

(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
2017年1月12日(12.01.2017)



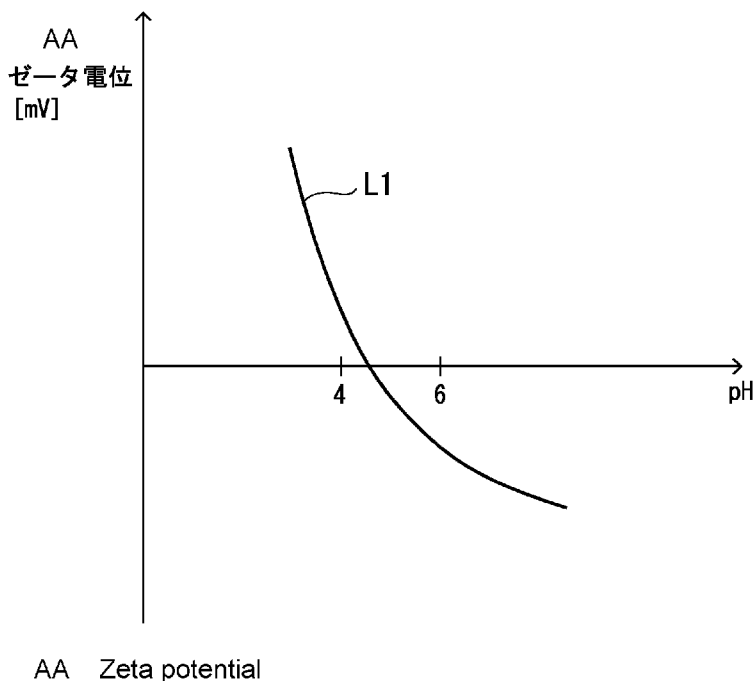
(10) 国際公開番号

WO 2017/006870 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/08 (2006.01) G03G 9/097 (2006.01)
G03G 9/087 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069676
- (22) 国際出願日: 2016年7月1日(01.07.2016)
- (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 2015-136180 2015年7月7日(07.07.2015) 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: 小島 誠司(OJIMA Seishi); 〒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), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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: POSITIVELY CHARGED TONER

(54) 発明の名称: 正帯電性トナー



(57) Abstract: A positively charged toner that comprises a plurality of toner particles provided with a core and a shell layer formed on the core surface. The core comprises a polyester resin. The shell layer covers 40-80% inclusive of the surface area of the core. When the zeta potentials of the positively charged toner, said positively charged toner being in a state where the toner particles contain no external additive, measured in an aqueous medium at pH 3, 4, 6 and 7 are referred to as $\zeta(3)$, $\zeta(4)$, $\zeta(6)$ and $\zeta(7)$ respectively, $\zeta(4)$ is higher than 0 V, $\zeta(6)$ is lower than 0 V, and the requirement $|\zeta(3)-\zeta(4)| > |\zeta(6)-\zeta(7)|$ is satisfied.

(57) 要約: 正帯電性トナーが、コアと、コアの表面に形成されたシェル層とを備えるトナー粒子を、複数含む。コアは、ポリエステル樹脂を含有する。シェル層は、コアの表面領域のうち40%以上80%以下の面積を覆っている。pH 3、4、6、7の水溶性媒体中で測定される、トナー粒子が外添剤を備えていない状態の正帯電性トナーのゼータ電位を、それぞれ $\zeta(3)$ 、 $\zeta(4)$ 、 $\zeta(6)$ 、 $\zeta(7)$ と表す場合、 $\zeta(4)$ は0Vよりも大きく、 $\zeta(6)$ は0V未満であり、かつ、

$|\zeta(3) - \zeta(4)| > |\zeta(6) - \zeta(7)|$ の関係を満足する。

明 細 書

発明の名称：正帯電性トナー

技術分野

[0001] 本発明は、正帯電性トナーに関し、特に正帯電性のカプセルトナーに関する。

背景技術

[0002] カプセルトナーに含まれるトナー粒子は、コアと、コアの表面に形成されたシェル層（カプセル層）とを備える。特許文献1に記載されるトナー粒子では、シェル層（被覆層）が、非晶性ポリエステル樹脂を含有する微小樹脂粒子で構成される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-14757号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1に開示される技術だけでは、耐熱保存性と定着性との優れて、画像を好適に形成することのできるトナーを提供することは困難である。

[0005] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、耐熱保存性と定着性との両方に優れて、画像を好適に形成することのできるトナー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

[0006] 本発明に係る正帯電性トナーは、コアと、前記コアの表面に形成されたシェル層とを備えるトナー粒子を、複数含む。前記コアは、ポリエステル樹脂を含有する。前記シェル層は、前記コアの表面領域のうち40%以上80%以下の面積を覆っている。pH3、4、6、7の水性媒体中で測定される、前記トナー粒子が外添剤を備えていない状態の前記正帯電性トナーのゼータ

電位を、それぞれ $\zeta(3)$ 、 $\zeta(4)$ 、 $\zeta(6)$ 、 $\zeta(7)$ と表す場合、 $\zeta(4)$ は0Vよりも大きく、 $\zeta(6)$ は0V未満であり、かつ、 $|\zeta(3) - \zeta(4)| > |\zeta(6) - \zeta(7)|$ の関係を満足する。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、耐熱保存性と定着性との両方に優れて、画像を好適に形成することのできるトナーを提供することが可能になる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の実施形態に係る正帯電性トナーについて、トナー母粒子のゼータ電位のプロファイルの一例を示す。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、粉体（より具体的には、トナーコア、トナー母粒子、外添剤、又はトナー等）に関する評価結果（形状又は物性などを示す値）は、何ら規定していなければ、相当数の粒子について測定した値の個数平均である。また、粉体の粒子径は、何ら規定していなければ、粒子の円相当径（ヘイウッド径：粒子の投影面積と同じ面積を有する円の直径）である。

[0010] 帯電性の強さは、何ら規定していなければ、摩擦帯電し易さに相当する。例えばトナーは、日本画像学会から提供される標準キャリア（アニオン性：N-O1、カチオン性：P-O1）と混ぜて攪拌することで、摩擦帯電させることができる。摩擦帯電させる前と後とでそれぞれ、例えばKFM（ケルビンプローブフォース顕微鏡）でトナー粒子の表面電位を測定し、摩擦帯電の前後での電位の変化が大きい部位ほど帯電性が強いことになる。

[0011] 疎水性の強さ（又は親水性の強さ）は、例えば水滴の接触角（水の濡れ易さ）で表すことができる。水滴の接触角が大きいほど疎水性が強い。

[0012] 水性媒体は、水を主成分とする媒体（より具体的には、純水、又は水と極性媒体との混合液等）である。水性媒体は溶媒として機能してもよい。水性媒体中に溶質が溶けていてもよい。水性媒体は分散媒として機能してもよい。水性媒体中に分散質が分散していてもよい。水性媒体中の極性媒体として

は、例えば、アルコール（より具体的には、メタノール又はエタノール等）を使用できる。水性媒体の沸点は約100℃である。

[0013] 以下、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。また、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、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルを包括的に「（メタ）アクリロニトリル」と総称する場合がある。また、イオン化して塩を形成し得る官能基及びその塩を包括的に「親水性官能基」と総称する場合がある。親水性官能基の例としては、酸基（より具体的には、カルボキシル基又はスルホ基等）、水酸基、及びこれらの塩（より具体的には、 -COONa 、 $\text{-SO}_3\text{Na}$ 、又は -ONa 等）が挙げられる。各化学式中の繰返し単位の添え字「 n 」は、各々独立して、その繰返し単位の繰返し数（モル数）を示している。何ら規定していなければ、 n （繰返し数）は任意である。

[0014] 本実施形態に係るトナーは、正帯電性トナーであり、静電潜像の現像に好適に用いることができる。本実施形態のトナーは、複数のトナー粒子（それぞれ後述する構成を有する粒子）を含む粉体である。トナーは、1成分現像剤として使用してもよい。また、混合装置（例えば、ボールミル）を用いてトナーとキャリアとを混合して2成分現像剤を調製してもよい。高画質の画像を形成するためには、キャリアとしてフェライトキャリアを使用することが好ましい。また、長期にわたって高画質の画像を形成するためには、キャリアコアと、キャリアコアを被覆する樹脂層とを備える磁性キャリア粒子を使用することが好ましい。キャリア粒子に磁性を付与するためには、キャリアコアを磁性材料で形成してもよいし、樹脂層中に磁性粒子を分散させてもよい。高画質の画像を形成するためには、2成分現像剤におけるトナーの量は、キャリア100質量部に対して、5質量部以上15質量部以下であることが好ましく、8質量部以上12質量部以下であることがより好ましい。なお、2成分現像剤に含まれる正帯電性トナーは、キャリアとの摩擦により正

に帯電する。

[0015] 本実施形態に係るトナーに含まれるトナー粒子は、コア（以下、トナーコアと記載する）と、トナーコアの表面に形成されたシェル層（カプセル層）とを備える。シェル層は、トナーコアの表面を覆っている。シェル層の表面（又は、シェル層で覆われていないトナーコアの表面領域）に外添剤が付着していてもよい。また、トナーコアの表面に複数のシェル層が積層されてもよい。なお、必要がなければ外添剤を割愛してもよい。以下、外添剤を備えていないトナー粒子を、トナー母粒子と記載する。また、シェル層を形成するための材料を、シェル材料と記載する。

[0016] 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）において画像の形成に用いることができる。以下、電子写真装置による画像形成方法の一例について説明する。

[0017] まず、画像データに基づいて感光体（例えば、感光体ドラムの表層部）に静電潜像を形成する。次に、形成された静電潜像を、トナーを含む現像剤を用いて現像する。現像工程では、現像スリーブ（例えば、現像装置内の現像ローラーの表層部）上のトナー（例えば、キャリア又はブレードとの摩擦により帯電したトナー）を感光体の静電潜像に付着させて、感光体上に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、転写ベルト）に転写した後、さら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。その後、定着装置（定着方式：加熱ローラー及び加圧ローラーによるニップ定着）によりトナーを加熱及び加圧して、記録媒体にトナーを定着させる。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。なお、定着方式は、ベルト定着方式であってもよい。

[0018] シェル材料が溶解又は分散している液にトナーコアを分散させることで、トナーコアの分散液が得られる。そして、トナーコアの分散液中でシェル材料を重ねさせる場合には、トナーコアがアニオン性を有し、シェル材料がカ

