

(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
2023年7月6日(06.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/127947 A1

(51) 国際特許分類:
G03G 9/087 (2006.01) G03G 9/097 (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/048557

(22) 国際出願日: 2022年12月28日(28.12.2022)

(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 2021-213890 2021年12月28日(28.12.2021) 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: 加納 邦泰(KANO, Kunihiro); 〒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). 新谷 貫太(NIIYA,
Kanta); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊133
4番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
岡内 伸暁(OKAUCHI, Nobuaki); 〒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). 平井 丈士(HIRAI,
George); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊133
4番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).

(74) 代理人: 弁理士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E S
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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE,
KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING TONER FOR ELECTROSTATIC CHARGE 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 relates to a method for manufacturing toner for electrostatic charge image development, said method including a step of causing resin particles containing an amorphous resin and a crystalline resin in the same or different particles to aggregate in an aqueous medium and a step of causing the resin particles to fuse, wherein the amorphous resin contains an amorphous polyester resin (A), which is a polycondensate of an alcohol component (a) containing a C2- C5 aliphatic diol and a carboxylic acid component (b), and the crystalline resin contains a crystalline polyester resin (C), which is a polycondensate of an alcohol component (c) containing ethylene glycol and a carboxylic acid component (d).

(57) 要約: 本発明は、非晶性樹脂及び結晶性樹脂を同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる工程及び融着させる工程を含む、静電荷像現像用トナーの製造方法であって、前記非晶性樹脂が、炭素数2以上5以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分(a)とカルボン酸成分(b)との重縮合物である非晶性ポリエステル樹脂(A)を含有し、前記結晶性樹脂が、エチレングリコールを含むアルコール成分(c)とカルボン酸成分(d)との重縮合物である結晶性ポリエステル樹脂(C)を含有する、静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

WO 2023/127947 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、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静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

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、高速化及び高画質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。高速化に対応するためには、トナーは急速な熱応答性が必要であり、従来のトナーだと低温定着性が不十分であることがわかった。更に高速化に伴って、トナーが紙へと転写される時間も短くなることから、帯電性に優れるトナーが必要とされている。

[0003] 特開 2 0 1 6 - 1 4 5 8 5 7 号公報（特許文献 1）には、非晶性ポリエステル樹脂及び結晶性ポリエステル樹脂を含む結着樹脂と、離型剤とを含むトナーにおいて、前記非晶性ポリエステル樹脂が、テレフタル酸又はイソフタル酸を主成分として含むジカルボン酸モノマーと、エチレングリコールを主成分として含むジオールモノマーとを重縮合させて得られる非晶性ポリエステル樹脂であり、前記結晶性ポリエステル樹脂が、炭素数 9 ～ 2 2 の脂肪族ジカルボン酸を主成分として含むジカルボン酸モノマーと、炭素数 2 ～ 1 0 の脂肪族ジオールを主成分として含むジオールモノマーとを重縮合させて得られる結晶性ポリエステル樹脂であり、前記離型剤が、水酸基価 5 m g K O H / g 未満の合成エステルワックスであることを特徴とするトナーが記載され、該トナーが低温定着性に優れ、フィルミング発生を防止することが記載されている。

特開 2 0 1 8 - 5 9 9 6 4 号公報（特許文献 2）には、炭素数 3 以上 5 以下の第二級炭素原子に結合した水酸基を有する脂肪族ジオールを含むアルコール成分と、芳香族ジカルボン酸系化合物を含むカルボン酸成分との重縮合

物である非晶質ポリエステルAと、脂肪族ジオールを含むアルコール成分と、脂肪族ジカルボン酸系化合物を含むカルボン酸成分との重縮合物である結晶性ポリエステルCとを含有する、溶融混練法による粉砕トナーであって、非晶質ポリエステルAのガラス転移温度が特定の範囲であり、非晶質ポリエステルAの溶解度パラメータと結晶性ポリエステルCの溶解度パラメータ及び結晶化温度が特定の関係を満たす粉砕トナーが記載され、該トナーが、低温定着性、耐熱保存性、及びカスレの抑制に優れていることが記載されている。

特開2019-66536号公報（特許文献3）には、第二級炭素原子に結合した水酸基を有する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ポリエチレンテレフタレートとの重縮合物であるポリエステル系樹脂Aを含む非晶質樹脂、及びエチレングリコールを50モル%以上100モル%以下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系樹脂Cを含む結晶性樹脂を含有し、非晶質樹脂と結晶性樹脂との質量比が特定の範囲であるトナー用結着樹脂組成物を含有する、静電荷像現像用トナーが記載され、該静電荷像現像用トナーが、低温定着性、低温定着性の経時安定性、及び耐久性に優れることが記載されている。

発明の概要

[0004] 本発明は、非晶性樹脂及び結晶性樹脂を同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる工程及び融着させる工程を含む、静電荷像現像用トナーの製造方法であって、

前記非晶性樹脂が、炭素数2以上5以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分（a）とカルボン酸成分（b）との重縮合物である非晶性ポリエステル樹脂（A）を含有し、

前記結晶性樹脂が、エチレングリコールを含むアルコール成分（c）とカルボン酸成分（d）との重縮合物である結晶性ポリエステル樹脂（C）を含有する、

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] 特許文献 1 ～ 3 に記載されたトナーは、上記のような効果を奏するものの、粉砕法で製造されているため表面に結晶性ポリエステルが露出しており、そのため帯電量分布が広くカブリが発生しやすいという課題を有していた。

本発明は、低温定着性に優れ、かつ、帯電量分布の狭い静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

[0006] 本発明者等は、炭素数 2 以上 5 以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分（a）とカルボン酸成分（b）との重縮合物である非晶性ポリエステル樹脂（A）を含有する非晶性樹脂、及びエチレングリコールを含むアルコール成分（c）とカルボン酸成分（d）との重縮合物である結晶性ポリエステル樹脂（C）を含有する結晶性樹脂を、同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる工程及び融着させる工程を含む方法により製造された静電荷像現像用トナーは、低温定着性に優れ、かつ、帯電量分布が狭いことを見出した。

すなわち、本発明は、以下の〔1〕に関する。

〔1〕非晶性樹脂及び結晶性樹脂を同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる工程及び融着させる工程を含む、静電荷像現像用トナーの製造方法であって、

前記非晶性樹脂が、炭素数 2 以上 5 以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分（a）とカルボン酸成分（b）との重縮合物である非晶性ポリエステル樹脂（A）を含有し、

前記結晶性樹脂が、エチレングリコールを含むアルコール成分（c）とカルボン酸成分（d）との重縮合物である結晶性ポリエステル樹脂（C）を含有する、

静電荷像現像用トナーの製造方法。

[0007] 本発明によれば、低温定着性に優れ、かつ、帯電量分布の狭い静電荷像現像用トナーの製造方法が提供される。

[0008] 〔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（以下、単に「トナー」ともいう）の製造方法は、非晶性樹脂及び結晶性樹脂を同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる工程及び融着させる工程を含む。

前記非晶性樹脂が、炭素数2以上5以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分（a）とカルボン酸成分（b）との重縮合物である非晶性ポリエステル樹脂（A）（以下、単に「樹脂（A）」ともいう）を含有する。そして、前記結晶性樹脂が、エチレングリコールを含むアルコール成分（c）とカルボン酸成分（d）との重縮合物である結晶性ポリエステル樹脂（C）（以下、単に「樹脂（C）」ともいう）を含有する。

