

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6369639号
(P6369639)

(45) 発行日 平成30年8月8日(2018.8.8)

(24) 登録日 平成30年7月20日(2018.7.20)

(51) Int. Cl.	F 1
G03G 9/093 (2006.01)	G03G 9/093
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/087 331
G03G 9/097 (2006.01)	G03G 9/087 325
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/097 351
	G03G 9/097 375
	請求項の数 4 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-543496 (P2017-543496)	(73) 特許権者	000006150
(86) (22) 出願日	平成28年9月28日 (2016.9.28)		京セラドキュメントソリューションズ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/078651		大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号
(87) 国際公開番号	W02017/057475	(74) 代理人	100168583
(87) 国際公開日	平成29年4月6日 (2017.4.6)		弁理士 前井 宏之
審査請求日	平成29年9月25日 (2017.9.25)	(72) 発明者	小島 誠司
(31) 優先権主張番号	特願2015-196019 (P2015-196019)		大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号
(32) 優先日	平成27年10月1日 (2015.10.1)		京セラドキュメントソリューションズ株式会社社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	審査官	福田 由紀
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用トナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステル樹脂を含有するコアと、前記コアの表面に形成されたシェル層とを備えるトナー粒子を、複数含む静電潜像現像用トナーであって、

前記シェル層は、個数平均1次粒子径30nm以上70nm未満かつガラス転移点80未満の複数の第1樹脂粒子と、個数平均1次粒子径70nm以上200nm以下かつガラス転移点80以上の複数の第2樹脂粒子とを含み、

前記コアの表面積に対して前記第1樹脂粒子が覆う前記コアの面積の割合は40%以上80%以下であり、

前記複数の第1樹脂粒子の総質量に対する前記複数の第2樹脂粒子の総質量の比率は0.5以上2.0以下であり、

前記第1樹脂粒子及び前記第2樹脂粒子はそれぞれ電荷制御剤を含有せず、

前記シェル層は、それぞれ電荷制御剤を含有する複数の第3樹脂粒子をさらに含み、

前記シェル層は、前記複数の第1樹脂粒子及び前記複数の第3樹脂粒子を含む第1樹脂層と、前記複数の第2樹脂粒子を含む第2樹脂層とを含み、

前記第1樹脂層及び前記第2樹脂層は、前記コア側から、前記第1樹脂層、前記第2樹脂層の順に積層されている、静電潜像現像用トナー。

【請求項2】

前記第1樹脂粒子及び前記第2樹脂粒子はそれぞれ、実質的にスチレン-アクリル酸系樹脂から構成され、

10

20

前記第3樹脂粒子は、(メタ)アクリロイル基含有4級アンモニウム化合物に由来する繰返し単位を有する樹脂から実質的に構成される、請求項1に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項3】

前記コアは、粉碎コアであり、

前記コアに含有される前記ポリエステル樹脂のガラス転移点は50以下であり、

前記第1樹脂粒子のガラス転移点は65以上であり、

前記第3樹脂粒子のガラス転移点は65以上であり、

前記第1樹脂粒子及び前記第3樹脂粒子はそれぞれ、前記コアの表面において前記ポリエステル樹脂に融着しており、

10

前記第1樹脂粒子上に位置する前記第2樹脂粒子は主にファンデルワールス力により前記第1樹脂粒子に付着しており、前記第3樹脂粒子上に位置する前記第2樹脂粒子は主にファンデルワールス力により前記第3樹脂粒子に付着している、請求項1に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項4】

前記トナー粒子は、外添剤として無機粒子をさらに備える、請求項1に記載の静電潜像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電潜像現像用トナーに関し、特にカプセルトナーに関する。

20

【背景技術】

【0002】

カプセルトナーに含まれるトナー粒子は、コアと、コアの表面に形成されたシェル層(カプセル層)とを備える。コアをシェル層で覆うことで、トナーの耐熱保存性を向上させることができる。特許文献1に記載されるトナー粒子では、シェル層(被覆層)が、非晶性ポリエステル樹脂を含有する微小樹脂粒子で構成される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2009-14757号公報

30

【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、耐熱保存性及び低温定着性に優れ、かつ、連続印刷に用いられた場合に安定して同等の画像濃度を有する画像を形成し続けることができる静電潜像現像用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、耐熱保存性及び低温定着性に優れ、かつ、連続印刷に用いられた場合に、安定して同等の画像濃度を有する画像を形成し続けることができる静電潜像現像用トナーを提供することを目的とする。

40

【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が、コアと、前記コアの表面に形成されたシェル層とを備えるトナー粒子を、複数含む。前記コアは、ポリエステル樹脂を含有する。前記シェル層は、個数平均1次粒子径30nm以上70nm未満かつガラス転移点80未満の複数の第1樹脂粒子と、個数平均1次粒子径70nm以上200nm以下かつガラス転移点80以上の複数の第2樹脂粒子とを含む。前記コアの表面積に対して前記第1樹脂粒子が覆う前記コアの面積の割合は40%以上80%以下である。前記複数の第1樹脂粒子の総質量に対する前記複数の第2樹脂粒子の総質量の比率は0.5以上2.0以下である

50

。【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、耐熱保存性及び低温定着性に優れ、かつ、連続印刷に用いられた場合に、安定して同等の画像濃度を有する画像を形成し続けることができる静電潜像現像用トナーを提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の実施形態に係る静電潜像現像用トナーに含まれるトナー粒子（特に、トナー母粒子）の断面構造の一例を示す図である。

10

【図2】図1に示されるトナー母粒子の表面の一部を拡大して示す図である。

【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詳細に説明する。なお、粉体（より具体的には、トナーコア、トナー母粒子、外添剤、又はトナー等）に関する評価結果（形状又は物性などを示す値）は、何ら規定していなければ、相当数の粒子について測定した値の個数平均である。

【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（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、ベックマン・コールター株式会社製の「コールターカウンターマルチサイザー3」を用いて測定した値である。また、円形度（＝粒子の投影面積と等しい円の周囲長／粒子の周囲長）の測定値は、何ら規定していなければ、フロー式粒子像分析装置（シスメックス株式会社製「FPIA（登録商標）-3000」）を用いて、相当数（例えば、3000個）の粒子について測定した値の個数平均である。

20

【0011】

酸価及び水酸基価の各々の測定値は、何ら規定していなければ、「JIS（日本工業規格）K0070-1992」に従って測定した値である。また、数平均分子量（ M_n ）及び質量平均分子量（ M_w ）の各々の測定値は、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。また、SP値は、何ら規定していなければ、Fedorsの計算方法（R.F.Fedors,「Polymer Engineering and Science」,1974年,第14巻,第2号,p147-154）に従って算出した値である。SP値は、式「 $SP値 = (E/V)^{1/2}$ 」（E：分子凝集エネルギー[cal/モル]、V：分子容[cm^3 /モル]）で表される。

30

【0012】

帯電性は、何ら規定していなければ、摩擦帯電における帯電性を意味する。摩擦帯電における正帯電性の強さ（又は負帯電性の強さ）は、周知の帯電列などで確認できる。

【0013】

以下、化合物名の後に「系」を付けて、化合物及びその誘導体を包括的に総称する場合がある。化合物名の後に「系」を付けて重合体名を表す場合には、重合体の繰返し単位が化合物又はその誘導体に由来することを意味する。また、アクリル及びメタクリルを包括的に「（メタ）アクリル」と総称する場合がある。また、アクリロイル（ $CH_2=CH-CO-$ ）及びメタクリロイル（ $CH_2=C(CH_3)-CO-$ ）を包括的に「（メタ）アクリロイル」と総称する場合がある。

40

【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（より具体的には、ボールミル等）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

50

トキャリア（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に含まれるトナー粒子は、コア（以下、トナーコアと記載する）と、トナーコアの表面に形成されたシェル層（カプセル層）とを備える。トナーコアは結着樹脂を含有する。また、トナーコアは、内添剤（例えば、着色剤、離型剤、電荷制御剤、及び磁性粉）を含有してもよい。シェル層の表面（又は、シェル層で覆われていないトナーコアの表面領域）に外添剤が付着していてもよい。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。

【0016】

本実施形態に係るトナーは、例えば電子写真装置（画像形成装置）において画像の形成に用いることができる。以下、電子写真装置による画像形成方法の一例について説明する。

【0017】

まず、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セットされた現像装置）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、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静電潜像に付着することで、感光体上にトナー像が形成される。消費されたトナーは、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。

【0018】

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。また、定着方式は、ベルト定着方式であってもよい。

【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。

（トナーの基本構成）

静電潜像現像用トナーが、トナーコア及びシェル層を備えるトナー粒子を、複数含む。トナーコアは、ポリエステル樹脂を含有する。シェル層は、個数平均1次粒子径30nm以上70nm未満かつガラス転移点80 未満の複数の第1樹脂粒子と、個数平均1次粒子径70nm以上200nm以下かつガラス転移点80 以上の複数の第2樹脂粒子とを含む。トナーコアの表面積に対して第1樹脂粒子が覆うトナーコアの面積（以下、第1シ

10

20

30

40

50

エル被覆面積と記載する)の割合(以下、第1シェル被覆率と記載する)は40%以上80%以下である。複数の第1樹脂粒子の総質量に対する複数の第2樹脂粒子の総質量の比率(以下、第2/第1シェル比率と記載する)は0.5以上2.0以下である。

【0020】

なお、第1樹脂粒子及び第2樹脂粒子の各々の個数平均1次粒子径は、顕微鏡を用いて測定された1次粒子の円相当径(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。界面活性剤を含む液中で樹脂粒子を形成する場合、界面活性剤の量を変えることで、樹脂粒子の個数平均1次粒子径を調整できる。界面活性剤の量を増やすほど、形成される樹脂粒子の粒子径が小さくなる傾向がある。

