液中に水を添加することにより合一を停止させる場合、添加する水は、分散液中に含まれる有機溶剤100重量部に対して、分散液中に含まれる水の総量が、400重量部以上となるように加えるのが好ましく、500重量部以上となるように加えるのがより好ましい。

また、分散液中に水を添加することにより合一を停止させる場合、水の添加後（合一の停止後）に、固形分の含有率が18～25wt%となるように、水を加えるのが好ましい。これにより、トナー製造時における有機溶剤、水の使用量を十分に抑制しつつ、大きさ、形状のばらつきの小さい好適なトナーを製造することができる。

【0093】

[被覆工程]

次に、上記のような合一粒子（着色樹脂微粒子）の表面に、当該分散質を構成する樹脂成分とは異なる樹脂成分で構成された被膜を形成する（被覆工程）。

本工程で形成する被膜は、形成すべきトナー粒子1のシェル領域12に対応するものである。

【0094】

被膜の形成は、例えば、被膜を構成する樹脂成分と、有機溶剤とを含む液体である被膜形成用液と、前述した合一粒子が分散した分散液とを混合することにより、行うことができる。

被膜を構成する樹脂成分としては、前述したシェル領域12の構成材料としての樹脂成分またはその前駆体（例えば、プレポリマー、モノマー、ダイマー、トリマー、オリゴマー等）を用いることができる。

【0095】

被膜形成用液を構成する有機溶剤としては、例えば、前述した着色樹脂液の構成材料として例示したものをを用いることができる。

被膜形成用液を構成する有機溶剤と、前述した着色樹脂液を構成する有機溶剤とは、実質的に同一の組成を有するものであってもよいし、異なる組成を有するものであってもよいが、少なくとも、共通の成分を含むものであるのが好ましい。これにより、合一粒子の表面に、効率良く被膜を形成することができる。

【0096】

また、被膜形成用液は、例えば、樹脂成分を含む材料で構成された分散質が、水系の分散媒（水系媒体）中に微分散した分散液であってもよい。これにより、被膜の形成を容易

10

20

30

40

50

かつ確実に行うことができるとともに、形成される被膜の厚さの均一性を高めることができる。

また、被膜形成用液を構成する樹脂成分は、中和剤により中和されたものであってもよい。これにより、例えば、被膜が形成された状態での合一粒子（分散質）の分散性を特に優れたものとすることができる。

【0097】

中和剤の種類、添加量、添加方法等の各種条件は、例えば、前述した乳化懸濁液調製工程で説明したのと同様とすることができる。これにより、上述したのと同様の効果が得られる。

合一粒子が分散した分散液と被膜形成用液との混合は、いかなる方法で行うものであってもよいが、攪拌機等により合一粒子が分散した分散液に剪断を加えつつ、合一粒子が分散した分散液中に被膜形成用液を徐々に添加（滴下）することにより行うのが好ましい。これにより、容易かつ確実に、均一な厚さの被膜を形成することができる。

【0098】

合一粒子が分散した分散液と被膜形成用液との混合においては、例えば、アンカー翼、タービン翼、ファウドラ翼、フルゾーン翼、マックスブレンド翼、半月翼等の攪拌翼を用いることができるが、中でも、マックスブレンド翼、フルゾーン翼が好ましい。これにより、膜厚のばらつきの小さい被膜を、効率良く形成することができる。

攪拌翼の翼先端速度は、例えば、0.1～10m/秒であるのが好ましく、0.2～8m/秒であるのがより好ましく、0.2～6m/秒であるのがさらに好ましい。翼先端速度が前記範囲内の値であると、分散質の不本意な合一を確実に防止しつつ、均一な厚さの被膜を効率良く形成することができる。

【0099】

また、攪拌時における材料温度は、20～60であるのが好ましく、20～50であるのがより好ましい。

また、合一粒子が分散した分散液と被膜形成用液との混合時に、電解質を添加してもよい。これにより、被膜の形成を促進することができる。また、電解質の添加量を調節することにより、容易かつ確実に、被膜の厚さを制御することができる。

【0100】

電解質としては、例えば、硫酸マグネシウム、硫酸アンモニウム、硫酸カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素アンモニウム、硫酸マグネシウム、リン酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、酢酸ナトリウム等の塩や、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、シュウ酸等の酸性物質等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。中でも、1価のカチオンの硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム）、炭酸塩が好ましい。

【0101】

本工程で添加される電解質の量は、特に限定されないが、被膜形成用液の固形分100重量部に対し、0.1～3重量部であるのが好ましく、0.3～2重量部であるのがより好ましい。

また、電解質は、水溶液の状態で作成されるのが好ましい。これにより、速やかに混合液（合一粒子が分散した分散液と被膜形成用液との混合液）全体に、電解質を拡散させることができるとともに、電解質の添加量を容易かつ確実に制御することができる。

【0102】

[脱溶剤（脱溶媒）工程]

その後、分散液中に含まれる有機溶剤を除去する（脱溶剤工程）。これにより、トナー粒子1が得られる。

有機溶剤の除去は、いかなる方法で行ってもよいが、例えば、減圧により行うことができる。これにより、樹脂成分等の構成材料の変性等を十分に防止しつつ、効率良く有機溶剤を除去することができる。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 3 】

また、本工程での処理温度は、被膜を構成する樹脂成分（最終的に得られるトナー粒子でのシェル領域を構成する樹脂成分）のガラス転移点（ T_g ）よりも低い温度であるのが好ましい。

また、本工程は、分散液に、消泡剤を添加した状態で行ってもよい。これにより、効率良く有機溶剤を除去することができる。

【 0 1 0 4 】

消泡剤としては、例えば、鉱物油系消泡剤、ポリエーテル系消泡剤、シリコーン系消泡剤のほか、低級アルコール類、高級アルコール類、油脂類、脂肪酸類、脂肪酸エステル類、リン酸エステル類等を用いることができる。

消泡剤の使用量は、特に限定されないが、分散液中に含まれる固形分に対して、重量比で、20～300ppmであるのが好ましく、30～100ppmであるのがより好ましい。

【 0 1 0 5 】

また、本工程においては、有機溶剤とともに、少なくとも一部の水系媒体が除去されてもよい。

また、本工程においては、有機溶剤とともに、分散液中に含まれる未反応原料（モノマー等）を除去することができる。その結果、最終的に得られるトナーにおける、揮発性有機化合物（ $TVOC$ ）量を特に少ないものとすることができる。

なお、本工程においては、必ずしも全ての有機溶剤（分散液中に含まれる有機溶剤の全量）が除去されなくてもよい。このような場合であっても、後述する洗浄工程、乾燥工程において残存する有機溶剤を十分に除去することができる。

【 0 1 0 6 】

〔 洗浄工程 〕

次に、トナー粒子1の洗浄を行う（洗浄工程）。

本工程を行うことにより、不純物として、有機溶剤、未反応原料（モノマー等）等が含まれる場合であっても、これらを効率良く除去することができる。その結果、最終的に得られるトナーにおける、揮発性有機化合物（ $TVOC$ ）量を特に少ないものとすることができる。

本工程は、例えば、固液分離（水性媒体からの分離）によりトナー粒子を分離し、さらにその後、固形分（トナー）の水中への再分散および固液分離（水性媒体からのトナー粒子の分離）をすることにより行うことにより、行うことができる。固形分（トナー）の水中への再分散および固液分離は、複数回、繰り返し行ってもよい。

【 0 1 0 7 】

〔 乾燥工程 〕

その後、乾燥処理を施すことにより、最終的なトナーを得ることができる（乾燥工程）。

乾燥工程は、例えば、真空乾燥機（例えば、リボコーン（大川原製作所社製）、ナウター（ホソカワミクロン社製）等）、流動層乾燥機（大川原製作所社製）等を用いて行うことができる。

また、本工程での処理温度は、シェル領域を構成する樹脂成分のガラス転移点（ T_g ）よりも低い温度であるのが好ましい。

また、本発明のトナーの製造方法においては、必要に応じて、外添剤を付与する外添工程を有していてもよい。

【 0 1 0 8 】

次に、上述した本発明のトナーが適用される画像形成装置について説明する。

図3は、本発明のトナーが適用される画像形成装置の好適な実施形態を示す全体構成図、図4は、図3の画像形成装置が有する現像装置の断面図、図5は、図3の画像形成装置に用いられる定着装置の詳細構造を示し、一部破断面を示す斜視図、図6は、図5の定着装置の要部断面図である。

