

(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
2019年8月15日(15.08.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/156232 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/08 (2006.01) *G03G 9/09* (2006.01)
G03G 9/087 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/004696
- (22) 国際出願日: 2019年2月8日(08.02.2019)
- (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 2018-021174 2018年2月8日(08.02.2018) JP
特願 2018-036346 2018年3月1日(01.03.2018) 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14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 村田 将一 (MURATA, Shoichi);
〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地
花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 鈴木
学(SUZUKI, Manabu); 〒6408580 和歌山県和歌
山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
Wakayama (JP). 若林 裕樹(WAKABAYASHI,
Yuki); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334
番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所
(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京
都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門
ESビル7階 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, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: TONER PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: トナーの製造方法

(57) Abstract: The present invention pertains to: a toner production method whereby a toner capable of obtaining high image density can be obtained at a high yield; and a toner. The toner production method [1] includes a step in which resin particles and colorant particles are coagulated and fused in an aqueous medium. The resin particles contain, inside the same or different particles, crystalline polyester resin and a non-crystalline polyester resin being a polycondensate of a carboxylic component and an alcohol component including an aromatic alcohol. The colorant particles contain a colorant and an addition polymer of a raw material including an addition polymerizable monomer having an aromatic group. The mass ratio between the colorant and the addition polymer in the colorant particles is 50/50-95/5. The toner [2] includes toner particles containing non-crystalline polyester resin, crystalline polyester resin, an addition polymer, and a colorant. The non-crystalline polyester resin is a polycondensate of a carboxylic component and an alcohol component including an aromatic alcohol. The addition polymer is an addition polymer of a raw material including an addition polymerizable monomer having an aromatic group. The mass ratio between the colorant and the addition polymer is 50/50-95/5.

(57) 要約: 高い画像濃度が得られるトナーを高収率で得るトナーの製造方法及びトナーに関する。
〔1〕樹脂粒子及び着色剤粒子を、水系媒体中で凝集及び融着させる工程を含む、トナーの製造方法であって、前記樹脂粒子が、同一又は異なる粒子内に、芳香族アルコールを含むアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物である非晶性ポリエステル系樹脂と、結晶性ポリエステル樹脂と、を含有し、前記着色剤粒子が、着色剤と、芳香族基を有する付加重合性モノマーを含む原料モノマーの付加重合体とを含有し、前記着色剤粒子中の前記着色剤と前記付加重合体との質量比が、50/50以上95/5以下である、トナーの製造方法、及び〔2〕非晶性ポリエステル系樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、付加重合体及び着色剤を含有するトナー粒子を含む、トナーであって、非晶性ポリエステル系樹脂が、芳香族アルコールを含むアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物であり、前記付加重合体が、芳香族基を有する付加重合性モノマーを含む原料モノマーの付加重合体であり、前記着色剤と前記付加重合体との質量比が、50/50以上95/5以下である、トナー。

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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))

明 細 書

発明の名称： トナーの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられるトナーの製造方法及びトナー等に関する。

背景技術

[0002] 電子写真の分野においては、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電子写真用トナーの開発が求められている。高画質化に対応して、粒径分布が狭く、小粒径のトナーを得る方法として、微細な樹脂粒子等を水系媒体中で凝集、融着させてトナーを得る、凝集融着法（乳化凝集法、凝集合一法）による、所謂ケミカルトナーの製造が行われている。

[0003] 特開2010-26106号公報（特許文献1）では、着色剤含有ポリマー粒子の分散液と、実質的に着色剤を含まない樹脂粒子の分散液とを混合して、着色剤含有ポリマー粒子と樹脂粒子とを凝集させる工程を有するトナーの製造方法であって、前記着色剤含有ポリマー粒子を構成するポリマーが（a）塩生成基含有モノマーに由来する構成単位と、（b）芳香環含有モノマーに由来する構成単位とを有する、電子写真用トナーの製造方法が記載されている。当該トナーによれば、着色剤の分散性に優れ、画像濃度を著しく向上しうると記載されている。

特開2016-114934号公報（特許文献2）では、コアシェル構造を有する静電荷像現像用トナーであって、複合樹脂（A）及び結晶性ポリエステル（B）を含む結着樹脂とワックスとをコア部分に含有し、ポリエステル樹脂（C）を含む結着樹脂をシェル部分に含有し、複合樹脂（A）が、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物を80モル%以上含有するアルコール成分と多価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）とを含有する複合樹脂であり、結晶性

ポリエステル（Ｂ）が、炭素数８以上１６以下の α ， ω -脂肪族ジオールを８０モル％以上含有するアルコール成分と炭素数８以上１６以下の脂肪族飽和ジカルボン酸を８０モル％以上含有する多価カルボン酸成分とを重縮合して得られる結晶性ポリエステルであり、ポリエステル樹脂（Ｃ）が、ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物を８０モル％以上含有するアルコール成分と多価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である、静電荷像現像用トナーが記載されている。当該トナーによれば、優れた低温定着性と耐熱保存性とを両立し、帯電性にも優れると記載されている。

発明の概要

[0004] 本発明は、以下の〔１〕及び〔２〕に関する。

〔１〕樹脂粒子及び着色剤粒子を、水系媒体中で凝集及び融着させる工程を含む、トナーの製造方法であって、

前記樹脂粒子が、同一又は異なる粒子内に、芳香族アルコールを含むアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物である非晶性ポリエステル系樹脂と、結晶性ポリエステル樹脂と、を含有し、

前記着色剤粒子が、着色剤と、芳香族基を有する付加重合性モノマーを含む原料モノマーの付加重合体とを含有し、

前記着色剤粒子中の前記着色剤と前記付加重合体との質量比が、５０／５０以上９５／５以下である、トナーの製造方法。

〔２〕非晶性ポリエステル系樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、付加重合体及び着色剤を含有するトナー粒子を含む、トナーであって、

非晶性ポリエステル系樹脂が、芳香族アルコールを含むアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物であり、

前記付加重合体が、芳香族基を有する付加重合性モノマーを含む原料モノマーの付加重合体であり、

前記着色剤と前記付加重合体との質量比が、５０／５０以上９５／５以下である、トナー。

発明を実施するための形態

[0005] 特許文献 1 及び 2 の方法よりも、トナーの使用量が少なくても更に高い画像濃度の得られるトナーが求められている。また、製造方法の観点からも、省資源化の要請から、高い収率でトナーが得られる製造方法が求められている。

本発明は、高い画像濃度が得られるトナーを高収率で得るトナーの製造方法及びトナーに関する。

本発明者らは、特定の非晶性ポリエステル系樹脂及び結晶性ポリエステル樹脂を含有する樹脂粒子と特定の付加重合体を含有する着色剤粒子とを組み合わせることで、画像濃度が向上し、更に製造におけるトナーの収率が向上することを見出した。

[0006] [トナーの製造方法]

本発明のトナーの製造方法は、樹脂粒子及び着色剤粒子（以下、「着色剤粒子 Z」ともいう。）を、水系媒体中で凝集及び融着させる工程を含む。

樹脂粒子は、同一又は異なる粒子内に、芳香族アルコールを含むアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物である非晶性ポリエステル系樹脂（以下、単に「樹脂 A」ともいう）と、結晶性ポリエステル樹脂（以下、単に「樹脂 B」ともいう）と、を含有する。

着色剤粒子 Z は、着色剤と、芳香族基を有する付加重合性モノマーを含む原料モノマーの付加重合体（以下、単に「付加重合体 E」ともいう。）とを含有する。

着色剤粒子中の着色剤と付加重合体との質量比が、50/50 以上 95/5 以下である。

以上の製造方法により、高い画像濃度が得られるトナーが高収率で得られる。

[0007] 結晶性ポリエステル樹脂を含むトナー粒子を乳化凝集法で製造する際に、トナーの収率が低下するという課題があった。この原因として、結晶性ポリエステル樹脂と着色剤粒子が比較的親和性が高いために、凝集及び融着する際に結晶性ポリエステル樹脂と着色剤粒子による局所的な凝集が起き、製造

釜の壁面や攪拌羽根等への付着（粗大粒子）が発生しやすいためと考えられた。

本発明においては、結晶性ポリエステル樹脂を含有する樹脂粒子及び着色剤粒子を水系媒体中で凝集及び融着させる工程を含むトナーの製造方法にあって、着色剤と、芳香族基を有する付加重合性モノマーを含む原料モノマーの付加重合体Eとを含む着色剤粒子の分散液を組み合わせる。付加重合体Eを含むことで、着色剤粒子の分散安定性が向上するとともに、結晶性ポリエステル樹脂との親和性が低下することで、局所的な凝集が抑制されるため、トナー粒子の収率が向上したものと推察される。

更に本発明においては、樹脂粒子は、同一又は異なる粒子内に、芳香族アルコールを含むアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物である非晶性ポリエステル系樹脂と、結晶性ポリエステル樹脂と、を含有する。非晶性ポリエステル系樹脂中の芳香族アルコール由来の部位と、着色剤粒子の中の付加重合体の芳香族基部位とが相互作用しやすいため、非晶性ポリエステル樹脂中への着色剤の分散性が向上する。そのため得られるトナー中での着色剤の分散性が向上するために、印刷物の画像濃度が向上したものと考えられる。

[0008] 本明細書における各種用語の定義等を以下に示す。

樹脂が結晶性であるか非晶性であるかについては、結晶性指数により判定される。結晶性指数は、後述する実施例に記載の測定方法における、樹脂の軟化点と吸熱の最大ピーク温度との比（軟化点（℃）／吸熱の最大ピーク温度（℃））で定義される。結晶性樹脂とは、結晶性指数が0.6以上1.4以下のものである。非晶性樹脂とは、結晶性指数が0.6未満又は1.4超のものである。結晶性指数は、原料モノマーの種類及びその比率、並びに反応温度、反応時間、冷却速度等の製造条件により適宜調整することができる。

炭化水素基に関して、「（イソ又はターシャリー）」及び「（イソ）」を括弧とする記載は、これらの接頭辞が存在する場合としない場合の双方を意

味し、これらの接頭辞が存在しない場合には、ノルマルを示す。

「芳香族アルコール」とは、芳香族基を有し、フェノール性の水酸基ではなく、アルコール性の水酸基を有する化合物を意味する。

「芳香族ジオール」とは、芳香族基に直接結合したフェノール性の水酸基を2つ有する化合物を意味する。また、「芳香族ポリオール」とは、芳香族基に直接結合したフェノール性の水酸基を複数有する化合物を意味する。

「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる少なくとも1種を意味する。

「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートから選ばれる少なくとも1種を意味する。

「(メタ)アクリロイル基」は、アクリロイル基及びメタクリロイル基から選ばれる少なくとも1種を意味する。

「スチレン系化合物」とは、無置換又は置換のスチレンを意味する。

「主鎖」とは、付加重合体中で相対的に最も長い結合鎖を意味する。

[0009] 本発明の一実施態様に係るトナーの製造方法は、例えば

同一又は異なる粒子内に樹脂A及び樹脂Bを含有する樹脂粒子、及び着色剤粒子Zを水系媒体中で凝集させて凝集粒子を得る工程（以下、「工程1」ともいう）、及び

凝集粒子を水系媒体内で融着させる工程（以下、「工程2」ともいう）を含む。

以下、当該実施態様を例にとり、本発明について説明する。

[0010] <工程1>

工程1では、同一又は異なる粒子内に樹脂A及び樹脂Bを含有する樹脂粒子、及び着色剤粒子Zを水系媒体中で凝集させて凝集粒子を得る。工程1では、樹脂粒子及び着色剤粒子Zの他に、ワックス、その他添加剤を凝集させてもよい。

工程1において樹脂粒子は、樹脂Aを含有する樹脂粒子X、樹脂Bを含有する樹脂粒子Y、同一粒子内に樹脂A及び樹脂Bを含有する樹脂粒子XYの

いずれを用いてもよいが、樹脂Aを含有する樹脂粒子X、及び樹脂Bを含有する樹脂粒子Yを併用することが好ましい。

[0011] (樹脂A)

樹脂Aは、高い画像濃度及び高い収率を示すトナーを得る観点から、芳香族アルコールを含むアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物である非晶性ポリエステル系樹脂である。

非晶性ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、変性されたポリエステル系樹脂が挙げられる。変性されたポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂のウレタン変性物、ポリエステル樹脂のエポキシ変性物、ポリエステル樹脂セグメントとビニル系樹脂セグメントとを含む複合樹脂が挙げられる。これらの中でも、好ましくは複合樹脂である。

複合樹脂は、例えば、芳香族アルコールを含むアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物であるポリエステル樹脂セグメント、スチレン系化合物を含む原料モノマーの付加重合物である付加重合樹脂セグメント、及び、前記ポリエステル樹脂セグメントと前記付加重合樹脂セグメントと共有結合を介して結合した両反応性モノマー由来の構成単位を含む。

樹脂Aは、画像濃度をより向上させる観点から、好ましくは、カルボキシ基及び水酸基の少なくともいずれかを有する炭化水素ワックス(W1)由来の構成単位を更に含む。

樹脂Aは、好ましくは非晶性である。

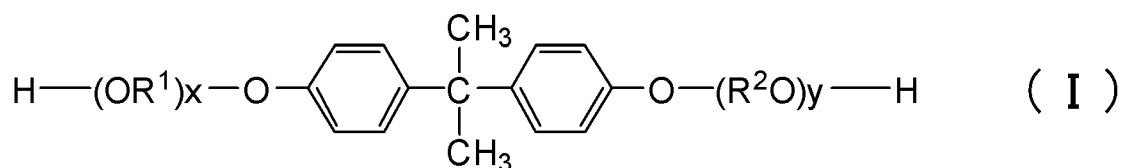
[0012] 芳香族アルコールとしては、例えば、芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物、3価以上の芳香族ポリオールのアルキレンオキシド付加物が挙げられる。

芳香族アルコールの量は、アルコール成分中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、更に好ましくは100モル%である。

これらの中でも、芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物が好ましい。

芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物は、好ましくはビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物であり、より好ましくは式（I）：

[0013] [化1]



（式中、 OR^1 及び R^2O はオキシアルキレン基であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立にエチレン基又はプロピレン基であり、 x 及び y はアルキレンオキシドの平均付加モル数を示し、それぞれ正の数であり、 x と y の和の値は、1以上、好ましくは1.5以上であり、16以下、好ましくは8以下、より好ましくは4以下である）で表されるビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物である。

ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物としては、例えば、ビスフェノールA〔2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン〕のプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物が挙げられる。これらは、1種又は2種以上を用いてもよい。これらの中でも、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物が好ましい。

ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物の量は、アルコール成分中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、更に好ましくは100モル%である。

[0014] アルコール成分としては、芳香族アルコールの他、例えば、直鎖又は分岐の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、3価以上の多価アルコールが含まれていてもよい。

直鎖又は分岐の脂肪族ジオールとしては、例えば、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, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキ

サンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオールが挙げられる。

脂環式ジオールとしては、例えば、水素添加ビスフェノールA〔2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン〕、水素添加ビスフェノールAの炭素数2以上4以下のアルキレンオキシド(平均付加モル数2以上12以下)付加物が挙げられる。

3価以上の多価アルコールとしては、例えば、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、ソルビトールが挙げられる。

