

(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
2018年3月8日(08.03.2018)



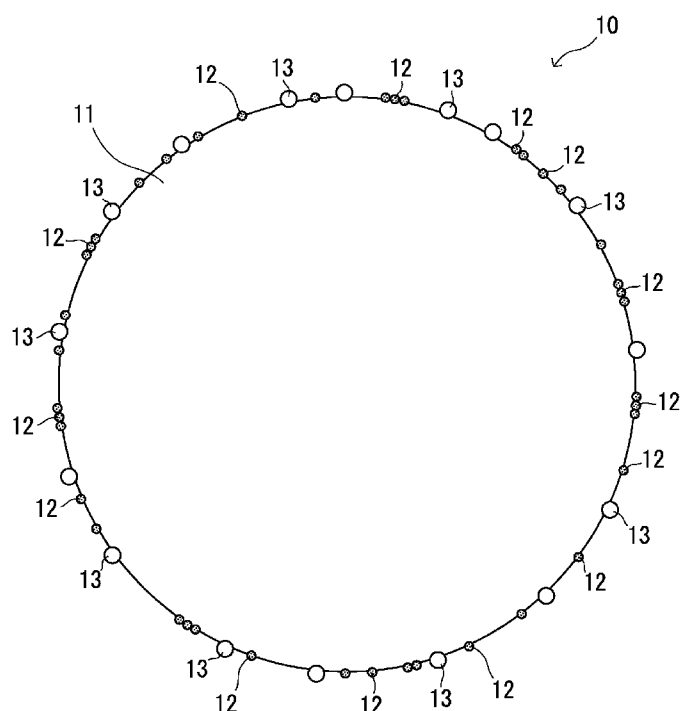
(10) 国際公開番号

WO 2018/042903 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/JP2017/025518
- (22) 国際出願日: 2017年7月13日(13.07.2017)
- (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 2016-166900 2016年8月29日(29.08.2016) 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: 西 寺 晴 弘 (NISHITERA Haruhiro); 〒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); 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋3丁目3番11号 淀屋橋フレックスタワー5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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC LATENT IMAGE

(54) 発明の名称: 静電潜像現像用トナー



(57) Abstract: Toner for developing an electrostatic latent image according to the present invention includes a plurality of toner particles (10) each including a toner mother particle (11) and an external additive adhering to the surface of the toner mother particle (11). The toner mother particle (11) contains a crystallizable polyester resin and a non-crystallizable polyester resin. The toner particles (10) each include, as the external additive, crystal nucleus agent particles (13) each containing a crystal nucleus agent for promoting crystallization of the crystallizable polyester resin. In a differential scan-



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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

ning calorimetric spectrum of toner that has not yet been fixed, the amount of heat absorption at a heat absorption peak attributable to a crystallized region of the crystallizable polyester resin is less than 2.0 mJ/mg. In a differential scanning calorimetric spectrum of toner that has been fixed, the amount of heat absorption at a heat absorption peak attributable to a crystallized region of the crystallizable polyester resin is greater than or equal to 6.0 mJ/mg.

(57) 要約：静電潜像現像用トナーは、トナー母粒子（11）と、トナー母粒子（11）の表面に付着した外添剤とを備えるトナー粒子（10）を、複数含む。トナー母粒子（11）は、結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂とを含有する。トナー粒子（10）は、外添剤として、結晶性ポリエステル樹脂の結晶化を促進するための結晶核剤を含有する結晶核剤粒子（13）を備える。未定着トナーの示差走査熱量分析スペクトルにおいて、結晶性ポリエステル樹脂の結晶化部位に由来する吸熱ピークの吸熱量は、2.0 mJ/mg未満である。定着後トナーの示差走査熱量分析スペクトルにおいて、結晶性ポリエステル樹脂の結晶化部位に由来する吸熱ピークの吸熱量は、6.0 mJ/mg以上である。

明 細 書

発明の名称： 静電潜像現像用トナー

技術分野

[0001] 本発明は、静電潜像現像用トナーに関する。

背景技術

[0002] 特許文献 1 に記載のカプセルトナーの製造方法は、混合樹脂微粒子付着工程と、噴霧工程と、膜化工程とを含む。混合樹脂微粒子付着工程では、結晶性ポリエステル樹脂微粒子と非晶性樹脂微粒子とからなる混合樹脂微粒子をトナー母粒子表面に付着させて、混合樹脂微粒子付着粒子を形成する。噴霧工程では、流動状態にある前記混合樹脂微粒子付着粒子に、これらの粒子を可塑化させる液体と結晶核剤との混合溶液を噴霧する。膜化工程では、衝撃力により前記混合樹脂微粒子を膜化させ、トナー母粒子表面に樹脂被覆層を形成させる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2 0 1 1 - 1 4 1 4 8 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献 1 では、未定着トナーにおいて、樹脂被覆層（シェル層）中の結晶核剤によって結晶性ポリエステル樹脂微粒子の結晶化を促進することで、結晶性ポリエステル樹脂によるトナーの保存安定性の低下を防止している。特許文献 1 では、トナー母粒子中の結晶性ポリエステル樹脂によりトナーの低温定着性を改善している。しかし、特許文献 1 では、未定着トナーにおいて、トナー母粒子中の結晶性ポリエステル樹脂を結晶化させている。このため、トナー母粒子に含有される非結晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂との相溶性が低くなり、トナーの低温定着性が悪化すると考えられる。特許文献 1 に記載の技術では、必ずしも十分なトナーの低温定着性を確

保できるとは限らない。また、結晶核剤等を含む混合溶液を、噴霧した後で、衝撃力により膜化させることなどが必要になり、複雑な製造工程を経なければ、トナーを製造できない。

[0005] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、十分なトナーの低温定着性を確保しつつ、ドキュメントオフセットを抑制することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明に係る静電潜像現像用トナーは、トナー母粒子と、前記トナー母粒子の表面に付着した外添剤とを備えるトナー粒子を、複数含む。前記トナー母粒子は、結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂とを含有する。前記トナー粒子は、前記外添剤として、前記結晶性ポリエステル樹脂の結晶化を促進するための結晶核剤を含有する結晶核剤粒子を備える。未定着トナーの示差走査熱量分析スペクトルにおいて、前記結晶性ポリエステル樹脂の結晶化部位に由来する吸熱ピークの吸熱量は、 $2.0 \text{ mJ} / \text{mg}$ 未満である。定着後トナーの示差走査熱量分析スペクトルにおいて、前記結晶性ポリエステル樹脂の結晶化部位に由来する吸熱ピークの吸熱量は、 $6.0 \text{ mJ} / \text{mg}$ 以上である。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、十分なトナーの低温定着性を確保しつつ、ドキュメントオフセットを抑制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静電潜像現像用トナーに含まれるトナー粒子の構成の一例を示す図である。

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説明する。なお、粉体（より具体的には、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、その粉体に含まれる相当数の粒子について測定した値の個数平均である。

- [0010] 粉体の個数平均粒子径は、何ら規定していなければ、顕微鏡を用いて測定された1次粒子の円相当径（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）の個数平均値である。また、粉体の体積中位径（ D_{50} ）の測定値は、何ら規定していなければ、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「LA-750」）を用いて測定した値である。また、質量平均分子量（ M_w ）の測定値は、何ら規定していなければ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した値である。
- [0011] ガラス転移点（ T_g ）は、何ら規定していなければ、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「JIS（日本工業規格）K7121-2012」に従って測定した値である。示差走査熱量計で測定された2回目昇温時の吸熱曲線（縦軸：熱流（DSC信号）、横軸：温度）において、ガラス転移に起因する変曲点（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（オンセット温度）が、 T_g （ガラス転移点）に相当する。また、軟化点（ T_m ）は、何ら規定していなければ、高化式フローテスター（株式会社島津製作所製「CFT-500D」）を用いて測定した値である。高化式フローテスターで測定されたS字カーブ（横軸：温度、縦軸：ストローク）において、「（ベースラインストローク値＋最大ストローク値）／2」となる温度が、 T_m （軟化点）に相当する。また、融点（ M_p ）の測定値は、何ら規定していなければ、示差走査熱量計（セイコーインスツル株式会社製「DSC-6220」）を用いて測定される吸熱曲線（縦軸：熱流（DSC信号）、横軸：温度）中の最大吸熱ピークの温度である。
- [0012] 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。
- [0013] 本願明細書中では、未処理のシリカ粒子（以下、シリカ基体と記載する）