【 0 1 0 9 】

画像形成装置 1 0 の装置本体 2 0 内には、感光体ドラムからなる像担持体 3 0 が配設され、図示しない駆動手段によって図示矢印方向に回転駆動される。この像担持体 3 0 の周囲には、その回転方向に沿って、像担持体（感光体）3 0 を一様に帯電するための帯電装置 4 0、像担持体 3 0 上に静電潜像を形成するための露光装置 5 0、静電潜像を現像するためのロータリー現像装置 6 0、像担持体 3 0 上に形成された単色のトナー像を一次転写するための中間転写装置 7 0 が配設されている。

【 0 1 1 0 】

ロータリー現像装置 6 0 は、イエロー用現像装置 6 0 Y、マゼンタ用現像装置 6 0 M、シアン用現像装置 6 0 C およびブラック用現像装置 6 0 K が支持フレーム 6 0 0 に装着され、支持フレーム 6 0 0 は図示しない駆動にモータより回転駆動される構成になっている。これらの複数の現像装置 6 0 Y、6 0 C、6 0 M、6 0 K は、像担持体 3 0 の 1 回転毎に選択的に一つの現像装置の現像ローラ 6 0 4 が像担持体 3 0 に対向するように回転移動するようにされている。なお、各現像装置 6 0 Y、6 0 C、6 0 M、6 0 K には、各色のトナーが収納されたトナー収納部が形成されている。

現像装置 6 0 Y、6 0 C、6 0 M、6 0 K は、いずれも同一の構造を有している。したがって、ここではイエロー用現像装置 6 0 Y の構造について説明するが、現像装置 6 0 C、6 0 M、6 0 K についても、構造、機能は同様である。

【 0 1 1 1 】

図 4 に示すようにイエロー用現像装置 6 0 Y では、その内部にトナー T を収容するハウジング 6 0 1 に供給ローラ 6 0 3 および現像ローラ 6 0 4 が軸着されており、当該イエロー用現像装置 6 0 Y が上記した現像位置に位置決めされると、「トナー担持体」として機能する現像ローラ 6 0 4 が像担持体（感光体）3 0 と当接してまたは所定のギャップを隔てて対向位置決めされるとともに、これらのローラ 6 0 3、6 0 4 が本体側に設けられた回転駆動部（図示省略）と係合されて所定の方向に回転するように構成されている。この現像ローラ 6 0 4 は、現像バイアスを印加されるべく銅、ステンレス、アルミニウム等の金属または合金により円筒状に形成されている。

【 0 1 1 2 】

また、イエロー用現像装置 6 0 Y では現像ローラ 6 0 4 の表面に形成されるトナー層の厚みを所定厚みに規制するための規制ブレード 6 0 5 が配置されている。この規制ブレード 6 0 5 は、ステンレスやリン青銅などの板状部材 6 0 5 a と、板状部材 6 0 5 a の先端部に取り付けられたゴムや樹脂部材などの弾性部材 6 0 5 b とで構成されている。この板状部材 6 0 5 a の後端部はハウジング 6 0 1 に固着されており、現像ローラ 6 0 4 の回転方向 D 3 において、板状部材 6 0 5 a の先端部に取り付けられた弾性部材 6 0 5 b が板状部材 6 0 5 a の後端部よりも上流側に位置するように配設されている。

【 0 1 1 3 】

中間転写装置 7 0 は、駆動ローラ 9 0 および従動ローラ 1 0 0 と、両ローラにより図示矢印方向に駆動される中間転写ベルト 1 1 0 と、ベルト 1 1 0 の裏面で像担持体 3 0 に対向して配設された一次転写ローラ 1 2 0 と、ベルト 1 1 0 上の残留トナーを除去する転写ベルトクリーナ 1 3 0 と、駆動ローラ 9 0 に対向して配設され、中間転写ベルト 1 1 0 に形成された 4 色フルカラー像を記録媒体（紙等）上に転写するための二次転写ローラ 1 4 0 とからなっている。

装置本体 2 0 の底部には給紙カセット 1 5 0 が配設され、給紙カセット 1 5 0 内の記録媒体は、ピックアップローラ 1 6 0、記録媒体搬送路 1 7 0、二次転写ローラ 1 4 0、定着装置 1 9 0 を経て排紙トレイ 2 0 0 に搬送されるように構成されている。なお、2 3 0 は両面印刷用搬送路である。

【 0 1 1 4 】

上記構成からなる画像形成装置の作用について説明する。図示しないコンピュータからの画像形成信号が入力されると、像担持体 3 0、ロータリー現像装置 6 0 の現像ローラ 6 0 4 および中間転写ベルト 1 1 0 が回転駆動し、先ず、像担持体 3 0 の外周面が帯電装置

10

20

30

40

50

40によって一様に帯電され、一様に帯電された像担持体30の外周面に、露光装置50によって第1色目(例えばイエロー)の画像情報に応じた選択的な露光がなされ、イエローの静電潜像が形成される。

【0115】

一方、イエロー用現像装置60Yでは、2つのローラ603、604が接触しながら回転することで、イエロートナーが現像ローラ604の表面に擦り付けられて所定の厚みのトナー層が現像ローラ604の表面に形成される。そして、規制ブレード605の弾性部材605bが現像ローラ604の表面に弾性的に当接して、現像ローラ604の表面上のトナー層を、所定の厚みに規制する。

【0116】

像担持体30上に形成された潜像位置には、イエロー用現像装置60Yが回転してその現像ローラ604が当接し、これによってイエローの静電潜像のトナー像が像担持体30上に形成され、次に、像担持体30上に形成されたトナー像は一次転写ローラ120により中間転写ベルト110上に転写される。このとき、二次転写ローラ140は中間転写ベルト110から離間されている。

【0117】

上記の処理が画像形成信号の第2色目、第3色目、第4色目に対して、像担持体30と中間転写ベルト110の1回転による潜像形成、現像、転写が繰り返され、画像形成信号の内容に応じた4色のトナー像が中間転写ベルト110上において重ねられて転写される。そして、このフルカラー画像が二次転写ローラ140に達するタイミングで、記録媒体が搬送路170から二次転写ローラ140に供給され、このとき、二次転写ローラ140が中間転写ベルト110に押圧されるとともに二次転写電圧が印加され、中間転写ベルト110上のフルカラートナー像が記録媒体上に転写される。そして、この記録媒体上に転写されたトナー像は定着装置190により加熱加圧され定着される。中間転写ベルト110上に残留しているトナーは転写ベルトクリーナ130によって除去される。

【0118】

なお、両面印刷の場合には、定着装置190を出た記録媒体は、その後端が先端となるようにスイッチバックされ、両面印刷用搬送路230を経て、二次転写ローラ140に供給され、中間転写ベルト110上のフルカラートナー像が記録媒体上に転写され、再び定着装置190により加熱加圧され定着される。

図3において、本発明に係わる定着装置190は、熱源を有する定着ローラ210とこれに圧接される加圧ローラ220とから構成され、定着ローラ210と加圧ローラ220の軸を結び線は水平線からの角度を有するように配置されている。なお、 0° から 30° である。

【0119】

次に定着装置190について、詳細に説明する。

図5において、ハウジング240内には定着ローラ210が回転自在に装着されている。そして、定着ローラ210に対向して加圧ローラ220が回転自在に装着されている。加圧ローラ220の軸方向長さは定着ローラ210のそれよりも短く、その空いたスペースに軸受250が設けられて、加圧ローラ220の両端は軸受250により支持されている。軸受250には加圧レバー260が回転可能に設けられ、加圧レバー260の一端とハウジング240間には加圧スプリング270が配設され、これにより加圧ローラ220と定着ローラ210が加圧されるように構成されている。

【0120】

図6において、定着ローラ210は、内部にハロゲンランプ等の熱源210aを有する金属製の筒体210b、筒体210bの外周に設けられたシリコンゴム等からなる弾性層210cと、弾性層210cの表面に被覆されたフッ素ゴム、フッ素樹脂(例えばパーテトラフルオロエチレン(PTFE))よりなる表層(図示せず)と、筒体210bに固定された回転軸210dとから構成されている。

【0121】

10

20

30

40

50

加圧ローラ 220 は、金属製の筒体 220b と、筒体 220b に固定された回転軸 220d と、回転軸 220d を軸支持する軸受 250 と、定着ローラ 210 と同様に、筒体 220b の外周に設けられた弾性層 220c と、弾性層 220c の表面に被覆されたフッ素ゴム、フッ素樹脂よりなる表層（図示せず）とから構成されている。定着ローラ 210 の弾性層 210c の厚みは、加圧ローラ 220 の弾性層 220c の厚みより極端に小さくし、これにより加圧ローラ 220 側が凹状にへこむような定着ニップ部が形成されている。