これらのアルコール成分は、1種又は2種以上を用いてもよい。

[0015] カルボン酸成分としては、例えば、ジカルボン酸、3価以上の多価カルボン酸が挙げられる。

ジカルボン酸としては、例えば、芳香族ジカルボン酸、直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸が挙げられる。これらの中でも、芳香族ジカルボン酸、及び、直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が挙げられる。これらの中でも、イソフタル酸、テレフタル酸が好ましく、テレフタル酸がより好ましい。

芳香族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは20モル%以上、より好ましくは30モル%以上、更に好ましくは40モル%以上であり、そして、好ましくは90モル%以下、より好ましくは80モル%以下、更に好ましくは75モル%以下である。

[0016] 直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸の炭素数は、好ましくは2以上、より好ましくは3以上であり、そして、好ましくは30以下、より好ましくは20以下である。

直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、アゼライン酸、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としては、例えば、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が挙げられる。これらの中でも、フマル酸、セバシン酸が好ましい。

直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは1モル%以上、より好ましくは10モル%以上であり、そして、好ましくは50モル%以下、より好ましくは30モル%以下である。

[0017] 3価以上の多価カルボン酸としては、好ましくは3価のカルボン酸であり、例えばトリメリット酸又はその無水物が挙げられる。

3価以上の多価カルボン酸を含む場合、3価以上の多価カルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは3モル%以上、より好ましくは5モル%以上、更に好ましくは8モル%以上であり、そして、好ましくは30モル%以下、より好ましくは20モル%以下、更に好ましくは15モル%以下である。

これらのカルボン酸成分は、1種又は2種以上を用いてもよい。

[0018] アルコール成分の水酸基に対するカルボン酸成分のカルボキシ基の当量比〔COOH基/OH基〕は、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.8以上であり、そして、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.2以下である。

[0019] 樹脂Aが複合樹脂である場合、ポリエステル樹脂セグメントは、高い画像濃度及び高い収率を示すトナーを得る観点から、上述のポリエステル樹脂である。

樹脂Aが複合樹脂である場合、付加重合樹脂セグメントは、より優れた画像濃度を得る観点から、スチレン系化合物sを含む原料モノマーの付加重合物である。

スチレン系化合物sとしては、無置換又は置換のスチレンが挙げられる。スチレンに置換さ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、スルホ基又はその塩が挙げられる。

スチレン系化合物 s としては、例えば、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が挙げられる。これらの中でも、スチレンが好ましい。

付加重合樹脂セグメントの原料モノマー中、スチレン系化合物 s の含有量は、好ましくは 50 質量%以上、より好ましくは 65 質量%以上、更に好ましくは 70 質量%以上であり、そして、100 質量%以下であり、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。

[0020] スチレン系化合物 s 以外の原料モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキル、(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-ビニル化合物が挙げられる。これらの中でも、(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、より優れた画像濃度を得る観点から、好ましくは 1 以上、より好ましくは 4 以上、更に好ましくは 6 以上、より更に好ましくは 10 以上、より更に好ましくは 14 以上、より更に好ましくは 16 以上であり、そして、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。

(メタ)アクリル酸アルキルとしては、例えば、(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) ステアリル、(メタ) アクリル酸(イソ) ベヘニルが挙げられる。これらの中でも、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸ステアリルが好ましく、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸ステアリルがより好ましく、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸ステアリルが更に好ましく、メタクリル酸ステアリルがより更に好ましい。

[0021] 付加重合樹脂セグメントの原料モノマー中、(メタ) アクリル酸エステルの含有量は、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、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。

[0022] 付加重合樹脂セグメントの原料モノマー中における、スチレン系化合物sと(メタ) アクリル酸エステルとの総量は、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。

[0023] 樹脂Aが複合樹脂である場合、複合樹脂は、好ましくは、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントと共有結合を介して結合した両反応性モノマー由来の構成単位を有する。

「両反応性モノマー由来の構成単位」とは、両反応性モノマーの官能基、不飽和結合部位が反応した単位を意味する。

両反応性モノマーとしては、例えば、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級アミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する付加重合性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、水酸基及びカルボキシ基から選ばれる少なくとも1種の官

能基を有する付加重合性モノマーが好ましく、カルボキシ基を有する付加重合性モノマーがより好ましい。

カルボキシ基を有する付加重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸が挙げられる。これらの中でも、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、メタクリル酸が好ましく、アクリル酸がより好ましい。

両反応性モノマー由来の構成単位の量は、複合樹脂のポリエステル樹脂セグメントのアルコール成分 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 5 モル部以上、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。

[0024] 樹脂 A は、炭化水素ワックス W1 由来の構成成分を有していてもよい。

炭化水素ワックス W1 由来の構成成分は、例えば、水酸基又はカルボキシ基が反応し、ポリエステル樹脂セグメントと共有結合した炭化水素ワックス W1 である。

炭化水素ワックス W1 は、水酸基及びカルボキシ基の少なくともいずれかを有する。炭化水素ワックス W1 は、水酸基、カルボキシ基のいずれか一方、又は両方を有していてもよいが、印刷物の画像濃度を向上させる観点から、好ましくは、水酸基及びカルボキシ基を有する。

炭化水素ワックス W1 は、例えば、未変性の炭化水素ワックスを公知の方法で変性させて得られる。炭化水素ワックス W1 の原料としては、例えば、パラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスが挙げられる。これらの中でも、パラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックスが好ましい。

[0025] 水酸基を有する炭化水素ワックスの市販品としては、例えば、「ユニリン 700」、「ユニリン 425」、「ユニリン 550」（以上、ベーカー・ペトロライト社製）が挙げられる。

[0026] カルボキシ基を有する炭化水素ワックスとしては、例えば、酸変性炭化水素ワックスが挙げられる。

カルボキシ基を有する炭化水素ワックスの市販品としては、例えば、無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体「ハイワックス 1105A」（三井化学株式会社製）が挙げられる。

[0027] 水酸基及びカルボキシ基を有する炭化水素ワックスの市販品としては、例えば、「パラコール 6420」、「パラコール 6470」、「パラコール 6490」（以上、日本精蝋株式会社製）が挙げられる。

[0028] 炭化水素ワックス W1 の水酸基価は、印刷物の画像濃度を向上させる観点から、好ましくは 35 mg KOH/g 以上、より好ましくは 50 mg KOH/g 以上、更に好ましくは 70 mg KOH/g 以上であり、そして、好ましくは 180 mg KOH/g 以下、より好ましくは 150 mg KOH/g 以下、更に好ましくは 120 mg KOH/g 以下である。

[0029] 炭化水素ワックス W1 の酸価は、印刷物の画像濃度を向上させる観点から、好ましくは 1 mg KOH/g 以上、より好ましくは 5 mg KOH/g 以上、更に好ましくは 10 mg KOH/g 以上であり、そして、好ましくは 30 mg KOH/g 以下、より好ましくは 25 mg KOH/g 以下、更に好ましくは 20 mg KOH/g 以下である。

[0030] 炭化水素ワックス W1 の水酸基価と酸価の合計は、印刷物の画像濃度を向上させる観点から、好ましくは 35 mg KOH/g 以上、より好ましくは 40 mg KOH/g 以上、更に好ましくは 60 mg KOH/g 以上、より更に好ましくは 80 mg KOH/g 以上、より更に好ましくは 90 mg KOH/g 以上であり、そして、好ましくは 210 mg KOH/g 以下、より好ましくは 175 mg KOH/g 以下、更に好ましくは 140 mg KOH/g 以下、より更に好ましくは 120 mg KOH/g 以下である。

[0031] 炭化水素ワックス W1 の数平均分子量は、印刷物の画像濃度を向上させる観点から、好ましくは 500 以上、より好ましくは 600 以上、更に好ましくは 700 以上であり、そして、好ましくは 2000 以下、より好ましくは

1700以下、更に好ましくは1500以下である。

炭化水素ワックスW1の水酸基価、酸価の測定方法は、実施例に記載の方法による。また、炭化水素ワックスW1の数平均分子量は、溶媒としてクロロホルムを用いたゲル浸透クロマトグラフィー法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される。

[0032] 樹脂Aが複合樹脂である場合、各成分の含有量の好ましい範囲は以下のとおりである。

複合樹脂中のポリエステル樹脂セグメントの含有量は、ポリエステル樹脂セグメント、付加重合樹脂セグメント、及び両反応性モノマー由来の構成単位の合計量に対して、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75質量%以下である。

[0033] 複合樹脂中の付加重合樹脂セグメントの含有量は、ポリエステル樹脂セグメント、付加重合樹脂セグメント、及び両反応性モノマー由来の構成単位の合計量に対して、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25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。

[0034] 複合樹脂中の両反応性モノマー由来の構成単位の量は、ポリエステル樹脂セグメント、付加重合樹脂セグメント、及び両反応性モノマー由来の構成単位の合計量に対して、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは0.8質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。

[0035] 複合樹脂中の炭化水素ワックスW1由来の構成単位の量は、ポリエステル樹脂セグメント、付加重合樹脂セグメント、及び両反応性モノマー由来の構成単位の合計量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0.5質量部以上、更に好ましくは1質量部以上であり、そして、好ましくは10質量部以下、より好ましくは8質量部以下、更に好ましくは6質量部以下である。

[0036] 複合樹脂中の、ポリエステル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントと両反応性モノマー由来の構成単位と炭化水素ワックスW1由来の構成単位の総量は、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%以上であり、そして、100質量%以下、そして、より好ましくは100質量%である。

[0037] 上記量は、ポリエステル樹脂セグメント、付加重合系樹脂セグメントの原料モノマー、両反応性モノマー、炭化水素ワックスW1由来の構成単位、ラジカル重合開始剤の量の比率を基準に算出し、ポリエステル樹脂セグメント等における重縮合による脱水量は除く。なお、ラジカル重合開始剤を用いた場合、ラジカル重合開始剤の質量は、付加重合系樹脂セグメントに含めて計算する。

[0038] 樹脂Aは、例えば、アルコール成分及びカルボン酸成分による重縮合反応を行う工程Aを含む方法により製造してもよい。

樹脂Aが炭化水素ワックスW1由来の構成単位を有する場合、前述の工程Aでは、例えば、水酸基及びカルボキシ基の少なくともいずれかを有する炭化水素ワックスW1の存在下、アルコール成分及びカルボン酸成分の重縮合反応を行う。

[0039] 工程Aにおいて、必要に応じて、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)、酸化ジブチル錫、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エステル化触媒を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0.01質量部以上5質量部以下；没食子酸(3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸と同じ。)等のエステル化助触媒を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0.001質量部以上0.5質量部以下用いて重縮合してもよい。

また、重縮合反応にフマル酸等の不飽和結合を有するモノマーを使用する

際には、必要に応じて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 0.5 質量部以下のラジカル重合禁止剤を用いてもよい。ラジカル重合禁止剤としては、例えば、4-tert-ブチルカテコールが挙げられる。

重縮合反応の温度は、好ましくは 120℃以上、より好ましくは 160℃以上、更に好ましくは 180℃以上であり、そして、好ましくは 250℃以下、より好ましくは 230℃以下である。なお、重縮合は、不活性ガス雰囲気中に行ってもよい。

[0040] 樹脂 A が複合樹脂である場合、複合樹脂は、例えば、アルコール成分及びカルボン酸成分による重縮合反応を行う工程 A と、付加重合樹脂セグメント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を行う工程 B とを含む方法により製造してもよい。

工程 A の後に工程 B を行ってもよいし、工程 B の後に工程 A を行ってもよく、工程 A と工程 B を同時に行ってもよい。

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、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更に進める方法がより好ましい。

[0041] 付加重合反応の重合開始剤としては、例えば、ジブチルパーオキシド等の過酸化物、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)等のアゾ化合物が挙げられる。

重合開始剤の使用量は、付加重合樹脂セグメントの原料モノマー 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上 20 質量部以下である。

付加重合反応の温度は、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 200℃以下、更に好ましくは 180℃以下である。

[0042] (樹脂 A の物性)

樹脂 A の軟化点は、好ましくは 70℃以上、より好ましくは 90℃以上、

更に好ましくは100℃以上であり、そして、好ましくは140℃以下、より好ましくは130℃以下、更に好ましくは125℃以下である。

樹脂Aのガラス転移温度は、好ましくは30℃以上、より好ましくは40℃以上、更に好ましくは50℃以上であり、そして、好ましくは80℃以下、より好ましくは70℃以下、更に好ましくは60℃以下である。

[0043] 樹脂Aの酸価は、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15 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。

樹脂Aの軟化点、ガラス転移温度、及び酸価は、原料モノマーの種類及びその使用量、並びに反応温度、反応時間、冷却速度等の製造条件により適宜調整することができ、また、それらの値は、実施例に記載の方法により求められる。

なお、樹脂Aを2種以上組み合わせて使用する場合は、それらの混合物として得られた軟化点、ガラス転移温度及び酸価の値がそれぞれ前述の範囲内であることが好ましい。

[0044] (樹脂B)

樹脂Bは、高い画像濃度及び高い収率を示すトナーを得る観点から、結晶性ポリエステル樹脂である。

樹脂Bは、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物である。

アルコール成分は、好ましくは α ， ω -脂肪族ジオールを含む。

α ， ω -脂肪族ジオールの炭素数は、好ましくは2以上、より好ましくは4以上、更に好ましくは6以上であり、そして、好ましくは16以下、より好ましくは14以下、更に好ましくは12以下である。

α ， ω -脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、1，7-ヘプタンジオール、1，8-オクタ

ンジオール、1，9－ノナンジオール、1，10－デカンジオール、1，11－ウンデカンジオール、1，12－ドデカンジオール、1，13－トリデカンジオール、1，14－テトラデカンジオールが挙げられる。これらの中でも、1，4－ブタンジオール、又は1，10－デカンジオールが好ましい。

[0045] α ， ω －脂肪族ジオールの量は、アルコール成分中、好ましくは80モル%以上、より好ましくは85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%以上であり、そして、100モル%以下であり、より更に好ましくは100モル%である。

[0046] アルコール成分は、 α ， ω －脂肪族ジオールとは異なる他のアルコール成分を含有していてもよい。他のアルコール成分としては、例えば、1，2－プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の α ， ω －脂肪族ジオール以外の脂肪族ジオール；ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物等の芳香族ジオール；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等の3価以上のアルコール等が挙げられる。これらのアルコール成分は、1種又は2種以上を用いてもよい。

[0047] カルボン酸成分は、好ましくは脂肪族ジカルボン酸を含む。

脂肪族ジカルボン酸の炭素数は、好ましくは4以上、より好ましくは8以上、更に好ましくは10以上であり、そして、好ましくは14以下、より好ましくは12以下である。

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、フマル酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸が挙げられる。これらの中でも、セバシン酸、ドデカン二酸、又はテトラデカン二酸が好ましく、セバシン酸がより好ましい。これらのカルボン酸成分は、1種又は2種以上を用いてもよい。

[0048] 脂肪族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは80モル%以上、より好ましくは85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%以上であり、そして、100モル%以下であり、より更に好ましくは100モル%である。