チオン性を有することが好ましい。トナーコアの分散液中で、アニオン性のトナーコアにカチオン性のシェル材料が電氣的に引き寄せられることで、*in-situ*重合によりトナーコアの表面にシェル層が形成され易くなる。また、界面活性剤を用いずとも（又は、少量の界面活性剤だけで）、トナーコアの表面に均一なシェル層を形成し易くなる。

[0019] アニオン性又はカチオン性の大きさを示す指標としては、ゼータ電位を用いることができる。例えば、pHが4に調整された23℃の水性媒体中で測定される粒子（例えば、トナーコア又はトナー母粒子）のゼータ電位が負極性（0V未満）を示す場合には、その粒子（例えば、トナーコア又はトナー母粒子）はアニオン性を有する。ゼータ電位の測定に用いられる水性媒体としては、導電率 $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水が好ましく、導電率 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水がより好ましい。水性媒体中での粒子のゼータ電位を正確に測定するためには、水性媒体中で粒子の表面に気泡が付着せず、粒子の表面が十分に濡れることが望ましい。粒子の濡れ性を向上させる方法の例としては、粒子を含む水性媒体を超音波処理する方法、又は水性媒体に界面活性剤を添加する方法が挙げられる。水性媒体中のイオンはゼータ電位の測定値に影響し易いため、水性媒体に界面活性剤を添加する場合には、ノニオン界面活性剤を0.1質量%～1質量%の範囲で使用する方が好ましい。以下、pHが x （ x は任意の正数）に調整された23℃の水性媒体中で測定されるゼータ電位を「pH x におけるゼータ電位」又は「 $\zeta(x)$ 」と記載する場合がある。また、23℃の水性媒体中で測定されるゼータ電位が0Vになる水性媒体のpHを「等電点を示すpH」と記載する場合がある。

[0020] アニオン性のトナーコア（例えば、結着樹脂としてポリエステル樹脂を含有するトナーコア）にカチオン性のシェル層を形成する場合、トナー母粒子（シェル層が形成されたトナーコア）のゼータ電位はトナーコアのゼータ電位よりも大きくなる傾向がある。また、水性媒体のpHが高くなるほど、その水性媒体中で測定される粒子（例えば、トナーコア又はトナー母粒子）の

ゼータ電位は小さくなる傾向がある。トナーコアとシェル層との結合を強めるためには、pH4におけるトナーコアのゼータ電位が0Vよりも小さく（より好ましくは、-5mV以下であり）、pH4におけるトナー母粒子のゼータ電位が0Vよりも大きいことが好ましい。

[0021] ゼータ電位の測定方法の例としては、電気泳動法、超音波法、又はESA（電気音響）法が挙げられる。

[0022] 電気泳動法は、粒子分散液に電場を印加して分散液中の帯電粒子を電気泳動させ、電気泳動速度に基づきゼータ電位を算出する方法である。電気泳動法の例としては、レーザードップラー法（電気泳動している粒子にレーザー光を照射し、得られた散乱光のドップラーシフト量から電気泳動速度を求める方法）が挙げられる。レーザードップラー法は、分散液中の粒子濃度を高濃度とする必要がなく、ゼータ電位の算出に必要なパラメーターの数が少なく、加えて電気泳動速度を感度よく検出できるという利点を有する。

[0023] 以下、レーザードップラー法の原理について説明する。分散液中の粒子が帯電している場合、分散液に電場をかけると、分散液中の粒子は電極に向かって移動する。この際、粒子の移動速度（泳動速度）は粒子の電荷に比例する。そのため、粒子の移動速度を測定することによって粒子のゼータ電位を求めることができる。また、電気泳動している粒子にレーザー光を照射すると粒子からの散乱光の周波数は、ドップラー効果によりシフトする。そして、周波数のシフト量は粒子の泳動速度に比例する。このため、周波数のシフト量を測定することにより粒子の泳動速度を求めることができる。得られた泳動速度 V と電場 E とから、式「 $U = V / E$ 」で示される電気移動度 U を求めることができる。また、得られた電気移動度 U と溶媒の粘度 η と溶媒の誘電率 ε とから、式「 $\zeta = 4 \pi \eta U / \varepsilon$ 」で示されるゼータ電位 ζ を求めることができる。

[0024] 超音波法は、粒子分散液に超音波を照射して分散液中の帯電粒子を振動させ、この振動によって生じる電位差に基づきゼータ電位を算出する方法である。ESA法では、粒子分散液に高周波電圧を印加して分散液中の帯電粒子

を振動させて超音波を発生させる。そして、その超音波の大きさ（強さ）からゼータ電位を算出する。超音波法及びESA法は、光学機器を用いていないため、粒子濃度が高い（例えば、20質量%を超える）粒子分散液であっても、ゼータ電位を感度よく測定できるという利点を有する。

[0025] 本実施形態に係るトナーは、次に示す構成（1）及び（2）を有する正帯電性トナーである。

[0026] （1）トナーコアは、ポリエステル樹脂を含有する。シェル層は、トナーコアの表面を部分的に覆っている。詳しくは、シェル層は、トナーコアの表面領域のうち40%以上80%以下の面積を覆っている。以下、トナーコアの表面領域のうちシェル層に覆われている面積割合を、シェル被覆率と記載する。シェル被覆率の測定方法は、後述する実施例と同じ方法又はその代替方法である。なお、シェル被覆率は、外添処理前に測定してもよいし、外添処理後に測定してもよい。また、トナー母粒子に付着した外添剤を除去して、トナー母粒子のシェル被覆率を測定してもよい。溶剤（例えば、アルカリ溶液）を用いて外添剤を溶解させて除去してもよいし、超音波洗浄機を用いてトナー粒子から外添剤を取り除いてもよい。

[0027] （2）トナー粒子が外添剤を備えていない状態のトナー（トナー母粒子）の ζ （4）は0Vよりも大きい。トナー粒子が外添剤を備えていない状態のトナー（トナー母粒子）の ζ （6）は0V未満である。トナー粒子が外添剤を備えていない状態のトナー（トナー母粒子）の ζ （3）、 ζ （4）、 ζ （6）、及び ζ （7）は、 $|\zeta(3) - \zeta(4)| > |\zeta(6) - \zeta(7)|$ の関係を満たす。以下、トナー粒子が外添剤を備えていない状態のトナー（トナー母粒子）の ζ （3）、 ζ （4）、 ζ （6）、 ζ （7）をそれぞれ、単に ζ （3）、 ζ （4）、 ζ （6）、 ζ （7）と記載する場合がある。 ζ （3）、 ζ （4）、 ζ （6）、 ζ （7）はそれぞれ、pH3、4、6、7の水性媒体中で測定される。水性媒体は、水を主成分とする媒体である。水性媒体は、pH調整剤（より具体的には、塩酸又は水酸化ナトリウム等）を含むことがある。 ζ （3）、 ζ （4）、 ζ （6）、及び ζ （7）の測定方法はそれ

ぞれ、後述する実施例と同じ方法又はその代替方法である。なお、トナー粒子が外添剤を備えていない状態のトナーのゼータ電位（トナー母粒子のゼータ電位）は、外添処理後にも測定できる。例えば、トナー粒子が外添剤を備えている状態のトナーを測定対象とし、ゼータ電位に対する外添剤の影響を除いて、トナー母粒子のゼータ電位を求めてもよい。また、トナー母粒子に付着した外添剤を除去して、トナー母粒子のゼータ電位を測定してもよい。溶剤（例えば、アルカリ溶液）を用いて外添剤を溶解させて除去してもよいし、超音波洗浄機を用いてトナー粒子から外添剤を取り除いてもよい。

[0028] 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。シェル被覆率が低過ぎると、トナーの耐熱保存性が悪くなる傾向がある。シェル被覆率が高過ぎると、トナーの低温定着性が悪くなる傾向がある。また、ポリエステル樹脂は、強い負帯電性を有する。このため、トナーコアがポリエステル樹脂を含有する場合には、トナーコアが負帯電性を有する傾向がある。しかし、構成（１）を有するトナーでは、シェル被覆率が４０％以上であるため、トナーコアが露出し過ぎず、トナーコアがポリエステル樹脂を含有する場合でも、トナーを安定して正帯電させることが可能になる。

[0029] 構成（２）は、構成（１）を有するトナーを用いて形成される画像の質を向上させる（特に、かぶりを抑制する）ために有益である。トナー母粒子のゼータ電位は、トナーコアの表面におけるシェル層の被覆状態（より具体的には、シェル被覆率、シェル層の厚さ、又はシェル層の膜質等）に応じて変化する傾向がある。発明者は、ｐＨが変化した場合におけるゼータ電位のプロファイル（特に、ゼータ電位の変化量）がトナーの帯電特性に大きく影響することを見出した（後述する表２及び表３を参照）。詳しくは、低ｐＨ側でのゼータ電位の変化量 $|\zeta(3) - \zeta(4)|$ （以下、第１変化量と記載する）が、高ｐＨ側でのゼータ電位の変化量 $|\zeta(6) - \zeta(7)|$ （以下、第２変化量と記載する）よりも大きい場合に、トナーコアとシェル層との密着性が高くなり易いことを、発明者が見出した。また、第２変化量がシェ

ル層の緻密さを示すことを、発明者が見出した。第2変化量が小さいほどシェル層は緻密になる傾向がある。また、第1変化量が第2変化量よりも大きい場合には、トナーと現像剤用キャリアとを混合する時にトナーがストレスを受けた場合でも、シェル層が破壊されにくい。このため、トナーの消費及び補給が繰り返された場合でも、トナーが飛散しにくくなり、トナーを用いて形成した画像にかぶりが生じにくくなる。

[0030] トナーが上記構成(1)及び構成(2)を有することで、トナーコアの表面に薄くて均一なシェル層を形成し易くなると考えられる。また、トナーコアの表面に薄くて均一なシェル層が形成されることで、トナーの耐久性及び定着性を改善し、画像を好適に形成することが可能になると考えられる。

[0031] 図1に、上記構成(1)及び構成(2)を有するトナーについて、トナー母粒子のゼータ電位のプロファイルの一例を示す。図1中に線L1で示されるゼータ電位のプロファイルでは、等電点を示すpHが4超6未満である。また、pHが大きくなるほど、ゼータ電位が小さくなっている。また、pHが大きくなるほど、pHに対するゼータ電位の変化率(pHの増加量に対するゼータ電位の減少量の比率)が小さくなっている。

