

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 6 月 30 日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/104656 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/087 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/086127
- (22) 国際出願日: 2015 年 12 月 24 日(24.12.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-266665 2014 年 12 月 26 日(26.12.2014) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 清水 章貴 (SHIMIZU, Akitaka); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (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, 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: METHOD FOR MANUFACTURING TONER FOR ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPMENT

(54) 発明の名称: 静電荷像現像用トナーの製造方法

(57) Abstract: The present invention pertains to a method for manufacturing a toner for electrostatic image development, the method including step (1): a step for mixing a releasing agent and an aqueous dispersion of resin particles (A), and obtaining an aqueous dispersion of releasing agent particles; step (2): a step for mixing and aggregating the resulting aqueous dispersion of releasing agent particles and an aqueous dispersion of resin particles (B), and obtaining aggregated particles; and step (3): a step for fusing the resulting aggregated particles and obtaining fused particles, wherein: the resin particles (A) contain a composite resin having a segment (a1) that comprises a polyester resin, and a vinyl resin segment (a2) that contains constituent units derived from a styrene-based compound; and the resin constituting the resin particles (B) contains at least 50 mass% of a segment (b1) comprising a polyester resin.

(57) 要約: 工程 (1): 離型剤と樹脂粒子 (A) の水分散液とを混合して、離型剤粒子の水分散液を得る工程、工程 (2): 得られた離型剤粒子の水分散液と樹脂粒子 (B) の水分散液とを混合し凝集させて凝集粒子を得る工程、及び工程 (3): 得られた凝集粒子を融着させて融着粒子を得る工程、を含むトナーの製造方法であって、前記樹脂粒子 (A) が、ポリエステル樹脂からなるセグメント (a1) と、スチレン系化合物由来の構成単位を含有するビニル系樹脂セグメント (a2) とを有する複合樹脂を含有し、前記樹脂粒子 (B) を構成する樹脂が、ポリエステル樹脂からなるセグメント (b1) を 50 質量%以上含有する樹脂である、静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

WO 2016/104656 A1

明 細 書

発明の名称： 静電荷像現像用トナーの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子写真用トナーの分野においては、電子写真システムの発展に伴い、高画質化及び高速化に対応したトナーの開発が要求されている。高画質化の観点からは、トナーを小粒径化する必要がある、従来の熔融混練法に代わり、懸濁重合法や乳化重合法、溶解懸濁法などのケミカル法により、いわゆるケミカルトナーを得る方法が開示されている。さらに、高速化の観点からは低温定着性改善のため、離型剤を内添したケミカルトナーが報告されている。

[0003] 例えば、特開２０１０－１６９７０２号には、少なくとも、樹脂粒子、着色剤粒子及びワックス粒子を凝集して生成される芯粒子を含むトナーであって、前記ワックス粒子を分散したワックス粒子分散液に用いる分散剤に、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物を含むことを特徴とするトナーが開示されており、水系中で凝集に加わらず、芯粒子中に取り込まれずに残留するワックス粒子や着色剤粒子が残留する課題を解消し、狭い粒度分布で小粒径粒子を生成することができると記載されている。

特開２０１２－１２８０２４号には、ポリエステルを主成分とする樹脂粒子、ワックスと特定の軟化点のポリエステル樹脂とを特定の重量比で含有する離型剤粒子、及び凝集剤を、水性媒体中で混合して凝集粒子（１）を得る工程、凝集粒子（１）に、シェルとなるポリエステル含有樹脂粒子を混合して凝集粒子（２）を得る工程、及び、凝集粒子（２）を構成する粒子を融着して、コアシェル粒子を得る工程を有するトナーの製造方法が開示されている。当該製造方法により得られるトナーの効果として、低温定着性及び耐熱保存性に優れると記載されている。

特開 2014-89442 号には、トナー作成時の融着粒子を得る工程において、結着樹脂からのワックスの遊離を抑えることができ、かつ、トナー粒子表面にワックスの露出を抑制し、トナー中の微粉を低減することができ、低温定着性及び耐高温オフセット性に優れるという特性を有する電子写真用トナーを製造する方法として、ワックスと、特定の酸価を有する樹脂のエマルションと、オキサゾリン基含有重合体と、を混合し、乳化させて、離型剤粒子の水分散液を得、カルボキシ基を有する結着樹脂を含む樹脂粒子の水分散液とを混合し、凝集・融着させて、融着粒子を得る電子写真用トナーの製造方法が開示されている。

発明の概要

[0004] 本発明は、工程（１）：離型剤と、樹脂粒子（Ａ）の水分散液とを混合して、離型剤粒子の水分散液を得る工程、工程（２）：工程（１）で得られた離型剤粒子の水分散液と、樹脂粒子（Ｂ）の水分散液とを混合し、凝集させて、凝集粒子を得る工程、及び工程（３）：工程（２）で得られた凝集粒子を融着させて融着粒子を得る工程を含む静電荷像現像用トナーの製造方法であって、前記樹脂粒子（Ａ）が、ポリエステル樹脂からなるセグメント（a 1）と、スチレン系化合物由来の構成単位を含有するビニル系樹脂セグメント（a 2）とを有する複合樹脂を含有し、前記樹脂粒子（Ｂ）を構成する樹脂が、ポリエステル樹脂からなるセグメント（b 1）を 50 質量％以上含有する樹脂である、静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

発明を実施するための形態

[0005] ケミカル法によりトナーを製造する場合、溶融混練粉碎法とは異なり混練工程がないため、離型剤のトナー中での分散性が課題となる。そのため、ケミカル法では、離型剤を水性媒体中に分散させる際、界面活性剤が用いられる。しかしながら、界面活性剤を用いると、離型剤の分散安定性は向上するものの、水性媒体中で離型剤を樹脂粒子と共に凝集させた後の工程、特に融着工程において、トナー粒子から離型剤が脱離したり、離型剤がトナー粒子

の表面に露出したりしやすくなる。そのため、得られたトナーは、流動性に乏しく、印刷時のベタ追従性が不十分であった。

なお、ベタ追従性とは、ベタ画像をプリントアウトする際の紙上の濃度安定性を意味する。

本発明は、離型剤の脱離及び露出が抑制され、印刷時のベタ追従性（画像濃度安定性）に優れるトナーを得ることが可能な静電荷像現像用トナーの製造方法、及び離型剤粒子水分散液の製造方法に関する。

[0006] 本発明者は、離型剤を水性媒体中に分散させる際に、ポリエステル樹脂からなるセグメントと、スチレン系化合物由来の構成単位を含有するビニル系樹脂セグメントとを有する複合樹脂を含有する樹脂粒子を用いることで、特に界面活性剤などの分散剤を使用しなくても離型剤粒子の水分散液を作製でき、この離型剤粒子の水分散液を用いて、ポリエステル樹脂を用いた樹脂粒子を凝集させるケミカル法によりトナーを製造することで、トナー製造工程におけるトナー粒子からの離型剤の脱離や得られたトナーにおける離型剤の表面露出を抑制することができることを見出した。

すなわち、本発明は、以下の〔１〕～〔２〕に関する。

[0007] 〔１〕工程（１）：離型剤と、樹脂粒子（Ａ）の水分散液とを混合して、離型剤粒子の水分散液を得る工程、
工程（２）：工程（１）で得られた離型剤粒子の水分散液と、樹脂粒子（Ｂ）の水分散液とを混合し、凝集させて、凝集粒子を得る工程、及び
工程（３）：工程（２）で得られた凝集粒子を融着させて融着粒子を得る工程
を含む静電荷像現像用トナーの製造方法であって、
前記樹脂粒子（Ａ）が、ポリエステル樹脂からなるセグメント（a １）と、スチレン系化合物由来の構成単位を含有するビニル系樹脂セグメント（a ２）とを有する複合樹脂を含有し、
前記樹脂粒子（Ｂ）を構成する樹脂が、ポリエステル樹脂からなるセグメント（b １）を５０質量％以上含有する樹脂である、静電荷像現像用トナーの

製造方法。

[2] 工程(1) : 離型剤と、樹脂粒子(A)の水分散液とを混合して、離型剤粒子の水分散液を得る工程、

を含む離型剤粒子の水分散液の製造方法であって、

前記樹脂粒子(A)が、ポリエステル樹脂からなるセグメント(a1)と、スチレン系化合物由来の構成単位を含有するビニル系樹脂セグメント(a2)とを有する複合樹脂を90質量%以上含有する、離型剤粒子の水分散液の製造方法。

[0008] 本発明によると、離型剤の脱離及び露出が抑制され、印刷時のベタ追従性に優れるトナーを得ることが可能な静電荷像現像用トナーの製造方法、及び離型剤粒子の水分散液の製造方法を提供することができる。

[0009] [静電荷像現像用トナーの製造方法]

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、次の工程(1)～(3)を含む。

工程(1) : 離型剤と、樹脂粒子(A)の水分散液とを混合して、離型剤粒子の水分散液を得る工程、

工程(2) : 工程(1)で得られた離型剤粒子の水分散液と、樹脂粒子(B)の水分散液とを混合し、凝集させて、凝集粒子を得る工程、及び

工程(3) : 工程(2)で得られた凝集粒子を融着させて融着粒子を得る工程

なお、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法では、前記樹脂粒子(A)が、アルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合して得られるポリエステル樹脂からなるセグメント(a1)と、スチレン系化合物由来の構成単位を含有するビニル系樹脂セグメント(a2)とを有する複合樹脂を含有する。また、前記樹脂粒子(B)を構成する樹脂が、ポリエステル樹脂からなるセグメント(b1)を50%質量以上含有する。

[0010] また、工程(2)は、次の工程(2A)及び(2B)を含んでもよい。

工程(2A) : 工程(1)で得られた離型剤粒子の水分散液、樹脂粒子(B

）の水分散液、及び凝集剤を、水性媒体中で混合して凝集粒子（１）を得る工程

工程（２Ｂ）：工程（２Ａ）で得られた凝集粒子（１）に、樹脂粒子（Ｃ）を一時に又は複数回分割して添加して、樹脂粒子（Ｃ）を付着してなる凝集粒子（２）を得る工程

なお、工程（２Ａ）及び工程（２Ｂ）を実施する場合には、工程（３）における「工程（２）で得られた凝集粒子」とは、「工程（２Ｂ）で得られた凝集粒子（２）」のことをいう。また、工程（２Ａ）を実施し、工程（２Ｂ）を実施しない場合には、工程（３）における「工程（２）で得られた凝集粒子」とは、「工程（２Ａ）で得られた凝集粒子（１）」のことをいう。

[0011] 本発明の製造方法により離型剤の脱離及び露出が抑制され、印刷時のベタ追従性に優れるトナーが得られる詳細なメカニズムは定かではないが、次のように考えられる。

前述のように、ケミカル法によりトナーを製造する場合、離型剤を水性媒体中に分散させる際に界面活性剤を用いると、界面活性剤の高い分散力により、特に融着時にトナーの母体となる凝集粒子から離型剤が脱離したり、離型剤がトナー粒子の表面に露出したりしやすくなる。これを防ぐためには、界面活性剤を極力使用せずに離型剤を媒体中に分散させることが望ましい。本発明においては、離型剤粒子を、複合樹脂を含有する樹脂粒子で分散させている。ここで、複合樹脂として、アルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合して得られるポリエステル樹脂からなるセグメント（a 1）と、スチレン系化合物由来の構成単位を含有するビニル系樹脂セグメント（a 2）とを含有する複合樹脂を使用することで、適度な極性を有するポリエステル樹脂セグメント（a 1）を介して、樹脂粒子をあたかも界面活性剤の代わりとして使用して、離型剤を水性媒体中に分散させることが可能になるものと考えられる。また、トナーの母体である結着樹脂を形成する樹脂粒子（樹脂粒子（Ｂ））を構成する樹脂が、ポリエステル樹脂からなるセグメント（b 1）を50質量%以上含有するため、複合樹脂中のポリエステル樹脂セグメント

(a 1) となじみやすく、凝集工程において攪拌混合によって樹脂粒子 (B) の集合体の中に離型剤粒子が取り込まれやすくなる。更に、融着工程において、複合樹脂と樹脂粒子 (B) のポリエステル樹脂セグメント同士が一体化しやすく、その際、スチレン系化合物由来の構成単位を含有するビニル系樹脂セグメント (a 2) が極性の低い離型剤となじみがよいために、離型剤の脱離が抑制されるとともに、離型剤のトナー表面への露出が抑制されることから、トナーの流動性が離型剤によって損なわれることがなく、印刷時のベタ追従性が改善するものと考えられる。

以下、本発明の製造方法に用いられる各成分及び工程等について説明する。

[0012] <工程 (1)>

本発明のトナーの製造方法における工程 (1) は、離型剤と、樹脂粒子 (A) の水分散液とを混合して、離型剤粒子の水分散液を得る工程である。

[0013] (離型剤)

離型剤としては、鉱物又は石油系ワックス；合成ワックス；低分子量ポリオレフィン；シリコーンワックス；脂肪酸アミド；植物系ワックス；動物系ワックス等が挙げられる。

鉱物又は石油系ワックスとしては、モンタンワックス、パラフィンワックス、フィッシュートロプシュワックス等が挙げられ、トナーの離型性及びベタ追従性を向上させる観点から、パラフィンワックスが好ましい。

合成ワックスとしては、エステルワックスが好ましい。

低分子量ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等が好ましい。

脂肪酸アミドとしては、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等が好ましい。

植物系ワックスとしては、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス等が好ましい。

動物系ワックスとしては、ミツロウ等が好ましい。

これらの中でも、トナーの離型性及びベタ追従性を向上させる観点から、鉱物又は石油系ワックス、合成ワックスが好ましく、エステルワックス及びパラフィンワックスの少なくとも1種が好ましく、パラフィンワックスがより好ましい。

例えば、トナーの離型性及びベタ追従性を向上させる観点から、離型剤がパラフィンワックスを95質量%以上含有することが更に好ましい。

[0014] 離型剤の融点は、トナーの離型性及びベタ追従性を向上させる観点から、好ましくは60℃以上、より好ましくは65℃以上、更に好ましくは70℃以上であり、また、トナーの低温定着性を向上させ、定着可能温度範囲を広くする観点から、好ましくは100℃以下、より好ましくは95℃以下、更に好ましくは90℃以下、より更に好ましくは85℃以下である。2種以上を併用する場合、いずれの融点も60℃以上100℃以下であることが好ましい。すなわち、離型剤を2種以上併用する場合、融点が60℃以上100℃以下である離型剤の少なくとも2種を含有することが好ましく、いずれの離型剤の融点も60℃以上90℃以下であることがより好ましい。

本発明において、離型剤の融点は、実施例記載の方法によって求められる。2種以上併用する場合、融点は、得られるトナーに含有される離型剤中、最も質量比の大きい離型剤の融点を、本発明における離型剤の融点とする。なお、全てが同一の質量比の場合は、最も低い融点の離型剤の融点を本発明における離型剤の融点とする。

[0015] 離型剤の使用量は、トナーの離型性及びベタ追従性を向上させる観点から、トナー中の樹脂100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上、更に好ましくは3質量部以上であり、また、離型剤の脱離及び露出を抑制する観点から、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下である。

[0016] (樹脂粒子(A))

樹脂粒子(A)は、ポリエステル樹脂からなるセグメント(a1)と、スチレン系化合物由来の構成単位を含有するビニル系樹脂セグメント(a2)

とを有する複合樹脂を含有する。この樹脂粒子（A）は、離型剤の分散剤として機能する。

本発明においては、離型剤粒子が、樹脂粒子（A）を含有することが大きな特徴のうちの1つである。離型剤が適度な極性のある樹脂粒子（A）を介して分散しているため、界面活性剤を添加しなくても安定な分散液が得られ、かつ、凝集工程において攪拌混合によって（結着）樹脂粒子（B）の集合体の中に離型剤粒子が取り込まれやすくなり、また、取り込まれた離型剤粒子が凝集粒子から分離しにくくなると考えられる。

[0017] 〔複合樹脂〕

複合樹脂は、ポリエステル樹脂からなるセグメント（a 1）と、スチレン系化合物由来の構成単位を含有するビニル系樹脂セグメント（a 2）とを含有する。

樹脂粒子（A）中における複合樹脂の含有量は、離型剤粒子の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは99質量%以上、より更に好ましくは100質量%であり、また、100質量%以下である。

[0018] <<ポリエステル樹脂セグメント（a 1）>>

樹脂粒子（A）に含まれる複合樹脂のポリエステル樹脂セグメント（a 1）を構成する原料モノマーは、アルコール成分と酸成分からなり、任意のアルコール成分と、酸成分としては任意のカルボン酸成分とが用いられる。

離型剤粒子の分散安定性を向上させる観点から、セグメント（a 1）を構成する酸成分は、脂肪族カルボン酸を含むことが好ましい。

本発明において、脂肪族カルボン酸成分とは、カルボン酸成分のうち、脂肪族ジカルボン酸、3価以上の脂肪族多価カルボン酸並びにそれらの無水物及びそれらの炭素数1以上3以下のアルキルエステルの総称を意味する。セグメント（a 1）を構成する酸成分に脂肪族カルボン酸成分を含有させることにより、ポリエステル鎖の柔軟性が向上し、離型剤の分散が可能となる体