- [0049] カルボン酸成分は、脂肪族ジカルボン酸とは異なる他のカルボン酸成分を含有していてもよい。他のカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；3価以上の多価カルボン酸が挙げられる。これらのカルボン酸成分は、1種又は2種以上用いてもよい。
- [0050] アルコール成分の水酸基に対するカルボン酸成分のカルボキシ基の当量比（ $\text{COOH基}/\text{OH基}$ ）は、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.8以上であり、そして、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.2以下である。
- [0051] （樹脂Bの物性）
樹脂Bの軟化点は、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上、更に好ましくは80℃以上であり、そして、好ましくは150℃以下、より好ましくは120℃以下、更に好ましくは100℃以下である。
- [0052] 樹脂Bの融点は、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上、更に好ましくは70℃以上であり、そして、好ましくは100℃以下、より好ましくは95℃以下である。
- [0053] 樹脂Bの酸価は、好ましくは5 mg KOH/g以上、より好ましくは10 mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは35 mg KOH/g以下、より好ましくは30 mg KOH/g以下、更に好ましくは25 mg KOH/g以下である。
- [0054] 樹脂Bの軟化点、融点、及び酸価は、原料モノマーの種類及びその比率、並びに反応温度、反応時間、冷却速度等の製造条件により適宜調整することができる。それらの値は、後述の実施例に記載の方法により求められる。なお、樹脂Bを2種以上組み合わせて使用する場合は、それらの混合物として得られた軟化点、融点、及び酸価の値がそれぞれ前述の範囲内であることが好ましい。
- [0055] 樹脂Bは、例えば、アルコール成分及びカルボン酸成分の重縮合により得られる。重縮合の条件は、例えば、前述の樹脂Aにおける重縮合で示した条件を適用することができる。

[0056] 樹脂Bと樹脂Aとの質量比率 $[B/A]$ は、好ましくは $1/99$ 以上、より好ましくは $5/95$ 以上、更に好ましくは $10/90$ 以上、より更に好ましくは $20/80$ 以上であり、そして、好ましくは $50/50$ 以下、より好ましくは $40/60$ 以下、更に好ましくは $35/65$ 以下である。

[0057] トナーの樹脂成分において、樹脂A、及び樹脂B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%以上であり、そして、 100 質量%以下であり、そして、好ましくは 100 質量%である。

[0058] [樹脂粒子X]

樹脂粒子Xは、画像濃度を向上させる観点から、樹脂Aを含有する。

[0059] [樹脂粒子Xの製造方法]

樹脂粒子Xの分散液は、樹脂Aを水系媒体中に分散させることで得られる。

水系媒体としては、水を主成分とするものが好ましく、樹脂粒子の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、水系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%以上であり、そして、 100 質量%以下であり、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い。水系媒体に含まれる水以外の成分としては、例えば、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総炭素数 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挙げられる。これらの中でも、メチルエチルケトンが好ましい。

[0060] 分散は、公知の方法を用いて行うことができるが、転相乳化法により分散することが好ましい。転相乳化法としては、例えば、樹脂の有機溶媒溶液又は溶融した樹脂に水系媒体を添加して転相乳化する方法が挙げられる。

[0061] 転相乳化に用いる有機溶媒としては、樹脂を溶解すれば特に限定されないが、例えば、メチルエチルケトンが挙げられる。

有機溶媒溶液には、中和剤を添加することが好ましい。中和剤としては、例えば、塩基性物質が挙げられる。塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、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、ジエタノールアミン等の含窒素塩基性物質が挙げられる。

樹脂粒子Xに含まれる樹脂の中和度は、好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上、より更に好ましくは40モル%以上であり、そして、好ましくは100モル%以下、より好ましくは80モル%以下、更に好ましくは70モル%以下である。

なお、樹脂粒子に含まれる樹脂の中和度は、下記式によって求めることができる。

$$\text{中和度 (モル\%)} = \left[\left\{ \text{中和剤の添加質量 (g)} / \text{中和剤の当量} \right\} / \left[\left\{ \text{樹脂粒子Xを構成する樹脂の加重平均酸価 (mg KOH/g)} \times \text{樹脂粒子Xを構成する樹脂の質量 (g)} \right\} / (56 \times 1000) \right] \right] \times 100$$

[0062] 有機溶媒溶液又は溶融した樹脂を攪拌しながら、水系媒体を徐々に添加して転相させる。

水系媒体を添加する際の有機溶媒溶液温度は、樹脂粒子Xの分散安定性を向上させる観点から、好ましくは樹脂粒子Xを構成する樹脂のガラス転移温度以上、より好ましくは50℃以上、更に好ましくは60℃以上、より更に好ましくは70℃以上であり、そして、好ましくは100℃以下、より好ましくは90℃以下、更に好ましくは80℃以下である。

[0063] 転相乳化の後に、必要に応じて、得られた分散液から蒸留等により有機溶媒を除去してもよい。この場合、有機溶媒の残存量は、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質量%である。

[0064] 分散液中の樹脂粒子X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0.05 μm 以上、より好ましくは0.08 μm 以上であり、そして、好ましくは1 μm 以下、より好ましくは0.5 μm 以下、更に好ましくは0.3 μm 以下である。

分散液中の樹脂粒子XのCV値は、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%以上、より好ましくは20%以上であり、そして、好ましくは40%以下、より好ましくは30%以下である。

体積中位粒径 D_{50} 及びCV値は、後述の実施例に記載の方法で求められる。

樹脂Bを含有する樹脂粒子Y、樹脂A及び樹脂Bを含有する樹脂粒子XYのいずれも、前述の方法に準じて製造することができる。樹脂粒子Y、及び樹脂粒子XYの体積中位粒径 D_{50} 及びCV値の好適範囲は前述の範囲と同様である。

[0065] [着色剤粒子Z]

着色剤粒子Zは、高い画像濃度及び高い収率を示すトナーを得る観点から、着色剤と付加重合体Eとを含有する。着色剤粒子Zは、例えば、着色剤の表面に付加重合体Eを有し、好ましくは着色剤の表面が付加重合体Eで被覆されている。

[0066] (着色剤)

着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等の全てを使用することができ、例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、モノアゾエロー、ジスアゾエロー、イソインドリンイエローが挙げられる。トナーは、黒トナー、黒以外のカラートナーのいずれであってもよい。

これらの中でも、カーボンブラックが好ましい。

カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、サーマルランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラックが挙げられる。これらの中でも、着色力と帯電制御の観点から、ファーネスブラックが好ましい。

カーボンブラックのpH値は、画像濃度をより向上させる観点から、好ま

しくは5以上、より好ましくは6以上、更に好ましくは6.5以上であり、そして、好ましくは9以下、より好ましくは8以下、更に好ましくは7.5以下である。

カーボンブラックのpH値の測定は、具体的には以下の手順で行うことができる。

(1) カーボンブラック5gとpH7の蒸留水50mLを容器に採取し混合する。

(2) これを15分間煮沸し、その後常温まで30分で冷却する。

(3) この上澄み液中にpHメータの電極を浸し、pHを測定する。

pHメータとしては、例えば、「HM30R」（東亜ディーケーケー株式会社製）が挙げられる。

[0067] カーボンブラックのジブチルフタレート（DBP）吸油量は、トナーの帯電量分布の観点から、好ましくは20mL/100g以上、より好ましくは30mL/100g以上、更に好ましくは35mL/100g以上であり、そして、好ましくは90mL/100g以下、より好ましくは75mL/100g以下、更に好ましくは50mL/100g以下である。

カーボンブラックのDBP吸油量は、ISO4656（JIS K6217-4：2008）の「オイル吸油量の求め方」に準拠して測定される。

[0068] カーボンブラックのBET比表面積は、着色力の観点から、好ましくは50m²/g以上、より好ましくは60m²/g以上、更に好ましくは90m²/g以上、より更に好ましくは100m²/g以上である。また帯電量分布の観点から、好ましくは150m²/g以下、より好ましくは130m²/g以下、更に好ましくは115m²/g以下である。

カーボンブラックのBET比表面積は、JIS K 6217-2：2017に準拠して測定される。

[0069] （付加重合体E）

付加重合体Eは、高い画像濃度及び高い収率を示すトナーを得る観点から、芳香族基を有する付加重合性モノマーa（以下、単に「モノマーa」とも

いう)を含む原料モノマーの付加重合体である。そして、付加重合体Eは、画像濃度及び収率をより向上させる観点から、芳香族基を有する付加重合性モノマーa由来の構成単位を主鎖に含む。

付加重合体Eの原料モノマーは、芳香族基を有する付加重合性モノマーaの他、好ましくはイオン性基を有する付加重合性モノマーb(以下、単に「モノマーb」ともいう)を含有する。

また、付加重合体Eの原料モノマーは、モノマーbに加えて、より好ましくは、ポリアルキレンオキシド基を有する付加重合性モノマーc(以下、単に「モノマーc」ともいう)又はマクロモノマーd(以下、単に「モノマーd」ともいう)から選ばれる少なくとも1種を更に含有する。

[0070] 付加重合体Eは、画像濃度を向上させる観点から、水不溶性付加重合体が好ましい。

ここで、「水不溶性」とは、105℃で2時間乾燥させた試料を、25℃のイオン交換水100gに飽和するまで溶解させたときに、その溶解量が10g未満である性質を意味する。溶解量の測定は、付加重合体Eのイオン性基が100%中和された状態で行う。例えば、カルボキシ基を有する付加重合体の場合、溶解量は、付加重合体のカルボキシ基を水酸化ナトリウムで100%中和した時の溶解量である。

付加重合体Eの水に対する溶解量は、好ましくは5g以下、より好ましくは1g以下である。

[0071] 芳香族基を有する付加重合性モノマーaの分子量は、好ましくは1,000未満、より好ましくは800以下、更に好ましくは500以下、より更に好ましくは300以下であり、そして、好ましくは80以上、より好ましくは90以上、更に好ましくは100以上である。

芳香族基を有する付加重合性モノマーaは、好ましくは非イオン性である。

芳香族基を有する付加重合性モノマーaとしては、例えば、スチレン系化合物a-1、芳香族基含有(メタ)アクリレートa-2が挙げられる。

スチレン系化合物 a-1 としては、例えば、置換又は無置換のスチレンが挙げられる。スチレンに置換さ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、スルホ基又はその塩が挙げられる。

スチレン系化合物 a-1 の分子量は、好ましくは 1,000 未満、より好ましくは 800 以下、更に好ましくは 500 以下、より更に好ましくは 300 以下であり、そして、好ましくは 80 以上、より好ましくは 90 以上、更に好ましくは 100 以上である。

スチレン系化合物 a-1 としては、例えば、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が挙げられる。これらの中でも、スチレンが好ましい。

スチレン系化合物 a-1 の量は、画像濃度をより向上させる観点から、付加重合体 E の原料モノマー中、好ましくは 1 質量%以上、より好ましくは 5 質量%以上、更に好ましくは 10 質量%以上、より更に好ましくは 20 質量%以上、より更に好ましくは 30 質量%以上、より更に好ましくは 35 質量%以上であり、そして、好ましくは 98 質量%以下、より好ましくは 80 質量%以下、更に好ましくは 65 質量%以下、より更に好ましくは 50 質量%以下である。

[0072] 芳香族基含有（メタ）アクリレート a-2 としては、例えば、（メタ）アクリル酸ベンジルが挙げられる。

芳香族基含有（メタ）アクリレート a-2 の量は、画像濃度をより向上させる観点から、付加重合体 E の原料モノマー中、好ましくは 1 質量%以上、より好ましくは 5 質量%以上、更に好ましくは 10 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。

[0073] 芳香族基を有する付加重合性モノマー a の量は、画像濃度をより向上させる観点から、付加重合体 E の原料モノマー中、好ましくは 1 質量%以上、よ

り好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上、より更に好ましくは20質量%以上、より更に好ましくは30質量%以上、より更に好ましくは35質量%以上であり、そして、好ましくは98質量%以下、より好ましくは95質量%以下、更に好ましくは90質量%以下、より更に好ましくは80質量%以下、より更に好ましくは65質量%以下、より更に好ましくは50質量%以下である。

[0074] モノマーbにおける、イオン性基とは、水中でイオン解離する基を意味する。

イオン性基としては、例えば、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、アミノ基、又はこれらの塩が挙げられる。

イオン性基としては、着色剤粒子の分散安定性を向上させる観点から、好ましくはアニオン性基である。アニオン性としては、酸性基又はこれらの塩が好ましく、カルボキシ基、スルホ基、又はこれらの塩がより好ましく、カルボキシ基、又はこれらの塩が更に好ましい。

カルボキシ基を有する付加重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸が挙げられる。

これらの中でも、アニオン性基を有する付加重合性モノマーが好ましく、(メタ)アクリル酸がより好ましく、メタクリル酸が更に好ましい。

モノマーbを含有する場合、モノマーbの量は、付加重合体Eの原料モノマー中、好ましくは2質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは8質量%以上であり、そして、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。

[0075] モノマーcのポリアルキレンオキシド基のアルキレンオキシドの平均付加モル数は、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上であり、そして、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、更に好ましくは10以下である。

モノマーcは、好ましくは非イオン性である。

モノマーcとしては、例えば、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート；メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のアルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート；フェノキシ（エチレングリコール-プロピレングリコール共重合）（メタ）アクリレート等のアリアルオキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートが挙げられる。

モノマーcを含有する場合、モノマーcの量は、付加重合体Eの原料モノマー中、好ましくは3質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20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。

[0076] モノマーdは、例えば、片末端に付加重合性官能基を有するスチレン系化合物重合体（以下、「スチレン系マクロモノマー」ともいう）が挙げられる。付加重合性官能基としては、例えば、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基が挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

モノマーdにおいて、スチレン系化合物としては、スチレンが好ましい。

モノマーdの数平均分子量は1,000以上10,000以下が好ましい。なお、数平均分子量は、溶媒として1mmol/Lのドデシルジメチルアミンを含有するクロロホルムを用いたゲル浸透クロマトグラフィー法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される。

スチレン系マクロモノマーの市販品としては、例えば、「AS-6」、「AS-6S」、「AN-6」、「AN-6S」、「HS-6」、「HS-6S」（以上、東亜合成株式会社製）等が挙げられる。

モノマーdを含有する場合、モノマーdの量は、付加重合体Eの原料モノマー中、好ましくは3質量%以上、より好ましくは6質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

[0077] 更に、付加重合体Eの原料モノマーとしては、モノマーa～d以外の付加重合性モノマー（その他のモノマー）を含有していてもよい。

その他のモノマーとしては、例えば、炭素数1以上22以下（好ましくは6以上18以下）のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、芳香族基含有（メタ）アクリレートが挙げられる。芳香族基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

その他のモノマーを含有する場合、その他のモノマーの量は、付加重合体Eの原料モノマー中、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20質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下である。

[0078] 付加重合体Eの重量平均分子量は、画像濃度をより向上させる観点から、好ましくは3,000以上、より好ましくは5,000以上、更に好ましくは20,000以上、より更に好ましくは40,000以上、より更に好ましくは48,000以上であり、そして、好ましくは200,000以下、より好ましくは90,000以下、更に好ましくは60,000以下、より更に好ましくは53,000以下である。なお、重量平均分子量の測定は実施例に記載の方法により行うことができる。