【0021】

また、第1樹脂粒子及び第2樹脂粒子の各々のガラス転移点(Tg)の測定方法は、後述する実施例と同じ方法又はその代替方法である。樹脂のTgは、樹脂の成分(モノマー)の種類又は量(配合比)を変えることで調整できる。例えば、スチレン-(メタ)アクリル酸樹脂のTgは、スチレンと(メタ)アクリル酸エステルとの配合比を変えることで調整できる。2種以上の(メタ)アクリル酸エステルを使用することで、スチレン-(メタ)アクリル酸樹脂のTgを調整し易くなる。

【0022】

また、第1シェル被覆率は、式「第1シェル被覆率(単位:%)=100×第1シェル被覆面積/トナーコアの表面積」で表される。第1シェル被覆率が100%であることは、トナーコアの表面全域が第1樹脂粒子で覆われていることを意味する。第1シェル被覆率は、第2樹脂粒子を添加する前に測定してもよいし、第2樹脂粒子を添加した後に測定してもよい。第1樹脂粒子及び第2樹脂粒子を備えるトナー粒子を測定対象とし、第1樹脂粒子と第2樹脂粒子とを区別して、第2樹脂粒子を除いた第1樹脂粒子だけの被覆率(第1シェル被覆率)を求めてもよい。また、第2樹脂粒子を添加した後に、トナー粒子から第2樹脂粒子を除去して、第1シェル被覆率を測定してもよい。

【0023】

また、第2/第1シェル比率は、式「第2/第1シェル比率=(第2樹脂粒子の総質量)/(第1樹脂粒子の総質量)」で表される。シェル層に含まれる全ての第2樹脂粒子の合計質量(総質量)を、シェル層に含まれる全ての第1樹脂粒子の合計質量(総質量)で除することによって、第2/第1シェル比率が得られる。

【0024】

上記基本構成のうち、第1シェル被覆率が40%以上80%以下であることは、トナーの耐熱保存性及び低温定着性の両立を図るために有効である。第1シェル被覆率が低過ぎると、トナーの耐熱保存性が悪くなる傾向がある。第1シェル被覆率が高過ぎると、トナーの低温定着性が悪くなる傾向がある。また、ポリエステル樹脂は、強い負帯電性を有する。このため、トナーコアがポリエステル樹脂を含有する場合には、トナーコアが負帯電性を有する傾向がある。しかし、上記基本構成を有するトナーでは、第1シェル被覆率が40%以上であるため、トナーコアが露出し過ぎず、トナーコアがポリエステル樹脂を含有する場合でも、トナーを安定して正帯電させることが可能になる。また、上記基本構成では、第1樹脂粒子のガラス転移点(Tg)が80未満であることで、十分なトナーの低温定着性を確保し易くなる。

【0025】

上記基本構成では、第1樹脂粒子の個数平均1次粒子径が30nm以上70nm未満である。個数平均1次粒子径30nm以上の第1樹脂粒子は、トナーコアの表面に安定して存在し易い。第1樹脂粒子の個数平均1次粒子径が小さ過ぎると、第1樹脂粒子は、不安定になり、第1樹脂粒子同士で凝集して大きな粒子を形成しようとする傾向がある。また、個数平均1次粒子径70nm未満の第1樹脂粒子でトナーコアを被覆することで、トナーの低温定着性が向上し易くなる。個数平均1次粒子径70nm以上の第1樹脂粒子でトナーコアを被覆する場合、十分な第1シェル被覆率を確保するために必要な第1樹脂粒子の量が多くなる。また、多量の第1樹脂粒子を用いてトナーコアを被覆すると、トナーの

10

20

30

40

50

低温定着性が悪くなる傾向がある。

【 0 0 2 6 】

上記基本構成では、シェル層が、第1樹脂粒子に加えて第2樹脂粒子も含む。第2樹脂粒子は、第1樹脂粒子よりも高いガラス転移点と、第1樹脂粒子よりも大きな個数平均1次粒子径とを有する。シェル層が第2樹脂粒子を含むことで、十分なトナーの耐熱保存性を確保し易くなる。また、発明者は、現像スリーブ及び感光体ドラムの各々へのトナー付着を第2樹脂粒子が抑制することを見出した。これらのトナー付着を抑制することで、トナーの現像性及び転写性を向上させることが可能になる。

【 0 0 2 7 】

上記基本構成では、第2 / 第1シェル比率が0.5以上2.0以下であることで、第2樹脂粒子による上記効果が得られる。第1樹脂粒子の量に対して第2樹脂粒子の量が少な過ぎる場合には、トナーの耐熱保存性、現像性、又は転写性が悪くなる傾向がある。第1樹脂粒子の量に対して第2樹脂粒子の量が多過ぎる場合には、トナーの低温定着性が悪くなる傾向がある。

10

【 0 0 2 8 】

上記基本構成では、第2樹脂粒子の個数平均1次粒子径が70nm以上200nm以下であることで、第2樹脂粒子による上記効果が得られる。第2樹脂粒子の個数平均1次粒子径が小さ過ぎる場合には、第2樹脂粒子がトナー粒子の表面に埋没し易くなる傾向がある。また、第2樹脂粒子の個数平均1次粒子径が小さ過ぎる場合には、トナーが現像スリーブ及び感光体ドラム等に付着し易くなる傾向がある。この理由は、トナー粒子の表面に微小な凹凸が形成され易くなるためであると推察される。また、第2樹脂粒子の個数平均1次粒子径が大き過ぎる場合には、第2樹脂粒子がトナー粒子から脱離し易くなる傾向がある。

20

【 0 0 2 9 】

上記基本構成では、第2樹脂粒子のガラス転移点(Tg)が80以上であることで、第2樹脂粒子による上記効果が得られる。第2樹脂粒子のTgが低過ぎる場合には、トナーが現像スリーブ及び感光体ドラム等に付着し易くなる傾向がある。この理由は、第2樹脂粒子が変形し易くなるためであると推察される。

【 0 0 3 0 】

トナーの正帯電性及び低温定着性を向上させるためには、第1樹脂粒子が実質的にスチレン-アクリル酸系樹脂から構成されることが好ましい。スチレン-アクリル酸系樹脂は、正帯電性に優れ、ポリエステル樹脂(トナーコアの結着樹脂)との相性が良い。また、第1樹脂粒子が実質的にスチレン-アクリル酸系樹脂から構成される場合には、上記基本構成に規定される要件(Tg、粒子径、及び被覆率)を満たし易い。また、スチレン-アクリル酸系樹脂は、第2樹脂粒子の材料としても適している。スチレン-アクリル酸系樹脂は、ポリエステル樹脂と比べて、疎水性が強く、正帯電し易い傾向がある。

30

【 0 0 3 1 】

十分なトナーの低温定着性をより確実に確保するためには、上記基本構成において、第1樹脂粒子のガラス転移点が60以上であることが好ましい。また、十分なトナーの低温定着性をより確実に確保するためには、上記基本構成において、第2樹脂粒子のガラス転移点が150以下であることが好ましい。また、十分なトナーの低温定着性をより確実に確保するためには、上記基本構成において、第1樹脂粒子の個数平均1次粒子径が50nm未満であることが好ましい。第2樹脂粒子の埋没をより確実に抑制するためには、上記基本構成において、第2樹脂粒子の個数平均1次粒子径が150nm以上であることが好ましい。また、第2樹脂粒子の個数平均1次粒子径が150nm以上である場合には、第2樹脂粒子がトナー粒子間でスペーサーとして機能し、トナー粒子同士の凝集を抑制する傾向がある。

40

【 0 0 3 2 】

耐熱保存性、低温定着性、及び正帯電性に優れるトナーを得るためには、上記基本構成において、第1樹脂粒子及び第2樹脂粒子がそれぞれ電荷制御剤を含有せず、シェル層が

50

、電荷制御剤を含有する第3樹脂粒子をさらに含むことが好ましい。以下、こうした第1樹脂粒子、第2樹脂粒子、及び第3樹脂粒子がシェル層中に存在するトナー粒子の構成の一例について、図1及び図2を参照して説明する。なお、図1は、本実施形態に係るトナーに含まれるトナー粒子（特に、トナー母粒子）の構成の一例を示す図である。図2は、図1に示されるトナー母粒子の一部を拡大して示す図である。

【0033】

図1に示されるトナー母粒子10は、ポリエステル樹脂（結着樹脂）を含有するトナーコア11と、トナーコア11の表面に形成されたシェル層12とを備える。トナーコア11は、例えば、後述する粉碎コアである。シェル層12は、トナーコア11の表面を覆っている。

10

【0034】

トナー母粒子10では、図2に示すように、シェル層12が、複数の第1樹脂粒子12aと、複数の第2樹脂粒子12bと、複数の第3樹脂粒子12cとを含む。第1樹脂粒子12a及び第2樹脂粒子12bはそれぞれ電荷制御剤を含有しない。第3樹脂粒子12cは、電荷制御剤（例えば、4級アンモニウム塩）を含有する。

【0035】

図2に示す例では、複数の第1樹脂粒子12a及び複数の第2樹脂粒子12bが、トナーコア11側から、第1樹脂粒子12a、第2樹脂粒子12bの順で積み重なっている。すなわち、第1樹脂粒子12aは第2樹脂粒子12bよりもトナーコア11側に位置する。また、シェル層12は、複数の第1樹脂粒子12a及び複数の第3樹脂粒子12cを含む第1樹脂層と、複数の第2樹脂粒子12bを含む第2樹脂層とを含む。そして、第1樹脂層及び第2樹脂層は、トナーコア11側から、第1樹脂層、第2樹脂層の順に積層されている。すなわち、第1樹脂粒子12a及び第3樹脂粒子12cはそれぞれ、第2樹脂粒子12bよりもトナーコア11側に位置する。第1樹脂粒子12a及び第3樹脂粒子12cはそれぞれ、トナーコア11の表面に付着している。第2樹脂粒子12bは、第1樹脂粒子12a又は第3樹脂粒子12cの表面に付着している。ただし、トナーコア11の表面領域のうち第1樹脂粒子12aと第3樹脂粒子12cとのいずれも存在しない領域においては、トナーコア11の表面に第2樹脂粒子12bが付着することがある。例えば、第1樹脂粒子12aは、トナーコア11の表面においてポリエステル樹脂（結着樹脂）に融着している。例えば、第1樹脂粒子12a上に位置する第2樹脂粒子12bは主にファンデルワールス力により第1樹脂粒子12aに付着しており、第3樹脂粒子12c上に位置する第2樹脂粒子12bは主にファンデルワールス力により第3樹脂粒子12cに付着している。