【0122】

図 5 および図 6 に示すように、ハウジング 240 の両側面には、支持軸 290、300 が設けられており、この支持軸 290、300 にそれぞれ定着ローラ 210 側の剥離部材 310 と加圧ローラ 220 側の剥離部材 320 が回動自在に装着されている。これにより、定着ローラ 210 と加圧ローラ 220 の軸方向で定着ニップ部の記録媒体搬送方向下流側に剥離部材 310、320 が配設されることになる。

【0123】

本実施形態では、図 5 および図 6 に示すように、定着ローラ 210 と加圧ローラ 220 の軸方向でニップ部の記録媒体搬送方向下流側に剥離部材 310、320 を配設している。定着ローラ 210 側の剥離部材 310 の先端は、ニップ部の出口に向けて傾斜するように配置され、定着ローラ 210 に非接触でかつ近接されている。加圧ローラ 220 側の剥離部材 320 の先端は、定着ローラ 210 側の剥離部材 310 の先端よりも記録媒体搬送方向下流側に配置されている。

【0124】

両面印刷の場合、片面に印刷された記録媒体は定着ローラ 210 側の剥離部材 310 により剥離された後、記録媒体の後端が先端となるようにスイッチバックされ、両面印刷用搬送路 230 を経て二次転写ローラ 140 に供給され、中間転写ベルト 110 上のフルカラートナー像が記録媒体上に転写され、再び定着ローラ 210 により加熱加圧され定着され、このとき、加圧ローラ 220 に付着し巻き付いてしまう記録媒体は、加圧ローラ 220 側の剥離部材 320 により剥離されることになる。

【0125】

上記のように、本実施形態の定着装置では、定着ローラおよび加圧ローラの軸方向かつ定着ニップ部の記録媒体搬送方向下流側に、定着ローラおよび加圧ローラに近接して配設される剥離部材を備え、前記定着ローラ側の剥離部材の位置決めは定着ローラ表面で行い、前記加圧ローラ側の剥離部材の位置決めは加圧ローラの軸受表面で行うので、定着ローラおよび加圧ローラからの記録媒体の剥離性を向上させることができる。

【0126】

以上、本発明について、好適な実施形態に基づいて説明したが、本発明はこれらに限定されるものではない。

例えば、前述した実施形態では、トナー粒子を構成するコア領域が、複数個の微粒子が合一した合一粒子で構成されるものとして説明したが、コア領域は、合一粒子で構成されたものでなくてもよい。

【0127】

また、前述した実施形態では、トナー粒子が、コア領域とシェル領域とを有するものとして説明したが、本発明において、トナー粒子は、このような構成を有していないものであってもよい。

また、トナー粒子は、コア領域およびシェル領域以外の構成を有するものであってもよい。例えば、本発明のトナーは、単一のトナー粒子内に、複数のコア領域を有し、隣接するコア領域間にシェル領域と同一の材料で構成された隔壁を有するものであってもよい。これにより、例えば、揮発性有機化合物（TVOC）量を特に少ないものとするができるとともに、トナーの保存性、耐久性を特に優れたものとするができる。また、このような構成であると、シェル領域の厚さが比較的薄い場合であっても、トナー粒子の耐久性、保存性を特に優れたものとするができるため、トナー粒子中に占めるコア領域の割合を高めることができる。その結果、コア領域の構成材料の特性をより効果的に発揮

10

20

30

40

50

させることができ、例えば、低温定着性や発色性等を特に優れたものとすることができる。

また、本発明のトナーは、前述したような方法（乳化懸濁液調製工程、合一工程および被覆工程を有する方法）により製造されたものでなくてもよい。例えば、本発明のトナーは、混練粉碎法等により製造されたものであってもよい。

【実施例】

【0128】

[1] トナーの製造

トナーの製造に先立ち、樹脂Aとして（R-1、R-6、R-7、R-8、R-9）樹脂Bとして（R-2、R-3、R-4、R-5、R-10、R-11）の合成を行い、さらに、合成された樹脂を用いて、ワックスマスター（WM-1）、着色剤マスター（PM-C、PM-M、PM-Y）、ミルベース（MB-1）、無着色樹脂分散液（NRD-1）の調製を行った。

10

【0129】

<樹脂R-1（架橋型ポリエステル樹脂）の合成>

50リットルの反応釜に、下記の組成の酸、アルコール成分、触媒等の原材料を入れて、常圧窒素気流下にて240℃で12時間反応を行った。その後、順次減圧し、10mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に基づいて軟化点により追跡し、該軟化点が160℃に達した時点で反応を終了した。

【0130】

テレフタル酸	39.0重量部
イソフタル酸	90.6重量部
エチレングリコール	25.4重量部
ネオペンチルグリコール	42.6重量部
テトラブチルチタネート	1.0重量部
エピクロン830	3.0重量部

（大日本インキ化学工業製ビスフェノールF型エポキシ樹脂エポキシ当量170（g/eq）

カージュラE 1.0重量部

（シェルジャパン製アルキルグリシジルエステル）エポキシ当量250（g/eq）

20

30

【0131】

得られた重合体は、無色の固体であり、酸価11.0KOHmg/g、ガラス転移温度（T_g）60℃、軟化点（T_{1/2}）が178℃であった。

また、重量平均分子量をGPC測定装置（東ソー製HLC-8120GPC）によって、分離カラムとして東ソー製TSK-GEL G5000HXL・G4000HXL・G3000HXL・G2000HXLを組み合わせ使用し、カラム温度：40℃・溶媒：テトラヒドロフラン・溶媒濃度0.5質量%、フィルター：0.2μm・流量：1ml/minにて測定し標準ポリスチレンを用いて換算し分子量を求めた。結果として、重量平均分子量は25000であった。また、樹脂R-1についてのTVOC量は、27ppmであった。TVOC量（サンプル500mgを200℃で5分間加熱した際のTVOC量）は、ガスクロマトグラフィー（島津製作所社製GC-17A）により、以下のようにして求めた。まず、サンプル500mgを27mlのヘッドスペースバイアルに秤量し、栓をした。このバイアルを200℃で5分間加熱した。加熱したバイアルを取り出し上部よりマイクロシリンジにてガス0.8mlを吸引しガスクロマトグラフィーに注入し測定を行った。そして、得られたチャートにおいて、面積の300以下をカット、トルエン換算しTVOC値を求めた。ガスクロマトグラフィーの測定条件は、カラムとしてCBP10-S50-050（島津製作所社製、長さ：50m、内径：0.33mm、膜厚：0.5μm）を用い、カラム入り口圧を64kPa、スプリット比を1：40、気化室温度を250℃、検出器温度を270℃とし、検出器としてFIDを用いる。また、測定時

40

50

における温度プログラムは、測定温度範囲を50～240とし、50で7分間保持した後、3 /分で昇温、240で15分間保持するというものとした。

【0132】

<樹脂R-2(直鎖型ポリエステル樹脂)の合成>

50リットルの反応釜に、下記の組成の酸、アルコール成分、触媒等の原材料を入れて、常圧窒素気流下にて210で12時間反応を行った。その後、順次減圧し、10mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に基づいて軟化点により追跡し、該軟化点が95に達した時点で反応を終了した。

【0133】

テレフタル酸	79.7重量部	10
イソフタル酸	53.1重量部	
エチレングリコール	28.6重量部	
ネオペンチルグリコール	48.0重量部	
テトラブチルチタネート	1.0重量部	

【0134】

得られた重合体は、無色の固体であり、酸価10.0KOHmg/g、ガラス転移温度(Tg)55、軟化点(T1/2)が107であった。

また、樹脂R-1の分子量の測定に用いたGPC測定装置を用いて同様にして測定したところ、重量平均分子量7740であった。また、TVOCもR-1と同様に測定した結果、25ppmであった。

20

【0135】

<樹脂R-3(直鎖型ポリエステル樹脂)の合成>

50リットルの反応釜に、下記の組成の酸、アルコール成分、触媒等の原材料を入れて、常圧窒素気流下にて210で11時間反応を行った。その後、順次減圧し、10mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に基づいて軟化点により追跡し、該軟化点が87に達した時点で反応を終了した。

【0136】

テレフタル酸	53.1重量部	
イソフタル酸	79.7重量部	
エチレングリコール	26.0重量部	30
ネオペンチルグリコール	43.7重量部	
テトラブチルチタネート	1.0重量部	

【0137】

得られた重合体は、無色の固体であり、酸価10.0KOHmg/g、ガラス転移温度(Tg)46、軟化点(T1/2)が95であった。

また、樹脂R-1の分子量の測定に用いたGPC測定装置を用いて同様にして測定したところ、重量平均分子量5200であった。また、TVOCもR-1と同様に測定した結果、142ppmであった。