[0079] 付加重合体Eは、例えば、原料モノマーを公知の重合法により共重合させることによって製造できる。重合法としては、好ましくは、原料モノマーを溶媒中で重合開始剤や重合連鎖移動剤等とともに加熱して重合させる、溶液重合法である。

重合開始剤としては、例えば、ジブチルパーオキシド等の過酸化物、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）等のアゾ化合物が挙げられる。

重合開始剤の添加量は、原料モノマー100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上であり、そして、好ましくは30質量部以下である。

重合連鎖移動剤としては、例えば、2-メルカプトエタノール、3-メル

カプトプロピオン酸等のメルカプタン類が挙げられる。

重合連鎖移動剤の添加量は、原料モノマー 100 質量部に対して、好ましくは 0.01 質量部以上であり、そして、好ましくは 10 質量部以下である。

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法により、生成したポリマーを単離及び精製してもよい。

[0080] 着色剤粒子中、着色剤と付加重合体 E との質量比（着色剤／付加重合体 E）は、高い画像濃度及び高い収率を示すトナーを得る観点から、50／50 以上であり、好ましくは 60／40 以上、より好ましくは 70／30 以上、更に好ましくは 75／25 以上であり、そして、95／5 以下であり、好ましくは 90／10 以下、より好ましくは 85／15 以下である。

[0081] 〔着色剤粒子 Z の製造方法〕

着色剤粒子 Z は、例えば、着色剤と付加重合体 E とを混合して得られる。

着色剤粒子 Z の分散液の製造方法に特に制限はなく、公知の混練機、分散機等を用いて所望の体積中位粒径 D_{50} の着色剤粒子を得るよう制御できればよいが、好ましくは、着色剤と、付加重合体 E の分散液とをビーズミル、又は、ホモジナイザーにより混合して得られる。

[0082] 着色剤粒子 Z の製造方法は、好ましくは、

工程 a：付加重合体 E と有機溶媒とを混合した後、必要に応じて中和剤を混合し、更に水系媒体を混合して、付加重合体 E の分散液を得る工程、及び

工程 b：工程 a で得られた分散液と着色剤とを分散処理して着色剤粒子 Z の分散液を得る工程
を有する方法である。

有機溶媒が含まれることで、着色剤と付加重合体とが有機溶媒に溶解し、着色剤へ付加重合体が吸着しやすくなり、より着色剤の分散性を高めることができる。

また、工程 b が、工程 a で得られた分散液と着色剤とをビーズミル、又は、ホモジナイザーにより分散処理する工程であることが好ましい。

[0083] 工程 a において、まず付加重合体 E と有機溶媒とを混合することが好ましい。

ここで使用する有機溶媒としては、例えば、炭素数 1 以上 3 以下のアルキルアルコール、総炭素数 3 以上 5 以下のジアルキルケトン、環状エーテルが挙げられる。これらの中でも、総炭素数 3 以上 5 以下のジアルキルケトンが好ましく、メチルエチルケトンがより好ましい。付加重合体 E を溶液重合法で合成した場合には、重合で用いた溶媒をそのまま用いてもよい。

[0084] 中和剤としては、例えば、塩基性物質が挙げられる。塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、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、ジエタノールアミン等の含窒素塩基性物質が挙げられる。

付加重合体 E の中和度は、好ましくは 15 モル%以上、より好ましくは 20 モル%以上、更に好ましくは 40 モル%以上、より更に好ましくは 60 モル%以上、より更に好ましくは 80 モル%以上であり、そして、好ましくは 100 モル%以下、より好ましくは 98 モル%以下、更に好ましくは 95 モル%以下である。

なお、付加重合体 E の中和度は、下記式によって求めることができる。

中和度（モル%）＝〔 {中和剤の添加質量（g）／中和剤の当量} ／ {付加重合体 E を構成する酸性基を有する付加重合性モノマーの質量割合×付加重合体 E の質量（g）／酸性基を有する付加重合性モノマーの分子量} 〕 × 100

工程 a において、混合に用いる装置としては、例えば、アンカー翼、ディスペー翼等を備えた混合攪拌装置が挙げられる。

混合時の温度は、好ましくは 0℃以上、より好ましくは 10℃以上であり、そして、好ましくは 40℃以下、より好ましくは 30℃以下、更に好ましくは 25℃以下である。

混合時間は、好ましくは 1 分以上、より好ましくは 3 分以上、更に好ましくは 5 分以上であり、そして、好ましくは 30 時間以下、より好ましくは 1

0時間以下、更に好ましくは5時間以下、より更に好ましくは3時間以下、より更に好ましくは1時間以下である。

[0085] 工程bにおいて、着色剤と付加重合体Eの質量比〔着色剤／付加重合体E〕は、前述のとおりである。

[0086] 工程bで用いる装置としては、例えば、ロールミル、ニーダー等の混練機、マイクロフルイダイザー（Microfluidic社製）等のホモジナイザー、ペイントシェーカー、ビーズミル等のメディア式分散機が挙げられる。これらの装置は、1種又は2種以上を用いてもよい。これらの中でも、顔料を小粒子径化する観点から、ビーズミル、ホモジナイザーが好ましい。

ホモジナイザーを用いる場合、処理圧力は、好ましくは60MPa以上、より好ましくは100MPa以上、更に好ましくは130MPa以上であり、そして、好ましくは270MPa以下、より好ましくは200MPa以下、更に好ましくは180MPa以下である。

また、パス回数は、好ましくは5以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは15以上であり、そして、好ましくは30以下、より好ましくは25以下である。

[0087] 得られた着色剤粒子Zの分散液は、有機溶媒を除去することが好ましい。

また、着色剤粒子Zの分散液は、金網等で濾過し、粗大粒子等を除去するのが好ましい。また、分散液の生産性及び保存安定性を向上させる観点から、着色剤粒子の付加重合体Eを架橋処理してもよい。

また、有機溶媒、防腐剤、防黴剤等の各種添加剤を、着色剤粒子Zの分散液に添加してもよい。

[0088] 着色剤粒子Zの分散液中、着色剤は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10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。

着色剤粒子Zの分散液の固形分濃度は、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。

[0089] 着色剤粒子Zの体積中位粒径 D_{50} は、画像濃度を向上させる観点から、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 $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $0.4\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下である。

着色剤粒子ZのCV値は、画像濃度を向上させる観点から、好ましくは10%以上、より好ましくは20%以上であり、そして、好ましくは45%以下、より好ましくは40%以下、更に好ましくは35%以下である。

着色剤粒子Zの体積中位粒径 D_{50} 及びCV値は、実施例の方法によって測定される。

[0090] 着色剤粒子Zの量は、樹脂粒子100質量部に対して、画像濃度をより向上させる観点から、好ましくは3質量部以上、より好ましくは6質量部以上、更に好ましくは10質量部以上であり、そして、好ましくは40質量部以下、より好ましくは30質量部以下、更に好ましくは20質量部以下である。

[0091] [ワックス]

樹脂粒子及び着色剤粒子Zの凝集は、ワックスの存在下で行ってもよい。

ワックスとしては、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンポリエチレン共重合体ワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロプシュワックス、サザールワックス等の炭化水素ワックス又はそれらの酸化物；カルナウバワックス、モンタンワックス又はそれらの脱酸ワックス、脂肪酸エステルワックス等のエステルワックス；脂肪酸アミド類、脂肪酸類、高級アルコール類、脂肪酸金属塩が挙げられる。これらは、1種又は2種以上を用いてもよい。

これらの中でも、炭化水素ワックス、エステルワックスが好ましく、炭化水素ワックスがより好ましい。

[0092] ワックスの融点は、好ましくは 60°C 以上、より好ましくは 70°C 以上で

あり、そして、好ましくは160℃以下、より好ましくは150℃以下、更に好ましくは140℃以下である。

[0093] ワックスの量は、トナー中、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは5質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

[0094] (ワックス粒子の分散液)

ワックスは、ワックス粒子の分散液として、樹脂粒子及び着色剤粒子Zと混合し、凝集させることが好ましい。

ワックス粒子の分散液は、界面活性剤を用いて得ることも可能であるが、ワックスと後述する樹脂粒子Pとを混合して得ることが好ましい。ワックスと樹脂粒子Pを用いてワックス粒子を調製することで、樹脂粒子Pによりワックス粒子が安定化され、界面活性剤を使用しなくてもワックスを水系媒体中に分散させることが可能となる。ワックス粒子の分散液中では、ワックス粒子の表面に樹脂粒子Pが多数付着した構造を有していると考えられる。

ワックスの種類及び添加量は、前述のワックスと同様である。

[0095] ワックスを分散する樹脂粒子Pを構成する樹脂は、好ましくはポリエステル系樹脂であり、水系媒体中でのワックスの分散性を向上させる観点から、ポリエステル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントを有する複合樹脂Dを用いることがより好ましい。

複合樹脂Dの軟化点は、好ましくは70℃以上、より好ましくは80℃以上であり、そして、好ましくは140℃以下、より好ましくは120℃以下、更に好ましくは100℃以下である。

複合樹脂Dのその他の樹脂特性の好適範囲、樹脂を構成する原料モノマーの好適例等は、複合樹脂Aで示した例と同様である。樹脂粒子Pの分散液は、例えば、前述の転相乳化法により得ることができる。

樹脂粒子Pの体積中位粒径 D_{50} は、ワックス粒子の分散安定性の観点から、好ましくは0.01 μm 以上、より好ましくは0.03 μm 以上であり、

そして、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下である。

樹脂粒子PのCV値は、ワックス粒子の分散安定性の観点から、好ましくは10%以上、より好ましくは20%以上であり、そして、好ましくは40%以下、より好ましくは35%以下、更に好ましくは30%以下である。

[0096] ワックス粒子分散液は、例えば、ワックスと樹脂粒子Pの分散液と必要に応じて水系媒体とを、ワックスの融点以上の温度で、ホモジナイザー、高压分散機、超音波分散機等の強いせん断力を有する分散機を用いて分散することによって得られる。

分散時の加熱温度は、好ましくはワックスの融点以上且つ 80°C 以上、より好ましくは 85°C 以上、更に好ましくは 90°C 以上であり、そして、好ましくは、樹脂粒子Pに含まれる樹脂の軟化点より 10°C 高い温度未満且つ 100°C 以下、より好ましくは 98°C 以下、更に好ましくは 95°C 以下である。

[0097] 樹脂粒子Pの量は、ワックス100質量部に対して、好ましくは5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、そして、好ましくは90質量部以下、より好ましくは70質量部以下、更に好ましくは50質量部以下である。

[0098] ワックス粒子の体積中位粒径 D_{50} は、均一な凝集粒子を得る観点から、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.8\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.6\mu\text{m}$ 以下である。

ワックス粒子のCV値は、好ましくは10%以上、より好ましくは20%以上であり、そして、好ましくは40%以下、より好ましくは35%以下、更に好ましくは30%以下である。

ワックス粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値の測定方法は実施例に記載の方法による。

[0099] 樹脂粒子及び着色剤粒子Zの凝集は、ワックスの他に、他の添加剤の存在

下で行ってもよい。

他の添加剤としては、例えば、荷電制御剤、磁性粉、流動性向上剤、導電性調整剤、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、クリーニング性向上剤が挙げられる。

[0100] 〔界面活性剤〕

工程 1 では、各粒子の分散液を混合し、混合分散液を調製する際、樹脂粒子、着色剤粒子 Z、及び必要に応じて添加されるワックス粒子等の任意成分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ってもよい。界面活性剤としては、例えば、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等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンアルケニルエーテル類等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤を使用する場合、その総使用量は、樹脂粒子 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 質量部以上であり、そして、好ましくは 10 質量部以下、より好ましくは 5 質量部以下、更に好ましくは 3 質量部以下である。

[0101] 前述の樹脂粒子の分散液、着色剤粒子 Z の分散液及び任意成分の混合は、常法により行われる。当該混合により得られた混合分散液に、凝集を効率的に行う観点から、凝集剤を添加することが好ましい。

[0102] 〔凝集剤〕

凝集剤としては、例えば、第四級塩等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、無機系凝集剤が挙げられる。無機系凝集剤としては、例えば、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等の無機金属塩；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の無機アンモニウム塩；2 価以上の金属錯体が挙げられる。

凝集性を向上させ均一な凝集粒子を得る観点から、1 価以上 5 価以下の無機系凝集剤が好ましく、1 価以上 2 価以下の無機金属塩、無機アンモニウム

塩がより好ましく、無機アンモニウム塩が更に好ましく、硫酸アンモニウムがより更に好ましい。

[0103] 凝集剤を用いて、例えば、 0°C 以上 40°C 以下の樹脂粒子及び着色剤粒子Zを含む混合分散液に、樹脂の総量100質量部に対し5質量部以上50質量部以下の凝集剤を添加し、樹脂粒子及び着色剤粒子Zを水系媒体中で凝集させて、凝集粒子を得る。更に、凝集を促進させる観点から、凝集剤を添加した後に分散液の温度を上げることが好ましい。

[0104] 凝集粒子が、トナー粒子として適度な粒径に成長したところで凝集を停止させてもよい。

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、分散液を希釈する方法等が挙げられる。不必要な凝集を確実に防止する観点からは、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。

[0105] [凝集停止剤]

凝集停止剤としては、界面活性剤が好ましく、アニオン性界面活性剤がより好ましい。アニオン性界面活性剤としては、例えば、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、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上を用いてもよい。凝集停止剤は、水溶液で添加してもよい。

凝集停止剤の添加量は、不必要な凝集を確実に防止する観点から、樹脂粒子中の樹脂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5質量部以上であり、そして、トナーへの残留を低減する観点から、好ましくは60質量部以下、より好ましくは30質量部以下、更に好ましくは20質量部以下である。

[0106] 凝集粒子の体積中位粒径 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、そして、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下である。凝集粒子の体積中位粒径 D_{50} は、後述の実施例に記載の方法で求められる。

[0107] <工程 2>

工程 2 では、例えば、凝集粒子を水系媒体内で融着させる。

融着によって、凝集粒子に含まれる各粒子を融着し、融着粒子が得られる。

融着により得られた融着粒子の体積中位粒径 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、そして、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $8\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $6\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0108] 融着により得られる融着粒子の円形度は、好ましくは 0.955 以上、より好ましくは 0.960 以上であり、そして、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。

融着は、上記好ましい円形度に達した後に終了することが好ましい。

[0109] <後処理工程>

工程 2 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が得られる。工程 2 で得られた融着粒子は、水系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。このとき、添加した界面活性剤も除去することが好ましいため、界面活性剤の曇点以下で水系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。乾燥方法としては、例えば、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が挙げられる。

[0110] [トナー粒子]

トナー粒子の体積中位粒径 D_{50} は、高画質の画像を得る観点、トナーのクリーニング性をより向上させる観点から、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、そして、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $8\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $6\ \mu\text{m}$ 以下であ

る。

[0111] トナー粒子のCV値は、トナーの生産性を向上させる観点から、好ましくは12%以上、より好ましくは14%以上、更に好ましくは16%以上であり、そして、高画質の画像を得る観点から、好ましくは35%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは26%以下、より更に好ましくは23%以下である。

