(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
2015 年 4 月 30 日(30.04.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/060046 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/JP2014/074674

(22) 国際出願日: 2014 年 9 月 18 日(18.09.2014)

(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 2013-219400 2013 年 10 月 22 日(22.10.2013) 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: 杉本　博子 (SUGIMOTO Hiroko); 〒5408585 大阪府大阪市中央区玉造１丁目２番２８号　京セラドキュメントソリューションズ株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 前井　宏之 (MAEI Hiroyuki); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜２丁目５番２３号小寺プラザ６階 Osaka (JP).

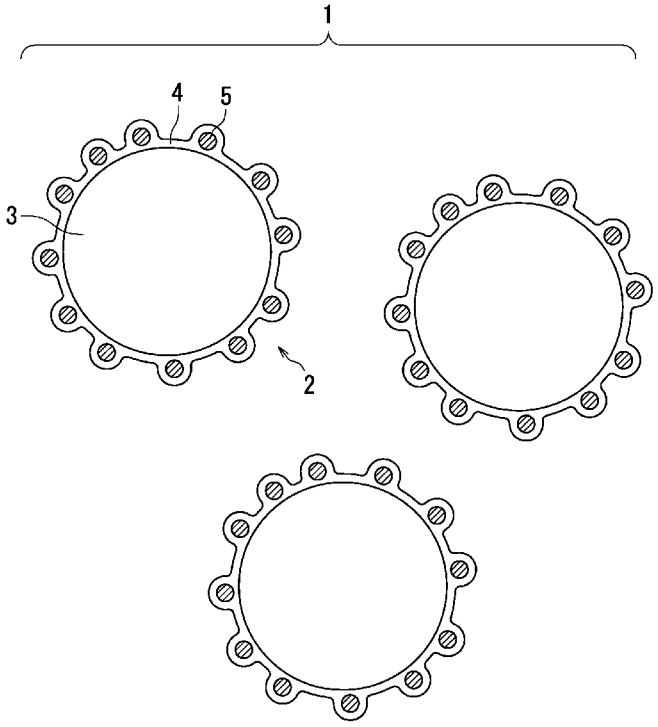
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: TONER FOR ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPMENT AND METHOD FOR PRODUCING TONER FOR ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPMENT

(54) 発明の名称 : 静電潜像現像用トナー、及び静電潜像現像用トナーの製造方法



(57) **Abstract**: This toner for electrostatic latent image development (1) contains a plurality of toner particles (2). Each of the plurality of toner particles (2) comprises: a toner core (3) that contains a binder resin; and a shell layer (4) that covers the surface of the toner core (3). The shell layer (4) contains a thermosetting resin and a wax (5). It is preferable that the content of the wax (5) is from 1.0% by mass to 25% by mass (inclusive) relative to the shell layer (4).

(57) 要約:　本発明の静電潜像現像用トナー（１）は、複数のトナー粒子（２）を含む。複数のトナー粒子（２）の各々は、結着樹脂を含むトナーコア（３）と、トナーコア（３）の表面を被覆するシェル層（４）とを含有する。シェル層（４）は熱硬化性樹脂とワックス（５）とを含有する。ワックス（５）の含有量はシェル層（４）に対して１．０質量%以上２５質量%以下であることが好ましい。

WO 2015/060046 A1

明　細　書

発明の名称 ：

静電潜像現像用トナー、及び静電潜像現像用トナーの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、静電潜像現像用トナー、及び静電潜像現像用トナーの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 複写機等の画像形成に関する技術領域においては、例えば定着ローラーを用いた加熱及び加圧により、紙のような記録媒体に静電潜像現像用トナーを定着させる。具体的には、加熱及び加圧によりトナー中のトナー成分が溶融又は軟化し、記録媒体に定着する。この定着について、定着時の省エネルギー化及び定着装置の小型化が求められている。そのため、定着ローラーの加熱及び加圧を抑えつつ、記録媒体に対して良好に定着し得るトナーが望まれている。

[0003] 上記のような画像形成に用いられるトナーとして、表面が熱硬化性樹脂のシェル層で被覆されたトナーが知られている。しかし、このようなトナーを定着させる場合には、熱硬化性樹脂の硬度が非常に高いため、定着温度又は定着荷重が高いことが必要とされる。その結果、コストアップ等に繋がる場合があった。

[0004] このような問題を解決するため、例えば、熱硬化性樹脂の中でも比較的柔軟な尿素樹脂で表面が被覆されたトナーが提案されている（特許文献１）。また、熱硬化性樹脂を含み、かつ微細な貫通孔が設けられたシェル層により、トナーコアが被覆されたトナーが提案されている（例えば、特許文献２）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００４－２９４４６８号公報

特許文献2：特開２００４－２９５２２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献１に記載のトナーを定着させる場合は、依然として、定着温度及び定着荷重が高いものであることが必要とされる。その結果、コストアップ等に繋がる場合がある。

[0007] また、特許文献２に記載のカプセルトナーにおいては、貫通孔が破壊の起点となったシェル層が容易に破壊されるため、定着時の加熱及び加圧を低減できる。しかしながら、特許文献２に記載されたトナーを保存する際に、微細な貫通孔からトナーコアに含まれる材料が浸み出すため、高温下で保存する場合にはトナー粒子同士の凝集が発生する場合がある。つまり、耐熱保存性に劣る場合がある。

[0008] 本発明は上記のような従来技術の問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、硬い熱硬化性樹脂で表面が被覆されていても十分に低い定着温度及び定着荷重（定着圧力）での定着を達成できる静電潜像現像用トナーを提供することである。さらに、本発明の目的は、上記の静電潜像現像用トナーの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記のような課題を解決するため、本発明は以下を要旨とする。すなわち、本発明の静電潜像現像用トナーは、複数のトナー粒子を含む。複数のトナー粒子の各々は、結着樹脂を含むトナーコアとトナーコアの表面を被覆するシェル層とを含有する。シェル層は熱硬化性樹脂とワックスとを含有する。

[0010] また、本発明の静電潜像現像用トナーの製造方法は、結着樹脂を含むトナーコアの表面を被覆するようにシェル層を形成する形成工程を含む。形成工程は、ワックスを含有する分散液を調製するワックス分散液調製工程と、上記分散液を含むシェル層形成用液を調製するシェル層形成用液調製工程と、トナーコアの表面に、熱硬化性樹脂のポリマー及び／又はプレポリマーと前記分散液とを含むシェル層形成用液を供給する供給工程と、熱硬化性樹脂の

ポリマー及び／又はプレポリマーを樹脂化する樹脂化工程とを含む。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、硬度の高い熱硬化性樹脂を含むシェル層により表面が被覆されているにも関わらず、十分に低い定着温度及び定着荷重（定着圧力）での定着を達成できる静電潜像現像用トナーを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本実施形態の静電潜像現像用トナーを示す図である。

[図2]結着樹脂の軟化点Ｔｍの読み取り方を説明する図である。

[図3]本実施形態の別の態様の静電潜像現像用トナーを示す図である。

[図4]本実施形態の別の態様の静電潜像現像用トナーを示す図である。

[図5]本実施形態の別の態様の静電潜像現像用トナーを示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内で適宜変更を加えて実施することができる。なお、説明が重複する箇所については適宜説明を省略する場合があるが、発明の要旨を限定するものではない。

[0014] 本実施形態の静電潜像現像用トナー（以下、単にトナーともいう）は、複数のトナー粒子を含む。複数のトナー粒子の各々は、結着樹脂を含むトナーコアと、トナーコアの表面を被覆するシェル層とを含有する。シェル層は熱硬化性樹脂とワックスとを含有する。なお、本実施形態において、トナーコアはアニオン性（負帯電性）を示し、シェル層はカチオン性（正帯電性）を示す。

[0015] 本実施形態の静電潜像現像用トナーについて、図１を参照して説明する。図１に示すように、静電潜像現像用トナー１（以下、単にトナー１ともいう）は、複数のトナー粒子２を含む。複数のトナー粒子２の各々は、トナーコア３とシェル層４とを含有する。そして、トナーコア３の表面を被覆するようにシェル層４が形成されている。シェル層４はワックス５と熱硬化性樹脂とを含有する。シェル層４の厚さよりもワックス５の粒径が大きく、ワック

ス５がシェル層４に被覆された状態でワックス５が存在しないシェル層４の表面よりもトナーコア３から突出している。

[0016] シェル層４が硬度の高い熱硬化性樹脂を含むことにより、トナー１は、耐凝集性、搬送性、及び保存性に優れる。本実施形態の静電潜像現像用トナー１が記録媒体に供給され、熱及び荷重が付与されると、シェル層４が破壊される。そして、シェル層４の破壊により、トナー粒子２の表面に露出したトナーコア３が溶融又は軟化して記録媒体に定着される。

[0017] トナー粒子２においては、ワックス５が定着時の熱により膨張し、破壊の起点となる。そのため、シェル層４で表面が被覆されているにも関わらず、シェル層４を容易に破壊できる。その結果、記録媒体に定着する際の温度及び荷重を十分に下げつつ、トナー粒子２を良好に記録媒体に定着できる。

[0018] トナーコア３について以下に説明する。トナーコア３は必須成分として結着樹脂を含有する。結着樹脂はアニオン性を有する。結着樹脂は、アニオン性を有するために、例えば、官能基としてエステル基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エーテル基、酸基、又はメチル基を有することが好ましい。結着樹脂は、分子中に水酸基、カルボキシル基、又はアミノ基のような官能基を有する樹脂が好ましく、分子中に水酸基及び／又はカルボキシル基を有する樹脂がより好ましい。なぜなら、このような官能基は、シェル層に含まれる熱硬化性成分（例えば、メチロールメラミン）と反応して化学的に結合するからである。その結果、トナー１においては、シェル層４とトナーコア３とが強固に結合する。