【0138】

<樹脂R-4(直鎖型ポリエステル樹脂)の合成>

50リットルの反応釜に、下記の組成の酸、アルコール成分、触媒等の原材料を入れて、常圧窒素気流下にて210で10時間反応を行った。その後、順次減圧し、10mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に基づいて軟化点により追跡し、該軟化点が82に達した時点で反応を終了した。

40

【0139】

テレフタル酸	53.1重量部	
イソフタル酸	79.7重量部	
エチレングリコール	26.0重量部	
ネオペンチルグリコール	43.7重量部	
テトラブチルチタネート	1.0重量部	50

【0140】

得られた重合体は、無色の固体であり、酸価10.0 KOH mg / g、ガラス転移温度 (Tg) 40、軟化点 (T1/2) が90であった。

また、樹脂R-1の分子量の測定に用いたGPC測定装置を用いて同様に測定したところ、重量平均分子量4000であった。また、TVOCもR-1と同様に測定した結果、359 ppmであった。

【0141】

<樹脂R-5 (直鎖型ポリエステル樹脂)の合成>

50リットルの反応釜に、下記の組成の酸、アルコール成分、触媒等の原材料を入れて、常圧窒素気流下にて210で11.5時間反応を行った。その後、順次減圧し、10 mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に基づいて軟化点により追跡し、該軟化点が90に達した時点で反応を終了した。

【0142】

テレフタル酸	53.1重量部
イソフタル酸	79.7重量部
エチレングリコール	26.0重量部
ネオペンチルグリコール	43.7重量部
テトラブチルチタネート	1.0重量部

【0143】

得られた重合体は、無色の固体であり、酸価10.0 KOH mg / g、ガラス転移温度 (Tg) 48、軟化点 (T1/2) が97であった。

また、樹脂R-1の分子量の測定に用いたGPC測定装置を用いて同様に測定したところ、重量平均分子量5450であった。また、TVOCもR-1と同様に測定した結果、97 ppmであった。

【0144】

<樹脂R-6 (架橋型ポリエステル樹脂)の合成>

50リットルの反応釜に、下記の組成の酸、アルコール成分、触媒等の原材料を入れて、常圧窒素気流下にて240で12.5時間反応を行った。その後、順次減圧し、10 mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に基づいて軟化点により追跡し、該軟化点が160に達した時点で反応を終了した。

【0145】

テレフタル酸	90.6重量部
イソフタル酸	39.0重量部
エチレングリコール	25.4重量部
ネオペンチルグリコール	42.6重量部
テトラブチルチタネート	1.0重量部
エピクロン830	3.0重量部

(大日本インキ化学工業製ビスフェノールF型エポキシ樹脂エポキシ当量170 (g / eq)

カージュラE 1.0重量部

(シェルジャパン製アルキルグリシジルエステル)エポキシ当量250 (g / eq)

【0146】

得られた重合体は、無色の固体であり、酸価10.0 KOH mg / g、ガラス転移温度 (Tg) 65、軟化点 (T1/2) が178であった。

また、樹脂R-1の分子量の測定に用いたGPC測定装置を用いて同様に測定したところ、重量平均分子量250000であった。また、TVOCもR-1と同様に測定した結果、8 ppmであった。

【0147】

<樹脂R-7 (架橋型ポリエステル樹脂)の合成>

10

20

30

40

50

50リットルの反応釜に、下記の組成の酸、アルコール成分、触媒等の原材料を入れて、常圧窒素気流下にて240 で12時間反応を行った。その後、順次減圧し、10mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に基づいて軟化点により追跡し、該軟化点が159 に達した時点で反応を終了した。

【0148】

テレフタル酸	19.4重量部
イソフタル酸	90.7重量部
アジピン酸	17.1重量部
エチレングリコール	25.4重量部
ネオペンチルグリコール	42.6重量部
テトラブチルチタネート	1.0重量部
エピクロン830	3.0重量部

(大日本インキ化学工業製ビスフェノールF型エポキシ樹脂エポキシ当量170 (g/eq))

カージュラE 1.0重量部

(シェルジャパン製アルキルグリシジルエステル)エポキシ当量250 (g/eq)

【0149】

得られた重合体は、無色の固体であり、酸価9.8KOHmg/g、ガラス転移温度(Tg)40、軟化点(T1/2)が176であった。

また、樹脂R-1の分子量の測定に用いたGPC測定装置を用いて同様に測定したところ、重量平均分子量176000であった。また、TVOCもR-1と同様に測定した結果、41ppmであった。

【0150】

<樹脂R-8(架橋型ポリエステル樹脂)の合成>

50リットルの反応釜に、下記の組成の酸、アルコール成分、触媒等の原材料を入れて、常圧窒素気流下にて240 で12時間反応を行った。その後、順次減圧し、10mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に基づいて軟化点により追跡し、該軟化点が160 に達した時点で反応を終了した。

【0151】

テレフタル酸	12.4重量部
イソフタル酸	90.7重量部
アジピン酸	26.3重量部
エチレングリコール	25.4重量部
ネオペンチルグリコール	42.6重量部
テトラブチルチタネート	1.0重量部
エピクロン830	3.0重量部

(大日本インキ化学工業製ビスフェノールF型エポキシ樹脂エポキシ当量170 (g/eq))

カージュラE 1.0重量部

(シェルジャパン製アルキルグリシジルエステル)エポキシ当量250 (g/eq)

【0152】

得られた重合体は、無色の固体であり、酸価9.8KOHmg/g、ガラス転移温度(Tg)35、軟化点(T1/2)が178であった。

また、樹脂R-1の分子量の測定に用いたGPC測定装置を用いて同様に測定したところ、重量平均分子量250000であった。また、TVOCもR-1と同様に測定した結果、38ppmであった。

【0153】

<樹脂R-9(架橋型ポリエステル樹脂)の合成>

50リットルの反応釜に、下記の組成の酸、アルコール成分、触媒等の原材料を入れて、常圧窒素気流下にて240 で10時間反応を行った。その後、順次減圧し、10mm

10

20

30

40

50

Hgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に基づいて軟化点により追跡し、該軟化点が148に達した時点で反応を終了した。

【0154】

テレフタル酸	19.4 重量部
イソフタル酸	90.7 重量部
アジピン酸	17.1 重量部
エチレングリコール	25.4 重量部
ネオペンチルグリコール	42.6 重量部
テトラブチルチタネート	1.0 重量部
エピクロン830	3.0 重量部

(大日本インキ化学工業製ビスフェノールF型エポキシ樹脂エポキシ当量170(g/eq))

カージュラE 1.0 重量部

(シェルジャパン製アルキルグリシジルエステル)エポキシ当量250(g/eq)

【0155】

得られた重合体は、無色の固体であり、酸価9.8KOHmg/g、ガラス転移温度(Tg)39、軟化点(T1/2)が158であった。

また、樹脂R-1の分子量の測定に用いたGPC測定装置を用いて同様にして測定したところ、重量平均分子量100000であった。また、TVOCもR-1と同様に測定した結果、52ppmであった。

【0156】

<樹脂R-10(直鎖型ポリエステル樹脂)の合成>

50リットルの反応釜に、下記の組成の酸、アルコール成分、触媒等の原材料を入れて、常圧窒素気流下にて210で9時間反応を行った。その後、順次減圧し、10mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に基づいて軟化点により追跡し、該軟化点が70に達した時点で反応を終了した。

【0157】

テレフタル酸	53.1 重量部
イソフタル酸	79.7 重量部
エチレングリコール	26.0 重量部
ネオペンチルグリコール	43.7 重量部
テトラブチルチタネート	1.0 重量部

【0158】

得られた重合体は、無色の固体であり、酸価11.0KOHmg/g、ガラス転移温度(Tg)33、軟化点(T1/2)が82であった。

また、樹脂R-1の分子量の測定に用いたGPC測定装置を用いて同様にして測定したところ、重量平均分子量3000であった。また、TVOCもR-1と同様に測定した結果、566ppmであった。

【0159】

<樹脂R-11(直鎖型ポリエステル樹脂)の合成>

50リットルの反応釜に、下記の組成の酸、アルコール成分、触媒等の原材料を入れて、常圧窒素気流下にて210で13時間反応を行った。その後、順次減圧し、10mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に基づいて軟化点により追跡し、該軟化点が97に達した時点で反応を終了した。

【0160】

テレフタル酸	110.2 重量部
イソフタル酸	19.4 重量部
エチレングリコール	26.0 重量部
ネオペンチルグリコール	43.7 重量部
テトラブチルチタネート	1.0 重量部

10

20

30

40

50

【 0 1 6 1 】

得られた重合体は、無色の固体であり、酸価 9.5 KOH mg / g 、ガラス転移温度 (T_g) 65 、軟化点 ($T_{1/2}$) が 110 であった。