トナー粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値は、実施例に記載の方法により測定できる。

[0112] [トナー]

トナーは、トナー粒子を含む。トナー粒子は、前述の樹脂A、付加重合体E及び着色剤を含有する。そして、着色剤と付加重合体Eとの質量比が、50/50以上95/5以下である。着色剤と付加重合体Eとの質量比の好ましい範囲は前述のとおりである。

[0113] [外添剤]

トナー粒子をトナーとしてそのまま用いることもできるが、流動化剤等を外添剤として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、例えば、疎水性シリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化セリウム、カーボンブラック等の無機材料の微粒子、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、シリコーン樹脂等のポリマー微粒子が挙げられる。これらの中でも、疎水性シリカが好ましい。

外添剤を用いてトナー粒子の表面処理を行う場合、外添剤の添加量は、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、そして、好ましくは5質量部以下、より好ましくは4.5質量部以下、更に好ましくは4質量部以下である。

[0114] トナーは、電子写真方式の印刷において、静電荷像現像に用いられる。トナーは、例えば、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。

また、本発明のトナーは、印刷に用いた際に、画像欠陥（白抜け）が少なく隠ぺい性の高い画像を得ることができる。これは次のように考えられる。着色剤がトナー粒子中で結晶性ポリエステル樹脂の結晶化の核剤としても作用するためか、トナー中での着色剤の分散性が向上することにより、結晶性ポリエステル樹脂の結晶ドメインが多数形成され、トナー中に微分散した状態になる。これにより、定着時に印刷媒体上でのトナーの濡れ広がり性が良好となるため、より隠ぺい性の高いトナーとなるものと考えられる。

本発明の画像形成方法は、トナー付着量 $0.40 \pm 0.02 \text{ mg/cm}^2$ にて普通紙に形成した画像の隠蔽率が、好ましくは93%以上、より好ましくは94%以上、更に好ましくは95%以上であり、そして、好ましくは100%以下である。なお、普通紙に形成した画像の隠蔽率（以下、「普通紙の隠蔽率」ともいう）は、トナーを用いて普通紙に印刷を行い、定着後の画像における白抜け面積率を算出することにより求められ、具体的には実施例の方法により測定される。

なお、本発明の画像形成方法は、いずれのトナーにより達成されてもよいが、本発明の製造方法により得られたトナー、又は本発明のトナーを用いることにより、上記の普通紙の隠蔽率を得ることができる。

また、本発明の画像形成方法は、静電荷像現像用トナーを用いた公知の画像形成方法の各工程、すなわち、像保持体（感光体）の表面を帯電する帯電工程、帯電した像保持体の表面に静電荷像を形成する静電荷像形成工程、像保持体の表面に形成された静電荷像をトナー画像として現像する現像工程と、像保持体の表面に形成されたトナー画像を記録媒体の表面に転写する転写工程と、記録媒体の表面に転写されたトナー画像を定着する定着工程とを少なくとも有する。なお、これに加えて、像保持体の表面に残留したトナーを除去するクリーニング工程や、クリーニング工程で除去したトナーを現像手段へ供給するトナー供給工程等を有していてもよい。

また、本発明のトナーは、普通紙の隠蔽率が好ましくは93%以上、より

好ましくは94%以上、更に好ましくは95%以上であり、そして、好ましくは100%以下、より好ましくは99.9%以下である。

実施例

[0115] 以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。各性状値は、次の方法により、測定、評価した。

なお、「アルキレンオキシド(X)」等の標記において、かっこ内の数値Xは、アルキレンオキシドの平均付加モル数を意味する。

[0116] [測定方法]

[樹脂及びワックスの酸価及び水酸基価]

樹脂及びワックスの酸価及び水酸基価は、JIS K 0070:1992に記載の中和滴定法に従って測定した。ただし、測定溶媒をクロロホルムとした。

[0117] [樹脂の軟化点、結晶性指数、融点及びガラス転移温度]

(1) 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。

(2) 結晶性指数

示差走査熱量計「Q100」(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0.02gをアルミパンに計量し、降温速度10℃/minで0℃まで冷却した。次いで試料をそのまま1分間静止させ、その後、昇温速度10℃/minで180℃ま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の温度を吸熱の最大ピーク温度(1)として、(軟化点(℃))/(吸熱の最大ピーク温度(1)(℃))により、結晶性指数を求めた。

(3) 融点及びガラス転移温度

示差走査熱量計「Q100」（ティー エイ インストルメント ジャパン株式会社製）を用いて、試料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の温度を吸熱の最大ピーク温度（2）とした。結晶性樹脂の時には該ピーク温度を融点とした。

また、非晶性樹脂の場合にピークが観測されるときはそのピークの温度を、ピークが観測されずに段差が観測されるときは該段差部分の曲線の最大傾斜を示す接線と該段差の低温側のベースラインの延長線との交点の温度をガラス転移温度とした。

[0118] [付加重合体の重量平均分子量]

N, N-ジメチルホルムアミドに、リン酸及びリチウムブロマイドをそれぞれ60mmol/Lと50mmol/Lの濃度となるように溶解した液を溶離液として、ゲル浸透クロマトグラフィー法〔GPC装置「HLC-8320GPC」（東ソー株式会社製）、カラム「TSKgel SuperAWM-H、TSKgel SuperAW3000、TSKgel guardcolumn Super AW-H」（東ソー株式会社製）、流速：0.5mL/min〕により、標準物質として分子量が既知の単分散ポリスチレンキット〔PStQuick B（F-550、F-80、F-10、F-1、A-1000）、PStQuick C（F-288、F-40、F-4、A-5000、A-500）、東ソー株式会社製〕を用いて測定した。

[0119] [ワックスの融点]

示差走査熱量計「Q100」（ティー エイ インストルメント ジャパン株式会社製）を用いて、試料0.02gをアルミパンに計量し、200℃まで昇温した後、200℃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。

[0120] 〔樹脂粒子、着色剤粒子、及びワックス粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値〕

(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：測定用セルに試料分散液をとり、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} 及び体積平均粒径 D_v を測定した。また、CV値は次の式に従って算出した。

$$CV \text{ 値} (\%) = (\text{粒径分布の標準偏差} / \text{体積平均粒径} D_v) \times 100$$

[0121] 〔樹脂粒子分散液、着色剤粒子分散液、及びワックス粒子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5gを乾燥温度150℃、測定モード96（監視時間2.5分、水分量の変動幅0.05%）にて、水分（質量%）を測定した。固形分濃度は次の式に従って算出した。

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

[0122] 〔凝集粒子の体積中位粒径 D_{50} 〕

凝集粒子の体積中位粒径 D_{50} は、次のとおり測定した。

・測定機：「コールターマルチサイザー（登録商標）111」（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（登録商標）111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（登録商標）11」（ベックマンコールター株式会社製）

・測定条件：試料分散液を前記電解液100mL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、改めて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。

[0123] [融着粒子の円形度]

次の条件で融着粒子の円形度を測定した。

- ・測定装置：フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000」（シスメックス株式会社製）
- ・分散液の調製：融着粒子の分散液を固形分濃度が0.001～0.05質量%になるよう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

[0124] [トナー粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値]

トナー粒子の体積中位粒径 D_{50} は、次のとおり測定した。

測定装置、アパチャー径、解析ソフト、電解液は、前述の凝集粒子の体積中位粒径 D_{50} の測定で用いたもの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（登録商標）109P」（花王株式会社製、HLB（Hydrophile-Lipophile Balance）=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5mLに乾燥後のトナー粒子の測定試料10mgを添加し、超音波分散機にて1分間分散させ、その後、前記電解液25mLを添加し、更に、超音波分散機にて1分間分散させて、試料分散液を調製した。

・測定条件：前記試料分散液を前記電解液100mL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} 及び体積平均粒径 D_v を求めた。

また、CV値（%）は次の式に従って算出した。

$$CV \text{ 値 } (\%) = (\text{粒径分布の標準偏差} / \text{体積平均粒径 } D_v) \times 100$$

[0125] [評価方法]

[印刷物の画像濃度]

まず、以下の定着試験を行い、最低定着温度（1）を設定した。

上質紙「J紙A4サイズ」（富士ゼロックス株式会社製）に市販のプリンタ「Microline（登録商標）5400」（株式会社沖データ製）を用いて、トナーの紙上の付着量が $1.48 \sim 1.52 \text{ mg/cm}^2$ となるベタ画像をA4紙の上端から5mmの余白部分を残し、50mmの長さで定着させずに出力した。

次に、定着器を温度可変に改造した同プリンタを用意し、定着器の温度を 110°C にし、A4縦方向に1枚あたり1.2秒の速度でトナーを定着させ、印刷物を得た。

同様の方法で定着器の温度を 5°C ずつ上げて、トナーを定着させ、印刷物を得た。

印刷物の画像上の上端の余白部分からベタ画像にかけて、メンディングテープ「Scotch（登録商標）メンディングテープ810」（住友スリーエム株式会社製、幅18mm）を長さ50mmに切ったものを軽く貼り付けた後、500gの円柱型おもり（接触面積： 157 mm^2 ）を載せ、速さ 10 mm/s で1往復押し当てた。その後、貼付したテープを下端側から剥離角度 180° 、速さ 10 mm/s で剥がし、テープ剥離後の印刷物を得た。テープ貼付前及び剥離後の印刷物の下に上質紙「エクセレントホワイト紙A4サイズ」（株式会社沖データ製）を30枚敷き、各印刷物のテープ貼付前及び剥離後の定着画像部分の反射画像濃度を、測色計「SpectroEye」（GretagMacbeth社製、光射条件；標準光源D50、観察視野 2° 、濃度基準D11NB、絶対白基準）を用いて測定し、各反射画像濃度から次の式に従って定着率を算出した。

定着率（％）＝（テープ剥離後の反射画像濃度／テープ貼付前の反射画像濃度） $\times 100$

定着率が90％以上となる最低の温度を最低定着温度（1）とした。

次に、上質紙「J紙A4サイズ」（富士ゼロックス株式会社製）に市販のプリンタ「Microline（登録商標）5400」（株式会社沖データ製）を用いて、トナーの紙上の付着量が 0.25 mg/cm^2 となるベタ画像

を出力した。

上記定着試験で得られた最低定着温度（１）＋１０℃の温度に定着器の温度を設定し、Ａ４縦方向に１枚あたり１．２秒の速度でトナーを定着させて、印刷物を得た。

印刷物の下に上質紙「エクセレントホワイト紙Ａ４サイズ」（株式会社沖データ製）を３０枚敷き、出力した印刷物のベタ画像部分の反射画像濃度を、測色計「SpectroEye」（GretagMacbeth社製、光射条件；標準光源Ｄ５０、観察視野２°、濃度基準Ｄ１１ＮＢ、絶対白基準）を用いて測定し、画像上の任意の１０点を測定した値を平均して画像濃度とした。数値が大きいほど、画像濃度に優れる。

[0126]〔普通紙の隠蔽率〕

まず、以下の定着試験を行い、最低定着温度（２）を設定した。

上質紙「Ｊ紙Ａ４サイズ」（富士ゼロックス株式会社製）に市販のプリンタ「Ｃ７１２ｄｎｗ」（株式会社沖データ製）を用いて、トナーの紙上の付着量が $0.40 \pm 0.02 \text{ mg/cm}^2$ となる $3 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ のベタ画像を、Ａ４紙に定着させずに出力（未定着画像）した。

次に、定着器を温度可変に改造した同プリンタを用意し、定着器の温度を７０℃にし、Ａ４縦方向に１５枚／分（ 75 mm/s ）の速度でトナーを定着させて、印刷物を得た。

同様の方法で定着器の温度を５℃ずつ上げて、トナーを定着させ、印刷物を得た。

印刷物の画像上の上端の余白部分からベタ画像にかけて、メンディングテープ「Scotch（登録商標）メンディングテープ８１０」（住友スリーエム株式会社製、幅１８ｍｍ）を長さ５０ｍｍに切ったものを軽く貼り付けた後、５００ｇの円柱型おもり（接触面積： 157 mm^2 ）を載せ、速さ 10 mm/s で１往復押し当てた。その後、貼付したテープを下端側から剥離角度 180° 、速さ 10 mm/s で剥がし、テープ剥離後の印刷物を得た。テープ貼付前及び剥離後の印刷物の下に上質紙「エクセレントホワイト紙Ａ４

サイズ」(株式会社沖データ製)を30枚敷き、各印刷物のテープ貼付前及び剥離後の定着画像部分の反射画像濃度を、測色計「SpectroEye」(GretagMacbeth社製、光射条件;標準光源D50、観察視野2°、濃度基準D11NB、絶対白基準)を用いて測定し、各反射画像濃度から次の式に従って定着率を算出した。

定着率(%) = (テープ剥離後の反射画像濃度 / テープ貼付前の反射画像濃度) × 100

定着率が90%以上となる最低の温度を最低定着温度(2)とした。

その後、上記と同じ未定着画像(トナー付着量 $0.40 \pm 0.02 \text{ mg/cm}^2$ となる $3 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ のベタ画像)を用い、前記定着試験で得られた最低定着温度(2) + 10℃の温度に定着器の温度を設定し、A4縦方向に15枚/分(75 mm/s)の速度でトナーを定着させて、印刷物を得た。

印刷物の画像をマイクروسコープ「DSX510」(オリンパス株式会社製)を用いて、透過光観察、対物レンズ50倍、露出50 ms、ISO感度200、コントラストなしの条件にて、208倍の画像を撮影した。その後、同DSX510に付属されている解析ソフトにて、二値化を行い、光基準(赤)、閾値56、小粒子除去 $5 \mu\text{m}^2$ にてベタ画像の白抜け面積率を算出し、次の式に従って普通紙の隠蔽率を算出した。

普通紙の隠蔽率(%) = 100 - 白抜け面積率(%)

[0127] [樹脂の製造]

[非晶性樹脂の製造]

製造例A1 (樹脂A-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内容積10Lの四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ビスフェノールAのプロピレンオキシド(2.2)付加物3253 g、テレフタル酸1003 g、ジ(2-エチルヘキサ酸)錫(II)25 g、3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸2.5 g、及び炭化水素ワックスW1「パラコール6490」(日本精蠟株式会社製)394 gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、235℃に昇温し、235

℃で8時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8 k P aにて1時間保持した。その後、大気圧に戻した後、160℃まで冷却し、160℃に保持した状態で、スチレン2139 g、メタクリル酸ステアリル535 g、アクリル酸107 g、及びジブチルパーオキシド321 gの混合物を3時間かけて滴下した。その後、30分間160℃に保持した後、200℃まで昇温し、更にフラスコ内の圧力を下げ、8 k P a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129 g、セバシン酸94 g、トリメリット酸無水物214 g、及び4-tert-ブチルカテコール2.5 gを加え、210℃まで10℃/h rで昇温し、その後、4 k P aにて所望の軟化点まで反応を行って、樹脂A-1を得た。物性を表1に示す。

