

(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1月14日(14.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/006452 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/JP2015/068221
- (22) 国際出願日: 2015年6月24日(24.06.2015)
- (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 2014-139551 2014年7月7日(07.07.2014) 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: 宮本 英稔 (MIYAMOTO Hidetoshi); 〒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

(54) 発明の名称: トナー

(57) Abstract: This toner includes a plurality of toner particles which are each provided with a core and a shell layer. The shell layers are formed on the surfaces of the cores. The pH (pH indicates the isoelectric point) of an aqueous medium at which the zeta potential of the toner measured in the aqueous medium becomes 0V is 6 or more, or does not exist (i.e. the zeta potential does not become 0V). In cases when $\zeta(3)$, $\zeta(6)$, and $\zeta(9)$ represent the respective zeta potentials of the toner measured in aqueous media respectively having a pH of 3, 6, and 9, the relationship $|\zeta(3)-\zeta(6)| > |\zeta(6)-\zeta(9)|$ is satisfied.

(57) 要約: トナーは、コアとシェル層とを有するトナー粒子を、複数含む。シェル層は、コアの表面に形成されている。水性媒体中で測定されるトナーのゼータ電位が0Vになる水性媒体のpH (等電点を示すpH) は、存在しない (ゼータ電位が0Vにならない) か又は6以上である。pH 3、6、9の水性媒体中で測定されるトナーのゼータ電位をそれぞれ $\zeta(3)$ 、 $\zeta(6)$ 、 $\zeta(9)$ と表す場合、 $|\zeta(3)-\zeta(6)| > |\zeta(6)-\zeta(9)|$ の関係を満足する。



WO 2016/006452 A1

明 細 書

発明の名称： トナー

技術分野

[0001] 本発明は、トナーに関し、特に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）とを有する。特許文献１には、着色樹脂粒子の体積平均粒子径及び平均円形度と、温度 23℃かつ湿度 50%の環境下におけるトナーのゼータ電位と、温度 50℃かつ湿度 80%の環境下におけるトナーのゼータ電位とをそれぞれ規定して、トナーの保存性及び流動性を改善し、環境変動による画質低下を抑制する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開 2005-107381 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有するトナー粒子を、複数含む。水性媒体中で測定される前記トナーのゼータ電位が 0 V になる前記水性媒体の pH は、存在しないか又は 6 以上である。pH 3、6、9 の前記水性媒体中で測定される前記トナーのゼータ電位

をそれぞれ $\zeta(3)$ 、 $\zeta(6)$ 、 $\zeta(9)$ と表す場合、 $|\zeta(3) - \zeta(6)| > |\zeta(6) - \zeta(9)|$ 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。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明の実施形態について説明する。本実施形態に係るトナーは、静電潜像の現像に用いることができる。本実施形態のトナーは、多数の粒子（以下、トナー粒子と記載する）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。

[0009] 電子写真装置では、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、帯電したトナーを、感光体上に形成された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、トナーを加熱して、記録媒体にトナーを定着させる。これにより、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。

[0010] 本実施形態の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）とを有する。コア又はシェル層の表面に外添剤が付着していてもよい。また、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、外添剤が付着する前のトナー粒子を、トナー母粒子と記載する。

[0011] シェル層の材料（以下、シェル材料と記載する）が溶解している溶液にコアを分散させることで、コアの分散液（以下、コア分散液と記載する）が得

られる。そして、コア分散液中でシェル材料を重合させる場合には、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。コア分散液中で、アニオン性の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、*i n - s i t u*重合により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）、コアの表面に均一なシェル層を形成し易くなる。

[0012] 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25℃の水性媒体中で測定される粒子（例えば、コア又はトナー粒子）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、コア又はトナー粒子）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25℃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。また、25℃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。

[0013] アニオン性のコア（例えば、結着樹脂としてポリエステル樹脂を含むコア）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コア）のゼータ電位は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、コア又はトナー粒子）のゼータ電位は小さくなる傾向がある。コ

アとシェル層との結合を強めるためには、pH 4におけるコアのゼータ電位が0 Vよりも小さく（より好ましくは、-5 mV以下であり）、pH 4におけるトナー粒子のゼータ電位が0 Vよりも大きいことが好ましい。

[0014] 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。

[0015] 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。

[0016] 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「 $\zeta = 4 \pi \eta U / \epsilon$ 」で示されるゼータ電位 ζ を求めることができる。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] 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。

[0020] また、アニオン性又はカチオン性の大きさを示す指標として、標準キャリアとの摩擦帯電量を用いてもよい。シェル層を形成する際にコアがシェル材料を引き付けるためには、コアと標準キャリアとを混合した場合にコアが $10\mu\text{C/g}$ 以下の摩擦帯電量を有することが好ましい。

[0021] 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。

（1）トナーの等電点を示すpH（水性媒体中で測定されるトナーのゼータ電位が0Vになる水性媒体のpH）が、存在しないか又は6以上である。

（2）トナーの ζ （3）、 ζ （6）、及び ζ （9）が、 $|\zeta$ （3） $- \zeta$ （6）| $>$ $|\zeta$ （6） $- \zeta$ （9）|の関係を満足する。なお、 ζ （3）は、pH3の水性媒体中で測定されるトナーのゼータ電位を示し、 ζ （6）は、pH6の水性媒体中で測定されるトナーのゼータ電位を示し、 ζ （9）は、pH9の水性媒体中で測定されるトナーのゼータ電位を示す。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。トナーのゼータ電位（ ζ （3）、 ζ （6）、及び ζ （9））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。

[0022] 構成（1）及び（2）は、トナーを用いて形成される画像の質を向上させるために有益である。詳しくは、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、等電点、及び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、発明者が見出した（後述する表1及び表2を参照）。

[0023] 第一に、等電点を示すpHが、シェル層によるコアの被覆状態（シェル層の均一性）を示すことを、発明者が見出した。等電点を示すpHが低い場合

には、シェル層がコアの表面に不均一に形成されていることが多い。例えば、シェル層を有しない正帯電性トナー（例えば、電荷制御剤（CCA）又は電荷制御樹脂（CCR）によって正帯電性を付与したトナー）では、通常、等電点を示すpHが6未満である。また、コアがシェル層で十分覆われている場合には、pH3～pH9の範囲で各pHにおけるトナーのゼータ電位が正の値になり、等電点が存在しない傾向がある。等電点が存在しない（ゼータ電位が0Vにならない）場合には、トナーの等電点を示すpHも存在しない。等電点を示すpHが6以上である場合には、コアがシェル層で十分覆われ易い。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。