も、シリカ基体に表面処理を施して得たシリカ粒子（すなわち、表面処理されたシリカ粒子）も、「シリカ粒子」と記載する。また、表面処理剤で正帯電化されたシリカ粒子を「正帯電性シリカ粒子」と記載する場合がある。

[0014] 本実施形態に係るトナーは、例えば正帯電性トナーとして、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（詳しくは、フェライト粒子の粉体）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、磁性材料（例えば、フェライトのような強磁性物質）でキャリアコアを形成してもよいし、磁性粒子を分散させた樹脂でキャリアコアを形成してもよい。また、キャリアコアを被覆する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。

[0016] まず、電子写真装置の像形成部（帯電装置及び露光装置）が、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。続けて、電子写真装置の現像装置（詳しくは、トナーを含む現像剤が充填された現像装置）が、トナーを感光体に供給して、感光体に形成された静電潜像を現像する。トナーは、感光体に供給される前に、現像装置内のキャリア、現像スリーブ、又はブレードとの摩擦により帯電する。例えば、正帯電

性トナーは正に帯電する。現像工程では、感光体の近傍に配置された現像スリーブ（例えば、現像装置内の現像ローラーの表層部）上のトナー（詳しくは、摩擦により帯電したトナー）が感光体に供給され、供給されたトナーが感光体の静電潜像の露光された部分に付着することで、感光体上にトナー像が形成される。現像工程で消費されたトナーの量に対応する量のトナーが、補給用トナーを収容するトナーコンテナから現像装置へ補給される。

[0017] 続く転写工程では、電子写真装置の転写装置が、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、電子写真装置の定着装置（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）が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、転写方式は、感光体上のトナー像を、中間転写体を介さず、記録媒体に直接転写する直接転写方式であってもよい。

[0018] トナーに含まれるトナー粒子は、シェル層を備えないトナー粒子（以下、非カプセルトナー粒子と記載する）であってもよいし、シェル層を備えるトナー粒子（以下、カプセルトナー粒子と記載する）であってもよい。カプセルトナー粒子では、トナー母粒子が、コアと、コアの表面を覆うシェル層とを備える。シェル層は、実質的に樹脂から構成される。例えば、低温で溶融するコアを、耐熱性に優れるシェル層で覆うことで、トナーの耐熱保存性及び低温定着性の両立を図ることが可能になる。シェル層を構成する樹脂中に添加剤が分散していてもよい。シェル層は、コアの表面全体を覆っていてもよいし、コアの表面を部分的に覆っていてもよい。シェル層は、実質的に熱硬化性樹脂から構成されてもよいし、実質的に熱可塑性樹脂から構成されてもよいし、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂との両方を含有していてもよい。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いずれの方法を用いて、シェル層を形

成してもよい。

[0019] 本実施形態に係るトナーは、次に示す構成（以下、基本構成と記載する）を有する静電潜像現像用トナーである。

[0020] （トナーの基本構成）

静電潜像現像用トナーが、トナー母粒子と、トナー母粒子の表面に付着した外添剤とを備えるトナー粒子を、複数含む。トナー母粒子は、結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂とを含有する。トナー粒子は、外添剤として、上記結晶性ポリエステルの結晶化を促進するための結晶核剤を含有する粒子（以下、結晶核剤粒子と記載する）を備える。未定着トナーの示差走査熱量分析スペクトルにおいて、結晶性ポリエステルの結晶化部位に由来する吸熱ピークの吸熱量は、 2.0 mJ/mg 未満である。定着後トナーの示差走査熱量分析スペクトルにおいて、結晶性ポリエステルの結晶化部位に由来する吸熱ピークの吸熱量は、 6.0 mJ/mg 以上である。未定着トナーは、定着処理を行っていない状態（例えば、未使用状態）のトナーである。定着後トナーは、適正温度で記録媒体に定着させたトナー、すなわちコールドオフセットもホットオフセットも生じない状態で記録媒体に定着したトナーである。以下、示差走査熱量分析スペクトルにおける、結晶性ポリエステルの結晶化部位に由来する吸熱ピークの吸熱量を、「DSC吸熱量」と記載する場合がある。DSC吸熱量が大きくなるほど、トナーに含まれる結晶性ポリエステル樹脂中に存在する結晶化部位の量が多くなる傾向がある。DSC吸熱量は、結晶性ポリエステルの結晶化部位の溶解に伴う吸熱量に相当し、吸熱ピークの面積から求めることができる。

[0021] コールドオフセットは、定着温度（詳しくは、トナーを定着させるための加熱温度）が低過ぎることで、画像（詳しくは、トナー像）の下層を構成するトナーに十分な熱が伝わらず、トナーの溶融が不十分となり、定着不良により画像が欠落する現象である。ホットオフセットは、定着温度が高過ぎることで、画像（詳しくは、トナー像）の上層を構成するトナーが溶け過ぎて、トナーの固化が不十分となり、溶けたトナーの一部が定着装置（例えば、

加熱ローラー）に付着してしまう現象である。

[0022] 画像形成における消費エネルギーを削減するためには、低温定着性に優れるトナーを使用することが望ましい。低温定着性に優れるトナーは、低い温度でトナーを定着させてもコールドオフセットが生じにくい。このため、低温定着性に優れるトナーを使用することで、画像形成装置の定着温度を低くすることができる。

[0023] また、画像形成装置の印刷スピード（ひいては、スループット）を上げるためには、ドキュメントオフセットが発生しにくいトナーを使用することが望ましい。ドキュメントオフセットは、加熱により記録媒体にトナーを定着させた後、まだ記録媒体が温かいうちにその上に次の記録媒体が載ることで、重なった記録媒体がくっ付いてしまう現象である。

[0024] トナーの低温定着性を向上させる方法として、トナー母粒子に含有される非結晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂との相溶性を高めることが考えられる。しかし、こうした方法で低温定着性を向上させたトナーでは、記録媒体にトナーを定着させた後でも、非結晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂との相溶性が高いため、ドキュメントオフセットが発生し易くなる傾向がある。本願発明者は、コールドオフセットとドキュメントオフセットとの両方を十分に抑制することを課題とし、研究を重ねた結果、前述の基本構成を有するトナーに想到した。

[0025] 前述の基本構成を有するトナーでは、未定着トナーのDSC吸熱量が2.0 mJ/mg未満であり、定着後トナーのDSC吸熱量が6.0 mJ/mg以上である。DSC吸熱量（詳しくは、示差走査熱量分析スペクトルにおける、結晶性ポリエステル樹脂の結晶化部位に由来する吸熱ピークの吸熱量）が、こうした関係を満たすことは、記録媒体にトナーを定着させる前においては、トナー母粒子に含有される非結晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂との相溶性が高く、かつ、記録媒体にトナーを定着させた後においては、トナー母粒子に含有される非結晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂との相溶性が低くなることを意味する。本願発明者は、トナー

粒子に外添剤として結晶核剤粒子を付与することで、トナー定着前においてはトナー母粒子中の非結晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂との相溶性を高く維持するとともに、記録媒体にトナーを定着させた後（定着したトナー像）においては、トナー母粒子に含有される非結晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂との相溶性を低くすることに成功した。トナー粒子が外添剤として結晶核剤粒子を備える場合、結晶核剤粒子によって、トナー定着後におけるトナー母粒子中の結晶性ポリエステル樹脂の結晶化が促進されると考えられる。結晶核剤粒子が、不均一核生成により、トナー母粒子中の結晶性ポリエステル樹脂の結晶化を促進し、微細な結晶を生成させると考えられる。トナー母粒子中の結晶性ポリエステル樹脂が結晶化することで、トナー母粒子に含有される非結晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂との相溶性が低くなり、ドキュメントオフセットが抑制される。前述の基本構成を有するトナーのうち、生産性に優れるトナーの例では、未定着トナーのDSC吸熱量が 0.5 mJ/mg 以上 2.0 mJ/mg 未満であり、定着後トナーのDSC吸熱量が 6.0 mJ/mg 以上 10.0 mJ/mg 未満である。トナー母粒子に含有される非結晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂との相溶性が低いほどトナー母粒子のガラス転移点が高くなる傾向がある。