また、樹脂 R - 1 の分子量の測定に用いた GPC 測定装置を用いて同様にして測定したところ、重量平均分子量 9500 であった。また、TVOC も R - 1 と同様に測定した結果、 70 ppm であった。

上記のようにして合成した各樹脂についての合成条件、物性等を表 1 にまとめて示す。

【 0 1 6 2 】

【表 1】

表 1

	樹脂 R-1	樹脂 R-2	樹脂 R-3	樹脂 R-4	樹脂 R-5	樹脂 R-6	樹脂 R-7	樹脂 R-8	樹脂 R-9	樹脂 R-10	樹脂 R-11
成分	39.0	79.7	53.1	53.1	53.1	90.6	19.4	12.9	19.4	53.1	110.2
テレフタル酸	90.6	53.1	79.7	79.7	79.7	39.0	90.7	90.7	90.7	79.7	19.4
イソフタル酸	—	—	—	—	—	—	17.1	26.3	17.1	—	—
ジヒン酸	25.4	28.6	26.0	26.0	26.0	25.4	25.4	25.4	25.4	26.0	26.0
エポキシノール	42.6	48.0	43.7	43.7	43.7	42.6	42.6	42.6	42.6	43.7	43.7
ネペンチンノール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
トリアギルガネト	3.0	—	—	—	—	3.0	3.0	3.0	3.0	—	—
エポキシノール 830	1.0	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—
カゾエラ E	240	210	210	210	210	240	240	240	240	210	210
常圧での加熱時間 [時間]	12	12	11	10	11.5	12.5	12	12	10	9	13
常圧での加熱温度 [°C]	160	95	87	82	90	160	159	160	148	70	97
軟化開始温度 [°C]	60	55	46	40	48	65	40	35	39	33	65
Tg [°C]	178	107	95	90	97	178	176	178	158	82	110
Tl/2 [°C]	250,000	7,740	5,200	4,000	5,450	250,000	176,000	250,000	100,000	3,000	9,500
Mw	27	25	142	359	97	8	41	38	52	566	70
TVOC [ppm]											

<ワックスマスターWM - 1の調製>

高速乳化機（プライミクス社製、T.K.ロボミクス/T.K.ホモディスパー2.5型翼）付属の3L円筒容器に、水：1300重量部、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：25.7重量部を添加して、温度を95℃に調整し、翼先端速度：16.7m/秒の攪拌下に、さらに、予め融解しておいたカルナバワックス：700重量部を添加して、ワックスの乳化物を得た。冷却後、固形分の含有率が35wt%となるように、水を加え、第1のワックス分散液を得た。

【0164】

次に、高速分散機（プライミクス社製、T.K.ロボミクス/T.K.ホモディスパー2.5型翼）付属の3L円筒容器に、メチルエチルケトン：856重量部を仕込み、攪拌下に、樹脂R-3：700重量部を徐々に添加して、樹脂R-3が均一に溶解したことを確認した後、上記第1のワックス分散液：878.6重量部を添加して、予備混合液の調製を行った。次いで、該予備混合液をスターミル（アシザワファインテック社製、LMZ-10）で混合を行い、固形分含有量45.0wt%のワックスマスターWM-1を得た。得られたワックスマスターWM-1の組成は、重量比で、樹脂R-3：ワックス：乳化剤：メチルエチルケトン：水=31.3：13.4：0.3：29.5：25.5であった。

10

【0165】

<着色剤マスターPM-Cの調製>

シアン顔料（大日本インキ化学工業社製、KET BLUE 111）：2000重量部と、樹脂R-3：2000重量部とを、ST/A0羽根をセットした20Lヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）へ投入し、翼先端速度：10m/秒で2分間攪拌し、混合物を得た。該混合物をオープンロール連続押し出し混練機（三井鉱山社製、ニーデックスMOS140-800）を用いて熔融混練し、着色剤マスターPM-Cを得た。着色剤マスターPM-Cの組成は、重量比で、着色剤：樹脂=50：50であった。また、得られた着色剤マスターPM-Cを樹脂R-3およびメチルエチルケトンを用いて希釈し、400倍の光学顕微鏡で着色剤の微分散状態、粗大粒子の有無を観察したところ、粗大粒子は認められず、均一に微分散している様子が認められた。

20

【0166】

<着色剤マスターPM-Mの調製>

シアン顔料の代わりにマゼンタ顔料（クラリアントジャパン社製、Permanent Rubine F6B）を用いた以外は、前記着色剤マスターPM-Cと同様にして、混合、混練を行い、着色剤マスターPM-Mを得た。また、得られた着色剤マスターPM-Mを樹脂R-3およびメチルエチルケトンを用いて希釈し、400倍の光学顕微鏡で着色剤の微分散状態、粗大粒子の有無を観察したところ、粗大粒子は認められず、均一に微分散している様子が認められた。

30

【0167】

<着色剤マスターPM-Yの調製>

シアン顔料の代わりにイエロー顔料（クラリアントジャパン社製、Toner Yellow HG）を用いた以外は、前記着色剤マスターPM-Cと同様にして、混合、混練を行い、着色剤マスターPM-Yを得た。また、得られた着色剤マスターPM-Yを樹脂R-3およびメチルエチルケトンを用いて希釈し、400倍の光学顕微鏡で着色剤の微分散状態、粗大粒子の有無を観察したところ、粗大粒子は認められず、均一に微分散している様子が認められた。

40

【0168】

<ミルベースMB-1の調製>

高速分散機（プライミクス社製、T.K.ロボミクス/T.K.ホモディスパー2.5型翼）付属の2L円筒容器（ディスパー翼の翼径40mm）に、メチルエチルケトン（希釈メチルエチルケトン）：179.4重量部を仕込み、さらに、樹脂R-7（希釈樹脂）：49.8重量部を加えた。この状態で、翼先端速度：7.5m/秒で攪拌した。攪拌し

50

た状態で、着色剤マスターPM-C：42重量部、樹脂R-3（希釈樹脂）：108.2重量部、ワックスマスターWM-1：223.9重量部、および、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：1.09重量部を、この順序で、前記円筒容器内に投入することにより、各成分の溶解・分散を行った。さらに、その後、固形分含有量が55wt%となるように、メチルエチルケトンを追加投入し、ミルベースMB-1を得た。なお、攪拌時における材料温度は、30～40に保持されるようにした。また、作製したミルベースMB-1の配合順序、配合量、攪拌条件を表2に示す。

【0169】

【表2】

表 2

配合順序	原材料	配合量 [重量部]	翼先端速度 [m/秒]	攪拌時間 [分間]
1	メチルエチルケトン	179.4	7.5	20
	樹脂R-7	49.8		
2	着色剤マスターPM-C	42	7.5	30
3	樹脂R-3	108.2	7.5	30
4	ワックスマスターWM-1	223.9	7.5	30
5	乳化剤	1.09	7.5	10

【0170】

<無着色樹脂分散液NRD-1の調製>

高速分散機（プライミクス社製、T.K.ロボミクス/T.K.ホモディスパー2.5型翼）付属の2L円筒容器（ディスパー翼の翼径40mm）に、メチルエチルケトン（希釈メチルエチルケトン）：367重量部を仕込み、攪拌下に、樹脂R-6：300重量部を徐々に添加した。その後、翼先端速度：7.6m/秒、材料温度：30～50に設定し、この条件で攪拌を行うことにより、各成分の溶解・分散を行った。その後、材料温度を40にし、1Nのアンモニア水：80重量部を添加し、翼先端速度を16.5m/秒まで上昇させ、この攪拌条件下、水：701重量部を、20重量部/分の速度で滴下することにより、無着色樹脂分散液（乳化液）NRD-1を得た。得られた無着色樹脂分散液NRD-1の固形分含有量は20.72wt%、メチルエチルケトン含有量は31.95wt%であった。

【0171】

（実施例1）

以下のようにして、トナーを製造した。なお、温度条件が記載されていない工程（処理）については、室温（25）で行った。

《乳化懸濁液調製工程》

MB-1ミルベースを調整した同一容器に引き続き、1Nアンモニア水：50重量部を加え、翼先端速度：7.5m/秒にて攪拌した後、温度が30以下となるように調整した。

【0172】

その後、翼先端速度：16.5m/秒に変更し、この状態で、350重量部の水（脱イオン水）を20重量部/分の速度で滴下し、分散液を調製した。脱イオン水を添加するにつれ、系の粘度は上昇していったが、水は滴下と同時に系内に取り込まれ、攪拌混合は均一であった。脱イオン水を200重量部添加した段階で粘度の低下が観察された（転相点）。さらに残りの脱イオン水を所定量滴下した後（350重量部の脱イオン水を滴下した

