

(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
2016 年 10 月 20 日(20.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/167193 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/08 (2006.01) G03G 9/087 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061573
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 8 日(08.04.2016)
- (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 2015-084986 2015 年 4 月 17 日(17.04.2015) JP
- (71) 出願人: 京セラドキュメントソリューションズ株式会社 (KYOCERA DOCUMENT SOLUTIONS INC.) [JP/JP]; 〒5408585 大阪府大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番 28 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 日置 潤 (HIOKI Jun); 〒5408585 大阪府大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番 28 号 京セラドキュメントソリューションズ株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 前井 宏之 (MAEI Hiroyuki); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 2 丁目 5 番 23 号小寺プラザ 6 階 Osaka (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC LATENT IMAGE AND METHOD FOR PRODUCING SAID TONER

(54) 発明の名称: 静電潜像現像用トナー及びその製造方法

(57) Abstract: A toner for developing an electrostatic latent image has toner particles containing a toner core and a shell layer covering the surface of the toner core. The shell layer contains a hydrophobic thermoplastic resin and a positively charged hydrophilic water-insoluble resin. The amount A of alkali metal elements present in the surface layer of the shell layer, as measured using X-ray photoelectron spectroscopy, and the amount B of alkali metal elements present in the toner particles overall, as measured using X-ray fluorescence, satisfy formula (a) and formula (b) shown below. $A \leq 300 \text{ ppm} \dots (a) \quad 0.5 \leq A/B < 1.0 \dots (b)$

(57) 要約: 静電潜像現像用トナーは、トナーコアと、トナーコアの表面を被覆するシェル層とを含むトナー粒子を、複数有する。シェル層は、疎水性熱可塑性樹脂と、正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂とを含む。X線光電子分光法で測定されるシェル層の表面層におけるアルカリ金属元素の存在量Aと、蛍光X線法で測定されるトナー粒子全体におけるアルカリ金属元素の存在量Bとは、以下に示す式(a)及び式(b)を満たす。 $A \leq 300 \text{ ppm} \dots (a) \quad 0.5 \leq A/B < 1.0 \dots (b)$

WO 2016/167193 A1

明 細 書

発明の名称： 静電潜像現像用トナー及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、静電潜像現像用トナー及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 省エネルギー化、及び画像形成装置の小型化の観点から、トナーは、定着ローラーを極力加熱することない良好な定着性を有することが望まれている。一般に、低温定着性に優れるトナーの調製には、融点若しくはガラス転移点の低い結着樹脂又は低融点の離型剤が使用されることが多い。しかしながら、このようなトナーを高温で保存する場合には、トナーに含まれるトナー粒子が凝集し易いという問題がある。トナー粒子が凝集した場合、凝集しているトナー粒子の帯電量が、他の凝集していないトナー粒子と比較して低下し易い。

[0003] また、トナーの帯電安定性を向上させることを目的として、トナー粒子表面におけるアルカリ金属元素の存在量を低減させたトナー粒子を含むトナーが使用されることがある。例えば、特許文献1には、トナー粒子表面に親水性極性基を存在させ、トナー粒子の表面におけるアルカリ金属元素の存在量を低減させたトナー粒子を含むトナーが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2001-255700号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献1に記載のトナーでは、トナー粒子内部におけるアルカリ金属元素の存在量は十分に低減されていないため、トナー粒子内部の抵抗値が低下し、帯電量が低下し易い。このため、トナーの帯電特性（例えば、帯電立ち上がり性及び帯電安定性）は低下する傾向がある。また、特許文献

1 に記載のトナーでは、トナー粒子表面に親水性極性基が存在するため、トナー粒子表面に水が吸着し易く、帯電量が低下し易い。このため、トナーの帯電特性は低下する傾向がある。

[0006] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、帯電特性に優れる静電潜像現像用トナー及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の静電潜像現像用トナーは、トナーコアと、前記トナーコアの表面を被覆するシェル層とを含むトナー粒子を、複数有する。前記シェル層は、疎水性熱可塑性樹脂と、正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂とを含む。X線光電子分光法で測定される前記シェル層の表面層におけるアルカリ金属元素の存在量Aと、蛍光X線法で測定される前記トナー粒子全体におけるアルカリ金属元素の存在量Bとは、以下に示す式(a)及び式(b)を満たす。

$$A \leq 300 \text{ ppm} \cdots (a)$$

$$0.5 \leq A/B < 1.0 \cdots (b)$$

[0008] 本発明の静電潜像現像用トナーの製造方法は、上述の静電潜像現像用トナーの製造方法である。本発明の静電潜像現像用トナーの製造方法は、トナーコア作製工程と、シェル層形成工程と、洗浄工程とを含む。前記トナーコア作製工程は、前記トナーコアを粉砕法で作製する。前記シェル層形成工程は、水性媒体中で前記トナーコアの表面に前記シェル層を形成する。洗浄工程は、前記式(a)及び前記式(b)を満たすように、前記トナー粒子を洗浄液で洗浄する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、帯電特性に優れる静電潜像現像用トナー及びその製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明は、以下の実施形態に何ら限定されず、本発明の目的の範囲内で、適宜変更を加えて実施できる。なお、説明が重複する箇所については、適宜説明を省略する場合があ

るが、発明の要旨を限定しない。

[0011] 本実施形態に係るトナーは、静電潜像現像用トナーである。本実施形態に係るトナーは、多数のトナー粒子から構成される粉体である。本実施形態に係るトナーは、例えば、電子写真装置（画像形成装置）で用いることができる。

[0012] 電子写真装置では、トナーを含む現像剤を用いて静電潜像を現像する。現像工程では、感光体に形成された静電潜像に、帯電したトナーを付着させ、トナー像を形成する。そして、続く転写工程では、感光体上のトナー像を中間転写体（例えば、中間転写ベルト）に転写した後、更に中間転写体上のトナー像を記録媒体（例えば、紙）に転写する。続く定着工程では、トナー像を加熱して記録媒体にトナー像を定着させる。その結果、記録媒体に画像が形成される。例えば、ブラック、イエロー、マゼンタ、及びシアンの4色のトナー像を重ね合わせることで、フルカラー画像を形成することができる。

[0013] 本実施形態に係るトナーは、次に示す構成（1）及び（2）を有する。
構成（1）：トナー粒子は、トナーコアと、トナーコアの表面を被覆するシェル層とを含む。シェル層は、疎水性熱可塑性樹脂と、正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂とを含む。なお、本明細書においては、物質の性質を、水との親和性の度合いに応じて3つに区分して、水との親和性が高い方から、水溶性、親水性非水溶性、及び疎水性と記載する。水溶性とは、水に溶解する程度である、水との親和性を示す。親水性非水溶性とは、水に溶解しないが単独で水中に分散する程度である、水との親和性を示す。疎水性とは、水に溶解せず単独で水中に分散しない程度である、水との親和性を示す。

構成（2）：存在量A及びBは、以下に示す式（a）及び式（b）を満たす。なお、存在量Aは、X線光電子分光法で測定されるシェル層の表面層におけるアルカリ金属元素の存在量である。存在量Bは、蛍光X線法で測定されるトナー粒子全体におけるアルカリ金属元素の存在量である。詳しくは表面層を含めたトナー粒子全体におけるアルカリ金属元素の存在量を意味する。存在量Bは蛍光X線分光分析装置（例えば、株式会社リガク製「ZSX 1

00e」)を用いて測定することができる。

$$A \leq 300 \text{ ppm} \cdots (a)$$

$$0.5 \leq A/B < 1.0 \cdots (b)$$

[0014] ここで、表面層の範囲は、後述するX線光電子分光分析法による所定の測定条件で決定される。表面層の範囲は、例えば、トナー粒子の表面からトナー粒子内部へ8nmまでの範囲である。

[0015] 構成(1)は、トナーの耐熱保存性及び低温定着性の両立を図るために有益である。詳しくは、トナーコアの表面がシェル層で被覆されることで、トナーの耐熱保存性が向上すると考えられる。

[0016] 構成(2)は、トナーの帯電特性(例えば、帯電立ち上がり性及び帯電安定性)の向上に有益である。構成(2)を有するトナーでは、表面層におけるアルカリ金属元素の存在量は少ない。このため、水が表面層に付着しにくい傾向にある。構成(2)を有するトナーでは、トナー粒子内部におけるアルカリ金属元素の存在量が表面層に比べて大きくなり過ぎず、トナー粒子内部の抵抗値が低下しにくい。このようにトナー粒子内部の抵抗値の低下を抑制することで、トナーの帯電特性の劣化を抑制できる。したがって、構成(2)を有するトナーは、帯電安定性及び帯電立ち上がり性に優れると考えられる。

[0017] 存在量Aは50ppm以上300ppm以下であることが好ましい。

[0018] 本実施形態に係るトナーは、構成(1)及び(2)の両方を有するトナー粒子(以下、本実施形態のトナー粒子と記載する)を、複数有する。本実施形態のトナー粒子を有するトナーは帯電特性に優れる(後述する表1~4を参照)。なお、トナーは、80質量%以上の割合で本実施形態のトナー粒子を有することが好ましく、90質量%以上の割合で本実施形態のトナー粒子を有することがより好ましく、100質量%の割合で本実施形態のトナー粒子を有することが更に好ましい。

[0019] トナーの耐熱保存性を更に向上させるためには、トナーは、構成(1)及び(2)に加えて、次に示す構成(2-1)を有することが好ましい。

構成（２－１）：存在量Ａは、以下に示す式（ｃ）を満たす。

$$230 \text{ ppm} < A \leq 300 \text{ ppm} \cdots (c)$$

[0020] トナーの帯電特性を更に向上させるためには、トナーは、構成（１）及び（２）に加えて、次に示す構成（２－２）及び（２－３）を有することが好ましい。

構成（２－２）：存在量Ａは、以下に示す式（ｄ）を満たす。

$$180 \text{ ppm} < A < 230 \text{ ppm} \cdots (d)$$

構成（２－３）：存在量Ａと存在量Ｂとは、以下に示す式（ｅ）を満たす。

$$0.8 \leq A/B \leq 0.9 \cdots (e)$$

[0021] トナーの帯電特性を更に向上させるためには、トナーは、構成（１）及び（２）に加えて、次に示す構成（３）を有することが好ましい。

構成（３）：トナーコアは、粉砕法で作製される。なお、粉砕法は、複数種類の材料（樹脂等）を混合して混合物を得る工程と、得られた混合物を溶融混練して混練物を得る工程と、得られた混練物を粉砕する工程とを経て、粉体（例えば、トナーコア）を得る方法である。粉砕法は、乾式法である。