[0026] なお、本願発明者の実験では、トナー母粒子中に内添剤として結晶核剤を存在させた場合、及び、シェル層（詳しくは、樹脂膜）中に結晶核剤を存在させた場合のいずれにおいても、十分なトナーの低温定着性を確保しつつ、ドキュメントオフセットを抑制することはできなかった。詳しくは、トナー定着前に結晶性ポリエステル樹脂の結晶化が進行してトナーの低温定着性が悪くなったり、トナー定着後に結晶性ポリエステル樹脂の結晶化が促進されなくてドキュメントオフセットを十分に抑制することができなかつたりした。

[0027] 以下、図1を参照して、前述の基本構成を有するトナーに含まれるトナー粒子の構成の一例について説明する。図1は、前述の基本構成を有するトナ

一のトナー粒子の断面構造の一例を示す図である。

[0028] 図1に示されるトナー粒子10は、トナー母粒子11と、複数の無機粒子12（例えば、シリカ粒子）と、複数の結晶核剤粒子13とを備える。複数の無機粒子12と複数の結晶核剤粒子13とは、それぞれトナー母粒子11の表面に付着している。トナー母粒子11に外添剤（無機粒子12及び結晶核剤粒子13）を付着させることで、外添剤を備えるトナー粒子10が得られる。

[0029] トナー母粒子11と外添剤（無機粒子12及び結晶核剤粒子13）とは互いに化学反応していない。例えば、トナー母粒子11の粉体と外添剤（詳しくは、複数の外添剤粒子を含む粉体）とを一緒に攪拌することで、トナー母粒子11の表面に外添剤粒子（無機粒子12及び結晶核剤粒子13）を付着させることができる。粒子径の大きい外添剤粒子など（例えば、結晶核剤粒子13）については、トナー母粒子11と外添剤とを強く攪拌することで、外添剤粒子（例えば、結晶核剤粒子13）の一部（底部）をトナー母粒子11の表層部に埋め込み、トナー母粒子11の表面に外添剤粒子を固定することができる。また、粒子径の小さい外添剤粒子又は針状の外添剤粒子など（例えば、無機粒子12）については、外添剤粒子をトナー母粒子11に埋め込まなくても、トナー母粒子11及び外添剤粒子の各々の表面の粘着性、又はトナー母粒子11と外添剤粒子との間の静電的な引力などにより、トナー母粒子11の表面に外添剤粒子を付着させることができる。トナー粒子10からの外添剤粒子の脱離を抑制するためには、外添剤粒子がトナー母粒子11の表面に強く結合していることが好ましい。また、外添剤粒子によってトナーの流動性を向上させるためには、外添剤粒子がトナー母粒子11の表面に弱く結合していることが好ましい。例えば、球状の外添剤粒子が回転可能な状態でトナー母粒子11の表面に付着していることが好ましい。トナー母粒子11の表面を外添剤粒子が回転しながら移動できることで、トナーの流動性が向上すると考えられる。

[0030] トナー母粒子11は、結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹

脂とを含有する。結晶核剤粒子 13 は、例えば、結晶性ポリエステル樹脂のための結晶核剤（詳しくは、トナー定着後においてトナー母粒子 11 中の結晶性ポリエステル樹脂の結晶化を促進する結晶核剤）を含有する球状粒子である。無機粒子 12 は、例えば球状のシリカ粒子である。結晶核剤粒子 13 の個数平均 1 次粒子径は、例えば、無機粒子 12 の個数平均 1 次粒子径よりも大きい。

[0031] 画像形成に適したトナーを得るためには、トナー母粒子の体積中位径 (D_{50}) が $4\ \mu\text{m}$ 以上 $9\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0032] 以下、非カプセルトナー粒子の構成の好適な例について説明する。トナー母粒子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を割愛してもよい。カプセルトナー粒子では、以下に示される非カプセルトナー粒子におけるトナー母粒子をコアとして使用してもよい。

[0033] [トナー母粒子]

(結着樹脂)

トナー母粒子では、一般に、成分の大部分（例えば、80 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母粒子全体の性質に大きな影響を与えると考えられる。結着樹脂として複数種の樹脂を組み合わせることで、結着樹脂の性質（より具体的には、水酸基価、酸価、 T_g 、又は T_m 等）を調整することができる。結着樹脂がエステル基、エーテル基、酸基、又はメチル基を有する場合には、トナー母粒子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、トナー母粒子はカチオン性になる傾向が強くなる。

[0034] 前述の基本構成を有するトナーでは、トナー母粒子が、結着樹脂として結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂とを含有する。

[0035] ポリエステル樹脂は、1 種以上の多価アルコール（より具体的には、以下に示すような、脂肪族ジオール、ビスフェノール、又は 3 価以上のアルコール等）と 1 種以上の多価カルボン酸（より具体的には、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等）とを縮重合させることで得られ

る。また、ポリエステル樹脂は、他のモノマー（多価アルコール及び多価カルボン酸のいずれでもないモノマー：より具体的には、以下に示すようなスチレン系モノマー又はアクリル酸系モノマー等）に由来する繰返し単位を含んでいてもよい。

[0036] 脂肪族ジオールの好適な例としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 2-プロパンジオール、 α , ω -アルカンジオール（より具体的には、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、又は1, 12-ドデカンジオール等）、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、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、芳香族ジカルボン酸（より具体的には、フタル酸、テレフタル酸、又はイソフタル酸等）、 α , ω -アルカンジカルボン酸（より具体的には、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、又は1, 10-デカンジカルボン酸等）、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)、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)、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、又はシクロヘキサンジカルボン酸が挙げられる。

[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。

[0041] スチレン系モノマーの好適な例としては、スチレン、アルキルスチレン(より具体的には、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、又は4-*tert*-ブチルスチレン等)、*p*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、 α -クロロスチレン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、又は*p*-クロロ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が挙げられる。(メタ)アクリル酸アルキルエステルの好適な例としては、(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*so-プロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸*i*so-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好適な例としては、(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] 非結晶性ポリエステル樹脂の第 1 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 種以上の芳香族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸）とを含む単量体（樹脂原料）の重合物が挙げられる。また、非結晶性ポリエステル樹脂の第 2 の好適な例としては、1 種以上のビスフェノール（例えば、2 種類のビスフェノール：ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物及びビスフェノール A プロピレンオキサイド付加物）と 1 種以上の芳香族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸）と 1 種以上の α , ω -アルカンジカルボン酸（例えば、アジピン酸）とを含む単量体（樹脂原料）の重合物が挙げられる。また、非結晶性ポリエステル樹脂の第 3 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 種以上の芳香族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸）と 1 種以上の 3 価以上のカルボン酸（例えば、トリメリット酸）とを含む単量体（樹脂原料）の重合物が挙げられる。詳しくは、3 価以上のカルボン酸で樹脂が架橋されと考えられる。非結晶性ポリエステル樹脂の第 2 の好適な例では、低い軟化点を有する非結晶性ポリエステル樹脂（例えば、軟化点 100℃未満の非結晶性ポリエステル樹脂）が得られ易い。非結晶性ポリエステル樹脂の第 3 の好適な例では、高い軟化点を有する非結晶性ポリエステル樹脂（例えば、軟化点 120℃以上の非結晶性ポリエステル樹脂）が得られ易い。

[0044] 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は、トナー母粒子が、軟化点 100℃未満の非結晶性ポリエステル樹脂と、軟化点 120℃以上の非結晶性ポリエステル樹脂とを含有することが好ましい。なお、樹脂の軟化点（ T_m ）は、例えば樹脂の分子量を変えることによって調整できる。樹脂の分子量は、樹脂の重合条件（より具体的には、重合開始剤の使用量、

重合温度、又は重合時間等)を変えることによって調整できる。

[0045] 結晶性ポリエステル樹脂としては、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、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を含む単量体(樹脂原料)の共重合体が好ましい。トナー母粒子に含有される結晶性ポリエステル樹脂が、スチレン系モノマーに由来する繰返し単位と、アクリル酸系モノマーに由来する繰返し単位とを含むことで、トナー定着前において、トナー母粒子に含有される結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂とが相溶し易くなる傾向がある。