後)、希釈水として185重量部の水を一括で添加した。この段階での分散液中におけるメチルエチルケトン(有機溶剤)の含有率は、27.65wt%であった。また、この分散液中において、分散性の悪い粗大粒子の存在は認められなかった。

【0173】

《合一工程》

次に、マックスブレンド翼(翼径:65mm)およびコンデンサー付属の2L円筒容器に、上記分散液を移送した後、翼先端速度:1.09m/秒に保持した状態で、温度を25に調整した。

その後、マックスブレンド翼の翼先端速度を1.53m/秒に調整し、3.5wt%の硫酸ナトリウム水溶液:120重量部を10g/分で滴下した。滴下終了後、翼先端速度を15分間かけて、1.53m/秒から0.54m/秒まで減速し、さらに、0.54m/秒で20分間攪拌を行った。

10

【0174】

その後、マックスブレンド翼の翼先端速度を1.53m/秒に調整し、5.0wt%の硫酸ナトリウム水溶液を40重量部滴下し、その後、翼先端速度を1.53m/秒から0.54m/秒まで減速し、さらに0.54m/秒で10分間攪拌を行い、このときの分散質(着色樹脂微粒子)の粒径の測定を行った。その結果、50%体積粒径を $D_v(50)$ [μm]、50%個数粒径を $D_n(50)$ [μm]としたときの、 $D_v(50)$ は、2.83 μm 、 $D_v(50)/D_n(50)$ は、1.07であった。また、樹脂を含む材料で構成された分散質中に、顔料微粒子、ワックス微粒子は、微分散した状態で取り込まれていた。なお、粒径、粒度分布の測定は、マイクロトラックMT3000(日機装社製)により行った。また、以下に説明する他の粒子についても同様に、粒径、粒度分布の測定を行った。

20

【0175】

その後、マックスブレンド翼の翼先端速度を1.53m/秒に調整し30分間攪拌を行った。この段階で、分散質の粒径の測定を行った。その結果、50%体積粒径を $D_v(50)$ [μm]、50%個数粒径を $D_n(50)$ [μm]としたときの、 $D_v(50)$ は、2.85 μm 、 $D_v(50)/D_n(50)$ は、1.07であった。分散質の平均円形度 R は0.982であった。なお、平均円形度は、フロー式粒子像分析装置(東亜医用電子社製、FPIP-1000)を用いた測定により求めた。また、以下に説明する他の粒子についても同様に、平均円形度を求めた。

30

【0176】

その後、マックスブレンド翼の翼先端速度を1.53m/秒に調整した状態で、5.0wt%の硫酸ナトリウム水溶液:10重量部を滴下し、翼先端速度を1.53m/秒から0.54m/秒に、15分間かけて減速し、さらに、0.54m/秒で10分間攪拌を行った。ここで、この分散液について、観察を行った。その結果、分散質(着色樹脂微粒子)の合一は、さらに進行していた。この段階での合一粒子の50%体積粒径($D_v(50)$)は、4.21 μm であった。また、この段階での合一粒子の平均円形度 R は0.961であった。

その後、マックスブレンド翼の翼先端速度を1.53m/秒に調整した状態で、5.0wt%の硫酸ナトリウム水溶液:10重量部を滴下し、翼先端速度を1.53m/秒から0.54m/秒に、15分間かけて減速し、さらに、0.54m/秒で10分間攪拌する処理を、さらに、2回繰り返し行った(計3回)。

40

【0177】

その後、マックスブレンド翼の翼先端速度を1.02m/秒に調整した状態で、30分間攪拌を行い、さらに、水:400重量部を添加し、分散質の合一を停止されることにより、目的とする合一粒子が分散した分散液を得た。この分散液を構成する分散質としての合一粒子について、粒径測定を行った。なお、粒径、粒度分布の測定は、100 μm のパーチャーチューブを用いたコールターカウンターマルチサイザーTAII(ベックマンコールター社製)により行った。その結果、50%体積粒径を $D_v(50)$ [μm]、5

50

0%個数粒径を $D_n(50)$ [μm]としたときの、 $D_v(50)$ は、 $5.84\mu\text{m}$ 、 $D_v(50)/D_n(50)$ は、 1.09 であった。また、合一粒子の平均円形度 R は 0.98 であった。

【0178】

《被覆工程》

上記合一工程を行った2L円筒容器内において、マックスブレンド翼の翼先端速度を 1.53m/秒 に調整した状態で、無着色樹脂分散液NRD-1:289.6重量部を 5g/分 の速度で滴下した。滴下終了後に、マックスブレンド翼の翼先端速度を 1.53m/秒 から 0.85m/秒 に減速し、翼先端速度を保持した状態で、さらに、20分間攪拌を行った。その後、翼先端速度を 1.53m/秒 に調整し、 5.0wt\% の硫酸ナトリウム水溶液:20重量部を滴下した。その後、15分間かけて翼先端速度を 1.53m/秒 から 0.54m/秒 まで減速し、翼先端速度を保持した状態で、20分間攪拌を行った。これにより、合一粒子の表面に、被膜が形成された。形成された被膜の厚さは、 $0.13\mu\text{m}$ であった。また、被膜を有する分散質(合一粒子)について、その粒径の測定を行った。その結果、50%体積粒径を $D_v(50)$ [μm]、50%個数粒径を $D_n(50)$ [μm]としたときの、 $D_v(50)$ は、 $2.35\mu\text{m}$ 、 $D_v(50)/D_n(50)$ は、 1.09 であった。

10

【0179】

《脱溶剤工程》

その後、シリコン系消泡剤(東レ・ダウコーニング・シリコン社製、BY22-517): 0.068 重量部を添加し、減圧により、固形分含有量が 23wt\% 以上となるまで、メチルエチルケトンおよび水の一部を留去し、スラリー(着色樹脂微粒子スラリー)を得た。

20

《洗浄工程》

上記のようにして得られたスラリーに対し、固液分離を行い、さらに、水中への再分散、固液分離を繰り返し行うことによる洗浄処理を施した。その後、吸引ろ過法により、着色樹脂微粒子のウェットケーキ(着色樹脂微粒子ケーキ)を得た。

【0180】

《乾燥工程》

その後、真空乾燥機を用いて、ウェットケーキを乾燥することにより、トナー粒子を得た。得られたトナー粒子は、樹脂成分と着色剤とを含むコア領域と、着色剤を含まないシェル領域とを有するものであることが確認された。また、トナー粒子についての50%体積粒径を $D_v(50)$ [μm]、50%個数粒径を $D_n(50)$ [μm]としたときの、 $D_v(50)$ は、 $5.1\mu\text{m}$ 、 $D_v(50)/D_n(50)$ は、 1.09 であった。また、トナー粒子の平均円形度 R は 0.98 であった。また、トナー粒子を構成するシェル領域の平均厚さは $0.12\mu\text{m}$ であった。また、トナー粒子中において、コア領域の占める割合は、 85vol\% であった。

30

【0181】

(実施例2~8)

ワックスマスター、着色剤マスター、ミルベース、無着色樹脂分散液の調製に用いる樹脂の種類、使用量を調整するとともに、各工程(合一工程、被覆工程)における硫酸ナトリウム水溶液の使用量、被覆工程における無着色樹脂分散液の使用量、各工程での攪拌条件を調整することにより、トナー粒子の構成を表3に示すように変更した以外は、前記実施例1と同様にしてトナーを製造した。

40

【0182】

(実施例9)

ワックスマスター、着色剤マスターの調製に用いる樹脂の種類、使用量を変更し、合一工程における硫酸ナトリウム水溶液の使用量、各工程での攪拌条件を調整するとともに、被覆工程を省略することにより、トナー粒子の構成を表3に示すように変更した以外は、前記実施例1と同様にしてトナーを製造した。

50

【 0 1 8 3 】

(比較例 1 ~ 5)

ワックスマスター、着色剤マスター、ミルベース、無着色樹脂分散液の調製に用いる樹脂の種類、使用量を調整するとともに、各工程（合一工程、被覆工程）における硫酸ナトリウム水溶液の使用量、被覆工程における無着色樹脂分散液の使用量、各工程での攪拌条件を調整することにより、トナー粒子の構成を表 3 に示すように変更した以外は、前記実施例 1 と同様にしてトナーを製造した。

【 0 1 8 4 】

表 3 には、トナー粒子の主な構成をまとめて示した。なお、表 3 中、トナー中に含まれるポリエステル A の含有量 [w t %]、トナー中に含まれるポリエステル B の含有量 [w t %] との比率 / を示した。また、表 3 中、各比較例については、ポリエステル A の欄に他の樹脂成分に比べて分子量の大きい樹脂成分を示し、ポリエステル B の欄に他の樹脂成分に比べて分子量の小さい樹脂成分を示した。また、各実施例および各比較例のトナーを構成する樹脂成分は、原料として用いた樹脂と同一のガラス転移温度、軟化温度、平均分子量を示すものであった。