[0032] 次に、トナーコア(結着樹脂及び内添剤)、シェル層、及び外添剤について、順に説明する。トナーの用途に応じて必要のない成分(例えば、内添剤又は外添剤)を割愛してもよい。

[0033] <好適な熱可塑性樹脂>

トナー粒子(特に、トナーコア及びシェル層)を構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、スチレン系樹脂、アクリル酸系樹脂(より具体的には、アクリル酸エステル重合体又はメタクリル酸エステル重合体等)、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)、塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール、ビニルエーテル樹脂、N-ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、又はウレタン樹脂を好適に使用できる。また、これら各樹脂の共重合体、すなわち上記樹脂中に任意の繰返し単位が導入された共重合体(より具体的には、スチレン-アクリル酸系樹

脂又はスチレンーブタジエン系樹脂等)も、トナー粒子を構成する熱可塑性樹脂として好適に使用できる。

[0034] 熱可塑性樹脂は、1種以上の熱可塑性モノマーを、付加重合、共重合、又は縮重合させることで得られる。なお、熱可塑性モノマーは、単独重合により熱可塑性樹脂になるモノマー（より具体的には、アクリル酸系モノマー又はスチレン系モノマー等）、又は縮重合により熱可塑性樹脂になるモノマー（例えば、縮重合によりポリエステル樹脂になる多価アルコール及び多価カルボン酸の組合せ）である。

[0035] ポリエステル樹脂は、1種以上の多価アルコールと1種以上の多価カルボン酸とを縮重合させることで得られる。ポリエステル樹脂を合成するためのアルコールとしては、例えば以下に示すような、2価アルコール（より具体的には、ジオール類又はビスフェノール類等）又は3価以上のアルコールを好適に使用できる。ポリエステル樹脂を合成するためのカルボン酸としては、例えば以下に示すような、2価カルボン酸又は3価以上のカルボン酸を好適に使用できる。また、ポリエステル樹脂を合成する際に、アルコールの使用量とカルボン酸の使用量とをそれぞれ変更することで、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がある。

[0036] 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、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、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。

[0037] 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。

- [0038] 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-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、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。
- [0039] 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。
- [0040] 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）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。
- [0041] なお、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（より具体的には、酸ハライド、酸無水物、又は低級アルキルエステル等）に変形して用いてもよい。ここで、「低級アルキル」とは、炭素数1以上6以下のアルキル基を意味する。

[0042] <好適な熱硬化性樹脂>

トナー粒子（特に、シェル層）を構成する熱硬化性樹脂としては、例えば、アミノアルデヒド樹脂、ポリイミド樹脂（より具体的には、マレイミド重合体又はビスマレイミド重合体等）、又はキシレン系樹脂を好適に使用できる。アミノアルデヒド樹脂は、アミノ基を有する化合物とアルデヒド（例えば、ホルムアルデヒド）との縮重合によって生成する樹脂である。アミノアルデヒド樹脂の例としては、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、スルホンアミド系樹脂、グリオキザール系樹脂、グアナミン系樹脂、又はアニリン系樹脂が挙げられる。

[0043] 熱硬化性樹脂は、1種以上の熱硬化性モノマーを架橋反応（重合）させることで得られる。また、架橋剤を用いることで、熱可塑性モノマーにより熱硬化性樹脂を合成することもできる。なお、熱硬化性モノマーは、架橋性を有するモノマーである。例えば、同種のモノマー同士が「 $-CH_2-$ 」を介して3次元的につながって熱硬化性樹脂になる場合、そのモノマーは「熱硬化性モノマー」に相当する。具体的には、メラミン樹脂の合成に用いられるメラミンは「熱硬化性モノマー」に相当する。

[0044] 熱硬化性モノマーの好適な例としては、メチロールメラミン、メラミン、メチロール化尿素（より具体的には、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素等）、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、又はスピログアナミンが挙げられる。アミノアルデヒド樹脂を合成する場合には、樹脂の原料（モノマー又はプレポリマー）としてメチロール化物を使用することで、別途アルデヒドを添加しなくても樹脂の合成（重合反応）を進行させることが可能になる。

[0045] [トナーコア]

トナーコアは、結着樹脂を含有する。また、トナーコアは、内添剤（例えば、着色剤、離型剤、電荷制御剤、及び磁性粉）を含有してもよい。

[0046] （結着樹脂）

トナーコアでは、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。トナーコアとシェル層との反応性を高めるためには、結着樹脂の水酸基価（測定方法：JIS（日本工業規格）K0070-1992）及び酸価（測定方法：JIS（日本工業規格）K0070-1992）がそれぞれ10mg KOH/g以上であることが好ましく、20mg KOH/g以上であることがより好ましい。

[0047] 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種以上の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、シェル材料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。

[0048] 高速定着時におけるトナーの定着性を向上させるためには、結着樹脂のガラス転移点（ T_g ）が、20℃以上55℃以下であることが好ましい。高速定着時におけるトナーの定着性を向上させるためには、結着樹脂の軟化点（ T_m ）が、100℃以下であることがより好ましい。なお、 T_g 及び T_m の各々の測定方法は、後述する実施例と同じ方法又はその代替方法である。樹脂の成分（モノマー）の種類又は量を変更することで、樹脂の T_g 及び／又は T_m を調整することができる。複数種の樹脂を組み合わせることによっても、結着樹脂の T_g 及び／又は T_m を調整することができる。

[0049] 本実施形態に係るトナーは、前述の構成（1）を有する。本実施形態に係るトナーでは、トナーコアが、1種以上のポリエステル樹脂を含有する。トナーコアの結着樹脂はポリエステル樹脂のみであってもよいし、トナーコアは、結着樹脂として、ポリエステル樹脂以外の樹脂（以下、他の結着樹脂と

記載する)を含有してもよい。他の結着樹脂としては、前述の「好適な熱可塑性樹脂」が好ましく、スチレン-アクリル酸系樹脂が特に好ましい。トナーコア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を向上させるためには、結着樹脂がポリエステル樹脂のみであることが好ましい。低温定着性に優れるトナーを得るためには、トナーコアに含有される樹脂のうち、80質量%以上の樹脂がポリエステル樹脂であることが好ましく、90質量%以上の樹脂がポリエステル樹脂であることがより好ましく、100質量%の樹脂がポリエステル樹脂であることがさらに好ましい。

[0050] ポリエステル樹脂の好適な例としては、1種以上のビスフェノール（より具体的には、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等）と1種以上のジカルボン酸（より具体的には、テレフタル酸、フマル酸、又はアルキルコハク酸等）との重合体が挙げられる。

[0051] トナーコアの結着樹脂としてポリエステル樹脂を使用する場合、トナーコアの強度及びトナーの定着性を向上させるためには、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。

[0052] （着色剤）

トナーコアは、着色剤を含有してもよい。着色剤としては、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。トナーを用いて高画質の画像を形成するためには、着色剤の量が、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。

[0053] 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、カーボンブ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。

[0054] 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。

[0055] イエロー着色剤としては、例えば、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、及びアリアルアミド化合物からなる群より選択される１種以上の化合物を使用できる。イエロー着色剤としては、例えば、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. I. バットイエローを好適に使用できる。

[0056] マゼンタ着色剤としては、例えば、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、及びペリレン化合物からなる群より選択される１種以上の化合物を使用できる。マゼンタ着色剤としては、例えば、C. I. 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）を好適に使用できる。

[0057] シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物、アントラキノン化合物、及び塩基染料レーキ化合物からなる群より選択される１種以上の化合物を使用できる。シアン着色剤としては、例えば、C. I. 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. I. バットブルー、又はC

． １． アシッドブルーを好適に使用できる。

[0058] (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、5 質量部以上 20 質量部以下であることがより好ましい。

[0059] 離型剤としては、例えば、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そ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を好適に使用できる。1 種類の離型剤を単独で使用してもよいし、複数種の離型剤を併用してもよい。

[0060] 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。

[0061] (電荷制御剤)

トナーコアは、電荷制御剤を含有していてもよい。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特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特性は、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。

[0062] トナーコアに負帯電性の電荷制御剤（より具体的には、有機金属錯体又はキレート化合物等）を含有させることで、トナーコアのアニオン性を強めることができる。また、トナーコアに正帯電性の電荷制御剤（より具体的には、ピリジン、ニグロシン、又は4級アンモニウム塩等）を含有させることで、トナーコアのカチオン性を強めることができる。ただし、トナーにおいて十分な帯電性が確保される場合には、トナーコアに電荷制御剤を含有させる必要はない。

[0063] （磁性粉）

トナーコアは、磁性粉を含有していてもよい。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、ニッケル、又はこれら金属の1種以上を含む合金等）、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）、又は強磁性化処理が施された材料（より具体的には、熱処理により強磁性が付与された炭素材料等）を好適に使用できる。1種類の磁性粉を単独で使用してもよいし、複数種の磁性粉を併用してもよい。

[0064] 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溶出すると、トナーコア同士が固着し易くなる。磁性粉からの金属イオンの溶出を抑制することで、トナーコア同士の固着を抑制することができると考えられる。

[0065] [シェル層]

シェル層は、粒状感のない膜であってもよいし、粒状感のある膜であってもよい。シェル層を形成するための材料として樹脂粒子を使用した場合、材料（樹脂粒子）が完全に溶けて膜状の形態で硬化すれば、シェル層として、粒状感のない膜が形成されると考えられる。他方、材料（樹脂粒子）が完全に溶けずに膜状の形態で硬化すれば、シェル層として、樹脂粒子が2次元的に連なった形態を有する膜（粒状感のある膜）が形成されると考えられる。また、シェル層全体が一体的に形成されとは限らない。シェル層は、単一

の膜であってもよいし、互いに離間して存在する複数の膜（島）の集合体であってもよいし、樹脂粒子と樹脂膜との両方を含んでいてもよい。

[0066] シェル層は、実質的に熱硬化性樹脂（より具体的には、前述の「好適な熱硬化性樹脂」等）のみからなってもよいし、実質的に熱可塑性樹脂（より具体的には、前述の「好適な熱可塑性樹脂」等）のみからなってもよいし、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との両方を含有していてもよい。シェル層が熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との両方を含有する場合、シェル層における熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂との割合は任意である。熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂との割合の例としては、1 : 1、1 : 2、1 : 3、1 : 4、1 : 5、2 : 1、3 : 1、4 : 1、又は5 : 1（それぞれ質量比で、熱可塑性樹脂：熱硬化性樹脂）が挙げられる。