積中位粒径 (D_{50}) の樹脂粒子 (A) を得ることができる。

[0019] 脂肪族ジカルボン酸としては、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、コハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基又は炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基で置換されたコハク酸等が挙げられる。炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基又は炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基で置換されたコハク酸の具体例としては、ドデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸等が挙げられる。3 価以上の脂肪族多価カルボン酸の具体例としては、ブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、1, 3, 6-ヘキサントリカルボン酸、シクロヘキサン-1, 2, 3-トリカルボン酸等が挙げられる。

これらの中でも、フマル酸、セバシン酸、コハク酸、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基で置換されたコハク酸及びその酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種がより好ましく、フマル酸、セバシン酸、及びコハク酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が更に好ましく、フマル酸及びコハク酸の 1 種又は 2 種がより好ましい。

[0020] 脂肪族カルボン酸以外のジカルボン酸の具体例としては、芳香族ジカルボン酸が挙げられる。芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。これらのなかでも、トナーの耐久性及び帯電性を向上させる観点から、芳香族ジカルボン酸を含有することが好ましく、テレフタル酸がより好ましい。

[0021] 脂肪族カルボン酸以外の 3 価以上の多価カルボン酸としては、芳香族多価カルボン酸が挙げられる。3 価以上の芳香族多価カルボン酸の具体例としては、トリメリット酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

ポリエステル樹脂セグメント (a1) を構成する酸成分は、好ましくは脂肪族カルボン酸を含み、より好ましくは少なくとも脂肪族ジカルボン酸を含み、更に好ましくは脂肪族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸を含む。

カルボン酸成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ

用いてもよい。

[0022] ポリエステル樹脂セグメント (a 1) を構成する酸成分中の脂肪族カルボン酸成分の含有量は、離型剤粒子の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは 10 質量%以上、より好ましくは 15 質量%以上であり、また、好ましくは 80 質量%以下、より好ましくは 70 質量%以下である。

ポリエステル樹脂セグメント (a 1) を構成する酸成分中の芳香族ジカルボン酸の含有量は、離型剤粒子の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは 10 質量%以上、より好ましくは 15 質量%以上、更に好ましくは 20 質量%以上であり、また、好ましくは 90 質量%以下、より好ましくは 85 質量%以下、更に好ましくは 80 質量%以下である。

[0023] アルコール成分としては、芳香族ジオール、主鎖炭素数 2 以上 12 以下の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、3 価以上の多価アルコール、又はそれらの炭素数 2 以上 4 以下のアルキレンオキサイド (平均付加モル数 1 以上 16 以下) 付加物等が挙げられる。

アルコール成分の好ましい具体例としては、ポリオキシプロピレン-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシエチレン-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン等のビスフェノール A の炭素数 2 以上 3 以下のアルキレンオキサイド (平均付加モル数 1 以上 16 以下) 付加物、水素添加ビスフェノール A 等の脂環式ジオール又はそれらの炭素数 2 以上 4 以下のアルキレンオキサイド (平均付加モル数 1 以上 16 以下) 付加物、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等の主鎖炭素数 2 以上 12 以下の脂肪族ジオール又はそれらの炭素数 2 以上 4 以下のアルキレンオキサイド (平均付加モル数 1 以上 16 以下) 付加物、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトール等の 3 価以上の多価アルコール又はそれらの炭素数 2 以上 4 以下のアルキレンオキサイド (平均付加モル数 1 以上 16 以下) 付加物等が挙げられる。前記アルコール成分は、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。ア

ルコール成分としては、トナーの耐久性を向上させる観点から、芳香族ジオールを含有することが好ましく、ポリオキシプロピレン-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAの炭素数2以上3以下のアルキレンオキサイド(平均付加モル数1以上16以下)付加物がより好ましい。

当該アルコール成分中における芳香族ジオールの含有量は、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、より更に好ましくは95モル%以上、より更に好ましくは100モル%である。

[0024] ポリエステル樹脂セグメント(a1)を構成する成分中における、上記酸成分及びアルコール成分の合計量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは100質量%である。

また、アルコール成分100モル部に対する、酸成分の割合は、好ましくは70モル部以上、より好ましくは75モル部以上、更に好ましくは80モル部以上であり、また、好ましくは110モル部以下、より好ましくは105モル部以下、更に好ましくは100モル部以下である。

[0025] <<ビニル系樹脂セグメント(a2)>>

ビニル系樹脂セグメント(a2)は、スチレン系化合物由来の構成単位を含有する。

当該ビニル系樹脂セグメント(a2)は、極性の低い離型剤となじみがよいために、凝集及び融着時に離型剤の脱離が抑制されるとともに、離型剤のトナー表面への露出が抑制されることから、トナーの流動性が離型剤によって損なわれることがなく、印刷時のベタ追従性が改善するものと考えられる。

また、ビニル系樹脂セグメント(a2)は、スチレン系化合物以外のビニルモノマー由来の構成単位を含有することが好ましい。

[0026] スチレン系化合物としては、置換又は無置換のスチレンが挙げられる。置換基としては、例えば、炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数 1 以上 5 以下のアルコキシ基、スルホン酸基又はその塩、等が挙げられる。

スチレン系化合物としては、スチレン、メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、tert-ブチルスチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、スチレンスルホン酸又はその塩等のスチレン類が好ましく、スチレンを含むことがより好ましく、スチレンが更に好ましい。

ビニル系樹脂セグメント (a 2) の由来成分である原料ビニルモノマー中における、スチレン系化合物の含有量は、離型剤の脱離及び露出を抑制する観点から、好ましくは 50 質量%以上、より好ましくは 60 質量%以上、更に好ましくは 70 質量%以上であり、そして、好ましくは 95 質量%以下、より好ましくは 90 質量%以下、更に好ましくは 85 質量%以下である。

[0027] スチレン系化合物以外のビニルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数 1 以上 24 以下)、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸エステル；エチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン類；塩化ビニル等のハロビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニリデンクロリド等のハロゲン化ビニリデン；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物等の1種又は2種以上が挙げられる。これらの中でも、離型剤の脱離及び露出を抑制する観点から、(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数 1 以上 24 以下)がより好ましい。

(メタ)アクリル酸アルキルにおけるアルキル基の炭素数は、離型剤の脱離及び露出を抑制する観点から、好ましくは 1 以上、より好ましくは 6 以上、更に好ましくは 8 以上、より更に好ましくは 10 以上であり、また、モノマーの入手容易性の観点から、好ましくは 24 以下、より好ましくは 22 以

下、更に好ましくは20以下である。

[0028] 具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸(イソ)プロピル、(メタ)アクリル酸(イソ又はターシャリー)ブチル、(メタ)アクリル酸(イソ)アミル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸(イソ)オクチル、(メタ)アクリル酸(イソ)デシル、(メタ)アクリル酸(イソ)ドデシル、(メタ)アクリル酸(イソ)パルミチル、(メタ)アクリル酸(イソ)ステアシル、(メタ)アクリル酸(イソ)ベヘニル等が挙げられ、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル及び(メタ)アクリル酸ステアシルの1種又は2種が好ましく、アクリル酸2-エチルヘキシル又はメタクリル酸ステアシルがより好ましい。

なお、「(イソ又はターシャリー)」及び「(イソ)」は、これらの基が存在する場合としない場合の双方を意味し、これらの基が存在しない場合には、ノルマルを示す。また、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸又はメタクリル酸を示す。

これらの中でも、モノマーの入手容易性、並びに離型剤の脱離及び露出を抑制する観点から、スチレン単独又はスチレンと(メタ)アクリル酸エステルとの併用が好ましく、スチレンと(メタ)アクリル酸エステルとの併用がより好ましく、スチレンとアルキル基の炭素数8以上20以下の(メタ)アクリル酸アルキルとの併用が更に好ましい。

[0029] ビニル系樹脂セグメント(a2)の由来成分である原料ビニルモノマー中における、スチレン系化合物以外のビニルモノマーの含有量は、離型剤の脱離及び露出を抑制する観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。

[0030] 複合樹脂の原料モノマーとして両反応性モノマーを用いると、当該両反応性モノマーがポリエステル樹脂セグメント(a1)とビニル系樹脂セグメン

ト（a 2）との両方と反応することにより、複合樹脂を好適に製造することができる。該両反応性モノマーに由来する構成単位は、ポリエステル樹脂セグメント（a 1）とビニル系樹脂セグメント（a 2）との結合点となる。

両反応性モノマーとしては、分子内に、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、第1級アミノ基及び第2級アミノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有するビニルモノマーが挙げられる。これらの中でも、反応性の観点から、水酸基及び／又はカルボキシ基を有するビニルモノマーが好ましく、カルボキシ基を有するビニルモノマーがより好ましい。このカルボキシ基を有するビニルモノマーとしては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられ、なかでも、重縮合反応と付加重合反応の双方の反応性の観点から、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる1種以上が好ましく、アクリル酸がより好ましい。

[0031] 両反応性モノマーの使用量は、構成単位としてスチレン系化合物を含む付加重合体のポリエステル樹脂への分散性並びに付加重合反応及び重縮合反応の反応制御の観点から、ポリエステル樹脂セグメント（a 1）の原料であるアルコール成分全量100モル部に対して、好ましくは1モル部以上、より好ましくは3モル部以上、更に好ましくは5モル部以上、より更に好ましくは8モル部以上であり、そして、好ましくは30モル部以下、より好ましくは25モル部以下、更に好ましくは20モル部以下である。

[0032] ビニル系樹脂セグメント（a 2）の由来成分中における、スチレン系化合物とその他のビニルモノマーと両反応性モノマーとの総量は、離型剤の脱離及び露出を抑制する観点から、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは100質量%である。

[0033] <<複合樹脂の物性等>>

前述のとおり、複合樹脂は、前述のポリエステル樹脂セグメント（a 1）と前述のビニル系樹脂セグメント（a 2）と必要に応じて前述の両反応性モノマーに由来する構成部分を有する。

複合樹脂中のポリエステル樹脂セグメント（a 1）の含有量は、離型剤の脱離及び露出を抑制する観点から、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上、更に好ましくは55質量%以上であり、そして、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは80質量%以下である。

[0034] 複合樹脂中のビニル系樹脂セグメント（a 2）含有量は、離型剤の脱離及び露出を抑制する観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、トナーの低温定着性を向上させる観点から、好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である。

[0035] 複合樹脂の軟化点は、離型剤の脱離及び露出を抑制し印刷時のベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは70℃以上、より好ましくは75℃以上、更に好ましくは80℃以上、より更に好ましくは85℃以上であり、そして、好ましくは140℃以下、より好ましくは135℃以下、更に好ましくは130℃以下、より更に好ましくは125℃以下である。

[0036] 複合樹脂のガラス転移温度は、同様の観点から、好ましくは30℃以上、より好ましくは35℃以上、更に好ましくは40℃以上であり、そして、好ましくは75℃以下、より好ましくは70℃以下、更に好ましくは65℃以下である。

[0037] 複合樹脂の酸価は、水性媒体中における複合樹脂を含有する樹脂粒子（A）の分散安定性を向上させる観点、並びに離型剤の脱離及び露出を抑制し印刷時のベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは5 mg KOH / g 以上、より好ましくは10 mg KOH / g 以上、更に好ましくは12 mg KOH / g 以上であり、そして、好ましくは40 mg KOH / g 以下、より好ましくは35 mg KOH / g 以下、更に好ましくは30 mg KOH / g 以下である。

[0038] 複合樹脂は、単独、又は2種以上を組み合わせ、使用することができる。

なお、複合樹脂を２種以上混合して使用する場合は、その軟化点、ガラス転移温度及び酸価は、各々２種以上の複合樹脂の混合物として、実施例に記載の方法によって得られた値である。

[0039] <<複合樹脂の製造方法>>

複合樹脂は、以下の（ｉ）～（ｉｉｉ）のいずれかの方法により製造することが好ましい。なお、両反応性モノマーは、反応性の観点から、ビニル系樹脂成分の原料モノマーと共に反応系に供給されることが好ましい。また、反応性の観点から、エステル化触媒、エステル化助触媒等の触媒を用いてもよく、更に重合開始剤及び重合禁止剤を用いてもよい。

[0040] （ｉ）アルコール成分及びカルボン酸成分による重縮合反応の工程（以下、「工程（Ａ）」ともいう）の後に、ビニル系樹脂成分の原料モノマー及び必要に応じて両反応性モノマーによる付加重合反応の工程（以下、「工程（Ｂ）」ともいう）を行う方法。

なお、工程（Ａ）において、カルボン酸成分の一部を重縮合反応に供し、次いで工程（Ｂ）を実施した後に、再度反応温度を上昇させ、カルボン酸成分の残部を重合系に添加し、工程（Ａ）の重縮合反応及び必要に応じて両反応性モノマーとの反応をさらに進めてもよい。

[0041] （ｉｉ）ビニル系樹脂成分の原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合反応の工程（Ｂ）の後に、ポリエステル樹脂成分の原料モノマーによる重縮合反応の工程（Ａ）を行う方法。

[0042] （ｉｉｉ）アルコール成分及びカルボン酸成分による重縮合反応の工程（Ａ）とビニル系樹脂成分の原料モノマー及び両反応性モノマーによる付加重合反応の工程（Ｂ）とを並行して行う方法。

以上の中でも、方法（ｉ）が、重縮合反応の反応温度の自由度が高い点から好ましい。

上記（ｉ）～（ｉｉｉ）の方法は、同一容器内で行うことが好ましい。

[0043] 重縮合反応の温度は、複合樹脂の生産性の観点から、好ましくは１８０℃以上、より更に好ましくは２００℃以上であり、そして、好ましくは２６０

℃以下、より好ましくは250℃以下である。

また、重縮合反応の後半に反応系を減圧することにより、反応を促進させることが好ましい。

[0044] 付加重合反応の温度は、使用する重合開始剤の種類等によって異なるが、複合樹脂の生産性の観点から、好ましくは110℃以上、より好ましくは130℃以上であり、そして、好ましくは220℃以下、より好ましくは210℃以下である。

[0045] 上記重縮合反応に好適に用いられるエステル化触媒としては、酸化ジブチル錫、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)等の錫化合物や、チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミネート等のチタン化合物等のエステル化触媒を使用することができる。これらの中でも、錫化合物が好ましく、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)がより好ましい。

エステル化触媒の使用量に制限はないが、アルコール成分とカルボン酸成分との総量100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上、更に好ましくは0.3質量部以上であり、そして、好ましくは5質量部以下、より好ましくは2質量部以下、更に好ましくは1質量部以下である。

[0046] エステル化助触媒としては、ピロガロール、没食子酸(3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸と同じ。)、没食子酸エステル等のピロガロール化合物；2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4-テトラヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；エピガロカテキン、エピガロカテキンガラート等のカテキン誘導体、等が挙げられ、反応性の観点から、没食子酸が好ましい。

重縮合反応におけるエステル化助触媒の使用量は、反応性の観点から、アルコール成分とカルボン酸成分との総量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上、更に好ましくは0.03質量部以上であり、そして、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.2質量部以下、更に好ましくは0.1質量部以下である。

重縮合反応におけるラジカル重合禁止剤としては、4-tert-ブチルカテコール等が挙げられる。ラジカル重合禁止剤の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分との総量100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.005質量部以上であり、また、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下である。

付加重合反応の重合開始剤としては、ジブチルパーオキサイド等の過酸化物、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。

ラジカル重合開始剤の使用量は、ビニル系樹脂セグメント(a2)の原料モノマー100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上であり、そして、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下である。

[0047] [樹脂粒子(A)の任意成分]

樹脂粒子(A)を構成する樹脂としては、上記の複合樹脂以外に、トナーに用いられる公知の樹脂、例えば、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル共重合体、エポキシ、ポリカーボネート、ポリウレタン等を使用することができる。

[0048] (樹脂粒子(A)の水分散液及びその製造方法)

樹脂粒子(A)の水分散液は、前述の樹脂粒子(A)を水性媒体中に分散させたものである。この樹脂粒子(A)は、前述の複合樹脂、並びに必要な応じて界面活性剤及び上記任意成分を水性媒体中で混合することによって好適に製造することができる。

樹脂粒子(A)の水分散液を得る方法としては、複合樹脂等を水性媒体に添加し、分散機等によって分散処理を行う方法、複合樹脂等に水性媒体を徐々に添加して転相乳化させる方法等が挙げられ、転相乳化による方法が好ましい。

[0049] [転相乳化]

転相乳化法としては、複合樹脂、及びその他前記の任意成分を有機溶媒に溶解させて得られた溶液に、水性媒体を添加して転相乳化する方法（以下、単に「方法（１－１）」ともいう）、並びに、複合樹脂、及びその他前記の任意成分を溶融して混合して得られた樹脂混合物に、水性媒体を添加して転相乳化する方法（以下、単に「方法（１－２）」ともいう）が挙げられる。

転相乳化によると、界面活性剤を使用せずとも樹脂粒子（Ａ）の水分散液を製造することができるため、離型剤の脱離及び露出が抑制され、トナーのベタ追従性が向上する。

本発明においては、樹脂粒子（Ａ）を水分散液として製造するに際して、樹脂粒子（Ａ）による分散安定化を効果的に利用して離型剤粒子の分散安定性を向上させる観点、後の凝集工程で均一な凝集粒子を得る観点、及び凝集粒子からの離型剤の脱離を抑制する観点から、界面活性剤を使用しない条件が好ましいが、樹脂粒子（Ａ）の水分散液の分散安定性を向上させる観点から、本発明の効果を阻害しない範囲で界面活性剤を使用してもよい。