20

30

【0036】

本実施形態に係るトナーは、前述の基本構成で規定されるトナー粒子（以下、本実施形態のトナー粒子と記載する）を複数含む。本実施形態のトナー粒子を含むトナーは、耐熱保存性及び低温定着性に優れ、かつ、連続印刷に用いられた場合に安定して同等の画像濃度を有する画像を形成し続けることができると考えられる（後述する表1～表3を参照）。こうした効果を得るためには、トナーが、80個数%以上の割合で本実施形態のトナー粒子を含むことが好ましく、90個数%以上の割合で本実施形態のトナー粒子を含むことがより好ましく、100個数%の割合で本実施形態のトナー粒子を含むことがさらに好ましい。本実施形態のトナー粒子に混じって、シェル層を備えないトナー粒子がトナーに含まれていてもよい。

40

【0037】

トナーコアが乾式法により作製されることで、上記基本構成に規定されるシェル層と相性の良いトナーコアが得られる傾向がある。特に相性の良いトナーコアは、粉碎法で得られた粉碎コアである。粉碎法は、複数種の材料（樹脂等）を熔融混練して混練物を得る工程と、得られた混練物を粉碎する工程とを経て、粉体（例えば、トナーコア）を得る方法である。なお、本発明の属する技術分野において、トナーコアが、粉碎コア（粉碎トナーとも呼ばれる）と重合コア（重合トナーとも呼ばれる）とに大別されることは周知である

50

【0038】

粉碎コアの表面に前述の積重構造（下：第1樹脂粒子、上：第2樹脂粒子）を形成して、耐熱保存性と低温定着性との両方に優れるトナーを得るためには、前述の基本構成を有するトナーにおいて、トナーコア（粉碎コア）に含有されるポリエステル樹脂のガラス転移点が50以下であり、第1樹脂粒子のガラス転移点が65以上であり、第1樹脂粒子が、トナーコアの表面においてポリエステル樹脂に融着しており、第1樹脂粒子上に位置する第2樹脂粒子が、主にファンデルワールス力により第1樹脂粒子に付着していることが特に好ましい。例えば、第1樹脂粒子とトナーコアとを含む分散液のpHを調整して、液を高温に保つことで、液中で第1樹脂粒子とトナーコアとのうちトナーコア（詳しくは、トナーコアの表層部に存在するポリエステル樹脂）のみを溶かした後、液を冷却することで、溶けたポリエステル樹脂を固化させて、第1樹脂粒子をトナーコアの表面に固定することができる。第1樹脂粒子は、トナーコアの表面においてポリエステル樹脂に融着する。また、第2樹脂粒子は、例えば、攪拌羽根を備える混合機（攪拌装置）を用いることで、機械的な衝撃力によって第1樹脂粒子の表面に付着させることができる。第2樹脂粒子は、物理的な力（主に、ファンデルワールス力）で第1樹脂粒子の表面に付着する。第1樹脂粒子と第2樹脂粒子との結合に寄与するファンデルワールス力は、第1樹脂粒子と第2樹脂粒子との各々の表面の粘性が強くなるほど大きくなる傾向がある。

10

【0039】

また、粉碎コアの表面に前述の積層構造（下：第1樹脂粒子及び第3樹脂粒子を含む第1樹脂層、上：第2樹脂粒子を含む第2樹脂層）を形成して、耐熱保存性と低温定着性との両方に優れるトナーを得るためには、前述の基本構成を有するトナーにおいて、トナーコア（粉碎コア）に含有されるポリエステル樹脂のガラス転移点が50以下であり、第1樹脂粒子のガラス転移点が65以上であり、第3樹脂粒子のガラス転移点が65以上であり、第1樹脂粒子及び第3樹脂粒子がそれぞれ、トナーコアの表面においてポリエステル樹脂に融着しており、第1樹脂粒子上に位置する第2樹脂粒子が主にファンデルワールス力により第1樹脂粒子に付着しており、第3樹脂粒子上に位置する第2樹脂粒子が主にファンデルワールス力により第3樹脂粒子に付着していることが特に好ましい。

20

【0040】

トナーを用いて高画質の画像を形成するためには、トナーの円形度が0.950以上0.985未満であることが好ましい。

30

【0041】

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、トナーの体積中位径（ D_{50} ）が1 μm 以上10 μm 未満であることが好ましい。

【0042】

次に、トナーコアを形成するための材料と、シェル層を形成するための材料（以下、シェル材料と記載する）とについて説明する。トナーコア及びシェル層を形成するために適した樹脂は、以下のとおりである。

【0043】

< 好適な熱可塑性樹脂 >

40

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

【0044】

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

50

酸系モノマーとの共重合体である。スチレン - アクリル酸系樹脂を合成するためには、例えば以下に示すような、スチレン系モノマー及びアクリル酸系モノマーを好適に使用できる。カルボキシル基を有する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、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。

【0045】

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、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、又はp - クロロスチレンが挙げられる。

10

【0046】

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、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。

20

【0047】

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

30

【0048】

ジオール類の好適な例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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、2 - ブテン - 1, 4 - ジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はポリテトラメチレングリコールが挙げられる。

【0049】

ビスフェノール類の好適な例としては、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、又はビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物が挙げられる。

40

【0050】

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。

【0051】

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

50

酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マロン酸、コハク酸、アルキルコハク酸（より具体的には、*n*-ブチルコハク酸、イソブチルコハク酸、*n*-オクチルコハク酸、*n*-ドデシルコハク酸、又はイソドデシルコハク酸等）、又はアルケニルコハク酸（より具体的には、*n*-ブテニルコハク酸、イソブテニルコハク酸、*n*-オクテニルコハク酸、*n*-ドデセニルコハク酸、又はイソドデセニルコハク酸等）が挙げられる。

【0052】

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。

10

【0053】

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

【0054】

[トナーコア]

（結着樹脂）

トナーコアでは、一般的に、成分の大部分（例えば、85質量%以上）を結着樹脂が占める。このため、結着樹脂の性質がトナーコア全体の性質に大きな影響を与えると考えられる。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。例えば、結着樹脂がエステル基、水酸基、エーテル基、酸基、又はメチル基を有する場合には、トナーコアはアニオン性になる傾向が強くなり、結着樹脂がアミノ基又はアミド基を有する場合には、トナーコアはカチオン性になる傾向が強くなる。結着樹脂が強いアニオン性を有するためには、結着樹脂の水酸基価及び酸価がそれぞれ10mg KOH/g以上であることが好ましい。

20

30

【0055】

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い。このような官能基を有する結着樹脂は、シェル材料と強く結合し易い。こうした結着樹脂を含有するトナーコアは、シェル層と強固に結合し易くなる。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。

【0056】

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

40

【0057】

トナーコアの表面において第1樹脂粒子をポリエステル樹脂に融着させるためには、トナーコアに含有されるポリエステル樹脂のガラス転移点が50以下であり、第1樹脂粒子のガラス転移点が65以上であることが好ましい。ポリエステル樹脂（結着樹脂）及び第1樹脂粒子のうち、ポリエステル樹脂のみを溶かして、溶けたポリエステル樹脂の固化により、第1樹脂粒子をトナーコアの表面に固定することが容易になる。また、ポリエステル樹脂（結着樹脂）の過剰な溶融を抑制するためには、トナーコアに含有されるポリ

50

エステル樹脂のガラス転移点が40以上であることが好ましい。

【0058】

本実施形態に係るトナーは、前述の基本構成を有する。本実施形態に係るトナーでは、トナーコアが、1種以上のポリエステル樹脂を含有する。トナーコアの結着樹脂はポリエステル樹脂のみであってもよいし、トナーコアは、結着樹脂として、ポリエステル樹脂以外の樹脂（より具体的には、前述の「好適な熱可塑性樹脂」等）を含有してもよい。トナーコア中の着色剤の分散性、トナーの帯電性、及び記録媒体に対するトナーの定着性を向上させるためには、結着樹脂としてスチレン-アクリル酸系樹脂又はポリエステル樹脂を用いることが好ましい。低温定着性に優れるトナーを得るためには、トナーコアに含有される樹脂のうち、80質量%以上の樹脂がポリエステル樹脂であることが好ましく、90

10

【0059】

トナーコアの結着樹脂としてポリエステル樹脂を使用する場合、トナーコアの強度及びトナーの定着性を向上させるためには、ポリエステル樹脂の数平均分子量(Mn)が1000以上2000以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂の分子量分布(数平均分子量(Mn)に対する質量平均分子量(Mw)の比率Mw/Mn)は9以上21以下であることが好ましい。

【0060】

(着色剤)

トナーコアは、着色剤を含有してもよい。着色剤としては、トナーの色に合わせて公知の顔料又は染料を用いることができる。トナーを用いて高画質の画像を形成するためには、着色剤の量が、結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上20質量部以下であることが好ましい。

20

【0061】

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

【0062】

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

30

【0063】

イエロー着色剤としては、例えば、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、及びアリアルアミド化合物からなる群より選択される1種以上の化合物を使用できる。イエロー着色剤としては、例えば、C.I.ピグメントイエロー(3、12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、191、又は194)、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、又はC.I.バットイエローを好適に使用できる。

40

【0064】

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。

【0065】

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

50

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。

【0066】

(離型剤)

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

10

【0067】

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ブ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。

20

【0068】

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

【0069】

(電荷制御剤)