[0067] トナーの耐熱保存性を向上させるためには、前述の「好適な熱硬化性樹脂」をシェル層が含有することが好ましい。トナーの帯電安定性及び耐熱保存性を向上させるためには、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、及びグリオキザール系樹脂からなる群より選択される1種以上の熱硬化性樹脂をシェル層が含有することが特に好ましい。シェル層は、例えば、後述する疎水性樹脂及び帯電性樹脂に加えて、熱硬化性樹脂をさらに含有してもよい。

[0068] 構成（2）の要件を満足するようにトナー母粒子のゼータ電位を調整するためには、シェル層が2種以上の樹脂を含有することが好ましい。複数種の樹脂を組み合わせることで、シェル層の帯電性（ひいては、トナー母粒子のゼータ電位）を調整し易くなる。また、トナーが、優れた帯電安定性を維持しつつ構成（2）を有するためには、そのトナーにおけるシェル層が第1樹脂及び第2樹脂を含有することが好ましい。第1樹脂は、第2樹脂よりも強い疎水性を有する。第2樹脂は、第1樹脂よりも強い正帯電性を有する。以下、シェル層に含有される第1樹脂を、疎水性樹脂と記載する。また、シェル層に含有される第2樹脂を、帯電性樹脂と記載する。

[0069] シェル層が疎水性樹脂を含有することで、トナー粒子の表面に水分が吸着しにくくなり、高温高湿環境下でのトナーの帯電安定性が向上すると考えら

れる。疎水性樹脂と帯電性樹脂との混合比を変えることで、トナー母粒子のゼータ電位を容易に調整できる。また、帯電性樹脂における、正帯電性の電荷制御剤に由来する繰返し単位の割合（モル分率）を変えることによっても、トナー母粒子のゼータ電位を調整できる。

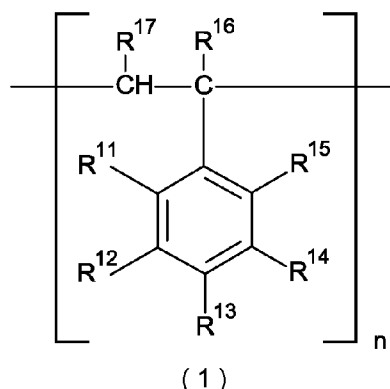
[0070] 十分なトナーの正帯電性及び帯電安定性を確保するためには、シェル層が、複数の帯電性樹脂粒子と、これら粒子間に介在する疎水性樹脂の膜とを備えることが好ましい。帯電性樹脂のガラス転移点（ T_g ）が疎水性樹脂のガラス転移点（ T_g ）よりも 15°C 以上高い場合（帯電性樹脂の T_g －疎水性樹脂の $T_g \geq 15^\circ\text{C}$ ）には、こうした帯電性樹脂の粒子と疎水性樹脂の膜とを備えるシェル層を形成し易くなる。疎水性樹脂のガラス転移点（ T_g ）が 65°C 以上 80°C 以下であり、帯電性樹脂のガラス転移点（ T_g ）が 95°C 以上 120°C 以下であることが特に好ましい。

[0071] 適度な強度を有するシェル層を得るためには、帯電性樹脂と疎水性樹脂とが、共通モノマーに由来する繰返し単位を含むことが好ましい。共通モノマーに由来する繰返し単位により、帯電性樹脂と疎水性樹脂との結合強度を局所的に向上させることが可能になる。共通モノマーは、帯電性樹脂と疎水性樹脂とに共通する同種のモノマーを示す。モノマーの種類は、CAS登録番号等によって分けられる。同種のモノマーは、同一の化学式で表すことができる。例えば、帯電性樹脂と疎水性樹脂とのいずれもが、アクリル酸 n -ブチルに由来する繰返し単位を含む場合には、帯電性樹脂と疎水性樹脂とは共通モノマー（アクリル酸 n -ブチル）に由来する繰返し単位を含むことになる。

[0072] 疎水性樹脂としては、1種以上のスチレン系モノマーに由来する繰返し単位（例えば、下記式（1）で表される繰返し単位）を含む樹脂が好ましい。

[0073]

[化1]



[0074] 式(1)中、 $R^{11} \sim R^{15}$ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、又は置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 R^{16} 及び R^{17} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 $R^{11} \sim R^{15}$ としては、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1以上4以下のアルキル基、炭素数1以上4以下のアルコキシ基、又は炭素数(詳しくは、アルコキシとアルキルとの合計炭素数)2以上6以下のアルコキシアルキル基が好ましい。 R^{16} 及び R^{17} としては、各々独立して、水素原子又はメチル基が好ましく、 R^{17} が水素原子を表し、かつ、 R^{16} が水素原子又はメチル基を表す組合せが特に好ましい。なお、スチレンに由来する繰返し単位では、 $R^{11} \sim R^{17}$ の各々が水素原子を表す。

[0075] シェル層が十分強い疎水性と適度な強度とを有するためには、疎水性樹脂が、1種以上のスチレン系モノマーと1種以上のアクリル酸系モノマー(より具体的には、(メタ)アクリロニトリル、(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等)との共重合体であることが好ましい。スチレンーアクリル酸系樹脂は、ポリエステル樹脂と比べて、疎水性が強く、正帯電し易い傾向がある。

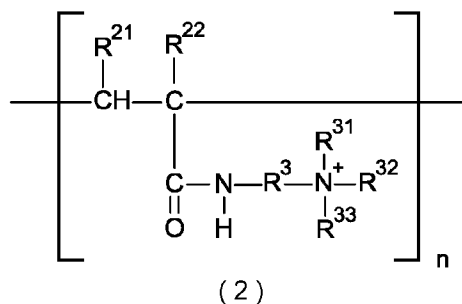
[0076] シェル層が十分強い疎水性と適度な強度とを有するためには、疎水性樹脂に含まれる繰返し単位のうち最も高いモル分率を有する繰返し単位が、スチレン系モノマーに由来する繰返し単位であることが好ましい。

[0077] 空気中の水分がトナー粒子の表面に吸着することを十分抑制するためには、疎水性樹脂に含まれる全ての繰返し単位のうち、親水性官能基を有する繰返し単位の割合が、10質量%以下であることが好ましく、0質量%である（疎水性樹脂が、親水性官能基を有する繰返し単位を含まない）ことが特に好ましい。

[0078] 帯電性樹脂としては、窒素を含有しないビニル化合物に由来する1種以上の繰返し単位と、窒素含有ビニル化合物（より具体的には、4級アンモニウム化合物又はピリジン化合物等）に由来する1種以上の繰返し単位とを含む樹脂が好ましい。ビニル化合物は、ビニル基（ $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ）、又はビニル基中の水素が置換された基を有する化合物（より具体的には、エチレン、プロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、又はスチレン等）である。ビニル化合物は、上記ビニル基等に含まれる炭素二重結合「 $\text{C}=\text{C}$ 」により付加重合して、高分子（樹脂）になり得る。

[0079] シェル層が十分強い帯電性を有するためには、帯電性樹脂が、上記窒素含有ビニル化合物に由来する繰返し単位として、4級アンモニウム化合物に由来する繰返し単位を含むことが好ましく、下記式（2）で表される繰返し単位又はその塩を含むことが特に好ましい。4級アンモニウム化合物は、4級アンモニウムカチオン（ N^+ ）を有する化合物である。4級アンモニウム化合物以外の窒素含有ビニル化合物の例としては、4-ビニルピリジンが挙げられる。

[0080] [化2]



[0081] 式(2)中、 R^{21} 及び R^{22} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。また、 R^{31} 、 R^{32} 、及び R^{33} は、各々独立して、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアルコキシ基を表す。また、 R^3 は、置換基を有してもよいアルキレン基を表す。 R^{21} 及び R^{22} としては、各々独立して、水素原子又はメチル基が好ましく、 R^{21} が水素原子を表し、かつ、 R^{22} が水素原子又はメチル基を表す組合せが特に好ましい。また、 R^{31} 、 R^{32} 、及び R^{33} としては、各々独立して、炭素数1以上8以下のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*n*-ブチル基、又は*i*s*o*-ブチル基が特に好ましい。 R^3 としては、炭素数1以上6以下のアルキレン基が好ましく、エチレン基又はプロピレン基が特に好ましい。なお、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル4級塩に由来する繰返し単位では、 R^{21} R^{22} の各々が水素原子を、 R^3 がプロピレン基($-(CH_2)_3-$)を、 $R^{31} \sim R^{33}$ の各々がメチル基を、それぞれ表し、4級アンモニウムカチオン(N^+)が塩素(Cl^-)とイオン結合して塩を形成している。

[0082] シェル層が十分強い帯電性と適度な強度とを有するためには、帯電性樹脂が、1種以上の4級アンモニウム化合物と1種以上の(メタ)アクリル酸エステル(より具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、又は(メタ)アクリル酸ブチル等)との共重合体であることが好ましく、1種以上の4級アンモニウム化合物と1種以上のメタクリル酸アルキルエステルと1種以上のアクリル酸アルキルエステルとの共重合体であることが特に好ましい。

[0083] トナーの帯電性を向上させるためには、シェル層が帯電性樹脂の粒子(実質的に帯電性樹脂から構成される粒子)を含むことが好ましい。シェル層が帯電性樹脂の粒子を含む場合、キャリアとの摩擦によりトナー粒子が帯電し易くなる。トナー粒子を正帯電させるためには、シェル層が、正帯電性を有する樹脂粒子を含むことが好ましい。帯電性樹脂は、例えば、正帯電性の電荷制御剤を含む樹脂である。帯電性樹脂の合成に用いられる正帯電性の電荷

制御剤の好適な例を以下に示す。なお、必要に応じて、以下に示される各化合物の誘導体又は塩を使用してもよい。

[0084] 正帯電性の電荷制御剤としては、例えば、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1, 2-オキサジン、1, 3-オキサジン、1, 4-オキサジン、1, 2-チアジン、1, 3-チアジン、1, 4-チアジン、1, 2, 3-トリアジン、1, 2, 4-トリアジン、1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 4-オキサジアジン、1, 3, 4-オキサジアジン、1, 2, 6-オキサジアジン、1, 3, 4-チアジアジン、1, 3, 5-チアジアジン、1, 2, 3, 4-テトラジン、1, 2, 4, 5-テトラジン、1, 2, 3, 5-テトラジン、1, 2, 4, 6-オキサトリアジン、1, 3, 4, 5-オキサトリアジン、フタラジン、キナゾリン、又はキノキサリンのようなアジン化合物；アジンファストレッドFC、アジンファストレッド12BK、アジンバイオレットBO、アジンブラウン3G、アジンライトブラウンGR、アジンダークグリーンBH/C、アジンディープブラックEW、又はアジンディープブラック3RLのような直接染料；ニグロシンBK、ニグロシンNB、又はニグロシンZのような酸性染料；ナフテン酸又は高級有機カルボン酸の金属塩類；アルコキシル化アミン；アルキルアミド；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、デシルトリメチルアンモニウムクロライド、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ライド、又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級塩のような4級アンモニウム塩を好適に使用できる。