【 0 1 8 5 】

【表 3】

	J7領域										J7領域				Dv(50)/Dn(50)	α/β
	ポリスチレンA		ポリスチレンB		J7領域全体のTg [°C]	トけ粒子中に占める割合 [vol%]	J7領域		J7領域		トけ粒子の平均粒径 Dv(50) (DT) [μm]	トけ粒子の粒径についての変動係数	トけ粒子の平均円形度	円形度の標準偏差		
	種類	Tg(A) T1/2(A) [°C]	種類	Tg(B) T1/2(B) [°C]			構成樹脂成分	平均厚さ [μm]								
実施例 1	R-7	40	176	R-3	46	95	44.8	85	R-6	0.12	5.1	22.0	0.98	0.025	1.09	0.25
実施例 2	R-7	40	176	R-3+R-2	51	101	48.8	90	R-6	0.1	5.0	21.0	0.98	0.026	1.09	0.25
実施例 3	R-8	35	178	R-3	46	95	44.8	85	R-6	0.12	5.2	22.1	0.97	0.024	1.10	0.25
実施例 4	R-9	40	158	R-3	46	95	44.8	85	R-6	0.12	5.0	22.2	0.98	0.022	1.10	0.25
実施例 5	R-7	40	176	R-3	46	95	44.8	90	R-6	0.1	5.0	21.5	0.98	0.024	1.09	0.25
実施例 6	R-8	35	178	R-3	46	95	43.8	90	R-6	0.10	4.9	21.0	0.97	0.022	1.10	0.25
実施例 7	R-9	39	158	R-11	65	110	52.0	90	R-6	0.10	4.9	22.0	0.97	0.023	1.09	0.25
実施例 8	R-7	40	176	R-5	48	97	46.4	85	R-6	0.12	5.0	21.5	0.98	0.025	1.10	1.0
実施例 9	R-7	40	176	R-11	65	110	52.5	100	-	-	5.1	22.2	0.97	0.025	1.10	1.0
比較例 1	R-1	60	178	R-3	46	95	53.0	90	R-6	0.10	5.0	22.8	0.96	0.026	1.10	1.0
比較例 2	R-6	65	178	R-10	33	82	49.0	90	R-6	0.10	5.1	22.7	0.98	0.025	1.12	1.0
比較例 3	R-7	40	176	R-4	40	90	40.0	85	R-6	0.12	5.2	23.0	0.96	0.026	1.11	0.25
比較例 4	R-1	60	178	R-4	40	90	50.0	90	R-6	0.10	5.1	22.4	0.97	0.024	1.13	1.0
比較例 5	R-6	65	178	R-10	33	82	49.0	85	R-6	0.12	5.2	22.4	0.97	0.025	1.11	1.0

〔 2 〕 評価

〔 2 . 1 〕 定着良好域、低温定着性

前記各実施例および前記各比較例で得られたトナーについて、以下のようにして定着良好域、低温定着性の評価を行った。

まず、定着装置を有していない以外は、図 3、図 4 に示すような構成を有する画像形成装置（カラープリンタ）を用意した。この画像形成装置を用いて、記録媒体（セイコーエプソン社製、上質普通紙）上にトナー像が転写された未定着の画像サンプルを採取した。なお、採取するサンプルのベタは付着量を $0.5 / \text{cm}^2$ に調整した。

【 0 1 8 7 】

次に、画像形成装置を構成する定着装置の定着ローラの表面温度を所定温度に設定した状態で、上記の未定着のトナー像が転写された記録媒体を、図 5、図 6 に示すような定着装置の内部に導入することにより、トナー像を記録媒体に定着させ、定着後におけるオフセットの発生の有無を目視で確認した。この定着装置では、トナーがニップ部を通過する速度を 150 mm/s に設定した。

10

【 0 1 8 8 】

同様に、定着ローラの表面の設定温度を $100 \sim 200$ の範囲で順次変更していき、各温度でのオフセットの発生の有無を確認し、オフセットが発生しなかった温度範囲を、「定着良好域」として求め、以下の 4 段階の基準に従い評価した。

- ： 定着良好域の幅が 50 以上である。
- ： 定着良好域の幅が 40 以上 50 未満である。
- ： 定着良好域の幅が 30 以上 40 未満である。
- ×： 定着良好域の幅が 30 未満である。

20

【 0 1 8 9 】

〔 2 . 2 〕 定着強度

前記各実施例および前記各比較例で得られたトナーについて、以下のようにして定着強度の評価を行った。

まず、図 3 ~ 図 6 に示すような構成を有する画像形成装置（カラープリンタ）を用意した。この画像形成装置を用いて、記録媒体（セイコーエプソン社製、上質普通紙）上に、所定のパターンのトナー像を転写、定着し、定着トナー画像を得た。この画像形成装置においては、トナーがニップ部を通過するのに要する速度を 150 mm/s 、定着ローラの表面の設定温度を 150 に設定した。

30

【 0 1 9 0 】

上記のようにして得られた記録媒体上の定着トナー画像を消しゴム（ライオン事務機社製、砂字消し「L I O N 261 - 11」）を押圧荷重 1.0 kgf で 1 回擦り、画像濃度の残存率を X - R i t e I n c 社製「X - R i t e m o d e l 404」により測定し、以下の 5 段階の基準に従い評価した。

- ： 画像濃度残存率が 95% 以上。
- ： 画像濃度残存率が 90% 以上 95% 未満。
- ： 画像濃度残存率が 80% 以上 90% 未満。
- ： 画像濃度残存率が 70% 以上 80% 未満。
- ×： 画像濃度残存率が 70% 未満。

40

【 0 1 9 1 】

〔 2 . 3 〕 揮発性有機化合物の発生量

前記各実施例および前記各比較例で得られたトナーについて、ガスクロマトグラフィー（島津製作所社製 G C - 17 A）を用いて、以下のようにして揮発性有機化合物（T V O C）の発生量の評価を行った。

まず、トナー 500 mg を 27 ml のヘッドスペースバイアルに秤量し、栓をした。このバイアルを 200 で 5 分間加熱した。加熱したバイアルを取り出し上部よりマイクロシリンジにてガス 0.8 ml を吸引しガスクロマトグラフィーに注入し測定を行った。そして、得られたチャートにおいて、面積の 300 以下をカット、トルエン換算し T V O

50

C 値を求めた。ガスクロマトグラフィーの測定条件は、カラムとして C B P 1 0 - S 5 0 - 0 5 0 (島津製作所社製、長さ：5 0 m、内径：0 . 3 3 m m、膜厚：0 . 5 μ m) を用い、カラム入り口圧を 6 4 k P a、スプリット比を 1 : 4 0、気化室温度を 2 5 0、検出器温度を 2 7 0 とし、検出器として F I D を用いる。また、測定時における温度プログラムは、測定温度範囲を 5 0 ~ 2 4 0 とし、5 0 で 7 分間保持した後、3 / 分で昇温、2 4 0 で 1 5 分間保持するというものとした。

これらの結果を表 4 に示した。また、表 4 には、定着良好域の下限値も示した。この下限値が低いほど、低温定着性に優れている。

【 0 1 9 2 】

【表 4】

10

表 4

	定着良好域、低温定着性		定着強度	TVOCの発生量 [ppm]
		定着良好域の 下限値[℃]		
実施例 1	◎	120	◎	38
実施例 2	○	126	○	47
実施例 3	◎	120	◎	52
実施例 4	○	121	◎	40
実施例 5	◎	118	◎◎	45
実施例 6	○	115	◎◎	49
実施例 7	△	133	△	45
実施例 8	○	123	○	40
実施例 9	○	131	△	35
比較例 1	△	136	×	50
比較例 2	×	128	△	115
比較例 3	○	110	◎	132
比較例 4	×	130	△	126
比較例 5	×	130	○	130

20

30

【 0 1 9 3 】

表 4 から明らかなように、本発明のトナーは、定着良好域が広く、優れた低温定着性を示すとともに、揮発性有機化合物の発生量の少ないものであった。これに対し、各比較例のトナーでは、満足な結果が得られなかった。

40

また、図 3 ~ 図 6 に示すような画像形成装置の現像装置 (図 4 参照) にトナーを 3 0 g セットした後、無補給でエージングを行い、現像ローラへのフィルミングが発生するまでの時間を測定することにより、前記各トナーについて現像耐久性の評価を行ったところ、本発明のトナーはいずれも優れた現像耐久性を示した。特に、コア領域とシェル領域とを有する実施例 1 ~ 8 のトナーについては、特に優れた現像耐久性を示した。