[0019] 結着樹脂がカルボキシル基を有する場合、この結着樹脂の酸価は、十分なアニオン性を有するために、３ｍｇＫＯＨ／ｇ以上５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがより好ましい。

[0020] 結着樹脂が水酸基を有する場合、この結着樹脂の水酸基価は、十分なアニオン性を有するために、１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上７０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、１５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であ

ることがより好ましい。

[0021] 結着樹脂の具体例としては、熱可塑性樹脂（例えば、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレンアクリル系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ビニルエーテル系樹脂、Ｎ－ビニル系樹脂、又はスチレン－ブタジエン樹脂）が挙げられる。結着樹脂としては、トナー中の着色剤の分散性、トナーの帯電性、及び記録媒体に対する定着性を向上させるために、スチレンアクリル系樹脂又はポリエステル樹脂が好ましい。

[0022] スチレンアクリル系樹脂は、スチレン系単量体とアクリル系単量体との共重合体である。スチレン系単量体の具体例としては、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。

[0023] アクリル系単量体の具体例としては、（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリル酸アルキルエステル（（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ｉｓｏ－プロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｉｓｏ－ブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（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－ブチル、又は（メタ）アクリル酸ｉｓｏ－ブチル）；（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－ヒドロキシプロピル）が挙げられる。なお、アクリル酸及びメタクリル酸の各々を、「（メタ）アクリル酸」と、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの各々を「（メタ）アクリレート」と、それぞれ総称する場合がある。

[0024] スチレンアクリル系樹脂を調製する際に、水酸基を有する単量体（例えば

、ｐ－ヒドロキシスチレン、ｍ－ヒドロキシスチレン、又は（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル）を用いることで、スチレンアクリル系樹脂に水酸基を導入できる。水酸基を有する単量体の使用量を適宜調整することで、スチレンアクリル系樹脂の水酸基価を調整できる。

[0025] スチレンアクリル系樹脂を調製する際に、（メタ）アクリル酸を単量体として用いることで、スチレンアクリル系樹脂にカルボキシル基を導入できる。（メタ）アクリル酸の使用量を適宜調整することで、スチレンアクリル系樹脂の酸価を調整できる。

[0026] ポリエステル樹脂は、２価又は３価以上のアルコール成分と２価又は３価以上のカルボン酸成分とを縮重合や共縮重合することで得られる。

[0027] ２価のアルコール成分としては、例えば、ジオール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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）、又はビスフェノール類（例えば、ビスフェノールＡ、水素添加ビスフェノールＡ、ポリオキシエチレン化ビスフェノールＡ、又はポリオキシプロピレン化ビスフェノールＡ）が挙げられる。

[0028] ３価以上のアルコール成分としては、例えば、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。

[0029] ２価のカルボン酸成分としては、例えば、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、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マロン酸、又はアルキル（若しくはアルケニル）コハク酸（例えば、ｎ－ブチルコハク酸、ｎ－ブテニルコハク酸、イソブチルコハク酸、イソブテニルコハク酸、ｎ－オクチルコハク酸、ｎ－オクテニルコハク酸、ｎ－ドデシルコハク酸、ｎ－ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、又はイソドデセニルコハク酸）が挙げられる。

[0030] ３価以上のカルボン酸成分としては、例えば、１，２，４－ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、１，２，５－ベンゼントリカルボン酸、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。これらのカルボン酸成分は、エステル形成性誘導体（例えば、酸ハライド、酸無水物、又は低級アルキルエステル）として用いてもよい。ここで、「低級アルキル」とは、炭素原子数１から６のアルキル基を意味する。

[0031] ポリエステル樹脂の酸価及び水酸基価の調整は、ポリエステル樹脂を製造する際に、２価又は３価以上のアルコール成分の使用量と２価又は３価以上のカルボン酸成分の使用量とを、それぞれ適宜変更することで行うことができる。また、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。

[0032] 結着樹脂がポリエステル樹脂である場合、ポリエステル樹脂の数平均分子量Ｍｎは、トナーコア３の強度及び静電潜像現像用トナー１の定着性の向上のために、１２００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Ｍｎに対する質量平均分子量Ｍｗの比率、質量平均分子量Ｍｗ／数平均分子量Ｍｎ）は、上記と同様の理由から、９以

上２０以下であることが好ましい。

[0033] 結着樹脂がスチレンアクリル系樹脂である場合、スチレンアクリル系樹脂の数平均分子量Ｍｎは、トナーコア３の強度及びトナー１の定着性の向上のために、２０００以上３０００以下であることが好ましい。スチレンアクリル系樹脂の分子量分布（質量平均分子量Ｍｗ／数平均分子量Ｍｎ）は、上記と同様の理由から、１０以上２０以下であることが好ましい。なお、結着樹脂の数平均分子量Ｍｎと質量平均分子量Ｍｗは、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できる。

[0034] 結着樹脂のガラス転移点Ｔｇは、低温定着性を向上させるために、シェル層４に含まれる熱硬化性樹脂の硬化開始温度以下であることが好ましい。結着樹脂のガラス転移点Ｔｇが上記硬化開始温度以下であることで、高速定着時においても十分な低温定着性が得られる。特に、結着樹脂のガラス転移点Ｔｇは２０℃以上であることが好ましく、３０℃以上５５℃以下であることがより好ましく、３０℃以上５０℃以下であることがさらに好ましい。結着樹脂のガラス転移点Ｔｇが２０℃以上である場合は、シェル層４の形成時にトナーコア３が凝集することを抑制できる。なお、後述するが、一般に、熱硬化性樹脂の硬化開始温度は５５℃程度である。

[0035] 結着樹脂のガラス転移点Ｔｇは、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用い、結着樹脂の比熱の変化点から求めることができる。より具体的には、測定装置として示差走査熱量計（例えば、セイコーインスツル株式会社製「ＤＳＣ－６２００」）を用い、結着樹脂の吸熱曲線を測定することで結着樹脂のガラス転移点Ｔｇを求めることができる。詳細には、測定試料１０ｍｇをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを使用し、測定温度範囲２５℃以上２００℃以下かつ昇温速度１０℃／分の条件で結着樹脂の吸熱曲線を得、この吸熱曲線に基づいて結着樹脂のガラス転移点Ｔｇを求める方法が挙げられる。

[0036] 結着樹脂の軟化点Ｔｍは１００℃以下であることが好ましく、９５℃以下であることがより好ましい。軟化点Ｔｍが１００℃以下であることで、高速

定着時においても十分な低温定着性を達成できる。結着樹脂の軟化点Ｔｍを調整するには、例えば、異なる軟化点Ｔｍを有する複数の結着樹脂を組み合わせればよい。

[0037] 結着樹脂の軟化点Ｔｍの測定には、高化式フローテスター（例えば、株式会社島津製作所製「ＣＦＴ－５００Ｄ」）を用いることができる。具体的には、測定試料を高化式フローテスターにセットし、所定の条件（ダイス細孔経１ｍｍ、プランジャー荷重２０ｋｇ／ｃｍ^2、昇温速度６℃／分）で、１ｃｍ^{3}の試料を溶融流出させてＳ字カーブ（つまり、温度（℃）／ストローク（ｍｍ）に関するＳ字カーブ）を得、このＳ字カーブから結着樹脂の軟化点Ｔｍを読み取る。

[0038] 図２を参照して、結着樹脂の軟化点Ｔｍの読み取り方を説明する。図２において、ストロークの最大値をＳ１とし、Ｓ１の温度より低温側のベースラインのストローク値をＳ２とする。Ｓ字カーブ中のストロークの値が、（Ｓ１＋Ｓ２）／２となる温度を測定試料（結着樹脂）の軟化点Ｔｍとする。

[0039] 引き続き図１を参照して、静電潜像現像用トナー１について説明する。

トナーコア３は、トナー１の色に合わせて、着色剤としての公知の顔料又は染料を含有できる。黒色着色剤としては、カーボンブラックが挙げられる。また、後述するイエロー着色剤、マゼンタ着色剤、又はシアン着色剤のような着色剤を用いて黒色に調色された着色剤も、黒色着色剤として利用できる。

[0040] トナー１がカラートナーである場合、トナーコア３に含有される着色剤としては、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、又はシアン着色剤等が挙げられる。

[0041] 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、又はアリルアミド化合物が挙げられる。具体的には、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、若しくは１９４）、ネフトールイエロー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。

[0042] 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、又はペリレン化合物が挙げられる。具体的には、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。

[0043] シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物、銅フタロシアニン誘導体、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。具体的には、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー（１、７、１５、１５：１、１５：２、１５：３、１５：４、６０、６２、若しくは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。

[0044] トナーコア３中の着色剤の含有量は、結着樹脂１００質量部に対して１質量部以上１０質量部以下であることが好ましく、３質量部以上７質量部以下であることがより好ましい。

[0045] トナーコア３は、静電潜像現像用トナー１の低温定着性を向上させ、オフセット又は像スミアリング（画像をこすったときの画像周囲の汚れ）を抑制する目的で、離型剤を含有してもよい。離型剤の例としては、脂肪族炭化水素系ワックス（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物、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、又はフィッシャートロプシュワックス）、脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物（例えば、酸化ポリエチレンワックス、又は酸化ポリエチレンワックスのブロック共重合体）、植物系ワックス（例