[0046] 結晶性ポリエステル樹脂の好適な例としては、1種以上の、炭素数2以上8以下の α ， ω -アルカンジオール(例えば、炭素数2のエチレングリコール)と、1種以上の、炭素数6以上14以下の α ， ω -アルカンジカルボン酸(例えば、セバシン酸)と、1種以上のスチレン系モノマー(例えば、スチレン)と、1種以上のアクリル酸系モノマー(例えば、メタクリル酸ブチル)とを含む単量体(樹脂原料)の共重合体である。 α ， ω -アルカンジカルボン酸の炭素数は、カルボキシル基の炭素も含めた炭素数である。例えば、セバシン酸の炭素数は10である。

[0047] トナー母粒子に含有される結晶性ポリエステル樹脂の結晶性指数は0.90以上1.15以下であることが好ましい。樹脂の結晶性指数は、樹脂の融点(M_p)に対する樹脂の軟化点(T_m)の比率($=T_m/M_p$)に相当する。一般に、非結晶性樹脂では、 T_m と M_p とが大きく異なる。また、非結晶性樹脂については、明確な M_p を測定できないことがある。

[0048] (着色剤)

トナー母粒子は、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。画像形成に適したトナーを得るためには、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い。

[0049] トナー母粒子は、黒色着色剤を含有してもよい。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。

[0050] トナー母粒子は、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んでいてもよい。

[0051] 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、及びアリー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。

[0052] 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。

[0053] 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. I. アシッドブルーを好適に使用できる。

[0054] (離型剤)

トナー母粒子は、離型剤を含有してもよい。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い。

[0055] 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、又はフィッシュー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。

[0056] 結着樹脂と離型剤との相溶性を改善するために、相溶化剤をトナー母粒子に添加してもよい。

[0057] (電荷制御剤)

トナー母粒子は、電荷制御剤を含有してもよい。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。

[0058] トナー母粒子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、トナー母粒子のアニオン性を強めることができる。また、トナー母粒子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、トナー母粒子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、トナー母粒子に電荷制御剤を含有させる必要はない。

[0059] (磁性粉)

トナー母粒子は、磁性粉を含有してもよい。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。

[0060] [外添剤]

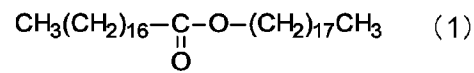
前述の基本構成を有するトナーでは、トナー粒子が、外添剤として結晶核剤粒子（詳しくは、トナー母粒子中の結晶性ポリエステル樹脂の結晶化を促進するための結晶核剤を含有する粒子）を備える。

[0061] 結晶性ポリエステル樹脂の結晶化を促進するための結晶核剤（詳しくは、結晶核剤粒子を構成する結晶核剤）としては、炭素数１５以上３０以下の脂肪酸の、塩、アミド、又はエステルが好ましい。こうした結晶核剤は、結晶性ポリエステル樹脂が、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、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を含む単量体（樹脂原料）の共重合体である場合に、結晶性ポリエステル樹脂の結晶化を特に促進し易い。なお、上記脂肪酸の炭素数は、カルボキシル基の炭素も含めた炭素数である。例えば、ステアリン酸の炭素数は１８である。以下、式（１）～式（４）を参照して、結晶性ポリエステル樹脂の結晶核剤の好適な例について説明する。

[0062] 式（１）に示される結晶核剤は、ステアリン酸（炭素数１８の脂肪酸）のエステルである。詳しくは、式（１）に示される結晶核剤は、ステアリン酸ステアリル（ステアリン酸とステアリルアルコールとのエステル）である。

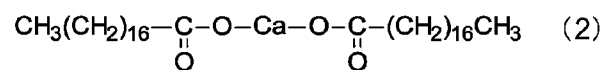
ステアリン酸ステアリルは、炭素数 15 以上 30 以下の炭素骨格を 2 つ（式（1）において、エステル結合「 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 」の左側と右側に 1 つずつ）含む。

[0063] [化1]



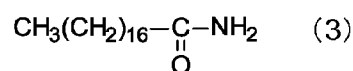
[0064] 式（2）に示される結晶核剤は、ステアリン酸（炭素数 18 の脂肪酸）の塩である。詳しくは、式（2）に示される結晶核剤は、ステアリン酸カルシウムである。ステアリン酸カルシウムは、炭素数 15 以上 30 以下の炭素骨格を 2 つ（式（2）において、左側端部の「 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-$ 」及び右側端部の「 $-(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ 」）含む。炭素数（カルボキシル基の炭素も含めた炭素数）16 以上 31 以下の 1 価カルボン酸と 2 価以上の金属イオンとの塩を形成することで、炭素数 15 以上 30 以下の炭素骨格を 2 つ以上含む結晶核剤（詳しくは、結晶性ポリエステル樹脂の結晶核剤）が得られる。

[0065] [化2]

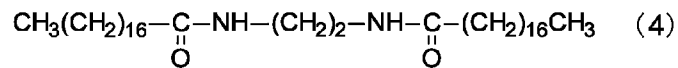


[0066] 式（3）及び式（4）の各々に示される結晶核剤は、ステアリン酸（炭素数 18 の脂肪酸）のアミドである。詳しくは、式（3）に示される結晶核剤は、ステアリン酸アミドである。式（4）に示される結晶核剤は、N, N'-エチレンビスオクタデカンアミドである。ステアリン酸アミドは、炭素数 15 以上 30 以下の炭素骨格を 1 つのみ含む。N, N'-エチレンビスオクタデカンアミドは、炭素数 15 以上 30 以下の炭素骨格を 2 つ（式（4）において、左側端部の「 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-$ 」及び右側端部の「 $-(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ 」）含む。

[0067] [化3]



[0068] [化4]



[0069] 結晶性ポリエステル樹脂の結晶化を良好に進行させるためには、結晶核剤粒子の個数平均1次粒子径が30nm以上100nm以下であり、かつ、結晶核剤粒子の量がトナー粒子100質量部に対して1.0質量部以上5.0質量部以下であることが好ましい。

[0070] トナーの流動性又は取扱性を向上させるためには、トナー粒子が、外添剤としてシリカ粒子をさらに備えることが好ましい。トナーの正帯電性を強めるためには、トナー粒子が、外添剤として正帯電性シリカ粒子を備えることが好ましい。シリカ粒子と結晶核剤粒子との各々の機能を十分に発揮させるためには、結晶核剤粒子の個数平均1次粒子径が30nm以上100nm以下であり、かつ、結晶核剤粒子の量がトナー粒子100質量部に対して1.0質量部以上5.0質量部以下であり、シリカ粒子の個数平均1次粒子径が5nm以上25nm以下であり、かつ、シリカ粒子の量がトナー粒子100質量部に対して0.5質量部以上2.0質量部以下であることが好ましい。

[0071] トナー母粒子の表面に、他の外添剤粒子（結晶核剤粒子及びシリカ粒子のいずれでもない粒子）を付着させてもよい。他の外添剤粒子の好適な例としては、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。また、外添剤粒子として、脂肪酸金属塩（より具体的には、ステアリン酸亜鉛等）のような有機酸化合物の粒子、又は樹脂粒子を使用してもよい。また、外添剤粒子として、複数種の材料の複合体である複合粒子を使用してもよい。

[0072] 外添剤粒子は、表面処理されていてもよい。例えば、外添剤粒子としてシリカ粒子を使用する場合、表面処理剤によりシリカ粒子の表面に疎水性及び／又は正帯電性が付与されていてもよい。表面処理剤としては、例えば、カップリング剤（より具体的には、シランカップリング剤、チタネートカップ

リング剤、又はアルミネートカップリング剤等）、又はシリコンオイル（より具体的には、ジメチルシリコンオイル等）を好適に使用できる。シランカップリング剤として、シラン化合物（より具体的には、メチルトリメトキシシラン、又はアミノシラン等）を使用してもよいし、シラザン化合物（より具体的には、HMDS（ヘキサメチルジシラザン）等）を使用してもよい。シリカ基体（未処理のシリカ粒子）の表面が表面処理剤で処理されると、シリカ基体の表面に存在する多数の水酸基（ -OH ）が部分的に又は全体的に、表面処理剤に由来する官能基に置換される。その結果、表面処理剤に由来する官能基（詳しくは、水酸基よりも疎水性及び／又は正帯電性の強い官能基）を表面に有するシリカ粒子が得られる。