樹脂粒子（Ａ）は離型剤の分散剤として機能することから、界面活性剤を使用せずともより均質な樹脂粒子（Ａ）の水分散液を製造しやすい点で、方法（１－１）が好ましい。

先ず、水性媒体及び界面活性剤に関して説明し、次に転相乳化による樹脂粒子（Ａ）の水分散液の製造方法について説明する。

[0050] [水性媒体]

樹脂粒子（Ａ）の水分散液の製造に用いられる水性媒体としては水を主成分とするものが好ましく、樹脂粒子（Ａ）の水分散液の分散安定性を向上させる観点及び環境性の観点から、水性媒体中の水の含有量は、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、更に好ましくは９５質量％以上、より更に好ましくは９８質量％以上、より更に好ましくは１００質量％である。水としては、脱イオン水又は蒸留水が好ましく用いられる。

水と共に水性媒体を構成し得る水以外の成分としては、炭素数１以上５以下のアルキルアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等の炭素数３以上

5以下のジアルキルケトン；テトラヒドロフラン等の環状エーテル等の水に溶解する有機溶媒が用いられる。これらの中でも、有機溶媒のトナーへの混入を防止する観点から、ポリエステル樹脂を溶解しない炭素数1以上5以下のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールがより好ましい。

[0051] 〔界面活性剤〕

界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等が挙げられ、なかでも非イオン性界面活性剤が好ましく、非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤又はカチオン性界面活性剤とを併用することがより好ましく、樹脂粒子の水分散液の分散安定性を向上させる観点から、非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤とを併用することが更に好ましい。

非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤とを併用する場合、非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との質量比（非イオン性界面活性剤／アニオン性界面活性剤）は、樹脂粒子の水分散液の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.5以上であり、また、好ましくは10以下、より好ましくは5以下、更に好ましくは2以下である。

[0052] 非イオン性界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、オキシエチレン／オキシプロピレンブロックコポリマー等が挙げられる。

ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテルとしては、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等が挙げられる。

ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルとしては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

ポリオキシエチレン脂肪酸エステルとしては、ポリエチレングリコールモ

ノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート等が挙げられる。

非イオン性界面活性剤としては、樹脂粒子の水分散液の分散安定性を向上させる観点から、ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテルが好ましく、ポリオキシエチレンラウリルエーテルがより好ましい。

[0053] アニオン性界面活性剤の例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩等が挙げられ、樹脂粒子の水分散液の分散安定性を向上させる観点から、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩が好ましい。

アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、アルキルベンゼンスルホン酸のアルカリ金属塩が好ましく、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムがより好ましい。また、アルキル基としてはドデシル基が好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、ドデシルベンゼンスルホン酸塩が好ましく、ドデシルベンゼンスルホン酸のアルカリ金属塩がより好ましく、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが更に好ましい。

アルキル硫酸塩としては、アルキル硫酸のアルカリ金属塩が好ましく、アルキル硫酸ナトリウムがより好ましい。また、アルキル基としてはドデシル基が好ましい。アルキル硫酸塩としては、ドデシル硫酸のアルカリ金属塩がより好ましく、ドデシル硫酸ナトリウムが更に好ましい。

アルキルエーテル硫酸塩としては、アルキルエーテル硫酸のアルカリ金属塩が好ましく、アルキルエーテル硫酸ナトリウムがより好ましい。また、アルキル基としてはドデシル基が好ましい。アルキルエーテル硫酸塩としては、ドデシルエーテル硫酸塩が好ましく、ドデシルエーテル硫酸のアルカリ金属塩がより好ましく、ドデシルエーテル硫酸ナトリウムが更に好ましい。

[0054] カチオン性界面活性剤の例としては、四級アンモニウム塩が好ましく、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

[0055] 界面活性剤は、凝集粒子からの離型剤の脱離を抑制する観点から、使用し

ない方が好ましい。当該観点から、界面活性剤の使用量は、樹脂粒子（A）を構成する樹脂100質量部に対して、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下、更に好ましくは5質量部以下、より更に好ましくは2質量部以下である。

ただし、樹脂粒子（A）の水分散液の分散安定性をより向上させる等の事情により界面活性剤を使用する場合には、界面活性剤の使用量は、樹脂粒子（A）を構成する樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1質量部以上である。

[0056] <<方法（1-1）>>

方法（1-1）は、まず、複合樹脂、及びその他前記の任意成分を有機溶媒に溶解させ、複合樹脂及びその他の任意成分を含有する混合物の有機溶媒溶液を得、次いで、得られた溶液に水性媒体を添加して転相乳化する方法である。

[0057] <<有機溶媒>>

有機溶媒としては、複合樹脂を溶解し水性媒体への転相を容易にする観点から、溶解性パラメータ（SP値：POLYMER HANDBOOK THIRD EDITION 1989 by John Wiley & Sons, Inc）で表したとき、好ましくは15.0MPa^{1/2}以上、より好ましくは16.0MPa^{1/2}以上、更に好ましくは17.0MPa^{1/2}以上であり、そして、好ましくは26.0MPa^{1/2}以下、より好ましくは24.0MPa^{1/2}以下、更に好ましくは22.0MPa^{1/2}以下である。

[0058] 具体例としては、次の有機溶媒が挙げられる。なお、次の有機溶媒の名称の右側のカッコ内はSP値であり、単位はMPa^{1/2}である。すなわち、具体例としては、エタノール（26.0）、イソプロパノール（23.5）、及びイソブタノール（21.5）等のアルコール系溶媒；アセトン（20.3）、メチルエチルケトン（19.0）、メチルイソブチルケトン（17.2）、及びジエチルケトン（18.0）等のケトン系溶媒；ジブチルエーテル（16.5）、テトラヒドロフラン（18.6）、及びジオキサン（20.5

）等のエーテル系溶媒；酢酸エチル（１８．６）、酢酸イソプロピル（１７．４）等の酢酸エステル系溶媒が挙げられる。これらの中では、水性媒体添加後の混合液からの除去が容易である観点から、好ましくはケトン系溶媒及び酢酸エステル系溶媒から選ばれる少なくとも１種、より好ましくはメチルエチルケトン、酢酸エチル及び酢酸イソプロピルから選ばれる少なくとも１種、更に好ましくはメチルエチルケトンである。

[0059] 有機溶媒と樹脂粒子（Ａ）を構成する成分との質量比（有機溶媒／樹脂粒子（Ａ））は、複合樹脂を溶解し水性媒体への転相を容易にする観点、樹脂粒子（Ａ）の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは０．１以上、より好ましくは０．５以上、更に好ましくは０．８以上であり、そして、好ましくは４以下、より好ましくは３以下、更に好ましくは２以下である。

[0060] 方法（１－１）では、中和剤を溶液に添加することが好ましい。中和剤としては、塩基性物質が挙げられる。塩基性物質としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン及びトリブチルアミン等の含窒素塩基性物質が挙げられ、これらの中でも、樹脂粒子（Ａ）の分散安定性と凝集性を向上させる観点から、好ましくはアルカリ金属の水酸化物、より好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。

中和剤による複合樹脂の中和度（モル％）は、好ましくは１０モル％以上、より好ましくは３０モル％以上であり、そして、好ましくは１５０モル％以下、より好ましくは１２０モル％以下、更に好ましくは１００モル％以下である。

なお、複合樹脂の中和度（モル％）は、下記式によって求めることができる。

$$\text{中和度} = \left\{ \left[\frac{\text{中和剤の添加質量 (g)}}{\text{中和剤の当量}} \right] \div \left[\left(\frac{\text{複合樹脂の酸価 (mg KOH/g)}}{\text{樹脂の質量 (g)}} \right) \times (56 \times 1000) \right] \right\} \times 100$$

[0061] 添加する水性媒体の量は、樹脂粒子（A）の分散安定性を向上させる観点、及び後の凝集工程で均一な凝集粒子を得る観点から、樹脂粒子（A）を構成する樹脂100質量部に対して、好ましくは100質量部以上、より好ましくは200質量部以上、更に好ましくは300質量部以上であり、そして、好ましくは900質量部以下、より好ましくは800質量部以下、更に好ましくは600質量部以下である。

水性媒体を添加する際の温度は、樹脂粒子（A）の分散安定性を向上させる観点から、樹脂のガラス転移温度以上が好ましい。具体的には、水性媒体を添加する際の温度は、樹脂粒子（A）の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは30℃以上、より好ましくは50℃以上、更に好ましくは60℃以上であり、そして、好ましくは85℃以下、より好ましくは80℃以下、更に好ましくは75℃以下である。

水性媒体の添加速度は、小粒径の樹脂粒子（A）を得る観点から、転相が終了するまでは、樹脂粒子（A）を構成する樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1質量部/分以上、より好ましくは0.5質量部/分以上、更に好ましくは1質量部/分以上、より更に好ましくは5質量部/分以上であり、そして、好ましくは50質量部/分以下、より好ましくは30質量部/分以下、更に好ましくは20質量部/分以下、より更に好ましくは10質量部/分以下である。転相後の水性媒体の添加速度には制限はない。

[0062] 転相乳化の後に、必要に応じて、転相乳化で得られた分散液から有機溶媒を除去する工程を有していてもよい。

有機溶媒の除去方法は、特に限定されず、任意の方法を用いることができるが、水性媒体に溶解しているため蒸留するのが好ましい。また、有機溶媒は、完全に除去されず水分散液中に残留していてもよい。この場合、有機溶媒の残存量は、水分散液中、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下、更に好ましくは実質的に0%である。

なお、当該実質的に0%とは、樹脂粒子の水性分散液中の有機溶媒の残存量が、0.01質量%以下であることを意味し、より更に好ましくは0.0

0.1質量%以下である。

[0063] 蒸留によって有機溶媒の除去を行う場合、攪拌を行いながら、使用する有機溶媒の沸点以上の温度に昇温して留去するのが好ましい。また、樹脂粒子（A）の分散安定性を維持する観点から、減圧下で、その圧力における使用する有機溶媒の沸点以上の温度に昇温して留去するのがより好ましい。なお、減圧した後昇温しても、昇温した後減圧してもよい。樹脂粒子（A）の分散安定性を維持する観点から、温度及び圧力を一定にして留去するのが好ましい。

[0064] <<方法（1-2）>>

方法（1-2）は、樹脂、及び必要に応じてその他前記の任意成分を溶融して混合して得られた樹脂混合物に、水性媒体を添加して転相乳化する方法である。

方法（1-2）では、まず、樹脂、必要に応じて界面活性剤、その他の前記の任意成分を溶融して混合し、樹脂混合物を得る。

樹脂が、複数の樹脂からなる場合には、複数の樹脂を予め、混合したものをを用いてもよいが、他の成分を添加する際に同時に添加し、溶融して混合することによって樹脂混合物を得てもよい。

樹脂混合物を得る方法としては、樹脂、必要に応じて界面活性剤、その他の前記の任意成分、及び中和剤を容器に入れ、攪拌機によって攪拌しながら、樹脂を溶融して均一に混合する方法が好ましい。

中和剤の好ましい態様は、前記方法（1-1）と同じである。

樹脂を溶融し混合する際の温度は、均質な樹脂粒子を得る観点から、樹脂のガラス転移温度以上が好ましく、水性媒体の沸点以下が好ましい。具体的には、好ましくは70℃以上、より好ましくは80℃以上、更に好ましくは90℃以上であり、また、好ましくは100℃以下、より好ましくは98℃以下である。

次に、前記の樹脂混合物に水性媒体を添加して、転相し、樹脂粒子（A）の水分散液を得る。

水性媒体を添加する際の温度は、均質な樹脂粒子を得る観点から、樹脂のガラス転移温度以上が好ましく、水性媒体の沸点以下が好ましい。具体的には、好ましくは70℃以上、より好ましくは80℃以上、更に好ましくは90℃以上であり、また、好ましくは100℃以下、より好ましくは98℃以下である。

水性媒体の好適使用量及び好適添加速度は、前記方法（1-1）と同じである。

[0065] [樹脂粒子（A）の水分散液の物性等]

転相乳化により得られる樹脂粒子（A）の水分散液の固形分濃度は、トナーの生産性を向上させる観点及び樹脂粒子（A）の水分散液の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、より更に好ましくは25質量%以下である。

なお、固形分は不揮発性成分の総量である。

[0066] 水分散液中の樹脂粒子（A）の体積平均粒径（ D_v ）は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは0.02 μm 以上、より好ましくは0.03 μm 以上、更に好ましくは0.04 μm 以上であり、そして、好ましくは1.00 μm 以下、より好ましくは0.50 μm 以下、更に好ましくは0.20 μm 以下、より更に好ましくは0.10 μm 以下、より更に好ましくは0.09 μm 以下、より更に好ましくは0.08 μm 以下である。ここで、体積平均粒径（ D_v ）は、実施例に記載の方法で求められる。

[0067] （離型剤粒子の水分散液の製造）

離型剤粒子の水分散液は、前述の離型剤と、前述の樹脂粒子（A）の水分散液と必要に応じて水性媒体とを混合することにより得られる。

工程（1）においては、離型剤と、樹脂粒子（A）を用いて離型剤粒子を調製することで、ポリエステル樹脂セグメント（a1）が適度に極性を有するために、特に界面活性剤を使用しなくても離型剤を水性媒体中に分散させ

ることが可能となる。

[0068] 離型剤粒子の水分散液は、離型剤と樹脂粒子（A）と必要に応じて水性媒体とを、離型剤の融点以上の温度で、分散機を用いて分散することによって得ることが好ましい。用いる分散機としては、得られるトナーの定着可能温度範囲を広くする観点及び耐久性を向上させる観点から、ホモジナイザー、高压分散機、超音波分散機等が好ましく、超音波分散機がより好ましい。分散時間は用いる分散機により適宜設定すればよい。

超音波分散機としては、例えば超音波ホモジナイザーが挙げられる。その市販品としては、「US-150T」、「US-300T」、「US-600T」（日本精機製作所社製）、SONIFIER 4020-400、SONIFIER 4020-800（ブランソン社製）が挙げられる。

また、前記分散機を使用する前に、離型剤、及び樹脂粒子（A）の水分散液、必要に応じて水性媒体を、あらかじめホモミキサー、ボールミル等の混合機で予備分散させておいてもよい。

[0069] 本製造で用いる水性媒体の好ましい態様は、前記樹脂粒子（A）を得る際に用いられるものと同様である。

[0070] 離型剤粒子の分散安定性を向上させる観点、離型剤の脱離及び露出を抑制する観点、後の凝集工程で均一な凝集粒子を得る観点、及び融着工程の加熱後でもトナー中に離型剤を含有させる観点から、離型剤と樹脂粒子（A）の質量比〔離型剤／樹脂粒子（A）〕は、好ましくは100／1～100／100、より好ましくは100／10～100／60、更に好ましくは100／20～100／50、より更に好ましくは100／25～100／45である。

[0071] 離型剤の脱離及び露出を抑制し印刷時のベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、離型剤粒子の水分散液は、界面活性剤を含有しないことが好ましいが、本発明の効果を阻害しない程度であれば界面活性剤を含有してもよい。

当該観点から、界面活性剤を含有する場合、離型剤粒子中の離型剤100

質量部に対する界面活性剤の量は、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下、更に好ましくは0.1質量部以下であり、また、離型剤粒子の分散安定性を向上させるために使用する場合には、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.02質量部以上、更に好ましくは0.05質量部以上である。

[0072] 工程(1)では、離型剤と樹脂粒子(A)とを水性媒体中に添加し、離型剤の融点以上の温度で加熱しながら分散させるのが好ましい。

この分散時の加熱温度は、具体的には、離型剤粒子の水分散液の生産性を向上させる観点から、好ましくは離型剤の融点以上かつ80℃以上、より好ましくは85℃以上、更に好ましくは90℃以上であり、また、好ましくは100℃以下、より好ましくは98℃以下、更に好ましくは95℃以下である。

また分散時の加熱時間は、離型剤粒子の水分散液の生産性を向上させる観点から、好ましくは5分以上、より好ましくは10分以上、更に好ましくは15分以上であり、また、好ましくは3時間以下、より好ましくは2時間以下、更に好ましくは1時間以下である。

[0073] 離型剤粒子の水分散液の固形分濃度は、離型剤粒子の分散安定性を向上させる観点、取扱いを容易にする観点、及びトナーの生産性を向上させる観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、また、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下である。

[0074] 離型剤粒子の体積中位粒径(D_{50})は、後の凝集工程で均一な凝集粒子を得る観点、並びに離型剤の脱離及び露出を抑制し印刷時のベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは0.05 μm 以上、より好ましくは0.20 μm 以上、更に好ましくは0.40 μm 以上、より更に好ましくは0.45 μm 以上であり、また、好ましくは1.00 μm 以下、より好ましくは0.80 μm 以下、更に好ましくは0.70 μm 以下、より更に好ましくは0.65 μm 以下、より更に好ましくは0.60 μm 以下である。

[0075] 離型剤粒子の体積中位粒径 (D_{50}) と樹脂粒子 (A) の体積平均粒径 (D_v) の比〔離型剤粒子の体積中位粒径 (D_{50}) / 樹脂粒子 (A) の体積平均粒径 (D_v)〕は、離型剤粒子の分散安定性を向上させる観点、並びに離型剤の脱離及び露出を抑制し印刷時のベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは1.0以上、より好ましくは3.0以上、更に好ましくは5.0以上であり、そして、好ましくは50以下、より好ましくは30以下、更に好ましくは15以下、より更に好ましくは12以下、より更に好ましくは10以下、より更に好ましくは8.5以下である。