[0022] 構成（３）は、構成（２）における式（ｂ）を満たすために有益である。粉砕法では、分散剤を全く使用しないで（又は少量の分散剤だけで）、トナーコアを作製できる。このため、粉砕法でのトナーコアを作製した場合には、トナー粒子全体におけるアルカリ金属元素の存在量を低減できる。

[0023] また、粉砕法で作製したトナーコアに対して水性媒体中でシェル層を形成する場合、シェル層の材料を分散させるために界面活性剤を使用することがある。また、界面活性剤を含む水性媒体中でシェル層を形成すると、形成されたシェル層の表面に界面活性剤が付着することがある。こうした場合でも、シェル層を形成した後にトナー母粒子を洗浄することによって、シェル層の表面層におけるアルカリ金属元素の存在量を低減することができる。

[0024] トナーの帯電特性を更に向上させるためには、更に次に示す構成（４）及び（５）を有することが好ましい。

構成（４）：シェル層は、親水性非水溶性樹脂を島とし、疎水性熱可塑性樹

脂を海とする海島構造を有する。

構成（５）：シェル層は、シェル層の表面に実質的に親水性非水溶性樹脂から構成される突起部を有する。親水性非水溶性樹脂は、正帯電性を有する。

[0025] 構成（４）は、トナーの帯電特性の向上に有益である。シェル層が上述の海島構造を有すると、シェル層の表面の親水性が強くなり過ぎにくい。このため、水がシェル層の表面に付着しにくい。水がシェル層の表面に付着しにくくなることで、トナーの帯電特性が向上すると考えられる。

[0026] 構成（５）は、トナーの帯電特性を向上させるために有益である。シェル層が上記突起部を表面に有すると、例えば、トナーが２成分現像剤に用いられる場合、キャリアとシェル層の突起部とが接触し易くなる。その結果、トナーは帯電し易くなる。更に、突起部が正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂から実質的に構成されているため、トナーは正に帯電され易くなる。

[0027] トナー粒子の表面の海島構造及び突起部は、走査型電子顕微鏡（例えば、日本電子株式会社製「JSM-6700F」倍率１０，０００倍）で観察することができる。

[0028] 既に述べたように、トナー粒子は、トナーコアと、トナーコアの表面を被覆するシェル層とを含む。

[0029] トナー粒子（トナー母粒子）の表面は、必要に応じて、外添剤を添加されていてもよい。外添剤により処理される前のトナー粒子を、トナー母粒子と記載する場合がある。また、トナーコアの表面に複数のシェル層が積層されていてもよい。

[0030] トナーは、１成分現像剤として使用してもよい。また、トナーを所望のキャリアと混合して２成分現像剤を調製して使用してもよい。

[0031] 以下、トナーコア、シェル層、及び外添剤を説明する。なお、アクリル及びメタクリルを包括的に「（メタ）アクリル」と総称する場合がある。また、化合物名の後に「系」を付けて、化合物及びその誘導体を包括的に総称する場合がある。化合物名の後に「系」を付けて重合体名を表す場合には、重合体の繰返し単位が化合物又はその誘導体に由来することを意味する。

[0032] [トナーコア]

トナーコアは結着樹脂を含む。トナーコアは、結着樹脂に加え、内添剤（例えば、着色剤、離型剤、電荷制御剤、又は磁性粉）を含んでもよい。以下、結着樹脂、着色剤、離型剤、電荷制御剤、及び磁性粉を説明する。

[0033] （結着樹脂）

トナーコアにおいては、一般的に、成分の大部分（例えば、85質量%以上）を結着樹脂が占める。このため、結着樹脂の性質がトナーコア全体の性質に大きな影響を与えると考えられる。例えば、結着樹脂がエステル基、水酸基、エーテル基、酸基、又はメチル基を有する場合には、トナーコアはアニオン性になる傾向が強くなり、結着樹脂がアミノ基、又はアミド基を有する場合には、トナーコアはカチオン性になる傾向が強くなる。結着樹脂が強いアニオン性を有するためには、結着樹脂の水酸基価（OHV値）及び酸価（AV値）の少なくとも一方が10mg KOH/g以上であることが好ましく、各々20mg KOH/g以上であることがより好ましい。また、アニオン性の化合物（例えば、エステル基、水酸基、エーテル基、酸基、又はメチル基を有する化合物）をトナーコアに加えることで、トナーコアにアニオン性を付与してもよい。また、カチオン性の化合物（例えば、アミノ基、又はアミド基を有する化合物（より具体的には、アミン等））をトナーコアに加えることで、トナーコアにカチオン性を付与してもよい。

[0034] 結着樹脂としては、エステル基、水酸基、エーテル基、酸基、及びメチル基からなる群より選択される1種類以上の官能基を有する樹脂が好ましく、水酸基及び／又はカルボキシル基を有する樹脂がより好ましい。このような官能基を有する結着樹脂は、シェル層を形成するための材料（以下、単に「シェル層の材料」と記載する場合がある）と反応して化学的に結合し易い。こうした化学的な結合が生じると、トナーコアとシェル層との結合が強固になる。また、結着樹脂としては、活性水素を含む官能基を分子中に有する樹脂も好ましい。

[0035] 結着樹脂のガラス転移点（T_g）は、シェル層の材料の硬化開始温度以下

であることが好ましい。こうしたT_gを有する結着樹脂を用いる場合には、記録媒体に対する高速定着時においてもトナーの定着性が低下しにくいと考えられる。

[0036] 結着樹脂のT_gは、例えば示差走査熱量計を用いて測定できる。より具体的には、示差走査熱量計を用いて試料（結着樹脂）の吸熱曲線を測定することで、得られた吸熱曲線における比熱の変化点から結着樹脂のT_gを求めることができる。

[0037] 結着樹脂の軟化点（T_m）は100℃以下であることが好ましく、95℃以下であることがより好ましい。結着樹脂のT_mが100℃以下であることで、記録媒体に対する高速定着時においてもトナーの定着性が低下しにくくなる。また、結着樹脂のT_mが100℃以下である場合には、水性媒体中でトナーコアの表面にシェル層を形成する際に、シェル層の硬化反応中にトナーコアが部分的に軟化しやすくなるため、トナーコアが表面張力により丸みを帯びやすくなる。なお、異なるT_mを有する複数の樹脂を組み合わせることで、結着樹脂のT_mを調整することができる。

[0038] 結着樹脂のT_mは、例えば高化式フローテスターを用いて測定できる。より具体的には、高化式フローテスターに試料（結着樹脂）をセットし、所定の条件で結着樹脂を溶融させ、流出させる。そして、結着樹脂のS字カーブを測定する。得られたS字カーブから結着樹脂のT_mを読み取ることができる。得られたS字カーブにおいて、ストロークの最大値をS₁とし、低温側のベースラインのストローク値をS₂とすると、S字カーブ中のストロークの値が「(S₁+S₂)/2」となる温度（℃）が、測定試料（結着樹脂）のT_mに相当する。

[0039] 結着樹脂としては、熱可塑性樹脂が好ましい。結着樹脂として用いることのできる熱可塑性樹脂の好適な例としては、スチレン系樹脂、アクリル酸系樹脂、オレフィン系樹脂（より具体的には、ポリエチレン樹脂又はポリプロピレン樹脂等）、ビニル樹脂（より具体的には、塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ビニルエーテル樹脂、又はN-ビニル樹脂等）、ポリエ

ステル樹脂、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂、スチレンーアクリル酸系樹脂、又はスチレンブタジエン系樹脂が挙げられる。中でも、スチレンーアクリル酸系樹脂及びポリエステル樹脂は各々、トナー中の着色剤の分散性、トナーの帯電性、及び記録媒体に対するトナーの定着性に優れる。

[0040] 以下、結着樹脂として用いることのできるスチレンーアクリル酸系樹脂について説明する。なお、スチレンーアクリル酸系樹脂は、スチレン系モノマーとアクリル酸系モノマーとの共重合体である。

[0041] スチレン系モノマーの好適な例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエン、 α -クロロスチレン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、又は*p*-エチルスチレンが挙げられる。

[0042] アクリル酸系モノマーの好適な例としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、又は(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルが挙げられる。(メタ)アクリル酸アルキルエステルの例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸*i*s*o*-プロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸*i*s*o*-ブチル、又は(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルが挙げられる。(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの例としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、又は(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルが挙げられる。

[0043] スチレンーアクリル酸系樹脂を調製する際に、水酸基を有するモノマー（例えば、*p*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、又は(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル）を用いることで、スチレンーアクリル酸系樹脂に水酸基を導入できる。また、水酸基を有するモノマーの使用量を調整することで、得られるスチレンーアクリル酸系樹脂の水酸基価を調整できる。

- [0044] スチレンーアクリル酸系樹脂を調製する際に、（メタ）アクリル酸（モノマー）を用いることで、スチレンーアクリル酸系樹脂にカルボキシル基を導入できる。また、（メタ）アクリル酸の使用量を調整することで、得られるスチレンーアクリル酸系樹脂の酸価を調整することができる。
- [0045] 結着樹脂がスチレンーアクリル酸系樹脂である場合、トナーコアの強度及びトナーの定着性を両立させるためには、スチレンーアクリル酸系樹脂の数平均分子量（ M_n ）が2000以上3000以下であることが好ましい。スチレンーアクリル酸系樹脂の分子量分布（数平均分子量（ M_n ）に対する質量平均分子量（ M_w ）の比率 M_w/M_n ）は10以上20以下であることが好ましい。スチレンーアクリル酸系樹脂の M_n と M_w の測定には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いることができる。
- [0046] 以下、結着樹脂として用いることのできるポリエステル樹脂について説明する。なお、ポリエステル樹脂は、2価又は3価以上のアルコールと2価又は3価以上のカルボン酸とを縮重合又は共縮重合させることで得られる。
- [0047] ポリエステル樹脂を調製するために用いることができる2価アルコールの例としては、ジオール類又はビスフェノール類が挙げられる。
- [0048] ジオール類の好適な例としては、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、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はポリテトラメチレングリコールが挙げられる。
- [0049] ビスフェノール類の好適な例としては、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、又はビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物が挙げられる。
- [0050] ポリエステル樹脂を調製するために用いることができる3価以上のアルコールの好適な例としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトロ

ール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、又は1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

[0051] ポリエステル樹脂を調製するために用いることができる2価カルボン酸の好適な例としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マロン酸、コハク酸、アルキルコハク酸（より具体的には、*n*-ブチルコハク酸、イソブチルコハク酸、*n*-オクチルコハク酸、*n*-ドデシルコハク酸、又はイソドデシルコハク酸等）又はアルケニルコハク酸（より具体的には、*n*-ブテニルコハク酸、イソブテニルコハク酸、*n*-オクテニルコハク酸、*n*-ドデセニルコハク酸、又はイソドデセニルコハク酸等）が挙げられる。

[0052] ポリエステル樹脂を調製するために用いることができる3価以上のカルボン酸の好適な例としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、又はエンポール三量体酸が挙げられる。

[0053] 上記2価又は3価以上のカルボン酸は、エステル形成性の誘導体（例えば、酸ハライド、酸無水物、又は低級アルキルエステル）として用いてもよい。ここで、「低級アルキル」とは、炭素原子数1以上6以下のアルキル基を意味する。

[0054] ポリエステル樹脂を調製する際に、アルコールの使用量とカルボン酸の使

用量とを各々変更することで、ポリエステル樹脂の酸価及び水酸基価を調整することができる。ポリエステル樹脂の分子量を上げると、ポリエステル樹脂の酸価及び水酸基価は低下する傾向にある。

[0055] 結着樹脂がポリエステル樹脂である場合、トナーコアの強度及びトナーの定着性を両立させるためには、ポリエステル樹脂の数平均分子量 (M_n) が 1000 以上 2000 以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂の分子量分布 (数平均分子量 (M_n) に対する質量平均分子量 (M_w) の比率 M_w / M_n) は 9 以上 21 以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂の M_n と M_w の測定には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いることができる。

[0056] (着色剤)

トナーコアは、着色剤を含んでいてもよい。着色剤としては、例えば、トナーの色に合わせて公知の顔料又は染料を用いることができる。着色剤の使用量は、結着樹脂 100 質量部に対して、1 質量部以上 20 質量部以下であることが好ましく、3 質量部以上 10 質量部以下であることがより好ましい。

[0057] トナーコアは、黒色着色剤を含有していてもよい。黒色着色剤の例としては、カーボンプラックが挙げられる。また、黒色着色剤は、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、及びシアン着色剤を用いて黒色に調色された着色剤であってもよい。

[0058] トナーコアは、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、又はシアン着色剤のようなカラー着色剤を含有していてもよい。

[0059] イエロー着色剤の例としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、又はアリアルアミド化合物が挙げられる。イエロー着色剤の好適な例としては、C. I. ピグメントイエロー (3、12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、

176、180、181、191、又は194)、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、又はC. 1. バットイエローが挙げられる。

[0060] マゼンタ着色剤の例としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン化合物、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、又はペリレン化合物が挙げられる。マゼンタ着色剤の好適な例としては、C. 1. ピグメントレッド(2、3、5、6、7、19、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、144、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、又は254)が挙げられる。

[0061] シアン着色剤の例としては、銅フタロシアニン化合物、アントラキノン化合物、又は塩基染料レーキ化合物が挙げられる。シアン着色剤の好適な例としては、C. 1. ピグメントブルー(1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、又は66)、フタロシアニンブルー、C. 1. バットブルー、又はC. 1. アシッドブルーが挙げられる。

[0062] (離型剤)

トナーコアは、離型剤を含有していてもよい。離型剤は、例えばトナーの定着性又は耐オフセット性を向上させる目的で使用される。トナーコアのアニオン性を強めるためには、アニオン性を有するワックスを用いてトナーコアを作製することが好ましい。トナーの定着性又は耐オフセット性を向上させるためには、離型剤の使用量は、結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上30質量部以下であることが好ましく、3質量部以上20質量部以下であることがより好ましい。

[0063] 離型剤の好適な例としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合体、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、又はフィッシュアトロプシュワックスのような脂肪族炭化水素ワックス；酸化ポリエチレンワックス又は酸化ポリエチレンワックスのブロック共重合体のような脂肪族炭化水素ワックスの

酸化物；キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろう、又はライスワックスのような植物性ワックス；みつろう、ラノリン、又は鯨ろうのような動物性ワックス；オゾケライト、セレシン、又はペトロラタムのような鉱物ワックス；モンタン酸エステルワックス又はカスターワックスのような脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスのような、脂肪酸エステルの一部又は全部が脱酸化したワックスが挙げられる。

[0064] なお、結着樹脂と離型剤との相溶性を改善するために、相溶化剤をトナーコアに添加してもよい。

[0065] （電荷制御剤）

トナーコアは、電荷制御剤を含んでいてもよい。電荷制御剤は、例えば、トナーの帯電安定性又は帯電立ち上がり性を向上させる目的で使用される。トナーの帯電立ち上がり性は、短時間で所定の帯電レベルにトナーを帯電可能か否かの指標になる。また、トナーコアに負帯電性の電荷制御剤を含ませることで、トナーコアのアニオン性を強めることができる。

[0066] （磁性粉）

トナーコアは、磁性粉を含んでいてもよい。磁性粉の材料としては、例えば、強磁性金属（より具体的には、鉄、コバルト、又はニッケル等）若しくはその合金、強磁性金属酸化物（より具体的には、フェライト、マグネタイト、又は二酸化クロム等）、又は強磁性化処理（より具体的には、熱処理等）が施された材料が挙げられる。

[0067] 磁性粉からの金属イオン（例えば、鉄イオン）の溶出を抑制するためには、磁性粉を表面処理することが好ましい。酸性条件下でトナーコアの表面にシェル層を形成する場合に、トナーコアの表面に金属イオンが付着すると、トナーコアと他のトナーコアとが固着しやすくなる。磁性粉からの金属イオンの溶出を抑制することで、トナーコアと他のトナーコアとの固着を抑制することができる。

[0068] [シェル層]

既に述べたように、シェル層は、疎水性熱可塑性樹脂と、正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂とを含む。シェル層の膜質を向上させるためには、疎水性熱可塑性樹脂、又は正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂は、アクリル酸系モノマーを含むことが好ましく、反応性アクリル酸エステルを含むことがより好ましく、2-HEMA（メタクリル酸2-ヒドロキシエチル）を含むことが特に好ましい。

[0069] <疎水性熱可塑性樹脂>

疎水性熱可塑性樹脂の具体例としては、アクリル酸系樹脂、スチレン-アクリル酸系共重合体、シリコーン-アクリル酸系グラフト共重合体、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、又はエチレン-ビニルアルコール共重合体が挙げられる。これらの疎水性熱可塑性樹脂のうち、アクリル酸系樹脂、スチレン-アクリル酸系共重合体、又はシリコーン-アクリル酸系グラフト共重合体が好ましく、アクリル酸系樹脂が好ましい。

[0070] シェル層へ疎水性熱可塑性樹脂を導入するために用いることができるアクリル酸系モノマーの例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、又は（メタ）アクリル酸n-ブチルのような（メタ）アクリル酸アルキルエステル；（メタ）アクリル酸フェニルのような（メタ）アクリル酸アリールエステル；（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、又は（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチルのような（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；（メタ）アクリルアミド；（メタ）アクリル酸のエチレンオキシド付加物；メチルエーテル、エチルエーテル、n-プロピルエーテル、又はn-ブチルエーテルのような、（メタ）アクリル酸エステルのエチレンオキシド付加物のアルキルエーテルが挙げられる。

[0071] 疎水性熱可塑性樹脂のT_gは、50℃以上110℃以下であることが好ましく、60℃以上71℃以下であることがより好ましい。

[0072] 疎水性熱可塑性樹脂の量は、トナーコア100質量部に対して1.5質量

部以上15.0質量部以下であることが好ましい。

[0073] <正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂>

正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂に具体例としては、アクリル酸系樹脂、スチレンーアクリル酸系共重合体、シリコーンーアクリル酸系グラフト共重合体、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体、又はこれらの熱可塑性樹脂に架橋構造を導入した樹脂が挙げられる。

[0074] シェル層へ正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂を導入するために用いることができるアクリル酸系モノマーの例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、又は(メタ)アクリル酸n-ブチルのような(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸フェニルのような(メタ)アクリル酸アリールエステル；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、又は(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルのような(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；(メタ)アクリルアミド；(メタ)アクリル酸のエチレンオキシド付加物；メチルエーテル、エチルエーテル、n-プロピルエーテル、又はn-ブチルエーテルのような、(メタ)アクリル酸エステルのエチレンオキシド付加物のアルキルエーテルが挙げられる。

[0075] 熱可塑性樹脂に架橋構造を導入するための架橋剤としては、例えば、架橋性モノマーが挙げられる。架橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン系架橋性モノマー、ジアリルフタレート系架橋性モノマー、又はジメタクリル酸エステル系架橋性モノマーが挙げられる。ジビニルベンゼン系架橋性モノマーとしては、例えば、o-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン又はp-ジビニルベンゼンが挙げられる。ジアリルフタレート系架橋性モノマーとしては、例えば、ジアリルイソフタレート又はジアリルオルソフタレートが挙げられる。ジメタクリル酸エステル系架橋性モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジメタクリレート又はトリエチレングリコール

ジメタクリレートが挙げられる。

[0076] 親水性非水溶性樹脂に正帯電性を付与するために、正帯電性の電荷制御剤を含めることができる。正帯電性の電荷制御剤を親水性非水溶性樹脂中に含む態様としては、例えば、正帯電性の電荷制御剤粒子を親水性非水溶性樹脂中に分散させる態様、又は正帯電性の官能基を有するモノマー由来の繰り返し単位を有する重合体の形態が挙げられる。樹脂中に分散させる正帯電性の電荷制御剤としては、例えば、アジン化合物（より具体的には、ピリミジン、ピラジン、フタラジン、又はキノキサリン等）、ニグロシン化合物（より具体的には、ニグロシン又はニグロシン塩等）、高級脂肪酸の金属塩、又は4級アンモニウム塩（より具体的には、ベンジルデシルヘキシルメチルアンモニウムクロライド、又はデシルトリメチルアンモニウムクロライド等）が挙げられる。これらは1種類単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせる用いてもよい。