[0073] [トナーの製造方法]

前述の基本構成を有するトナーを容易かつ好適に製造するためには、例えば、次に示す溶融混練工程と粉碎工程と分級工程と外添工程とを含むことが好ましい。

[0074] （溶融混練工程）

以下、溶融混練工程の一例について説明する。溶融混練工程では、少なくとも結晶性ポリエステル樹脂及び非結晶性ポリエステル樹脂を含むトナー材料（例えば、結晶性ポリエステル樹脂、複数種の非結晶性ポリエステル樹脂、着色剤、及び離型剤）を混合して、混合物を得る。トナー材料の混合には、混合装置（例えば、FMミキサー）を好適に使用できる。また、トナー材料として、結着樹脂及び着色剤を含むマスターバッチを用いてもよい。

[0075] 続けて、得られた混合物を溶融混練し、溶融混練物を得る。混合物の溶融混練には、二軸押出機、三本ロール混練機、又は二本ロール混練機を好適に使用できる。

[0076] （粉碎工程及び分級工程）

以下、粉碎工程及び分級工程の一例について説明する。まず、ドラムフレーカーのような冷却固化装置を用いて上記溶融混練物を冷却することにより固化する。続けて、第1の粉碎装置を用いて、得られた固化物を粗粉碎する

。その後、得られた粗粉碎物を、第2の粉碎装置を用いてさらに粉碎する。続けて、得られた粉碎物を、分級機（例えば、風力分級機）を用いて分級する。これにより、所望の粒子径を有するトナー母粒子が得られる。

[0077] （外添工程）

外添工程では、トナー母粒子の表面に、少なくとも結晶核剤粒子を含む外添剤（例えば、結晶核剤粒子及びシリカ粒子）を付着させる。混合機を用いて、トナー母粒子に外添剤が埋め込まれないような条件でトナー母粒子と外添剤とを混合することで、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。結晶核剤粒子及びシリカ粒子のうち、結晶核剤粒子のみがトナー母粒子に埋め込まれるようにしてもよい。

[0078] 上記工程により、トナー粒子を多数含むトナーを製造することができる。なお、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、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。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。同時に製造されたトナー粒子は、互いに略同一の構成を有すると考えられる。

実施例

[0079] 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TA-1～TA-7及びTB-1～TB-4（それぞれ静電潜像現像用トナー）を示す。

[0080]

[表1]

トナー	結晶性ポリエステル樹脂			結晶核剤粒子	
	種類	DSC 吸熱量 [mJ/mg]		種類	量 [質量部]
		未定着	定着後		
TA-1	CPES-A	0.8	6.5	NA-1	1.0
TA-2	CPES-A	0.8	6.6	NA-1	2.0
TA-3	CPES-B	1.4	6.9	NA-1	1.0
TA-4	CPES-C	1.9	7.2	NA-1	1.0
TA-5	CPES-A	0.8	7.8	NA-2	1.0
TA-6	CPES-A	0.8	7.3	NA-3	1.0
TA-7	CPES-A	0.8	6.0	NA-4	1.0
TB-1	CPES-A	0.8	1.4	無し	—
TB-2	CPES-A	0.8	3.6	NA-1	0.5
TB-3	CPES-D	3.6	7.8	NA-1	1.0
TB-4	CPES-E	6.7	9.3	NA-1	1.0

[0081] 以下、トナーTA-1～TA-7及びTB-1～TB-4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。

[0082] [材料の準備]

(非結晶性ポリエステル樹脂PES-Aの合成)

温度計、ガラス製の窒素導入管、攪拌装置（ステンレススチール製の攪拌羽根）、及び流下式コンデンサー（熱交換器）を備えた容量10Lの4つ口フラスコ内に、ビスフェノールA・EO（エチレンオキシド）2モル付加物100gと、ビスフェノールA・PO（プロピレンオキシド）2モル付加物100gと、テレフタル酸50gと、アジピン酸30g、2-エチルヘキサン酸錫（II）54gとを入れた。続けて、そのフラスコをマントルヒーターの上に置き、窒素導入管を通じてフラスコ内に窒素ガスを導入し、フラスコ内を窒素雰囲気（不活性雰囲気）にした。続けて、窒素雰囲気、フラスコ内容物を攪拌しながら温度235℃まで昇温させて、窒素雰囲気かつ

温度 235℃ の条件で、フラスコ内容物を攪拌しながら、樹脂原料（原料モノマー）が全て溶解するまでフラスコ内容物を反応（縮重合反応）させた。続けて、フラスコ内を減圧し、減圧雰囲気（圧力 8.0 kPa）かつ温度 235℃ の条件で、反応生成物（ポリエステル樹脂）の T_m が所定の温度（90℃）になるまで、フラスコ内容物を反応させた。その結果、ガラス転移点（ T_g ）30℃、軟化点（ T_m ）90℃ の非結晶性ポリエステル樹脂 PES-A が得られた。

[0083] （非結晶性ポリエステル樹脂 PES-B の合成）

温度計、ガラス製の窒素導入管、攪拌装置（ステンレススチール製の攪拌羽根）、及び流下式コンデンサー（熱交換器）を備えた容量 10 L の 4 つ口フラスコ内に、ビスフェノール A・EO 2 モル付加物 200 g と、テレフタル酸 90 g と、2-エチルヘキサン酸錫（I）54 g とを入れた。続けて、そのフラスコをマントルヒーターの上に置き、窒素導入管を通じてフラスコ内に窒素ガスを導入し、フラスコ内を窒素雰囲気（不活性雰囲気）にした。続けて、窒素雰囲気、フラスコ内容物を攪拌しながら温度 235℃ まで昇温させて、窒素雰囲気かつ温度 235℃ の条件で、フラスコ内容物を攪拌しながら、樹脂原料（原料モノマー）が全て溶解するまでフラスコ内容物を反応（縮重合反応）させた。続けて、フラスコ内を減圧し、減圧雰囲気（圧力 8.0 kPa）かつ温度 235℃ の条件で、フラスコ内容物をさらに 1.5 時間（90 分間）反応（詳しくは、重合反応）させた。

[0084] 続けて、フラスコ内の温度を 210℃ まで下げた後、フラスコ内に無水トリメリット酸 380 g（2 モル）を加えて、減圧雰囲気（圧力 8.0 kPa）かつ温度 210℃ の条件で、反応生成物（架橋ポリエステル樹脂）の T_m が所定の温度（140℃）になるまで、フラスコ内容物を反応させた。その結果、ガラス転移点（ T_g ）60℃、軟化点（ T_m ）140℃ の非結晶性ポリエステル樹脂 PES-B が得られた。

[0085] （結晶性ポリエステル樹脂 CPES-A の合成）

温度計、ガラス製の窒素導入管、攪拌装置（ステンレススチール製の攪拌

羽根)、及び流下式コンデンサー(熱交換器)を備えた容量10Lの4つコフラスコ内に、エチレングリコール69gと、セバシン酸214gと、2-エチルヘキサン酸錫(II)54gとを入れた。続けて、そのフラスコをマントルヒーターの上に置き、窒素導入管を通じてフラスコ内に窒素ガスを導入し、フラスコ内を窒素雰囲気(不活性雰囲気)にした。続けて、窒素雰囲気中で、フラスコ内容物を攪拌しながら2時間かけて温度235℃まで昇温させた。昇温後、窒素雰囲気かつ温度235℃の条件で、反応率が95質量%以上になるまで、フラスコ内容物を攪拌しながら反応(縮重合反応)させた。反応率は、式「 $\text{反応率} = 100 \times \text{実際の反応生成水量} / \text{理論生成水量}$ 」に従って計算した。

[0086] 続けて、フラスコ内容物を160℃まで冷却し、スチレン156gとメタクリル酸n-ブチル195gとジ-tert-ブチルペルオキシド0.5gとの混合液を1時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下終了後、フラスコ内容物の温度を160℃に保って、フラスコ内容物をさらに30分間攪拌した(熟成工程)。続けて、フラスコ内を昇温及び減圧し、減圧雰囲気(圧力8kPa)かつ温度200℃の条件で、フラスコ内容物を1時間反応させた後、180℃まで冷却した。続けて、フラスコ内を常圧に戻し、フラスコ内にラジカル重合禁止剤(4-tert-ブチルカテコール)を加え、2時間かけてフラスコ内容物を温度210℃まで昇温させて、温度210℃で1時間反応させた。続けて、フラスコ内を減圧し、減圧雰囲気(圧力40kPa)かつ温度210℃の条件で、フラスコ内容物を2時間反応させた。その結果、融点(Mp)68℃の結晶性ポリエステル樹脂CPES-Aが得られた。