[0076] <工程(2)>

工程(2)は、工程(1)で得られた離型剤粒子の水分散液と、樹脂粒子(B)の水分散液とを混合し、凝集させて、凝集粒子を得る工程である。

工程(2)において用いられる樹脂粒子(B)の総量100質量部に対する、離型剤粒子の量は、離型剤の脱離及び露出を抑制し印刷時のベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1質量部以上、より更に好ましくは3質量部以上であり、また、好ましくは15質量部以下、より好ましくは10質量部以下、更に好ましくは8質量部以下、より更に好ましくは6質量部以下である。

[0077] また、工程(2)は、次の工程(2A)を含んでいてもよく、工程(2A)の後に更に工程(2B)を含んでもよい。

工程(2A)：工程(1)で得られた離型剤粒子の水分散液、樹脂粒子(B)の水分散液、及び凝集剤を、水性媒体中で混合して凝集粒子(1)を得る工程

工程(2B)：工程(2A)で得られた凝集粒子(1)に、樹脂粒子(B)を一時に又は複数回分割して添加して、樹脂粒子(B)を付着してなる凝集粒子(2)（樹脂粒子(B)付着凝集粒子）を得る工程

なお、工程(2)、特に工程(2A)において、着色剤を添加してもよい。

また、工程（２Ａ）で添加する樹脂粒子（Ｂ）を樹脂粒子（Ｂ１）といい、工程（２Ｂ）で添加する樹脂粒子（Ｂ）を樹脂粒子（Ｂ２）ということがある。

[0078] （樹脂粒子（Ｂ））

樹脂粒子（Ｂ）は、トナーの結着樹脂として機能する。

本発明における樹脂粒子（Ｂ）は、離型剤の脱離及び露出を抑制しベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、ポリエステル樹脂からなるセグメント（b 1）を50質量%以上含有する。

トナーの母体である結着樹脂を形成する樹脂粒子（Ｂ）に合わせ、離型剤の分散剤として機能する樹脂粒子（Ａ）にもポリエステル樹脂セグメント（a 1）を含有することで、工程（１）で得られた離型剤粒子と樹脂粒子（Ｂ）との親和性が高まり、かつ離型剤粒子が界面活性剤を含有していない又は含有量が少ないことから、工程（２）において、離型剤粒子を樹脂粒子（Ｂ）と凝集させた後でも離型剤が脱離を起こしにくく、そして、離型剤のトナー表面への露出が抑制されることから、印刷時のベタ追従性が改善するものと考えられる。

[0079] 〔樹脂粒子（Ｂ）を構成する樹脂〕

樹脂粒子（Ｂ）は、離型剤の脱離及び露出を抑制しベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、ポリエステル樹脂からなるセグメント（b 1）を50質量%以上含有する。すなわち、樹脂粒子（Ｂ）を構成する樹脂は、ポリエステル樹脂を50質量%以上含有してもよく、ポリエステルセグメント（b 1）を50質量%以上有する複合樹脂を含有してもよく、樹脂粒子（Ｂ）を構成する樹脂として、ポリエステルに相当する部分を50質量%以上含有すればよい。

樹脂粒子（Ｂ）を構成する樹脂中のポリエステル樹脂セグメント（b 1）の含有量は、離型剤の脱離及び露出を抑制し印刷時のベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、樹脂中、50質量%以上であり、好ましくは55質量%以上、より好ましくは58質量%以上、更に好ましくは60質量%以上で

ある。

樹脂粒子（B）を構成する樹脂としては、ポリエステル樹脂以外に、トナーに用いられる公知の樹脂、例えば、スチレン-アクリル共重合体、エポキシ、ポリカーボネート、ポリウレタン等を使用することができる。また、樹脂粒子（B）を構成する樹脂としては、前述のポリエステル樹脂セグメント（a1）とビニル系樹脂セグメント（a2）とを有する複合樹脂を使用することもできる。

樹脂粒子（B）中における樹脂の含有量は、離型剤の脱離及び露出を抑制し印刷時のベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上であり、また、樹脂粒子の水分散液の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは100質量%以下、より好ましくは99質量%以下、更に好ましくは98質量%以下である。

離型剤の脱離及び露出を抑制し印刷時のベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、樹脂粒子（B）を構成する樹脂中におけるポリエステル樹脂及び前述の複合樹脂の総量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは100質量%である。

[0080] 樹脂粒子（B）を構成する樹脂として複合樹脂を使用する場合、使用できる複合樹脂の詳細は、樹脂粒子（A）を構成する複合樹脂に関して説明したとおりであり、樹脂粒子（A）中の複合樹脂と同一の複合樹脂を用いてもよく、異なる複合樹脂を用いてもよい。

[0081] <<ポリエステル樹脂>>

樹脂粒子（B）を構成する樹脂としてポリエステル樹脂を用いる場合、当該ポリエステル樹脂を構成する原料モノマーは、アルコール成分と酸成分からなり、任意のアルコール成分と、酸成分としては任意のカルボン酸成分とが用いられる。

カルボン酸成分としては、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、3

価以上の多価カルボン酸、並びにそれらの酸無水物及びそれらの炭素数 1 以上 3 以下のアルキルエステル等が挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸としては、前述のセグメント (a 1) を構成する酸成分と同様のものが好適に用いられる。これらの中でも、フマル酸、アジピン酸、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基で置換されたコハク酸、セバシン酸、コハク酸、及びその酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種がより好ましく、フマル酸、アジピン酸、並びに炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基で置換されたコハク酸の酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が更に好ましい。

[0082] 芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。これらの中なかでも、トナーの耐久性及び帯電性を向上させる観点から、芳香族ジカルボン酸を含有することが好ましく、テレフタル酸がより好ましい。

3 価以上の多価カルボン酸としては、芳香族多価カルボン酸が挙げられる。3 価以上の芳香族多価カルボン酸の具体例としては、トリメリット酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等が挙げられ、なかでもトナーの低温定着性及び耐久性を向上させる観点から、トリメリット酸及びその酸無水物が好ましく、トリメリット酸無水物がより好ましい。

カルボン酸成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0083] ポリエステル樹脂を構成する酸成分中の脂肪族ジカルボン酸成分の含有量は、離型剤の脱離及び露出を抑制し印刷時のベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは 10 質量%以上、より好ましくは 15 質量%以上、更に好ましくは 20 質量%以上であり、また、トナーの耐久性を向上させる観点から、好ましくは 97 質量%以下、より好ましくは 95 質量%以下、更に好ましくは 93 質量%以下である。

[0084] アルコール成分としては、芳香族ジオール、主鎖炭素数 2 以上 12 以下の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、3 価以上の多価アルコール、又はそれら

の炭素数 2 以上 4 以下のアルキレンオキサイド（平均付加モル数 1 以上 1.6 以下）付加物等が挙げられる。

アルコール成分の好ましい具体例としては、前述のセグメント（a 1）を構成する酸成分と同様のものが好適に用いられる。これらの中でも、トナーの耐久性を向上させる観点から、芳香族ジオール及び脂環式ジオールが好ましく、ポリオキシプロピレン-2，2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン-2，2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン等のビスフェノール A の炭素数 2 以上 3 以下のアルキレンオキサイド（平均付加モル数 1 以上 1.6 以下）付加物がより好ましい。また、2，2'-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン等の水素添加ビスフェノール A を含有してもよい。

当該アルコール成分中における芳香族ジオールの含有量は、好ましくは 60 モル%以上、より好ましくは 80 モル%以上、更に好ましくは 90 モル%以上、より更に好ましくは 95 モル%以上、より更に好ましくは 100 モル%である。

[0085] ポリエステル樹脂は、例えば、前記アルコール成分と前記カルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて、必要に応じエステル化触媒、重合禁止剤等を用いて、重縮合することにより製造することができる。その際、前述の複合樹脂の製造で例示した重縮合反応の条件、及びエステル化触媒、エステル化助触媒、重合禁止剤等が好適に使用できる。

[0086] 樹脂粒子（B）を構成する樹脂の軟化点は、離型剤の脱離及び露出を抑制し印刷時のベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは 80℃以上、より好ましくは 85℃以上、更に好ましくは 88℃以上であり、また、好ましくは 110℃以下、より好ましくは 105℃以下、更に好ましくは 100℃以下、より更に好ましくは 95℃以下である。

樹脂粒子（B）を構成する樹脂のガラス転移温度は、離型剤の脱離及び露出を抑制し印刷時のベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは 30℃以上、より好ましくは 32℃以上、更に好ましくは 35℃以上であり

、また、好ましくは60℃以下、より好ましくは55℃以下、更に好ましくは50℃以下である。

[0087] 樹脂粒子（B）を構成する樹脂の酸価は、樹脂粒子の水分散液の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは5 mg KOH/g以上、より好ましくは6 mg KOH/g以上、更に好ましくは8 mg KOH/g以上、より更に好ましくは10 mg KOH/g以上であり、また、好ましくは35 mg KOH/g以下、より好ましくは32 mg KOH/g以下、更に好ましくは30 mg KOH/g以下である。

軟化点、ガラス転移温度、及び酸価は、アルコール成分とカルボン酸成分の種類、仕込み比率、重縮合の温度、反応時間を調節することにより所望のものを得ることができる。

[0088] ポリエステル樹脂セグメント（b1）の由来成分中における、上記酸成分及びアルコール成分の合計量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは100質量%である。

また、アルコール成分100モル部に対する、酸成分の割合は、好ましくは70モル部以上、より好ましくは75モル部以上、更に好ましくは80モル部以上であり、また、好ましくは120モル部以下、より好ましくは110モル部以下、更に好ましくは105モル部以下である。

[0089] [樹脂粒子（B）中におけるその他の成分]

樹脂粒子（B）には、本発明の効果を損なわない範囲で、着色剤、離型剤、帯電制御剤を含有させてもよい。また、必要に応じて、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤等の添加剤等を含有させてもよい。

なお、着色剤は、後述するとおり、樹脂粒子（B）とは別に着色剤含有粒子として用意しておき、当該着色剤含有粒子を樹脂粒子（B）と共に凝集させて、凝集粒子とするのが好ましい。

[0090] （樹脂粒子（B）の製造）

樹脂粒子（B）は、樹脂、必要に応じて界面活性剤、その他の前記の任意

成分を水性媒体中に分散させ、樹脂粒子（Ｂ）の水分散液として得る方法によって製造することが好ましい。

樹脂粒子（Ｂ）の水分散液の製造に用いられる水性媒体としては、前記樹脂粒子（Ａ）の水分散液の製造において用いられるものと同じく水を主成分とするものが好ましく、樹脂粒子（Ｂ）の水分散液の分散安定性を向上させる観点及び環境性の観点から、水性媒体中の水の含有量は、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、更に好ましくは９５質量％以上、より更に好ましくは９８質量％以上、より更に好ましくは１００質量％である。水としては、脱イオン水又は蒸留水が好ましく用いられる。

樹脂粒子（Ｂ）の水分散液を得る方法としては、前記樹脂粒子（Ａ）の水分散液の製造において説明した転相乳化による方法が好ましく、使用する中和剤、界面活性剤等や分散条件等の好ましい態様も同じである。

[0091] 界面活性剤は、離型剤の脱離及び露出の抑制の観点、トナーのベタ追従性、離型性及び低温定着性を向上させる観点からは使用しない方がよいが、水性媒体中における分散安定性の観点からは、界面活性剤を少量含有してもよい。界面活性剤の好適例は、前述のとおりである。

樹脂粒子（Ｂ）１００質量部に対する界面活性剤の使用量は、水性媒体中における分散安定性の観点から、好ましくは０質量％以上、より好ましくは０．５質量％以上、更に好ましくは１質量％以上であり、また、離型剤の脱離及び露出の抑制の観点、トナーのベタ追従性、離型性及び低温定着性を向上させる観点からは、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、更に好ましくは５質量％以下である。

[0092] 樹脂粒子（Ｂ）の水分散液の固形分濃度は、樹脂粒子の水分散液の分散安定性を向上させる観点、取扱いを容易にする観点、及びトナーの生産性を向上させる観点から、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは１５質量％以上、更に好ましくは２０質量％以上であり、また、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４０質量％以下、更に好ましくは３５質量％以下である。なお、固形分には樹脂、顔料、界面活性剤などの不揮発性成分が含まれ

る。

[0093] 樹脂粒子（B）の水分散液中の樹脂粒子（B）の体積中位粒径（ D_{50} ）は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.08\mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは $1.00\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.50\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.30\mu\text{m}$ 以下である。

[0094]（着色剤）

工程（2）では、更に着色剤を添加して凝集粒子（1）を得てもよい。この場合、着色剤を水性媒体に分散させた着色剤分散液を用意し、当該着色剤分散液を工程（2）において添加して、凝集粒子を得てもよい。

着色剤としては、顔料及び染料が用いられ、トナーの画像濃度を向上させる観点から、顔料が好ましい。

顔料の具体例としては、カーボンブラック、無機系複合酸化物、ベンジジンイエロー、ブリリアンカーミン3B、ブリリアンカーミン6B、ベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、銅フタロシアニン、フタロシアニングリーン等が挙げられ、これらの中でも銅フタロシアニンが好ましい。

染料の具体例としては、アクリジン系、アゾ系、ベンゾキノン系、アジン系、アントラキノン系、インジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系等が挙げられる。

着色剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0095] 着色剤分散液は、着色剤と、必要に応じて界面活性剤とを、水性媒体と混合することにより好適に製造することができる。この際、ホモジナイザー等を用いて分散させるのが好ましい。

着色剤の水性媒体への分散は、着色剤の分散安定性を向上させる観点から、界面活性剤の存在下で行うことが好ましい。

[0096] 着色剤の製造に用いる界面活性剤としては、前述の樹脂粒子（A）の水分散液の製造で挙げたものが使用でき、好ましくはアニオン性界面活性剤であ

る。アニオン性界面活性剤の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム等が挙げられ、好ましくはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムである。

[0097] 水性媒体としては、前述の樹脂粒子（A）の水分散液の製造で挙げたものが好ましい。

着色剤分散液中における固形分の含有量及び着色剤の含有量は、それぞれ、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であり、また、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。

着色剤100質量部に対する、界面活性剤の量は、着色剤粒子の分散安定性を向上させる観点、及び離型剤の脱離及び露出を抑制する観点から、好ましくは10質量部以上、より好ましくは15質量部以上、更に好ましくは20質量部以上であり、また、好ましくは40質量部以下、より好ましくは35質量部以下、更に好ましくは30質量部以下である。

[0098] 着色剤分散液中における着色剤粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）は、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.08\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.10\mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは $0.30\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.20\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.15\mu\text{m}$ 以下である。

[0099] （工程（2A））

工程（2A）では、前述の離型剤粒子の水分散液、樹脂粒子（B1）の水分散液、及び必要に応じて凝集剤を混合し、凝集させて、凝集粒子（1）を得る。この際、前述の離型剤粒子の水分散液、樹脂粒子（B1）の水分散液、並びに必要に応じて凝集剤、着色剤及び水性媒体を添加し、混合して凝集粒子（1）の水分散液を得るのが好ましい。

[0100] まず、樹脂粒子（B1）及び離型剤粒子を水性媒体中で混合して、混合分散液を得る。

なお、樹脂粒子（B1）中に着色剤を混合しなかった場合には、本混合分

散液中に着色剤を混合することが好ましい。この場合、着色剤を前述の着色剤分散液として混合することが好ましい。着色剤を添加する場合、工程（2A）と工程（2B）の一方又は双方で添加してもよいが、工程（2A）で添加し、工程（2B）では添加しないのが好ましい。これにより、着色剤がトナーから脱離することがより抑制される。

また、混合分散液には、本発明の効果を阻害しない範囲で樹脂粒子（B1）以外の樹脂粒子を混合してもよい。

混合の順に制限はなく、いずれかを順に添加してもよいし、同時に添加してもよい。

[0101] 樹脂粒子（B1）及び離型剤粒子を含む混合分散液100質量部中、樹脂粒子（B1）の含有量は、離型剤の脱離及び露出を抑制し印刷時のベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは10質量部以上、より好ましくは15質量部以上であり、また、好ましくは40質量部以下、より好ましくは30質量部以下である。

また、着色剤の含有量は、トナーの画像濃度を向上させる観点から、樹脂粒子（B1）100質量部に対して、好ましくは2質量部以上、より好ましくは3質量部以上であり、また、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。

離型剤粒子の含有量は、トナーの離型性を向上させる観点、離型剤の脱離及び露出を抑制し印刷時のベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、樹脂粒子（B1）100質量部に対して、好ましくは2質量部以上、より好ましくは5質量部以上であり、また、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下である。

混合温度は、凝集を制御して目的の粒径の凝集粒子を得る観点から、好ましくは0℃以上40℃以下である。

[0102] 次に、混合分散液中の粒子を凝集させて、凝集粒子（1）の水分散液を好適に得ることができる。凝集を効率的に行うために凝集剤を添加することが好ましい。

凝集剤の具体例としては、第四級塩のカチオン性界面活性剤、ポリエチレンイミン等の有機系凝集剤；無機金属塩、無機アンモニウム塩、2価以上の金属錯体等の無機系凝集剤が挙げられる。