【 0 1 9 4 】

また、前記各トナーを、3 5、相対湿度 6 5 % の環境下に、6 ヶ月間放置し、その際の、トナー粒子の凝集の発生状況を観察することにより、前記各トナーについて保存性の評価を行ったところ、本発明のトナーはいずれも優れた保存性を示した。特に、コア領域

50

とシェル領域とを有する実施例 1 ~ 8 のトナーについては、特に優れた保存性を示した。

また、着色剤マスター C の代わりに、着色剤マスター M、着色剤マスター Y を用いた以外は、上記と同様にトナーの製造、評価を行ったところ、上記と同様の結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0195】

【図 1】軟化点の求め方を説明するための図であり、(a) は、測定に用いる装置を模式的に示す速断面図、(b) は、測定結果から軟化点 (T₁ / 2) を求める方法を説明するためのグラフである。

【図 2】本発明のトナーを構成するトナー粒子の好適な実施形態を示す模式的な断面図である。

【図 3】本発明のトナーが適用される画像形成装置の好適な実施形態を示す全体構成図である。

【図 4】図 3 の画像形成装置が有する現像装置の断面図である。

【図 5】図 3 の画像形成装置に用いられる定着装置の詳細構造を示し、一部破断面を示す斜視図である。

【図 6】図 5 の定着装置の要部断面図である。

【符号の説明】

【0196】

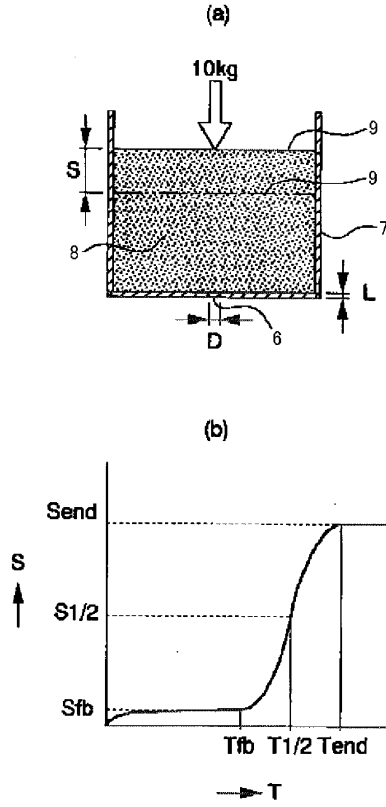
1 ... トナー粒子 11 ... コア領域 (芯部、核) 12 ... シェル領域 (外殻) 6 ... ノズル 7 ... シリンダ 8 ... 試料 9 ... 荷重面 10 ... 画像形成装置 20 ... 装置本体 30 ... 像担持体 40 ... 帯電装置 50 ... 露光装置 60 ... ロータリー現像装置 600 ... 支持フレーム 601 ... ハウジング 603 ... 供給ローラ 604 ... 現像ローラ 605 ... 規制ブレード 605 a ... 板状部材 605 b ... 弾性部材 60Y ... イエロー用現像装置 60M ... マゼンタ用現像装置 60C ... シアン用現像装置 60K ... ブラック用現像装置 70 ... 中間転写装置 90 ... 駆動ローラ 100 ... 従動ローラ 110 ... 中間転写ベルト 120 ... 一次転写ローラ 130 ... 転写ベルトクリーナ 140 ... 二次転写ローラ 150 ... 給紙カセット 160 ... ピックアップローラ 170 ... 記録媒体搬送経路 190 ... 定着装置 200 ... 排紙トレイ 210 ... 定着ローラ (加熱定着部材) 210 a ... 熱源 210 b ... 筒体 210 c ... 弾性層 210 d ... 回転軸 220 ... 加圧ローラ (加圧部材) 220 b ... 筒体 220 c ... 弾性層 220 d ... 回転軸 230 ... 両面印刷用搬送路 240 ... ハウジング 250 ... 軸受 260 ... 加圧レバー 270 ... 加圧スプリング 290 ... 支持軸 300 ... 支持軸 310 ... 剥離部材 320 ... 剥離部材 T ... トナー

10

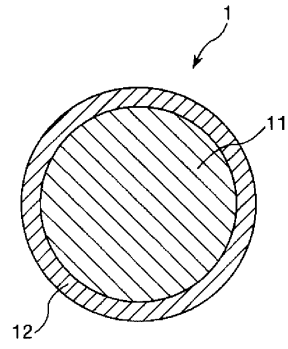
20

30

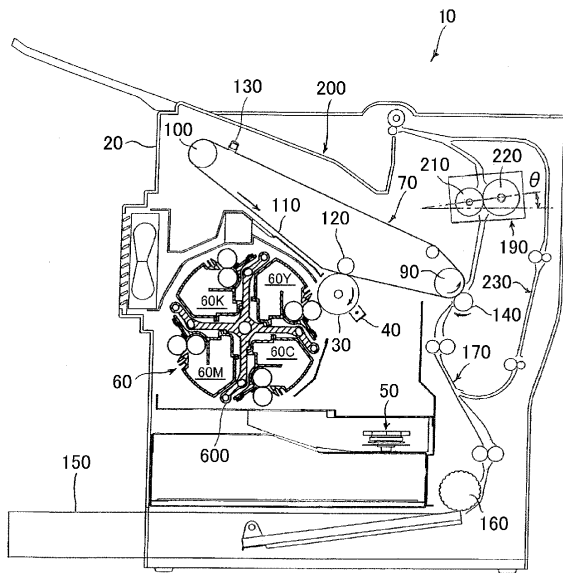
【 図 1 】



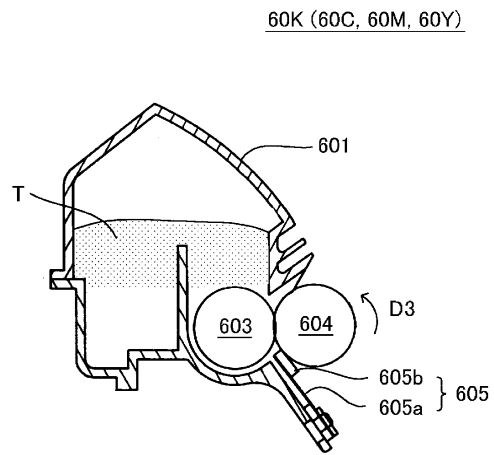
【 図 2 】



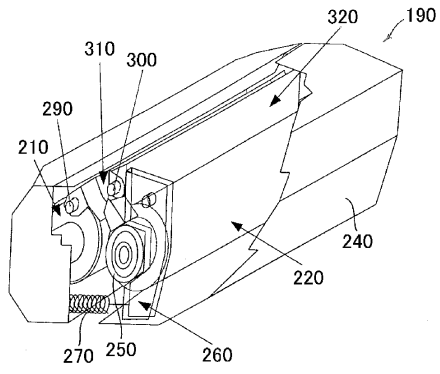
【 図 3 】



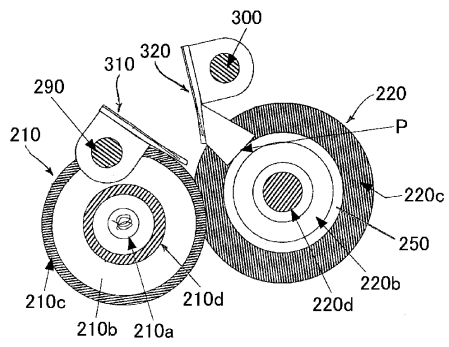
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 佐藤 義浩
埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4 4 7 2番地1 大日本インキ化学工業株式会社 埼玉工場内
- (72)発明者 伊東 孝之
埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4 4 7 2番地1 大日本インキ化学工業株式会社 埼玉工場内
- (72)発明者 平林 憲一
埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4 4 7 2番地1 大日本インキ化学工業株式会社 埼玉工場内
- (72)発明者 吉牟田 晃
埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4 4 7 2番地1 大日本インキ化学工業株式会社 埼玉工場内
- (72)発明者 大西 弘幸
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
- (72)発明者 山上 利昭
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
- (72)発明者 柴谷 正也
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

審査官 川口 真隆

- (56)参考文献 特開平09 - 288379 (JP, A)
特開2005 - 300996 (JP, A)
特開昭56 - 158340 (JP, A)
特開平09 - 258484 (JP, A)
特開2006 - 178093 (JP, A)
特開平05 - 181301 (JP, A)
特開2002 - 351140 (JP, A)
特開平10 - 142838 (JP, A)
国際公開第2005 / 028545 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/087
G03G 9/08