以上の製造方法により、低温定着性に優れ、かつ、帯電量分布の狭いトナーが得られる。

[0009] 本発明の製造方法により、低温定着性に優れ、かつ、帯電量分布の狭い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。

従来の乳化凝集法により製造したケミカルトナーにおいては、結着樹脂の中でも疎水的な結晶性ポリエステル樹脂は、製造時に水との界面を避けることでトナー内部に多く存在するため、従来のケミカルトナーは、定着時の急速な熱応答性には不利である。これに対し、本発明の製造方法では、アルコール成分（c）にエチレングリコールを含み、親水性を比較的向上させた結晶性ポリエステル樹脂（C）を含有する結晶性樹脂を用いることで、トナー表面のより近傍に樹脂（C）が存在できるようになる。そのため、トナーの熱応答性が向上し、定着時の瞬時的な加熱でトナーが溶融でき、高速での低温定着性に優れるトナーが製造できると考えられる。更に、炭素数2以上5以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分（a）とカルボン酸成分（b）との重縮合物である非晶性ポリエステル樹脂（A）を使用することで、非晶性樹脂もより親水性が向上し、樹脂粒子を凝集させる工程において、凝集粒子の最表面には親水性が樹脂（C）よりも高い非晶性ポリエステル樹脂（A）を含有する非晶性樹脂が存在することになる。そのため、凝集粒子を融着さ

せる工程で得られた融着粒子では、樹脂（C）の表面露出が抑制されることで、帯電量分布の狭いトナーが得られ、トナーの帯電性が向上すると考えられる。この効果は、樹脂（A）を含む非晶性樹脂と樹脂（C）を含む結晶性樹脂を、それぞれ異なる樹脂粒子に含有する場合に限られず、樹脂（A）を含む非晶性樹脂と樹脂（C）を含む結晶性樹脂を、同一の樹脂粒子に含有する場合でも同様に得られると考えられる。

[0010] 本明細書における各種用語の定義等を以下に示す。

明細書中、ポリエステル系樹脂のカルボン酸成分には、その化合物のみならず、反応中に分解してカルボン酸を生成する無水物、及び各カルボン酸のアルキルエステル（アルキル基の炭素数1以上3以下）も含まれる。

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、吸熱ピークが観測されないか、観測される場合は、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。

「（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。

[0011] 本発明の一実施態様に係るトナーの製造方法は、非晶性樹脂及び結晶性樹脂を同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる工程及び融着させる工程を含む。樹脂粒子は、例えば、後述するように非晶性樹脂及び／又は結晶性樹脂を用いた転相乳化法に得ることができる。

以下、当該実施態様を例にとり、本発明について説明する。

[0012] [樹脂粒子を凝集させる工程]

樹脂粒子を凝集させる工程では、水系媒体中で、非晶性樹脂及び結晶性樹脂を同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子を凝集させて、凝集粒子1を得る。ここで、樹脂粒子に加えて、着色剤及び離型剤の少なくとも一方を更に凝集させることが好ましく、樹脂粒子を含む樹脂粒子分散液と、着色剤を含む着色剤粒子を含有する着色剤粒子分散液及び／又は離型剤を含む離型剤粒子を含有する離型剤粒子分散液とを混合して、これらの粒子を凝集させることがより好ましい。樹脂粒子分散液、着色剤粒子分散液、及び離型剤粒子分散液は、それぞれ樹脂粒子の水系分散液、着色剤粒子の水系分散液、及び離型剤粒子の水系分散液であることが更に好ましい。

[0013] [非晶性樹脂]

非晶性樹脂は、トナーの結着樹脂として用いられ、炭素数2以上5以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分(a)とカルボン酸成分(b)との重縮合物である非晶性ポリエステル樹脂(A)を含有する。樹脂(A)は、結晶性ポリエステル樹脂(C)よりも高い親水性を有する。そのため、本発明の製造方法で得られたトナーの最表面には非晶性樹脂が存在し、樹脂(C)の表面露出が抑制されることが考えられる。

[0014] [非晶性ポリエステル樹脂(A)]

ポリエステル樹脂(A)は、アルコール成分(a)とカルボン酸成分(b)との重縮合物であり、アルコール成分が、炭素数2以上5以下の脂肪族ジオールを含有する。

炭素数2以上5以下の脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1

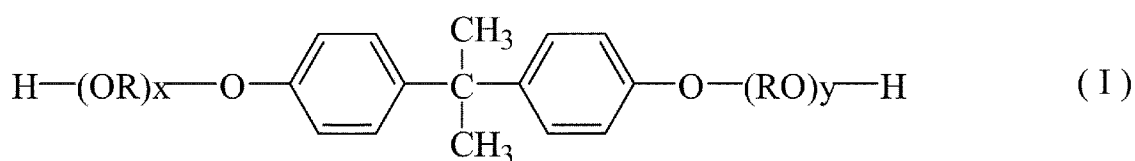
、2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。炭素数2以上5以下の脂肪族ジオールは、好ましくはエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコールであり、より好ましくはエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールである。

アルコール成分(a)中、炭素数2以上5以下の脂肪族ジオールの含有量は、結晶性ポリエステル樹脂(C)の表面露出を抑制する観点から、好ましくは85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、好ましくは100モル%である。

[0015] 炭素数2以上5以下の脂肪族ジオール以外のアルコール成分(a)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、炭素数6以上の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、3価以上の多価アルコールが挙げられる。

芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物としては、好ましくは式(I)：

[0016] [化1]



(式中、OR及びROはオキシアルキレン基であり、Rはそれぞれ独立にエチレン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を含むことが好ましい。

式(1)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としては、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、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキシド付加物等が挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いてもよい。

[0017] 炭素数6以上の脂肪族ジオールとしては、例えば、1,6-ヘキサングリコール、1,7-ヘプタングリコール、1,8-オクタングリコール、1,9-ノナングリコール、1,10-デカングリコール、1,12-ドデカングリコール、1,4-ブタングリコールが挙げられる。

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付加物（平均付加モル数2以上12以下）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。

[0018] カルボン酸成分(b)としては、例えば、芳香族ジカルボン酸化合物、脂肪族ジカルボン酸化合物、3価以上のカルボン酸化合物が挙げられる。

これらの中でも、カルボン酸成分(b)は、樹脂(C)の表面露出を抑制する観点から、好ましくは、芳香族ジカルボン酸化合物を含む。

芳香族ジカルボン酸化合物としては、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。これらの中では、上記観点から、テレフタル酸及びイソフタル酸から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

芳香族ジカルボン酸化合物の含有量は、カルボン酸成分(b)中、樹脂(C)の表面露出を抑制する観点から、好ましくは60モル%以上、より好ま

しくは70モル%以上、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%以下である。

[0019] 脂肪族ジカルボン酸化合物としては、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、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基で置換されていてもよいコハク酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基で置換されたコハク酸としては、オクチルコハク酸やドデセニルコハク酸（テトラプロペニルコハク酸）等が挙げられる。

これらの中でも、フマル酸が好ましい。

脂肪族ジカルボン酸化合物の含有量は、カルボン酸成分（b）中、低温定着性に優れるトナーを得る観点から、好ましくは40モル%以下、より好ましくは30モル%以下、更に好ましくは20モル%以下であり、好ましくは0モル%以上である。