[0085] [外添剤]

トナー母粒子の表面に外添剤（詳しくは、複数の外添剤粒子を含む粉体）を付着させてもよい。例えば、トナー母粒子（粉体）と外添剤（粉体）とを一緒に攪拌することで、物理的な力でトナー母粒子の表面に外添剤が付着（物理的結合）する。外添剤は、例えばトナーの流動性又は取扱性を向上させるために使用される。トナーの流動性又は取扱性を向上させるためには、外添剤の量は、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い。また、トナーの流動性又は取扱性を向上させるためには、外添剤の粒子径は $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0086] 外添剤粒子としては、シリカ粒子、又は金属酸化物（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）の粒子を好適に使用できる。1種類の外添剤を単独で使用してもよいし、複数種の外添剤を併用してもよい。

[0087] [トナーの製造方法]

以下、上記構成を有する本実施形態に係るトナーを製造する方法の一例について説明する。まず、トナーコアを準備する。続けて、液中にトナーコアとシェル材料とを入れる。均質なシェル層を形成するためには、シェル材料を含む液を攪拌するなどして、シェル材料を液に溶解又は分散させることが好ましい。続けて、液中でシェル材料を反応させて、トナーコアの表面にシェル層（硬化した膜）を形成する。シェル層形成時におけるトナーコア成分（特に、結着樹脂及び離型剤）の溶解又は溶出を抑制するためには、水性媒体中でシェル層を形成することが好ましい。

[0088] 以下、より具体的な例に基づいて、本実施形態に係るトナーの製造方法についてさらに説明する。

[0089] （トナーコアの準備）

好適なトナーコアを容易に得るためには、凝集法又は粉砕法によりトナーコアを製造することが好ましく、粉砕法によりトナーコアを製造することがより好ましい。

[0090] 以下、粉砕法の一例について説明する。まず、結着樹脂と、内添剤（例えば、着色剤、離型剤、電荷制御剤、及び磁性粉の少なくとも1つ）とを混合する。続けて、得られた混合物を溶融混練する。続けて、得られた溶融混練物を粉砕及び分級する。その結果、所望の粒子径を有するトナーコアが得られる。

[0091] 以下、凝集法の一例について説明する。まず、結着樹脂、離型剤、及び着

色剤の各々の微粒子を含む水性媒体中で、これらの粒子を所望の粒子径になるまで凝集させる。これにより、結着樹脂、離型剤、及び着色剤を含む凝集粒子が形成される。続けて、得られた凝集粒子を加熱して、凝集粒子に含まれる成分を合一化させる。その結果、トナーコアの分散液が得られる。その後、トナーコアの分散液から、不要な物質（界面活性剤等）を除去することで、トナーコアが得られる。

[0092] （シェル層の形成）

トナーコアとシェル材料とが入られる上記水性媒体として、例えばイオン交換水を準備する。続けて、例えば塩酸を用いて水性媒体のpHを所定のpH（例えば、3以上5以下から選ばれるpH）に調整する。続けて、pHが調整された水性媒体（例えば、酸性の水性媒体）に、トナーコアと、疎水性樹脂のサスペンション（疎水性樹脂粒子を含む液）と、正帯電性樹脂のサスペンション（正帯電性樹脂粒子を含む液）とを添加する。また、必要に応じて、熱硬化性樹脂を合成するための材料を、水性媒体中に添加してもよい。

[0093] 上記シェル材料等は、室温の水性媒体に添加してもよいし、所定の温度に調整した水性媒体に添加してもよい。シェル材料の適切な添加量は、トナーコアの比表面積に基づいて算出できる。また、上記シェル材料に加えて、重合促進剤を水性媒体中に添加してもよい。

[0094] トナーコアの表面に均一にシェル材料を付着させるためには、シェル材料を含む液中にトナーコアを高度に分散させることが好ましい。液中にトナーコアを高度に分散させるために、液中に界面活性剤を含ませてもよいし、強力な攪拌装置（例えば、プライミクス株式会社製「ハイビスディスパーミックス」）を用いて液を攪拌してもよい。トナーコアがアニオン性を有する場合には、同一極性を有するアニオン界面活性剤を使用することで、トナーコアの凝集を抑制できる。界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩、又は石鹼を使用できる。

[0095] 続けて、上記シェル材料等を含む液を攪拌しながら液の温度を所定の速度

(例えば、0. 1℃/分以上3℃/分以下から選ばれる速度)で所定の保持温度(例えば、45℃以上85℃以下から選ばれる温度)まで上昇させる。さらに、液を攪拌しながら液の温度を上記保持温度に所定の時間(例えば、30分間以上4時間以下から選ばれる時間)保つ。液の温度を高温に保っている間(又は、昇温中)に、トナーコアとシェル材料との間で反応(シェル層の固定化)が進行すると考えられる。上記保持温度と、疎水性樹脂のT_gと、正帯電性樹脂のT_gとを調整することで、疎水性樹脂粒子及び/又は正帯電性樹脂粒子を、溶解させずに粒子のまま残すことも、溶解させて膜状の形態で硬化させることも可能である。いったん樹脂粒子を完全に溶かすことで、粒状感のない膜を形成することができる。例えば、疎水性樹脂粒子及び正帯電性樹脂粒子のうち、疎水性樹脂粒子のみを溶解させる場合には、溶けた疎水性樹脂同士が接近して一体化し、膜を形成すると考えられる。一方、溶けない正帯電性樹脂粒子は、粒子のままトナーコアの表面に存在すると考えられる。上記のようにして、複数の正帯電性樹脂粒子と、これら粒子間に介在する疎水性樹脂の膜とを備えるシェル層を、トナーコアの表面に形成することができる。

[0096] 上記保持温度、及びその温度での保持時間の少なくとも一方を変更することで、トナー母粒子の円形度を調整することができる。トナーコア成分の溶出又はトナーコアの変形を抑制するためには、上記保持温度は、トナーコアのガラス転移点(T_g)未満であることが好ましい。しかし、上記保持温度をトナーコアのガラス転移点(T_g)以上にして、あえてトナーコアを変形させてもよい。上記保持温度を高くすると、トナーコアの変形が促進され、トナー母粒子の形状が真球に近づく傾向がある。トナー母粒子が所望の形状になるように上記保持温度を調整することが望ましい。また、高温でシェル材料を反応させると、シェル層が硬くなり易い。上記保持温度に基づいて、シェル層の分子量を制御することもできる。

[0097] 上記のようにしてシェル層を形成した後、例えば水酸化ナトリウムを用いてトナー母粒子の分散液を中和する。続けて、トナー母粒子の分散液を、例

例えば常温（約25℃）まで冷却する。続けて、例えばブフナー漏斗を用いて、トナー母粒子の分散液をろ過する。これにより、トナー母粒子が液から分離（固液分離）され、ウェットケーキ状のトナー母粒子が得られる。続けて、得られたウェットケーキ状のトナー母粒子を洗浄する。続けて、洗浄されたトナー母粒子を乾燥する。その後、必要に応じて、混合機（例えば、日本コークス工業株式会社製のFMミキサー）を用いてトナー母粒子と外添剤とを混合して、トナー母粒子の表面に外添剤を付着させてもよい。なお、乾燥工程でスプレードライヤーを用いる場合には、外添剤（例えば、シリカ粒子）の分散液をトナー母粒子に噴霧することで、乾燥工程と外添工程とを同時に行うことができる。こうして、トナー粒子を多数含むトナーが製造される。

[0098] なお、上記トナーの製造方法の内容及び順序はそれぞれ、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、液（例えば、水性媒体）のpHを調整するタイミングは、前述のシェル材料等（例えば、シェル材料及びトナーコア）を液に添加する前でも後でもよい。シェル材料等は、まとめて同時に添加してもよいし、別々に添加してもよい。また、液にシェル材料等を添加する工程よりも前に、液を上記保持温度まで加熱する工程を行うようにしてもよい。また、液中で材料（例えば、シェル材料）を反応させる場合、液に材料を添加した後、所定の時間、液中で材料を反応させてもよいし、長時間かけて液に材料を添加して、液に材料を添加しながら液中で材料を反応させてもよい。また、シェル材料を、一度に液に添加してもよいし、複数回に分けて液に添加してもよい。シェル層の形成方法は任意である。例えば、*in-situ*重合法、液中硬化被膜法、及びコアセルベーション法のいずれの方法を用いて、シェル層を形成してもよい。また、外添工程の後で、トナーを篩別してもよい。また、必要のない工程は割愛してもよい。例えば、市販品をそのまま材料として用いることができる場合には、市販品を用いることで、その材料を調製する工程を割愛できる。また、液のpHを調整しなくても、シェル層を形成するための反応が良好に進

行する場合には、pH調整工程を割愛してもよい。また、外添剤が不要であれば、外添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。樹脂を合成するための材料としては、必要に応じて、モノマーに代えてプレポリマーを使用してもよい。また、所定の化合物を得るために、原料として、その化合物の塩、エステル、水和物、又は無水物を使用してもよい。各種材料は、固体状態で使用してもよいし、液体状態で使用してもよい。例えば、固体状態の材料の粉末を使用してもよいし、材料を練り込んだ樹脂（例えば、マスターバッチ）を使用してもよいし、材料の溶液（溶剤に溶かした液体状態の材料）を使用してもよいし、材料の分散液（固体状態の材料が分散した液体）を使用してもよい。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

[0099] 本発明の実施例について説明する。表1に、実施例又は比較例に係るトナーA-1～A-3、B-1～B-3、C-1、C-2、D、E、F、及びG（それぞれ静電潜像現像用の正帯電性トナー）を示す。

[0100]

[表1]

トナー	シェル材料		
	A [g]	B [g]	C [mL]
A-1	46.0	1.92	—
A-2	36.8	1.92	—
A-3	18.4	1.92	—
B-1	36.8	2.88	—
B-2	55.2	2.88	—
B-3	73.6	2.88	—
C-1	27.6	0.96	—
C-2	55.2	0.96	—
D	92.0	4.80	—
E	46.0	—	—
F	—	—	0.4
G	—	—	—