[0077] 正帯電性の官能基を有するモノマー由来の繰り返し単位を含む重合体としては、例えば、4級アンモニウム塩由来の官能基を有する樹脂、アミノ基を有する樹脂、又はカルボキシル基を有する樹脂（より具体的には、上述した熱可塑性樹脂、又は熱可塑性樹脂に架橋構造を導入した樹脂等）が挙げられる。カルボキシル基は塩であってもよい。これらのうち、トナーの帯電量を所望の範囲内に調整し易い観点から、アミノ基を有するスチレンーアクリル酸系共重合、又は4級アンモニウム塩由来の官能基を有するスチレンーアクリル酸系共重合が好ましい。

[0078] アミノ基を有するモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸ジアルキルアミノアルキルエステル（より具体的には、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチル等）、アルケニル酸ジアルキルアミノアルキルエステル（より具体的には、2-プロペン酸2-（ジメチルアミノ）エチル等）、ジアルキル（メタ）アクリルアミド（より具体的には、ジメチルアクリルアミド等）、又はジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド（より具体的には、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド等）、N-アルキル（メタ）

アクリルアミド（より具体的には、N-イソプロピルアクリルアミド等）が挙げられる。これらのうち、N-アルキル（メタ）アクリルアミド（より具体的には、N-イソプロピルアクリルアミド等）が好ましい。

[0079] また、4級アンモニウム塩由来の官能基を有するモノマーとしては、例えば、上述のアミノ基を官能基として有するモノマーを4級化したモノマーが挙げられる。これらのうち、（メタ）アクリル酸ジアルキルアミノアルキルエステルを4級化したモノマー（より具体的には、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル4級塩等）、又は2-（（メタ）アクリロイルオキシ）アルキルトリアルキルアンモニウム塩化物（より具体的には、2-（メタクリロイルオキシ）エチルトリメチルアンモニウムクロリド等）が好ましい。

[0080] 正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂は、正帯電性の官能基を有するモノマー由来の共重合体であってもよい。正帯電性の官能基を有するモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリロイル基を有する第4級アンモニウム塩が挙げられる。このような第4級アンモニウム塩としては、例えば、トリメチル-2-メタクロイルオキシエチルアンモニウムクロリド、（3-アクリルアミドプロピル）トリメチルアンモニウムクロリド、又はトリメチルビニルアンモニウムブロミドが挙げられる。これらのうち、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化四級塩、2-（メタアクリロイルオキシ）トリメチルアンモニウムクロリド、又はN-イソプロピルアクリルアミドが好ましい。親水性非水溶性樹脂に正帯電性を付与するためには、親水性非水溶性樹脂が正帯電性の官能基を有するモノマー由来の繰り返し単位を有する重合体を含むことが好ましい。親水性非水溶性樹脂がこのような共重合体を含むと、トナーの帯電安定性が向上し易いからである。詳しくは、正帯電性の官能基を有するモノマー由来の繰り返し単位は、親水性非水溶性樹脂との化学結合を形成する。このため、正帯電性の電荷制御剤は、経時でトナー粒子外にブリードアウトしにくい。

[0081] 正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂のT_gは、65℃以上110℃以下

であることが好ましく、72℃以上105℃以下であることがより好ましい。正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂のT_gは、疎水性熱可塑性樹脂のT_gより大きいことが好ましい。正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂のT_gが疎水性熱可塑性樹脂のT_gより大きいと、正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂から実質的に構成される突起部をシェル層の表面に形成し易い。

[0082] 正帯電性を有する親水性非親水性樹脂の量は、トナーコア100質量部に対して0.1質量部以上5質量部以下であることが好ましい。

[0083] [外添剤]

トナー粒子の表面には、必要に応じて外添剤を付着させてもよい。外添剤の材料としては、例えば、金属酸化物（より具体的には、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、又はチタン酸バリウム等）、又はシリカが挙げられる。

[0084] 外添剤の粒子径は、0.01μm以上1.0μm以下であることが好ましい。外添剤の含有量は、トナー母粒子100質量部に対して0.5質量部以上10質量部以下であることが好ましく、1質量部以上5質量部以下であることがより好ましい。

[0085] 本実施形態のトナーを所望のキャリアと混合することで、2成分現像剤を調製できる。2成分現像剤を調製する場合、磁性キャリアを用いることが好ましい。

[0086] 好適なキャリアの例としては、キャリアコアが樹脂で被覆されたキャリアが挙げられる。キャリアコアの具体例としては、鉄、酸化処理鉄、還元鉄、マグネタイト、銅、ケイ素鋼、フェライト、ニッケル、又はコバルトの粒子；これらの材料とマンガン、亜鉛、又はアルミニウムのような金属との合金の粒子；鉄－ニッケル合金、又は鉄－コバルト合金の粒子；セラミックス（酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化銅、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、チタン酸マグネシウム、チタン酸バリウム、チタン酸リチウム、チタン酸鉛、ジルコン酸鉛、又はニオブ酸リチウム）の粒子；高誘電率物質（リン酸二水素アンモニウム、リン酸二水素カリウム、又

はロッシェル塩)の粒子が挙げられる。樹脂中に上記粒子を分散させて樹脂キャリアを調製してもよい。

[0087] キャリアコアを被覆する樹脂の例としては、アクリル酸系重合体、スチレン系重合体、スチレン-アクリル酸系共重合体、オレフィン系重合体（より具体的には、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、又はポリプロピレン等）、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート樹脂、セルロース樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂（より具体的には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、又はポリフッ化ビニリデン等）、フェノール樹脂、キシレン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリアセタール樹脂、又はアミノ樹脂が挙げられる。これらの樹脂の2種類以上を組み合わせてもよい。

[0088] 電子顕微鏡により測定されるキャリアの粒子径は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $120\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0089] トナーとキャリアとを用いて2成分現像剤を調製する場合、トナーの含有量は、2成分現像剤の質量に対して、3質量%以上20質量%以下であることが好ましく、5質量%以上15質量%以下であることが好ましい。

[0090] [トナーの製造方法]

以下、本実施形態に係る静電潜像現像用トナーの製造方法について説明する。本実施形態に係る静電潜像現像用トナーの製造方法は、トナーコア作製工程と、シェル層形成工程と、洗浄工程とを含む。トナーコア作製工程では、トナーコアを作製する。シェル層形成工程では、水性媒体中でトナーコアの表面にシェル層を形成する。

[0091] (トナーコア作製工程)

トナーコア作製工程としては、例えば、粉碎法、凝集法が好ましい。

[0092] 粉碎法では、結着樹脂と、内添剤（例えば、着色剤、離型剤、電荷制御剤、又は磁性粉）とを混合する。続けて、得られた混合物を溶融し、混練する

。続けて、得られた混練物を粉碎する。続けて、得られた粉碎物を分級する。その結果、所望の粒子径を有するトナーコアが得られる。粉碎法によれば、比較的容易にトナーコアを調製できる。トナーコアは粉碎法で作製することが好ましい。粉碎法は、凝集法に比べ、分散剤（例えば、界面活性剤）の使用量を低減できるため、粉碎法は、式（a）及び式（b）を満たすトナーに含まれるトナーコアを作製し易い。

[0093] 凝集法は、例えば、凝集工程及び合一化工程を含む。凝集工程では、トナーコアを構成する成分ごとに微粒子化された複数種類の微粒子を水性媒体中で凝集させて、複数種類のトナーコア成分を含む凝集粒子を形成する。合一化工程では、凝集粒子に含まれる成分を水性媒体中で合一化させてトナーコアを得る。凝集法によれば、形状が均一であり、粒子径の揃ったトナーコアを得やすい。

[0094] （シェル層形成工程）

シェル形成工程では、まず、水性媒体に、トナーコア作製工程で得られたトナーコアと、シェル層の材料とを添加し、トナーコア分散液を調製する。シェル層の材料としては、例えば、正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂粒子（以下、正帯電性粒子と記載する）と、疎水性熱可塑性樹脂粒子（以下、疎水性粒子と記載する）とを添加する。水性媒体中では、疎水性粒子及び正帯電性粒子が各々、トナーコアの表面に付着する。詳しくは、疎水性粒子が付着したトナーコアの表面を覆うように正帯電性粒子が付着すると考えられる。このように付着する理由は、疎水性粒子の水への親和性が、正帯電性粒子に比べて低いためであると考えられる。水性媒体としては、結着樹脂の溶解又は離型剤の溶出を防ぐ観点から、水が好ましい。

[0095] 続けて、調製したトナーコアの分散液を攪拌しながら、分散液の温度を所定の温度まで上昇させて、その温度に所定の時間保つ。これにより、トナーコアの表面に付着したシェル層の材料が重合反応して硬化する。その結果、トナーコアの表面にシェル層が形成され、トナー母粒子の分散液が得られる。

[0096] シェル層を硬化させる前に、疎水性粒子及び正帯電性粒子が各々トナーコアに付着しているために、シェル層を加熱して硬化させてもトナーコアの表面上で疎水性粒子と正帯電性粒子とは融着しにくい。また、加熱前の正帯電性粒子は親水性を有するため、水性媒体と疎水性粒子との界面に存在し易いと考えられる。しかし、シェル層の硬化反応が進むにつれて、正帯電性粒子の親水性は弱まる傾向にある。このため、シェル層の硬化反応中においては、正帯電性粒子が、キャピラリー効果によって、複数の疎水性粒子の間に移動すると考えられる。このような正帯電性粒子の移動により、正帯電性粒子は、複数の疎水性粒子から一部露出した状態（半埋没状態）となることがある。半埋没状態でシェル層が形成されると、突起部はシェル層の表面に形成され则认为られる。また、突起部は、正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂から実質的に構成され则认为られる。

[0097] 水性媒体中にトナーコアを良好に分散させる方法としては、例えば、分散液を強力に攪拌できる装置を用いてトナーコアを水性媒体中に機械的に分散させる方法が挙げられる。

[0098] 水性媒体のpHは、シェル層の材料を添加する前に、酸性物質を用いて4程度に調整されることが好ましい。水性媒体のpHを酸性側に調整することで、シェル層を形成するための重合反応が促進される。

[0099] シェル層の形成を良好に進行させるためには、トナーコアの表面でシェル層を形成する際の温度は、40℃以上95℃以下であることが好ましく、50℃以上80℃以下であることがより好ましい。