[0024] 第二に、低pH側でのゼータ電位の変化量 $|\zeta(3) - \zeta(6)|$ （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 $|\zeta(6) - \zeta(9)|$ （以下、第2変化量と記載する）よりも大きい場合に、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。また、第1変化量が第2変化量よりも大きい場合には、トナーの耐久性の劣化による画像濃度変化が小さくなる傾向がある。

[0025] トナーの等電点を示すpHと、トナーの $\zeta(3)$ 、 $\zeta(6)$ 、及び $\zeta(9)$ とを、上記構成(1)及び(2)のように規定することで、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、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。なお、本実施形態のトナーが正帯電性トナーである場合には、トナーの $\zeta(3)$ 、 $\zeta(6)$ 、及び $\zeta(9)$ がそれぞれ0Vよりも大きくなる。

[0026] 以下、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。なお、トナーの用途に応じて必要のない成分（例えば、着色剤、離型剤、電荷制御剤、又は磁性粉）を割愛してもよい。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。

[0027] [コア]

トナー粒子のコアは、結着樹脂を含む。また、トナー粒子のコアは、内添剤（より具体的には、着色剤、離型剤、電荷制御剤、及び磁性粉等）を含んでもよい。

[0028] （コアの結着樹脂）

トナー粒子のコアにおいては、コア成分の大部分（例えば、85質量%以上）を結着樹脂が占めることが多い。このため、結着樹脂の性質がコア全体の性質に大きな影響を与えられとされる。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、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、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）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。

[0029] 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（例えば、メチロールメラミン）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、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。

[0030] 結着樹脂のガラス転移点（ T_g ）は、シェル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れば、高速定着時においてもトナーの定着性が劣化しにくいと考えられる。水性媒体がpH4以下の酸性を有する場合には、水性媒体中での、メラミン系樹脂を合成するための熱硬化反応（例えば、メラミンモノマーの反応）は、 55°C 以上 100°C 以下の温度で急速に進むことが多い。結着樹脂の T_g は、 20°C 以上 55°C 以下であることが好ましく、 30°C 以上 50°C 以下であることがより好ましい。

[0031] 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（セイコーインスツル株式会社製「DSC-6220」）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。

[0032] 結着樹脂の軟化点（ T_m ）は 100°C 以下であることが好ましく、 95°C 以下であることがより好ましい。結着樹脂の T_m が 100°C 以下（より好ましくは 95°C 以下）であることで、高速定着時においてもトナーの定着性が劣化しにくくなる。また、結着樹脂の T_m が 100°C 以下（より好ましくは 95°C 以下）である場合には、水性媒体中で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コアが部分的に軟化し易くなるため、コアが表面張力により丸みを帯び易くなる。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。

[0033] 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（株式会社島津製作所製「CFT-500D」）に試料（結着樹脂）をセットし、所定の条件で結着樹脂を熔融流出させる。そして、結着樹脂のS字カーブ（横軸：温度、縦軸：ストローク）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 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、測定試料（結着樹脂）の T_m に相当

する。

[0034] 結着樹脂の溶解指数（S P 値）は 10 以上 30 以下であることが好ましく、15 以上 25 以下であることがより好ましい。結着樹脂の S P 値が 10 以上 30 以下であると、水の S P 値（23）に近づくので、結着樹脂の水性媒体への濡れ性が向上する。そのため、界面活性剤を用いなくても（又は、少量の界面活性剤だけで）、コアを均一に水性媒体に分散し易くなる。

[0035] コアの結着樹脂としては、熱可塑性樹脂が好ましい。コアの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、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-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-アクリル酸系樹脂及びポリエステル樹脂はそれぞれ、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好ましい。

[0036] 以下、結着樹脂として用いることのできるスチレン-アクリル酸系樹脂について説明する。なお、スチレン-アクリル酸系樹脂は、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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] スチレン-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（より具体的には、*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等）を用いることで、スチレン-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-アクリル酸系樹脂の水酸基価を調整できる。

[0040] スチレン-アクリル酸系樹脂を調製する際に、アクリル酸系モノマーを用いることで、スチレン-アクリル酸系樹脂にカルボキシル基を導入できる。また、アクリル酸系モノマーの使用量を調整することで、得られるスチレン-アクリル酸系樹脂の酸価を調整することができる。

[0041] コアの結着樹脂としてスチレン-アクリル酸系樹脂を使用する場合、コアの強度及びトナーの定着性を向上させるためには、スチレン-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-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 1.0 以上 2.0 以下であることが好ましい。スチレン-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。

[0042] 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。

[0043] 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。

- [0044] 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、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。
- [0045] 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。
- [0046] 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。
- [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。
- [0048] 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。

[0049] 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）として用いてもよい。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。

[0050] 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。

[0051] 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、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1100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] （コアの着色剤）

トナー粒子のコアは、着色剤を含んでいてもよい。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、着色剤の使用量が、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] トナー粒子のコアは、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] トナー粒子のコアは、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. I. バットイエローが挙げられる。
- [0056] 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. 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）が挙げられる。
- [0057] 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. 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. I. アシッドブルーが挙げられる。
- [0058] （コアの離型剤）

トナー粒子のコアは、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。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コアを製作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、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が挙げられる。

[0060] なお、結着樹脂と離型剤との相溶性を改善するために、相溶化剤をトナー粒子のコアに添加してもよい。

[0061] (コアの電荷制御剤)

トナー粒子のコアは、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特性を向上させる目的で使用される。また、コアに負帯電性の電荷制御剤を含ませることで、コアのアニオン性を強めることができる。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] (コアの磁性粉)

トナー粒子のコアは、磁性粉を含んでいてもよい。磁性粉の例としては、

鉄（より具体的には、フェライト又はマグネタイト等）、強磁性金属（より具体的には、コバルト又はニッケル等）、鉄及び／又は強磁性金属を含む化合物（より具体的には、合金等）、強磁性化処理（より具体的には、熱処理等）が施された強磁性合金、又は二酸化クロムが挙げられる。

[0063] 磁性粉からの金属イオン（より具体的には、鉄イオン等）の溶出を抑制するため、磁性粉を表面処理することが好ましい。酸性条件下でコアの表面にシェル層を形成する場合に、コアの表面に金属イオンが溶出すると、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、コア同士の固着を抑制することができる。

[0064] [シェル層]

シェル層は、実質的に熱硬化性樹脂のみからなってもよいし、実質的に熱可塑性樹脂のみからなってもよいし、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂との両方を含有してもよい。なお、シェル層が熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂との両方を含有する場合、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。