えば、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、木ろう、ホホバろう、又はライスワックス）、動物系ワックス（例えば、みつろう、ラノリン、又は鯨ろう）、鉱物系ワックス（例えば、オゾケライト、セレシン、又はペトロラタム）、脂肪酸エステルを主成分とするワックス類（例えば、モンタン酸エステルワックス又はカスターワックス）、又は脂肪酸エステルを一部若しくは全部を脱酸化したワックス（例えば、脱酸カルナウバワックス）が挙げられる。

[0046] トナーコア３が離型剤を含有する場合、離型剤の含有量は、結着樹脂１００質量部に対して１質量部以上１０質量部以下であることが好ましい。離型剤の含有量が１質量部以上である場合は、画像形成中のオフセット及び像スミアリングの発生を良好に抑制できる。一方、離型剤の含有量が１０質量部以下である場合は、製造されたトナーコア３を一旦保存する際に、トナーコア３同士が融着することなく、シェル層４が形成されるまでの保存安定性を維持できる。

[0047] トナーコア３は、必要に応じて電荷制御剤を含有してもよい。電荷制御剤を含有することにより、帯電レベルの安定性及び帯電立ち上がり特性を向上させ、耐久性及び安定性に優れたトナーを得ることができる。帯電立ち上がり特性とは、所定の帯電レベルに短時間で帯電可能か否かの指標である。トナーコア３はアニオン性（負帯電性）であるので、負帯電性の電荷制御剤が使用される。

[0048] トナーコア３は、必要に応じて磁性粉を含有してもよい。トナー粒子２が磁性粉を含有するトナーコア３を含む場合、トナー粒子２を含む静電潜像現像用トナー１は磁性１成分現像剤として使用される。好適な磁性粉の例としては、鉄（例えば、フェライト又はマグネタイト）、強磁性金属（例えば、コバルト又はニッケル等）、鉄及び／又は強磁性金属を含む合金、鉄及び／又は強磁性金属を含む化合物、熱処理のような強磁性化処理が施された強磁性合金、又は二酸化クロムが挙げられる。

[0049] 磁性粉の粒径は、０．１μｍ以上１．０μｍ以下であることが好ましく、

０．１μｍ以上０．５μｍ以下であることがより好ましい。磁性粉の粒径が０．１μｍ以上１．０μｍ以下である場合は、結着樹脂中に磁性粉を均一に分散させやすい。

[0050] 静電潜像現像用トナー１を１成分現像剤として使用する場合の磁性粉の含有量は、トナー１の全量１００質量部に対して３５質量部以上６０質量部以下であることが好ましく、４０質量部以上６０質量部以下であることがより好ましい。

[0051] シェル層４について以下に説明する。シェル層４は必須成分として熱硬化性樹脂を含有する。熱硬化性樹脂は、十分な強度、硬度、及びカチオン性を有する。なお、本明細書及び特許請求の範囲において、熱硬化性樹脂は、例えば、メラミンのようなモノマーにホルムアルデヒドに由来するメチレン基（－CH_2－）が導入された単位を含む。

[0052] 熱硬化性樹脂の例としては、メラミン樹脂、尿素樹脂（例えば、尿素レゾルシン系樹脂）、グアナミン樹脂、ウレタン樹脂、アミド樹脂、オレフィン樹脂、又はゼラチン・アラビアゴム樹脂が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、定着温度を大きく上昇させる必要がないため、メラミン樹脂又は尿素樹脂が好ましい。

[0053] メラミン樹脂はメラミンとホルムアルデヒドとの重縮合物であり、メラミン樹脂の形成に使用されるモノマーはメラミンである。尿素樹脂は尿素とホルムアルデヒドとの重縮合物であり、尿素樹脂の形成に使用されるモノマーは尿素である。メラミン又は尿素は、周知の変性を受けていてもよい。

[0054] シェル層４は、本実施形態の効果を損なわない範囲で必要に応じて、熱硬化性樹脂以外の樹脂を含んでいてもよい。シェル層４中の熱硬化性樹脂の含有量は、シェル層４の全量に対して５０質量％以上であることが好ましく、７０質量％以上であることがより好ましい。熱硬化性樹脂の含有量が５０質量％以上である場合は、シェル層４は十分な硬さを有し、熱硬化性樹脂の含有量が７０質量％以上である場合は、シェル層４はさらに十分な硬さを有する。

[0055] 窒素原子を含む材質は所望の帯電量に正帯電されやすいため、シェル層４は、メラミン又は尿素等に由来する窒素原子を含むことが好ましい。シェル層４を十分に正帯電させるためには、シェル層４中の窒素原子の含有量は１０質量％以上が好ましい。

[0056] シェル層４の厚さは、例えば、５ｎｍ以上８０ｎｍ以下である。シェル層４の厚さは、例えば、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、静電潜像現像用トナー１の断面のＴＥＭ撮影像を解析することによって計測できる。

[0057] ワックス５について以下に説明する。ワックス５をシェル層４に含有させることにより、ワックス５がシェル層４の破壊の起点となるため、加熱及び加圧により容易にシェル層４を破壊でき、その結果、定着時の温度及び荷重を十分に低くできる。

[0058] シェル層４中のワックス５の含有量は、シェル層４の全量に対して１．０質量％以上２５質量％以下であることが好ましく、５．０質量％以上２５質量％以下であることがより好ましい。シェル層４中のワックス５の含有量が１．０質量％以上である場合は、ワックス５がシェル層４の破壊の起点となることによりシェル層４が容易に破壊されるため、定着時の温度及び荷重を十分に低くできる。一方、シェル層４中のワックス５の含有量が２５質量％以下である場合は、高温下で静電潜像現像用トナー１を保存する際のトナー粒子２の凝集を抑制でき、トナー１の耐熱保存性を向上できる。

[0059] ワックス５は、加熱により膨張するものであれば特に限定されない。ワックス５の具体例としては、前述したトナーコア３に含有することが可能な離型剤と同様のワックスを用いることができる。

[0060] ワックス５としては、容易に膨張し、また汎用性に優れるために、エステルワックス又はカルナウバワックスが好ましい。

[0061] ワックス５は粒子形状を有してもよい。ワックスが粒子形状を有する場合、その粒径は、１０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下であることが好ましく、２０ｎｍ以上１２０ｎｍ以下であることがより好ましく、５０ｎｍ以上１００ｎｍ

以下であることがさらに好ましい。ワックスの粒径が５０ｎｍ以上の場合は、ワックス５がシェル層４の破壊の起点となることによりシェル層４が容易に破壊されるため、定着時の温度及び荷重を十分に低くできる。一方、ワックスの粒径が１００ｎｍ以下の場合は、高温下で静電潜像現像用トナー１を保存する際のトナー粒子２の凝集を抑制でき、トナー１の耐熱保存性を向上できる。

[0062] シェル層４は電荷制御剤を含有してもよい。シェル層４はカチオン性（正帯電性）であるので、正帯電性の電荷制御剤を含有できる。

[0063] 図３は、他の実施形態に係る静電潜像現像用トナー６を示す。図３に示すように、静電潜像現像用トナー６は複数のトナー粒子７を含む。複数のトナー粒子７の各々は、トナーコア３とシェル層４とを含有する。シェル層４は、熱硬化性樹脂とワックス５とを含有する。図３に示すように、シェル層４の厚さはワックス５の粒径よりも大きい。そして、ワックス５は、トナーコア３の表面に接した状態でシェル層４中に均一に存在している。

[0064] 図４は、他の実施形態に係る静電潜像現像用トナー８を示す。図４に示すように、静電潜像現像用トナー８は、複数のトナー粒子９を含む。複数のトナー粒子９の各々は、トナーコア３とシェル層４とを含有する。シェル層４は、熱硬化性樹脂とワックス５とを含有する。図４に示すように、ワックス５は、トナーコア３の表面から離間してシェル層４中に均一に存在している。

[0065] 図５は、他の実施形態に係る静電潜像現像用トナー１０を示す。図５に示すように、静電潜像現像用トナー１０は複数のトナー粒子１２を含む。複数のトナー粒子１２の各々は、トナーコア３とシェル層４とを含有する。シェル層４は、熱硬化性樹脂とワックス５とを含有する。トナー粒子１２は、流動性及び取扱性の向上のために、トナー粒子２に対しシェル層４の表面が外添剤１１により外添処理されてなるものである。

[0066] 外添剤１１を用いてトナー粒子２に対して外添処理を行うことにより、トナー粒子１２を得る方法は、特に限定されず、公知の方法が用いられる。具

体的には、外添剤１１がシェル層４中に完全に埋没しないように外添条件を調整し、混合機（例えば、ＦＭミキサー又はナウターミキサー（登録商標））を用いて、外添処理が行われる。

[0067] 外添剤１１としては、例えば、シリカ微粒子又は金属酸化物（例えば、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）の微粒子が挙げられる。外添剤１１の粒径は、流動性及び取扱性の向上のために、０．０１μｍ以上１．０μｍ以下であることが好ましい。

[0068] 外添剤１１により処理される前のトナー粒子２（トナーコア３、シェル層４、及びワックス５を含むトナー粒子）を「トナー母粒子」と記載する場合がある。外添剤１１の使用量は、流動性及び取扱性の向上のために、トナー母粒子１００質量部に対して１質量部以上１０質量部以下であることが好ましく、２質量部以上５質量部以下であることがより好ましい。