[0100] また、シェル層の材料の硬化開始温度は、疎水性熱可塑性樹脂のT_gよりも高く正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂のT_gよりも低いことが好ましい。このような温度でシェル層を形成すると、疎水性熱可塑性樹脂を選択的に硬化することができ、実質的に正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂から構成される突起部をシェル層の表面に形成し易い。

[0101] (洗浄工程)

洗浄工程では、トナー母粒子を洗浄液で洗浄する。上記のようにしてシェ

ル層を形成した後、トナー母粒子を含む分散液を常温（例えば、25℃）まで冷却する。その後、トナー母粒子を洗浄液で洗浄する。

[0102] 洗浄工程では、洗浄液を用いてトナー母粒子を洗浄する。洗浄液としては、例えば、水、又は酸が挙げられる。酸としては、例えば、無機酸（より具体的には、ホウ酸、硫酸、又は塩酸等）、有機酸（より具体的には、パラトルエンスルホン酸、又はクエン酸等）が挙げられる。これらのうち、水が好ましく、純度の高い水（具体的には、イオン交換水、蒸留水等）がより好ましい。好適な洗浄方法としては、トナー母粒子を含む分散液から、固液分離によりウェットケーキ状のトナー母粒子を回収し、得られたウェットケーキ状のトナー母粒子を、水を用いて洗浄する方法；分散液中のトナー母粒子を沈降させ、上澄み液を水と置換し、置換後にトナー母粒子を水に再分散させる方法が挙げられる。トナー母粒子を十分に洗浄することで、シェル層の表面層におけるアルカリ金属元素の存在量を低下させることができる。

[0103] 本実施形態に係るトナーの製造方法は、洗浄工程の後、必要に応じて、トナー母粒子を乾燥する工程（乾燥工程）、及びトナー母粒子の表面に外添剤を付着させる工程（外添工程）を経て、トナー母粒子の分散液からトナーが回収される。乾燥工程では、トナー母粒子を乾燥させる。トナー母粒子を乾燥させる好適な方法としては、乾燥機（例えば、スプレードライヤー、流動層乾燥機、真空凍結乾燥機、又は減圧乾燥機）を用いる方法が挙げられる。これらの方法の中では、乾燥中のトナー母粒子の凝集を抑制するため、スプレードライヤーを用いる方法が好ましい。スプレードライヤーを用いる場合、トナー母粒子の分散液と共に、シリカのような外添剤の分散液を噴霧することによって、トナー母粒子の表面に外添剤を付着させることができる。

[0104] 外添工程では、トナー母粒子の表面に外添剤を付着させる。外添剤を付着させる好適な方法としては、外添剤がトナー母粒子の表面に埋没しないような条件で、混合機（例えば、FMミキサー、又はナウターミキサー（登録商標））を用いて、トナー母粒子と外添剤とを混合する方法が挙げられる。

[0105] なお、上記トナーの製造方法は、要求されるトナーの構成又は特性等に応

じて任意に変更することができる。例えば溶媒にシェル層の材料を溶解させてから、溶媒中にトナーコアを添加してもよい。また、溶媒中にトナーコアを添加してから、溶媒にシェル層の材料を溶解させてもよい。シェル層の形成方法は任意である。例えば、*i n - s i t u*重合法、液中硬化被膜法、及びコアセルベーション法の何れの方法を用いて、シェル層を形成してもよい。また、トナーの用途に応じて、各工程を割愛してもよい。トナー母粒子の表面に外添剤を付着させない（外添工程を割愛する）場合には、トナー母粒子がトナー粒子に相当する。効率的にトナーを製造するためには、多数のトナー粒子を同時に形成することが好ましい。

実施例

[0106] 以下、実施例について説明する。表1及び表2に、実施例1～13のトナー及び比較例1～7のトナー（各々静電潜像現像用トナー）を示す。

[0107]

[表1]

	熱可塑性樹脂微粒				正帯電性微粒				反応時 pH	洗浄方法	7リ金属元素 の存在量	
	番号	粒子径 (nm)	T g (°C)	処分量 (mL)	番号	粒子径 (nm)	T g (°C)	処分量 (mL)			A (ppm)	A/B
実施例 1	A-I	31	71	30	B-I	55	103	2	7	イ>交換水	250	0.7
実施例 2	A-II	98	68	30	B-I	55	103	2	7	イ>交換水	230	0.7
実施例 3	A-III	27	104	30	B-I	55	103	2	7	イ>交換水	250	0.7
実施例 4	A-I	31	71	30	B-II	42	110	2	7	イ>交換水	250	0.7
実施例 5	A-I	31	71	30	B-III	75	72	2	7	イ>交換水	260	0.7
実施例 6	A-I	31	71	45	B-I	55	103	2	7	イ>交換水	280	0.6
実施例 7	A-I	31	71	15	B-I	55	103	2	7	イ>交換水	230	0.8
実施例 8	A-I	31	71	30	B-I	55	103	1	7	イ>交換水	250	0.7
実施例 9	A-I	31	71	30	B-I	55	103	3	7	イ>交換水	260	0.7
実施例 10	A-I	31	71	30	B-I	55	103	2	7	塩酸	200	0.7
実施例 11	A-I	31	71	30	B-I	55	103	2	7	塩酸 × 2	180	0.6
実施例 12	A-I	31	71	30	B-I	55	103	2	5	イ>交換水	220	0.8
実施例 13	A-I	31	71	30	B-I	55	103	2	4	イ>交換水	210	0.9

[0108] [表2]

	熱可塑性樹脂微粒子				正帯電性微粒子				反応時 pH	洗浄方法	7リ金属元素 の存在量	
	番号	粒子径 (nm)	T g (°C)	処分量 (mL)	番号	粒子径 (nm)	T g (°C)	処分量 (mL)			A (ppm)	A/B
比較例 1	A-IV	—	—	15	B-I	55	103	2	7	イッ交換水	2500	1.0
比較例 2	A-I	31	71	30	B-IV	—	—	2	7	イッ交換水	230	0.9
比較例 3	A-I	31	71	30	B-I	55	103	2	7	回数減	320	0.9
比較例 4	A-I	31	71	30	B-I	55	103	2	7	NaOH	550	1.0
比較例 5	A-I	31	71	30	B-I	55	103	2	8	イッ交換水	3200	0.4
比較例 6	A-I	31	71	30	B-I	55	103	2	2	イッ交換水	—	—
比較例 7	A-I	31	71	30	B-I	55	103	2	9	塩酸×2	250	0.4

[0109] (熱可塑性樹脂微粒子 A-Ⅰ の作製)

3つ口フラスコを反応容器として用いた。この3つ口フラスコは、温度計及び攪拌羽根を備えた容量1 Lの反応容器である。反応容器をウォーターバスにセットし、反応容器に、イオン交換水815 mL及びカチオン界面活性剤（花王株式会社製「コータミン（登録商標）24P」、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド）75 mLを投入した。続けて、ウォーターバスを用いて反応容器の内温を80℃に昇温した。その後、スチレン68 mL及びアクリル酸ブチル12 mLの混合液を調製した。そして、過硫酸カリウム0.5 gをイオン交換水30 mLに溶かした過硫酸カリウム溶液を調製した。調製した混合液及び過硫酸カリウム溶液を各々5時間かけて反応容器に滴下した。更に、反応容器の内温を80℃で2時間保持して重合を完結させた。その結果、熱可塑性樹脂微粒子 A-Ⅰ のサスペンションを得た。得られた熱可塑性樹脂微粒子 A-Ⅰ を透過型電子顕微鏡で観察し、数平均粒子径が31 nmであることを確認した。また、熱可塑性樹脂微粒子 A-Ⅰ のT_gは示差走査型熱量計による測定で71℃であった。なお、熱可塑性樹脂微粒子 A-Ⅰ は疎水性を有していた。

[0110] (熱可塑性樹脂微粒子 A-ⅠⅠ の作製)

カチオン界面活性剤の添加量を75 mLから25 mLに変更した以外は、熱可塑性樹脂微粒子 A-Ⅰ と同様の方法で熱可塑性樹脂微粒子 A-ⅠⅠ のサスペンションを作製した。得られた熱可塑性樹脂微粒子 A-ⅠⅠ を透過型電子顕微鏡で観察し、数平均粒子径が98 nmであることを確認した。また熱可塑性樹脂微粒子 A-ⅠⅠ のT_gは示差走査型熱量計による測定で68℃であった。なお、熱可塑性樹脂微粒子 A-ⅠⅠ は疎水性を有していた。

[0111] (熱可塑性樹脂微粒子 A-ⅠⅠⅠ の作製)

スチレンの使用量を68 mLから80 mLに変更し、及びアクリル酸ブチルの使用量を12 mLから0 mLに変更した（アクリル酸ブチルを使用しなかった）以外は、熱可塑性樹脂微粒子 A-Ⅰ と同様の方法で熱可塑性樹脂微粒子 A-ⅠⅠⅠ のサスペンションを作製した。得られた熱可塑性樹脂微粒子

A-111を透過型電子顕微鏡で観察し、数平均粒子径が27 nmであることを確認した。また、熱可塑性樹脂微粒子A-111のT_gは示差走査型熱量計による測定で104℃であった。なお、熱可塑性樹脂微粒子A-111は疎水性を有していた。

[0112] (正帯電性樹脂微粒子B-1の作製)

3つ口フラスコを反応容器として用いた。この3つ口フラスコは、温度計及び攪拌羽根を備えた容量1 Lの反応容器である。反応容器をウォーターバスにセットし、反応容器に、イオン交換水790 mL及びカチオン界面活性剤（花王株式会社製「コータミン（登録商標）24P」、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド）30 mLを投入した。続けて、ウォーターバスを用いて反応容器の内温を80℃に昇温した。その後、メタクリル酸メチル100 mL、アクリル酸ブチル30 mL、及びジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化四級塩20 mLの混合液を調製した。そして、過硫酸カリウム0.5 gをイオン交換水30 mLに溶かした過硫酸カリウム溶液を調製した。調製した混合液及び過硫酸カリウム溶液を各々5時間かけて反応容器に滴下した。更に、反応容器の内温を80℃で2時間保持して重合を完結させた。その結果、正帯電性樹脂微粒子B-1のサスペンションを得た。得られた正帯電性樹脂微粒子B-1を透過型電子顕微鏡で観察し、数平均粒子径が55 nmであることを確認した。また、正帯電性樹脂微粒子B-1のT_gは示差走査型熱量計による測定で103℃であった。なお、正帯電性樹脂微粒子B-1は親水性非水溶性を有していた。