[0087] (結晶性ポリエステル樹脂CPES-Bの合成)

結晶性ポリエステル樹脂CPES-Bの合成方法は、エチレングリコール69gの代わりに1,4-ブタンジオール100gを使用した以外は、結晶性ポリエステル樹脂CPES-Aの合成方法と同じであった。得られた結晶性ポリエステル樹脂CPES-Bに関しては、融点(Mp)が74℃であった。

[0088] (結晶性ポリエステル樹脂C P E S - Cの合成)

結晶性ポリエステル樹脂C P E S - Cの合成方法は、エチレングリコール 69 gの代わりに1, 6-ヘキサンジオール131 gを使用した以外は、結晶性ポリエステル樹脂C P E S - Aの合成方法と同じであった。得られた結晶性ポリエステル樹脂C P E S - Cに関しては、融点 (M p) が78℃であった。

[0089] (結晶性ポリエステル樹脂C P E S - Dの合成)

結晶性ポリエステル樹脂C P E S - Dの合成方法は、エチレングリコール 69 gの代わりに1, 12-ドデカンジオール224 gを使用した以外は、結晶性ポリエステル樹脂C P E S - Aの合成方法と同じであった。得られた結晶性ポリエステル樹脂C P E S - Dに関しては、融点 (M p) が86℃であった。

[0090] (結晶性ポリエステル樹脂C P E S - Eの合成)

結晶性ポリエステル樹脂C P E S - Eの合成方法は、スチレン156 gとメタクリル酸n-ブチル195 gとジ-tert-ブチルペルオキシド0.5 gとの混合液を使用しなかった(前述の滴下及び熟成工程を行わなかった)以外は、結晶性ポリエステル樹脂C P E S - Aの合成方法と同じであった。得られた結晶性ポリエステル樹脂C P E S - Eに関しては、融点 (M p) が68℃であった。

[0091] [トナーの製造方法]

(トナー母粒子の作製)

F Mミキサー(日本コークス工業株式会社製「F M-20 B」)を用いて、第1非結晶性樹脂(非結晶性ポリエステル樹脂P E S - A)35質量部と、第2非結晶性樹脂(非結晶性ポリエステル樹脂P E S - B)35質量部と、表1に示される結晶性ポリエステル樹脂(各トナーに定められた、結晶性ポリエステル樹脂C P E S - A ~ C P E S - Eのいずれか)12質量部と、離型剤(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)W E P - 8」)9質量部と、着色剤(カーボンブラック:三菱化学株

式会社製「MA-100」) 9質量部とを混合した。

[0092] 例えば、トナーTA-1の製造では、35質量部の非結晶性ポリエステル樹脂PES-Aと、35質量部の非結晶性ポリエステル樹脂PES-Bと、12質量部の結晶性ポリエステル樹脂CPES-Aと、9質量部の離型剤(ニッサンエレクトールWEP-8)と、9質量部の着色剤(MA-100)とを混合した。また、トナーTA-3の製造では、トナーTA-1の製造における12質量部の結晶性ポリエステル樹脂CPES-Aの代わりに、12質量部の結晶性ポリエステル樹脂CPES-Bを使用した。

[0093] 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、材料供給速度100g/分、軸回転速度150rpm、シリンダー温度100℃の条件で熔融混練した。その後、得られた混練物を冷却した。続けて、冷却された混練物を、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)」)を用いて、設定粒子径2mmの条件で粗粉砕した。続けて、得られた粗粉砕物を、粉砕機(フロイント・ターボ株式会社製「ターボミルRS型」)を用いて微粉砕した。続けて、得られた微粉砕物を、分級機(コアンダ効果を利用した分級機: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})6.7 μ mのトナー母粒子が得られた。

[0094] (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、トナー母粒子と、表1に示される種類及び量の結晶核剤粒子(各トナーに定められた、結晶核剤粒子NA-1~NA-4のいずれか)と、正帯電性シリカ粒子(日本アエロジル株式会社製「AEROSIL(登録商標)REA90」、内容:表面処理により正帯電性が付与された乾式シリカ粒子、個数平均1次粒子径:20nm)1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分間混合することにより、トナー母粒子の表面に外添剤(結晶核剤粒子及びシリカ粒子)を付着させた。トナー母粒子の添加量は、トナー母粒子と結晶核剤粒子と正帯電性シリカ粒子との合計量が100

質量部になるように定めた。ただし、トナーTB-1の製造では、結晶核剤粒子を使用しなかった。

[0095] 表1において、結晶核剤粒子NA-1はN, N'-エチレンビスオクタデカンアミド粒子（東京化成工業株式会社製「E0243」）である。結晶核剤粒子NA-2はステアリン酸ステアリル粒子（花王株式会社製「エキセパール（登録商標）SS」）である。結晶核剤粒子NA-3はステアリン酸カルシウム粒子（東京化成工業株式会社製「S0236」）である。結晶核剤粒子NA-4はステアリン酸アミド粒子（東京化成工業株式会社製「S0075」）である。例えば、トナーTA-1の製造では、FMミキサーを用いて、トナー母粒子98質量部と結晶核剤粒子NA-1（N, N'-エチレンビスオクタデカンアミド粒子）1質量部と正帯電性シリカ粒子（AEROSIL REA90）1質量部とを5分間混合した。また、トナーTA-7の製造では、トナーTA-1の製造における1質量部の結晶核剤粒子NA-1の代わりに、1質量部の結晶核剤粒子NA-4（ステアリン酸アミド粒子）を使用した。また、トナーTA-2の製造では、FMミキサーを用いて、トナー母粒子97質量部と結晶核剤粒子NA-1（N, N'-エチレンビスオクタデカンアミド粒子）2質量部と正帯電性シリカ粒子（AEROSIL REA90）1質量部とを5分間混合した。

[0096] 続けて、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（表1に示されるトナーTA-1～TA-7及びTB-1～TB-4）が得られた。

[0097] 上記のようにして得られたトナーTA-1～TA-7及びTB-1～TB-4に関して、未定着及び定着後の各々のトナーのDSC吸熱量（詳しくは、示差走査熱量分析スペクトルから測定される結晶性ポリエステル樹脂の結晶化部位の吸熱量）の測定結果は、表1に示すとおりであった。例えば、トナーTA-1では、未定着トナーのDSC吸熱量が0.8mJ/mgであり、定着後トナーのDSC吸熱量が6.5mJ/mgであった。DSC吸熱量の測定方法は、次に示すとおりであった。

[0098] (測定用試料の準備)

未定着のトナーとしては、前述の方法で製造したトナー（測定対象：トナーTA-1～TA-7及びTB-1～TB-4のいずれか）をそのまま使用した。定着後のトナーとしては、Roller-Roller方式の加熱加圧型の定着装置を備えるプリンター（京セラドキュメントソリューションズ株式会社製「FS-C5250DN」を改造して定着温度を変更可能にした評価機）を用いて、評価用紙（富士ゼロックス株式会社製「C²90」：A4サイズ、90g/m²の普通紙）上に定着させたトナーを使用した。詳しくは、前述の方法で製造したトナー（測定対象：トナーTA-1～TA-7及びTB-1～TB-4のいずれか）を含む2成分現像剤を上記プリンターにセットして、温度23℃かつ湿度55%RHの環境下において、線速200mm/秒、トナー載り量1.0mg/cm²の条件で、評価用紙上に大きさ25mm×25mmのソリッド画像を形成し、定着処理を施して、評価用紙に定着したトナー像を得た。2成分現像剤は、現像剤用キャリア（FS-C5250DN用キャリア）100質量部と、トナー5質量部とを、ボールミルを用いて30分間混合して調製した。定着温度（詳しくは、定着装置の加熱ローラーの温度）は、表2に示される各トナーの最低定着温度よりも10℃高い温度（最低定着温度+10℃）とした。例えば、トナーTA-1では、定着温度が116℃（=106℃+10℃）であった。定着温度がトナーの最低定着温度よりも10℃高い温度であれば、トナーを適切に定着させることができると考えられる。評価用紙上のソリッド画像（詳しくは、評価用紙に定着したトナー像）を削って、測定用試料（定着後のトナー）を採取した。