[0069] 以上、図１～５を参照して、本実施形態に係る静電潜像現像用トナーを説明した。なお、静電潜像現像用トナーは、例えば、フェライト又はマグネタイトの磁性粉をさらに含有する、いわゆる１成分現像剤として用いられてもよい。又は、所望のキャリアと混合されて、いわゆる２成分現像剤として用いられてもよい。

[0070] キャリアは磁性キャリアが好ましい。具体的には、鉄又はマグネタイトのようなキャリア芯材が樹脂で被覆されたものが挙げられる。

[0071] キャリア芯材を被覆する樹脂の例としては、（メタ）アクリル系重合体、スチレン系重合体、スチレン－（メタ）アクリル系共重合体、オレフィン系重合体（例えば、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、又はポリプロピレン）、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート樹脂、セルロース樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂（例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、又はポリフッ化ビニリデン）、フェノール樹脂、キシレン樹脂、ジアリルフタレート樹脂

、ポリアセタール樹脂、又はアミノ樹脂が挙げられる。これらは単独で、又は２種以上を組み合わせて使用できる。キャリア芯材を被覆する樹脂は、シリコーン樹脂が好ましい。

[0072] 特に、キャリア芯材を被覆する樹脂の割合は、キャリア芯材１００質量部に対して１質量部以上５質量部以下であることが好ましい。

[0073] キャリアの粒径は、２０μｍ以上１２０μｍ以下であることが好ましく、２５μｍ以上８０μｍ以下であることがより好ましい。キャリアの粒径は電子顕微鏡で測定できる。

[0074] 本実施形態の静電潜像現像用トナーを２成分現像剤として用いる場合、静電潜像現像用トナーの使用量は、２成分現像剤の全量に対して５質量％以上２０質量％以下であることが好ましく、５質量％以上１２質量％以下であることが好ましい。

[0075] 本実施形態の静電潜像現像用トナー１の製造方法について、図１を参照して以下に説明する。本実施形態の静電潜像現像用トナー１の製造方法は、結着樹脂を含むトナーコア３の表面を被覆するようにシェル層４を形成する形成工程を含む。

[0076] 形成工程を実行するに先立ち、結着樹脂を含むトナーコア３を準備する準備工程を含んでいてもよい。

[0077] 準備工程を実行するには、結着樹脂中に、必要に応じて結着樹脂以外の成分（例えば、着色剤、電荷制御剤、離型剤、又は磁性粉）を良好に分散できればよい。準備工程を実行する方法としては、例えば、溶融混練法又は重合法が挙げられる。

[0078] 溶融混練法は、以下のようにして行われる。まず、結着樹脂と必要に応じて結着樹脂以外の成分とを混合し混合物を得る。そして、得られた混合物を溶融混練し、得られた溶融混練物を公知の手法で粉砕して粉砕物を得る。得られた粉砕物を公知の手法で分級し、所望の粒径を有するトナーコア３を得る。

[0079] 重合法としては、例えば、以下のような方法が挙げられる。すなわち、溶

融混練法と同様にして得られた溶融混練物を、例えばディスク又は多流体ノズルを用いて空気中に霧化しトナーコア３を得る方法； 懸濁重合法を用いて直接トナーコア３を生成する方法；単量体は可溶であるが得られる重合体が不溶であるような水系有機溶剤を用い、トナーコア３を直接生成する分散重合法；水溶性極性重合開始剤の存在下で直接重合しトナーコア３を生成する、いわゆるソープフリー重合法のような乳化重合法；又は一次極性乳化重合粒子を調製した後、反対電荷を有する極性粒子を加え、会合させるヘテロ凝集法が挙げられる。

[0080] 形成工程は、トナーコア３の表面を被覆するように、シェル層４を形成する工程である。形成工程は、ワックス分散液調製工程と、シェル層形成用液調製工程と、供給工程と、樹脂化工程とを含む。ワックス分散液調製工程においては、ワックス５を含有する分散液（ワックス分散液）を調製する。シェル層形成用液調製工程においては、シェル層形成用液を調製する。シェル層形成用液は、ワックス分散液と、熱硬化性樹脂のポリマー及び／又はプレポリマーとを含有する。供給工程においては、トナーコア３の表面にシェル層形成用液を供給する。樹脂化工程は、熱硬化性樹脂のポリマー及び／又はプレポリマーを樹脂化する。

[0081] ワックス分散液調製工程においては、任意の溶剤に対してワックス５と、必要に応じて各種の添加剤（例えば、界面活性剤）とを混合し、適宜に撹拌混合することで、ワックス分散液を調製する。溶剤の種類は、特に限定されず、例えば、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、又は水が挙げられる。

[0082] シェル層形成用液調製工程においては、熱硬化性樹脂のモノマー及び／又はプレポリマーと溶剤との混合物に対し、上記ワックス分散液調製工程にて得られたワックス分散液を添加し、適宜に撹拌混合すればよい。撹拌混合に際し、ｐＨを４程度に調整することが好ましい。

[0083] 上記の熱硬化性樹脂のモノマーは適宜に選択される。また、上記の熱硬化性樹脂のプレポリマーは、熱硬化性樹脂のモノマーの重合度をある程度まで

上げたポリマーの前段階の状態のものであり、初期重合体又は初期縮合体とも称される。

[0084] シェル層形成用液には、溶剤に対する熱硬化性樹脂のモノマー及び／又はプレポリマーの分散性を向上させるために、公知の分散剤が含有されていてもよい。シェル層形成用液中の分散剤の含有量は、例えば０．１質量％以上１５質量％以下である。シェル層形成用液中の分散剤の含有量が０．１質量％以上であることにより分散性を良好に発現させることができる。一方、シェル層形成用液中の分散剤の含有量が１５質量％以下であることにより、分散剤に起因する環境負荷を低減できる。なお、分散剤は、本実施形態の静電潜像現像用トナー１が製造された後、洗浄のような処理により除去できる。

[0085] 供給工程においては、シェル層形成用液をトナーコア３に供給する。供給工程を実行する方法としては、例えば、トナーコア３の表面にシェル層成形用液を噴霧する方法、又はシェル層形成用液中にトナーコア３を浸漬する方法が挙げられる。供給工程において、シェル層形成用液は、上記の任意の溶剤にて希釈されていてもよい。

[0086] 供給工程を経た後、樹脂化工程においては、シェル層形成用液に含有される熱硬化性樹脂のモノマー及び／又はプレポリマーを、任意の重合又は縮合により樹脂化し熱硬化性樹脂とする。これにより、トナーコア３の表面にシェル層４が形成される。なお、樹脂化には、重合度が十分に高い完全な樹脂化のみならず、重合度が中程度の部分的な樹脂化も含まれる。

[0087] 樹脂化工程中の温度（樹脂化温度）は、４０℃以上９０℃以下の範囲に維持されることが好ましく、５０℃以上８０℃以下に維持されることがより好ましい。温度を４０℃以上とすることで、シェル層４の硬度を十分に高くできる。一方、温度を９０℃以下に維持することで、シェル層４の硬度が過度に高くなることを抑制でき、定着時の加熱及び加圧によりシェル層４を容易に破壊できる。

[0088] 以上、本実施形態の製造方法を説明した。なお、本実施形態の製造方法において、樹脂化工程を経た後の静電潜像現像用トナーは、必要に応じて、洗

浄工程、乾燥工程、及び外添工程から選択される１以上の工程を経てもよい。

[0089] 洗浄工程では、形成工程を実行することによって得られた静電潜像現像用トナー１を、例えば、水で洗浄する。

[0090] 乾燥工程においては、例えば、乾燥機（例えば、スプレードライヤー、流動層乾燥機、真空凍結乾燥機、又は減圧乾燥機）で、洗浄後の静電潜像現像用トナー１を乾燥する。乾燥中の静電潜像現像用トナー１に含まれるトナー粒子２の凝集を抑制しやすいため、スプレードライヤーを用いることが好ましい。スプレードライヤーを用いる場合は、例えば、乾燥とともに外添剤１１（例えば、シリカ微粒子）が分散された分散液を噴霧できるため、後述の外添工程を同時に行うことができる。

[0091] 図１及び図５を参照して、外添工程について説明する。外添工程においては、トナー粒子２の表面に外添剤１１を付着させる。外添剤１１を付着させる好適な方法としては、外添剤１１がシェル層４の表面に完全に埋没しないように外添条件を調整して、混合機（例えば、ＦＭミキサー又はナウターミキサー（登録商標））を用いて、静電潜像現像用トナー１と外添剤１１とを混合し、静電潜像現像用トナー１０を製造する方法が挙げられる。

[0092] 本実施形態の静電潜像現像用トナーは、ワックス５を含有していないシェル層４が形成されたトナー粒子を含む静電潜像現像用トナーを用いた場合と比較して、定着温度を十分に下げることができる。その結果、熱による負荷が低減するため記録媒体の耐久性を向上させることができ、さらに定着器を構成する部材の劣化及びコストアップを抑制できる。

実施例

[0093] 以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例により限定されない。

[0094] （ワックス分散液の調製）

ワックス分散液Ａの調製

ワックスとして、エステルワックス（日油株式会社製「ＷＥＰ－３」）を

使用した。エステルワックス４０質量部、アニオン性界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．５質量部、及びイオン交換水５９．５質量部を撹拌羽根つきの撹拌装置に投入した。これを撹拌しながら９０℃に加熱し、次いで、ホモジナイザー（ＩＫＡ社製「ウルトラタラックスＴ５０」）で５分間乳化した。その後、ゴーリンホモジナイザー（ＡＰＶ社製「１５Ｍ－８ＴＡ型」）を用い、９０℃にて乳化を行って、ワックス分散液Ａを調製した。ワックス分散液Ａ中のワックスの粒径をレーザー回折／散乱式粒径分布測定装置（株式会社堀場製作所製「ＬＡ－９５０Ｖ」）で測定したところ、平均体積粒径で５０ｎｍであった。