[0101] 以下、トナーA-1～Gの製造方法、評価方法、及び評価結果について、順に説明する。なお、誤差が生じる評価においては、誤差が十分小さくなる相当数の測定値を得て、得られた測定値の算術平均を評価値とした。また、個数平均粒子径の測定値は、何ら規定していなければ、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて粒子を撮影して測定した値である。また、体積中位径（ D_{50} ）の測定値は、何ら規定していなければ、ベックマン・コールター株式会社製の「コールターカウンターマルチサイザー3」を用いて測定した値である。また、円形度の測定値は、何ら規定していなければ、フロー式粒子像分析装置（シスメックス株式会社製「FPIA（登録商標）-3000」）を用いて、相当数（例えば、3000個）の粒子について測定した値の個数平均である。また、酸価及び水酸基価の各々の測定値は、何ら規定していなければ、「JIS（日本工業規格）K0070-1992」に従って測定した値である。また、SP値は、何ら規定していなければ、Fedorsの計算方法に従って算出した値である。SP値は、式「 $SP値 = (E/V)^{1/2}$ 」（E：分子凝集エネルギー [cal/mol]、V：分子容 [cm³/mol]）で

表される。また、 T_g （ガラス転移点）及び T_m （軟化点）の測定方法はそれぞれ、何ら規定していなければ、次に示すとおりである。

[0102] < T_g の測定方法>

示差走査熱量計（セイコーインスツル株式会社製「DSC-6220」）を用いて、試料（例えば、樹脂）の吸熱曲線（縦軸：熱流（DSC信号）、横軸：温度）を求めた。続けて、得られた吸熱曲線から試料の T_g （ガラス転移点）を読み取った。得られた吸熱曲線中の比熱の変化点（ベースラインの外挿線と立ち下がりラインの外挿線との交点）の温度が、試料の T_g （ガラス転移点）に相当する。

[0103] < T_m の測定方法>

高化式フローテスター（株式会社島津製作所製「CFT-500D」）に試料（例えば、樹脂）をセットし、ダイス細孔径1mm、プランジャー荷重20kg/cm²、昇温速度6℃/分の条件で、1cm³の試料を溶融流出させて、試料のS字カーブ（横軸：温度、縦軸：ストローク）を求めた。続けて、得られたS字カーブから試料の T_m （軟化点）を読み取った。得られたS字カーブにおいて、ストロークの最大値を S_1 とし、低温側のベースラインのストローク値を S_2 とすると、S字カーブ中のストロークの値が「 $(S_1 + S_2) / 2$ 」となる温度が、試料の T_m （軟化点）に相当する。

[0104] [トナーA-1の製造方法]

（トナーコアの作製）

ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物（詳しくは、ビスフェノールAを骨格にしてエチレンオキサイドを付加したアルコール）に、多官能基を有する酸（詳しくは、テレフタル酸）を反応させることにより、ポリエステル樹脂（水酸基価＝20mg KOH/g、酸価＝40mg KOH/g、 T_g ＝49℃、 T_m ＝90℃、SP値＝11.2）を合成した。続けて、得られたポリエステル樹脂100質量部と、着色剤（DIC株式会社製「KET BLUE 111」、成分：フタロシアニンブルー）5質量部と、エステルワックス（日油株式会社製「ニッサンエレクトール（登録商標）WEP-3

」) 5 質量部とを、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2400rpmで混合した。

[0105] 続けて、得られた混合物を、二軸押出機(株式会社池貝製「PCM-30」)を用いて熔融混練した。その後、得られた熔融混練物を冷却した。続けて、冷却された熔融混練物を、機械式粉碎機(フロイント・ターボ株式会社製「ターボミル」)を用いて粉碎した。続けて、得られた粉碎物を、分級機(日鉄鉱業株式会社製「エルボージェットEJ-LABO型」)を用いて分級した。その結果、体積中位径(D_{50}) $6\mu\text{m}$ 、円形度0.93、 T_g 51°C 、 T_m 91°C のトナーコアが得られた。

[0106] (シェル材料Aの調製)

温度計及び攪拌羽根を備えた容量1Lの3つ口フラスコを温度 30°C のウォーターバスにセットし、そのフラスコ内にイオン交換水815mLと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」、成分:ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド)75mLとを入れた。その後、ウォーターバスを用いてフラスコ内の温度を 80°C に昇温させた後、その温度(80°C)に保った。続けて、 80°C のフラスコ内容物に2種類の液(第1の液及び第2の液)をそれぞれ5時間かけて滴下した。第1の液は、スチレン68mLとアクリル酸n-ブチル12mLとの混合液であった。第2の液は、過硫酸カリウム0.5gをイオン交換水30mLに溶かした溶液であった。続けて、フラスコ内の温度を 80°C にさらに2時間保って、フラスコ内容物を重合させた。その結果、固形分濃度8.0質量%の樹脂微粒子(疎水性樹脂)のサスペンション(以下、疎水性サスペンションと記載する)が得られた。得られた疎水性サスペンションに含まれる樹脂微粒子に関して、個数平均粒子径は31nmであり、 T_g は 71°C であった。

[0107] (シェル材料Bの調製)

温度計及び攪拌羽根を備えた容量1Lの3つ口フラスコを温度 30°C のウォーターバスにセットし、そのフラスコ内にイオン交換水790mLとカチオン界面活性剤(花王株式会社製「コータミン24P」、ラウリルトリメチ

ルアンモニウムクロライド 25 質量%水溶液) 30 mL とを入れた。その後、ウォーターバスを用いてフラスコ内の温度を 80℃ に昇温させた後、その温度 (80℃) に保った。続けて、80℃ のフラスコ内容物に 2 種類の液 (第 3 の液及び第 4 の液) をそれぞれ 5 時間かけて滴下した。第 3 の液は、メタクリル酸メチル 100 mL と、アクリル酸 *n*-ブチル 30 mL と、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 20 mL との混合液であった。第 4 の液は、過硫酸カリウム 0.5 g をイオン交換水 30 mL に溶かした溶液であった。続けて、フラスコ内の温度を 80℃ にさらに 2 時間保って、フラスコ内容物を重合させた。その結果、固形分濃度 15.0 質量% の正帯電性樹脂微粒子 (電荷制御剤含有樹脂) のサスペンション (以下、正帯電性サスペンションと記載する) が得られた。得られた正帯電性サスペンションに含まれる樹脂微粒子に関して、個数平均粒子径は 55 nm であり、T_g は 103℃ であった。

[0108] (シェル層形成工程)

温度計及び攪拌羽根を備えた容量 1 L の 3 つ口フラスコをウォーターバスにセットし、フラスコ内にイオン交換水 300 mL を入れた。その後、ウォーターバスを用いてフラスコ内の温度を 30℃ に保った。続けて、フラスコ内に濃度 1 mol/L の p-トルエンスルホン酸水溶液を加えて、フラスコ内容物の pH を 4 に調整した。続けて、フラスコ内に、シェル材料 A (前述の手順で調製した疎水性サスペンション) 46 g と、シェル材料 B (前述の手順で調製した正帯電性サスペンション) 1.92 g とを添加し、フラスコ内容物を十分攪拌した。

[0109] 続けて、フラスコ内に、トナーコア (前述の手順で作製したトナーコア: 「トナー A-1 の製造方法」 参照) 300 g を添加し、フラスコ内容物を十分攪拌した。その後、フラスコ内にイオン交換水 300 mL を添加した。続けて、フラスコ内容物を回転速度 100 rpm で攪拌しながらフラスコ内の温度を 1℃/分の速度で昇温させた。そして、フラスコ内の温度が 50℃ になった時点で、予め温度 50℃ に調整された第 5 の液をフラスコ内に添加し

た。第5の液は、濃度0.5mol/Lのリン酸水素二ナトリウム水溶液20gと、アニオン界面活性剤（花王株式会社製「エマル（登録商標）0」、成分：ラウリル硫酸ナトリウム）の10質量%水溶液（アニオン界面活性剤（エマル0）1gをイオン交換水9gに溶解させた液）10gとの混合液であった。その後、フラスコ内容物を回転速度100rpmで攪拌しながらフラスコ内の温度を1℃/分の速度でさらに昇温させた。そして、トナー母粒子の円形度が0.965になった時点で、昇温を止めた。続けて、フラスコ内に水酸化ナトリウムを加えて、フラスコ内容物のpHを7に調整した。続けて、フラスコ内容物をその温度が常温（約25℃）になるまで冷却して、トナー母粒子を含む分散液を得た。

[0110] （洗浄工程）

上記のようにして得られたトナー母粒子の分散液を、ブフナー漏斗を用いてろ過（固液分離）して、ウェットケーキ状のトナー母粒子を得た。その後、得られたウェットケーキ状のトナー母粒子をイオン交換水に再分散させた。さらに、分散とろ過とを5回繰り返して、トナー母粒子を洗浄した。

[0111] （乾燥工程）

続けて、得られたトナー母粒子を、濃度50質量%のエタノール水溶液に分散させた。これにより、トナー母粒子のスラリーが得られた。続けて、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）」）を用いて、熱風温度45℃かつブローアーク風量2m³/分の条件で、スラリー中のトナー母粒子を乾燥させた。その結果、トナー母粒子の粉体を得られた。

[0112] （外添工程）

続けて、得られたトナー母粒子を外添処理した。詳しくは、トナー母粒子100質量部と、シリカ粒子（日本アエロジル株式会社製「AEROSIL（登録商標）REA90」、正帯電性処理されたシリカ粒子）1.5質量部とを、FMミキサー（日本コークス工業株式会社製）を用いて5分間混合することにより、トナー母粒子の表面に外添剤（シリカ粒子）を付着させた。

その後、得られた粉体を、200メッシュ（目開き75 μ m）の篩を用いて篩別した。その結果、多数のトナー粒子を含むトナーA-1が得られた。

[0113] [トナーA-2～Dの製造方法]

トナーA-2、A-3、B-1～B-3、C-1、C-2、及びDの各々の製造方法は、シェル層形成工程において、シェル材料A（疎水性サスペンション）及びシェル材料B（正帯電性サスペンション）の各々の添加量を、表1に示すように変更した以外は、トナーA-1の製造方法と同じであった。

[0114] [トナーEの製造方法]

トナーEの製造方法は、シェル材料B（正帯電性サスペンション）を使用しなかった以外は、トナーA-1の製造方法と同じであった。

[0115] [トナーFの製造方法]