[0065] シェル層が熱硬化性樹脂を含む場合には、コアの表面に硬くて薄いシェル層を形成し易くなる。トナーの耐熱保存性を向上させるためには、シェル層が、メラミン樹脂、尿素樹脂、スルホンアミド樹脂、グリオキザール樹脂、グアナミン樹脂、アニリン樹脂、ポリイミド樹脂、及びこれら各樹脂の誘導体からなる群より選択される1種以上の熱硬化性樹脂を含むことが好ましい。ポリイミド樹脂は、窒素元素を分子骨格に有する。このため、ポリイミド樹脂を含むシェル層は、強いカチオン性を有し易い。ポリイミド樹脂の例としては、マレイミド系重合体、又はビスマレイミド系重合体（より具体的には、アミノビスマレイミド重合体又はビスマレイミドトリアジン重合体等）が挙げられる。

[0066] トナーの耐熱保存性及び正帯電性を向上させるためには、シェル層が、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される１種以上の熱硬化性樹脂を含むことが好ましい。なお、メラミン樹脂は、メラミンとホルムアルデヒドとの縮重合物である。尿素樹脂は、尿素とホルムアルデヒドとの縮重合物である。グリオキサール樹脂は、グリオキサールと尿素との反応生成物と、ホルムアルデヒドとの縮重合物である。熱硬化性樹脂に窒素元素を含ませることで、熱硬化性樹脂の架橋硬化機能を向上させることができる。熱硬化性樹脂の反応性を高めるためには、メラミン樹脂では４０質量％以上５５質量％以下に、尿素樹脂では４０質量％程度に、グリオキサール樹脂では１５質量％程度に、窒素元素の含有量を調整することが好ましい。

[0067] シェル層を形成するために用いることができる熱硬化性樹脂のモノマーの例としては、メチロールメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、スピログアナミン、又はジメチロールジヒドロキシエチレン尿素（DMDHEU）が挙げられる。

[0068] トナーの低温定着性を向上させるためには、シェル層が熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。シェル層に含まれる熱可塑性樹脂の具体例としては、アクリル酸系樹脂、スチレンーアクリル酸系樹脂、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、又はエチレンービニルアルコール共重合体が挙げられる。シェル層に含まれる熱可塑性樹脂としては、アクリル酸系樹脂、スチレンーアクリル酸系樹脂、又はシリコーンーアクリル酸系グラフト共重合体が好ましい。

[0069] シェル層に含まれる熱可塑性樹脂が、アクリル酸系モノマーに由来する繰返し単位を含むことが好ましく、高い反応性を有するアクリル酸エステルに由来する繰返し単位を含むことがより好ましい。アクリル酸系モノマーに由来する繰返し単位を含む熱可塑性樹脂は、シェル層の膜質を向上させる傾向がある。シェル層の膜質を向上させるためには、シェル層が、アクリル酸系樹脂、スチレンーアクリル酸系樹脂、及びシリコーンーアクリル酸系グラフト共重合体からなる群より選択される１種以上の熱可塑性樹脂を含むことが

特に好ましい。熱可塑性樹脂は、2 H E M A（メタクリル酸2-ヒドロキシエチル）に由来する繰返し単位を含むことが特に好ましい。

[0070] シェル層に含まれる熱可塑性樹脂を合成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好適な例としては、（メタ）アクリル酸；（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（より具体的には、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-ブチルエーテル等）が挙げられる。

[0071] シェル層の形成時におけるコア（結着樹脂等）の溶解又は溶出を抑制するためには、シェル層の形成は水性媒体中で行われることが好ましい。このため、シェル層が、水溶性を有する樹脂を含むことが好ましい。水溶性を有する樹脂が、極性官能基を有する繰返し単位（例えば、グリコール、カルボン酸、又はマレイン酸に由来する繰返し単位）を含む場合には、シェル材料（詳しくは、樹脂を合成するためのモノマー）が高い反応性を有する傾向がある。水溶性を有する熱硬化性樹脂の具体例としては、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、又はグリオキザール系樹脂が挙げられる。シェル層の膜質を向上させるためには、シェル層が、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から実質的に構成されることが特に好ましい。水溶性を有する熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース（又はその誘導体）、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリルア

ミド、ポリエチレンイミン、又はポリエチレンオキサイドが挙げられる。

[0072] シェル層が熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂を含む場合、熱可塑性樹脂は、熱硬化性樹脂の官能基（例えば、メチロール基又はアミノ基）と反応し易い官能基（例えば、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、カルボジイミド基、オキサゾリン基、又はグリシジル基）を有することが好ましい。アミノ基は、カルバモイル基（ $-\text{CONH}_2$ ）として熱可塑性樹脂中に含まれてもよい。

[0073] シェル層の厚さは、1 nm以上20 nm以下であることが好ましく、1 nm以上10 nm以下であることがより好ましい。シェル層の厚さが20 nm以下であると、シェル層が破壊され易くなり、低温でトナーを記録媒体に定着させることが可能になると考えられる。さらに、シェル層の厚さが20 nm以下であると、シェル層の帯電性が過剰に強くなることが抑制され、画像が適正に形成され易くなると考えられる。一方、シェル層の厚さが1 nm以上であると、シェル層が十分な強度を有すると考えられる。このため、トナーに衝撃（例えば、輸送時の衝撃）が加わった場合にシェル層が破壊されにくくなり、トナーの保存性が向上すると考えられる。なお、シェル層の厚さは、市販の画像解析ソフトウェア（例えば、三谷商事株式会社製「WinROOF」）を用いてトナー粒子の断面のTEM撮影像を解析することによって計測できる。1つのトナー粒子においてシェル層の厚さが均一でない場合には、均等に離間した4箇所（詳しくは、トナー粒子の断面の略中心で直交する2本の直線を引き、それら2本の直線がシェル層と交差する4箇所）の各々でシェル層の厚さを測定し、得られた4つの測定値の算術平均を、そのトナー粒子の評価値（シェル層の厚さ）とする。

[0074] シェル層は、破壊箇所（機械的強度の弱い部位）を有していてもよい。破壊箇所は、シェル層に局所的に欠陥等を生じさせることにより形成することができる。シェル層に破壊箇所を設けることで、シェル層が容易に破壊されるようになる。その結果、低い温度でトナーを記録媒体に定着させることが可能になる。破壊箇所数は任意である。

[0075] [外添剤]

トナー母粒子の表面に外添剤を付着させてもよい。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、外添剤の使用量は、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、1.5質量部以上5質量部以下であることがより好ましい。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 μm 以上1.0 μm 以下であることが好ましい。

[0076] 外添剤の好適な例としては、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）の粒子が挙げられる。

[0077] [トナーの製造方法]

次に、本実施形態に係るトナーの製造方法について説明する。本実施形態に係るトナーの製造方法では、コアを準備する。続けて、液に、コアとシェル材料とを入れる。続けて、液中で、シェル層をコアの表面に形成する。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。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。以下、トナーの製造方法の一例について説明する。