[0095] ワックス分散液Ｂの調製

ワックスとしてエステルワックス（日油株式会社製「ＷＥＰ－３」）を使用した。エステルワックス４０質量部、アニオン性界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム１質量部、及びイオン交換水５９質量部を撹拌羽根つきの撹拌装置に投入した。これを撹拌しながら９０℃に加熱し、次いで、ホモジナイザー（ＩＫＡ社製「ウルトラタラックスＴ５０」）で５分間乳化した。その後、ゴーリンホモジナイザー（ＡＰＶ社製「１５Ｍ－８ＴＡ型」）を用い、１００℃にて乳化を行って、ワックス分散液Ｂを調製した。ワックス分散液Ｂ中のワックスの粒径をレーザー回折／散乱式粒径分布測定装置（株式会社堀場製作所製「ＬＡ－９５０Ｖ」）で測定したところ、平均体積粒径で２０ｎｍであった。

[0096] ワックス分散液Ｃの調製

ワックスとしてエステルワックス（日油株式会社製「ＷＥＰ－３」）を使用した。エステルワックス４０質量部、アニオン性界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．４質量部、及びイオン交換水５９．６質量部を撹拌羽根つきの撹拌装置に投入した。これを撹拌しながら９０℃に加熱し、次いで、ホモジナイザー（ＩＫＡ社製「ウルトラタラックスＴ５０」）で５分間乳化した。その後、ゴーリンホモジナイザー（ＡＰＶ社製「１５Ｍ－８ＴＡ型」）を用い、１００℃にて乳化を行って、ワックス分散液Ｃ

を調製した。ワックス分散液Ｃ中のワックスの粒径をレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（株式会社堀場製作所製「ＬＡ－９５０Ｖ」）で測定したところ、平均体積粒径で１００ｎｍであった。

[0097] ワックス分散液Ｄの調製

ワックスとしてエステルワックス（日油株式会社製「ＷＥＰ－３」）を使用した。エステルワックス４０質量部、アニオン性界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．２質量部、イオン交換水５９．８質量部を羽根つきの撹拌装置に投入した。これを撹拌しながら、９０℃に加熱し、次いで、ホモジナイザー（ＩＫＡ社製「ウルトラタラックスＴ５０」）で５分間乳化した。その後、ゴーリンホモジナイザー（ＡＰＶ社製「１５Ｍ－８ＴＡ型」）を用い、９０℃にて乳化を行って、ワックス分散液Ｄを調製した。ワックス分散液Ｄ中のワックスの粒径をレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（株式会社堀場製作所製「ＬＡ－９５０Ｖ」）で測定したところ、平均体積粒径で１２０ｎｍであった。

[0098] ワックス分散液Ｅの調製

ワックスとしてカルナウバワックス（株式会社加藤洋行製「カルナウバワックス１号」）を使用した。カルナウバワックス４０質量部、アニオン性界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．５質量部、及びイオン交換水５９．５質量部を撹拌羽根つきの撹拌装置に投入した。これを撹拌しながら、９０℃に加熱し、次いでホモジナイザー（ＩＫＡ社製「ウルトラタラックスＴ５０」）で５分間乳化した。その後、ゴーリンホモジナイザー（ＡＰＶ社製「１５Ｍ－８ＴＡ型」）を用い、９０℃にて乳化を行って、ワックス分散液Ｅを調製した。ワックス分散液Ｅ中のワックスの粒径をレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（株式会社堀場製作所製「ＬＡ－９５０Ｖ」）で測定したところ、平均体積粒径で５０ｎｍであった。

[0099] （シェル層形成用液の調製）

シェル層形成用液Ａの調製

メチロールメラミン水溶液（昭和電工株式会社製「ミルベン６０７」、固

形分濃度：８０質量％）１００質量部と、ワックス分散液Ａを２質量部（固形分０．８質量部）とを混合した。これをビーカー内に投入し、メカニカル制御攪拌器（ＩＫＡ社製「ＲＷ２０デジタル」）と撹拌羽根とを用い、３００ｒｐｍで３０分撹拌し、シェル層形成用液Ａ（固形分中のシェル中のワックス含有量：１質量％）を得た。

[0100] シェル層形成用液Ｂの調製

メチロールメラミン水溶液（昭和電工株式会社製「ミルベン６０７」、固形分濃度：８０質量％）１００質量部と、ワックス分散液Ａを２２．３質量部（固形分８．９質量部）とを混合した。これをビーカー内に投入し、メカニカル制御攪拌器（ＩＫＡ社製「ＲＷ２０デジタル」）と撹拌羽根とを用い、３００ｒｐｍで３０分撹拌し、シェル層形成用液Ｂ（固形分中のシェル中のワックス含有量：１０質量％）を得た。

[0101] シェル層形成用液Ｃの調製

メチロールメラミン水溶液（昭和電工株式会社製「ミルベン６０７」、固形分濃度：８０質量％）１００質量部と、ワックス分散液Ａを６６．７質量部（固形分２６．７質量部）とを混合した。これをビーカー内に投入し、メカニカル制御攪拌器（ＩＫＡ社製「ＲＷ２０デジタル」）と撹拌羽根とを用い、３００ｒｐｍで３０分撹拌し、シェル層形成用液Ｃ（固形分中のシェル中のワックス含有量：２５質量％）を得た。

[0102] シェル層形成用液Ｄの調製

メチロールメラミン水溶液（昭和電工株式会社製「ミルベン６０７」、固形分濃度：８０質量％）１００質量部と、ワックス分散液Ａを７４．０質量部（固形分２９．６質量部）とを混合した。これをビーカー内に投入し、メカニカル制御攪拌器（ＩＫＡ社製「ＲＷ２０デジタル」）と撹拌羽根とを用い、３００ｒｐｍで３０分撹拌し、シェル層形成用液Ｄ（固形分中のシェル中のワックス含有量：２７質量％）を得た。

[0103] シェル層形成用液Ｅの調製

メチロールメラミン水溶液（昭和電工株式会社製「ミルベン６０７」、固

形分濃度：８０質量％）１００質量部と、ワックス分散液Ｂを２２．３質量部（固形分８．９質量部）とを混合した。これをビーカー内に投入し、メカニカル制御攪拌器（ＩＫＡ社製「ＲＷ２０デジタル」）と撹拌羽根とを用い、３００ｒｐｍで３０分撹拌し、シェル層形成用液Ｅ（固形分中のシェル中のワックス含有量：１０質量％）を得た。

[0104] シェル層形成用液Ｆの調製

メチロールメラミン水溶液（昭和電工株式会社製「ミルベン６０７」、固形分濃度：８０質量％）１００質量部と、ワックス分散液Ｃを２２．３質量部（固形分８．９質量部）とを混合した。これをビーカー内に投入し、メカニカル制御攪拌器（ＩＫＡ社製「ＲＷ２０デジタル」）と撹拌羽根とを用い、３００ｒｐｍで３０分撹拌し、シェル層形成用液Ｆ（固形分中のシェル中のワックス含有量：１０質量％）を得た。

[0105] シェル層形成用液Ｇの調製

メチロールメラミン水溶液（昭和電工株式会社製「ミルベン６０７」、固形分濃度：８０質量％）１００質量部と、ワックス分散液Ｄを２２．３質量部（固形分８．９質量部）とを混合した。これをビーカー内に投入し、メカニカル制御攪拌器（ＩＫＡ社製「ＲＷ２０デジタル」）と撹拌羽根とを用い、３００ｒｐｍで３０分撹拌し、シェル層形成用液Ｇ（固形分中のシェル中のワックス含有量：１０質量％）を得た。

[0106] シェル層形成用液Ｈの調製

メチロールメラミン水溶液（昭和電工株式会社製「ミルベン６０７」、固形分濃度：８０質量％）１００質量部と、ワックス分散液Ｅを２２．３質量部（固形分８．９質量部）とを混合した。これをビーカー内に投入し、メカニカル制御攪拌器（ＩＫＡ社製「ＲＷ２０デジタル」）と撹拌羽根とを用い、３００ｒｐｍで３０分撹拌し、シェル層形成用液Ｈ（固形分中のシェル中のワックス含有量：１０質量％）を得た。

[0107] 実施例１

（トナーコアの調製）

結着樹脂としてのポリエステル樹脂を準備した。このポリエステル樹脂の物性は、酸価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価が２０ｍｇＫＯＨ／ｇ、軟化点Ｔｍが１００℃、ガラス転移点Ｔｇが４８℃であった。このポリエステル樹脂１００質量部に対し、着色剤（Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３タイプ（銅フタロシアニン））５質量部、及び離型剤としてのエステルワックス（日油株式会社製「ＷＥＰ－３」）５質量部を配合し、ＦＭミキサーで混合した。得られた混合物を二軸押出機（株式会社池貝社製「ＰＣＭ－３０」）で溶融混練した。得られた溶融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」）で粉砕し、次いで分級機（日鉄鉱業株式会社製「エルボージェット」）で分級し、６μｍの体積平均粒径を有するトナーコアを得た。このトナーコアの円形度は０．９３であった。トナーコアのガラス転移点Ｔｇは４９℃、軟化点Ｔｍは９０℃であった。