温度計及び攪拌羽根を備えた容量1Lの3つ口フラスコをウォーターバスにセットし、フラスコ内にイオン交換水150mLを入れた。その後、ウォーターバスを用いてフラスコ内の温度を30℃に保った。続けて、フラスコ内に1Nの塩酸を加えて、フラスコ内容物のpHを4に調整した。続けて、フラスコ内にシェル材料C（昭和電工株式会社製「ミルベン（登録商標）レジジンSM-607」、成分：ヘキサメチロールメラミン初期重合体の水溶液、固形分濃度：80質量%）0.4mLを添加し、フラスコ内容物を十分攪拌した。

[0116] 続けて、フラスコ内に、トナーコア（前述の手順で作製したトナーコア）150gを添加し、フラスコ内容物を十分攪拌した。その後、フラスコ内にイオン交換水150mLを添加した。続けて、フラスコ内容物を回転速度100rpmで攪拌しながらフラスコ内の温度を1℃/分の速度で、フラスコ内の温度を70℃まで上げた。

[0117] 続けて、温度70℃、回転速度100rpmの条件で、フラスコ内容物を2時間攪拌した。続けて、5℃/分の速度で、フラスコ内容物をその温度が常温（約25℃）になるまで冷却した。続けて、フラスコ内に1Nの水酸化

ナトリウムを加えて、フラスコ内容物のpHを7に調整した。その結果、トナー母粒子を含む分散液が得られた。

[0118] その後、トナーA-1の製造方法と同様の、洗浄工程、乾燥工程、及び外添工程を経て、トナーFを得た。ただし、トナー母粒子の洗浄では、分散とろ過とを5回繰り返した。

[0119] [トナーGの製造方法]

トナーGの製造方法は、シェル層を形成せずトナーコアをトナー粒子とした以外は、トナーA-1の製造方法と同じであった。

[0120] [評価方法]

各試料（トナーA-1～G）の評価方法は、以下の通りである。

[0121] （シェル被覆率）

試料（トナー）をルテニウムにより染色した。そして、染色された試料中のトナー粒子を、電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）（日本電子株式会社製「JSM-7600F」）を用いて観察し、トナー粒子の反射電子像を得た。樹脂の種類によってルテニウム染色の進行速度が異なる。例えば、ポリエステル樹脂とスチレン-アクリル酸系樹脂とでは、ルテニウム染色の進行速度が大きく異なる。このため、得られた反射電子像（詳しくは、トナー粒子の表面の反射電子像）においては、トナーコアとシェル層との間にコントラスト（輝度の差）が生じ、トナーコア及びシェル層の各々を認識することが可能になる。画像解析ソフトウェア（三谷商事株式会社製「WinROOF」）を用いて、輝度値に基づく2値化処理を行うことにより、トナーコアの表面領域のうちシェル層に覆われている領域の面積（以下、面積A1と記載する）と、トナーコアの表面全域（シェル層に覆われている領域、及びシェル層に覆われていない領域）の面積（以下、面積A2と記載する）とを計測した。そして、式「 $\text{シェル被覆率} = 100 \times \text{面積A1} / \text{面積A2}$ 」に基づいて、シェル被覆率を求めた。

[0122] （トナー母粒子のゼータ電位）

ノニオン界面活性剤（花王株式会社製「エマルゲン（登録商標）120」

、成分：ポリオキシエチレンラウリルエーテル）の濃度 0.1 質量%水溶液 100 g に試料（トナー）のトナー母粒子 1 g を加えて、3 分間の超音波処理を行うことにより、トナー母粒子の分散液を調製した。続けて、得られたトナー母粒子の分散液の pH を所定の pH に調整し、pH が調整されたトナー母粒子の分散液を得た。そして、pH が調整されたトナー母粒子の分散液を測定試料として用いて、電気泳動法（より詳しくは、レーザードップラー方式の電気泳動法）により、トナー母粒子のゼータ電位を測定した。詳しくは、温度 23℃ の測定試料中のトナー母粒子のゼータ電位を、ゼータ電位計（大塚電子株式会社製「ELS Z-1000」）を用いて測定した。

[0123] まず、希塩酸を用いて測定試料の pH を 3.0 に調整して、測定試料中のトナー母粒子のゼータ電位を測定した。続けて、水酸化ナトリウムを用いて徐々に測定試料の pH を大きくして、3.0 以上 7.0 以下の pH 範囲について、各 pH におけるトナー母粒子のゼータ電位 $\zeta(3) \sim \zeta(7)$ を測定した。また、測定されたゼータ電位 $\zeta(3) \sim \zeta(7)$ から、低 pH 側でのゼータ電位の差の絶対値 $|\zeta(3) - \zeta(4)|$ （第 1 変化量）と、高 pH 側でのゼータ電位の差の絶対値 $|\zeta(6) - \zeta(7)|$ （第 2 変化量）とを求めた。各試料についてゼータ電位を 3 回測定し、得られた 3 つの測定値の算術平均を試料（トナー）の評価値（トナー母粒子のゼータ電位）とした。

[0124] （耐熱保存性）

試料（トナー）3 g を容量 20 mL のポリエチレン製容器に入れて密閉し、密閉された容器にタッピング処理を 5 分間行った。その後、容器を、所定の温度（55℃又は 58℃）に設定された恒温槽内に 3 時間静置した。続けて、恒温槽内の容器を 20℃まで冷却した後、恒温槽から容器を取り出した。その結果、評価用トナーが得られた。

[0125] 続けて、評価用トナーを、質量既知の開口径 106 μm の篩に載せた。そして、評価用トナーを含む篩の質量を測定し、篩別前のトナーの質量を求めた。続けて、パウダーテスター（ホソカワミクロン株式会社製）に篩をセットし、パウダーテスターのマニュアルに従い、レオスタッド目盛り 5 の振動

強度で、上記篩を30秒間振動させた。篩別後、トナーを含む篩の質量を測定することで、篩上に残留したトナーの質量を求めた。そして、篩別前のトナーの質量と、篩別後のトナーの質量（篩上に残留したトナーの質量）とに基づいて、次の式に従って凝集率（単位：質量％）を求めた。

$$\text{凝集率} = 100 \times \text{篩別後のトナーの質量} / \text{篩別前のトナーの質量}$$

[0126] 恒温槽の温度を55℃に設定した場合と恒温槽の温度を58℃に設定した場合との各々について、上記凝集率を求めた。凝集率の評価基準は次のとおりである。

◎（非常に良い）：温度55℃及び温度58℃のいずれの試験でも、凝集率が20質量％以下であった。

○（良い）：温度58℃の試験では凝集率が20質量％超であり、温度55℃の試験では凝集率が20質量％以下であった。

×（悪い）：温度55℃及び温度58℃のいずれの試験でも、凝集率が20質量％超であった。

[0127] （定着性、かぶり濃度）

フェライトキャリア（京セラドキュメントソリューションズ株式会社製の「FS-C5100DN」用キャリア）100質量部と試料（トナー）11質量部とを、ボールミルを用いて30分間混合した。その結果、2成分現像剤が得られた。

[0128] 上述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、定着性と画像濃度とかぶり濃度とを評価した。評価機としては、Roller-Roller方式の加熱加圧型の定着装置を有するカラープリンター（京セラドキュメントソリューションズ株式会社製「FS-C5100DN」を改造して定着温度を変更可能にした評価機）を用いた。上述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。

[0129] 以下、試料（トナー）の定着性の評価方法について説明する。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、90g/m²の紙（

A4サイズの印刷用紙)に、温度23℃、湿度60%RHの環境下、トナー
載り量1.0mg/cm²の条件で、大きさ25mm×25mmのソリッド画
像を形成した。続けて、画像(詳しくは、未定着のトナー像)が形成された
紙を200mm/秒の速度でニップ幅8mmの定着装置に通した。ニップ通
過時間は40m秒であった。定着温度の設定範囲は120℃以上160℃以
下であった。詳しくは、定着装置の定着温度を120℃から徐々に上昇させ
て、トナー(ソリッド画像)を紙に定着できる最低温度(最低定着温度)を
測定した。

[0130] 定着できたか否かは、以下に示すような折擦り試験で確認した。詳しくは
、画像を形成した面が内側となるように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、紙を広げ、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1mm
以下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。

[0131] 最低定着温度の評価基準は次のとおりである。評価基準は、トナーコア(トナーG)の最低定着温度(124℃)を基準にして設定した。

◎(非常に良い)：最低定着温度が134℃以下であった。

○(良い)：最低定着温度が134℃超149℃以下であった。

×(悪い)：最低定着温度が149℃超であった。

[0132] 以下、試料(トナー)のかぶり濃度の評価方法について説明する。試料(トナー)のかぶり濃度を評価する場合には、上記評価機を用いて、温度23℃、湿度60%RHの環境下で、A4サイズの印刷用紙に連続して1時間(約1500枚)白紙印刷を行った。トナーA-1~Gのいずれを用いた場合でも、この白紙印刷によっては、かぶりは生じなかった。その後、評価機の現像装置内から取り出した現像剤と、未使用の現像剤(前述の方法で調製した2成分現像剤)とを、ボールミルを用いて1分間混合した。その結果、耐刷試験後の現像剤と未使用現像剤とを質量比1:1の割合で混合した現像剤(以下、混合現像剤と記載する)が得られた。

[0133] 上記のようにして得た混合現像剤を上記評価機の現像装置に投入し、その評価機を用いて、100枚の紙（A4サイズの印刷用紙）に白紙印刷を行った。続けて、白紙印刷後の100枚の紙の各々について、かぶり濃度（FD）を測定した。そして、100個の測定値のうち最も大きい値を、その試料（トナー）の評価値（かぶり濃度）とした。かぶり濃度（FD）の測定には、全自動白色度計（有限会社東京電色製「TC-6MC」）を用いた。

[0134] かぶり濃度（FD）の評価基準は次のとおりである。

◎（非常に良い）：かぶり濃度（FD）が0.010以下であった。

○（良い）：かぶり濃度（FD）が0.010超0.015以下であった。

×（悪い）：かぶり濃度（FD）が0.015超であった。

[0135] [評価結果]

トナーA-1～Gの各々についての評価結果を、表2及び表3に示す。

[0136] [表2]