[0113] (正帯電性樹脂微粒子B-11の作製)

ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化四級塩20 mLを2-（メタクリロイルオキシ）エチルトリメチルアンモニウムクロリド20 mLに変更した以外は、正帯電性樹脂微粒子B-1と同様の方法で正帯電性樹脂微粒子B-11のサスペンションを作製した。得られた正帯電性樹脂微粒子B-11を透過型電子顕微鏡で観察し、数平均粒子径が42 nmであることを確認した。また、正帯電性樹脂微粒子B-11のT_gは示差走査型熱量計による

測定で 110℃であった。なお、正帯電性樹脂微粒子 B-11 は親水性非水溶性を有していた。

[0114] (正帯電性樹脂微粒子 B-111 の作製)

ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化四級塩 20 mL を N-イソプロピルアクリルアミド 20 mL に変更した以外は、正帯電性樹脂微粒子 B-1 と同様の方法で正帯電性樹脂微粒子 B-111 のサスペンションを作製した。得られた正帯電性樹脂微粒子 B-111 を透過型電子顕微鏡で観察し、数平均粒子径が 75 nm であることを確認した。また、正帯電性樹脂微粒子 B-111 の T_g は示差走査型熱量計による測定で 72℃であった。なお、正帯電性樹脂微粒子 B-111 は親水性非水溶性を有していた。

[0115] 実施例 1

(トナーコアの作製)

低粘度ポリエステル樹脂 (T_g = 38℃、T_m = 65℃) 750 g と、中粘度ポリエステル樹脂 (T_g = 53℃、T_m = 84℃) 100 g と、高粘度ポリエステル樹脂 (T_g = 71℃、T_m = 120℃) 150 g と、離型剤 (カルナバワックス、株式会社加藤洋行製「カルナウバワックス 1 号」) 55 g と、着色剤 (フタロシアニンプルー、DIC 株式会社製「KET BLUE 111」) 40 g とを FM ミキサー (日本コークス工業株式会社製) を用いて回転速度 2400 rpm で混合した。得られた混合物を、二軸押出機 (株式会社池貝製「PCM-30」) を用いて、材料投入量 5 kg/時、回転速度 160 rpm、設定温度範囲 100℃以上 130℃以下の条件で熔融し、混練した。得られた混練物を冷却した後、混練物を粉砕機 (ホソカワミクロン株式会社製「ロートプレックス (登録商標)」) で粗粉砕した。次いで、得られた粗粉砕品をジェットミル (日本ニューマチック工業株式会社製「超音波ジェットミル I 型」) で微粉砕した。続けて、得られた微粉砕品を分級機 (日鉄鉱業株式会社製「エルボージェット E J-L A B O 型」) で分級した。その結果、トナーコアが得られた。

[0116] (シェル層形成工程)

3つ口フラスコを反応容器として用いた。この3つ口フラスコは、温度計及び攪拌羽根を備えた容量1 Lの反応容器である。反応容器をウォーターバスにセットし、反応容器にイオン交換水300 mLを投入した。続けて、ウォーターバスを用いて反応容器の内温を30℃に保持した。次いで、反応容器に水酸化ナトリウムを加えて、反応容器の内容物のpHを7に調整した。pH調整後、反応容器に、シェル層の原料として、正帯電性樹脂微粒子B-1のサスペンション2 mLと、熱可塑性樹脂微粒子A-1のサスペンション30 mLとを添加した。シェル層の材料を水性媒体に溶解させ、シェル層の材料の水溶液を得た。得られた水溶液に300 gのトナーコアを添加し、反応容器の内容物を回転速度200 rpmで1時間攪拌した。次いで、反応容器に、イオン交換水300 mLを追加した。その後、フラスコの内容物を回転速度100 rpmで攪拌しながら、+1℃/分の速度で反応容器の内温を70℃まで昇温した。その後、温度70℃及び回転速度100 rpmの条件で反応容器の内容物を2時間攪拌し続けた。次いで、反応容器の内容物を、常温（25℃）まで冷却して、トナー母粒子を含む分散液を得た。

[0117] （洗浄工程）

ブフナーロートを用いて、トナー母粒子を含む分散液から、ウェットケーキ状のトナー母粒子を濾取した。続けて、ウェットケーキ状のトナー母粒子を再度イオン交換水に分散させてトナー母粒子を洗浄した。こうしたイオン交換水によるトナー母粒子の洗浄を5回繰り返した。

[0118] （乾燥工程）

洗浄工程で得られたウェットケーキ状のトナー母粒子を、50質量%のエタノール水溶液に分散させてスラリーを調製した。得られたスラリーを連続式表面改質装置（フロイント産業株式会社製「コートマイザー（登録商標）」）に供給することにより、スラリー中のトナー母粒子を乾燥させた。その結果、トナー母粒子を得た。乾燥条件は、熱風温度45℃、及びブローア一風量2 m³/分に設定した。

[0119] （外添工程）

乾燥工程で得られたトナー母粒子100質量部と、乾式シリカ微粒子（日本アエロジル株式会社製「AEROSIL（登録商標）REA90」）1.0質量部とを、容量10LのFMミキサー（日本コークス工業株式会社製）を用いて5分間混合して、トナー母粒子の表面に外添剤を付着させた。その後、得られたトナーを、200メッシュ（目開き75 μ m）の篩により篩別して、実施例1のトナーを得た。走査型電子顕微鏡を用いてトナーを観察したところ、トナーのシェル層は、海島構造及び突起物を有することが確認された。確認された海島構造は、正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂を島とし、疎水性熱可塑性樹脂を海とする構造であった。また、確認された突起物は、正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂から実質的に構成されていた。

[0120] 実施例2

シェル層形成工程において、熱可塑性樹脂微粒子A-Iのサスペンション30mLの代わりに熱可塑性樹脂微粒子A-IIのサスペンション30mLを使用した以外は、実施例1のトナーと同様の方法で実施例2のトナーを得た。実施例1のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認された。

[0121] 実施例3

シェル層形成工程において、熱可塑性樹脂微粒子A-Iのサスペンション30mLの代わりに熱可塑性樹脂微粒子A-IIIのサスペンション30mLを使用した以外は、実施例1のトナーと同様の方法で実施例3のトナーを得た。実施例1のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認された。

[0122] 実施例4

シェル層形成工程において、正帯電性樹脂微粒子B-Iのサスペンション2mLの代わりに正帯電性樹脂微粒子B-IIのサスペンション2mLを使用した以外は、実施例1のトナーと同様の方法で実施例4のトナーを得た。実施例1のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認された。

[0123] 実施例 5

シェル層形成工程において、正帯電性樹脂微粒子 B-1 のサスペンション 2 mL の代わりに正帯電性樹脂微粒子 B-1-1 のサスペンション 2 mL を使用した以外は、実施例 1 のトナーと同様の方法で実施例 5 のトナーを得た。実施例 1 のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認された。

[0124] 実施例 6

シェル層形成工程において、熱可塑性樹脂微粒子 A-1 のサスペンションの添加量を 30 mL から 45 mL に変更した以外は実施例 1 のトナーと同様の方法で実施例 6 のトナーを調製した。実施例 1 のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認された。

[0125] 実施例 7

シェル層形成工程において、熱可塑性樹脂微粒子 A-1 のサスペンションの添加量を 30 mL から 15 mL に変更した以外は実施例 1 のトナーと同様の方法で実施例 7 のトナーを調製した。実施例 1 のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認された。

[0126] 実施例 8

シェル層形成工程において、正帯電性樹脂微粒子 B-1 のサスペンションの添加量を 2 mL から 1 mL に変更した以外は実施例 1 のトナーと同様の方法で実施例 8 のトナーを調製した。実施例 1 のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認された。

[0127] 実施例 9

シェル層形成工程において、正帯電性樹脂微粒子 B-1 のサスペンションの添加量を 2 mL から 3 mL に変更した以外は実施例 1 のトナーと同様の方法で実施例 9 のトナーを調製した。実施例 1 のトナーにおけるシェル層の観

察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認された。

[0128] 実施例 10

洗浄工程における初回の洗浄でイオン交換水に代えて 0.1 N 塩酸を用いた以外は、実施例 1 のトナーと同様の方法で実施例 10 のトナーを調製した。実施例 1 のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認された。

[0129] 実施例 11

洗浄工程における初回及び 2 回目の洗浄でイオン交換水に代えて 0.1 N 塩酸を用いた以外は、実施例 1 のトナーと同様の方法で実施例 11 のトナーを調製した。実施例 1 のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認された。

[0130] 実施例 12

シェル層形成工程において、水酸化ナトリウムを用いて、フラスコ内の水性媒体の pH を 5 に変更した以外は、実施例 1 のトナーと同様の方法で実施例 12 のトナーを調製した。実施例 1 のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認された。

[0131] 実施例 13

シェル層形成工程において、水酸化ナトリウムを用いて、フラスコ内の水性媒体の pH を 4 に変更した以外は、実施例 1 のトナーと同様の方法で実施例 13 のトナーを調製した。実施例 1 のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認された。

[0132] 比較例 1

シェル層形成工程において、熱可塑性樹脂微粒子 A-I のサスペンション 30 mL の代わりに熱可塑性樹脂微粒子 A-IV のサスペンション（東ソー

株式会社製「ポリナス（登録商標） PS-50」（水溶性ポリスチレンスルホン酸ナトリウム）、固形分濃度20%）15 mLを使用した以外は実施例1のトナーと同様の方法で比較例1のトナーを調製した。なお、熱可塑性樹脂微粒子A-1Vは水溶性であった。実施例1のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認されなかった。

[0133] 比較例2

シェル層形成工程において、正帯電性樹脂微粒子B-1のサスペンション2 mLの代わりに正帯電性樹脂微粒子B-1Vのサスペンション（DIC株式会社製「BECKAMINE（登録商標） A-1」、樹脂：水溶性ポリアクリルアミド、固形分濃度：11%）2 mLを使用した以外は実施例1のトナーと同様の方法で比較例2のトナーを調製した。なお、正帯電性樹脂微粒子B-1Vは水溶性を有していた。実施例1のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認されなかった。