[0020] 3価以上のカルボン酸化合物としては、例えば、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸が挙げられる。これらの中でも、トリメリット酸及びその無水物が好ましい。

3価以上のカルボン酸化合物の含有量は、カルボン酸成分（b）中、低温定着性の観点から、好ましくは60モル%以下、より好ましくは30モル%以下、更に好ましくは10モル%以下であり、0モル%以上である。

アルコール成分（a）は1価のアルコールを、カルボン酸成分（b）は1価のカルボン酸化合物を、適宜含有してもよい。

[0021] アルコール成分（a）の水酸基に対するカルボン酸成分（b）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。

[0022] （ポリエステル樹脂（A）の製造方法）

樹脂（Ａ）は、例えば、アルコール成分（ａ）及びカルボン酸成分（ｂ）を含む原料モノマーを重縮合することにより製造してもよい。

[0023] アルコール成分（ａ）及びカルボン酸成分（ｂ）の重縮合は、例えば、不活性ガス雰囲気中にて、必要に応じて、エステル化触媒、エステル化助触媒、重合禁止剤等の存在下、１２０℃以上２５０℃以下程度の温度で行うことができる。

エステル化触媒としては、例えば、酸化ジブチル錫、ジ（２－エチルヘキサノ酸）錫（II）等の錫化合物、チタニウムジイソプロポキシビス（トリエタノールアミネート）等のチタン化合物が挙げられる。エステル化触媒と共に用い得るエステル化助触媒としては、例えば、没食子酸が挙げられる。

エステル化触媒の使用量は、樹脂（Ａ）の原料モノマーであるアルコール成分（ａ）、及びカルボン酸成分（ｂ）の総量１００質量部に対して、好ましくは０．０１質量部以上１０質量部以下である。

エステル化助触媒の使用量は、アルコール成分（ａ）、及びカルボン酸成分（ｂ）の総量１００質量部に対して、好ましくは０．００１質量部以上１質量部以下である。

また、重合禁止剤としては、例えば、４－tert－ブチルカテコール等のラジカル重合禁止剤が挙げられる。

重合禁止剤を用いる場合、重合禁止剤の使用量はアルコール成分（ａ）、及びカルボン酸成分（ｂ）の総量１００質量部に対して、好ましくは０．００１質量部以上１質量部以下である。

[0024] （ポリエステル樹脂（Ａ）の物性）

樹脂（Ａ）の軟化点は、耐熱保存性の観点から、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、そして、低温定着性の観点から、好ましくは１３０℃以下、より好ましくは１２０℃以下、更に好ましくは１１０℃以下である。

樹脂（Ａ）のガラス転移温度は、耐熱保存性の観点から、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４５℃以上であり、そ

して、低温定着性の観点から、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。

[0025] 樹脂(A)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15mg 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30mg KOH/g以下、更に好ましくは25mg 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。

[0026] 非晶性樹脂は、非晶性ポリエステル樹脂(A)を好ましくは90質量%以上含む。非晶性樹脂中の樹脂(A)の含有量は、樹脂(C)の表面露出を抑制する観点から、より好ましくは92質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、更に好ましくは97質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、好ましくは100質量%である。

[0027] [非晶性ポリエステル系樹脂(B)]

非晶性樹脂は、本願の効果を損なわない範囲で樹脂(A)の他に、樹脂を含んでもよい。このような樹脂としては、アルコール成分が炭素数2以上5以下の脂肪族ジオールを含まない非晶性ポリエステル系樹脂(B)（以下、単に「樹脂(B)」ともいう）やその他ポリエステル樹脂等が挙げられる。樹脂(B)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付加重合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、好ましくはポリエステル樹脂、及びポリエステル

ル樹脂セグメントと付加重合樹脂セグメントとを含む複合樹脂である。

[0028] 樹脂（B）のアルコール成分としては、例えば、芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物、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挙げられる。芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物としては、上述した樹脂（A）における式（1）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が例示され、好ましい範囲も同様である。

ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物の含有量は、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、より好ましくは100モル%である。

[0029] 脂肪族ジオールとしては、炭素数2以上5以下の脂肪族ジオールを除く脂肪族ジオールが挙げられる。

[0030] 脂環式ジオール及び3価以上の多価アルコールとしては、上述した樹脂（A）における脂環式ジオール及び3価以上の多価アルコールが例示され、好ましい範囲も同様である。

[0031] 樹脂（B）のカルボン酸成分としては、上述した樹脂（A）で例示したカルボン酸成分が同様に例示され、具体的には、芳香族ジカルボン酸化合物、脂肪族ジカルボン酸化合物、3価以上のカルボン酸化合物が挙げられる。

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。

[0032] 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10モル%以上、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは25モル%以上であり、そして、好ましくは80モル%以下、より好ましくは70モル%以下、更に好ましくは60モル%以下である。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 樹脂(B)が複合樹脂である場合、複合樹脂としては後述の複合樹脂(D)と同様のものを用いることができる。

[0036] (非晶性ポリエステル系樹脂(B)の製造方法)

樹脂(B)がポリエステル樹脂である場合、樹脂(B)は上記ポリエステル樹脂(A)の製造方法と同様の方法により行うことができ、反応条件等も同様である。

[0037] 樹脂(B)が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を含む複合樹脂である場合、樹脂(B)は、例えば、後述の複合樹脂(D)の製造方法と同様の方法により製造してもよい。

[0038] (非晶性ポリエステル系樹脂(B)の物性)

樹脂(B)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95℃以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、好ましくは150℃以下、より好ましくは140℃以下、更に好ましくは125℃以下である。

樹脂(B)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、低温定着性をより向上させる観点から、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65℃以下である。

[0039] 樹脂(B)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15mg 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（B）の軟化点、ガラス転移温度、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（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、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。

[0040] [結晶性樹脂]

結晶性樹脂は、トナーの結着樹脂として用いられ、エチレングリコールを含むアルコール成分（c）とカルボン酸成分（d）との重縮合物である結晶性ポリエステル樹脂（C）を含有する。樹脂（C）は、エチレングリコールを含むアルコール成分（c）由来の構造を有するため、親水性が比較的向上している。そのため、本発明の製造方法において、乳化凝集する際に凝集粒子1の表面近傍に存在することが可能となると考えられる。

[0041] [結晶性ポリエステル樹脂（樹脂（C））]

樹脂（C）は、アルコール成分（c）とカルボン酸成分（d）との重縮合物である。

アルコール成分（c）は、エチレングリコールを含む。

アルコール成分（c）は、エチレングリコールの他に α ， ω -脂肪族ジオールを含んでもよい。

α ， ω -脂肪族ジオールとしては、例えば、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。

[0042] アルコール成分（c）中、エチレングリコールの含有量は、樹脂（C）の親水性を向上する観点から、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、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。

[0043] アルコール成分（c）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、 α ， ω -脂肪族ジオール以外の脂肪族ジオール、芳香族ジオール、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。

[0044] カルボン酸成分（d）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、樹脂（C）の親水性を向上する観点、及び樹脂（C）の親水性と樹脂（A）の親水性のバランスの観点から、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、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸等が挙げられる。これらの中でも、直鎖の飽和脂肪族ジカルボン酸が好ましく、セバシン酸、ドデカン二酸、及び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。

[0045] 脂肪族ジカルボン酸の量は、樹脂（C）の親水性を向上する観点、及び樹脂（C）の親水性と樹脂（A）の親水性のバランスの観点から、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、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。