無機金属塩としては、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、硝酸カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム等の金属塩、及びポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム等の無機金属塩重合体が挙げられる。無機アンモニウム塩としては、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム等が挙げられる。

[0103] 凝集剤は、過剰な凝集を防ぎつつ目的の粒径のトナーを得る観点から、電解質を用いることが好ましく、塩を用いることがより好ましい。その価数としては1～5価が好ましく、1～2価がより好ましく、1価が更に好ましい。すなわち、1価の塩を用いることがより更に好ましい。ここで1価の塩とは、該塩を構成する金属イオン又は陽イオンの価数が1であることを意味する。1価の塩としては、前記無機金属塩、無機アンモニウム塩等が挙げられ、無機アンモニウム塩が好ましい。

凝集剤としては、凝集性を向上させ均一な凝集粒子を得る観点から、無機アンモニウム塩が好ましく、硫酸アンモニウムがより好ましい。

[0104] 凝集剤の使用量は、樹脂粒子の凝集を制御して目的の粒径を得る観点から、樹脂粒子（B）を構成する樹脂100質量部に対して1質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましく、20質量部以上が更に好ましい。また、トナーの耐久性を向上させる観点から、樹脂粒子（A）及び樹脂粒子（B1）を構成する樹脂100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、40質量部以下がより好ましく、35質量部以下が更に好ましい。

[0105] 凝集の方法としては、混合分散液の入った容器に、凝集剤を好ましくは水性媒体溶液にして滴下する。樹脂粒子の凝集を制御して所望の粒径を得る観点から、水溶液として、滴下することが好ましい。凝集剤の水溶液の濃度は、樹脂粒子の凝集を制御して所望の粒径を得る観点から、好ましくは3質量

%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは7質量%以上であり、また、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下である。凝集剤は、一時に添加しても良いし、連続的あるいは断続的に添加してもよい。また、分割して添加することもできる。凝集剤の添加時及び添加終了後には十分な攪拌をすることが好ましい。

凝集を制御して目的の粒径の凝集粒子を得る観点及びトナーの生産性を向上させる観点から、凝集剤の滴下時間は1分以上120分以下が好ましい。また、滴下温度は凝集を制御して目的の粒径の凝集粒子を得る観点から0℃以上50℃以下が好ましい。

更に、凝集を促進させ、凝集粒子の粒径を制御し粗大粒子の生成を抑制する観点から、凝集剤を添加した後に分散液の温度を上げて保持することが好ましい。保持する温度としては、50℃以上70℃以下が好ましい。凝集粒子の体積中位粒径(D_{50})をモニタリングすることによって、凝集の進行を確認することが好ましい。体積中位粒径(D_{50})の測定は実施例に記載の方法によって行う。

[0106] 得られる凝集粒子(1)の体積中位粒径(D_{50})は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは15 μm 以下、より好ましくは10 μm 以下、更に好ましくは8 μm 以下であり、また、好ましくは1 μm 以上、より好ましくは2 μm 以上、更に好ましくは3 μm 以上である。凝集粒子(1)の体積中位粒径(D_{50})は、具体的には実施例に記載の方法で求められる。

また、凝集粒子(1)中の微粉量は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下である。

ここで、微粉とは、2 μm 以下の粒子(微粒子)のことをいい、凝集粒子(1)中の微粉量とは、凝集粒子(1)中における微粒子の含有量のことをいう。微粉量の測定方法は実施例に示すとおりである。

[0107] (工程(2B))

工程（２Ｂ）は、工程（２Ａ）で得られた凝集粒子（１）に、樹脂粒子（Ｂ２）を一時に又は複数回分割して添加して、樹脂粒子（Ｂ２）を付着してなる凝集粒子（２）（樹脂粒子（Ｂ）付着凝集粒子）を得る工程である。この際、工程（２Ａ）で説明した凝集粒子（１）の水分散液に、樹脂粒子（Ｂ２）を一時に又は複数回分割して添加して、樹脂粒子（Ｂ２）を付着してなる凝集粒子（２）（樹脂粒子（Ｂ）付着凝集粒子）の水分散液を得るのが好ましい。

本工程（２Ｂ）を実施することにより、離型剤等がトナー粒子から脱離することをより良好に防止することができる。

[0108] 樹脂粒子（Ｂ２）を複数回に分割して添加する場合、各々の樹脂粒子（Ｂ２）の量は同量であることが好ましい。また、樹脂粒子（Ｂ２）を複数回に分割して添加してもよく、分割することなく添加してもよい。樹脂粒子（Ｂ２）を複数回に分割して添加する場合、その回数については特に制限はないが、形成される凝集粒子（２）の粒径を制御する観点から、好ましくは２回以上であり、また、凝集粒子（２）の生産性を向上させる観点から、好ましくは１０回以下、より好ましくは８回以下である。

本工程（２Ｂ）においては、樹脂粒子（Ｂ２）は、工程（２Ａ）における樹脂粒子（Ｂ１）と同じものであってもよく、異なる組成の樹脂粒子（Ｂ２）であってもよい。

[0109] 工程（２Ｂ）で用いる樹脂粒子（Ｂ２）を構成する樹脂の好適な軟化点、ガラス転移温度、及び酸価は、工程（２Ａ）で用いる樹脂粒子（Ｂ１）を構成する樹脂と同様である。

[0110] 凝集粒子（２）の水分散液における凝集粒子（１）と、工程（２Ｂ）で添加する樹脂粒子（Ｂ２）との配合比（凝集粒子（１）／樹脂粒子（Ｂ２））は、離型剤の脱離及び露出を抑制し印刷時のベタ追従性に優れるトナーを得る観点から、質量比で、好ましくは０．１以上、より好ましくは０．５以上、更に好ましくは１．０以上であり、また、好ましくは５．０以下、より好ましくは４．０以下、更に好ましくは３．０以下である。

本工程（２Ｂ）における樹脂粒子（Ｂ２）の添加時期は、凝集粒子（１）に付着させることができれば特に制限はないが、凝集粒子（２）の粒径を制御する観点から、最初の凝集剤の添加終了後、融着工程までの間であることが好ましい。

凝集粒子（１）の分散液に樹脂粒子（Ｂ２）の分散液を添加するときには、凝集粒子（１）に樹脂粒子（Ｂ２）を効率的に付着させるために、前記凝集剤を本工程で用いてもよい。

[0111] 本工程における系内の温度は、凝集粒子（２）の粒径を制御する観点から、５０℃以上７０℃以下が好ましい。

凝集粒子（２）の体積中位粒径（ D_{50} ）は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは２μm以上、より好ましくは３μm以上、更に好ましくは４μm以上であり、また、好ましくは１０μm以下、より好ましくは９μm以下、更に好ましくは８μm以下である。

[0112] また、凝集粒子（２）中の微粉量は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは１０質量%以下、より好ましくは８質量%以下、より更に好ましくは５質量%以下である。

ここで、微粉とは、２μm以下の粒子（微粒子）のことをいい、凝集粒子（２）中の微粉量とは、凝集粒子（２）中における微粒子の含有量のことをいう。微粉量の測定方法は実施例に示すとおりである。

[0113] 樹脂粒子（Ｂ２）を添加し、トナーとして適度な粒径に成長したところで凝集を停止させる。

凝集を停止させる方法としては、分散液を冷却する方法、凝集停止剤を添加する方法等が挙げられるが、不必要な凝集を確実に防止する観点から、凝集停止剤を添加して凝集を停止させる方法が好ましい。

凝集停止剤としては、界面活性剤を用いることが好ましく、アニオン性界面活性剤を用いることがより好ましい。アニオン性界面活性剤としては、アルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、及びポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩が挙げられ、ポリオキ

シエチレンアルキルエーテル硫酸塩が好ましく、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウムがより好ましい。

前記凝集停止剤は１種を単独で用いてもよいが、２種以上組み合わせて使用することもできる。

前記凝集停止剤の添加量は、凝集を停止する観点から、凝集粒子（１）を構成する樹脂あるいは凝集粒子（２）を構成する樹脂（すなわち、凝集粒子（１）を構成する樹脂及び樹脂粒子（Ｂ）を構成する樹脂の総量）１００質量部に対して、好ましくは０．１質量部以上、より好ましくは１質量部以上、更に好ましくは２質量部以上であり、また、トナーへの残留を低減する観点から、好ましくは１０質量部以下、より好ましくは５質量部以下である。凝集停止剤は、前記添加量であれば、いかなる形態で添加してもよいが、生産性を向上させる観点から、水溶液で添加することが好ましい。

[0114] 凝集停止剤を添加する温度は、トナーの生産性を向上させる観点から、凝集粒子の分散液を保持する温度と同じであることが好ましく、５０℃以上７０℃以下であることが好ましい。

[0115] <工程（３）>

工程（３）は、工程（２）で得られた凝集粒子を融着させて、融着粒子を得る工程である。

ここで、「工程（２）で得られた凝集粒子」とは、工程（２Ｂ）を実施しない場合には工程（２Ａ）で得られた凝集粒子（１）のことをいい、工程（２Ｂ）を実施する場合には工程（２Ｂ）で得られた凝集粒子（２）のことをいう。

融着の際、工程（２）で得られた凝集粒子中の樹脂粒子や離型剤粒子が、主として物理的に付着している状態であったものが、融着されて一体となり、融着粒子となっていると推定される。

[0116] 融着時における加熱温度は、凝集粒子の融着性を向上させる観点及びトナーの生産性を向上させる観点から、凝集粒子（２）を構成する樹脂のガラス転移温度以上かつ１００℃以下となるような温度であることが好ましく、よ

り好ましくは凝集粒子（２）を構成する樹脂のガラス転移温度以上かつ 90℃以下となるような温度、更に好ましくは凝集粒子（２）を構成する樹脂のガラス転移温度以上かつ 85℃以下となるような温度である。

[0117] 高画質の画像を得る観点から、本工程で得られる融着粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）は、好ましくは 2 μm 以上、より好ましくは 3 μm 以上、更に好ましくは 4 μm 以上であり、また、好ましくは 20 μm 以下、より好ましくは 15 μm 以下、更に好ましくは 10 μm 以下、より更に好ましくは 8 μm 以下である。

また、融着粒子の円形度は、トナーの飛散を低減し高画質の画像を得る観点から、好ましくは 0.900 以上、より好ましくは 0.950 以上、更に好ましくは 0.970 以上であり、また、好ましくは 0.990 以下、より好ましくは 0.985 以下、更に好ましくは 0.980 以下である。当該融着粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）及び円形度は、具体的には実施例に記載の方法で求められる。

[0118] <後処理工程>

本発明においては、工程（３）の後に後処理工程を行ってもよく、融着粒子を単離することによってトナー粒子を得ることが好ましい。

工程（３）で得られた融着粒子は、水性媒体中に存在するため、まず、固液分離を行うことが好ましい。固液分離には、吸引濾過法等が好ましく用いられる。

固液分離後に洗浄を行うことが好ましい。樹脂粒子（Ａ）及び（Ｂ）の製造の際に非イオン性界面活性剤を用いた場合、添加した非イオン性界面活性剤も除去することが好ましいため、非イオン性界面活性剤の曇点以下で水性媒体により洗浄することが好ましい。洗浄は複数回行うことが好ましい。

次に乾燥を行うことが好ましいが、乾燥時の温度は、融着粒子自体の温度が、融着粒子を構成する樹脂のガラス転移温度より 5℃以上低くなるように設定することが好ましく、10℃以上低くなるように設定することがより好ましい。

乾燥方法としては、真空低温乾燥法、振動型流動乾燥法、スプレードライ法、冷凍乾燥法、フラッシュジェット法等、任意の方法を採用することができる。トナー粒子の乾燥後の水分含量は、トナーの帯電性を向上させる観点から、好ましくは1.5質量%以下、より好ましくは1.0質量%以下である。

[0119] トナー粒子又は後述するトナーの体積中位粒径 (D_{50}) は、高画質の画像を得る観点から、好ましくは2 μm 以上、より好ましくは3 μm 以上、更に好ましくは4 μm 以上であり、また、好ましくは20 μm 以下、より好ましくは15 μm 以下、更に好ましくは10 μm 以下、より更に好ましくは8 μm 以下である。

トナー粒子の体積中位粒径 (D_{50}) は、実施例記載の方法で求められる。

[0120] トナー粒子又はトナーの円形度は、トナーの飛散を低減し高画質の画像を得る観点から、好ましくは0.900以上、より好ましくは0.950以上、更に好ましくは0.970以上であり、また、好ましくは0.990以下、より好ましくは0.985以下、更に好ましくは0.980以下である。

[0121] トナー粒子又はトナー中の微粉量は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下である。

ここで、微粉とは、2 μm 以下の粒子（微粒子）のことをいい、トナー粒子又はトナー中の微粉量とは、トナー粒子又はトナー中における微粒子の含有量のことをいう。微粉量の測定方法は実施例に示すとおりである。

工程（2）で得られた凝集粒子とトナー粒子又はトナーとの間の微粉量の変化量は、同様の観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは1質量%以下である。

また、凝集粒子（2）とトナー粒子又はトナーとの間の微粉量の変化量は、同様の観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは1質量%以下で

ある。これらの微粉量の増加は、主として融着工程における離型剤粒子の脱離に起因するものであり、変化量が少ないほど、融着工程における離型剤の脱離が抑制されていることを示す。

微粉量の変化量の測定方法は実施例に示すとおりである。

[0122] [離型剤粒子の水分散液の製造方法]

本発明に係る離型剤粒子の水分散液の製造方法は、
工程（１）：離型剤と、樹脂粒子（Ａ）の水分散液とを混合して、離型剤粒子の水分散液を得る工程、
を含む離型剤粒子の水分散液の製造方法であって、
前記樹脂粒子（Ａ）が、ポリエステル樹脂からなるセグメント（a １）と、スチレン系化合物由来の構成単位を含有するビニル系樹脂セグメント（a ２）とを有する複合樹脂を９０質量％以上含有する、離型剤粒子の水分散液の製造方法である。

当該工程（１）は、前述した通りである。

[0123] [静電荷像現像用トナー]

乾燥等を行うことによって得られるトナー粒子を本発明のトナーとしてそのまま用いることもできるが、後述のようにトナー粒子の表面を処理したものを静電荷像現像用トナーとして用いることが好ましい。

[0124] 本発明の製造方法によって得られた静電荷像現像用トナーは、前記トナー粒子をそのままトナーとして使用してもよいが、外添剤として流動化剤等の助剤をトナー粒子表面に添加処理したものをトナーとして使用することが好ましい。外添剤としては、表面を疎水化処理したシリカ微粒子、酸化チタン微粒子、アルミナ微粒子、酸化セリウム微粒子、カーボンブラック等の無機微粒子やポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、シリコーン樹脂等のポリマー微粒子等が挙げられ、これらの中でも、疎水性シリカが好ましい。

外添剤の添加量は、外添剤による処理前のトナー粒子１００質量部に対して、好ましくは１質量部以上、より好ましくは２質量部以上、更に好ましく

は3質量部以上であり、また、好ましくは5質量部以下、より好ましくは4.7質量部以下である。

本発明により得られる静電荷像現像用トナーは、一成分系現像剤として、又はキャリアと混合して二成分系現像剤として使用することができる。

[0125] 上述した実施形態に関し、本発明は以下の静電荷像現像用トナーの製造方法を開示する。

<1>工程(1)：離型剤と、樹脂粒子(A)の水分散液とを混合して、離型剤粒子の水分散液を得る工程、

工程(2)：工程(1)で得られた離型剤粒子の水分散液と、樹脂粒子(B)の水分散液とを混合し、凝集させて、凝集粒子を得る工程、及び

工程(3)：工程(2)で得られた凝集粒子を融着させて融着粒子を得る工程

を含む静電荷像現像用トナーの製造方法であって、

前記樹脂粒子(A)が、ポリエステル樹脂からなるセグメント(a1)と、スチレン系化合物由来の構成単位を含有するビニル系樹脂セグメント(a2)とを有する複合樹脂であり、

前記樹脂粒子(B)を構成する樹脂が、ポリエステル樹脂からなるセグメント(b1)を50質量%以上含有する樹脂である、静電荷像現像用トナーの製造方法。

<2>前記樹脂粒子(A)が、前記複合樹脂を90質量%以上含有する、上記<1>に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<3>樹脂粒子(A)中における複合樹脂の含有量は、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは99質量%以上、より更に好ましくは100質量%であり、また、100質量%以下である、上記<1>又は<2>に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<4>前記離型剤粒子の水分散液中における界面活性剤の含有量が前記離型剤100質量部に対し好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.5質量