[0108] １Ｌ容の三口フラスコを３０℃のウォーターバス中にセットし、フラスコ内で、塩酸を用いてイオン交換水（３００ｍＬ）のｐＨを４に調整した。このイオン交換水に、６．７ｇのシェル層形成用液Ａを添加して溶解し、これにトナーコア３００ｇを添加し、２００ｒｐｍの速度で１時間撹拌した。

[0109] ３００ｍＬのイオン交換水を追加しつつ撹拌しながら、１℃／分の昇温速度でフラスコ内部の温度を７０℃にまで昇温した。昇温後、７０℃かつ１００ｒｐｍで、フラスコの内容物を２時間撹拌し続けた。次いで、水酸化ナトリウムを加えて、フラスコの内容物のｐＨを７に調整した。そして、フラスコ内容物を常温まで冷却し、トナー粒子を含む液を得た。

[0110] 次いで、トナー粒子を含む液から、ブフナーロートを用いて、このトナー粒子のウエットケーキをろ取した。トナー粒子のウエットケーキを再度イオン交換水に分散させてトナー粒子を洗浄した。そして、トナー粒子のイオン交換水による同様の洗浄を５回繰り返した。次いで、ろ過により回収したトナー粒子を４０℃雰囲気中に４８時間放置して乾燥させた。なお、ろ過後のろ液の電気伝導率は４μＳ／ｃｍであった。乾燥後、外添剤である乾式シリカ（日本アエロジル株式会社製「ＲＡ２００ＨＳ」、粒径：１２μｍ）の外

添量がトナー粒子の全量に対して０．５質量％となるように、乾式シリカをトナー粒子の表面に外添処理し、実施例１の静電潜像現像用トナーを得た。

[0111] 実施例２

６．７ｇのシェル層形成用液Ａに代えて、７．３ｇのシェル層形成用液Ｂを用いた以外は、実施例１と同様の操作を行って、実施例２の静電潜像現像用トナーを得た。

[0112] 実施例３

６．７ｇのシェル層形成用液Ａに代えて、８．３ｇのシェル層形成用液Ｃを用いた以外は、実施例１と同様の操作を行って、実施例３の静電潜像現像用トナーを得た。

[0113] 実施例４

６．７ｇのシェル層形成用液Ａに代えて、８．４ｇのシェル層形成用液Ｄを用いた以外は、実施例１と同様の操作を行って、実施例４の静電潜像現像用トナーを得た。

[0114] 比較例１

６．７ｇのシェル層形成用液Ａに代えて、６．６ｇのミルベン６０７を用いた以外は、実施例１と同様の操作を行って、比較例１の静電潜像現像用トナーを得た。

[0115] 実施例５

シェル層形成用液Ｂに代えて、シェル層形成用液Ｅを用いた以外は、実施例２と同様の操作を行って、実施例５の静電潜像現像用トナーを得た。

[0116] 実施例６

シェル層形成用液Ｂに代えて、シェル層形成用液Ｆを用いた以外は、実施例２と同様の操作を行って、実施例６の静電潜像現像用トナーを得た。

[0117] 実施例７

シェル層形成用液Ｂに代えて、シェル層形成用液Ｇを用いた以外は、実施例２と同様の操作を行って、実施例７の静電潜像現像用トナーを得た。

[0118] 実施例８

シェル層形成用液Ｂに代えて、シェル層形成用液Ｈを用いた以外は、実施例２と同様の操作を行って、実施例８の静電潜像現像用トナーを得た。

[0119] 実施例及び比較例にて得られた静電潜像現像用トナーの評価方法又は測定方法を以下に示す。なお、以下の評価は、２成分現像剤を用いて行った。２成分現像剤の調製方法を以下に示す。

[0120] （２成分現像剤の調製）

キャリア芯材としてのフェライト（パウダーテック株式会社製「ＥＦ－３５Ｂ」、粒径：３５μｍ）を準備した。次いで、ポリアミドイミド樹脂３０ｇを２Ｌの水で希釈し、ここに４フッ化エチレン・６フッ化プロピレン共重合体（ＦＥＰ）１２０ｇを分散させ、さらに酸化ケイ素３ｇを分散させて、被覆層形成用液を得た。この被覆層形成用液と上記のフェライト１０ｋｇとを、流動床を備える被覆装置に投入し、フェライトの表面に被覆層形成用液を付与した。その後、２５０℃で１時間焼結を行って、フェライト表面に被覆層が形成されたキャリアを得た。このキャリア３００ｇと上記のトナー粒子３０ｇとを５００ｍＬのポリ容器に投入し、ターブラーミキサー（株式会社シンマルエンタープライゼス製「Ｔ２Ｆ型」）で３０分間混合し、２成分現像剤を得た。

[0121] （１）最低定着温度（低温定着性）

評価機として、定着温度を調節できるように改造した定着器（定着治具）を設けたカラー複合機（京セラドキュメントソリューションズ株式会社製「ＴＡＳＫａｌｆａ　５５５０ｃｉ」）を用いた。２成分現像剤を評価機の現像器に投入し、静電潜像現像用トナーを評価機のトナーコンテナに投入し、画像出力を行った際の定着温度を調整した。具体的には、定着温度を１００℃から２００℃まで５℃刻みで変更して、９０ｇ／m^2の用紙に１．０ｍｇ／ｃm^2の静電潜像現像用トナーを定着した場合の定着状況を目視で確認し、静電潜像現像用トナーが良好に定着された状態となる最低の温度を最低定着温度として採用した。なお、最低定着温度の測定条件は、速度２３０ｍｍ／秒、ニップ幅８ｍｍ、ニップ通過時間３５ｍｓｅｃとした。最低定着温度が１

６０℃以下であるものを合格とした。

[0122] （２）耐熱保存性（凝集度）

静電潜像現像用トナー３ｇを容量３０ｍＬのポリ容器（瓶）に入れて、６０℃に設定された恒温器（オーブン）内で３時間放置後に取り出し、温度２５℃かつ湿度６５％ＲＨの環境下で３時間静置して、評価用トナーを得た。パウダーテスター（ホソカワミクロン株式会社製）上に篩Ｃ（目開き４５μｍ）、篩Ｂ（目開き６３μｍ）、及び篩Ａ（目開き１０５μｍ）を積置した。そして、篩Ａ上に評価用トナーを載せて、各篩を５メモリ３０秒間振動させた後、各篩上に残留したトナーの質量（ｇ）を測定した。さらに、次の式１～４に基づいて凝集度（質量％）を算出した。

式１：割合Ａ＝（篩Ａ上の残留トナーの質量）×１００／３［質量％］

式２：割合Ｂ＝（篩Ｂ上の残留トナーの質量）×１００／３［質量％］

式３：割合Ｃ＝（篩Ｃ上の残留トナーの質量）×１００／３［質量％］

式４：凝集度＝割合Ａ＋割合Ｂ×３／５＋割合Ｃ×１／５［質量％］

[0123] 表１は実施例１～８、及び比較例１にて得られた静電潜像現像用トナーの評価結果を示す。

[表1]

	シェル層中のワックス含有量	ワックスの粒径	最低定着温度	耐熱保存性
	（質量％）	（ｎｍ）	（℃）	凝集度（％）
実施例１	1.0	50	160	1.0
実施例２	10.0	50	150	1.0
実施例３	25.0	50	140	1.5
実施例４	27.0	50	135	18.0
実施例５	10.0	20	150	1.0
実施例６	10.0	100	150	1.5
実施例７	10.0	120	140	13.0
実施例８	10.0	50	150	1.0
比較例１	—	—	170	1.0

なお、表１中、「－」はシェル層にワックスを含有させなかったことを示す。

[0124] 表１から明らかなように、実施例１～８にて得られた本実施形態の静電潜像現像用トナーは、低温定着性に優れていた。さらに、好ましい態様である実施例１～３、５，６及び８は、耐熱保存性に優れていた。一方、比較例１にて得られた静電潜像現像用トナーは、シェル層中にワックスが含有されていなかったため、低温定着性に劣っていた。

産業上の利用可能性

[0125] 本実施形態の静電潜像現像用トナーは、低温定着性に優れ、良好な品質の画像を得ることができ、画像形成に好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 複数のトナー粒子を含む静電潜像現像用トナーであって、

前記複数のトナー粒子の各々は、

結着樹脂を含むトナーコアと、

前記トナーコアの表面を被覆するシェル層とを含有し、

前記シェル層は熱硬化性樹脂とワックスとを含有する、静電潜像現像用トナー。

[請求項2] 前記ワックスの含有量が前記シェル層に対して１．０質量％以上２５質量％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3] 前記ワックスがエステルワックス又はカルナウバワックスである、請求項１に記載の静電潜像現像用トナー。

[請求項4] 前記ワックスの粒径が１０ｎｍ以上１５０ｎｍ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5] 静電潜像現像用トナーの製造方法であって、