[0046] 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、ステアリン酸等の1価のカルボン酸；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。

[0047] 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。

[0048] (樹脂(C)の物性)

樹脂(C)の軟化点は、耐熱保存性の観点から、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、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110℃以下である。

樹脂(C)の融点は、耐熱保存性の観点から、好ましくは50℃以上、より好ましくは55℃以上、更に好ましくは60℃以上であり、そして、好ましくは140℃以下、より好ましくは110℃以下、更に好ましくは100℃以下である。

[0049] 樹脂(C)の酸価は、好ましくは5mg KOH/g以上、より好ましくは8mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは25mg KOH/g以下、より好ましくは20mg KOH/g以下、更に好ましくは15mg KOH/g以下である。

[0050] 樹脂(C)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(C)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。

[0051] 樹脂(C)は、例えば、アルコール成分(c)及びカルボン酸成分(d)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。

[0052] 結晶性樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂（C）を好ましくは90質量%以上含む。結晶性樹脂中の樹脂（C）の含有量は、低温定着性に優れるトナーを得る観点から、より好ましくは92質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、更に好ましくは97質量%以上であり、そして、100質量%以下であり、好ましくは100質量%である。

[0053] 樹脂粒子中の非晶性樹脂及び結晶性樹脂における樹脂（A）及び樹脂（C）の合計含有量は、低温定着性に優れ、かつ、帯電量分布の狭い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%以上であり、そして、100質量%以下であり、好ましくは100質量%である。

[0054] 樹脂（A）に対する樹脂（C）の質量比〔樹脂（C）／樹脂（A）〕は、低温定着性に優れ、かつ、帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、好ましくは5／95以上、より好ましくは10／90以上、更に好ましくは15／85以上であり、そして、好ましくは40／60以下、より好ましくは30／70以下、更に好ましくは25／75以下である。

[0055] 〔樹脂粒子の製造方法〕

非晶性樹脂の樹脂粒子及び結晶性樹脂の樹脂粒子は、非晶性樹脂及び結晶性樹脂を同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子の水系分散液として製造してもよい。水系分散液に用いる水系媒体としては、水を主成分とするものが好ましい。

[0056] 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、非晶性樹脂及び／又は結晶性樹脂の有機溶媒溶液又は溶融した非晶性樹脂及び／又は結晶性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。樹脂の有機溶媒溶液に水系媒体を添加して転相乳化する方法が好ましい。例えば、非晶性樹脂及び結晶性樹脂の有機溶媒溶液に水系媒体を添加して転相乳化することで、非晶性樹脂及び結晶性樹脂を同一粒子に含有する樹脂粒子の水系分散液を製造することができる。

転相乳化に用いる有機溶媒としては、非晶性樹脂及び結晶性樹脂を溶解し

、水溶性であ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、中和剤を添加してもよい。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。これらの中でも、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が好ましい。

樹脂粒子に含まれる非晶性樹脂及び／又は結晶性樹脂の中和度は、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、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非晶性樹脂及び／又は結晶性樹脂の中和度は、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}／〔{樹脂粒子を構成する樹脂の加重平均酸価（mg KOH／g）×樹脂粒子を構成する樹脂の質量（g）}／（56×1000）〕〕×100

[0057] 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の温度は、非晶性樹脂及び／又は結晶性樹脂を含む樹脂粒子の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは樹脂（A）のガラス転移温度以上、より好ましくは60℃以上、更に好ましくは65℃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90℃以下、更に好ましくは80℃以下である。

[0058] 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。また、濾過等によって樹脂粒子を単離してもよい。本発明の凝集させる工程及び融着させる工程では、転相乳化の後に得られた分

散液から有機溶媒を除去した樹脂粒子の水系分散液を用いることが好ましい。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。

[0059] 分散液中の樹脂粒子の体積中位粒径 D_{50} は、低温定着性に優れ、かつ、帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.08\mu\text{m}$ 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 $0.5\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下である。

分散液中の樹脂粒子のCV値は、低温定着性に優れ、かつ、帯電量分布の狭い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35%以下である。

[0060] 樹脂粒子の水系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、及び樹脂粒子の水系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、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。

また、樹脂粒子を凝集させる工程において、凝集粒子1は着色剤及び／又は離型剤を含んでいてもよく、その他、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等の添加剤を含んでいてもよい。

[0061] [水系媒体]

本発明において、水系媒体とは、水を主成分とする媒体であり、水系媒体中の水の含有量は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上であり、そして、100質量%以下である。水としては、脱イオン水、イオン交換水、又は蒸留水が好ましい。

水と共に水系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、炭素数1以上5以下のアルキルアルコールが好ましく、より好ましくはエタノールである。

[0062] 〔着色剤〕

着色剤は、着色剤粒子の分散液として、樹脂粒子と混合し、凝集させることで、凝集粒子1に含有させることが好ましい。

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る。

着色剤としては、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、ジスアゾイエロー等が挙げられる。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。

[0063] (着色剤粒子分散液)

着色剤粒子は、着色剤粒子の分散液として、樹脂粒子と混合し、凝集させることで、凝集粒子1に含有させることが好ましく、着色剤と水系媒体とを、ホモジナイザー、超音波分散機等の分散機を用いて分散して得ることが好ましい。当該分散は、着色剤の分散安定性を向上させる観点から、付加重合体（以下、着色剤の分散に使用する付加重合体を、「付加重合体E」ともいう）又は界面活性剤の存在下で行うことが好ましい。

当該界面活性剤としては、例えば、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が挙げられる。

付加重合体Eは芳香族基を有する付加重合性モノマーaに由来する構成単位を有することが好ましく、更に、イオン性基を有する付加重合性モノマーb、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、及びマクロモノマーdからなる群から選ばれる少なくとも1種を更に含有することが好

ましい。着色剤粒子分散液及び付加重合体Eについては、特開2021-026129号公報に記載の付加重合体Eが参照される。

[0064] 〔離型剤〕

離型剤は、離型剤を含む離型剤粒子の分散液として、樹脂粒子と混合し、凝集させることで、凝集粒子1に含有させることが好ましい。

離型剤としては、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、サゾールワックス等の炭化水素系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系ワックス；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。

[0065] 離型剤の融点は、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上であり、そして、好ましくは160℃以下、より好ましくは140℃以下、更に好ましくは120℃以下、更に好ましくは100℃以下である。

離型剤の含有量は、トナー粒子中、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3質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

[0066] 〔離型剤粒子分散液〕

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

[0067] 離型剤を分散する樹脂粒子S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、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）〕

複合樹脂（D）は、変性されたポリエステル樹脂であり、例えば、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を含む複合樹脂が挙げられる。

[0068] 複合樹脂（D）のアルコール成分としては、例えば、芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物、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挙げられる。芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物としては、上述した樹脂（A）における式（I）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が例示され、好ましい範囲も同様である。

ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物の含有量は、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、より好ましくは100モル%である。

[0069] 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、ネオペンチルグリコール、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。

[0070] 脂環式ジオール及び3価以上の多価アルコールとしては、上述した樹脂（A）における脂環式ジオール及び3価以上の多価アルコールが例示され、好ましい範囲も同様である。