部以下、更に好ましくは0.1質量部以下である、上記<1>~<3>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<5>前記離型剤が、パラフィンワックス及びエステルワックスの少なくとも1種を含有し、好ましくはパラフィンワックスを95質量%以上含有する、上記<1>~<4>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0126] <6>前記ビニル系樹脂セグメント(a2)が両反応性モノマーに由来する構成単位を含む、上記<1>~<5>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<7>両反応性モノマーは、分子内に、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、第1級アミノ基及び第2級アミノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有するビニルモノマーであり、好ましくは水酸基及び／又はカルボキシ基を有するビニルモノマー、より好ましくはカルボキシ基を有するビニルモノマーであり、このカルボキシ基を有するビニルモノマーは、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸の少なくとも1種、より好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる1種以上、更に好ましくはアクリル酸である、上記<6>に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<8>両反応性モノマーの使用量は、ポリエステル樹脂セグメント(a1)の原料であるアルコール成分全量100モル部に対して、好ましくは1モル部以上、より好ましくは3モル部以上、更に好ましくは5モル部以上、より更に好ましくは8モル部以上であり、そして、好ましくは30モル部以下、より好ましくは25モル部以下、更に好ましくは20モル部以下である、上記<6>又は<7>に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<9>ビニル系樹脂セグメント(a2)の由来成分中における、スチレン系化合物とその他のビニルモノマーと両反応性モノマーとの総量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは100質量%である、上記<6>~<8>の

いずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<10>前記樹脂粒子(A)の体積平均粒径(D_v)が $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.50\mu\text{m}$ 以下である、上記<1>~<9>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0127] <11>前記離型剤と前記樹脂粒子(A)の質量比〔離型剤/樹脂粒子(A)〕が、好ましくは $100/1\sim 100/100$ 、より好ましくは $100/10\sim 100/60$ 、更に好ましくは $100/20\sim 100/50$ 、より更に好ましくは $100/25\sim 100/45$ である、上記<1>~<10>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<12>前記樹脂粒子(A)の水分散液が分散媒中90質量%以上、好ましくは95質量%以上、より好ましくは98質量%以上、更に好ましくは100質量%の水を含有する、上記<1>~<11>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<13>前記樹脂粒子(B)の水分散液が分散媒中90質量%以上の水を含有する、上記<1>~<12>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<14>前記離型剤粒子の体積中位粒径(D_{50})が、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.20\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.40\mu\text{m}$ 以上、より更に好ましくは $0.45\mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは $1.00\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.80\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.70\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $0.65\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $0.60\mu\text{m}$ 以下であるである、上記<1>~<13>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<15>離型剤の融点は、好ましくは 60°C 以上、より好ましくは 65°C 以上、更に好ましくは 70°C 以上であり、好ましくは 100°C 以下、より好ましくは 95°C 以下、更に好ましくは 90°C 以下、より更に好ましくは 85°C 以下である、上記<1>~<14>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0128] <16>離型剤の使用量は、トナー中の樹脂100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上、更に好ましくは3質量部以上であり、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下である、上記<1>～<15>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<17>セグメント(a1)を構成する酸成分は、好ましくは脂肪族カルボン酸を含み、より好ましくは少なくとも脂肪族ジカルボン酸を含み、更に好ましくは脂肪族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸を含む、上記<1>～<16>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<18>セグメント(a1)を構成する脂肪族ジカルボン酸は、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、コハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、炭素数1以上20以下のアルキル基又は炭素数2以上20以下のアルケニル基で置換されたコハク酸であり、好ましくはフマル酸、セバシン酸、コハク酸、炭素数2以上20以下のアルケニル基で置換されたコハク酸及びその酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはフマル酸、セバシン酸、及びコハク酸からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくはフマル酸及びコハク酸の1種又は2種である、上記<1>～<18>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<19>セグメント(a1)を構成する芳香族ジカルボン酸は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸の少なくとも1種であり、好ましくは芳香族ジカルボン酸を含有し、更に好ましくはテレフタル酸である、上記<1>～<18>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0129] <20>ポリエステル樹脂セグメント(a1)を構成する酸成分中の脂肪族カルボン酸成分の含有量は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上であり、また、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下である、上記<1>～<19>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<21>ポリエステル樹脂セグメント(a1)を構成する酸成分中の芳香族ジカルボン酸の含有量は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であり、また、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは80質量%以下である、上記<1>~<20>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<22>セグメント(a1)を構成するアルコール成分は、芳香族ジオール、主鎖炭素数2以上12以下の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、3価以上の多価アルコール、又はそれらの炭素数2以上4以下のアルキレンオキサイド(平均付加モル数1以上16以下)付加物の少なくとも1種である、上記<1>~<21>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<23>セグメント(a1)を構成するアルコール成分は、好ましくは芳香族ジオールを含有し、より好ましくはポリオキシプロピレン-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAの炭素数2以上3以下のアルキレンオキサイド(平均付加モル数1以上16以下)付加物である、上記<1>~<22>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<24>セグメント(a1)を構成するアルコール成分中における芳香族ジオールの含有量は、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、より更に好ましくは95モル%以上、より更に好ましくは100モル%である、上記<1>~<23>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0130] <25>ポリエステル樹脂セグメント(a1)を構成する成分中における、上記酸成分及びアルコール成分の合計量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは100質量%であり、また、アルコール成分100モル部に対する、酸成分の割合は、好ましくは70モ

ル部以上、より好ましくは75モル部以上、更に好ましくは80モル部以上であり、また、好ましくは110モル部以下、より好ましくは105モル部以下、更に好ましくは100モル部以下である、上記<1>~<24>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<26>ビニル系樹脂セグメント(a2)は、スチレン系化合物由来の構成単位を含有する、上記<1>~<25>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<27>当該ビニル系樹脂セグメント(a2)は、スチレン系化合物由来の構成単位を含有し、当該スチレン系化合物は、好ましくは置換又は無置換のスチレンであり、置換基は、好ましくは炭素数1以上5以下のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数1以上5以下のアルコキシ基、スルホン酸基又はその塩であり、好ましくはスチレン、メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、tert-ブチルスチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、スチレンスルホン酸又はその塩等のスチレン類であり、より好ましくはスチレンを含み、更に好ましくはスチレンである、上記<1>~<26>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<28>ビニル系樹脂セグメント(a2)の由来成分である原料ビニルモノマー中における、スチレン系化合物の含有量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上であり、そして、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは85質量%以下である、上記<1>~<27>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0131] <29>ビニル系樹脂セグメント(a2)は、スチレン系化合物以外のビニルモノマー由来の構成単位を含有し、当該スチレン系化合物以外のビニルモノマーは、好ましくは(メタ)アクリル酸エステル、より好ましくは(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数1以上24以下)であり、(メタ)アクリル酸アルキルにおけるアルキル基の炭素数は、好ましくは1以上、より好まし

くは6以上、更に好ましくは8以上、より更に好ましくは10以上であり、好ましくは24以下、より好ましくは22以下、更に好ましくは20以下である、上記<1>~<28>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0132] <30>ビニル系樹脂セグメント(a2)は、スチレン系化合物以外のビニルモノマー由来の構成単位を含有し、当該スチレン系化合物以外のビニルモノマーは、(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(イソ)プロピル、(メタ)アクリル酸(イソ又はターシャリー)ブチル、(メタ)アクリル酸(イソ)アミル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸(イソ)オクチル、(メタ)アクリル酸(イソ)デシル、(メタ)アクリル酸(イソ)ドデシル、(メタ)アクリル酸(イソ)パルミチル、(メタ)アクリル酸(イソ)ステアシル、(メタ)アクリル酸(イソ)ベヘニルの少なくとも1種であり、好ましくは(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル及び(メタ)アクリル酸ステアシルの1種又は2種であり、更に好ましくはアクリル酸2-エチルヘキシル又はメタクリル酸ステアシルである、上記<1>~<29>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<31>ビニル系樹脂セグメント(a2)の由来成分である原料ビニルモノマー中における、スチレン系化合物以外のビニルモノマーの含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である、上記<1>~<30>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<32>複合樹脂中のポリエステル樹脂セグメント(a1)の含有量は、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上、更に好ましくは55質量%以上であり、そして、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは80質量%以下であり、複合樹脂中のビニル系樹脂セグメント(a2)含有量は、好ましくは5質量%以上、より好

ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である、上記<1>～<31>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0133] <33>複合樹脂の軟化点は、好ましくは70℃以上、より好ましくは75℃以上、更に好ましくは80℃以上、より更に好ましくは85℃以上であり、そして、好ましくは140℃以下、より好ましくは135℃以下、更に好ましくは130℃以下、より更に好ましくは125℃以下である、上記<1>～<32>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<34>複合樹脂のガラス転移温度は、好ましくは30℃以上、より好ましくは35℃以上、更に好ましくは40℃以上であり、そして、好ましくは75℃以下、より好ましくは70℃以下、更に好ましくは65℃以下である、上記<1>～<33>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<35>複合樹脂の酸価は、好ましくは5mg KOH/g以上、より好ましくは10mg KOH/g以上、更に好ましくは12mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは40mg KOH/g以下、より好ましくは35mg KOH/g以下、更に好ましくは30mg KOH/g以下である、上記<1>～<34>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<36>樹脂粒子(A)の水分散液は、複合樹脂、並びに必要なに応じて界面活性剤及び任意成分を水性媒体中で混合することによって製造されたものである、上記<1>～<35>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<37>樹脂粒子(A)の水分散液は、複合樹脂、及び必要なに応じて任意成分を有機溶媒に溶解させて得られた溶液に、水性媒体を添加して転相乳化する方法で製造されたものである、上記<1>～<36>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0134] <38>樹脂粒子(A)の水分散液中における界面活性剤の含有量が、樹脂

粒子（A）を構成する樹脂100質量部に対して、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下、更に好ましくは5質量部以下、より更に好ましくは2質量部以下であり、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1質量部以上である、上記<37>に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<39>有機溶媒と樹脂粒子（A）を構成する成分との質量比（有機溶媒／樹脂粒子（A））は、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.5以上、更に好ましくは0.8以上であり、そして、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、更に好ましくは2以下である、上記<37>又は<38>に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<40>水性媒体の量は、樹脂粒子（A）を構成する樹脂100質量部に対して、好ましくは100質量部以上、より好ましくは200質量部以上、更に好ましくは300質量部以上であり、そして、好ましくは900質量部以下、より好ましくは800質量部以下、更に好ましくは600質量部以下である、上記<37>～<39>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<41>複合樹脂の中和度（モル％）は、好ましくは10モル％以上、より好ましくは30モル％以上であり、そして、好ましくは150モル％以下、より好ましくは120モル％以下、更に好ましくは100モル％以下である、上記<1>～<40>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<42>樹脂粒子（A）の水分散液中における樹脂粒子（A）の体積平均粒径（ D_v ）は、好ましくは0.02 μm 以上、より好ましくは0.03 μm 以上、更に好ましくは0.04 μm 以上であり、そして、好ましくは1.00 μm 以下、より好ましくは0.50 μm 以下、更に好ましくは0.20 μm 以下、より更に好ましくは0.10 μm 以下、より更に好ましくは0.09 μm 以下、より更に好ましくは0.08 μm 以下である、上記<1>～<41>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

＜4 3＞離型剤粒子の水分散液は、離型剤と樹脂粒子（A）と必要に応じて水性媒体とを、離型剤の融点以上の温度で、分散機を用いて分散することによって得る、上記＜1＞～＜4 2＞のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

＜4 4＞離型剤粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）と樹脂粒子（A）の体積平均粒径（ D_v ）の比（離型剤粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）／樹脂粒子（A）の体積平均粒径（ D_v ））は、好ましくは1.0以上、より好ましくは3.0以上、更に好ましくは5.0以上であり、そして、好ましくは5.0以下、より好ましくは3.0以下、更に好ましくは1.5以下、より更に好ましくは1.2以下、より更に好ましくは1.0以下、より更に好ましくは8.5以下である、上記＜1＞～＜4 3＞のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0135] ＜4 5＞工程（2）において用いられる樹脂粒子（B）の総量100質量部に対する、離型剤粒子の量は、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1質量部以上、より更に好ましくは3質量部以上であり、また、好ましくは1.5質量部以下、より好ましくは1.0質量部以下、更に好ましくは8質量部以下、より更に好ましくは6質量部以下である、上記＜1＞～＜4 4＞のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

＜4 6＞樹脂粒子（B）を構成する樹脂中のポリエステル樹脂セグメント（b 1）の含有量は、樹脂中、50質量%以上であり、好ましくは55質量%以上、より好ましくは58質量%以上、更に好ましくは60質量%以上である、上記＜1＞～＜4 5＞のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

＜4 7＞樹脂粒子（B）を構成する樹脂中におけるポリエステル樹脂及び前述の複合樹脂の総量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは100質量%である、上記＜1＞～＜4 6＞のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<48>樹脂粒子（B）を構成する樹脂は、ポリエステル樹脂を含有し、当該ポリエステル樹脂を構成する原料モノマーは、アルコール成分と酸成分からなり、カルボン酸成分は、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、3価以上の多価カルボン酸、並びにそれらの酸無水物及びそれらの炭素数1以上3以下のアルキルエステルの少なくとも1種である、上記<1>～<47>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<49>脂肪族ジカルボン酸は、好ましくはフマル酸、アジピン酸、炭素数2以上20以下のアルケニル基で置換されたコハク酸、セバシン酸、コハク酸、及びその酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはフマル酸、アジピン酸、並びに炭素数2以上20以下のアルケニル基で置換されたコハク酸の酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記<48>に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0136] <50>芳香族ジカルボン酸は、好ましくはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸の少なくとも1種であり、より好ましくは芳香族ジカルボン酸を含有し、更に好ましくはテレフタル酸である、上記<48>又は<49>に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<51>3価以上の多価カルボン酸は、芳香族多価カルボン酸であり、好ましくは3価以上の芳香族多価カルボン酸であり、より好ましくはトリメリット酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸の少なくとも1種であり、更に好ましくはトリメリット酸及びその酸無水物の少なくとも1種であり、より更に好ましくはトリメリット酸無水物である、上記<48>～<50>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<52>ポリエステル樹脂を構成する酸成分中の脂肪族ジカルボン酸成分の含有量は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であり、また、好ましくは97質量%以下、より好ましくは95質量%以下、更に好ましくは93質量%以下である、上記<48>～<51>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0137] <53>樹脂粒子（B）を構成する樹脂はポリエステル樹脂を含有し、当該

ポリエステル樹脂を構成する原料モノマーは、アルコール成分と酸成分からなり、アルコール成分は、芳香族ジオール、主鎖炭素数2以上12以下の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、3価以上の多価アルコール、又はそれらの炭素数2以上4以下のアルキレンオキサイド（平均付加モル数1以上16以下）付加物であり、芳香族ジオール及び脂環式ジオールが好ましく、ポリオキシプロピレン-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン等のビスフェノールAの炭素数2以上3以下のアルキレンオキサイド（平均付加モル数1以上16以下）付加物がより好ましく、当該アルコール成分中における芳香族ジオールの含有量は、好ましくは60モル%以上、より好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、より更に好ましくは95モル%以上、より更に好ましくは100モル%である、上記<1>～<52>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<54>樹脂粒子（B）を構成する樹脂の軟化点は、好ましくは80℃以上、より好ましくは85℃以上、更に好ましくは88℃以上であり、また、好ましくは110℃以下、より好ましくは105℃以下、更に好ましくは100℃以下、より更に好ましくは95℃以下である、上記<1>～<53>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<55>樹脂粒子（B）を構成する樹脂のガラス転移温度は、好ましくは30℃以上、より好ましくは32℃以上、更に好ましくは35℃以上であり、また、好ましくは60℃以下、より好ましくは55℃以下、更に好ましくは50℃以下である、上記<1>～<54>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0138] <56>樹脂粒子（B）を構成する樹脂の酸価は、好ましくは5mg KOH/g以上、より好ましくは6mg KOH/g以上、更に好ましくは8mg KOH/g以上、より更に好ましくは10mg KOH/g以上であり、また、好ましくは35mg KOH/g以下、より好ましくは32mg KOH/g以下、更に好ましくは30mg KOH/g以下である、上記<1>～<55>

のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<57>ポリエステル樹脂セグメント(b1)の由来成分中における、酸成分及びアルコール成分の合計量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは98質量%以上、より更に好ましくは100質量%である、上記<1>~<56>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<58>ポリエステル樹脂セグメント(b1)の由来成分中におけるアルコール成分100モル部に対する、酸成分の割合は、好ましくは70モル部以上、より好ましくは75モル部以上、更に好ましくは80モル部以上であり、また、好ましくは120モル部以下、より好ましくは110モル部以下、更に好ましくは105モル部以下である、上記<1>~<57>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<59>樹脂粒子(B)の水分散液は、転相乳化による方法により製造される、上記<1>~<58>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<60>樹脂粒子(B)100質量部に対する界面活性剤の使用量は、好ましくは0質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上であり、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である、上記<1>~<59>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0139] <61>樹脂粒子(B)の水分散液中の樹脂粒子(B)の体積中位粒径(D_{50})は、好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.08\mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは $1.00\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.50\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.30\mu\text{m}$ 以下である、上記<1>~<60>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<62>工程(2)において、着色剤を水性媒体に分散させた着色剤分散液を用意し、当該着色剤分散液を工程(2)において添加して、凝集粒子(1

）を得る、上記＜1＞～＜61＞のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0140] ＜63＞工程（2）は、次の工程（2A）を含んでいてもよく、工程（2A）の後に更に工程（2B）を含んでもよい、上記＜1＞～＜62＞のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

工程（2A）：工程（1）で得られた離型剤粒子の水分散液、樹脂粒子（B）の水分散液、及び凝集剤を、水性媒体中で混合して凝集粒子（1）を得る工程

工程（2B）：工程（2A）で得られた凝集粒子（1）に、樹脂粒子（B）を一時に又は複数回分割して添加して、樹脂粒子（B）を付着してなる凝集粒子（2）（樹脂粒子（B）付着凝集粒子）を得る工程