前記製造方法は、

結着樹脂を含むトナーコアの表面を被覆するようにシェル層を形成する形成工程を含み、

前記形成工程は、

ワックスを含有する分散液を調製するワックス分散液調製工程と、

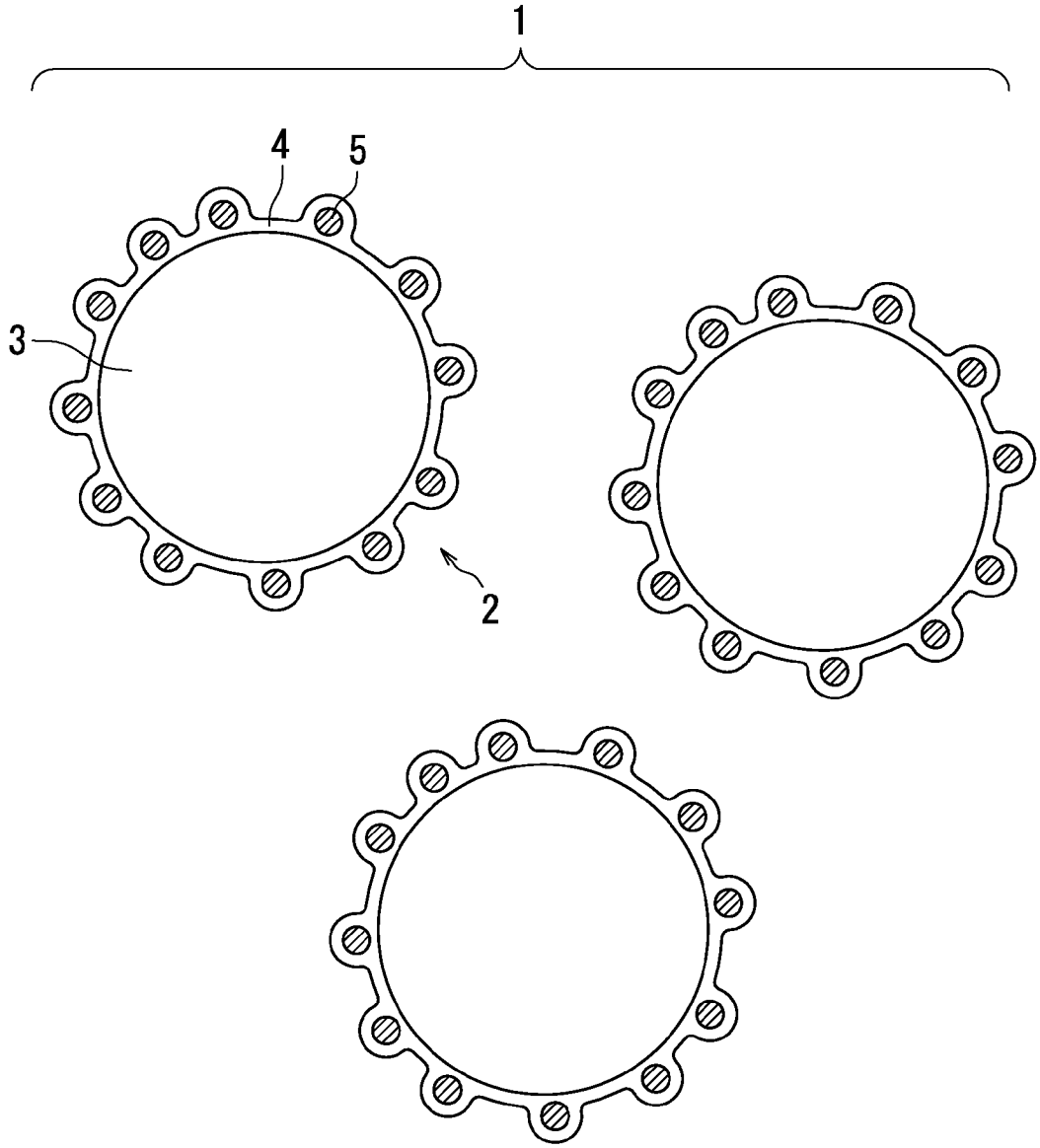
前記分散液を含むシェル層形成用液を調製するシェル層形成用液調製工程と、

前記トナーコアの表面に、熱硬化性樹脂のポリマー及び／又はプレポリマーと前記分散液とを含むシェル層形成用液を供給する供給工程と、

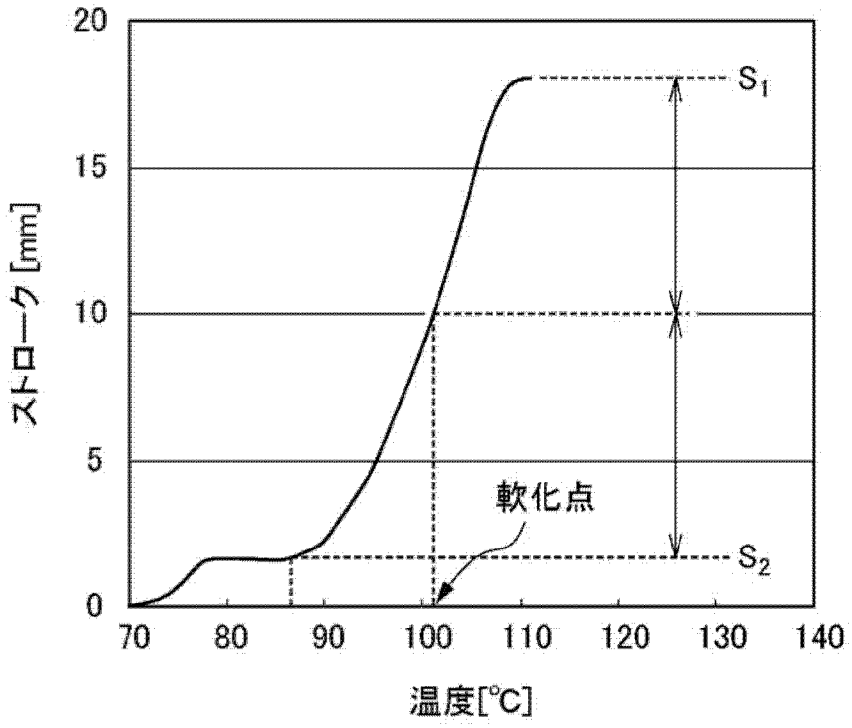
前記熱硬化性樹脂のポリマー及び／又はプレポリマーを樹脂化する樹脂化工程と

を含む、静電潜像現像用トナーの製造方法。

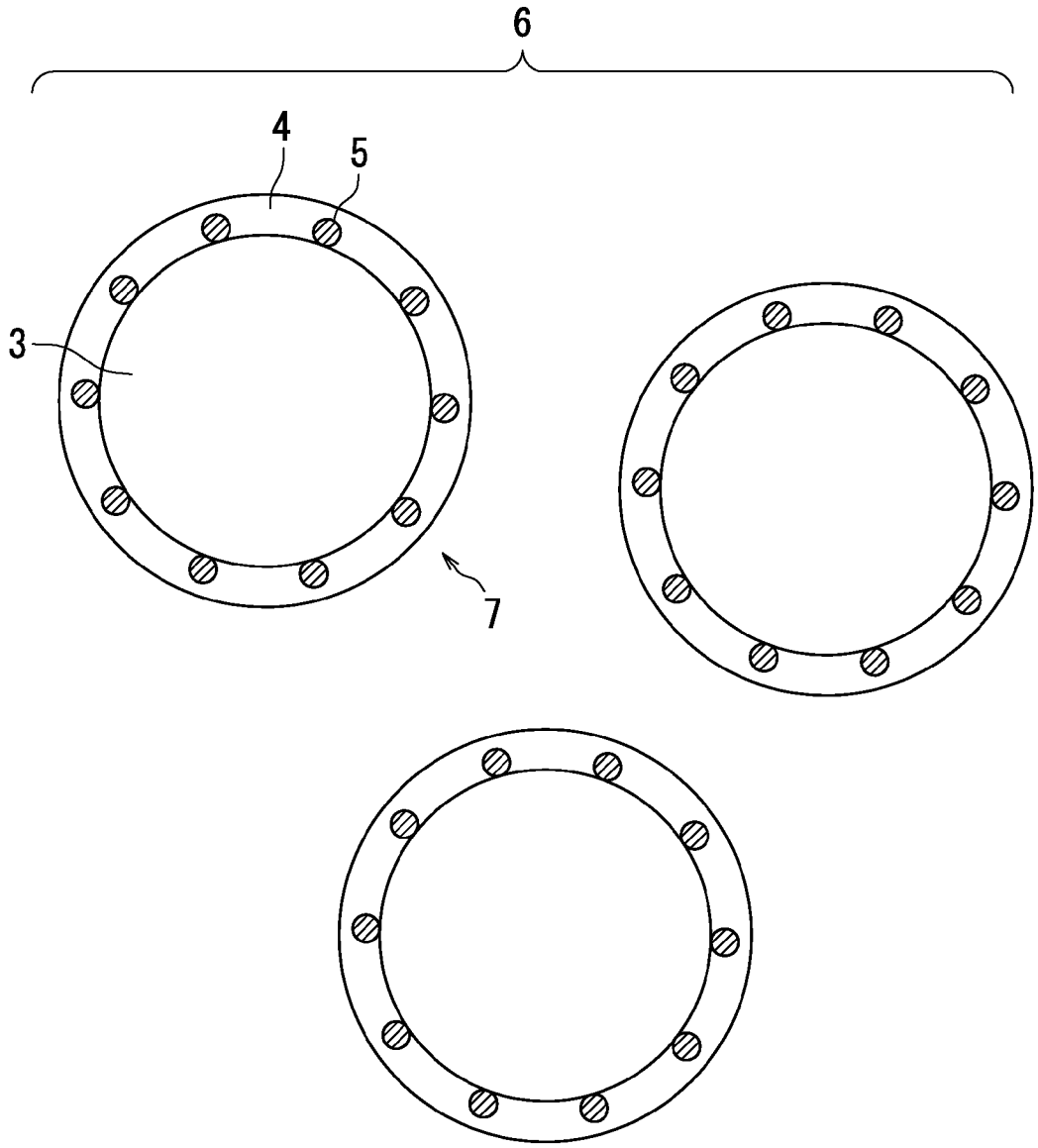
[図1]