トナーコアは、電荷制御剤を含有していてもよい。電荷制御剤は、例えば、トナーの帯電安定性又は帯電立ち上がり特性を向上させる目的で使用される。トナーの帯電立ち上がり特性は、短時間で所定の帯電レベルにトナーを帯電可能か否かの指標になる。

30

【0070】

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

【0071】

(磁性粉)

トナーコアは、磁性粉を含有していてもよい。磁性粉の材料としては、例えば、強磁性金属(より具体的には、鉄、コバルト、ニッケル、又はこれら金属の1種以上を含む合金等)、強磁性金属酸化物(より具体的には、フェライト、マグネタイト、又は二酸化クロム等)、又は強磁性化処理が施された材料(より具体的には、熱処理により強磁性が付与された炭素材料等)を好適に使用できる。1種類の磁性粉を単独で使用してもよいし、複数種の磁性粉を併用してもよい。

40

【0072】

磁性粉からの金属イオン(例えば、鉄イオン)の溶出を抑制するためには、磁性粉を表面処理することが好ましい。酸性条件下でトナーコアの表面にシェル層を形成する場合に、トナーコアの表面に金属イオンが溶出すると、トナーコア同士が固着し易くなる。磁性

50

粉からの金属イオンの溶出を抑制することで、トナーコア同士の固着を抑制することができると考えられる。

【0073】

[シェル層]

本実施形態に係るトナーは、前述の基本構成を有する。シェル層は、第1樹脂粒子と第2樹脂粒子とを含む。第1樹脂粒子及び第2樹脂粒子はそれぞれ、実質的に熱可塑性樹脂（より具体的には、前述の「好適な熱可塑性樹脂」等）から構成されていてもよい。

【0074】

帯電性、耐熱保存性、及び低温定着性に優れるトナーを得るためには、第1樹脂粒子及び第2樹脂粒子がそれぞれ、実質的にスチレン-アクリル酸系樹脂（より具体的には、スチレンとアクリル酸エステルとの共重合体等）から構成されることが特に好ましい。スチレン-アクリル酸系樹脂は、アクリル酸系樹脂よりも帯電安定性に優れる（詳しくは、帯電減衰しにくい）傾向がある。スチレン-アクリル酸系樹脂を合成するためのスチレン系モノマーとしては、スチレン、又は炭素数1以上6以下のアルキル基を有するアルキルスチレンが特に好ましい。スチレン-アクリル酸系樹脂を合成するためのアクリル酸系モノマーとしては、エステル部に炭素数1以上6以下のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルが特に好ましい。

【0075】

シェル層は、第3樹脂粒子を含んでもよい。第3樹脂粒子は、電荷制御剤を含有する。第3樹脂粒子に電荷制御剤を含有させるためには、第3樹脂粒子を構成する樹脂中に電荷制御剤に由来する繰返し単位を組み込んでもよいし、第3樹脂粒子を構成する樹脂中に帯電粒子を分散させてもよい。ただし、帯電性、耐熱保存性、及び低温定着性に優れるトナーを得るためには、第3樹脂粒子が、電荷制御剤に由来する繰返し単位を有する樹脂から実質的に構成されることが好ましく、（メタ）アクリロイル基含有4級アンモニウム化合物に由来する繰返し単位を有する樹脂から実質的に構成されることが特に好ましい。（メタ）アクリロイル基含有4級アンモニウム化合物としては、例えば、（メタ）アクリルアミドアルキルトリメチルアンモニウム塩（より具体的には、（3-アクリルアミドプロピル）トリメチルアンモニウムクロライド等）、又は（メタ）アクリロイルオキシアルキルトリメチルアンモニウム塩（より具体的には、2-（メタクリロイルオキシ）エチルトリメチルアンモニウムクロライド等）を好適に使用できる。第3樹脂粒子を構成する樹脂の好適な例としては、エステル部に炭素数1以上6以下のアルキル基を有する1種以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、1種以上の（メタ）アクリロイル基含有4級アンモニウム化合物との重合体が挙げられる。なお、ビニル基（ $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ）、又はビニル基中の水素が置換された基を有する化合物は、通常、炭素二重結合「 $\text{C}=\text{C}$ 」により付加重合することで、高分子（樹脂）中に繰返し単位として組み込まれる。

【0076】

耐熱保存性、低温定着性、及び正帯電性に優れるトナーを得るためには、第3樹脂粒子の個数平均1次粒子径が30nm以上70nm未満であることが好ましい。十分なトナーの正帯電性を確保するためには、第3樹脂粒子のガラス転移点を第1樹脂粒子のガラス転移点よりも高くすることが好ましい。第1樹脂粒子と第3樹脂粒子との相溶が抑制されることで、第3樹脂粒子の帯電制御機能が発揮され易くなると考えられる。

【0077】

[外添剤]

トナー母粒子の表面に、外添剤として無機粒子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、外添剤の量が、トナー母粒子100質量部に対して、0.5質量部以上10質量部以下であることが好ましい。また、トナーの流動性又は取扱性を向上させるためには、外添剤の粒子径は0.01 μm 以上1.0 μm 以下であることが好ましい。

【0078】

外添剤（無機粒子）としては、シリカ粒子、又は金属酸化物（より具体的には、アルミ

10

20

30

40

50

ナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、又はチタン酸バリウム等)の粒子を好適に使用できる。1種類の外添剤を単独で使用してもよいし、複数種の外添剤を併用してもよい。

【0079】

[トナーの製造方法]

以下、前述の基本構成を有するトナーを製造する方法の一例について説明する。

【0080】

(トナーコアの準備)

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

10

【0081】

以下、粉碎法の一例について説明する。まず、結着樹脂(例えば、ガラス転移点50以下のポリエステル樹脂)と、内添剤(例えば、着色剤、離型剤、電荷制御剤、及び磁性粉の少なくとも1つ)とを混合する。続けて、得られた混合物を熔融混練する。続けて、得られた熔融混練物を粉碎し、得られた粉碎物を分級する。その結果、所望の粒子径を有するトナーコアが得られる。

【0082】

以下、凝集法の一例について説明する。まず、結着樹脂(例えば、ガラス転移点50以下のポリエステル樹脂)、離型剤、及び着色剤の各々の微粒子を含む水性媒体中で、これらの粒子を所望の粒子径になるまで凝集させる。これにより、結着樹脂、離型剤、及び着色剤を含む凝集粒子が形成される。続けて、得られた凝集粒子を加熱して、凝集粒子に含まれる成分を合一化させる。その結果、トナーコアの分散液が得られる。その後、トナーコアの分散液から、不要な物質(界面活性剤等)を除去することで、トナーコアが得られる。

20

【0083】

(シェル層の形成)

まず、水性媒体(例えば、イオン交換水)を準備する。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、水性媒体中で第1樹脂層(第1樹脂粒子及び第3樹脂粒子を含む層)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。

30

【0084】

続けて、例えばp-トルエンスルホン酸水溶液を用いて水性媒体のpHを所定のpH(例えば、4)に調整する。続けて、pHが調整された水性媒体(例えば、酸性の水性媒体)に、トナーコアと、第1樹脂粒子(例えば、個数平均1次粒子径30nm以上70nm未満かつガラス転移点65以上80未満の樹脂粒子)のサスペンションと、第3樹脂粒子(例えば、個数平均1次粒子径30nm以上70nm未満かつガラス転移点65以上120未満の、電荷制御剤を含有する樹脂粒子)のサスペンションとを添加する。

40

【0085】

第1樹脂粒子及び第3樹脂粒子はそれぞれ、液中でトナーコアの表面に付着する。トナーコアの表面に均一に第1樹脂粒子及び第3樹脂粒子を付着させるためには、第1樹脂粒子及び第3樹脂粒子を含む液中にトナーコアを高度に分散させることが好ましい。液中にトナーコアを高度に分散させるために、液中に界面活性剤を含ませてもよいし、強力な攪拌装置(例えば、プライミクス株式会社製「ハイビスディスパーミックス」)を用いて液を攪拌してもよい。トナーコアがアニオン性を有する場合には、同一極性を有するアニオン界面活性剤を使用することで、トナーコアの凝集を抑制できる。界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩、又は石鹼を使用できる。

50

【0086】

続けて、上記トナーコア、第1樹脂粒子、及び第3樹脂粒子を含む液を攪拌しながら液の温度を所定の速度（例えば、0.1 /分以上3 /分以下から選ばれる速度）で所定の保持温度（例えば、50 以上85 以下から選ばれる温度）まで上昇させる。さらに、必要に応じて、液を攪拌しながら液の温度を上記保持温度に所定の時間（例えば、30分間以上4時間以下から選ばれる時間）保ってもよい。液の温度を高温に保っている間（又は、昇温中）に、トナーコアの表面に第1樹脂粒子及び第3樹脂粒子がそれぞれ付着する。トナーコアのガラス転移点と略同じか又はそれよりも高い温度であって、かつ、第1樹脂粒子及び第3樹脂粒子の各々のガラス転移点よりも十分低い温度に、液温を保つことで、トナーコア、第1樹脂粒子、及び第3樹脂粒子のうちトナーコア（詳しくは、トナーコアの表層部に存在するポリエステル樹脂）のみを溶かすことができる。その後、液を冷却することで、溶けたポリエステル樹脂を固化させて、第1樹脂粒子及び第3樹脂粒子をそれぞれトナーコアの表面に固定することができる。詳しくは、第1樹脂粒子及び第3樹脂粒子はそれぞれ、トナーコアの表面においてポリエステル樹脂に融着する。第1樹脂粒子及び第3樹脂粒子はそれぞれ、アンカー効果等によってトナーコアの表面に強く結合すると考えられる。トナーコアの表面で第1樹脂粒子及び第3樹脂粒子が2次元的に連なることにより、粒状感のある樹脂層（第1樹脂層）が形成される。液中でトナーコアの表面に第1樹脂層（第1樹脂粒子及び第3樹脂粒子を含む層）が形成されることで、第1樹脂層で被覆されたトナーコア（以下、第1被覆粒子と記載する）を含む分散液が得られる。