＜64＞工程（2A）では、離型剤粒子の水分散液、樹脂粒子（B1）の水分散液（なお、工程（2A）で添加する樹脂粒子（B）を樹脂粒子（B1）ということがある）、並びに必要なに応じて凝集剤、着色剤及び水性媒体を添加し、混合して凝集粒子（1）の水分散液を得る、上記＜63＞に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

＜65＞着色剤を、好ましくは工程（2A）と工程（2B）の一方又は双方で添加し、より好ましくは工程（2A）で添加し工程（2B）では添加しない、上記＜63＞又は＜64＞に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

＜66＞着色剤の含有量は、樹脂粒子（B1）100質量部に対して、好ましくは2質量部以上、より好ましくは3質量部以上であり、また、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下である、上記＜63＞～＜65＞のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

＜67＞凝集粒子（2）の体積中位粒径（ D_{50} ）は、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $9\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下である、上記＜63＞～＜66＞のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0141] <68>凝集粒子(2)中の微粉量は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下である、上記<63>~<67>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<69>離型剤粒子の含有量は、樹脂粒子(B1)100質量部に対して、好ましくは2質量部以上、より好ましくは5質量部以上であり、また、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下である、上記<63>~<68>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<70>工程(2)において、凝集剤を用いて凝集粒子を得、凝集剤の使用量は、樹脂粒子(B)を構成する樹脂100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは10質量部以上、更に好ましくは20質量部以上であり、好ましくは50質量部以下、より好ましくは40質量部以下、更に好ましくは35質量部以下である、上記<1>~<69>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<71>得られる凝集粒子(1)の体積中位粒径(D_{50})は、好ましくは15 μm 以下、より好ましくは10 μm 以下、更に好ましくは8 μm 以下であり、好ましくは1 μm 以上、より好ましくは2 μm 以上、更に好ましくは3 μm 以上である、上記<62>~<70>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<72>凝集粒子(1)中の微粉量は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下である、上記<62>~<71>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0142] <73>融着粒子の体積中位粒径(D_{50})は、好ましくは2 μm 以上、より好ましくは3 μm 以上、更に好ましくは4 μm 以上であり、また、好ましくは20 μm 以下、より好ましくは15 μm 以下、更に好ましくは10 μm 以下、より更に好ましくは8 μm 以下である、上記<1>~<72>のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<74>トナー粒子又はトナー中の微粉量は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下であり、凝

集粒子（２）とトナー粒子又はトナーとの間の微粉量の変化量は、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、より更に好ましくは３質量％以下、より更に好ましくは１質量％以下である、上記＜６３＞～＜７２＞のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

＜７５＞工程（２）で得られた凝集粒子とトナー粒子又はトナーとの間の微粉量の変化量は、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、より更に好ましくは３質量％以下、より更に好ましくは１質量％以下である、上記＜１＞～＜７４＞のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

＜７６＞工程（１）：離型剤と、樹脂粒子（Ａ）の水分散液とを混合して、離型剤粒子の水分散液を得る工程、

を含む離型剤粒子の水分散液の製造方法であって、

前記樹脂粒子（Ａ）が、ポリエステル樹脂からなるセグメント（ａ１）と、スチレン系化合物由来の構成単位を含有するビニル系樹脂セグメント（ａ２）とを有する複合樹脂を９０質量％以上含有する、離型剤粒子の水分散液の製造方法。

実施例

[0143] 複合樹脂、ポリエステル樹脂、樹脂粒子、トナー等の各性状値は次の方法により測定、評価した。

〔樹脂の酸価〕

ＪＩＳ Ｋ００７０に従って測定した。但し、測定溶媒をアセトンとトルエンの混合溶媒（アセトン：トルエン＝１：１（容量比））とした。

[0144] 〔樹脂の軟化点〕

フローテスター「ＣＦＴ－５００Ｄ」（株式会社島津製作所製）を用い、１ｇの試料を昇温速度６℃／minで加熱しながら、プランジャーにより１．９６ＭPaの荷重を与え、直径１mm、長さ１mmのノズルから押し出した。温度に対し、フローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度を軟化点とした。

[0145] [樹脂のガラス転移温度]

示差走査熱量計「Q-20」（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製）を用いて、試料0.01～0.02gをアルミパンに計量し、200℃まで昇温し、その温度から降温速度10℃/minで0℃まで冷却した。次いで試料を昇温速度10℃/minで昇温し、熱量を測定した。観測される吸熱ピークのうち、ピーク面積が最大のピーク温度を吸熱の最大ピーク温度とした。吸熱の最大ピーク温度以下のベースラインの延長線と、該ピークの立ち上がり部分からピークの頂点まで最大傾斜を示す接線との交点温度をガラス転移温度とした。

[0146] [離型剤の融点]

示差走査熱量計「Q-20」（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製）を用いて、試料0.01～0.02gをアルミパンに計量し、200℃まで昇温し、その温度から降温速度10℃/minで0℃まで冷却した。次いで試料を昇温速度10℃/minで昇温し、熱量を測定し、吸熱の最大ピーク温度を融点とした。

[0147] [樹脂粒子（A）の体積平均粒径（ D_v ）]

（1）測定装置：ゼータ電位・粒径測定システム「ELS Z-2」（大塚電子株式会社製）

（2）測定条件：測定用セルに蒸留水を加え、吸光度が適正範囲になる濃度で体積平均粒径を測定した。

[0148] [樹脂粒子（B）、離型剤粒子、及び着色剤粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）]

（1）測定装置：レーザー回折型粒径測定機「LA-920」（株式会社堀場製作所製）

（2）測定条件：測定用セルに蒸留水を加え、吸光度が適正範囲になる濃度で体積中位粒径（ D_{50} ）を測定した。

[0149] [樹脂粒子の水分散液、離型剤粒子の水分散液、及び着色剤分散液の固形分濃度]

赤外線水分計「FD-230」（株式会社ケツト科学研究所製）を用いて

、測定試料 5 g を乾燥温度 150℃、測定モード 96（監視時間 2.5 分／変動幅 0.05%）にて、水分（質量%）を測定した。固形分濃度は下記の式に従って算出した。

$$\text{固形分濃度（質量\%）} = 100 - \text{水分（質量\%）}$$

[0150] [凝集粒子（1）、凝集粒子（2）、及び融着粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）]

上記粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）は以下の通り測定した。

- ・測定機：「コールターマルチサイザーⅢ」（ベックマンコールター株式会社製）
- ・アパチャー径：50 μm
- ・解析ソフト：「マルチサイザーⅢバージョン 3.51」（ベックマンコールター株式会社製）
- ・電解液：「アイソトンⅢ」（ベックマンコールター株式会社製）
- ・測定条件：凝集粒子を含有する試料分散液を前記電解液 100 mL に加えることにより、3 万個の粒子の粒径を 20 秒で測定できる濃度に調整した後、3 万個の粒子を測定し、その粒径分布から体積中位粒径（ D_{50} ）を求めた。

[0151] [融着粒子の円形度]

フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000」（シスメックス株式会社製）を用いて、下記条件で融着粒子の円形度を測定した。

- ・分散液の調製：融着粒子の水分散液を固形分濃度が 0.001～0.05 質量%になる様に脱イオン水で希釈して調製した。
- ・測定モード：HPF 測定モード

[0152] [トナー粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）]

トナー粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）は以下の通り測定した。

測定機、アパチャー径、解析ソフト、電解液は、凝集粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）測定と同様のものを用いた。

- ・分散液：ポリオキシエチレンラウリルエーテル「エマルゲン 109P」（

花王株式会社製、HLB : 13.6) を前記電解液に溶解させ、濃度 5 質量 % の分散液を得た。

・分散条件：前記分散液 5 mL にトナー測定試料 10 mg を添加し、超音波分散機にて 1 分間分散させ、その後、電解液 25 mL を添加し、更に、超音波分散機にて 1 分間分散させて、試料分散液を作製した。

・測定条件：前記試料分散液を前記電解液 100 mL に加えることにより、3 万個の粒子の粒径を 20 秒で測定できる濃度に調整した後、3 万個の粒子を測定し、その粒径分布から体積中位粒径 (D_{50}) を求めた。

[0153] [離型剤の脱離量]

トナー粒子中の $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子を微粉とし、融着工程前後における粒子中の微粉量の変化量を下記式より算出した。

$$\text{微粉量の変化量} = (\text{トナー粒子中の微粉量 (質量\%)}) - (\text{凝集粒子 (2) 中の微粉量 (質量\%)})$$

各粒子中の微粉量は、前記各粒子の体積中位粒径 (D_{50}) の測定の際に得られる。微粉量の変化量の数値が小さいほど、融着工程において離型剤の脱離が抑制されていることを表す。

[0154] [トナーのベタ追従性]

非磁性一成分現像装置「Microliner (登録商標) 5400」(株式会社沖データ製) にトナーを実装し、 25°C 、50%RH の環境下に 12 時間放置した後、上質紙「J 紙 A4 サイズ」(富士ゼロックス株式会社製) に 100% ベタ画像を A4 縦送り で 10 枚連続印刷した。1 枚目中央部の画像濃度に対する 10 枚目中央部の画像濃度の低下率を下記式に従って算出し、ベタ追従性として評価した。数値が小さいほど、ベタ追従性に優れることを表す。

$$\text{ベタ追従性 (\%)} = ((1 \text{ 枚目中央部画像濃度} - 10 \text{ 枚目中央部画像濃度}) / 1 \text{ 枚目中央部画像濃度}) \times 100$$

[0155] [樹脂の製造]

製造例 1

(複合樹脂X-1の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン4313g、テレフタル酸818g、コハク酸727g、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)30g及び没食子酸(3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸と同じ。)3gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、235℃に昇温し、235℃で5時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8kPaにて1時間保持した。その後、160℃まで冷却し、160℃に保持した状態で、スチレン2756g、メタクリル酸ステアaryl689g、アクリル酸142g及びジブチルパーオキサイド413gの混合物を1時間かけて滴下した。その後、200℃まで昇温し、8kPaにて所望の軟化点まで反応を行って、複合樹脂X-1を得た。物性を表1に示す。

[0156] 製造例2

(複合樹脂X-2の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン5589g、テレフタル酸1856g、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)50g及び没食子酸5gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、235℃に昇温し、235℃で5時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8kPaにて1時間保持した。その後、160℃まで冷却し、スチレン1465g、アクリル酸2-エチルヘキシル322g、アクリル酸92g及びジブチルパーオキサイド71gの混合物を1時間かけて滴下した。その後、160℃にて30分間保持した後、200℃まで昇温し、更にフラスコ内の圧力を下げ、8kPaにて1時間保持した。その後、大気圧に戻した後、190℃まで冷却し、フマル酸463g及び4-tert-ブチルカテコール2gを加え、210℃まで3時間かけて昇温し、その後、40kPaにて所望の軟化点まで反応を行って、複合樹脂X-2を得た。

。物性を表 1 に示す。

[0157] 製造例 3

(複合樹脂 X-3 の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 3323 g、テレフタル酸 441 g、ジ (2-エチルヘキサン酸) 錫 (11) 25 g 及び没食子酸 2.5 g を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、235℃に昇温し、235℃で5時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8 kPa にて3時間保持した。その後、160℃まで冷却し、160℃に保持した状態で、スチレン 2207 g、メタクリル酸ステアリル 552 g、アクリル酸 109 g 及びジブチルパーオキサイド 331 g の混合物を1時間かけて滴下した。その後、200℃まで昇温し、8 kPa にて1時間保持した。大気圧に戻した後、160℃まで冷却し、フマル酸 176 g、セバシン酸 767 g、トリメリット酸無水物 182 g 及び 4-tert-ブチルカテコール 2.5 g を加え、210℃まで昇温し、その後、8 kPa にて所望の軟化点まで反応を行って、複合樹脂 X-3 を得た。物性を表 1 に示す。

[0158] 製造例 4

(ポリエステル樹脂 Y-1 の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ポリオキシエチレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 3250 g、テレフタル酸 830 g、及びジ (2-エチルヘキサン酸) 錫 (11) 24 g を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、235℃に昇温し、235℃で5時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8 kPa にて4時間保持した。210℃まで冷却し、大気圧に戻した後、アジピン酸 438 g 及びトリメリット酸無水物 192 g を加え、フラスコ内の圧力を下げ、8 kPa にて210℃の温度下で4時間保持して、ポリエステル樹脂 Y-1 を得た。ポリエステル樹脂 Y-1 の物性を表 1 に示す。

[0159] 製造例 5

(ポリエステル樹脂 Y-2 の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 6364 g、テレフタル酸 1509 g、ジ (2-エチルヘキサン酸) 錫 (I) 30 g、及び没食子酸 3 g を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、235℃に昇温し、235℃で5時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8 kPa にて9時間保持した。200℃まで冷却し、大気圧に戻した後、ドデセニルコハク酸無水物 1949 g 及びトリメリット酸無水物 244 g を入れ、210℃まで昇温し、フラスコ内の圧力を下げ、20 kPa にて2時間保持して、ポリエステル樹脂 Y-2 を得た。ポリエステル樹脂 Y-2 の物性を表 1 に示す。

[0160] 製造例 6

(ポリエステル樹脂 Y-3 の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 4381 g、フマル酸 951 g、アジピン酸 548 g、ジ (2-エチルヘキサン酸) 錫 (I) 12 g、及び 4-tert-ブチルカテコール 3 g を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、210℃まで昇温し、7時間保持した。200℃まで冷却し、大気圧に戻した後、トリメリット酸無水物 120 g を入れ、210℃まで昇温し、フラスコ内の圧力を下げ、10 kPa にて2時間保持して、ポリエステル樹脂 Y-3 を得た。ポリエステル樹脂 Y-3 の物性を表 1 に示す。

[0161] 製造例 7

(ポリエステル樹脂 Y-4 の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 5498 g、2, 2'-ビス (4-ヒドロキシシ

クロヘキシル) プロパン 9 4 2 g、テレフタル酸 2 2 8 2 g、ジ (2 - エチルヘキサン酸) 錫 (1 1) 5 0 g、及び没食子酸 5 g を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、2 3 5 °C まで昇温し、2 3 5 °C で 5 時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8 k P a にて 5 時間保持した。2 0 0 °C まで冷却し、大気圧に戻した後、ドデセニルコハク酸無水物 1 0 5 2 g 及びトリメリット酸無水物 2 2 6 g を入れ、2 2 0 °C まで昇温し、フラスコ内の圧力を下げ、5 0 k P a にて 3 時間保持して、ポリエステル樹脂 Y - 4 を得た。ポリエステル樹脂 Y - 4 の物性を表 1 に示す。

[0162] 製造例 8

(ポリエステル樹脂 Y - 5 の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ポリオキシエチレン (2 . 2) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 6 5 3 0 g、テレフタル酸 2 6 6 8 g、ジ (2 - エチルヘキサン酸) 錫 (1 1) 2 0 g、及び没食子酸 2 g を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、2 3 5 °C まで昇温し、2 3 5 °C で 5 時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8 k P a にて 2 時間保持した。2 0 0 °C まで冷却し、大気圧に戻した後、アジピン酸 1 4 7 g、ドデセニルコハク酸無水物 2 6 9 g 及びトリメリット酸無水物 3 8 6 g を入れ、2 1 0 °C まで昇温し、フラスコ内の圧力を下げ、8 k P a にて 4 時間保持して、ポリエステル樹脂 Y - 5 を得た。ポリエステル樹脂 Y - 5 の物性を表 1 に示す。

[0163] 製造例 9

(スチレンアクリル樹脂 Z - 1 の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、キシレン 2 0 0 g を入れ、1 3 0 °C まで昇温して還流させた。これにスチレン 7 7 g、アクリル酸 3 4 g、メタクリル酸ステアリル 1 9 g、及びジブチルパーオキサイド 4 g の混合物を滴下ロートより 2 時間かけて滴下した。1 3 0 °C に保持したまま、還流下で更に 2 時間かけて重合を行った後、減圧下で溶媒を蒸留除去し、スチレンアクリル樹脂 Z - 1 を得た。

。スチレンアクリル樹脂Z-1の物性を表1に示す。

[0164] [表1]

樹脂	製造例1		製造例2		製造例3		製造例4		製造例5		製造例6		製造例7		製造例8		製造例9	
	モノ部 g	モノ部 *2	モノ部 g	モノ部 *2	モノ部 g	モノ部 *2	モノ部 g	モノ部 *2	モノ部 g	モノ部 *2	モノ部 g	モノ部 *2	モノ部 g	モノ部 *2	モノ部 g	モノ部 *2	モノ部 g	モノ部 *2
ポリエチレンテレフタレート の原料モノマー (A)	4313	100	5589	100	3323	100	3250	100	6364	100	4381	100	5498	80	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6530	100	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	942	20	—	—
	818	40	1856	70	441	28	830	50	1509	50	—	—	2282	70	2668	80	—	—
	—	—	463	25	176	16	—	—	—	—	951	65.5	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	767	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	727	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	1949	40	—	—	1052	20	269	5	—	—
	—	—	—	—	—	—	438	30	—	—	548	30	—	—	147	5	—	—
	—	—	—	—	182	10	192	10	244	7	120	5	226	6	386	10	—	—
両反応性モノマー	142	16	92	8	109	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	34	16
ビニル系樹脂セグメント の原料モノマー (B)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2756	80	1465	82	2207	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	77	80
	—	—	322	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	689	20	—	—	552	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19	20
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
エステル化触媒	30	30	50	50	25	25	24	30	30	12	50	20	—	—	—	—	—	—
エステル化助触媒	3	3	5	5	2.5	2.5	—	3	—	—	5	2	—	—	—	—	—	—
ジブチル重合禁止剤	—	—	2	2	2.5	2.5	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—
ジブチル重合開始剤	413	71	331	331	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—
物性など	60	80	80	60	60	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	—
	91	122	122	99	99	92	92	93	93	90	90	113	115	115	115	115	95	—
	42	63	63	37	37	46	46	49	49	45	45	65	64	64	64	64	41	—
	24	14	14	27	27	17	17	25	25	22	22	19	23	23	23	23	28	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*1 BPA-P0: ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