トナー	シェル被覆率	$\xi(3)$	$\xi(4)$	$\xi(6)$	$\xi(7)$	第1変化量 $\xi(3) - \xi(4)$	第2変化量 $\xi(6) - \xi(7)$
A-1	60%	24	5	-13	-27	19	14
A-2	50%	23	4	-15	-29	19	14
A-3	30%	22	-3	-15	-28	25	13
B-1	50%	28	5	-14	-28	23	14
B-2	70%	30	7	-12	-28	23	16
B-3	80%	30	8	-10	-28	22	18
C-1	40%	18	2	-18	-32	16	14
C-2	70%	20	6	-10	-28	14	18
D	85%	35	12	-7	-26	23	19
E	60%	2	-2	-14	-28	4	14
F	40%	40	22	-12	-28	18	16
G	0%	-2	-4	-16	-32	2	16

[0137]

[表3]

	トナー	最低 定着温度 [°C]	耐熱保存性			かぶり
			55°C [質量%]	58°C [質量%]	評価	
実施例 1	A-1	134	7	18	◎	0.006
実施例 2	A-2	132	8	40	○	0.007
実施例 3	B-1	132	7	40	○	0.006
実施例 4	B-2	140	4	10	◎	0.007
実施例 5	B-3	144	4	6	◎	0.005
実施例 6	C-1	130	18	65	○	0.012
実施例 7	F	143	14	23	○	0.005
比較例 1	A-3	128	60	95	×	0.020 (×)
比較例 2	C-2	140	5	12	◎	0.017 (×)
比較例 3	D	154 (×)	4	5	◎	0.005
比較例 4	E	134	6	16	◎	0.018 (×)
比較例 5	G	124	90	100	×	0.020 (×)

[0138] トナー A-1、A-2、B-1～B-3、C-1、及び F（実施例 1～7 に係る正帯電性トナー）はそれぞれ、前述の構成（1）及び（2）を有していた。詳しくは、実施例 1～7 に係る正帯電性トナーではそれぞれ、トナーコアが、ポリエステル樹脂を含有していた。また、表 2 に示されるように、実施例 1～7 に係る正帯電性トナーではそれぞれ、シェル層が、トナーコアの表面領域のうち 40%以上 80%以下の面積を覆っていた。また、表 2 に示されるように、実施例 1～7 に係る正帯電性トナーではそれぞれ、 ζ （4）が 0 V よりも大きく、 ζ （6）が 0 V 未満であり、かつ、 $|\zeta$ （3） $-\zeta$ （4） $| > |\zeta$ （6） $-\zeta$ （7） $|$ の関係を満足していた。実施例 1～7 に係る正帯電性トナーのいずれにおいても、pH を大きくしたときのゼータ電位の変わり方（pH とゼータ電位との関係を示すグラフの形）は、概ね図 1 に示すグラフと同様であった。トナー A-1、A-2、B-1～B-3、及び C-1 ではそれぞれ、シェル層が、スチレンとアクリル酸 n-ブチルとの共重合体（第 1 樹脂）と、メタクリル酸メチルとアクリル酸 n-ブチルとジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル 4 級塩との共重合体（第 2

樹脂)とを含有していた。トナーFでは、シェル層がメラミン樹脂(熱硬化性樹脂)を含んでいた。表3に示されるように、実施例1~7に係る正帯電性トナーはそれぞれ、耐熱保存性と定着性との両方に優れて、画像を好適に形成することができた。

産業上の利用可能性

[0139] 本発明に係る正帯電性トナーは、例えば複写機、プリンター、又は複合機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] コアと、前記コアの表面に形成されたシェル層とを備えるトナー粒子を、複数含む正帯電性トナーであって、
 前記コアは、ポリエステル樹脂を含有し、
 前記シェル層は、前記コアの表面領域のうち40%以上80%以下の面積を覆っており、
 pH3、4、6、7の水性媒体中で測定される、前記トナー粒子が外添剤を備えていない状態の前記正帯電性トナーのゼータ電位を、それぞれ $\zeta(3)$ 、 $\zeta(4)$ 、 $\zeta(6)$ 、 $\zeta(7)$ と表す場合、 $\zeta(4)$ は0Vよりも大きく、 $\zeta(6)$ は0V未満であり、かつ、 $|\zeta(3) - \zeta(4)| > |\zeta(6) - \zeta(7)|$ の関係を満足する、正帯電性トナー。
- [請求項2] 前記シェル層は、第1樹脂及び第2樹脂を含有し、
 前記第1樹脂は、前記第2樹脂よりも強い疎水性を有し、
 前記第2樹脂は、前記第1樹脂よりも強い正帯電性を有する、請求項1に記載の正帯電性トナー。
- [請求項3] 前記第1樹脂は、スチレン系モノマーに由来する1種以上の繰返し単位を含む、請求項2に記載の正帯電性トナー。
- [請求項4] 前記第1樹脂は、1種以上のスチレン系モノマーと1種以上のアクリル酸系モノマーとの共重合体である、請求項2に記載の正帯電性トナー。
- [請求項5] 前記第1樹脂に含まれる繰返し単位のうち最も高いモル分率を有する繰返し単位が、スチレン系モノマーに由来する繰返し単位である、請求項2に記載の正帯電性トナー。
- [請求項6] 前記第1樹脂に含まれる全ての繰返し単位のうち、イオン化して塩を形成し得る官能基又はその塩を有する繰返し単位の割合が、10質量%以下である、請求項2に記載の正帯電性トナー。
- [請求項7] 前記第2樹脂は、窒素を含有しないビニル化合物に由来する1種以

上の繰返し単位と、窒素含有ビニル化合物に由来する 1 種以上の繰返し単位とを含む、請求項 2 に記載の正帯電性トナー。

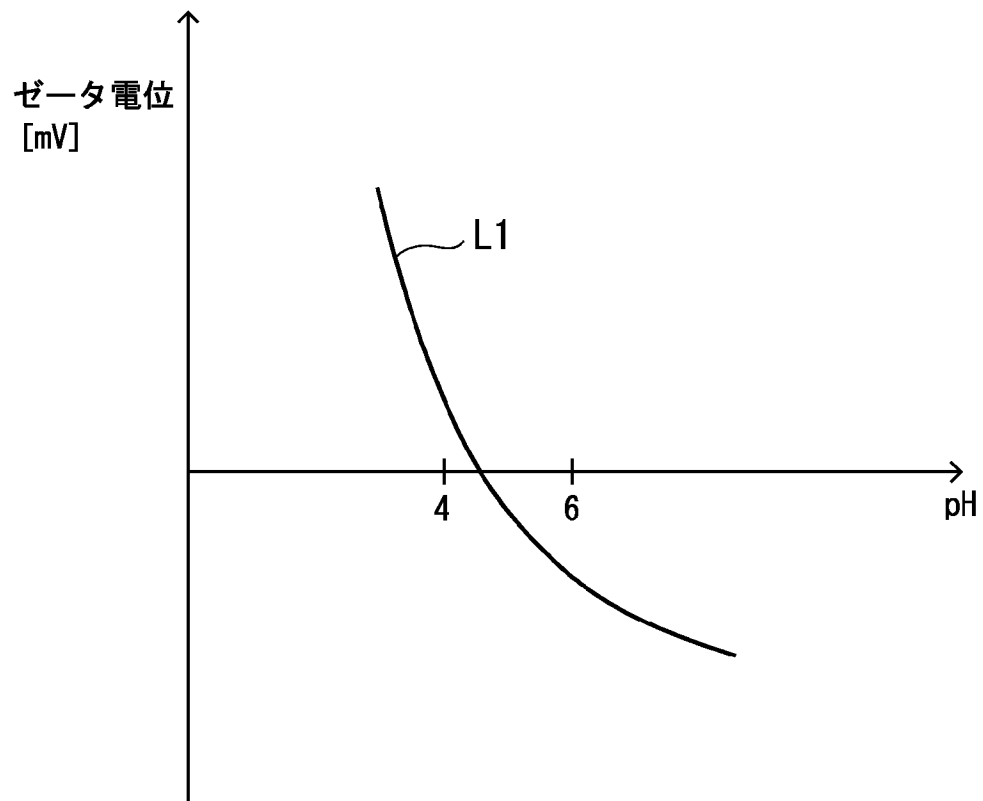
[請求項 8] 前記第 2 樹脂は、前記窒素含有ビニル化合物に由来する前記繰返し単位として、4 級アンモニウム化合物に由来する 1 種以上の繰返し単位を含む、請求項 7 に記載の正帯電性トナー。

[請求項 9] 前記第 2 樹脂は、1 種以上の 4 級アンモニウム化合物と 1 種以上の（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体である、請求項 2 に記載の正帯電性トナー。

[請求項 10] 前記第 2 樹脂のガラス転移点は、前記第 1 樹脂のガラス転移点よりも 15℃以上高い、請求項 2 に記載の正帯電性トナー。

[請求項 11] 前記第 1 樹脂と前記第 2 樹脂とは、共通モノマーに由来する繰返し単位を含む、請求項 2 に記載の正帯電性トナー。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/08(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i, G03G9/097(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, G03G9/097

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.
A	WO 2015/030208 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 March 2015 (05.03.2015), examples & JP 2015-175912 A & JP 2015-64573 A & JP 2015-194734 A	1-11
A	JP 2015-26025 A (Kyocera Document Solutions Inc.), 05 February 2015 (05.02.2015), examples (Family: none)	1-11

☒ 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
26 July 2016 (26.07.16)

Date of mailing of the international search report
02 August 2016 (02.08.16)

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/JP2016/069676

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-199341 A (Kyocera Document Solutions Inc.), 23 October 2014 (23.10.2014), examples & US 2014/0295345 A1 examples	1-11
A	JP 2010-256700 A (Canon Inc.), 11 November 2010 (11.11.2010), examples (Family: none)	1-11
A	JP 2008-209455 A (Seiko Epson Corp.), 11 September 2008 (11.09.2008), examples (Family: none)	1-11

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, G03G9/097(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, G03G9/097

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
A	WO 2015/030208 A1（三菱化学株式会社）2015.03.05, 実施例 & JP 2015-175912 A & JP 2015-64573 A & JP 2015-194734 A	1-11
A	JP 2015-26025 A（京セラドキュメントソリューションズ株式会社）2015.02.05, 実施例（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2014-199341 A（京セラドキュメントソリューションズ株式会社）2014.10.23, 実施例 & US 2014/0295345 A1, examples	1-11

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

26.07.2016

国際調査報告の発送日

02.08.2016

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
A	JP 2010-256700 A (キヤノン株式会社) 2010.11.11, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1
A	JP 2008-209455 A (セイコーエプソン株式会社) 2008.09.11, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1