[0078] （シェル材料の添加）

上記液（例えば、シェル材料の溶媒）としてイオン交換水を準備する。続けて、例えば塩酸を用いて液のpHを調整する。続けて、液中にシェル材料を添加する。これにより、液中でシェル材料が溶けて、シェル材料の溶液が得られる。シェル材料の適切な添加量は、コアの比表面積に基づいて算出できる。

[0079] シェル材料のカチオン性を向上させるためには、シェル材料が電子供与性基を有することが好ましい。シェル材料としては、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物が好ましい。メラミンホルムアルデヒド初期縮合物は、メラミンを、メタノール中でホルムアルデヒドと反応させてメチロール化した後、メチル化することによって合成することができる。メラミンに付加するホルムアルデヒドの量と、メチロール基と反応するメタノールの量とを変えることによって、メチロール基 ($-CH_2OH$)、メトキシ基 ($-OCH_3$)、メチレン基 ($-CH_2-$)、及びイミノ基 ($-NH-$) の組成比が異なる種々の組成物を生成することができる。イミノ基の量が少ないほど、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物の硬化温度が高くなる傾向がある。メチレン基の量は縮合度に対応すると考えられる。メチレン基が少ないほど、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物を含む組成物が高濃度化されて架橋密度の高いシェル層が形成される傾向がある。ホルムアルデヒドの発生を抑制するためには、メチロール基は少ない方が好ましい。メチロール基が多いほど、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物を含む組成物の安定性が低下し、トナーの製造過程においてホルムアルデヒドが多く発生する傾向がある。

[0080] <メラミンホルムアルデヒド初期縮合物の合成方法>

メラミンホルムアルデヒド初期縮合物を合成する場合には、例えば pH 12 以上の高アルカリ性メタノール溶液中でメラミンとホルムアルデヒドとを反応（メチロール化反応）させる。また、メチロール化反応中にメタノールの少なくとも一部を留去する。続けて、得られた反応生成物にメタノールを添加して、酸性条件下でそれらを反応（メチル化反応）させる。これにより、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物のメタノール溶液が得られる。その後、必要に応じて、常圧蒸留又は減圧蒸留により溶液を濃縮することが好ましい。

[0081] 以下、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物の合成方法におけるメチロール化反応（メラミンとホルムアルデヒドとの反応）の一例とメチル化反応（メチロール化メラミンとメタノールとの反応）の一例とについてそれぞれ説

明する。

[0082] (メチロール化反応)

メチロール化反応は、例えばメタノール溶液中で行われる。メタノールの使用量は、メラミン 1 モルに対して、1.5 モル以上 5 モル以下であることが好ましく、2 モル以上 3 モル以下であることがより好ましい。メタノールの量 (モル) がメラミンの量 (モル) に対して 5 倍以下であれば、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物のメチロール基が過剰に増えることを抑制できる。一方、メタノールの量 (モル) がメラミンの量 (モル) に対して 1.5 倍以上であれば、生成したメチロール化メラミンが反応中に析出すること、ひいては流動性の悪化を抑制することができる。

[0083] メチロール化反応は、pH 12 以上で行うことが好ましい。反応中の pH が 12 よりも低い場合には、反応中に生成物 (例えば、メチロール化メラミン) が析出して流動性が悪化する可能性がある。また、反応中の pH が 12 よりも低い場合には、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物中に含まれるメチロール基が増加する傾向がある。反応中の pH は 12 程度が実用的である。pH の調整には、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物 (より具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、又は水酸カルシウム等)、又は金属酸化物 (より具体的には、酸化カルシウム又は酸化マグネシウム等) を用いることができる。また、2 種以上の化合物を併用して pH を調整してもよい。工業的には水酸化ナトリウムを用いることが好ましい。

[0084] ホルムアルデヒドの生成には、ホルムアルデヒド又はパラホルムアルデヒドを高濃度で含むメタノール溶液を使用することが好ましい。ホルムアルデヒドの生成に使用されるメタノール溶液は、メラミン 1 モルに対して、3 モル以上 6 モル以下のホルムアルデヒドを含むことが好ましく、3.5 モル以上 5 モル以下のホルムアルデヒドを含むことがより好ましい。

[0085] メチロール化反応は、50℃以上かつ還流温度以下で、0.5 時間以上 5 時間以下行うことが好ましい。メチロール化の反応中又は反応後に、溶媒であるメタノールの少なくとも一部を留去することが好ましい。留去されるメ

タノールは、溶媒の一部であってもよいし、実質的に全量であってもよい。メタノールを留去することにより、反応液の濃度が上昇し、遊離ホルムアルデヒドが減少する。遊離ホルムアルデヒドが減少するほど、後述するメチル化反応にとって好ましい中間生成物（例えば、メチロール化メラミン）が生成され易くなる傾向がある。メタノールの少なくとも一部を留去することにより、メチロール化反応が終了した時点で、遊離ホルムアルデヒドの量が、メラミン 1 モルに対して、1.6 モル以下となるようにすることが好ましく、1 モル以下となるようにすることがより好ましい。メタノールを留去しながら還流温度付近でメチロール化反応を行ってもよいし、メチロール化反応終了後にメタノールを留去してもよい。また、メタノールの一部を留去しながらメチロール化反応を行い、反応終了後に残存するメタノールの少なくとも一部をさらに留去して濃縮してもよい。

[0086] （メチル化反応）

上記メチロール化反応により得たメチロール化メラミン（中間生成物）にメタノール及び酸触媒を添加し、酸性条件下でメチロール化メラミンとメタノールとを反応させる。メチル化反応では、メラミン 1 モルに対して、メタノールを 5 モル以上 30 モル以下の範囲で存在させることが好ましく、10 モル以上 25 モル以下の範囲で存在させることがより好ましい。メチロール化反応後にメタノールが中間生成物中に残っている場合には、その残存量を含めてメタノールの量が計算される。メタノールの量（モル）がメラミンの量（モル）に対して 5 倍よりも少なくなると、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物中のメチレン基が過剰に多くなる傾向がある。

[0087] メチル化反応は酸性条件下で行われることが好ましい。詳しくは、メチル化反応は、1 以上 6.5 以下の pH で行われることが好ましく、2 以上 5 以下の pH で行われることがより好ましい。pH 調整に用いる酸触媒は、無機酸（例えば、塩酸、硫酸、燐酸、又は硝酸）であってもよいし、有機酸（例えば、蟻酸、酢酸、しゅう酸、又は p-トルエンスルホン酸）であってもよい。1 種類の酸触媒を単独で使用してもよいし、2 種以上の酸触媒を併用し