[0134] 比較例3

洗浄工程において、洗浄回数を5回から3回に変更した以外は実施例1のトナーと同様の方法で比較例3のトナーを調製した。実施例1のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認された。

[0135] 比較例4

洗浄工程における初回の洗浄で、イオン交換水に代えて、0.1 N水酸化ナトリウム水溶液を用いた以外は実施例1のトナーと同様の方法で比較例4のトナーを調製した。実施例1のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認された。

[0136] 比較例5

シェル層形成工程において、反応時のpHを7から8に変更した以外は、

実施例 1 のトナーと同様の方法で比較例 5 のトナーを調製した。実施例 1 のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認された。

[0137] 比較例 6

シェル層形成工程において、反応時の pH を 7 から 2 に変更した以外は、実施例 1 のトナーと同様の方法で比較例 6 のトナーを調製した。実施例 1 のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認された。

[0138] 比較例 7

シェル層形成工程において、反応時の pH を 7 から 9 に変更した以外は、実施例 1 のトナーと同様の方法で比較例 7 のトナーを調製した。実施例 1 のトナーにおけるシェル層の観察と同様にして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、シェル層の海島構造及び突起部が確認された。

[0139] [評価方法]

各試料（実施例 1 ～ 13 及び比較例 1 ～ 7 のトナー）の評価方法は、以下の通りである。

[0140] （耐熱保存性）

試料（トナー）2 g を容量 20 mL のポリ容器に秤量し、60℃に設定された恒温器内に 3 時間静置した。その結果、耐熱保存性評価用の試料を得た。その後、耐熱保存性評価用の試料を、パウダーテスター（ホソカワミクロン株式会社製）のマニュアルに従い、レオスタッド目盛り 5 及び時間 30 秒の条件で、100 メッシュ（目開き 150 μm）の篩を用いて篩別した。篩別後に、篩上に残留した試料の質量を測定した。篩別前の試料の質量と、篩別後に篩上に残留した試料の質量とから、以下の式にしたがってトナーの凝集度（質量％）を算出した。

$$\text{凝集度（質量％）} = (\text{篩上に残留した試料の質量} / \text{篩別前の試料の質量}) \times 100$$

算出された凝集度から、下記基準にしたがってトナーの耐熱保存性を評価し

た。

○（良い）：凝集度が50質量%以下であった。

×（悪い）：凝集度が50質量%を超えた。

[0141]（低温定着性）

現像剤用キャリア（京セラドキュメントソリューションズ株式会社製「T A S K a l f a 5 5 5 0 c i」用キャリア）と、キャリアの質量に対して10質量%のトナーとを、ボールミルを用いて30分間混合し、評価用の2成分現像剤を調製した。

[0142] 上記のようにして調製した2成分現像剤を用いて画像を形成して、トナーの低温定着性を評価した。評価機としてR o l l e r - R o l l e r方式の加熱加圧型の定着装置（ニップ幅8mm）を有するカラープリンターを用いた。このカラープリンターは、京セラドキュメントソリューションズ株式会社製「F S - C 5 2 5 0 D N」を改造して定着温度を変更可能にした評価機であった。上記のようにして調製した2成分現像剤を評価機の現像装置に投入し、試料（トナー）を評価機のトナーコンテナに投入した。

[0143] 試料（トナー）の定着性を評価する場合には、上記評価機を用いて、線速200mm/秒（ニップ通過時間40m秒）及びトナー載り量1.0mg/cm²の条件で、評価用紙に評価用画像を形成した。評価用紙は、A4サイズ及び90g/m²の紙であった。評価用画像は、大きさ25mm×25mm、印字率100%のソリッド画像であった。続けて、評価用画像が形成された紙を定着装置に通した。定着温度の設定範囲は100℃以上200℃以下であった。詳しくは、定着装置の定着温度を100℃から徐々に上昇させて、トナー（ソリッド画像）を評価用紙に定着できる最低温度（最低定着温度）を各々測定した。

[0144] 最低定着温度の測定においてトナーを定着させることができたか否かは、以下に示すような折擦り試験で確認した。詳しくは、評価用画像を形成した面が内側となるように評価用紙を半分に折り曲げ、布帛で覆った1kgの分銅を用いて、折り目上を5往復摩擦した。続けて、評価用紙を広げ、評価用

紙の折り曲げ部（ソリッド画像が形成された部分）を観察した。そして、折り曲げ部のトナーの剥がれの長さ（剥がれ長）を測定した。剥がれ長が1 mm未満となる定着温度のうちの最低温度を、最低定着温度とした。

[0145] 算出された最低定着温度から、下記基準にしたがって低温定着性を評価した。

○（良い）：最低定着温度が160℃以下であった。

×（悪い）：最低定着温度が160℃超であった。

[0146] （帯電立ち上がり性能）

試料（トナー）のトナー母粒子に、Cu-Zn系フェライトキャリア（パウダーテック社製「F-80」）を添加して、トナー濃度10質量%の現像剤を調製した。調製した現像剤を室温環境（R/R環境：温度20℃、相対湿度65%RH）下で一晩静置した。静置した現像剤を混合装置（WAB社製「ターブラー（登録商標）ミキサー」）を用いて、3分間混合した。Q/mメーター（トレック社製「MODEL 210HS-2A」）を用いて、3分混合後の現像剤中のトナーの帯電量（以下、3分混合後の帯電量と記載する）を測定した。

[0147] なお、現像剤中のトナーの帯電量は、以下に示す条件で測定された。Q/mメーターの測定セルに現像剤0.10gを投入し、投入された現像剤のうちトナーのみを篩を介して10秒間吸引した。吸引されたトナーの総電気量（ μC ）及び吸引されたトナーの質量（g）を測定した。得られた総電気量及び質量から以下の式にしたがって現像剤中のトナーの帯電量（ $\mu\text{C/g}$ ）を算出した。

現像剤中のトナーの帯電量（ $\mu\text{C/g}$ ）＝吸引されたトナーの総電気量（ μC ）／吸引されたトナーの質量（g）

[0148] また、静置した現像剤の混合時間を3分間から30分間に変更した以外は、3分混合後の帯電量と同様にして、30分間混合後の現像剤中のトナーの帯電量（以下、30分混合後の帯電量と記載する）を測定した。

[0149] 得られた3分混合後の帯電量及び30分混合後の帯電量から、以下の式に

したがって帯電立ち上がり割合を算出した。

$$\text{帯電立ち上がり割合 (\%)} = (\text{3分混合後の帯電量} / \text{30分混合後の帯電量}) \times 100$$

算出した帯電立ち上がり割合から、下記基準にしたがってトナーの帯電立ち上がり性能を評価した。

○（良い）：帯電立ち上がり割合が60%以上であった。

×（悪い）：帯電立ち上がり割合が60%未満であった。

[0150] （帯電安定性）

試料（トナー）のトナー母粒子に、Cu-Zn系フェライトキャリア（パウダーテック社製「F-80」）を添加して、トナー濃度10質量%トナー粒子の現像剤を調製した。調製した現像剤を室温環境（R/R環境：温度20℃、相対湿度65%RH）下で一晩静置した。静置した現像剤を、混合装置（WAB社製「ターブラー（登録商標）ミキサー」）を用いて、30分間混合した。Q/mメーター（トレック社製「MODEL 210HS-2A」）を用いて、混合後の現像剤中のトナーの帯電量（以下、R/R環境での帯電量と記載する）を測定した。また、調製した現像剤を高温高湿環境（H/H環境：温度32℃、湿度80%RH）下で静置した以外は、R/R環境での帯電量と同様にして、混合後の現像剤中のトナーの帯電量（以下、H/H環境での帯電量と記載する）を測定した。得られたH/H環境での帯電量及びR/R環境での帯電量から、以下の式にしたがって環境帯電量変化率を算出した。

$$\text{環境帯電量変化率 (\%)} = [(\text{H/H環境での帯電量}) \div (\text{R/R環境での帯電量})] \times 100$$

[0151] 算出した環境帯電変化率から、下記基準にしたがってトナーの帯電安定性を評価した。

○（良い）：環境帯電量変化率が80%以上であった。

×（悪い）：環境帯電量変化率が80%未満であった。

[0152] （シェル層の表面層におけるアルカリ金属元素の存在量A）

試料（トナー）0.5 gを、内径10 mmの錠剤成形器に入れて、80℃に加熱しながら成型した。その結果、薄膜状の測定用試料を得た。測定する直前に測定用試料を前処理（Arエッチング）し、測定用試料の表面の汚染物質を除去した。なお、Arエッチングは、Arガス0.5 MPa及び加速電圧1 kVの条件で行われた。

[0153] 前処理された測定用試料について、X線光電子分光分析装置（アルバック・ファイ社製「モデル5400」）を用いて、存在量Aに応じた測定値を得た。測定条件は以下の通りである。

- ・ X線源：Mg K α
- ・ X線源の電圧電流値：400 W
- ・ 検量線：清浄なプラスチックフィルム上に既知量のアルカリ金属塩水溶液をスプレーして乾燥させ、測定することで検量線を作成した。
- ・ 測定領域（X線照射範囲）：直径1 mm
- ・ n数：3以上
- ・ Pass Energy：70 eV
- ・ Step Size：0.25 eV
- ・ 測定元素：アルカリ金属元素（ナトリウム、カリウム）

[0154] 得られた測定値と、あらかじめ作成した検量線とに基づいて、シェル層の表面層におけるアルカリ金属元素の存在量A（X線光電子分光法で測定されるシェル層の表面層におけるアルカリ金属元素の存在量A）を求めた。

[0155] （トナー粒子全体におけるアルカリ金属元素の存在量B）

存在量Bの測定でも、上述した存在量Aの測定と同様、前処理された測定用試料を得た。

[0156] 前処理された測定用試料について、蛍光X線分析装置（株式会社リガク製「ZSX 100e」）を用いて、存在量Bに応じた測定値を得た。測定条件は以下の通りである。

- ・ X線源：Rh
- ・ X線源の電圧電流値：50 kV、50 mA

- ・検量線：トナー粒子の全構成元素についての蛍光X線のNet強度を測定し、検量線を作成した。
- ・測定領域（X線照射範囲）：直径30mm
- ・n数：3以上
- ・StepSize：0.050°（2θ）
- ・測定元素：アルカリ金属元素（ナトリウム、カリウム）