[0099] <DSC吸熱量の測定方法>

容量50mLのスクリー管瓶にヘキサン50mLと測定用試料（未定着トナー又は定着後トナー）0.1mgとを入れた。続けて、そのスクリー管瓶を、超音波洗浄機（株式会社エスエヌディ製「US-18KS」、高周波出力：360W、発振方式：BLT（ボルト締めランジュバン型振動子）による自励発振、発振周波数：38kHz）にセットした。続けて、その超

音波洗浄機を用いて3分間の超音波処理を行って、トナーを分散させた。続けて、超音波処理が施されたトナー分散液を吸引濾過した。その後、ヘキサン50mLを加えるリスラリーと、3分間の超音波処理と、吸引濾過とを、3回繰り返して、トナー粒子の表面に付着した離型剤を除去した。

[0100] 上記のようにしてトナー粒子の表面に付着した離型剤を除去した後、示差走査熱量計（株式会社日立ハイテクサイエンス製「DSC-6220」）を用いて、トナーの示差走査熱量分析スペクトル（縦軸：熱流（DSC信号）、横軸：時間）を測定した。詳しくは、トナー10mgを上記示差走査熱量計にセットし、測定温度範囲25℃以上200℃以下かつ昇温速度10℃/分の条件で、トナーの示差走査熱量分析スペクトル（吸熱曲線）を得た。得られたトナーの示差走査熱量分析スペクトル中、結晶性ポリエステル樹脂の結晶化部位に由来する吸熱ピークの面積から、トナー中の結晶性ポリエステル樹脂の結晶化部位に由来する吸熱ピークの吸熱量（DSC吸熱量）を求めた。なお、示差走査熱量分析スペクトルには、結晶性ポリエステル樹脂の結晶化部位に由来する吸熱ピーク（以下、対象ピークと記載する）以外の吸熱ピーク（より具体的には、結晶核剤に由来する吸熱ピーク等）も含まれていた。DSC吸熱量の測定では、複数の吸熱ピークから、ピーク形状等に基づいて対象ピークを判別し、対象ピークのみの吸熱量を測定した。

[0101] [評価方法]

各試料（トナーTA-1～TA-7及びTB-1～TB-4）の評価方法は、以下のとおりである。

[0102] （画像形成条件）

現像剤用キャリア（FS-C5250DN用キャリア）100質量部と、試料（トナー）5質量部とを、ボールミルを用いて30分間混合して、2成分現像剤を調製した。

[0103] 評価機としては、Roller-Roller方式の加熱加圧型の定着装置を備えるプリンター（京セラドキュメントソリューションズ株式会社製「FS-C5250DN」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（補給用トナー）を評価機のトナーコンテナに投入した。

[0104] 温度23℃かつ湿度55%RHの環境下、上記評価機を用いて、紙（富士ゼロックス株式会社製「C²90」：A4サイズ、90g/m²の普通紙）の後端から10mmまでの部分に、線速200mm/秒、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（詳しくは、未定着のトナー像）を形成した。続けて、画像（未定着のトナー像）が形成された紙を評価機の定着装置に通した。

[0105] （低温定着性）

最低定着温度の評価では、定着温度の設定範囲が100℃以上150℃以下であった。定着装置の定着温度を100℃から2℃ずつ上昇させて、ソリッド画像（トナー像）を紙に定着できる最低温度（最低定着温度）を測定した。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、定着装置に通した評価用紙を、画像を形成した面が内側となるように折り曲げ、布帛で被覆した1kgの分銅を用いて、折り目上の画像を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。最低定着温度が110℃未満であれば○（良い）と評価し、最低定着温度が110℃以上であれば×（良くない）と評価した。

[0106] （ドキュメントオフセット）

低温定着性の評価において形成したソリッド画像のうち、最低定着温度（例えば、トナーTA-1では106℃）で定着させたソリッド画像（定着後のトナー像）について、ドキュメントオフセットを評価した。詳しくは、画像（最低定着温度で定着させたトナー像）が形成された紙2枚を、画像が形成された面を接触させた状態で重ねた。一方の紙に形成された画像が、他方の紙の画像部及び非画像部の両方に接触するように重ねた。そして、重ねた

2枚の紙を台の上に置き、荷重を加えた。重ねた2枚の紙に 80 g/cm^2 の圧力が加わった状態で、温度 32.5°C かつ湿度 $80.0\%\text{RH}$ の環境下に3日間静置した。その後、重ねた2枚の紙を引き剥がして、各紙の画像（詳しくは、最低定着温度で定着させたトナー像）の状態、及び画像移行の有無（一方の紙に形成された画像が他方の紙の非画像部に移行したか否か）を確認し、次の基準に従ってドキュメントオフセットを評価した。

[0107] A：画像移行は見られず、いずれの紙においても画像欠損がなかった。

B：画像移行が発生していたが、いずれの紙においても画像欠損はなかった。

C：少なくとも一方の紙において画像欠損が生じていたが、画像欠損の程度は小さく、画像の荒れ又はグロスの低下にとどまり、画像中に白抜け欠陥は見られなかった。

D：少なくとも一方の紙において画像欠損が生じており、画像欠損の程度が大きく、画像中の複数箇所に明らかな白抜け欠陥が確認された。

E：重ねた2枚の紙が強く接着していて、紙を引き剥がすときに紙が破損した。

[0108] [評価結果]

トナーTA-1～TA-7及びTB-1～TB-4について、低温定着性（最低定着温度）及びドキュメントオフセットの各々の評価結果を、表2に示す。

[0109]

[表2]

	トナー	低温定着性 [°C]	ドキュメントオフセット
実施例 1	TA-1	106	B
実施例 2	TA-2	106	A
実施例 3	TA-3	108	B
実施例 4	TA-4	108	A
実施例 5	TA-5	106	A
実施例 6	TA-6	106	A
実施例 7	TA-7	106	C
比較例 1	TB-1	106	E
比較例 2	TB-2	106	D
比較例 3	TB-3	124 (×)	B
比較例 4	TB-4	118 (×)	B

[0110] トナーTA-1～TA-7（実施例1～7に係るトナー）はそれぞれ、前述の基本構成を有していた。トナーTA-1～TA-7ではそれぞれ、トナー母粒子が、結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂とを含有していた。トナー粒子は、外添剤として、結晶核剤粒子（詳しくは、結晶性ポリエステル樹脂の結晶化を促進するための結晶核剤を含有する粒子）を備えていた。未定着トナーの示差走査熱量分析スペクトルにおいて、結晶性ポリエステル樹脂の結晶化部位に由来する吸熱ピークの吸熱量は、 2.0 mJ/mg 未満であった（表1参照）。定着後トナーの示差走査熱量分析スペクトルにおいて、結晶性ポリエステル樹脂の結晶化部位に由来する吸熱ピークの吸熱量は、 6.0 mJ/mg 以上であった（表1参照）。なお、結晶核剤粒子NA-1～NA-3（表1）の各々の個数平均1次粒子径はそれぞれ 60 nm 以上 80 nm 以下であった。