[0071] 複合樹脂（D）のカルボン酸成分としては、上述した樹脂（A）で例示したカルボン酸成分が同様に例示され、具体的には、芳香族ジカルボン酸化合物、脂肪族ジカルボン酸化合物、3価以上のカルボン酸化合物が挙げられる。中でも、テレフタル酸及びコハク酸が好ましい。

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。

[0072] 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10モル%以上、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは25モル%以上であり、そして、好ましくは80モル%以下、より好ましくは70モル%以下、更に好ましくは60モル%以下である。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 複合樹脂(D)の付加重合樹脂セグメントとしては、例えば、スチレン系化合物を含む原料モノマーの付加重合物が挙げられる。

スチレン系化合物としては、例えば、無置換又は置換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、スルホン酸基又はその塩が挙げられる。

スチレン系化合物としては、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75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。

[0076] スチレン系化合物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；メチルビニ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、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)ベヘニル等が挙げられ、好ましくは(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル又は(メタ)アクリル酸ステアリル、より好ましくは(メタ)アクリル酸ステアリル、更に好ましくはメタクリル酸ステアリルである。

[0077] 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35質量%以下、更に好ましくは25質量%以下である。

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、更に好ましく
は100質量%である。

[0078] 複合樹脂（D）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、
付加重合性基が反応した単位を意味する。

付加重合性基としては、例えば、炭素－炭素不飽和結合（エチレン性不飽
和結合）が挙げられる。

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。

両反応性モノマーがカルボキシ基を有する付加重合性モノマーである場合
、両反応性モノマー由来の構成単位の量は、複合樹脂（D）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。

[0079] 複合樹脂(D)中のポリエステル樹脂セグメントの含有量は、好ましくは35質量%以上、より好ましくは45質量%以上、更に好ましくは50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。

[0080] 複合樹脂(D)中の付加重合樹脂セグメントの含有量は、好ましくは5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。

[0081] 複合樹脂(D)中の両反応性モノマー由来の構成単位の量は、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7質量%以下、更に好ましくは4質量%以下である。

[0082] 複合樹脂(D)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、更に好ましくは100質量%である。

[0083] 上記量は、ポリエステル樹脂セグメント、付加重合樹脂セグメントの原料モノマー、両反応性モノマー、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の質量は、重縮合により生じた水の質量を除いた質量を基準とする。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、付加重合樹脂セグメントに含めて計算する。

[0084] (複合樹脂(D)の製造方法)

複合樹脂(D)が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を含む複合樹脂である場合、例えば、アルコール成分及びカルボン酸成分を重縮合させる工程Aと、付加重合樹脂セグメントの原料モノマー及び両反

応性モノマーを付加重合させる工程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の重縮合反応及び両反応性モノマー又は両反応性モノマーに由来する構成部位が有するカルボキシ基との重縮合反応を更に進める方法が好ましい。

[0085] 工程Aでは、必要に応じて、上記ポリエステル樹脂(A)の製造方法に記載したエステル化触媒及びエステル化助触媒を、同様の使用量で用いて重縮合してもよい。

また、重縮合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、上記ポリエステル樹脂(A)の製造方法に記載した重合禁止剤を、同様の使用量で用いてもよい。

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240℃以下である。なお、重縮合は、不活性ガス雰囲気中にて行ってもよい。

[0086] 工程Bの付加重合のラジカル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。

ラジカル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230℃以下、より好ましくは220℃以下、更に好ましくは210℃以下である。

[0087] 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、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120℃以下、更に好ましくは100℃以下である。

複合樹脂（D）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、低温定着性をより向上させる観点から、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。

[0088] 複合樹脂（D）の酸価は、微細な樹脂粒子を得る観点及び微細な離型剤粒子分散液を得る観点から、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15 mg KOH/g以上、更に好ましくは20 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。

[0089] 複合樹脂（D）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、複合樹脂（D）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。

[0090] 樹脂粒子S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Sの体積中位粒径 D_{50} は、離型剤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3.0 μm 以下、より好ましくは1.0 μm 以下である。

樹脂粒子SのCV値は、離型剤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15%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。

樹脂粒子S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される。

[0091] 離型剤粒子分散液は、例えば、離型剤と樹脂粒子Sの分散液と必要に応じ

て水系媒体とを、離型剤の融点以上の温度で、ホモジナイザー、高圧分散機、超音波分散機等の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、そして、好ましくは、樹脂粒子Sに含まれる樹脂の軟化点より10℃高い温度未満かつ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。

[0092] 樹脂粒子Sの量は、離型剤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100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。

[0093] 離型剤粒子の体積中位粒径 D_{50} は、凝集により均一な凝集粒子1を得る観点から、好ましくは0.05 μm 以上、より好ましくは0.1 μm 以上、更に好ましくは0.2 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0.8 μm 以下、更に好ましくは0.6 μm 以下である。

離型剤粒子のCV値は、好ましくは10%以上、より好ましくは15%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。

離型剤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される。

[0094] 凝集粒子1は、その他、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等の添加剤を含んでいてもよい。

[0095] 〔界面活性剤〕

樹脂粒子を凝集させる工程では、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、離型剤粒子、着色剤粒子等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 0.3 質量部以上、更に好ましくは 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。

[0096] 〔凝集剤〕

樹脂粒子を凝集させる工程では、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。

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 1 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更に好ましい。

[0097] 凝集剤を用いて、例えば、0℃以上40℃以下の樹脂粒子、離型剤粒子、及び着色剤粒子を含む混合分散液に、樹脂粒子中の樹脂 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、離型剤粒子、及び着色剤粒子を水系媒体中で凝集させて、凝集粒子 1 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。

[0098] 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。

[0099] 〔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3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15質量部以下、より好ましくは12質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。

[0100] 凝集粒子1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 $7\mu\text{m}$ 以下である。

[0101] なお、本発明において、樹脂粒子を凝集させる工程の後、融着させる工程の前に、得られた凝集粒子1に非晶性樹脂（好ましくは非晶性ポリエステル系樹脂）を含むシェル用樹脂粒子を付着させて凝集粒子2を得る、シェル用樹脂粒子を凝集させる工程を有していてもよい。シェル用樹脂粒子を凝集させる工程を有することで、コアシェル構造を有するトナー粒子を得ることができる。

ここで、シェル用樹脂粒子に使用される非晶性樹脂としては、上述したポリエステル系樹脂（B）が例示される。シェル用樹脂粒子は、前述の非晶性樹脂及び／又は結晶性樹脂を含む樹脂粒子と同様の方法により得られる。

また、トナーの製造方法がシェル用樹脂粒子を凝集させる工程を有する場合には、該工程において凝集粒子2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ることが好ましく、上述の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。

[0102] [融着させる工程]

融着させる工程では、例えば、凝集粒子を水系媒体中で融着させる。

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。

融着させる工程においては、凝集粒子の融着性を向上させる観点、並びにトナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点から、凝集粒子に含まれる樹脂のうち最も高いガラス転移温度を有する樹脂のガラス転移温度以上の温度で保持する。

凝集粒子を融着させる際の保持温度は、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、樹脂のガラス転移温度より、好ましくは 5°C 高い温度以上、より好ましくは 10°C 高い温度以上、更に好ましくは 15°C 高い温度以上であり、そして、樹脂のガラス転移温度より、好ましくは 40°C 高い温度以下、より好ましくは 35°C 高い温度以下、更に好ましくは 33°C 高い温度以下である。