[0128] 製造例A2～A4（樹脂A-2～A-4の製造）

原料組成を表1に示すように変更した以外は製造例A1と同様にして、樹脂A-2～A-4を得た。物性を表1に示す。

[0129] 製造例A5（樹脂A-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内容積10Lの四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ビスフェノールAのプロピレンオキシド（2.2）付加物5632 g、テレフタル酸1736 g、ジ（2-エチルヘキササン酸）錫（11）40 g、及び3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸4.0 gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、235℃に昇温し、235℃で10時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8 k P a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、セバシン酸325 g、及びトリメリット酸無水物371 gを加え、210℃まで10℃/h rで昇温し、その後、フラスコ内の圧力を下げ、10 k P aにて所望の軟化点まで反応を行って、樹脂A-5を得た。物性を表1に示す。

[0130] 製造例D1（樹脂D-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内容積10Lの四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ビスフェノールAのプロピレンオキシド（2.2）付加物4313 g、テレフタル酸818 g、コハク酸727 g、ジ

(2-エチルヘキサン酸) 錫 (I I) 30 g、及び3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸3. 0 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 k P aにて1時間保持した。その後、大気圧に戻した後、160℃まで冷却し、160℃に保持した状態で、スチレン2756 g、メタクリル酸ステアリル689 g、アクリル酸142 g、及びジブチルパーオキシド413 gの混合物を1時間かけて滴下した。その後、30分間160℃に保持した後、200℃まで昇温し、更にフラスコ内の圧力を下げ、8 k P aにて所望の軟化点まで反応を行って、樹脂D-1を得た。物性を表1に示す。

[0131]

[表1]

表1

			製造例A1		製造例A2		製造例A3		製造例A4		製造例A5		製造例D1	
樹脂A			A-1		A-2		A-3		A-4		A-5		D-1	
ポリエステル樹脂セグメントの原料モノマー(P)	アルコール成分	BPA-PO *1	仕込量(g)	モル部*2	仕込量(g)	モル部*2	仕込量(g)	モル部*2	仕込量(g)	モル部*2	仕込量(g)	モル部*2	仕込量(g)	モル部*2
		テレフタル酸	1003	65	1350	65	1003	65	1003	65	1736	65	818	40
	カルボン酸成分	フマル酸	129	12	174	12	129	12	129	12	—	—	—	—
		コハク酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	727	50
		セバシン酸	94	5	126	5	94	5	94	5	325	10	—	—
		トリメリット酸無水物	214	12	288	12	214	12	214	12	371	12	—	—
両反応性モノマー	アクリル酸		107	16	72	8	107	16	107	16	—	—	142	16
付加重合樹脂セグメントの原料モノマー(V)			仕込量(g)	質量%*3	仕込量(g)	質量%*3	仕込量(g)	質量%*3	仕込量(g)	質量%*3	仕込量(g)	質量%*3	仕込量(g)	質量%*3
	スチレン		2139	80	1068	80	2139	80	2139	80	—	—	2756	80
	メタクリル酸ステアリル		535	20	267	20	—	—	—	—	—	—	689	20
	アクリル酸2-エチルヘキシル		—	—	—	—	535	20	—	—	—	—	—	—
	アクリル酸ブチル		—	—	—	—	—	—	535	20	—	—	—	—
			仕込量(g)	質量部*4	仕込量(g)	質量部*4	仕込量(g)	質量部*4	仕込量(g)	質量部*4	仕込量(g)	質量部*4	仕込量(g)	質量部*4
炭化水素ワックス(W1)	パラコール6490 *5		394	5	394	5	394	5	394	5	—	—	—	—
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) (g)		25		33		25		25		40		30	
エステル化助触媒	3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸 (g)		2.5		3.3		2.5		2.5		4.0		3.0	
ラジカル重合開始剤	ジブチルパーオキシド (g)		321		160		321		321		—		413	
ラジカル重合禁止剤	4-tert-ブチルカテコール (g)		2.5		3.3		2.5		2.5		—		—	
付加重合樹脂セグメント量(質量%) *6			40		20		40		40		0		40	
物性	軟化点(℃)		122		120		120		120		121		91	
	ガラス転移温度(℃)		55		55		55		55		54		42	
	結晶性指数		1.9		1.9		1.9		1.9		1.9		1.8	
	酸価(mgKOH/g)		20		20		20		21		22		24	

*1: BPA-POはビスフェノールAのポリオキシプロピレン(2.2)付加物を意味する。

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

*4: 原料モノマー(P)及び原料モノマー(V)の総量100質量部に対する、炭化水素ワックス(W1)の含有量(質量部)を意味する。

*5: パラコール6490: 日本精糖株式会社製、Mn 800、融点76℃、酸価18mgKOH/g、水酸基価97mgKOH/g

*6: ポリエステル樹脂セグメント量は反応水量を除いた理論収量とし、付加重合樹脂セグメントの量にはラジカル重合開始剤量を含むものとして算出した。

[0132] [結晶性樹脂の製造]

製造例B1 (樹脂B-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内容積10Lの四つ口フラスコの内部を窒素置換し、1,10-デカンジオール3416g及びセバシン酸4084gを入れ、攪拌しながら、135℃に昇温し、135℃で3時間保持した後、135℃から200℃まで10時間かけて昇温した。その後、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(11)23gを加え、更に200℃にて1時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8.3kPaの減圧下

にて1時間保持し、樹脂B-1を得た。物性を表2に示す。

[0133] 製造例B2（樹脂B-2の製造）

原料組成を表2に示すように変更した以外は製造例B1と同様にして、樹脂B-2を得た。物性を表2に示す。

[0134] 製造例B3（樹脂B-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、1,10-デカンジオール4500g、フマル酸3000
g、4-tert-ブチルカテコール5g、を入れた。攪拌しながら、14
5℃に昇温し、145℃で3時間保持した後、145℃から200℃まで1
0時間かけて昇温した。その後、ジ（2-エチルヘキサン酸）錫25gを加
え、更に200℃にて1時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8.3
kPaにて4時間保持し、樹脂B-3を得た。物性を表2に示す。

[0135] [表2]

表2

			製造例B1		製造例B2		製造例B3	
樹脂B			B-1		B-2		B-3	
ポリエステル 樹脂の 原料モノマー	アルコール 成分	1,4-ブタンジオール	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1
		1,10-デカンジオール	3416	100	-	-	4500	100
	カルボン酸 成分	フマル酸	-	-	-	-	3000	100
		セバシン酸	4084	103	-	-	-	-
		テトラデカン二酸	-	-	5603	103	-	-
			-	-	5603	103	-	-
エステル化 触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) (g)		23		23		25	
ラジカル 重合禁止剤	4-tert-ブチルカテコール (g)		-		-		5	
物性	軟化点(℃)		88		87		92	
	融点(℃)		77		79		91	
	結晶性指数		1.1		1.1		1.0	
	酸価 (mgKOH/g)		17		20		18	

*1: 原料モノマーのアルコール成分を100モル部としたときの、原料モノマーを構成する各モノマーのモル部を意味する。

[0136] [樹脂粒子分散液の製造]

製造例X1（樹脂粒子分散液X-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内容積 3 L の容器に、樹脂 A-1 を 300 g、メチルエチルケトン 360 g、及び脱イオン水 59 g を入れ、73℃にて2時間かけて樹脂を溶解させた。得られた溶液に、5質量%水酸化ナトリウム水溶液を、樹脂の酸価に対して中和度 50 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、280 r/min（周速度 88 m/min）で攪拌しながら、脱イオン水 600 g を 60 分かけて添加し、転相乳化した。継続して 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水系分散液を得た。その後、280 r/min（周速度 88 m/min）で攪拌を行いながら水系分散液を 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、樹脂粒子分散液 X-1 を得た。得られた樹脂粒子の体積中位粒径 D_{50} 及び CV 値を表 3 に示す。

[0137] 製造例 X 2 ～ X 5（樹脂粒子分散液 X-2 ～ X-5 の製造）

使用する樹脂の種類を表 3 のように変更した以外は、製造例 X 1 と同様にして、樹脂粒子分散液 X-2 ～ X-5 を得た。得られた樹脂粒子の体積中位粒径 D_{50} 及び CV 値を表 3 に示す。

[0138] 製造例 X Y 1（樹脂粒子分散液 X Y-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内容積 3 L の容器に、樹脂 A-1 を 210 g、樹脂 B-1 を 90 g、及びメチルエチルケトン 300 g と脱イオン水 49 g を入れ、73℃にて2時間かけて樹脂を溶解させた。得られた溶液に、5質量%水酸化ナトリウム水溶液を、樹脂の酸価に対して中和度 50 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、280 r/min（周速度 88 m/min）で攪拌しながら、脱イオン水 600 g を 60 分かけて添加し、転相乳化した。継続して 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水系分散体を得た。その後、280 r/min（周速度 88 m/min）で攪拌を行いながら水系分散体を 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、樹脂粒子分散液XY-1を得た。得られた樹脂粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値を表3に示す。

[0139] 製造例Y1（樹脂粒子分散液Y-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内容積3Lの容器に、樹脂B-1を300g、及びメチルエチルケトン300gと脱イオン水41gの混合溶媒を入れ、73℃にて2時間かけて樹脂を溶解させた。得られた溶液に、5質量%水酸化ナトリウム水溶液を、樹脂B-1の酸価に対して中和度55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、280r/min（周速度88m/min）で攪拌しながら、脱イオン水600gを60分かけて添加し、転相乳化した。継続して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水系分散体を得た。その後、280r/min（周速度88m/min）で攪拌を行いながら水系分散体を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、樹脂粒子の水系分散体Y-1を得た。物性を表3に示す。

[0140] 製造例Y2、Y3（樹脂粒子分散液Y-2、Y-3の製造）

使用する樹脂の種類を表3のように変更した以外は、製造例Y1と同様にして、樹脂粒子分散液Y-2、及びY-3を得た。得られた樹脂粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値を表3に示す。

[0141] [表3-1]

表3 (1/2)

製造例	製造例X1	製造例X2	製造例X3	製造例X4	製造例X5	製造例XY1
樹脂粒子分散液	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	XY-1
樹脂A *1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-1 (70)
樹脂B *1	—	—	—	—	—	B-1 (30)
体積中位粒径 D_{50} (μm)	0.22	0.21	0.21	0.18	0.13	0.18
CV値(%)	26	25	26	24	23	26

*1 カッコ内は仕込量(質量部)

[0142] [表3-2]

表3 (2/2)

製造例	製造例Y1	製造例Y2	製造例Y3
樹脂粒子分散液	Y-1	Y-2	Y-3
樹脂B	B-1	B-2	B-3
体積中位粒径 D_{50} (μm)	0.15	0.14	0.18
CV値(%)	26	26	27

[0143] 製造例 P 1 (樹脂粒子分散液 P - 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内容積 3 L の容器に、樹脂 D - 1 を 200 g 及びメチルエチルケトン 200 g を入れ、73℃にて2時間かけて樹脂を溶解させた。得られた溶液に、5質量%水酸化ナトリウム水溶液を、樹脂 D - 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、280 r/min (周速度 88 m/min) で攪拌しながら、脱イオン水 700 g を 50 分かけて添加し、転相乳化した。継続して 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水系分散体を得た。その後、280 r/min (周速度 88 m/min) で攪拌を行いながら水系分散体を 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、樹脂粒子分散液 P - 1 を得た。得られた樹脂粒子の体積中位粒径 D_{50} は 0.09 μm 、CV 値は 23 %であった。

[0144] [ワックス粒子分散液の製造]

製造例 W 1 (ワックス粒子分散液 W - 1 の製造)

内容積 1 L のビーカーに、脱イオン水 120 g、樹脂粒子分散液 P - 1 86 g、及びパラフィンワックス「HN P - 9」(日本精蠟株式会社製、融点 75℃) 40 g を添加し、90～95℃に温度を保持して溶融させ、攪拌

し、溶融混合物を得た。

得られた溶融混合物を更に90～95℃に温度を保持しながら、超音波ホモジナイザー「US-600T」（株式会社日本精機製作所製）を用いて、20分間分散処理した後に室温（20℃）まで冷却した。脱イオン水を加え、固形分濃度を20質量％に調整し、ワックス粒子分散液W-1を得た。分散液中のワックス粒子の体積中位粒径 D_{50} は0.47 μm 、CV値は27％であった。

[0145] 製造例W2（ワックス粒子分散液W-2の製造）

使用するワックス種をフィッシャートロプシュワックス「FNP-0090」（日本精蝋株式会社製、融点90℃）に変更した以外は、製造例W1と同様にしてワックス粒子分散液W-2を得た。分散液中のワックス粒子の体積中位粒径 D_{50} は0.45 μm 、CV値は28％であった。

[0146] [付加重合体の製造]

製造例E1～E3（付加重合体E-1～E-3の合成）

表4に示す種類及び量の原料モノマーを混合し、モノマー総量100gのモノマー混合液を調製した。

窒素導入管、滴下ロート、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、メチルエチルケトン18g、2-メルカプトエタノール0.03g、及び前記モノマー混合液の10質量％を入れ、攪拌しながら75℃まで昇温した。75℃に保持した状態で、前記モノマー混合液の残りの90質量％と2-メルカプトエタノール0.27g、メチルエチルケトン42g及び2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）「V-65」（和光純薬工業株式会社製）3gを混合した混合液を滴下ロートより3時間かけて滴下した。滴下終了後2時間75℃に保持した後、V-65 3gをメチルエチルケトン5gに溶解した溶液を加え、更に75℃で2時間、80℃で2時間保持した。その後、メチルエチルケトンを減圧下で留去し、付加重合体E-1～E-3を得た。得られた付加重合体の重量平均分子量を表4に示す。

[0147] 製造例 E 4（付加重合体 E－4 の合成）

全ての 2－メルカプトエタノールを加えなかったこと以外は、製造例 E 1 と同様にして、付加重合体 E－4 を得た。前述の方法により、重量平均分子量を測定し、表 4 に示した。

[0148] 製造例 E 5（付加重合体 E－5 の合成）

反応容器内の 2－メルカプトエタノールの量を、0.03 g から 0.06 g に変更し、滴下ロート内の 2－メルカプトエタノールの量を 0.27 g から 0.54 g に変更したこと以外は、製造例 E 1 と同様にして、付加重合体 E－5 を得た。前述の方法により、重量平均分子量を測定し、表 4 に示した。

[0149] [表4]

表4

		製造例E1	製造例E2	製造例E3	製造例E4	製造例E5
付加重合体		E-1	E-2	E-3	E-4	E-5
原料 モノマー (g)	メタクリル酸	16	16	16	16	16
	スチレン	44	44	59	44	44
	メタクリル酸ベンジル	－	15	25	－	－
	スチレンマクロモノマー *1	15	－	－	15	15
	メトキシポリエチレングリ コールメタクリレート *2	25	25	－	25	25
物性	重量平均分子量	50,000	45,000	55,000	89,000	32,000

*1:「AS－6S」: 東亜合成株式会社製、数平均分子量 6,000、固形分濃度 50 質量%、

ただし、表中の配合量は固形分基準の配合量である

*2:「ブレンマーPME－200」: 日油株式会社(エチレンオキシド付加モル数≒4)

[0150] [着色剤粒子分散液の製造]

製造例 Z 1（着色剤粒子分散液 Z－1 の製造）

ディスパー翼を備えた攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を備えた内容積 5 L の容器に、付加重合体 E－1 75 g 及びメチルエチルケトン 630 g を入れ 20℃ にて樹脂を溶解させた。得られた溶液に