[0111] 表2に示されるように、トナーTA-1～TA-7ではそれぞれ、十分なトナーの低温定着性を確保しつつ、ドキュメントオフセットを抑制することができた。

産業上の利用可能性

[0112] 本発明に係る静電潜像現像用トナーは、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] トナー母粒子と、前記トナー母粒子の表面に付着した外添剤とを備えるトナー粒子を、複数含む静電潜像現像用トナーであって、
- 前記トナー母粒子は、結晶性ポリエステル樹脂と非結晶性ポリエステル樹脂とを含有し、
- 前記トナー粒子は、前記外添剤として、前記結晶性ポリエステル樹脂の結晶化を促進するための結晶核剤を含有する結晶核剤粒子を備え、
- 未定着トナーの示差走査熱量分析スペクトルにおいて、前記結晶性ポリエステル樹脂の結晶化部位に由来する吸熱ピークの吸熱量は、 $2.0 \text{ mJ} / \text{mg}$ 未満であり、
- 定着後トナーの示差走査熱量分析スペクトルにおいて、前記結晶性ポリエステル樹脂の結晶化部位に由来する吸熱ピークの吸熱量は、 $6.0 \text{ mJ} / \text{mg}$ 以上である、静電潜像現像用トナー。
- [請求項2] 前記結晶性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、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を含む単量体の共重合体である、請求項1に記載の静電潜像現像用トナー。
- [請求項3] 前記結晶性ポリエステル樹脂は、1種以上の、炭素数2以上8以下の α ， ω -アルカンジオールと、1種以上の、炭素数6以上14以下の α ， ω -アルカンジカルボン酸と、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を含む単量体の共重合体である、請求項1に記載の静電潜像現像用トナー。
- [請求項4] 前記結晶核剤は、炭素数15以上30以下の炭素骨格を1つ以上含む、請求項2に記載の静電潜像現像用トナー。
- [請求項5] 前記結晶核剤は、炭素数15以上30以下の炭素骨格を2つ以上含む、請求項2に記載の静電潜像現像用トナー。
- [請求項6] 前記結晶核剤は、炭素数15以上30以下の脂肪酸の、塩、アミド

、又はエステルである、請求項 2 に記載の静電潜像現像用トナー。

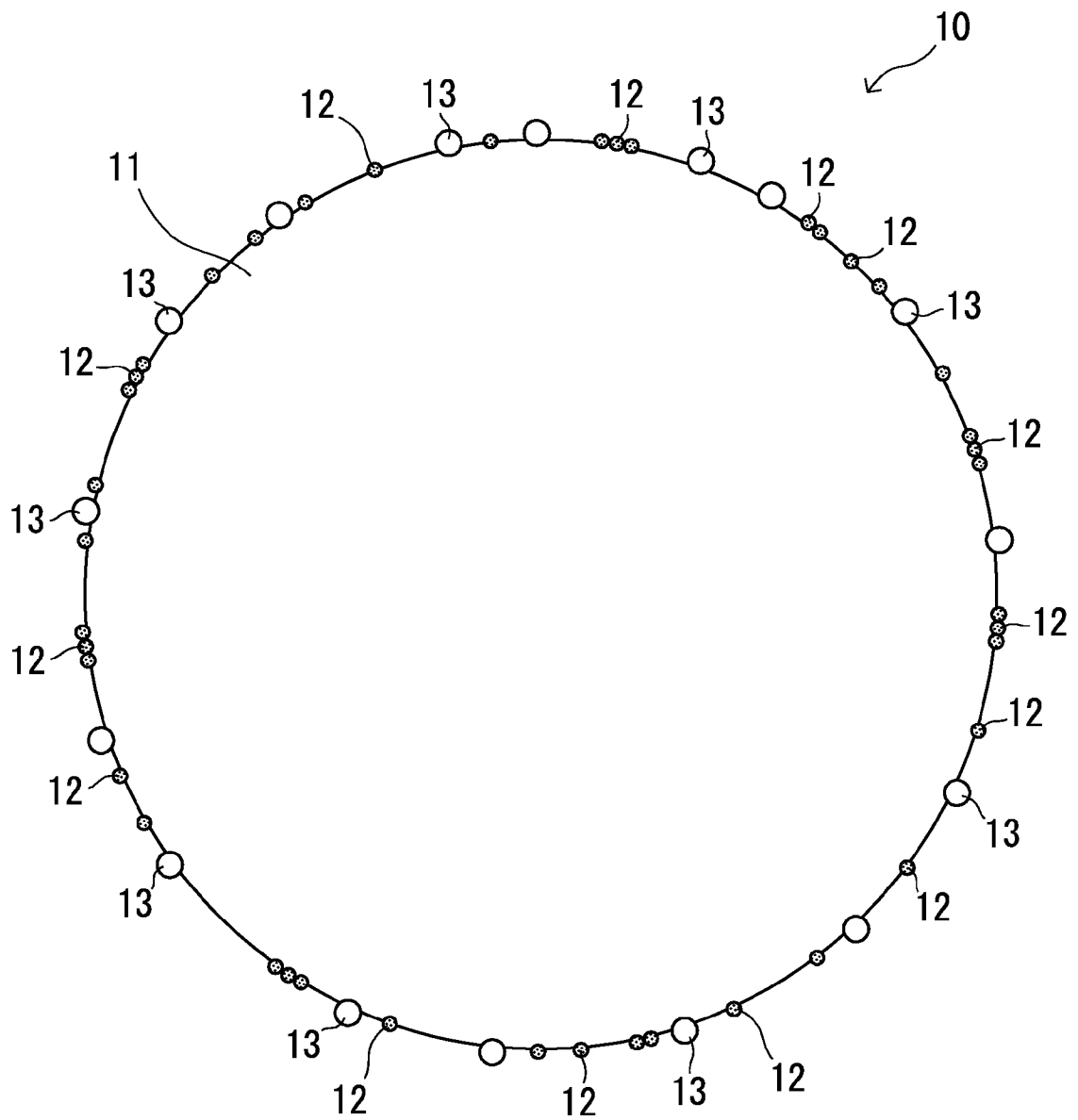
[請求項7] 前記結晶核剤は、ステアリン酸の、塩、アミド、又はエステルである、請求項 2 に記載の静電潜像現像用トナー。

[請求項8] 前記結晶核剤粒子の個数平均 1 次粒子径が 30 nm 以上 100 nm 以下であり、かつ、前記結晶核剤粒子の量が前記トナー粒子 100 質量部に対して 1.0 質量部以上 5.0 質量部以下である、請求項 1 に記載の静電潜像現像用トナー。

[請求項9] 前記トナー粒子は、前記外添剤としてシリカ粒子をさらに備え、
前記シリカ粒子の個数平均 1 次粒子径が 5 nm 以上 25 nm 以下であり、かつ、前記シリカ粒子の量が前記トナー粒子 100 質量部に対して 0.5 質量部以上 2.0 質量部以下である、請求項 8 に記載の静電潜像現像用トナー。

[請求項10] 前記トナー母粒子は、前記非結晶性ポリエステル樹脂として、軟化点 100℃未満の非結晶性ポリエステル樹脂と、軟化点 120℃以上の非結晶性ポリエステル樹脂とを含有する、請求項 9 に記載の静電潜像現像用トナー。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/025518

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	JP 10-171150 A (Hitachi Metals, Ltd.), 26 June 1998 (26.06.1998), paragraphs [0011], [0019] (Family: none)	1-10
A	JP 2001-100453 A (Minolta Co., Ltd.), 13 April 2001 (13.04.2001), claim 3; examples & US 6352808 B1 claim 3; examples	1-10
A	JP 2006-201563 A (Seiko Epson Corp.), 03 August 2006 (03.08.2006), examples & US 2006/0177754 A1 examples	1-10

☒ 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
04 September 2017 (04.09.17)

Date of mailing of the international search report
12 September 2017 (12.09.17)

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/JP2017/025518

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 2007-79329 A (Ricoh Co., Ltd.), 29 March 2007 (29.03.2007), examples (Family: none)	1-10
A	JP 2007-240852 A (Kyocera Mita Corp.), 20 September 2007 (20.09.2007), claim 1; examples (Family: none)	1-10
P, A	JP 2017-83670 A (Konica Minolta, Inc.), 18 May 2017 (18.05.2017), examples & US 2017/0123334 A1 examples	1-10

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 10-171150 A（日立金属株式会社）1998.06.26, [0011]、[0019] （ファミリーなし）	1-10
A	JP 2001-100453 A（ミノルタ株式会社）2001.04.13, [請求項3]、 実施例 & US 6352808 B1, claim 3, examples	1-10
A	JP 2006-201563 A（セイコーエプソン株式会社）2006.08.03, 実施 例 & US 2006/0177754 A1, examples	1-10

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

04.09.2017

国際調査報告の発送日

12.09.2017

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 2007-79329 A (株式会社リコー) 2007.03.29, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	JP 2007-240852 A (京セラミタ株式会社) 2007.09.20, [請求項1]、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 0
P, A	JP 2017-83670 A (コニカミノルタ株式会社) 2017.05.18, 実施例 & US 2017/0123334 A1, examples	1 - 1 0