てもよい。

[0088] メチル化反応は、25℃以上かつ還流温度以下（例えば、25℃以上50℃以下）の温度で、0.5時間以上5時間以下行うことが好ましい。また、液中でのメチル化反応が終了した後は、液を中和して、液のpHを8以上にすることが好ましい。液の中和には、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物（より具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、又は水酸カルシウム等）、又は金属酸化物（より具体的には、酸化カルシウム又は酸化マグネシウム等）を用いることができる。2種以上の化合物を併用してpHを調整してもよい。生成した中和塩は、任意の段階で反応系から除くことができる。中和直後に中和塩を除去してもよいし、反応生成物を濃縮してから中和塩を除去してもよい。

[0089] シェル材料の溶媒（例えば、水）に対するシェル材料（例えば、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物のメタノール溶液）の混和度は、メチル化反応の条件を変えることによって調整することができる。反応条件（例えば、温度、時間、酸触媒の種類、又はpH）を変えることによってメチル化反応と同時に縮合反応を行うことができる。酸触媒として強酸を使った場合には弱酸を使った場合よりも架橋反応が進み易くなり、溶媒（例えば、水）に対するシェル材料（例えば、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物のメタノール溶液）の混和度が低くなる傾向がある。なお、シェル材料の溶媒に対するシェル材料の混和度は、シェル材料（例えば、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物のメタノール溶液）に対する溶媒（例えば、水）の溶解度を示す。例えば、溶媒に対するシェル材料の混和度が600質量%であれば、シェル材料の6倍（質量比）の溶媒がシェル材料に入り込むことができる。シェル材料の重合度が高いほど、溶媒に対するシェル材料の混和度が低くなる傾向がある。混和度の測定温度は、例えば60℃である。

[0090] （シェル層の形成）

上記のようにして得られたシェル材料の溶液にコアを添加する。続けて、シェル材料が溶解している溶液にコアを分散させることで、コア分散液を得

る。溶液を攪拌しながら溶液の温度を上昇させる。例えば0.1℃/分以上3℃/分以下の速度で60℃以上80℃以下まで液温を上昇させる。これにより、コアの表面にシェル材料が付着し、コアの表面で材料が重合反応して硬化する。その結果、トナー母粒子の分散液が得られる。

[0091] (固液分離、洗浄、外添)

上記のようにしてシェル層を硬化させた後、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、液を冷却する。続けて、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）される。続けて、得られた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させる。その後、必要に応じて、トナー母粒子の表面に外添剤を付着させる。これにより、トナー粒子を多数含むトナーが完成する。なお、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

[0092] 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-5、B、C、及びD（それぞれ静電潜像現像用トナー）を示す。

[0093] [表1]

トナー	カプセル化条件			等電点 (pH)	ゼータ電位変化 (mV)	
	シェル材料(g)		pH		ζ (3)- ζ (6)	ζ (6)- ζ (9)
	A	B				
A-1	2.85	0	3.5	7.4	32.0	13.0
A-2	3.42	0		なし	31.0	4.0
A-3	4.28	0		6.1	29.0	9.0
A-4	5.70	0		なし	10.0	3.5
A-5	2.28	0		5.2	11.0	13.0
B	2.85	0	4.5	5.0	35.0	5.0
C	0.00	30	3.5	なし	10.0	3.5
D	0.00	0	—	4.7	21.0	25.0

[0094] 以下、トナーA-1～D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、粉体（例えば、コア又はトナー）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。

[0095] [トナーA-1の製造方法]

(コアの作製)

トナーA-1の製造方法では、以下の手順でコアを作製した。まず、結着樹脂と内添剤(着色剤及び離型剤)とを混合した。詳しくは、FMミキサー(日本コークス工業株式会社製)を用いて、結着樹脂(ポリエステル樹脂)100質量部と、着色剤5質量部と、離型剤5質量部とを混合した。

[0096] 結着樹脂としては、水酸基価(OHV値)「20mg KOH/g」、酸価(AV値)「40mg KOH/g」、 T_m (軟化点)「100℃」、 T_g (ガラス転移点)「48℃」のポリエステル樹脂を用いた。着色剤としては、C. I. ピグメントブルー15:3(フタロシアニン顔料)を用いた。離型剤としては、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」)を用いた。

[0097] 続けて、得られた混合物を、2軸押出機(株式会社池貝製「PCM-30」)を用いて混練した。続けて、得られた混練物を、機械式粉砕機(フロイント・ターボ株式会社製「ターボミル」)を用いて粉砕した。続けて、得られた粉砕物を、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})6.0 μm 、円形度0.93のコアが得られた。粒子径の測定には、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」を用いた。コアの円形度の測定方法を以下に示す。

[0098] <コアの円形度の測定方法>

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、コアの円形度を測定した。詳しくは、3000個のコアの各々の円形度を測定し、測定された3000個の円形度の平均値を評価値とした。

[0099] コアの T_g (ガラス転移点)は49℃であった。コアの T_m (軟化点)は

90℃であった。コアのT_g及びT_mの各々の測定方法を以下に示す。

[0100] <コアの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」）を用いてコアの吸熱曲線を測定し、吸熱曲線における比熱の変化点からコアのT_gを求めた。

[0101] <コアのT_mの測定方法>

コアを高化式フローテスター（株式会社島津製作所製「CFT-500D」）にセットし、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のコアを熔融流出させてS字カーブを求めた。そして、得られたS字カーブからコアのT_mを読み取った。

[0102] また、pH4におけるコアのゼータ電位は-15mVであり、コアの摩擦帯電量は-20μC/gであった。ゼータ電位及び摩擦帯電量のデータから、コアがアニオン性を有することは明らかであった。コアのゼータ電位及び摩擦帯電量の測定方法を以下に示す。

[0103] <コアのゼータ電位の測定方法>

コア0.2gと、イオン交換水80gと、濃度1質量%のノニオン界面活性剤（日本触媒株式会社製「K-85」、ポリビニルピロリドン）20gとを、マグネットスターラーを用いて混合した。液中にコアを均一に分散させて分散液を得た。その後、得られた分散液に希塩酸を加えて、分散液のpHを4に調整し、pH4のコアの分散液を得た。そして、得られたpH4のコア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、コアのゼータ電位を測定した。詳しくは、測定試料中のコアのゼータ電位を、ゼータ電位・粒度分布測定装置（ベックマン・コールター株式会社製「Delsa Nano HC」）を用いて測定した。

[0104] <コアの摩擦帯電量の測定方法>

日本画像学会から提供される標準キャリアN-01（負帯電極性トナー用標準キャリア）100質量部と、コア7質量部とを、混合装置（ウィリー・

エ・バックコーフェン（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。そして、得られた混合物を測定試料として用いて、コアの摩擦帯電量を測定した。詳しくは、測定試料について、コアと標準キャリアとを摩擦させた場合のコアの摩擦帯電量を、Q/mメーター（トレック社製「MODEL 210HS」）を用いて測定した。