、5質量%水酸化ナトリウム水溶液101g（付加重合体E-1の中和度が91モル%になる）を添加し、更に脱イオン水を955g添加して、ディスペー翼で20℃にて10分攪拌した。次いで、カーボンブラック「Regal-330R」（キャボット社製）300gを加え、ディスペー翼で6400r/minにて20℃にて2時間攪拌を行った。その後、200メッシュのフィルターを通し、ホモジナイザー「Microfluidizer M-110EH」（Microfluidics社製）を用いて150MPaの圧力で15パス処理した。得られた分散液を攪拌しながら、減圧下70℃でメチルエチルケトンと一部の水を除去した。冷却後、200メッシュのフィルターを通し、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着色剤粒子分散液Z-1を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値を表5に示す。

[0151] 製造例Z2（着色剤粒子分散液Z-2の製造）

使用する着色剤をイエロー顔料「ハンザイエロー5GX01」（クラリアントケミカルズ株式会社製、C. I. ピグメントイエロー74）に変更した以外は製造例Z1と同様にして着色剤粒子分散液Z-2を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値を表5に示す。

[0152] 製造例Z3（着色剤粒子分散液Z-3の製造）

使用する着色剤をカーボンブラック「Regal-T30R」（キャボット社製）に変更した以外は製造例Z1と同様にして、着色剤粒子分散液Z-3を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値を表5に示す。

[0153] 製造例Z4（着色剤粒子分散液Z-4の製造）

使用する着色剤をカーボンブラック「Regal-T40R」（キャボット社製）に変更した以外は製造例Z1と同様にして、着色剤粒子分散液Z-4を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値を表5に示す。

[0154] 製造例Z5（着色剤粒子分散液Z-5の製造）

使用する着色剤をイエロー顔料「パリオートルイエローD 1 1 5 5」（BASF社製、C. I. ピグメントイエロー185）に変更した以外は製造例Z 1と同様にして、着色剤粒子分散液Z-5を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値を表5に示す。

[0155] 製造例Z 6（着色剤粒子分散液Z-6の製造）

製造例Z 1と同様に、付加重合体E-1 75 gをメチルエチルケトン630 gに溶解させた後、得られた溶液に、中和剤として5質量%の水酸化ナトリウム水溶液101 g（付加重合体E-1の中和度が91モル%になる）、脱イオン水を955 g添加し、ディスパー翼で20℃にて10分撹拌した。次いで、カーボンブラック「Regal-330R」（キャボット社製）300 gを加え、ディスパー翼で6400 r/minにて20℃にて2時間撹拌を行った。

その後、200メッシュのフィルターを通し、ビーズミル「NVM-2」（アイメックス社製）を用いて、ビーズ径0.6 mmのガラスビーズを用いて、80容量%充填率で、周速10 m/s、送液速度0.6 kg/minにて5パス処理した。得られた分散液を撹拌しながら、減圧下で70℃でメチルエチルケトンと一部の水を除去した。冷却後、200メッシュのフィルターを通し、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、着色剤粒子分散液Z-6を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値を表5に示す。

[0156] 製造例Z 7（着色剤粒子分散液Z-7の製造）

付加重合体E-1を138 g、メチルエチルケトンを825 g、5質量%水酸化ナトリウム水溶液を185 g（付加重合体E-1の中和度が91モル%になる）、脱イオン水を1198 gにそれぞれ変更した以外は製造例Z 1と同様にして、着色剤粒子分散液Z-7を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値を表5に示す。

[0157] 製造例Z 8（着色剤粒子分散液Z-8の製造）

付加重合体E-1を30 g、メチルエチルケトンを490 g、5質量%水

酸化ナトリウム水溶液を40g（付加重合体E-1の中和度が91モル%になる）、脱イオン水を780gにそれぞれ変更した以外は製造例Z1と同様にして、着色剤粒子分散液Z-8を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値を表4に示す。

[0158] 製造例Z9～Z12（着色剤粒子分散液Z-9～Z-12の製造）

付加重合体E-1を表5記載の分散剤種に変更した以外は製造例Z1と同様にして、着色剤粒子分散液Z-9～Z-12を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値を表5に示す。

[0159] 製造例Z13（着色剤粒子分散液Z-13の製造）

付加重合体として、スチレンアクリル共重合体「Joncryl690」（BASF社製；重量平均分子量16500）75gを、5質量%水酸化ナトリウム水溶液103gと、脱イオン水777gの混合液中に添加し、ディスパー翼で90℃にて60分攪拌した。その後、20℃まで冷却し、カーボンブラック「Regal-330R」（キャボット社製）300gを加え、ディスパー翼で6400r/minにて20℃で2時間攪拌を行った。

次いで、200メッシュのフィルターを通し、ホモジナイザー「Microfluidizer M-110EH」（Microfluidics社製）を用いて150MPaの圧力で15パス処理した。その後、200メッシュのフィルターを通し、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、着色剤粒子分散液Z-13を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値を表5に示す。

[0160] 製造例Z14（着色剤粒子分散液Z-14の製造）

付加重合体をスチレンアクリル共重合体「Joncryl586」（BASF社製、重量平均分子量4600）75g、5質量%の水酸化ナトリウム水溶液を100g、脱イオン水を779gにそれぞれ変更した以外は製造例Z1と同様にして、着色剤粒子分散液Z-14を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値を表5に示す。

[0161] 製造例Z51（着色剤粒子分散液Z-51の製造）

内容積 1 L のビーカーに、カーボンブラック「Regal-330R」（キャボット社製）100 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」（花王株式会社製、アニオン性界面活性剤）167 g、及び脱イオン水102 gを混合し、ホモミキサー「T. K. AGI HOMOMIXER 2M-03」（特殊機化工業株式会社製）を用いて、20℃で、攪拌翼の回転速度8000 r/minで1時間分散させた後、ホモジナイザー「Microfluidizer M-110EH」（Microfluidics社製）を用いて150 MPaの圧力で15パス処理した。その後、200メッシュのフィルターを通し、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着色剤粒子分散液Z-51を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 及びCV値を表5に示す。

[0162]

[表5-1]

表5 (1/2)

製造例	製造例 Z1	製造例 Z2	製造例 Z3	製造例 Z4	製造例 Z5	製造例 Z6	製造例 Z7	製造例 Z8
着色剤粒子分散液	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	Z-7	Z-8
着色剤	Regal-330	PY-74	Regal-T30R	Regal-T40R	PY-185	Regal-330	Regal-330	Regal-330
付加重合体E	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1
着色剤/付加重合体Eの 質量比率	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	68/32	91/9
分散装置	MF	MF	MF	MF	MF	BM	MF	MF
体積中位粒径 D_{50} (μm)	0.12	0.11	0.10	0.10	0.31	0.14	0.12	0.16
CV値(%)	29	28	23	23	41	35	29	33

Regal-330: カーボンブラック「Regal-330R」(キャボット社製)、

pH値8.6、BET比表面積 $95\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $70\text{ml}/100\text{g}$

PY-74: イエロー顔料「ハンザイエロー5GX01」(クラリアントケミカルズ株式会社製、C.I.ピグメントイエロー74)

Regal-T30R: カーボンブラック「Regal-T30R」(キャボット社製)、

pH値6.7、BET比表面積 $70\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $38\text{ml}/100\text{g}$

Regal-T40R: カーボンブラック「Regal-T40R」(キャボット社製)、

pH値6.8、BET比表面積 $110\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $42\text{ml}/100\text{g}$

PY-185: イエロー顔料「パリオートルイエローD1155」(BASF 社製 C.I.ピグメントイエロー185)

690: スチレンアクリル共重合体Joncryl690(重量平均分子量16500、BASF社製)

586: スチレンアクリル共重合体Joncryl586(重量平均分子量4600、BASF社製)

G-15: 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」
(花王株式会社製、アニオン性界面活性剤)

MF: 「Microfluidizer M-110EH」(Microfluidics社製)

BM: 「ビーズミル NVM-2」(アイメックス社製)

[0163]

[表5-2]

表5 (2/2)

製造例	製造例 Z9	製造例 Z10	製造例 Z11	製造例 Z12	製造例 Z13	製造例 Z14	製造例 Z51
着色剤粒子分散液	Z-9	Z-10	Z-11	Z-12	Z-13	Z-14	Z-51
着色剤	Regal-330	Regal-330	Regal-330	Regal-330	Regal-330	Regal-330	Regal-330
付加重合体E	E-2	E-3	E-4	E-5	690	586	G-15
着色剤/付加重合体Eの 質量比率	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
分散装置	MF	MF	MF	MF	MF	MF	MF
体積中位粒径D ₅₀ (μm)	0.12	0.13	0.14	0.12	0.13	0.13	0.13
CV値 (%)	27	29	30	26	29	27	28

Regal-330: カーボンブラック「Regal-330R」(キャボット社製)、

pH値8.6、BET比表面積95m²/g、DBP吸油量70ml/100g

PY-74: イエロー顔料「ハンザイエロー-5GX01」(クラリアントケミカルズ株式会社製、C.I.ピグメントイエロー-74)

Regal-T30R: カーボンブラック「Regal-T30R」(キャボット社製)、

pH値6.7、BET比表面積70m²/g、DBP吸油量38ml/100g

Regal-T40R: カーボンブラック「Regal-T40R」(キャボット社製)、

pH値6.8、BET比表面積110m²/g、DBP吸油量42ml/100g

PY-185: イエロー顔料「パリオートルイエロー-D1155」(BASF 社製 C.I.ピグメントイエロー-185)

690: スチレンアクリル共重合体Joncryl690(重量平均分子量16500、BASF社製)

586: スチレンアクリル共重合体Joncryl586(重量平均分子量4600、BASF社製)

G-15: 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」

(花王株式会社製、アニオン性界面活性剤)

MF: 「Microfluidizer M-110EH」(Microfluidics社製)

BM: 「ビーズミル NVM-2」(アイメックス社製)

[0164] [トナーの製造]

実施例1 (トナー1の作製)

脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した内容積3 Lの四つ口フラスコに、樹脂粒子分散液X-1を350 g、樹脂粒子分散液Y-1を150 g、ワックス粒子分散液W-1を56 g、ワックス粒子分散液W-2を28 g、着色剤粒子分散液Z-1を78 g、ポリオキシエチレン(50)ラウリルエーテル「エマルゲン150」(花王株式会社製、非イオン性界面活性剤)の10質量%水溶液を15 g、及び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」(花王株式会社製、アニオン性界面活性剤)を17 g、温度25℃で混合した。次に、当該混合物を攪拌しながら

ら、硫酸アンモニウム 40 g を脱イオン水 568 g に溶解した水溶液に 4.8 質量% 水酸化カリウム水溶液を添加して pH 8.6 に調整した溶液を、25℃ で 10 分かけて滴下した後、61℃ まで 2 時間かけて昇温し、凝集粒子の体積中位粒径 D_{50} が 5.2 μm になるまで、61℃ で保持し、凝集粒子の分散液を得た。

得られた凝集粒子の分散液に、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」（花王株式会社製、アニオン性界面活性剤、有効濃度 27 質量%）48 g、脱イオン水 313 g、及び 0.1 mol/L の硫酸水溶液 40 g を混合した水溶液を添加した。その後、75℃ まで 1 時間かけて昇温し、75℃ で 30 分保持した後、0.1 mol/L の硫酸水溶液 20 g を添加し、更に 75℃ で 15 分保持した。その後、再度 0.1 mol/L の硫酸水溶液 20 g を添加し、円形度が 0.960 になるまで 75℃ で保持することにより、凝集粒子が融着した融着粒子の分散液を得た。

得られた融着粒子分散液を 30℃ に冷却し、分散液を吸引濾過して固形分を分離した後、25℃ の脱イオン水で洗浄し、25℃ で 2 時間吸引濾過した。その後、真空定温乾燥機「DRV622DA」（ADVANTEC 社製）を用いて、33℃ で 24 時間真空乾燥を行って、トナー粒子を得た。得られたトナー粒子量は 111 g であった。仕込み上計算されるトナー粒子量（「結着樹脂」＋「着色剤＋付加重合体」＋「ワックス＋ワックス分散に使用した樹脂」）は、132 g であることから、トナー収率は 84% であった。得られたトナー粒子の物性を表 6 に示す。

トナー粒子 100 質量部、疎水性シリカ「RY50」（日本アエロジル株式会社製、個数平均粒径；0.04 μm ）2.5 質量部、及び疎水性シリカ「キャボシル（登録商標）TS720」（キャボットジャパン株式会社製、個数平均粒径；0.012 μm ）1.0 質量部をヘンシェルミキサーに入れて攪拌し、150 メッシュの篩を通過させてトナー 1 を得た。得られたトナーの物性、及びトナーの評価結果を表 6 に示す。

[0165] 実施例 2～6、9～21 及び比較例 1～2（トナー 2～6、9～21、51

～52の作製)

使用する樹脂粒子分散液の種類及び着色剤粒子分散液の種類を表6に示すように変更した以外は、実施例1と同様にしてトナー2～6、9～21、51～52を作製した。得られたトナー粒子の物性、トナー収率、及びトナーの評価結果を表6に示す。

[0166] 実施例7 (トナー7の作製)

使用する着色剤粒子分散液の種類を着色剤粒子分散液Z-7、その添加量を92gに変更した以外は実施例1と同様にしてトナー7を作製した。得られたトナー粒子の物性、トナー収率、及びトナーの評価結果を表6に示す。

[0167] 実施例8 (トナー8の作製)

使用する着色剤粒子分散液の種類を着色剤粒子分散液Z-8、その添加量を69gに変更した以外は実施例1と同様にしてトナー8を作製した。得られたトナー粒子の物性、トナー収率、及びトナーの評価結果を表6に示す。

[0168] 実施例22 (トナー22の作製)

使用する樹脂粒子分散液X-1、及び樹脂粒子分散液Y-1を、樹脂粒子分散液XY-1とし、その添加量を500gに変更した以外は実施例1と同様にしてトナー22を作製した。得られたトナー粒子の物性、トナー収率、及びトナーの評価結果を表6に示す。

[0169]

[表6-1]

表6 (1/3)

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
トナー			1	2	3	4	5	6	7	8
樹脂 粒子	樹脂粒子 分散液1	分散液No.	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1
		量(質量部)	70	70	70	70	70	70	70	70
	樹脂粒子 分散液2	分散液No.	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1
		量(質量部)	30	30	30	30	30	30	30	30
着色剤 粒子	着色剤粒子分散液		Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	Z-7	Z-8
	着色剤		Regal-330	PY-74	Regal-T30R	Regal-T40R	PY-185	Regal-330	Regal-330	Regal-330
	付加重合体		E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1
	着色剤/付加重合体の質量比率		80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	68/32	91/9
	分散装置		MF	MF	MF	MF	MF	BM	MF	MF
物性	トナー粒子の体積中位粒径 $D_{50}(\mu\text{m})$		5.0	5.0	5.0	5.0	5.1	5.0	4.9	5.0
	トナー粒子のCV値(%)		22	22	21	22	31	22	21	24
評価	トナー収率(%)		84	86	88	87	78	80	83	79
	印刷物の画像濃度 (トナー付着量 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$)		1.47	1.45	1.45	1.50	1.33	1.43	1.44	1.42