その際、樹脂のガラス転移温度以上の温度で保持する時間は、トナーの低温定着性及び耐熱保存性を両立させる観点から、好ましくは1分間以上、より好ましくは10分間以上、更に好ましくは30分間以上であり、そして、好ましくは240分間以下、より好ましくは180分間以下、更に好ましくは120分間以下、更に好ましくは90分間以下である。

なお、所望の円形度となるまで、上記の温度で保持することが好ましい。

[0103] 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 $7\mu\text{m}$ 以下である。

[0104] 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。

円形度は、実施例に記載の方法により測定される。

[0105] [後処理工程]

融着させる工程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。融着させる工程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。

[0106] [トナー粒子]

トナー粒子の体積中位粒径 D_{50} は、低温定着性に優れ、かつ、帯電量分布の狭いトナーを得る観点、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 $7\mu\text{m}$ 以下である。

[0107] トナー粒子の円形度は、高画質の画像を得る観点から、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、クリーニング性の観点から、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。

[0108] 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 10% 以上、より好ましくは 15% 以上、更に好ましくは 20% 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 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。

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

[0109] [静電荷像現像用トナー]

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナー粒子を含む。

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。

[0110] [外添剤]

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。外添剤は1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。また、粒径の異なる疎水性シリカを2種以上使用してもよい。

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。

[0111] 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。

上述の実施形態に関し、本発明は更に以下の実施態様を開示する。

<1>

非晶性樹脂及び結晶性樹脂を同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる工程及び融着させる工程を含む、静電荷像現像用トナーの製造方法であって、

前記非晶性樹脂が、炭素数2以上5以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分(a)とカルボン酸成分(b)との重縮合物である非晶性ポリエステル樹脂(A)を含有し、

前記結晶性樹脂が、エチレングリコールを含むアルコール成分（c）とカルボン酸成分（d）との重縮合物である結晶性ポリエステル樹脂（C）を含有する、

静電荷像現像用トナーの製造方法。

<2>

前記炭素数2以上5以下の脂肪族ジオールが、好ましくはエチレングリコール、1,2-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、2,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコールであり、より好ましくはエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールである、<1>に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<3>

前記アルコール成分（a）中の前記炭素数2以上5以下の脂肪族ジオールの含有量が、好ましくは85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、好ましくは100モル%である、<1>又は<2>に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<4>

前記カルボン酸成分（b）は、好ましくは、芳香族ジカルボン酸化合物を含み、より好ましくは、テレフタル酸及びイソフタル酸から選ばれる少なくとも1種を含有する、<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>

前記芳香族ジカルボン酸化合物の含有量が、前記カルボン酸成分（b）中、好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上、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%以下である、<4>に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

<6>

前記カルボン酸成分（b）が、更にフマル酸を含有する、＜4＞に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

＜7＞

前記非晶性ポリエステル樹脂（A）の軟化点が、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、そして、好ましくは130℃以下、より好ましくは120℃以下、更に好ましくは110℃以下である、＜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。

＜8＞

前記非晶性ポリエステル樹脂（A）のガラス転移温度が、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45℃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、＜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。

＜9＞

前記非晶性ポリエステル樹脂（A）の酸価が、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30 mg KOH/g以下、更に好ましくは25 mg KOH/g以下である、＜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。

＜10＞

前記アルコール成分（c）中のエチレングリコールの含有量が、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、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、＜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。

＜11＞

前記カルボン酸成分（d）は、好ましくは脂肪族ジカルボン酸を含み、脂肪族ジカルボン酸の炭素数が、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、＜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＞

前記カルボン酸成分（d）が、好ましくは直鎖の飽和脂肪族ジカルボン酸、より好ましくは、セバシン酸、ドデカン二酸、及びテトラデカン二酸から選ばれる少なくとも1種、更に好ましくはセバシン酸を含有する、＜11＞に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

＜13＞

脂肪族ジカルボン酸の量が、前記カルボン酸成分（d）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、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、＜11＞又は＜12＞に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

＜14＞

前記カルボン酸成分（d）が、1価のカルボン酸を含有する、＜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＞

前記結晶性ポリエステル樹脂（C）の軟化点が、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、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110℃以下である、＜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。

＜16＞

前記結晶性ポリエステル樹脂（C）の融点が、好ましくは50℃以上、より好ましくは55℃以上、更に好ましくは60℃以上であり、そして、好ま

しくは140℃以下、より好ましくは110℃以下、更に好ましくは100℃以下である、＜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＞

前記結晶性ポリエステル樹脂（C）の酸価が、好ましくは5mg KOH/g以上、より好ましくは8mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは25mg KOH/g以下、より好ましくは20mg KOH/g以下、更に好ましくは15mg KOH/g以下である、＜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＞

非晶性ポリエステル樹脂（A）に対する前記結晶性ポリエステル樹脂（C）の質量比〔結晶性ポリエステル樹脂（C）／非晶性ポリエステル樹脂（A）〕が、好ましくは5／95以上、より好ましくは10／90以上、更に好ましくは15／85以上であり、そして、好ましくは40／60以下、より好ましくは30／70以下、更に好ましくは25／75以下である、＜1＞～＜17＞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＞

前記凝集させる工程において、着色剤及び離型剤の少なくとも一方を更に凝集させることを含む、＜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。

＜20＞

前記凝集させる工程において、前記樹脂粒子を含む樹脂粒子分散液と、前記着色剤を含む着色剤粒子を含有する着色剤粒子分散液及び／又は前記離型剤を含む離型剤粒子を含有する離型剤粒子分散液とを混合して、これらの粒子を凝集させることを含む、＜19＞に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

＜21＞

前記離型剤粒子分散液が、前記離型剤と樹脂粒子Sとを混合して得られる

、＜20＞に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

＜22＞

前記樹脂粒子Sを構成する樹脂が、好ましくはポリエステル系樹脂であり、より好ましくは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）である、＜21＞に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

実施例

[0112] 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。

[0113] [測定方法]

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「CF T-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。

[0114] 〔樹脂の酸価〕

樹脂の酸価は、ＪＩＳ Ｋ ００７０：１９９２に記載の中和滴定法に従って測定した。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。

[0115] 〔離型剤の融点〕

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。

[0116] 〔樹脂粒子、着色剤粒子、及び離型剤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、C V 値は次の式に従って算出した。

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

[0117] 〔樹脂粒子分散液、着色剤粒子分散液、及び離型剤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 5 g 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。

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

[0118] 〔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、次の通り測定した。

- ・測定機：「コールターマルチサイザー（登録商標）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（登録商標）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（登録商標）II」（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 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、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。

[0119] 〔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

[0120] [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、次の通り測定した。

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5 mLに乾燥後のトナー粒子の測定試料10 mgを添加し、超音波分散機にて1分間分散させ、その後、前記電解液25 mLを添加し、更に、超音波分散機にて1分間分散させて、試料分散液を調製した。

・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} 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。

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

[0121] [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60 mmol/Lと50 mmol/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-8320 GPC」（東ソー株式会社製）、カラム「TSK gel Super AW-H」、「TSK gel Super AW3000」、「TSK gel guard column Super AW-H」（東ソー株式会社製）、流速：0.5 mL/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〔PSt Quick B（F-550、F-80、F-10、F-1、A-1000）、PSt Quick 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。

[0122] [樹脂の製造]

[非晶性ポリエステル樹脂(A)の製造]

製造例A1(樹脂A-1の製造)