[0105] （シェル層の形成）

以下に示す方法に従って合成したメラミンホルムアルデヒド初期縮合物を、シェル材料として用いた。

[0106] ＜メラミンホルムアルデヒド初期縮合物の合成方法＞

まず、温度計、還流冷却器、及び攪拌棒を備えた四つ口フラスコにメタノール160.2g（5.0モル）を入れて、水酸化ナトリウム水溶液を用いてフラスコ内容物のpHを12に調整した。続けて、フラスコ内にパラホルムアルデヒド（92%CH₂O）169.7g（5.2モル）を加えて60℃で20分間保温して、フラスコ内でパラホルムアルデヒドをメタノールに溶解させた。続けて、フラスコ内にメラミン126.1g（1.0モル）を加えて、水酸化ナトリウム水溶液を用いてフラスコ内容物のpHを12に調整した。そして、フラスコ内の温度を還流温度にして、フラスコ内のメタノールを留去しながら、フラスコ内容物を1時間反応（メチロール化反応）させた。

[0107] 次に、上記メチロール化反応により得た中間生成物（メチロール化メラミン）にメタノール640.8g（20.0モル）を加えて、硫酸を用いてフラスコ内容物のpHを2.0に調整し、温度30℃で3.5時間保って、フラスコ内容物を反応（メチル化反応）させた。その後、水酸化ナトリウム水溶液を用いてフラスコ内容物のpHを9に調整（中和処理）し、反応（メチル化反応）を停止させた。続けて、中和処理により生成した中和塩をろ過して除去した。その後、ろ液を0.008MPaで70℃になるまで減圧濃縮して、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物のメタノール溶液（有効成分濃度80質量%）を得た。得られたメラミンホルムアルデヒド初期縮合物のメ

タノール溶液（シェル材料A）の水に対する混和度（シェル材料に対する水の溶解度）は600質量％であった。水に対するシェル材料の混和度の測定方法を以下に示す。

[0108] <シェル材料の混和度の測定方法>

温度60℃の条件でメラミンホルムアルデヒド初期縮合物のメタノール溶液100gに水（イオン交換水）を少しずつ加えながら攪拌し、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物のメタノール溶液に対する水の溶解限界点（白濁するポイント）を目視で検出することにより、水に対するシェル材料の混和度を測定した。

[0109] 次に、上記メラミンホルムアルデヒド初期縮合物を用いてシェル層を形成する手順について説明する。

[0110] まず、温度計及び攪拌羽根を備えた3つ口フラスコをウォーターバスにセットした。そして、ウォーターバスを用いてフラスコ内の温度を30℃に保持した。続けて、フラスコ内にイオン交換水1Lを入れた。続けて、フラスコ内に希塩酸を加えて、フラスコ内の水性媒体（イオン交換水）のpH（シェル層形成時のpH）を3.5に調整した。

[0111] 続けて、上述のようにして得られたメラミンホルムアルデヒド初期縮合物のメタノール溶液2.85gをフラスコ内に添加し、フラスコ内容物を攪拌してメラミンホルムアルデヒド初期縮合物を水性媒体に溶解させた。

[0112] 続けて、フラスコ内（シェル材料が溶解した酸性水溶液中）に、前述の手順で作製した300gのコアを添加し、回転速度200rpmかつ温度40℃の条件で、フラスコ内容物を1時間攪拌した。続けて、フラスコ内にイオン交換水300mLを追加し、フラスコ内容物を回転速度100rpmで攪拌しながら0.5℃/分の速度でフラスコ内の温度を70℃まで上げて、温度70℃かつ回転速度100rpmの条件でフラスコ内容物を1時間攪拌した。これにより、コアの表面にシェル層が形成された。

[0113] 続けて、フラスコ内容物を60℃まで冷却し、フラスコ内に水酸化ナトリウムを加えて60℃のフラスコ内容物のpHを8に調整（中和処理）した後

、さらにフラスコ内容物を40℃まで冷却した。その結果、トナー母粒子を含む分散液を得た。

[0114] (トナー母粒子の洗浄)

続けて、ブフナーロートを用いてトナー母粒子の分散液を固液分離（ろ過）して、ウェットケーキ状のトナー母粒子を得た。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。そして、イオン交換水による同様の洗浄（ろ過及び分散）を5回繰り返した。洗浄後のろ液の導電率は $3.2 \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。導電率の測定には、株式会社堀場製作所製の電気伝導率計「H O R I B A E S - 5 1」を用いた。

[0115] (トナー母粒子の乾燥)

上記洗浄後、トナー母粒子を40℃雰囲気中に48時間放置して、トナー母粒子を乾燥した。

[0116] (外添)

上記乾燥後、トナー母粒子に外添を行った。外添剤として、BET比表面積 $130 \text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粒子（日本アエロジル株式会社製「R E A - 2 0 0」）を使用した。詳しくは、トナー母粒子（粉体）100質量部と外添剤（粉体）0.5質量部とを混合して、トナー母粒子の表面に外添剤を付着させた。その後、得られたトナー粒子（粉体）を、目開き $87 \mu\text{m}$ 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を得た。

[0117] [トナーA-2の製造方法]

トナーA-2の製造方法は、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物のメタノール溶液の添加量を2.85 gから3.42 gに変更した以外は、トナーA-1の製造方法と同じである。

[0118] [トナーA-3の製造方法]

トナーA-3の製造方法は、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物のメタノール溶液の添加量を2.85 gから4.28 gに変更した以外は、トナー

A-1の製造方法と同じである。

[0119] [トナーA-4の製造方法]

トナーA-4の製造方法は、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物のメタノール溶液の添加量を2.85gから5.70gに変更した以外は、トナーA-1の製造方法と同じである。

[0120] [トナーA-5の製造方法]

トナーA-5の製造方法は、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物のメタノール溶液の添加量を2.85gから2.28gに変更した以外は、トナーA-1の製造方法と同じである。

[0121] [トナーBの製造方法]

トナーBの製造方法は、シェル層形成時のpHを3.5から4.5に変更した以外は、トナーA-1の製造方法と同じである。

[0122] [トナーCの製造方法]

トナーCの製造方法は、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物のメタノール溶液（シェル材料A）2.85gに代えて、下記方法で調製されたスチレン-メタクリル酸メチル共重合体の水性分散液（シェル材料B）30gを使用した以外は、トナーA-1の製造方法と同じである。

[0123] <スチレン-メタクリル酸メチル共重合体の合成方法>

まず、温度計及び攪拌棒を備えた容器に水（イオン交換水）683質量部と、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）D86P」、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム）10質量部と、スチレン138質量部と、メタクリル酸メチル138質量部と、過硫酸アンモニウム1質量部とを入れて、回転速度400rpmで容器内容物を15分間攪拌した。その結果、容器内に白色の乳濁液が得られた。