[0157] 得られた測定値と、あらかじめ作成した検量線とに基づいて、トナー粒子全体におけるアルカリ金属元素の存在量（蛍光X線法で測定されるトナー粒子全体におけるアルカリ金属元素の存在量B）を求めた。

[0158] （比の値A／B）

存在量Aを存在量Bで除して、アルカリ金属元素の存在量の比の値A／B（＝存在量A／存在量B）を求めた。

[0159] [評価結果]

各試料（実施例1～13及び比較例1～7のトナー）の各々についての評価結果は以下の通りである。

[0160] 表3及び表4に、トナーの低温定着性、耐熱保存性、及び帯電安定性（詳しくは、帯電安定性、及び帯電立ち上がり性）の各々の評価結果を示す。

[0161]

[表3]

	耐熱保存性		低温定着性		帯電特性			
					帯電立ち上がり性		帯電安定性	
	凝集度 (質量%)	判定	最低定着温度 (°C)	判定	帯電立ち上がり割合 (%)	判定	帯電量変化率 (%)	判定
実施例 1	25	○	149	○	72	○	85	○
実施例 2	47	○	145	○	70	○	87	○
実施例 3	20	○	152	○	78	○	85	○
実施例 4	28	○	148	○	68	○	86	○
実施例 5	22	○	149	○	62	○	85	○
実施例 6	18	○	157	○	80	○	82	○
実施例 7	42	○	147	○	70	○	86	○
実施例 8	25	○	148	○	64	○	86	○
実施例 9	27	○	150	○	82	○	85	○
実施例 10	32	○	149	○	80	○	88	○
実施例 11	35	○	149	○	82	○	90	○
実施例 12	36	○	148	○	84	○	88	○
実施例 13	40	○	146	○	86	○	90	○

[0162]

[表4]

	耐熱保存性		低温定着性		帯電特性		
					帯電立ち上がり性		帯電安定性
	凝集度 (質量%)	判定	最低定着温度 (°C)	判定	帯電立ち上がり割合 (%)	判定	判定
比較例 1	66	×	145	○	62	○	×
比較例 2	28	○	148	○	58	×	○
比較例 3	26	○	149	○	63	○	×
比較例 4	32	○	148	○	52	×	×
比較例 5	43	○	145	○	33	×	×
比較例 6	—	—	—	—	—	—	—
比較例 7	35	○	149	○	39	×	○

[0163] 実施例 1 ～ 13 に係るトナーは、前述の構成（１）を有するトナーであった。詳しくは、実施例 1 ～ 13 に係るトナーは各々、トナーコアと、トナーコアの表面を被覆するシェル層とを含むトナー粒子を含んでいた。シェル層

が、疎水性熱可塑性樹脂と正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂とを含んでいた。

[0164] 実施例 1 ～ 13 に係るトナーは、前述の構成 (2) を有するトナーであった。詳しくは、実施例 1 ～ 13 に係るトナーは各々、存在量 A が 300 ppm 以下であり、比の値 A/B が 0.5 以上 1.0 未満であった。

[0165] 実施例 1 ～ 13 に係るトナーは、比較例 1 ～ 7 に係るトナーに比べ、各々、低温定着性、耐熱保存性、及び帯電特性 (帯電安定性及び帯電立ち上がり性) に優れていた。

[0166] 実施例 1、3 ～ 6、及び 8 ～ 9 に係るトナーは、前述の構成 (2-1) を有するトナーであった。詳しくは、実施例 1、3 ～ 6、及び 8 ～ 9 に係るトナーは各々、存在量 A が 230 ppm より大きく 300 ppm 以下であった。

[0167] 実施例 1、3 ～ 6、及び 8 ～ 9 に係るトナーは、耐熱保存性の評価において凝集率が 28% 以下であった。

[0168] 実施例 1、3 ～ 6、及び 8 ～ 9 に係るトナーは、実施例 2、7、及び 10 ～ 13 に係るトナーに比べ、より耐熱保存性に優れていた。

[0169] 実施例 10 ～ 13 に係るトナーは、前述の構成 (2-2) を有するトナーであった。詳しくは、実施例 10 ～ 13 に係るトナーは各々、存在量 A が 180 ppm より大きく 230 ppm 未満であった。

[0170] 実施例 10 ～ 13 に係るトナーは、帯電安定性の評価において帯電量変化率が 88% 以上であった。

[0171] 実施例 10 ～ 13 に係るトナーは、実施例 1 ～ 9 に係るトナーに比べ、より帯電安定性に優れていた。

[0172] 実施例 12 ～ 13 に係るトナーは、前述の構成 (2-2) 及び構成 (2-3) を有するトナーであった。詳しくは、実施例 12 ～ 13 に係るトナーは各々、存在量 A が 180 ppm より大きく 230 ppm 未満であり、 A/B が 0.8 以上 0.9 以下であった。

[0173] 実施例 12 ～ 13 に係るトナーは、帯電立ち上がり性の評価において帯電

立ち上がり割合が84%以上であった。

[0174] 実施例12～13に係るトナーは、実施例1～11に係るトナーに比べ、より帯電立ち上がり性に優れていた。

産業上の利用可能性

[0175] 本発明に係る静電潜像現像用トナーは、例えば複写機又はプリンターにおいて画像を形成するために用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] トナーコアと、前記トナーコアの表面を被覆するシェル層とを含むトナー粒子を、複数有する静電潜像現像用トナーであって、
前記シェル層は、疎水性熱可塑性樹脂と、正帯電性を有する親水性非水溶性樹脂とを含み、
X線光電子分光法で測定される前記シェル層の表面層におけるアルカリ金属元素の存在量Aと、蛍光X線法で測定される前記トナー粒子全体におけるアルカリ金属元素の存在量Bとは、以下に示す式（a）及び式（b）を満たす、静電潜像現像用トナー。
$$A \leq 300 \text{ ppm} \cdots (a)$$
$$0.5 \leq A/B < 1.0 \cdots (b)$$
- [請求項2] 前記存在量Aは以下に示す式（c）を満たす、請求項1に記載の静電潜像現像用トナー。
$$230 \text{ ppm} < A \leq 300 \text{ ppm} \cdots (c)$$
- [請求項3] 前記存在量Aは以下に示す式（d）を満たす、請求項1に記載の静電潜像現像用トナー。
$$180 \text{ ppm} < A < 230 \text{ ppm} \cdots (d)$$
- [請求項4] 前記存在量Aと前記存在量Bとは以下に示す式（e）を満たす、請求項3に記載の静電潜像現像用トナー。
$$0.8 \leq A/B \leq 0.9 \cdots (e)$$
- [請求項5] 前記トナーコアは粉碎法で作製される、請求項1に記載の静電潜像現像用トナー。
- [請求項6] 前記シェル層は、前記親水性非水溶性樹脂を島とし、前記疎水性熱可塑性樹脂を海とする海島構造を有する、請求項1に記載の静電潜像現像用トナー。
- [請求項7] 前記シェル層は、前記シェル層の表面に突起部を有し、
前記突起部は、実質的に前記親水性非水溶性樹脂から構成される、請求項1に記載の静電潜像現像用トナー。

- [請求項8] 前記疎水性熱可塑性樹脂はスチレンーアクリル酸系共重合体を含み、
- 前記親水性非水溶性樹脂はアクリル酸系樹脂を含み、
- 前記アクリル酸系樹脂は、正帯電性の官能基を有するモノマー由来の繰り返し単位を含む、請求項1に記載の静電潜像現像用トナー。
- [請求項9] 請求項1に記載の静電潜像現像用トナーの製造方法であって、
- 前記トナーコアを粉砕法で作製するトナーコア作製工程と、
- 水性媒体中で前記トナーコアの表面に前記シェル層を形成するシェル層形成工程と、
- 前記式（a）及び前記式（b）を満たすように、前記トナー粒子を洗浄液で洗浄する洗浄工程と
- を含む、静電潜像現像用トナーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/08(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G9/08, G03G9/087

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2006-64960 A (KYOCERA Chemical Corp.), 09 March 2006 (09.03.2006), paragraphs [0026] to [0028], [0035] to [0036] (Family: none)	1-4, 6 1-4, 6 5, 7-9
X Y A	JP 2013-120210 A (Morimura Chemicals Ltd.), 17 June 2013 (17.06.2013), paragraphs [0056], [0062] to [0067] (Family: none)	1-5, 8-9 1-5, 8-9 6-7
X Y A	JP 2015-64573 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 April 2015 (09.04.2015), paragraphs [0036], [0077], [0090] to [0093], [0097], [0110]; examples & WO 2015/030208 A1	1-5, 8-9 1-5, 8-9 6-7

☒ 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
20 June 2016 (20.06.16)

Date of mailing of the international search report
28 June 2016 (28.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061573

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-91379 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 06 April 2006 (06.04.2006), paragraphs [0067] to [0069], [0095], [0099]; examples 12 to 13 (Family: none)	1-6, 8-9
A	JP 10-207125 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 07 August 1998 (07.08.1998), paragraph [0023] (Family: none)	1-9
A	JP 5-80589 A (Ricoh Co., Ltd.), 02 April 1993 (02.04.1993), paragraphs [0054], [0060] to [0061] & US 5418103 A examples	7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

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

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2006-64960 A（京セラケミカル株式会社）2006.03.09, [0026] — [0028]、[0035] — [0036]（ファミリーなし）	1-4, 6 1-4, 6 5, 7-9
X Y A	JP 2013-120210 A（森村ケミカル株式会社）2013.06.17, [0056]、 [0062] — [0067]（ファミリーなし）	1-5, 8-9 1-5, 8-9 6-7

☒ 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

20.06.2016

国際調査報告の発送日

28.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

福田 由紀

2H

9112

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
X Y A	JP 2015-64573 A (三菱化学株式会社) 2015. 04. 09, [0036]、[0077]、 [0090] – [0093]、[0097]、[0110]、実施例 & WO 2015/030208 A1	1-5, 8-9 1-5, 8-9 6-7
Y	JP 2006-91379 A (富士ゼロックス株式会社) 2006. 04. 06, [0067] – [0069]、[0095]、[0099]、実施例 1 2 – 1 3 (ファミリーなし)	1-6, 8-9
A	JP 10-207125 A (富士ゼロックス株式会社) 1998. 08. 07, [0023] (フ ァミリーなし)	1-9
A	JP 5-80589 A (株式会社リコー) 1993. 04. 02, [0054]、[0060] – [0061] & US 5418103 A, examples	7