10

【0087】

続けて、第1被覆粒子の分散液を、例えば常温（約25 ）まで冷却する。続けて、例えばブフナー漏斗を用いて、第1被覆粒子の分散液をろ過する。これにより、第1被覆粒子が液から分離（固液分離）され、ウェットケーキ状の第1被覆粒子が得られる。続けて、得られたウェットケーキ状の第1被覆粒子を洗浄する。続けて、洗浄された第1被覆粒子を乾燥する。

20

【0088】

続けて、得られた第1被覆粒子と、第2樹脂粒子（個数平均1次粒子径70nm以上200nm以下かつガラス転移点80 以上の樹脂粒子）とを、混合機（例えば、日本コークス工業株式会社製のUMミキサー）を用いて混合して、第1被覆粒子の表面に第2樹脂粒子を付着させる。第2樹脂粒子は物理的な力で第1被覆粒子に付着すると考えられる。詳しくは、第2樹脂粒子は、主にファンデルワールス力により、第1樹脂粒子及び第3樹脂粒子の各々の表面に付着すると考えられる。攪拌羽根を備える混合機を用いることで、機械的な衝撃力によって第2樹脂粒子を第1被覆粒子に付着させることができる。第1被覆粒子の表面に第2樹脂粒子が付着することで、第1樹脂層上に第2樹脂層（第2樹脂粒子を含む層）が形成される。トナーコアの表面に第1樹脂層と第2樹脂層との積層構造が形成されることで、トナー母粒子が得られる。

30

【0089】

その後、必要に応じて、混合機（例えば、日本コークス工業株式会社製のFMミキサー又はUMミキサー）を用いてトナー母粒子と外添剤とを混合して、トナー母粒子の表面に外添剤を付着させてもよい。こうして、トナー粒子を多数含むトナーが得られる。

40

【0090】

なお、上記トナーの製造方法の内容及び順序はそれぞれ、要求されるトナーの構成又は特性等に応じて任意に変更することができる。例えば、液中で材料（例えば、シェル材料）を反応させる場合、液に材料を添加した後、所定の時間、液中で材料を反応させてもよいし、長時間かけて液に材料を添加して、液に材料を添加しながら液中で材料を反応させてもよい。また、シェル材料は、一度に液に添加されてもよいし、複数回に分けて液に添加されてもよい。外添工程の後で、トナーを篩別してもよい。また、必要のない工程は割愛してもよい。例えば、市販品をそのまま材料として用いることができる場合には、市販品を用いることで、その材料を調製する工程を割愛できる。また、液のpHを調整しなくても、シェル層を形成するための反応が良好に進行する場合には、pH調整工程を割愛し

50

てもよい。また、外添剤が不要であれば、外添工程を割愛してもよい。トナー母粒子の表面に外添剤を付着させない（外添工程を割愛する）場合には、トナー母粒子がトナー粒子に相当する。樹脂を合成する場合、樹脂を合成するための材料としては、モノマーを使用してもよいし、プレポリマーを使用してもよい。また、所定の化合物を得るために、原料として、その化合物の塩、エステル、水和物、又は無水物を使用してもよい。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】

【0091】

本発明の実施例について説明する。表1及び表2に、実施例又は比較例に係るトナーTA-1～TA-7、TB-1～TB-5、TC-1～TC-4、TD-1～TD-5、TE-1～TE-3、TF-1～TF-5、TG-1～TG-4、及びTH-1～TH-3（それぞれ静電潜像現像用トナー）を示す。表1中の「粒子径（単位：nm）」は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて測定された1次粒子の円相当径の個数平均値を示す。

【0092】

【表1】

トナー	第1シェル材料				第2シェル材料			
	種類	粒子径 [nm]	Tg [°C]	樹脂量 [g]	種類	粒子径 [nm]	Tg [°C]	樹脂量 [g]
TA-1	A1	31	71	3.0	B1	78	83	4.5
TA-2				4.5				4.5
TA-3				4.5				2.3
TA-4				4.5				1.5
TA-5				4.5				7.5
TA-6				4.5				10.5
TA-7				5.0				4.5
TB-1	A1	31	71	4.5	B2	176	86	1.5
TB-2								2.3
TB-3								4.5
TB-4								7.5
TB-5								10.5
TC-1	A1	31	71	4.5	B3	224	84	2.3
TC-2					B3	224	84	7.5
TC-3					B4	172	132	7.5
TC-4					B5	180	75	7.5
TD-1	A2	67	77	3.1	B1	78	83	4.5
TD-2				2.3				4.5
TD-3				2.3				2.3
TD-4				2.3				1.5
TD-5				2.3				0.8
TE-1	A2	67	77	2.3	B2	176	86	1.5
TE-2								2.3
TE-3								4.5
TF-1	A2	67	77	2.3	B3	224	84	1.5
TF-2					B3	224	84	3.0
TF-3					B4	172	132	3.0
TF-4					B5	180	75	3.0
TF-5					B6	65	84	3.0
TG-1	A2	67	77	1.6	B1	78	83	2.3
TG-2				4.7				4.5
TG-3				6.2				4.5
TG-4				7.3				4.5
TH-1	A3	67	84	6.0	B1	78	83	4.5
TH-2	A4	80	76	7.4				
TH-3	A5	97	77	4.5				

10

20

30

40

【表 2】

トナー	第1シェル被覆率 [%]	第2/第1シェル比率 (B/A)
TA-1	68	1.5(=4.5/3.0)
TA-2	79	1.0(=4.5/4.5)
TA-3	79	0.5(=2.3/4.5)
TA-4	79	0.3(=1.5/4.5)
TA-5	79	1.7(=7.5/4.5)
TA-6	79	2.3(=10.5/4.5)
TA-7	86	0.9(=4.5/5.0)
TB-1	79	0.3(=1.5/4.5)
TB-2	79	0.5(=2.3/4.5)
TB-3	79	1.0(=4.5/4.5)
TB-4	79	1.7(=7.5/4.5)
TB-5	79	2.3(=10.5/4.5)
TC-1	79	0.5(=2.3/4.5)
TC-2	79	1.7(=7.5/4.5)
TC-3	79	1.7(=7.5/4.5)
TC-4	79	1.7(=7.5/4.5)
TD-1	55	1.5(=4.5/3.1)
TD-2	42	2.0(=4.5/2.3)
TD-3	42	1.0(=2.3/2.3)
TD-4	42	0.7(=1.5/2.3)
TD-5	42	0.3(=0.8/2.3)
TE-1	42	0.7(=1.5/2.3)
TE-2	42	1.0(=2.3/2.3)
TE-3	42	2.0(=4.5/2.3)
TF-1	42	0.7(=1.5/2.3)
TF-2	42	1.3(=3.0/2.3)
TF-3	42	1.3(=3.0/2.3)
TF-4	42	1.3(=3.0/2.3)
TF-5	42	1.3(=3.0/2.3)
TG-1	32	1.5(=2.3/1.6)
TG-2	68	1.0(=4.5/4.7)
TG-3	76	0.8(=4.5/6.2)
TG-4	83	0.6(=4.5/7.3)
TH-1	74	0.8(=4.5/6.0)
TH-2	74	0.6(=4.5/7.4)
TH-3	43	1.0(=4.5/4.5)

10

20

30

40

【0094】

以下、トナー TA-1 ~ TH-3 の製造方法、評価方法、及び評価結果について、順に説明する。なお、誤差が生じる評価においては、誤差が十分小さくなる相当数の測定値を得て、得られた測定値の算術平均を評価値とした。また、T_g（ガラス転移点）及びT_m（軟化点）の測定方法はそれぞれ、何ら規定していなければ、次に示すとおりである。

【0095】

< T_g の測定方法 >

示差走査熱量計（セイコーインスツル株式会社製「DSC-6220」）を用いて、試料（例えば、樹脂）の吸熱曲線（縦軸：熱流（DSC信号）、横軸：温度）を求めた。続

50

けて、得られた吸熱曲線から試料の T_g （ガラス転移点）を読み取った。得られた吸熱曲線中の比熱の変化点（ベースラインの外挿線と立ち下がりラインの外挿線の交点）の温度が、試料の T_g （ガラス転移点）に相当する。

【0096】

< T_m の測定方法 >

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

10

【0097】

[トナーTA-1~TH-3の製造方法]

（トナーコアの作製）

ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物（詳しくは、ビスフェノールAを骨格にしてエチレンオキサイドを付加したアルコール）に、多官能基を有する酸（詳しくは、テレフタル酸）を反応させることにより、ポリエステル樹脂（トナーコアの結着樹脂）を合成した。得られたポリエステル樹脂に関して、水酸基価は20mg KOH/g、酸価は40mg KOH/g、 T_m は90、 T_g は49、SP値は11.2であった。

20

【0098】

上記のようにして得られたポリエステル樹脂100質量部と、離型剤（日油株式会社製「ニッサンエレクトール（登録商標）WEP-3」、融点73のエステルワックス）5質量部と、着色剤（C.I.ピグメントブルー15:3、成分：銅フタロシアニン顔料）5質量部とを、FMミキサー（日本コークス工業株式会社製「FM-20B」）を用いて回転速度2400rpmで混合した。

【0099】

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。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、ターボミル（フロイント・ターボ株式会社製）を用いて粉碎した。続けて、得られた粉碎物を、分級機（日鉄鉱業株式会社製「エルボージェットEJ-LABO型」）を用いて分級した。その結果、体積中位径（ D_{50} ）6 μ mのトナーコア（詳しくは、粉碎コア）が得られた。得られたトナーコアに関して、円形度は0.93、 T_m は91、 T_g は51であった。