BPA-E0: ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

HBPA: 2,2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン

*2: 原料モノマー(A)のアルコール成分を100モル部としたときの、原料モノマー (A) 及び両反応性モノマーを構成する各モノマーのモル部を意味する。

*3: 原料モノマー (B) の総量中における、原料モノマー (B) を構成する各モノマーの含有量 (質量%) を意味する。

[0165] [樹脂粒子の水分散液の製造]

製造例 10

(樹脂粒子の水分散液 A-1 の製造)

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を備えた 3 L 容の容器に、複合樹脂 X-1 200 g、メチルエチルケトン 200 g を入れ、73℃にて 2 時間かけて溶解させた。得られた溶液に、5 質量%水酸化ナトリウム水溶液を、複合樹脂 X-1 の酸価に対して中和度 60 モル%になるように添加して、30 分攪拌した。

次いで、73℃に保持したまま、200 r/min で攪拌しながら、脱イオン水 1000 g を 50 分かけて添加し、転相乳化した。得られた溶液を、73℃に保持したまま、メチルエチルケトンを減圧下で留去し分散液を得た。その後、攪拌を継続しながら分散液を 30℃に冷却した後、固形分濃度が 20 質量%になるように脱イオン水を加えることにより、樹脂粒子の水分散液 A-1 を得た。物性を表 2 に示す。

[0166] 製造例 11 ~ 14

(樹脂粒子の水分散液 A-2 ~ A-5 の製造)

樹脂の種類を表 2 に示すように変更した以外は、製造例 10 と同様にして樹脂粒子の水分散液 A-2 ~ A-5 を得た。物性を表 2 に示す。

[0167] [表2]

表 2

	製造例10	製造例11	製造例12	製造例13	製造例14
樹脂粒子の水分散液	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
樹脂の番号	X-1	X-2	Y-1	Y-2	Z-1
樹脂粒子の 体積平均粒径 D_v (μm)	0.07	0.04	0.06	0.05	0.13
樹脂粒子の水分散液の 固形分濃度 (質量%)	20	20	20	20	20

[0168] 製造例 15

(樹脂粒子の水分散液 B-1 の製造)

2 L 容のステンレス釜で、ポリエステル樹脂 Y-3 600.0 g、15

質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液「ネオペレックスG-15」（アニオン性界面活性剤、花王株式会社製）40.0g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル「エマルゲン150」（非イオン性界面活性剤、花王株式会社製、HLB：18.4）6.0g、48質量%水酸化カリウム水溶液23.6g、及び脱イオン水45.0gをカイ型の攪拌機で200r/min（周速1.2m/sec）の攪拌下、98℃で分散させた。カイ型の攪拌機で200r/min（周速1.2m/sec）の攪拌下で2時間保持した。続いて、カイ型の攪拌機で200r/min（周速1.2m/sec）の攪拌下、脱イオン水1246.1gを6g/minで滴下した。また、系の温度は98℃に保持した。

滴下後、冷却し、200メッシュ（目開き：105 μ m）の金網を通して、微粒化した樹脂粒子の水分散液B-1を得た。物性を表3に示す。

[0169] 製造例16～19

（樹脂粒子の水分散液B-2～B-5の製造）

樹脂の種類を表3に示すように変更した以外は、製造例15と同様にして樹脂粒子の水分散液B-2～B-5を得た。

[0170] [表3]

表3

	製造例15	製造例16	製造例17	製造例18	製造例19
樹脂粒子の水分散液	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
樹脂の番号	Y-3	Y-1	X-3	Y-4	Y-5
樹脂粒子の 体積中位粒径 D_{50} (μ m)	0.22	0.09	0.13	0.24	0.21
樹脂粒子の水分散液の 固形分濃度（質量%）	30	30	30	30	30

[0171] [離型剤粒子の水分散液の製造]

製造例20

（離型剤粒子の水分散液W-1の製造）

1L容のビーカーに、脱イオン水120g、樹脂粒子の水分散液A-186g、パラフィンワックス「HNP-9」（日本精蝋社製、融点75℃）

40 g を添加し、90～95℃に温度を保持して溶融させて攪拌し、溶融混合物を得た。90～95℃に温度を保持しながら、超音波ホモジナイザー「US-600T」（日本精機製作所社製）を用いて20分間分散処理を行った後に、室温まで冷却した。得られた分散物に脱イオン水を加え、固形分濃度を20質量％に調整し、離型剤粒子の水分散液W-1を得た。得られた離型剤の水分散液W-1の物性を表4に示す

[0172] 製造例 21～24

（離型剤粒子の水分散液W-2～5の製造）

製造例20（W-1の製造方法）において、離型剤と樹脂粒子の水分散液の種類及び使用量を表4に示すように変更した以外は同様にして、離型剤粒子の水分散液を得た。

[0173] 製造例 25

（離型剤粒子の水分散液W-6の製造）

製造例20（W-1の製造方法）において、樹脂粒子の水分散液A-1 57 g を樹脂粒子の水分散液A-5 39 g に、パラフィンワックス「HNP-9」（日本精蝋社製、融点75℃）40 g を20 g に、それぞれ変更した以外は同様にして、離型剤粒子の水分散液の製造を試みたが、水分散液が得られなかった。

[0174]

[表4]

表 4		製造例20	製造例21	製造例22	製造例23	製造例24	製造例25
離型剤粒子の水分散液		W-1	W-2	W-3	W-4	W-5	W-6
成分 (g)	離型剤	40	-	40	40	40	20
	パラフィンワックスHNP-9	-	30	-	-	-	-
	エステルワックスWEP-8	86	64	-	-	-	-
	A-1 (固形分20質量%)	-	-	48	-	-	-
	A-2 (固形分20質量%)	-	-	-	74	-	-
	A-3 (固形分20質量%)	-	-	-	-	58	-
樹脂粒子 の 水分散液	A-4 (固形分20質量%)	-	-	-	-	-	39
	A-5 (固形分20質量%)	100/43	100/43	100/24	100/37	100/29	100/39
	離型剤/樹脂粒子 (質量比)	0.45	0.49	0.53	0.57	0.45	分散でき なかった
離型剤粒子の体積中位粒径D ₅₀ (μm)		20	20	20	20	20	20
離型剤粒子の水分散液の固形分濃度 (質量%)		20	20	20	20	20	20
パラフィンワックスHNP-9 : 融点75℃、日本精蠟株式会社製							
エステルワックスWEP-8 : 融点80℃、日油株式会社製							

[0175] [着色剤分散液の製造]

製造例 2 6

(着色剤分散液 E - 1 の製造)

1 L 容のビーカーに、銅フタロシアニン顔料「ECB-301」（大日精化工業株式会社製）67.5 g、アニオン性界面活性剤「ネオペレックス（登録商標）G-15」（花王株式会社製、15 質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液）90 g 及び脱イオン水149 gを混合し、ホモジナイザーを用いて室温下で3時間分散させた後、固形分濃度が25 質量%になるように脱イオン水を加えることにより着色剤分散液E-1を得た。分散液中の着色剤粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）は0.125 μm であった。

[0176] 実施例 1

（トナー 1 の作製）

樹脂粒子の水分散液B-1 200 g、離型剤粒子の水分散液W-1 30 g、着色剤分散液E-1 19 g、及び脱イオン水100 gを脱水管、攪拌機及び熱電対を装備した2 L 容の4つ口フラスコに入れ、25℃で混合した。次に、カイ型の攪拌機で攪拌下、この混合物に硫酸アンモニウム17 gを180 gの脱イオン水に溶解させた水溶液を25℃で30分かけて滴下した。次いで、得られた混合溶液を58℃まで昇温し、58℃で保持し、体積中位粒径（ D_{50} ）が6.1 μm の凝集粒子（1）を形成した。

続いて、樹脂粒子の水分散液B-1 61 gと脱イオン水17 gを混合した混合液を90分かけて滴下し、体積中位粒径（ D_{50} ）が6.8 μm の凝集粒子（2）の水分散液を得た。

得られた凝集粒子（2）の水分散液に、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム「エマルE-27C」（アニオン性界面活性剤、花王株式会社製、固形分：28 質量%）12 gを脱イオン水1241 gで希釈した水溶液を添加した後、70℃まで2時間かけて昇温し、70℃にて円形度が0.970となるまで保持した後、体積中位粒径（ D_{50} ）が7.6 μm の融着粒子を得た。その後、25℃まで冷却した。

得られた融着粒子の水分散液を、吸引濾過で固形分を分離した後、脱イオン水で洗浄し、33℃で乾燥を行って、トナー粒子を得た。得られたトナー粒子の物性を表5に示す。このトナー粒子100 質量部、疎水性シリカ「R

Y 5 0」(日本アエロジル株式会社製、個数平均粒径； $0.04\ \mu\text{m}$) 2.5 質量部、及び疎水性シリカ「キャボシル(登録商標)TS 7 2 0」(キャボットジャパン株式会社製、個数平均粒径； $0.012\ \mu\text{m}$) 1.0 質量部をヘンシェルミキサーに入れ、攪拌し、150メッシュの篩いを通過させてトナー1を得た。

使用した離型剤粒子の水分散液及び樹脂粒子の水分散液の種類、物性等、及び得られたトナーの物性、評価結果を表5に示す。

[0177] 実施例2～5、比較例1～2

(トナー2～7の作製)

実施例1において、離型剤粒子の水分散液及び樹脂粒子の水分散液を表5に示すものへと変更した以外は同様にしてトナーを得た。

使用した離型剤粒子の水分散液及び樹脂粒子の水分散液の種類、物性等、及び得られたトナーの物性、評価結果を表5に示す。

[0178]

[表5]

表 5

トナー番号		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
離型剤粒子の水分散液	離型剤粒子の水分散液番号	1	2	3	4	5	6	7
	樹脂粒子の水分散液番号	W-1	W-1	W-1	W-2	W-3	W-4	W-5
	樹脂粒子の体積平均粒径 (μm)	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4
	離型剤粒子の体積中位粒径 (μm)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.04	0.06	0.05
樹脂粒子 (B1) の水分散液	樹脂粒子の体積中位粒径 (μm)	0.45	0.45	0.45	0.49	0.53	0.57	0.45
	樹脂粒子の水分散液番号	B-1	B-2	B-3	B-3	B-2	B-2	B-2
樹脂粒子 (B2) の水分散液	樹脂粒子の体積中位粒径 (μm)	0.22	0.09	0.13	0.13	0.09	0.09	0.09
	樹脂粒子の水分散液番号	B-1	B-4	B-5	B-5	B-4	B-4	B-4
凝集粒子 (1) の物性	樹脂粒子の体積中位粒径 (μm)	0.22	0.24	0.21	0.21	0.24	0.24	0.24
	体積中位粒径 (μm)	6.1	5.3	4.2	4.7	4.7	3.7	3.7
凝集粒子 (2) の物性	体積中位粒径 (μm)	6.8	5.6	4.8	5.7	6.2	5.0	5.1
	微粉量 (ml) (質量%)	3.9	3.4	2.2	3.1	4.2	5.0	5.4
融着粒子の物性	円形度	0.974	0.973	0.974	0.977	0.973	0.970	0.972
	体積中位粒径 (μm)	7.6	6.0	5.0	5.8	6.5	6.1	5.4
トナーの物性	微粉量 (m2) (質量%)	3.9	4.5	2.6	3.3	6.6	16.1	16.7
	微粉量の変化量 (m2-ml) (質量%)	0.0	1.1	0.4	0.2	2.4	11.1	11.3
トナーの評価	ベタ追従性 (%)	4	9	6	5	14	53	62

[0179] 表 5 から、実施例 1 ～ 5 のトナーは、比較例 1 ～ 2 のトナーに比べて、いずれも離型剤の脱離量を示す微粉量の変化量が非常に少なく、離型剤の表面露出が抑制されることでベタ追従性にも優れることがわかる。

産業上の利用可能性

[0180] 本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法及び離型剤粒子の水分散液の製造方法によれば、離型剤の脱離及び露出が抑制され、印刷時のベタ追従性に優れるトナーを得ることが可能な静電荷像現像用トナーを製造することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 工程（１）：離型剤と、樹脂粒子（Ａ）の水分散液とを混合して、離型剤粒子の水分散液を得る工程、
工程（２）：工程（１）で得られた離型剤粒子の水分散液と、樹脂粒子（Ｂ）の水分散液とを混合し、凝集させて、凝集粒子を得る工程、
及び
工程（３）：工程（２）で得られた凝集粒子を融着させて融着粒子を得る工程
を含む静電荷像現像用トナーの製造方法であって、
前記樹脂粒子（Ａ）が、ポリエステル樹脂からなるセグメント（a 1）と、スチレン系化合物由来の構成単位を含有するビニル系樹脂セグメント（a 2）とを有する複合樹脂を含有し、
前記樹脂粒子（Ｂ）を構成する樹脂が、ポリエステル樹脂からなるセグメント（b 1）を50質量％以上含有する樹脂である、静電荷像現像用トナーの製造方法。
- [請求項2] 前記樹脂粒子（Ａ）が、前記複合樹脂を90質量％以上含有する、請求項1に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- [請求項3] 前記離型剤粒子の水分散液中における界面活性剤の含有量が前記離型剤100質量部に対し1質量部以下である、請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- [請求項4] 前記離型剤がパラフィンワックスを95質量％以上含有する、請求項1～3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- [請求項5] 前記ビニル系樹脂セグメント（a 2）が両反応性モノマーに由来する構成単位を含む、請求項1～4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- [請求項6] 前記樹脂粒子（Ａ）の体積平均粒径（ D_v ）が $0.02\mu m$ 以上 $1.00\mu m$ 以下である、請求項1～5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

- [請求項7] 前記樹脂粒子（A）の体積平均粒径（ D_v ）が $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.50\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- [請求項8] 前記離型剤と前記樹脂粒子（A）との質量比〔離型剤／樹脂粒子（A）〕が $100/1\sim 100/100$ である、請求項1～7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- [請求項9] 前記樹脂粒子（A）の水分散液が分散媒中90質量％以上の水を含有する、請求項1～8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- [請求項10] 前記樹脂粒子（B）の水分散液が分散媒中90質量％以上の水を含有する、請求項1～9のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- [請求項11] 前記離型剤粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）が $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1.00\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～10のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- [請求項12] 工程（1）：離型剤と、樹脂粒子（A）の水分散液とを混合して、離型剤粒子の水分散液を得る工程、
を含む離型剤粒子の水分散液の製造方法であって、
前記樹脂粒子（A）が、ポリエステル樹脂からなるセグメント（a1）と、スチレン系化合物由来の構成単位を含有するビニル系樹脂セグメント（a2）とを有する複合樹脂を90質量％以上含有する、離型剤粒子の水分散液の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086127

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

G03G9/087, G03G9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-228876 A (Konica Minolta Business Technologies, Inc.), 22 November 2012 (22.11.2012), paragraphs [0149] to [0151], [0165] to [0166] & US 2012/0264045 A1 paragraphs [0204] to [0206], [0219] to [0220]	12
X	JP 2007-93809 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 12 April 2007 (12.04.2007), paragraphs [0103] to [0104], [0109] to [0112]; table 1 (Family: none)	12
A	JP 2013-134486 A (Kao Corp.), 08 July 2013 (08.07.2013), paragraphs [0002] to [0003] (Family: none)	1-12

☒ 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
18 March 2016 (18.03.16)

Date of mailing of the international search report
05 April 2016 (05.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086127

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 2010-156747 A (Ricoh Co., Ltd.), 15 July 2010 (15.07.2010), paragraph [0058] (Family: none)	1-12
P, A	JP 2016-9060 A (Kao Corp.), 18 January 2016 (18.01.2016), claims; examples (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03G9/087(2006.01)i, G03G9/08(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. G03G9/087, G03G9/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-228876 A (コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社) 2012.11.22, [0149] - [0151], [0165] - [0166] & US 2012/0264045 A1, [0204] - [0206], [0219] - [0220]	1 2
X	JP 2007-93809 A (富士ゼロックス株式会社) 2007.04.12, [0103] - [0104], [0109] - [0112], [表1] (ファミリーなし)	1 2
A	JP 2013-134486 A (花王株式会社) 2013.07.08, [0002] - [0003] (ファミリーなし)	1 - 1 2

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

18.03.2016

国際調査報告の発送日

05.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福田 由紀

2 H

9112

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-156747 A (株式会社リコー) 2010.07.15, [0058] (ファミリーなし)	1 - 1 2
P, A	JP 2016-9060 A (花王株式会社) 2016.01.18, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 2