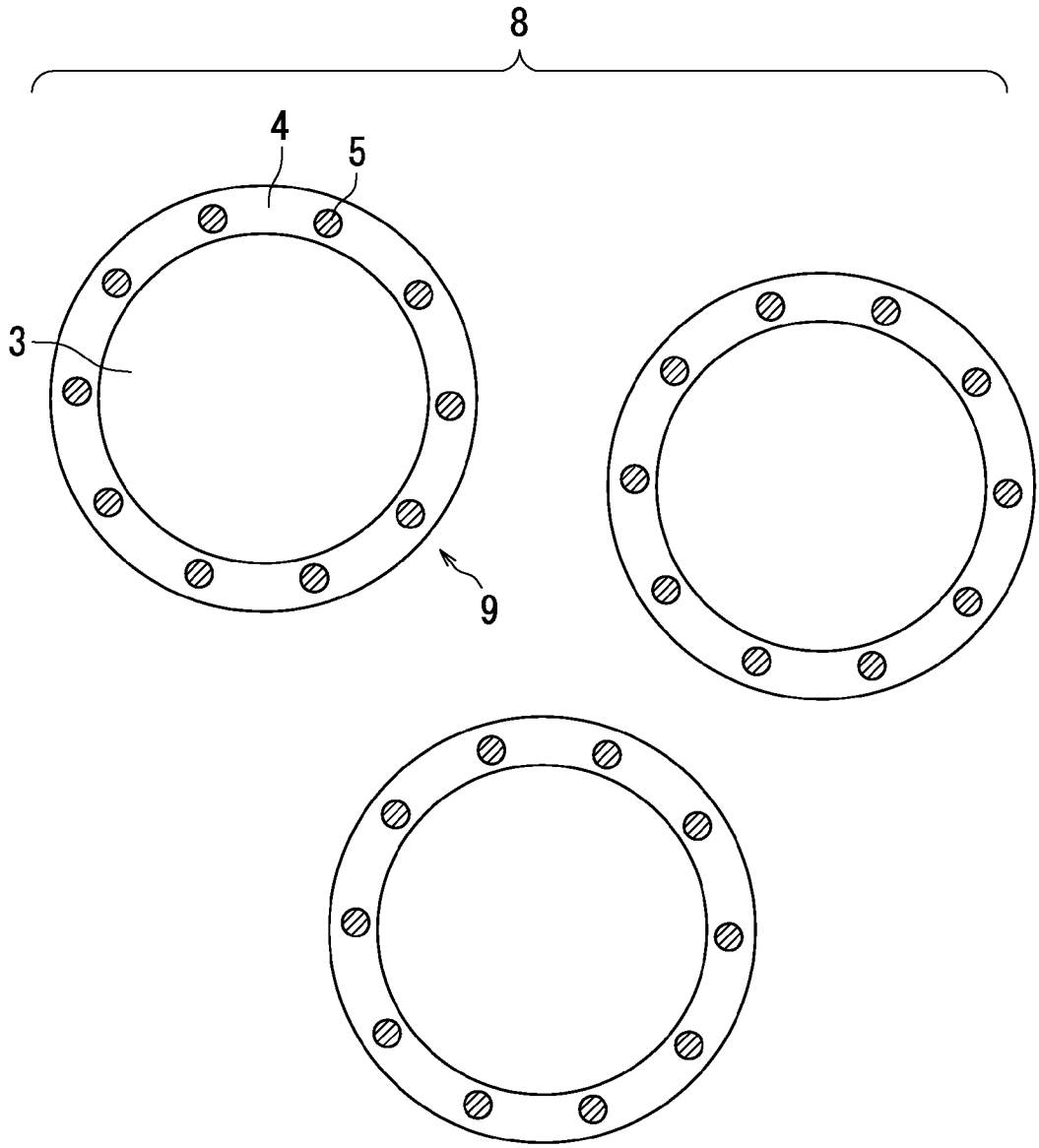
[図2]



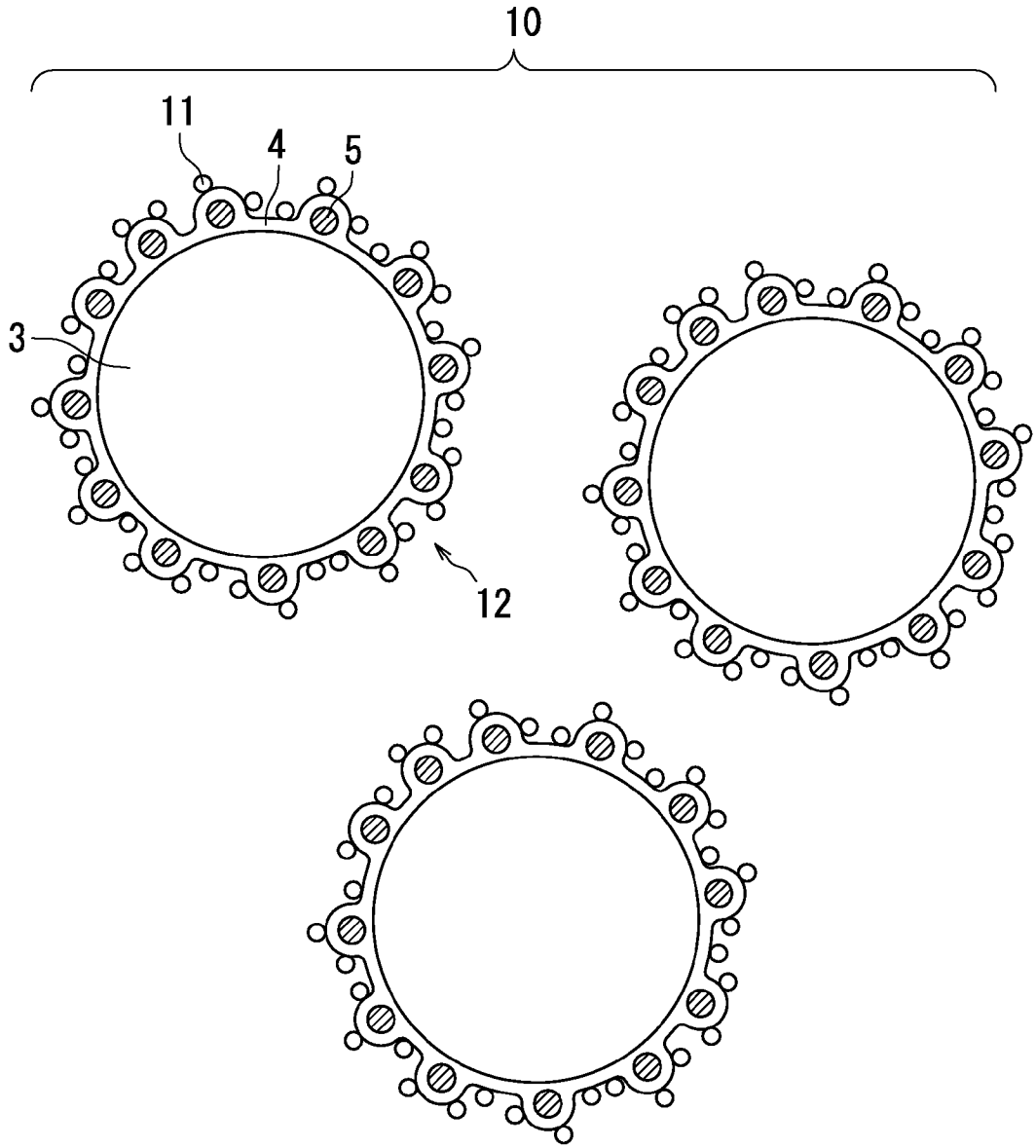
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/074674

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y	JP 7-333887 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 22 December 1995 (22.12.1995), paragraphs [0009], [0016], [0020] to [0027], [0034] to [0045] (Family: none)	1-5
Y	JP 2005-91706 A (Konica Minolta Business Technologies, Inc.), 07 April 2005 (07.04.2005), paragraphs [0007], [0027], [0104] to [0141] & US 2005/0058927 A1	1-5
A	JP 2010-262111 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 18 November 2010 (18.11.2010), entire text (Family: none)	1-5

☒ 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 10 November, 2014 (10.11.14)	Date of mailing of the international search report 18 November, 2014 (18.11.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/074674

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 2009-237110 A (Toppan Forms Co., Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2005-115194 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 28 April 2005 (28.04.2005), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 1-149062 A (Fujitsu Ltd.), 12 June 1989 (12.06.1989), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2012-189698 A (Sharp Corp.), 04 October 2012 (04.10.2012), entire text (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７４６７４

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
Y	JP 7-333887 A (株式会社巴川製紙所) 1995.12.22, 【0009】, 【0016】, 【0020】-【0027】, 【0034】-【0045】 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2005-91706 A (コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社) 2005.04.07, 【0007】, 【0027】, 【0104】-【0141】 & US 2005/0058927 A1	1-5

☑　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	国際調査報告の発送日
１０．１１．２０１４	１８．１１．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｈ　３３１０
高松　大
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 2010-262111 A（富士ゼロックス株式会社）2010.11.18, 全文（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2009-237110 A（トッパン・フォームズ株式会社）2009.10.15, 全文（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2005-115194 A（富士ゼロックス株式会社）2005.04.28, 全文（ファミリーなし）	1-5
A	JP 1-149062 A（富士通株式会社）1989.06.12, 全文（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2012-189698 A（シャープ株式会社）2012.10.04, 全文（ファミリーなし）	1-5