30

【0100】

（サスペンションA1の調製）

温度計及び攪拌羽根を備えた容量1Lの3つ口フラスコをウォーターバスにセットし、フラスコ内に約30のイオン交換水815.0mLとカチオン界面活性剤（花王株式会社製「コータミン（登録商標）24P」、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド25質量%水溶液）75mLとを入れた。その後、ウォーターバスを用いてフラスコ内の温度を80に昇温させた。続けて、80のフラスコ内容物に2種類の液（第1の液及び第2の液）をそれぞれ5時間かけて滴下した。第1の液は、スチレン68.0mLと、アクリル酸ブチル12.0mLとの混合液であった。第2の液は、過硫酸カリウム0.5gをイオン交換水30mLに溶かした溶液であった。続けて、フラスコ内の温度を80にさらに2時間保って、フラスコ内容物を重合させた。その結果、第1樹脂粒子を含むサスペンションA1（固形分濃度8.0質量%）が得られた。得られたサスペンションA1に含まれる樹脂微粒子（第1樹脂粒子）に関して、個数平均1次粒子径は31nm、 T_g は71であった。

40

【0101】

（サスペンションA2の調製）

50

サスペンション A 2 の調製方法は、各材料の添加量に関して、イオン交換水の 8 1 5 . 0 m L を 8 7 0 . 6 m L、カチオン界面活性剤（コータミン 2 4 P）の 7 5 m L を 2 0 m L、スチレンの 6 8 . 0 m L を 7 0 . 2 m L、アクリル酸ブチルの 1 2 . 0 m L を 9 . 2 m L にそれぞれ変更した以外は、サスペンション A 1 の調製方法と同じであった。得られたサスペンション A 2 に含まれる樹脂微粒子（第 1 樹脂粒子）に関して、固形分濃度 7 . 7 質量%であり、個数平均 1 次粒子径は 6 7 n m、T g は 7 7 であった。

【 0 1 0 2 】

（サスペンション A 3 の調製）

サスペンション A 3 の調製方法は、各材料の添加量に関して、イオン交換水の 8 1 5 . 0 m L を 8 7 1 . 2 m L、カチオン界面活性剤（コータミン 2 4 P）の 7 5 m L を 2 0 m L、スチレンの 6 8 . 0 m L を 7 2 . 8 m L、アクリル酸ブチルの 1 2 . 0 m L を 6 . 0 m L にそれぞれ変更した以外は、サスペンション A 1 の調製方法と同じであった。得られたサスペンション A 3 に含まれる樹脂微粒子（第 1 樹脂粒子）に関して、固形分濃度 8 . 0 質量%であり、個数平均 1 次粒子径は 6 7 n m、T g は 8 4 であった。

【 0 1 0 3 】

（サスペンション A 4 の調製）

サスペンション A 4 の調製方法は、各材料の添加量に関して、イオン交換水の 8 1 5 . 0 m L を 8 7 5 . 6 m L、カチオン界面活性剤（コータミン 2 4 P）の 7 5 m L を 1 5 m L、スチレンの 6 8 . 0 m L を 7 0 . 2 m L、アクリル酸ブチルの 1 2 . 0 m L を 9 . 2 m L にそれぞれ変更した以外は、サスペンション A 1 の調製方法と同じであった。得られたサスペンション A 4 に含まれる樹脂微粒子（第 1 樹脂粒子）に関して、固形分濃度 8 . 1 質量%であり、個数平均 1 次粒子径は 8 0 n m、T g は 7 6 であった。

【 0 1 0 4 】

（サスペンション A 5 の調製）

サスペンション A 5 の調製方法は、各材料の添加量に関して、イオン交換水の 8 1 5 . 0 m L を 8 8 0 . 6 m L、カチオン界面活性剤（コータミン 2 4 P）の 7 5 m L を 1 0 m L、スチレンの 6 8 . 0 m L を 7 0 . 2 m L、アクリル酸ブチルの 1 2 . 0 m L を 9 . 2 m L にそれぞれ変更した以外は、サスペンション A 1 の調製方法と同じであった。得られたサスペンション A 5 に含まれる樹脂微粒子（第 1 樹脂粒子）に関して、固形分濃度 8 . 1 質量%であり、個数平均 1 次粒子径は 9 7 n m、T g は 7 7 であった。

【 0 1 0 5 】

（第 2 樹脂粒子 B 1 の作製）

温度計、冷却管、窒素導入管、及び攪拌羽根を備えた容量 1 L の 3 つ口フラスコ内をウォーターバスにセットし、フラスコ内に約 3 0 のイオン交換水 8 7 6 . 2 m L とカチオン界面活性剤（花王株式会社製「コータミン 2 4 P」、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド 2 5 質量%水溶液） 1 5 . 0 m L とを入れた。その後、ウォーターバスを用いてフラスコ内の温度を 8 0 に昇温させた。続けて、8 0 のフラスコ内容物に 2 種類の液（第 1 の液及び第 2 の液）をそれぞれ 5 時間かけて滴下した。第 1 の液は、スチレン 7 2 . 8 m L と、アクリル酸ブチル 6 . 0 m L との混合液であった。第 2 の液は、過硫酸カリウム 0 . 5 g をイオン交換水 3 0 m L に溶かした溶液であった。続けて、フラスコ内の温度を 8 0 にさらに 2 時間保って、フラスコ内容物を重合させた。その結果、第 2 樹脂粒子を含むサスペンションが得られた。その後、得られたサスペンション中の第 2 樹脂粒子を遠心分離により沈降させて、上澄み液を除去した。続けて、フラスコ内に残った第 2 樹脂粒子を乾燥させて、乾燥した第 2 樹脂粒子 B 1 を得た。第 2 樹脂粒子 B 1 に関して、個数平均 1 次粒子径は 7 8 n m、T g は 8 3 であった。

【 0 1 0 6 】

（第 2 樹脂粒子 B 2 の作製）

第 2 樹脂粒子 B 2 の作製方法は、各材料の添加量に関して、イオン交換水の 8 7 6 . 2 m L を 8 8 2 . 5 m L、カチオン界面活性剤（コータミン 2 4 P）の 1 5 . 0 m L を 4 . 5 m L、スチレンの 7 2 . 8 m L を 7 3 . 8 m L、アクリル酸ブチルの 6 . 0 m L を 9 .

10

20

30

40

50

2 mLにそれぞれ変更した以外は、第2樹脂粒子B1の作製方法と同じであった。第2樹脂粒子B2に関して、個数平均1次粒子径は176 nm、Tgは86であった。

【0107】

(第2樹脂粒子B3の作製)

第2樹脂粒子B3の作製方法は、各材料の添加量に関して、イオン交換水の876.2 mLを871.2 mL、カチオン界面活性剤(コータミン24P)の15.0 mLを20.0 mLにそれぞれ変更した以外は、第2樹脂粒子B1の作製方法と同じであった。第2樹脂粒子B3に関して、個数平均1次粒子径は224 nm、Tgは84であった。

【0108】

(第2樹脂粒子B4の作製)

第2樹脂粒子B4の作製方法は、イオン交換水の添加量を876.2 mLから874.0 mLに変更し、カチオン界面活性剤(コータミン24P)の添加量を15.0 mLから3.0 mLに変更し、第1の液として、スチレン72.8 mLとアクリル酸ブチル6.0 mLとの混合液に代えて、4-tert-ブチルスチレン48.6 mLとメタクリル酸メチル44.4 mLとの混合液を使用した以外は、第2樹脂粒子B1の作製方法と同じであった。第2樹脂粒子B4に関して、個数平均1次粒子径は172 nm、Tgは132であった。

【0109】

(第2樹脂粒子B5の作製)

第2樹脂粒子B5の作製方法は、各材料の添加量に関して、イオン交換水の876.2 mLを886.1 mL、カチオン界面活性剤(コータミン24P)の15.0 mLを4.5 mL、スチレンの72.8 mLを70.2 mL、アクリル酸ブチルの6.0 mLを9.2 mLにそれぞれ変更した以外は、第2樹脂粒子B1の作製方法と同じであった。第2樹脂粒子B5に関して、個数平均1次粒子径は180 nm、Tgは75であった。

【0110】

(第2樹脂粒子B6の作製)

第2樹脂粒子B6の作製方法は、各材料の添加量に関して、イオン交換水の876.2 mLを871.2 mL、カチオン界面活性剤(コータミン24P)の15.0 mLを3.0 mLにそれぞれ変更した以外は、第2樹脂粒子B1の作製方法と同じであった。第2樹脂粒子B6に関して、個数平均1次粒子径は65 nm、Tgは84であった。

【0111】

(サスペンションCの調製)

温度計及び攪拌羽根を備えた容量1 Lの3つ口フラスコをウォーターバスにセットし、フラスコ内に約30のイオン交換水790.0 mLとカチオン界面活性剤(花王株式会社製「コータミン24P」、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド25質量%水溶液)30 mLとを入れた。その後、ウォーターバスを用いてフラスコ内の温度を80に昇温させた。続けて、80のフラスコ内容物に2種類の液(第1の液及び第2の液)をそれぞれ5時間かけて滴下した。第1の液は、メタクリル酸メチル100 mLと、アクリル酸ブチル30 mLと、(3-アクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロライド(濃度75質量%水溶液)20 mLとの混合液であった。第2の液は、過硫酸カリウム0.5 gをイオン交換水30 mLに溶かした溶液であった。続けて、フラスコ内の温度を80にさらに2時間保って、フラスコ内容物を重合させた。その結果、第3樹脂粒子を含むサスペンションC(固形分濃度15.0質量%)が得られた。得られたサスペンションCに含まれる樹脂微粒子(第3樹脂粒子)に関して、個数平均1次粒子径は55 nm、Tgは103であった。

【0112】

(シェル層の形成)

温度計及び攪拌羽根を備えた3つ口フラスコを準備し、フラスコをウォーターバスにセットした。そして、フラスコ内にイオン交換水300 mLを入れて、ウォーターバスを用いてフラスコ内の温度を30に保った。続けて、フラスコ内に濃度1 mol/Lのp-ト