表1に示すフマル酸以外のポリエステル樹脂の原料モノマー、エステル化触媒を、窒素導入管、98℃の熱水を通した分留管を装着した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10L容の四つ口フラスコに入れた。窒素雰囲気下、反応系を180℃で1時間保温した後に180℃から230℃まで10℃/hで昇温し、その後230℃で5時間保持し、重縮合させた。その後、180℃まで冷却した後、フマル酸及びラジカル重合禁止剤(4-tert-ブチルカテコール)5gを反応系に投入し、180℃から210℃まで10℃/hで昇温し、210℃で1時間反応を行い、210℃、10kPaにて表1に示す軟化点まで反応を行い、樹脂A-1を得た。物性値を表1に示す。

[0123] 製造例A2及びA4(樹脂A-2及びA-4の製造)

製造例A1において、ポリエステル樹脂の原料モノマーを表1に示すように変更した以外は同様にして、樹脂A-2及びA-4を得た。物性値を表1に示す。

[0124] 製造例A3(樹脂A-3の製造)

表1に示すイソフタル酸以外のポリエステル樹脂の原料モノマー、エステル化触媒を、窒素導入管、98℃の熱水を通した分留管を装着した脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した10L容の四つ口フラスコに入れた。窒素雰囲気下、反応系を180℃で1時間保温した後に180℃から230℃まで10℃/hで昇温し、その後230℃で5時間保持し、重縮合させた。その後、180℃まで冷却した後、イソフタル酸を反応系に投入し、180℃から230℃まで10℃/hで昇温し、230℃にて1時間反応を行い、230℃、10kPaにて表1に示す軟化点まで反応を行い、樹脂A-3を得た。

物性値を表 1 に示す。

[0125] 製造例 A 5 (樹脂 A-5 の製造)

表 1 に示すイソフタル酸以外のポリエステル樹脂の原料モノマー、エステル化触媒、エステル化助触媒を、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した 10 L 容の四つ口フラスコに入れた。窒素雰囲気下、反応系を 205℃で 1 時間保温した後に 205℃から 235℃まで 10℃/h で昇温し、その後 235℃で 5 時間保持し、重縮合させた。その後、180℃まで冷却した後、イソフタル酸を反応系に投入し、180℃から 230℃まで 10℃/h で昇温し、230℃にて 1 時間反応を行い、230℃、10 kPa にて表 1 に示す軟化点まで反応を行い、樹脂 A-5 を得た。物性値を表 1 に示す。

[0126]

[表1]

製造例		製造例A1		製造例A2		製造例A3		製造例A4		製造例A5		
樹脂		A-1		A-2		A-3		A-4		A-5		
ポリエステル 樹脂の 原料モノマー	アルコール成分	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	
		エチレングリコール	-	-	-	-	-	-	1363	50	-	-
		1,2-プロパンジオール	3360	100	-	-	-	-	1670	50	-	-
		2,3-ブタンジオール	-	-	3937	100	-	-	-	-	-	-
		ネオペンチルグリコール	-	-	-	-	3949	100	-	-	-	-
	酸成分	1,6-ヘキサンジオール	-	-	-	-	-	-	-	-	510	20
		BPA-PO *2	-	-	-	-	-	-	-	-	6048	80
		テレフタル酸	5871	80	-	-	4412	70	6202	85	2868	80
		イソフタル酸	-	-	5809	80	1639	26	-	-	574	16
		フマル酸	769	15	254	5	-	-	765	15	-	-
エステル化触媒 エステル化助触媒 添加重合禁止剤	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) (g)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	没食子酸 (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	
	4-tert-ブチルカルコール (g)	5	5	5	5	-	-	5	5	-	-	
物性	軟化点 (°C)	99	101	103	103	103	103	103	103	105	105	
	ガラス転移温度 (°C)	56	55	56	56	56	56	57	57	57	57	
	結晶性指数	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.8	1.8	1.7	1.7	
	酸価 (mgKOH/g)	18	20	23	23	23	23	20	20	16	16	

*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各モノマーのモル部を意味する。

*2: BPA-POはビスフェノールAのプロピレンオキシド(2,2)付加物を意味する。

[0127] 〔結晶性ポリエステル系樹脂（C）の製造〕

製造例C 1（樹脂C－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10L容の四つ口フラスコの内部を窒素置換し、表2に示すポリエステル樹脂の原料モノマーを入れた。反応系を攪拌しながら、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（II）10gを反応系に加え、更に200℃にて1時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8kPaの減圧下にて1時間保持し、結晶性ポリエステル樹脂である樹脂C－1を得た。物性値を表2に示す。

[0128] 製造例C 2～C 6（樹脂C－2～C－6の製造）

製造例C 1において、ポリエステル樹脂の原料モノマーを表2に示すように変更した以外は同様にして、樹脂C－2～C－6を得た。物性値を表2に示す。

[0129]

[表2]

製造例		製造例C1		製造例C2		製造例C3		製造例C4		製造例C5		製造例C6	
ポリエステル樹脂の原料モノマー	結晶性ポリエステル樹脂	C-1		C-2		C-3		C-4		C-5		C-6	
		仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1	仕込量 (g)	モル部 *1
アルコール成分	エチレングリコール	1221	100	1105	100	1009	100	1139	100	1060	95	-	-
	1,6-ヘキサジオール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1753	100
	ステアリルアルコール	-	-	-	-	-	-	-	-	486	10	-	-
	セバシン酸	3779	95	-	-	-	-	3339	90	3454	95	-	-
	ドデカン二酸	-	-	3895	95	-	-	-	-	-	-	3247	95
酸成分	テトラデカン二酸	-	-	-	-	3991	95	-	-	-	-	-	-
	ステアリン酸	-	-	-	-	-	-	522	10	-	-	-	-
エステル化触媒		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
物性	軟化点 (°C)	80.9		88.4		93.2		79.5		79.2		76.4	
	融点 (°C)	77.5		86.1		90.3		76.6		76.2		73.9	
	結晶性指数	1.04		1.03		1.03		1.04		1.04		1.03	
	酸価 (mgKOH/g)	9.7		9.4		9.2		10.5		10.1		9.5	

*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。

[0130] 〔樹脂粒子分散液の製造〕

製造例 X 1（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 3 L 容の容器に、樹脂 A-1 を 160 g、樹脂 C-1 を 40 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、樹脂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 700 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、樹脂粒子分散液 X-1 を得た。物性値を表 3 に示す。

[0131] 製造例 X 2 ～ X 10（樹脂粒子分散液 X-2 ～ X-10 の製造）

製造例 X 1 において、樹脂を表 3 に示すように変更した以外は同様にして、樹脂粒子分散液 X-2 ～ X-10 を得た。物性値を表 3 に示す。

[0132]

[表3]

表3

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X6	製造例X7	製造例X8	製造例X9	製造例X10
樹脂粒子分散液	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10
樹脂A *1	A-1 (80)	A-2 (80)	A-3 (80)	A-1 (80)	A-1 (80)	A-1 (80)	A-1 (80)	A-4 (80)	A-1 (80)	A-5 (80)
樹脂C *1	C-1 (20)	C-1 (20)	C-1 (20)	C-2 (20)	C-3 (20)	C-4 (20)	C-5 (20)	C-1 (20)	C-6 (20)	C-1 (20)
体積中位粒径D ₅₀ (μm)	0.23	0.23	0.22	0.24	0.24	0.21	0.22	0.23	0.24	0.23
CV値 (%)	31	33	32	33	33	30	31	32	33	31