[0124] 続けて、容器内容物を回転速度150rpmで攪拌しながら0.5℃/分の速度で容器内の温度を65℃まで上げて、温度65℃かつ回転速度150rpmの条件で容器内容物を10時間攪拌した。

[0125] さらに、容器内に1質量%過硫酸アンモニウム水溶液30質量部を加えて

、容器内容物を回転速度 1 5 0 r p m で攪拌しながら 0. 2 °C / 分の速度で容器内の温度を 7 5 °C まで上げて、温度 7 5 °C かつ回転速度 1 5 0 r p m の条件で容器内容物を 5 時間攪拌した。その後、容器内にイオン交換水を加えて、固形分濃度 1 0 質量% のスチレン-メタクリル酸メチル共重合体（カチオン性樹脂微粒子）の水性分散液（シェル材料 B）を得た。得られた樹脂微粒子（スチレン-メタクリル酸メチル共重合体）の体積中位径（ D_{50} ）は 4 2 n m であった。粒子径の測定には、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（株式会社堀場製作所製「L A - 9 2 0」）を用いた。

[0126] [トナー D の製造方法]

トナー D の製造方法は、シェル層を形成せず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る。

[0127] [評価方法]

各試料（トナー A - 1 ～ D）の評価方法は、以下の通りである。

[0128] （ゼータ電位、等電点）

試料（トナー） 0. 2 g と、イオン交換水 8 0 g と、濃度 1 質量% のノニオン界面活性剤（日本触媒株式会社製「K - 8 5」、ポリビニルピロリドン） 2 0 g とを、マグネットスターラーを用いて混合した。液中に試料（トナー）を均一に分散させて分散液を得た。続けて、得られた分散液の p H を所定の p H に調整し、p H が調整されたトナーの分散液を得た。そして、p H が調整されたトナー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、トナーのゼータ電位を測定した。詳しくは、温度 2 5 °C の測定試料中のトナーのゼータ電位を、ゼータ電位・粒度分布測定装置（ベックマン・コールター株式会社製「D e l s a N a n o H C」）を用いて測定した。

[0129] まず、希塩酸を用いて測定試料の p H を 3. 0 に調整して、測定試料中のトナー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 p H を大きくして、3. 0 以上 9. 0 以下の p H 範囲について、各 p H における試料（トナー）のゼータ電位 ζ （3）～ ζ （9）を測定した

。また、測定されたゼータ電位 ζ (3) ~ ζ (9) から、低pH側でのゼータ電位の差の絶対値 $|\zeta (3) - \zeta (6)|$ (第1変化量) と、高pH側でのゼータ電位の差の絶対値 $|\zeta (6) - \zeta (9)|$ (第2変化量) と、等電点を示すpH (水性媒体中で測定されるトナーのゼータ電位が0Vになる水性媒体のpH) とを求めた。

[0130] (耐熱保存性)

試料 (トナー) 5 g を容量 50 mL のポリエチレン製容器に入れて密閉し、密閉された容器を、55℃に設定された恒温槽 (ヤマト科学株式会社販売「DKN302」) 内に3時間静置した。その後、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。

[0131] 続けて、容器内でのトナーの凝集構造を破壊しないように、容器から静かに評価用トナーを取り出した。そして、評価用トナーを、質量既知の42メッシュの篩に載せた。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、粉体特性評価装置 (ホソカワミクロン株式会社製「パウダテスタPTR」) に篩をセットし、パウダーテストのマニュアルに従い、振幅1mmの条件で30秒間、篩を振動させ、評価用トナーを篩別した。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、次の式に従ってトナー凝集率 (単位: 質量%) を求めた。各試料についてトナー凝集率を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) の評価値とした。

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

[0132] トナー凝集率が10質量%未満であれば○ (良い) と評価し、トナー凝集率が10質量%以上であれば× (悪い) と評価した。

[0133] (定着性、画像濃度、かぶり濃度)

以下に示す方法に従って現像剤用キャリアを調製した。まず、FMミキサ

ー（日本コークス工業株式会社製）を用いて、ポリエステル樹脂（花王株式会社製「タフトン（登録商標）TTR-2」）24質量%と、磁性体（戸田工業株式会社製「EPT-1000」）74質量%と、荷電制御剤（オリエント化学工業株式会社製「BONTRON（登録商標）S-34」）2質量%と、ワックス（日本精蝋株式会社製「LUVAX-1151」）1質量%とを十分混合した。続けて、得られた混合物を、2軸押出機（株式会社池貝製「PCM-30」）を用いて熔融混練した。続けて、得られた混練物を、冷却した後、粗粉碎機（株式会社ホーライ製「UG-210KGS」）を用いて粒子径2mmに粗粉碎した。続けて、得られた粗粉碎物を、中粉碎機（日本ニューマチック工業株式会社製「ファインミル FM-300N」）を用いて中粉碎した後、微粉碎機（日本ニューマチック工業株式会社製「セパレーター DS-5UR」）を用いて微粉碎した。その後、得られた微粉碎物を分級して、質量平均粒子径 $36\mu\text{m}$ の樹脂キャリア（現像剤用キャリア）を得た。粒子径の測定には、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」を用いた。

[0134] 次に、得られた現像剤用キャリア100質量部と試料（トナー）8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。

[0135] 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器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-C5400DN」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シアン用の現像器に投入し、試料（トナー）を評価機のシアン用のトナーコンテナに投入した。

[0136] 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、 $90\text{g}/\text{m}^2$ の紙（印刷用紙）に、トナー載り量 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ の条件で、大きさ $25\text{mm}\times$

25 mmのソリッド画像を形成した。続けて、画像が形成された紙を200 mm/秒の速度でニップ幅8 mmの定着器に通した。ニップ通過時間は40 m秒であった。定着温度の設定範囲は100℃以上200℃以下であった。詳しくは、定着器の定着温度を100℃から上昇させて、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。

[0137] 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1 kg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1 mm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。

[0138] 最低定着温度が150℃以下であれば○（良い）と評価し、最低定着温度が150℃超であれば×（悪い）と評価した。

[0139] 以下、試料（トナー）を用いて形成した画像の画像濃度の評価方法について説明する。画像濃度を評価する場合には、上記評価機を用いて、温度20℃、湿度65%RHの環境下で、連続して30000枚の紙（印刷用紙）に印字率5%の画像を印刷した。続けて、トナー載り量が0.5 mg/cm²になるように評価機のバイアスを調整して、印字率5%の評価用画像（ソリッド部を含む画像）を紙（印刷用紙）に印刷し、紙に形成されたソリッド部の画像濃度（ID）を測定した。画像濃度の測定には、マクベス反射濃度計（X-Rite社製「RD914」）を用いた。