10

20

30

40

50

ルエンシルホン酸水溶液を加えて、フラスコ内容物のpHを4に調整した。

【0113】

続けて、フラスコ内に、第1シェル材料(トナーTA-1~TH-3の各々に定められた、表1に示されるサスペンションA1~A5のいずれか)と、前述の手順で調製したサスペンションC(第3樹脂粒子を含むサスペンション)1.92gとを入れた。第1シェル材料の添加量は、樹脂量が表1に示される値になるような量とされた。例えば、トナーTA-1の製造では、添加される樹脂量が3.0gになるように、サスペンションA1(固形分濃度8.0質量%)をフラスコ内に37.5g(=3.0/0.08)添加した。続けて、前述の手順で作製したトナーコア(粉体)300gをフラスコ内に添加し、フラスコ内容物を十分攪拌した。その結果、フラスコ内にトナーコアの分散液が得られた。

10

【0114】

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1.0/分の速度で50まで昇温させた。そして、フラスコ内の温度が50になった時点で、温度50の、濃度0.5mol/Lのリン酸水素二ナトリウム水溶液20gと濃度10質量%のアニオン界面活性剤(花王株式会社製「エマル(登録商標)0」、成分:ラウリル硫酸ナトリウム)水溶液10gとの混合液をフラスコ内に加えた。さらに、フラスコ内容物を回転速度100rpmで攪拌しながら1.0/分の速度でフラスコ内容物の昇温を続けて、トナーの円形度が0.965に達した時点でフラスコ内容物の昇温を止めた。その後、フラスコ内容物をその温度が室温(約25)になるまで冷却した。その結果、第1樹脂層(第1樹脂粒子及び第3樹脂粒子を含む層)で被覆されたトナーコア(第1被覆粒子)を含む分散液が得られた。

20

【0115】

(洗浄)

上記のようにして得られた第1被覆粒子の分散液をろ過(固液分離)して、第1被覆粒子を得た。その後、得られた第1被覆粒子をイオン交換水に再分散させた。さらに、分散とろ過とを繰り返して、第1被覆粒子を洗浄した。

【0116】

(乾燥)

続けて、得られた第1被覆粒子を、濃度50質量%のエタノール水溶液に分散させた。これにより、第1被覆粒子のスラリーが得られた。続けて、連続式表面改質装置(フロイント産業株式会社製「コートマイザー(登録商標)」)を用いて、熱風温度45かつブローア-風量2m³/分の条件で、スラリー中の第1被覆粒子を乾燥させた。その結果、乾燥した第1被覆粒子(粉体)が得られた。

30

【0117】

続けて、得られた第1被覆粒子200gと、第2シェル材料(トナーTA-1~TH-3の各々に定められた、表1に示される第2樹脂粒子B1~B6のいずれか)とを、UMミキサー(日本コークス工業株式会社製)を用いて10分間混合することにより、第1被覆粒子の表面に第2樹脂粒子を付着させた。その結果、トナー母粒子が得られた。第2シェル材料の添加量は、樹脂量換算で第1シェル材料の質量に対する第2シェル材料の質量の比率(第2/第1シェル比率)が表2に示される値になるような量とされた。例えば、トナーTA-1の製造では、第1シェル材料を樹脂量換算で3.0g添加している。このため、第2/第1シェル比率が1.5になるように、第2樹脂粒子B1を4.5g(=1.5×3.0g)添加した。

40

【0118】

(外添)

上記乾燥後、トナー母粒子に外添を行った。詳しくは、UMミキサー(日本コークス工業株式会社製)を用いて、トナー母粒子100質量部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」)1.5質量部とを5分間混合することにより、トナー母粒子の表面に外添剤(シリカ粒子)を付着させた。その後、得られたトナーを、200メッシュ(目開き75μm)の篩を用いて篩別した。その結果

50

、多数のトナー粒子を含むトナー（トナーT A - 1 ~ T H - 3）が得られた。

【0119】

上記のようにして得られたトナーT A - 1 ~ T H - 3に関して、第1樹脂粒子によるトナーコアの被覆率（第1シェル被覆率）の測定結果は、表2に示すとおりであった。第1樹脂粒子、第2樹脂粒子、及び第3樹脂粒子の各々の個数平均1次粒子径は、添加時の粒子径（表1参照）と同じであった。例えば、トナーT A - 1に関しては、第1樹脂粒子の個数平均1次粒子径が31nmであり、第2樹脂粒子の個数平均1次粒子径が78nmであり、第3樹脂粒子の個数平均1次粒子径が55nmであり、第1シェル被覆率が68%であった。第1シェル被覆率の測定方法は、次に示すとおりであった。

【0120】

<第1シェル被覆率の測定方法>

試料（トナー）をルテニウムにより染色した。そして、染色された試料中のトナー粒子を、電界放射型走査型電子顕微鏡（F E - S E M）（日本電子株式会社製「J S M - 7 6 0 0 F」）を用いて観察し、トナー粒子の反射電子像を得た。樹脂の種類によってルテニウム染色の進行速度が異なる。例えば、ポリエステル樹脂とスチレン - アクリル酸系樹脂とでは、ルテニウム染色の進行速度が大きく異なる。このため、得られた反射電子像（詳しくは、トナー粒子の表面の反射電子像）においては、トナーコアと第1樹脂粒子との間にコントラスト（輝度の差）が生じ、トナーコア及び第1樹脂粒子の各々を認識することが可能になる。画像解析ソフトウェア（三谷商事株式会社製「W i n R O O F」）を用いて、各画素の輝度値に基づく2値化処理を行うことにより、2値化画像を得た。続けて、得られた2値化画像において、トナーコアの表面のうち第1樹脂粒子に覆われている部分の面積（以下、面積A1と記載する）と、トナーコアの全面積（以下、面積A2と記載する）とを計測した。そして、式「第1シェル被覆率 = 100 × 面積A1 / 面積A2」に基づいて、第1シェル被覆率を求めた。

【0121】

[評価方法]

各試料（トナーT A - 1 ~ T H - 3）の評価方法は、以下の通りである。

【0122】

（耐熱保存性）

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

【0123】

続けて、評価用トナーを、質量既知の開口径106μmの篩に載せた。そして、評価用トナーを含む篩の質量を測定し、篩別前のトナーの質量を求めた。続けて、パウダーテスター（ホソカワミクロン株式会社製）に篩をセットし、パウダーテスターのマニュアルに従い、レオスタッド目盛り5の振動強度で、上記篩を30秒間振動させた。篩別後、トナーを含む篩の質量を測定することで、篩上に残留したトナーの質量を求めた。そして、篩別前のトナーの質量と、篩別後のトナーの質量（篩上に残留したトナーの質量）とに基づいて、次の式に従って凝集率（単位：質量%）を求めた。

凝集率 = 100 × 篩別後のトナーの質量 / 篩別前のトナーの質量

【0124】

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

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

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

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

10

20

30

40

50

であった。

【0125】

(画像濃度維持性)

フェライトキャリア(京セラドキュメントソリューションズ株式会社製の「FS-C5100DN」用キャリア)100質量部と、試料(トナー)11質量部とを、ボールミルを用いて30分間混合して、評価用現像剤を得た。

【0126】

評価機としては、カラープリンター(京セラドキュメントソリューションズ株式会社製「FS-C5100DN」)を用いた。上述のようにして調製した評価用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。

10

【0127】

温度23℃かつ湿度60%RHの環境下において、上記評価機を用いて、印字率1%で1000枚の紙(A4サイズの普通紙)に連続印刷を行う耐刷試験を行った。耐刷試験の前及び後(初期及び耐刷試験後)の各タイミングで、上記評価機を用いて、ソリッド部と空白部を含むサンプル画像を記録媒体(評価用紙)に形成した。記録媒体に形成された画像のソリッド部の画像濃度(ID)を、反射濃度計(X-Rite社製「RD914」)を用いて測定した。測定された画像濃度(ID)に基づき、次の式に従って画像濃度の変化量(ID変化量)を求めた。

$$ID \text{ 変化量} = \text{初期の ID} - \text{耐刷試験後の ID}$$

【0128】

20

なお、画像濃度維持性の評価は、前述の耐熱保存性の評価結果が×(悪い)でなかった試料(トナー)についてのみ行った。測定されたID変化量の評価基準は次のとおりであった。

(非常に良い)：ID変化量が0.1未満であった。

(良い)：ID変化量が0.1以上0.2未満であった。

×(悪い)：ID変化量が0.2以上であった。

【0129】

(低温定着性)

評価機として、Roller-Roller方式の加熱加圧型の定着装置(ニップ幅8mm)を有するプリンター(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。フェライトキャリア(京セラドキュメントソリューションズ株式会社製の「FS-C5100DN」用キャリア)100質量部と、試料(トナー)11質量部とを、ボールミルを用いて30分間混合して、評価用現像剤を得た。調製した評価用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。

30

【0130】

評価機を用いて、温度23℃かつ湿度60%RHの環境下、線速200mm/秒で坪量90g/m²の紙(A4サイズの普通紙)を搬送し、搬送しながら紙に、トナー載り量1.0mg/cm²の条件で、ソリッド画像を形成した。続けて、画像が形成された紙を評価機の定着装置に通した。ニップ通過時間は40msであった。また、定着温度の設定範囲は120℃以上160℃以下であった。詳しくは、定着装置の定着温度を120℃から2℃ずつ上昇させて、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。定着できたか否かは、以下に示すような折擦り試験(折り目のトナー剥がれ長の測定)で確認した。画像が形成された面が内側となるように紙を折り曲げ、布帛で覆った1kgの分銅を用いて、折り目上を5往復摩擦した。続けて、紙を広げ、紙の折り曲げ部(ソリッド画像が形成された部分)を観察した。そして、折り曲げ部のトナー剥がれの長さ(剥がれ長)を測定した。剥がれ長が1mm未満となる定着温度のうちの最低温度を、最低定着温度とした。