Regal-330: カーボンブラック「Regal-330R」(キャボット社製)、pH値8.6、BET比表面積 $95\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $70\text{ml}/100\text{g}$

PY-74: イエロー顔料「ハンザイエロー5GX01」(クラリアントケミカルズ株式会社製、C.I.ピグメントイエロー74)

Regal-T30R: カーボンブラック「Regal-30R」(キャボット社製)、pH値6.7、BET比表面積 $70\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $38\text{ml}/100\text{g}$

Regal-T40R: カーボンブラック「Regal-T40R」(キャボット社製)、pH値6.8、BET比表面積 $110\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $42\text{ml}/100\text{g}$

PY-185: イエロー顔料「パリオートルイエローD1155」(BASF社製 C.I.ピグメントイエロー185)

690: スチレンアクリル共重合体Joncryl690(重量平均分子量16500、BASF社製)

586: スチレンアクリル共重合体Joncryl586(重量平均分子量4600、BASF社製)

G-15: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液「ネオベレックスG-15」(花王株式会社製、アニオン性界面活性剤)

MF: 「Microfluidizer M-110EH」(Microfluidics社製)

BM: 「ピーズミル NVM-2」(アイメックス社製)

[0170]

[表6-2]

表6 (2/3)

			実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
トナー			9	10	11	12	13	14	15	16
樹脂 粒子	樹脂粒子 分散液1	分散液No.	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-2
		量(質量部)	70	70	70	70	70	70	85	70
	樹脂粒子 分散液2	分散液No.	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1
		量(質量部)	30	30	30	30	30	30	15	30
着色剤 粒子	着色剤粒子分散液		Z-9	Z-10	Z-11	Z-12	Z-13	Z-14	Z-1	Z-1
	着色剤		Regal- 330	Regal- 330	Regal- 330	Regal- 330	Regal- 330	Regal- 330	Regal- 330	Regal- 330
	付加重合体		E-2	E-3	E-4	E-5	690	586	E-1	E-1
	着色剤/付加重合体の質量比率		80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
	分散装置		MF	MF	MF	MF	MF	MF	MF	MF
物性	トナー粒子の体積中位粒径D ₅₀ (μ m)		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.1	5.0
	トナー粒子のCV値(%)		22	21	24	22	23	22	24	22
評価	トナー収率(%)		86	81	75	84	82	84	85	83
	印刷物の画像濃度 (トナー付着量0.25mg/cm ²)		1.45	1.44	1.41	1.44	1.39	1.35	1.40	1.44

Regal-330: カーボンブラック「Regal-330R」(キャボット社製)、pH値8.6、BET比表面積95m²/g、DBP吸油量70ml/100g

PY-74: イエロー顔料「ハンザイエロー5GX01」(クラリアントケミカルズ株式会社製、C.I.ピグメントイエロー74)

Regal-T30R: カーボンブラック「Regal-30R」(キャボット社製)、pH値6.7、BET比表面積70m²/g、DBP吸油量38ml/100g

Regal-T40R: カーボンブラック「Regal-T40R」(キャボット社製)、pH値6.8、BET比表面積110m²/g、DBP吸油量42ml/100g

PY-185: イエロー顔料「パリオールイエローD1155」(BASF社製 C.I.ピグメントイエロー185)

690: スチレンアクリル共重合体Joncryl690(重量平均分子量16500、BASF社製)

586: スチレンアクリル共重合体Joncryl586(重量平均分子量4600、BASF社製)

G-15: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液「ネオベレックスG-15」(花王株式会社製、アニオン性界面活性剤)

MF: 「Microfluidizer M-110EH」(Microfluidics社製)

BM: 「ビーズミル NVM-2」(アイメックス社製)

[0171]

[表6-3]

表6 (3/3)

			実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	比較例 1	比較例 2
トナー			17	18	19	20	21	22	51	52
樹脂 粒子	樹脂粒子 分散液1	分散液No.	X-3	X-4	X-5	X-1	X-1	XY-1	X-1	X-1
		量(質量部)	70	70	70	70	70	100	70	100
	樹脂粒子 分散液2	分散液No.	Y-1	Y-1	Y-1	Y-2	Y-3	-	Y-1	-
		量(質量部)	30	30	30	30	30	-	30	-
着色剤 粒子	着色剤粒子分散液		Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-51	Z-1
	着色剤		Regal- 330	Regal- 330	Regal- 330	Regal- 330	Regal- 330	Regal- 330	Regal- 330	Regal- 330
	付加重合体		E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	G-15	E-1
	着色剤/付加重合体の質量比率		80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
	分散装置		MF	MF	MF	MF	MF	MF	MF	MF
物性	トナー粒子の体積中位粒径D ₅₀ (μm)		5.0	5.1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	トナー粒子のCV値(%)		23	23	21	21	24	22	24	22
評価	トナー収率(%)		85	84	85	82	84	85	64	83
	印刷物の画像濃度 (トナー付着量0.25mg/cm ²)		1.44	1.41	1.34	1.47	1.43	1.46	0.88	1.25

Regal-330: カーボンブラック「Regal-330R」(キャボット社製)、pH値8.6、BET比表面積95m²/g、DBP吸油量70ml/100g

PY-74: イエロー顔料「ハンザイエロー-5GX01」(クラリアントケミカルズ株式会社製、C.I.ピグメントイエロー-74)

Regal-T30R: カーボンブラック「Regal-30R」(キャボット社製)、pH値6.7、BET比表面積70m²/g、DBP吸油量38ml/100g

Regal-T40R: カーボンブラック「Regal-T40R」(キャボット社製)、pH値6.8、BET比表面積110m²/g、DBP吸油量42ml/100g

PY-185: イエロー顔料「パリオールイエロー-D1155」(BASF社製 C.I.ピグメントイエロー-185)

690: スチレンアクリル共重合体Joncryl690(重量平均分子量16500、BASF社製)

586: スチレンアクリル共重合体Joncryl586(重量平均分子量4600、BASF社製)

G-15: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液「ネオベレックスG-15」(花王株式会社製、アニオン性界面活性剤)

MF: 「Microfluidizer M-110EH」(Microfluidics社製)

BM: 「ビーズミル NVM-2」(アイメックス社製)

[0172] 実施例1及び比較例2について、普通紙の隠蔽率を評価した。結果を表7に示す。

[0173] [表7]

表7

		実施例 1	比較例 2
トナー		1	52
評価	普通紙の隠蔽率(%)	96.4	92.4

[0174] 以上、実施例及び比較例の結果から、本発明によれば、印刷物の高い画像濃度が得られるトナーを高い収率で得られることが得られることがわかる。更に、本発明によれば、普通紙の隠蔽率に優れる画像が得られることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂粒子及び着色剤粒子を、水系媒体中で凝集及び融着させる工程を含む、トナーの製造方法であって、
- 前記樹脂粒子が、同一又は異なる粒子内に、芳香族アルコールを含むアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物である非晶性ポリエステル系樹脂と、結晶性ポリエステル樹脂と、を含有し、
- 前記着色剤粒子が、着色剤と、芳香族基を有する付加重合性モノマーを含む原料モノマーの付加重合体とを含有し、
- 前記着色剤粒子中の前記着色剤と前記付加重合体との質量比が、50／50以上95／5以下である、トナーの製造方法。
- [請求項2] 前記結晶性ポリエステル樹脂が、 α ， ω -脂肪族ジオールを含むアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物である、請求項1に記載のトナーの製造方法。
- [請求項3] 前記芳香族基を有する付加重合性モノマーの分子量が、80以上1,000未満である、請求項1又は2に記載のトナーの製造方法。
- [請求項4] 前記付加重合体の原料モノマーが、アニオン性基を有する付加重合性モノマーを更に含む、請求項1～3のいずれかに記載のトナーの製造方法。
- [請求項5] 前記付加重合体の原料モノマーが、ポリアルキレンオキシド基を有する付加重合性モノマーを更に含む、請求項1～4のいずれかに記載のトナーの製造方法。
- [請求項6] 前記着色剤が、カーボンブラックである、請求項1～5のいずれかに記載のトナーの製造方法。
- [請求項7] 着色剤粒子が、
- 工程a：前記付加重合体と有機溶媒とを混合した後、更に水系媒体を混合して、付加重合体の分散液を得る工程、及び
- 工程b：工程aで得られた分散液と着色剤とを分散処理して着色剤粒子の分散液を得る工程

を含む方法により得られる、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

[請求項 8] 前記工程 b が、工程 a で得られた分散液と着色剤とをビーズミル、又は、ホモジナイザーにより分散処理する工程である、請求項 7 に記載のトナーの製造方法。

[請求項 9] 着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} が、 $0.05 \mu m$ 以上 $0.4 \mu m$ 以下である、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

[請求項 10] 着色剤粒子の量が、樹脂粒子 100 質量部に対して、3 質量部以上 40 質量部以下である、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

[請求項 11] 結晶性ポリエステル樹脂と非晶性ポリエステル系樹脂との質量比率（結晶性ポリエステル樹脂／非晶性ポリエステル系樹脂）が、 $1/9$ 以上 $50/50$ 以下である、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

[請求項 12] 非晶性ポリエステル系樹脂が、ポリエステル樹脂セグメントとビニル系樹脂セグメントとを含む複合樹脂である、請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

[請求項 13] 非晶性ポリエステル系樹脂が、カルボキシ基及び水酸基の少なくともいずれかを有する炭化水素ワックス（W1）由来の構成成分を有する、請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載のトナーの製造方法。

[請求項 14] 非晶性ポリエステル系樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、付加重合体及び着色剤を含有するトナー粒子を含む、トナーであって、

非晶性ポリエステル系樹脂が、芳香族アルコールを含むアルコール成分とカルボン酸成分との重縮合物であり、

前記付加重合体が、芳香族基を有する付加重合性モノマーを含む原料モノマーの付加重合体であり、

前記着色剤と前記付加重合体との質量比が、 $50/50$ 以上 $95/5$ 以下である、トナー。

[請求項15] トナー付着量 $0.40 \pm 0.02 \text{ mg/cm}^2$ にて普通紙に形成した画像の隠蔽率が 93.0% 以上である、画像形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/004696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03G9/08 (2006.01) i, G03G9/087 (2006.01) i, G03G9/09 (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)

Int.Cl. G03G9/08, G03G9/087, G03G9/09

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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 2013-214029 A (GS ALLIANCE CO., LTD.) 17 October 2013, paragraphs [0004]-[0005], [0022], [0031],	1-4, 6, 9-12, 14-15
Y	[0035], [0042]-[0043], example 9 (Family: none)	5, 7-8, 13
Y	JP 2010-26106 A (KAO CORP.) 04 February 2010, claim 1, paragraphs [0023]-[0025], table 2 & US 2011/0183249 A1, claim 1, paragraphs [0055]-[0056], table 2 & WO 2010/008007 A1 & EP 2302465 A1	5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 March 2019 (19.03.2019)

Date of mailing of the international search report
02 April 2019 (02.04.2019)

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/JP2019/004696

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2017-105952 A (DIC CORPORATION) 15 June 2017, paragraphs [0049], [0073], [0091] (Family: none)	7-8
Y	JP 2014-232168 A (KAO CORP.) 11 December 2014, claim 1, paragraph [0016], examples (Family: none)	13
X	JP 2013-142873 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 22 July 2013, claim 1, examples 1-10, 12-14, 16 & US 2013/0183618 A1, claim 1, examples 1-10, 12-14, 16 & CN 103207546 A & KR 10-2013-0083360 A	14
A	JP 2006-91168 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 06 April 2006, claim 2, paragraphs [0011], [0033]-[0034], [0043], [0102]-[0108] & US 2006/0063087 A1, claim 19, paragraphs [0018], [0051]-[0052], [0077], [0165]-[0182] & DE 102005010778 A & KR 10-2006-0050908 A & CN 1752854 A & AU 2005203721 A	1-15
A	WO 2008/078497 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 03 July 2008, claims 1, 4, paragraph [0310] (Family: none)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/004696

<Regarding the subject of the search>

Claim 15 sets forth an image forming method only defined by a high image concealment ratio. However, the description only discloses, as an image forming method for achieving the concealment ratio, a specific example using the toner defined in claim 14. It requires excessive trial and error for a person skilled in the art to achieve the concealment ratio for image forming methods that do not use the above toner.

Therefore, the description does not disclose the invention in claim 15 in a manner sufficiently clear and complete enough for the invention to be carried out by a person skilled in the art, and thus does not satisfy the requirements stipulated in PCT Article 5.

Therefore, a meaningful search could not be carried out for methods other than the image forming method using the toner defined in claim 14, a search was not carried out.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03G9/08(2006.01)i, G03G9/087(2006.01)i, G03G9/09(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03G9/08, G03G9/087, G03G9/09

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 2013-214029 A (GSアライアンス株式会社)	1-4, 6, 9-12, 14-15
Y	2013.10.17, [0004]-[0005], [0022], [0031], [0035], [0042]-[0043], 実施例 9 (ファミリーなし)	5, 7-8, 13
Y	JP 2010-26106 A (花王株式会社) 2010.02.04, 請求項 1, [0023]-[0025], 表 2 & US 2011/0183249 A1, 請求項 1, [0055]-[0056], 表 2 & WO 2010/008007 A1 & EP 2302465 A1	5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.03.2019

国際調査報告の発送日

02.04.2019

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）

樋口 祐介

2H

6203

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
Y	JP 2017-105952 A (D I C株式会社) 2017.06.15, [0049], [0073], [0091] (ファミリーなし)	7-8
Y	JP 2014-232168 A (花王株式会社) 2014.12.11, 請求項 1, [0016], 実施例 (ファミリーなし)	13
X	JP 2013-142873 A (富士ゼロックス株式会社) 2013.07.22, 請求項 1, 実施例 1-10, 12-14, 16 & US 2013/0183618 A1, 請求項 1, 実施例 1-10, 12-14, 16 & CN 103207546 A & KR 10-2013-0083360 A	14
A	JP 2006-91168 A (富士ゼロックス株式会社) 2006.04.06, 請求項 2, [0011], [0033]-[0034], [0043], [0102]-[0108] & US 2006/0063087 A1, 請求項 19, [0018], [0051]-[0052], [0077], [0165]-[0182] & DE 102005010778 A & KR 10-2006-0050908 A & CN 1752854 A & AU 2005203721 A	1-15
A	WO 2008/078497 A1 (松下電器産業株式会社) 2008.07.03, 請求項 1, 4, [0310] (ファミリーなし)	1-15

＜調査の対象について＞

請求項 15 には、高い画像の隠蔽率のみによって規定された画像形成方法が記載されているが、明細書には、当該隠蔽率を実現し得る画像形成方法として、請求項 14 に規定されているトナーを用いる具体例のみが記載されており、当該トナー以外を用いた画像形成方法において、当業者が当該隠蔽率を実現するには、過度の試行錯誤が必要である。

したがって、明細書は、請求項 15 に係る発明を当業者が実施できる程度に明確かつ十分に記載されておらず、PCT 第 5 条に規定される要件を満たしていない。

よって、請求項 14 に規定されているトナーを用いた画像形成方法以外については有意義な調査を行うことができないため、調査を行わなかった。