[0140] 画像濃度が1.20以上であれば○（良い）と評価し、画像濃度が1.20未満であれば×（悪い）と評価した。

[0141] 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20℃、湿度65%RHの環境下で、連続して30000枚の紙（印刷用紙）に印字率5%の画像を印刷した。続けて、トナー載り量が0.5 mg/cm²になるように評価機のバイアスを調整して、印字率5%の評価用画像を紙（印

刷用紙）に印刷し、白紙部（画像が形成されない背景部）のかぶり濃度（FD）を測定した。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。

[0142] かぶり濃度（FD）が0.01未満であれば○（良い）と評価し、かぶり濃度（FD）が0.01以上であれば×（悪い）と評価した。

[0143] [評価結果]

トナーA-1～Dの各々についての評価結果は以下のとおりである。表2に、耐熱保存性、低温定着性、画像濃度、及びかぶり濃度の評価結果を示す。なお、ゼータ電位及び等電点の評価結果は、表1に示されている。

[0144] [表2]

	トナー	耐熱保存性 (質量%)	最低定着温度 (°C)	画像 濃度	かぶり 濃度
実施例1	A-1	9	130	1.28	0.008
実施例2	A-2	9	132	1.28	0.009
実施例3	A-3	8	135	1.28	0.008
実施例4	A-4	8	140	1.28	0.008
実施例5	C	3	140	1.28	0.007
比較例1	A-5	15	128	1.15	0.018
比較例2	B	25	126	1.10	0.015
比較例3	D	50	125	1.10	0.025

[0145] トナーA-1～A-4、及びC（実施例1～5に係るトナー）はそれぞれ、前述の構成（1）及び（2）を有していた。詳しくは、トナーA-2、A-4、及びCではそれぞれ、等電点を示すpHが無かった。トナーA-1及びA-3ではそれぞれ、等電点を示すpHが6.0以上であった。実施例1～5に係るトナーではそれぞれ、第1変化量と第2変化量とが $|\zeta(3) - \zeta(6)| > |\zeta(6) - \zeta(9)|$ の関係を満足していた。実施例1～5に係るトナーではそれぞれ、 $\zeta(3)$ 、 $\zeta(6)$ 、及び $\zeta(9)$ がそれぞれ0Vよりも大きかった。トナーA-1～A-4ではそれぞれ、シェル層がメラミン樹脂（熱硬化性樹脂）を含んでいた。トナーCでは、シェル層がスチレン-メタクリル酸メチル共重合体（熱可塑性樹脂）を含んでいた。表2に示されるように、実施例1～5に係るトナーは、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

[0146] 本発明に係るトナーは、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有するトナー粒子を、複数含むトナーであって、
 水性媒体中で測定される前記トナーのゼータ電位が0 Vになる前記水性媒体のpHは、存在しないか又は6以上であり、
 pH 3、6、9の前記水性媒体中で測定される前記トナーのゼータ電位をそれぞれ $\zeta(3)$ 、 $\zeta(6)$ 、 $\zeta(9)$ と表す場合、 $|\zeta(3) - \zeta(6)| > |\zeta(6) - \zeta(9)|$ の関係を満足する、トナー。
- [請求項2] 前記 $\zeta(3)$ 、前記 $\zeta(6)$ 、及び前記 $\zeta(9)$ はそれぞれ0 Vよりも大きい、請求項1に記載のトナー。
- [請求項3] 前記シェル層は熱硬化性樹脂を含む、請求項1に記載のトナー。
- [請求項4] 前記シェル層は、アミノ基を有する化合物とアルデヒドとの縮重合によって生成される1種以上の熱硬化性樹脂を含む、請求項3に記載のトナー。
- [請求項5] 前記シェル層は熱可塑性樹脂を含む、請求項1に記載のトナー。
- [請求項6] 前記シェル層は、アクリル酸系モノマーに由来する繰返し単位を含む1種以上の熱可塑性樹脂を含む、請求項5に記載のトナー。
- [請求項7] 前記シェル層は、水溶性を有する樹脂から実質的に構成される、請求項1に記載のトナー。
- [請求項8] 前記シェル層は、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から実質的に構成される、請求項7に記載のトナー。
- [請求項9] pH 4の水性媒体中で測定される前記コアのゼータ電位は0 Vよりも小さく、pH 4の水性媒体中で測定される前記トナー粒子のゼータ電位は0 Vよりも大きい、請求項1に記載のトナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068221

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	JP 2014-048341 A (Kyocera Document Solutions Inc.), 17 March 2014 (17.03.2014), paragraphs [0016], [0023], [0056], [0057], [0080] to [0082] (Family: none)	1-4, 8, 9 3-8
X Y	JP 2006-276069 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), paragraphs [0028], [0031], [0032], [0059], [0083], [0116] (Family: none)	1-3, 5, 8, 9 3-8
X Y	JP 2006-091379 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 06 April 2006 (06.04.2006), paragraphs [0009], [0011], [0012], [0040] (Family: none)	1, 2, 5-7, 9 3-8



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
14 September 2015 (14.09.15)

Date of mailing of the international search report
29 September 2015 (29.09.15)

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/JP2015/068221

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-138985 A (Toppan Forms Co., Ltd.), 13 May 2004 (13.05.2004), claims 1 to 5; paragraphs [0031] to [0037], [0114] & US 2005/0271964 A1 & WO 2004/025373 A1 & EP 1538486 A1	1-3, 5-9 3-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G03G9/08(2006.01)i, 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（I P C）） 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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-048341 A（京セラドキュメントソリューションズ株式会社） 2014.03.17, [0016], [0023], [0056], [0057], [0080]～[0082]（ファミリーなし）	1-4, 8, 9
Y		3-8
X	JP 2006-276069 A（富士ゼロックス株式会社）2006.10.12, [0028], [0031], [0032], [0059], [0083], [0116]（ファミリーなし）	1-3, 5, 8, 9
Y		3-8
X	JP 2006-091379 A（富士ゼロックス株式会社）2006.04.06,	1, 2, 5-
☒ 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日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14.09.2015	国際調査報告の発送日 29.09.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号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） 宮澤 浩 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 9407

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
Y	[0009], [0011], [0012], [0040] (ファミリーなし)	7, 9 3 - 8
X	JP 2004-138985 A (トッパン・フォームズ株式会社) 2004.05.13, [請求項 1] ~ [請求項 5], [0031] ~ [0037], [0114] & US 2005/0271964 A1	1 - 3, 5 - 9
Y	& WO 2004/025373 A1 & EP 1538486 A1	3 - 8