40

【0131】

なお、低温定着性の評価は、前述の耐熱保存性の評価と前述の画像濃度維持性の評価と

50

の各々の結果が×（悪い）でなかった試料（トナー）についてのみ行った。最低定着温度の評価基準は、非カプセルトナー粒子（シェル層を備えないトナー粒子）の最低定着温度（124）に基づき、次のとおりに設定した。

（非常に良い）：最低定着温度が134以下であった。

（良い）：最低定着温度が134超144以下であった。

×（悪い）：最低定着温度が144超であった。

【0132】

[評価結果]

トナーTA-1～TH-3の各々についての評価結果（耐熱保存性：凝集率、画像濃度維持性：ID変化量、低温定着性：最低定着温度）を、表3に示す。なお、評価は、耐熱保存性、画像濃度維持性、低温定着性の順に行い、評価結果が悪かった場合には、その時点で評価を終了した。表3中の「-」は、その評価項目について評価しなかったことを意味する。

【0133】

【表 3】

	トナー	耐熱保存性 [質量%]		画像濃度 維持性	最低定着温度 [°C]
		55°C	58°C		
実施例1	TA-1	5	12	◎	134
実施例2	TA-2	4	10	◎	138
実施例3	TA-3	4	9	○	134
実施例4	TA-5	4	8	◎	142
実施例5	TB-2	15	40	○	134
実施例6	TB-3	10	35	◎	138
実施例7	TB-4	4	9	◎	142
実施例8	TC-3	3	7	◎	144
実施例9	TD-1	10	40	◎	142
実施例10	TD-2	13	40	◎	144
実施例11	TD-3	16	50	◎	134
実施例12	TD-4	18	60	○	132
実施例13	TE-1	16	55	○	132
実施例14	TE-2	13	40	◎	134
実施例15	TE-3	9	30	◎	138
実施例16	TF-3	10	30	◎	144
実施例17	TG-2	7	20	◎	140
実施例18	TG-3	5	14	○	144
比較例1	TA-4	14	40	×	—
比較例2	TA-6	4	7	◎	150(×)
比較例3	TA-7	3	6	◎	148(×)
比較例4	TB-1	17	50	×	—
比較例5	TB-5	4	7	◎	148(×)
比較例6	TC-1	14	40	×	—
比較例7	TC-2	4	8	×	—
比較例8	TC-4	4	9	×	—
比較例9	TD-5	31 (×)	80	—	—
比較例10	TF-1	13	45	×	—
比較例11	TF-2	11	35	×	—
比較例12	TF-4	10	30	×	—
比較例13	TF-5	13	40	×	—
比較例14	TG-1	41 (×)	90	—	—
比較例15	TG-4	3	7	○	150(×)
比較例16	TH-1	5	12	○	150(×)
比較例17	TH-2	5	13	○	152(×)
比較例18	TH-3	16	45	◎	146(×)

【0134】

トナーTA-1~TA-3、TA-5、TB-2~TB-4、TC-3、TD-1~TD-4、TE-1~TE-3、TF-3、TG-2、及びTG-3(実施例1~18に係るトナー)はそれぞれ、前述の基本構成を有していた。詳しくは、実施例1~18に係るトナーではそれぞれ、トナーコアが、ポリエステル樹脂を含有していた。表1に示されるように、シェル層は、個数平均1次粒子径30nm以上70nm未満かつガラス転移点8

10

20

30

40

50

0 未満の複数の第1樹脂粒子（詳しくは、実質的にスチレン-アクリル酸系樹脂から構成される樹脂粒子）と、個数平均1次粒子径70nm以上200nm以下かつガラス転移点80以上の複数の第2樹脂粒子（詳しくは、実質的にスチレン-アクリル酸系樹脂から構成される樹脂粒子）とを含んでいた。表2に示されるように、第1シェル被覆率（トナーコアの表面積に対して第1樹脂粒子が覆うトナーコアの面積の割合）は40%以上80%以下であった。表2に示されるように、第2/第1シェル比率（第1樹脂粒子の総質量に対する第2樹脂粒子の総質量の比率）は0.5以上2.0以下であった。

【0135】

実施例1～18に係るトナーの各々の製造では、シェル層形成工程を経て、粉碎コアの表面に前述の積層構造（下：第1樹脂粒子及び第3樹脂粒子を含む第1樹脂層、上：第2樹脂粒子を含む第2樹脂層）が形成された。実施例1～18に係るトナーではそれぞれ、第1樹脂粒子（詳しくは、実質的にスチレン-アクリル酸系樹脂から構成される樹脂粒子）と第3樹脂粒子（詳しくは、（メタ）アクリロイル基含有4級アンモニウム化合物と2種類の（メタ）アクリル酸アルキルエステルとの重合体から実質的に構成される樹脂粒子）とがそれぞれ、トナーコアの表面においてポリエステル樹脂に融着していた。また、前述のUMキキサーを用いた混合処理により、第1樹脂粒子上に位置する第2樹脂粒子が主にファンデルワールス力により第1樹脂粒子に付着しており、第3樹脂粒子上に位置する第2樹脂粒子が主にファンデルワールス力により第3樹脂粒子に付着していた。

【0136】

表3に示されるように、実施例1～18に係るトナーに関しては、耐熱保存性と、画像濃度維持性と、低温定着性と全ての評価で、良い結果が得られた。実施例1～18に係るトナーはそれぞれ、耐熱保存性及び低温定着性に優れ、かつ、連続印刷に用いられた場合に、安定して同等の画像濃度を有する画像を形成し続けることができた。

【0137】

トナーTA-4及びTB-1（比較例1及び4に係るトナー）はそれぞれ、実施例1～18に係るトナーと比較して、画像濃度維持性に劣っていた。この理由は、トナーTA-4及びTB-1ではそれぞれ、第2樹脂粒子の量が少な過ぎて、トナーの現像性及び転写性が不十分であったためであると推察される。

【0138】

トナーTA-6及びTB-5（比較例2及び5に係るトナー）はそれぞれ、実施例1～18に係るトナーと比較して、低温定着性に劣っていた。この理由は、トナーTA-6及びTB-5ではそれぞれ、第2樹脂粒子（高Tgの樹脂粒子）の量が多過ぎたためであると推察される。

【0139】

トナーTA-7（比較例3に係るトナー）は、実施例1～18に係るトナーと比較して、低温定着性に劣っていた。この理由は、トナーTA-7では、第1シェル被覆率が高過ぎたためであると推察される。

【0140】

トナーTC-1、TC-2、TF-1、及びTF-2（比較例6、7、10、及び11に係るトナー）はそれぞれ、実施例1～18に係るトナーと比較して、画像濃度維持性に劣っていた。この理由は、トナーTC-1、TC-2、TF-1、及びTF-2ではそれぞれ、第2樹脂粒子の個数平均1次粒子径が大き過ぎて、第2樹脂粒子がトナー粒子から脱離し易くなったためであると推察される。

【0141】

トナーTC-4及びTF-4（比較例8及び12に係るトナー）はそれぞれ、実施例1～18に係るトナーと比較して、画像濃度維持性に劣っていた。この理由は、トナーTC-4及びTF-4ではそれぞれ、第2樹脂粒子のTgが低過ぎて、第2樹脂粒子が変形し易くなったためであると推察される。

【0142】

トナーTD-5（比較例9に係るトナー）は、実施例1～18に係るトナーと比較して

10

20

30

40

50

、耐熱保存性に劣っていた。この理由は、トナーTD - 5では、第2樹脂粒子の量が少な過ぎたためであると推察される。

【0143】

トナーTF - 5（比較例13に係るトナー）は、実施例1～18に係るトナーと比較して、画像濃度維持性に劣っていた。この理由は、トナーTF - 5では、第2樹脂粒子の個数平均1次粒子径が小さ過ぎて、第2樹脂粒子がトナー粒子の表面に埋没し易くなったためであると推察される。

【0144】

トナーTG - 1（比較例14に係るトナー）は、実施例1～18に係るトナーと比較して、耐熱保存性に劣っていた。この理由は、トナーTG - 1では、第1シェル被覆率が低過ぎたためであると推察される。

10

【0145】

トナーTG - 4（比較例15に係るトナー）は、実施例1～18に係るトナーと比較して、低温定着性に劣っていた。この理由は、トナーTG - 4では、第1シェル被覆率が高過ぎたためであると推察される。

【0146】

トナーTH - 1（比較例16に係るトナー）は、実施例1～18に係るトナーと比較して、低温定着性に劣っていた。この理由は、トナーTH - 1では、第1樹脂粒子のTgが高過ぎたためであると推察される。

【0147】

トナーTH - 2及びTH - 3（比較例17及び18に係るトナー）はそれぞれ、実施例1～18に係るトナーと比較して、低温定着性に劣っていた。この理由は、トナーTH - 2及びTH - 3ではそれぞれ、第1樹脂粒子の個数平均1次粒子径が大き過ぎたためであると推察される。

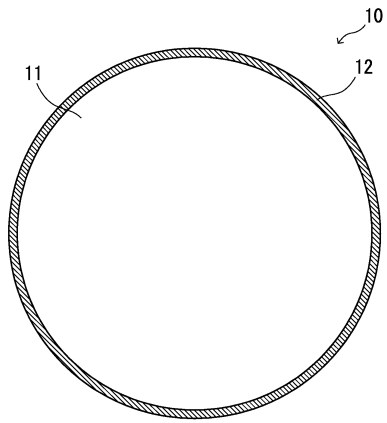
20

【産業上の利用可能性】

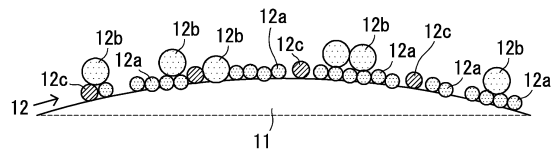
【0148】

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。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 G 9/08 3 8 1

(56)参考文献 特開2014-035542(JP,A)
特開2011-227339(JP,A)
特開2010-134024(JP,A)
特開2012-215860(JP,A)
特許第3702736(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 G 9 / 0 8 - 9 / 0 9 7