*1 カッコ内の数値は仕込量(質量部)を意味する。

[0133] 〔複合樹脂（D）の製造〕

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10L容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4，313g、テレフタル酸818g、ジ（2-エチルヘキサン酸）錫（II）30g、及び没食子酸3.0gを入れ、窒素雰囲気下、反応系を攪拌しながら、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、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2，756g、メタクリル酸ステアリル689g、アクリル酸142g、及びジブチルパーオキシド413gの混合物を1時間かけて反応系に滴下した。その後、反応系を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、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、コハク酸727gを加え、210℃まで10℃/hで昇温し、その後、4kPaにて所望の軟化点まで反応を行って、樹脂D-1を得た。物性値を表4に示す。

[0134]

[表4]

表4

製造例			製造例D1	
樹脂			D-1	
ポリエステル樹脂 セグメントの 原料モノマー			仕込量 (g)	モル部 *2
	アルコール成分	BPA-PO *1	4313	100
	カルボン酸成分	テレフタル酸	818	40
		コハク酸	727	50
両反応性モノマー	アクリル酸		142	16
付加重合樹脂 セグメントの 原料モノマー			仕込量 (g)	質量% *3
	スチレン		2756	80
	メタクリル酸ステアリル		689	20
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) (g)		30	
エステル化助触媒	没食子酸 (g)		3.0	
ラジカル重合開始剤	ジブチルパーオキシド (g)		413	
ポリエステル樹脂セグメント量(質量%)			60	
付加重合樹脂セグメント量(質量%)			40	
物性	軟化点(℃)		91	
	ガラス転移温度(℃)		42	
	結晶性指数		1.8	
	酸価(mgKOH/g)		24	

*1: BPA-POはビスフェノールAのプロピレンオキシド(2,2)付加物を意味する。

*2: ポリエステル樹脂セグメントの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: 付加重合樹脂セグメントの総量中における原料モノマーを構成する各モノマーの含有量(質量%)を意味する。

[0135] 製造例 S 1 (樹脂粒子分散液 S - 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、樹脂 D - 1 を 2 0 0 g 及びメチルエチルケトン 2 0 0 g を入れ、7 3 °C 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、樹脂 D - 1 の酸価に対して中和度 6 0 モル%になるように添加して、3 0 分攪拌した。

次いで、7 3 °C に保持したまま、2 8 0 r / m i n で攪拌しながら、脱イオン水 7 0 0 g を 5 0 分かけて添加し、転相乳化した。得られた溶液を、7 3 °C 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、2 8 0 r / m i n で攪拌を行いながら水系分散液を 3 0 °C に冷却した後、固形分濃度が 2 0 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 S - 1 を得た。物性値を表 5 に示す。

[0136]

[表5]

表5

製造例	製造例S1
樹脂粒子分散液	S-1
樹脂D *1	D-1 (100)
体積中位粒径 D_{50} (μm)	0.90
CV値(%)	23

*1 カッコ内の数値は仕込量(質量部)を意味する。

[0137] 〔離型剤粒子分散液の製造〕

製造例W 1 (離型剤粒子分散液W-1の製造)

1 L 容のビーカーに、脱イオン水 120 g、樹脂粒子分散液 S-1 を 86 g、及びパラフィンワックス「HNP-9」(日本精蝋株式会社製、融点 75℃) 40 g を添加し、90～95℃に温度を保持して溶融させて攪拌し、溶融混合物を得た。

得られた溶融混合物を 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 分間分散処理を行った後に、室温(20℃)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、離型剤粒子分散液 W-1 を得た。離型剤粒子分散液 W-1 中の離型剤粒子の物性値を表 6 に示す。

[0138] 製造例W 2 (離型剤粒子分散液W-2製造)

製造例W 1 において、離型剤の種類を表 6 に示すフィッシュートロプシュワックス「FNP-0090」(日本精蝋株式会社製、融点 90℃)に変更した以外は同様にして、離型剤粒子分散液 W-2 を得た。離型剤粒子分散液 W-2 中の離型剤粒子の物性値を表 6 に示す。

[0139]

[表6]

表6

製造例		製造例W1	製造例W2
離型剤粒子分散液		W-1	W-2
離型剤 *1	パラフィンワックスHNP-9 *2	40	–
	フィッシャートロブシュワックスFNP-0090 *3	–	40
樹脂粒子分散液 *1	S-1 (固形分20質量%)	86	86
体積中位粒径 D_{50} (μm)		0.28	0.24
CV値 (%)		20	20

*1: 離型剤及び樹脂粒子の分散液の数値は配合量(g)を意味する。

*2: パラフィンワックスHNP-9: 融点75℃、日本精蠟株式会社製

*3: フィッシャートロブシュワックスFNP-0090: 融点90℃、日本精蠟株式会社製

[0140] 〔付加重合体 (E) の製造〕

製造例 E 1 (付加重合体 E – 1 の合成)

表 7 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 100 g 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 18 g、2-メルカプトエタノール 0.03 g、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。反応系を 75℃に保持した状態で、モノマー混合液の残りの 90 質量%、2-メルカプトエタノール 0.27 g、メチルエチルケトン 42 g、及び 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 「V-65」 (富士フィルム和光純薬株式会社製) 3 g の混合物を滴下ロートより 3 時間かけて反応系に滴下した。滴下終了後、反応系を 2 時間 75℃に保持した後、V-65 の 3 g をメチルエチルケトン 5 g 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 を得た。得られた付加重合体の重量平均分子量を表 7 に示す。

[0141]

[表7]

表7

製造例		製造例E1
付加重合体		E-1
原料モノマー (質量部)	メタクリル酸	16
	スチレン	44
	スチレンマクロモノマー *1	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
物性	重量平均分子量	50,000

*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%)
但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」(日油株式会社製)

[0142] [着色剤粒子分散液の製造]

製造例Z1 (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5 L容の容器に、付加重合体E-1を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101 g (付加重合体E-1の中和度が91 mol %になる量)を添加し、更に脱イオン水を955 g添加して、ディスパー翼で2000 r/minにて20℃にて10分攪拌した。

次いで、ピグメントイエロー155 (クラリアントケミカルズ株式会社製、「Toner Yellow 3GP-CT」、分子量717) 300 gを加え、ディスパー翼で6400 r/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150 MPa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。得られた水分散液Z-1中の着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} は0.10 μm 、CV値は28%であった。

[0143] [トナーの製造]

実施例 1（トナー 1 の製造）

脱水管、攪拌装置及び熱電対を装備した 3 L 容の 4 つ口フラスコに、樹脂粒子分散液 X-1 を 500 g、離型剤粒子分散液 W-1 を 49 g、離型剤粒子分散液 W-2 を 49 g、着色剤粒子分散液 Z-1 を 63 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）3.3 g を入れ、温度 25℃で混合した。次に、当該混合物を攪拌しながら、硫酸アンモニウム 43 g を脱イオン水 980 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 8.2 に調整した溶液を、25℃で 10 分かけて滴下した後、58℃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 $6.2 \mu\text{m}$ になるまで、58℃で保持し、凝集粒子 1 の分散液を得た。

得られた凝集粒子 1 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%）22 g、脱イオン水 1100 g を添加した。その後、78℃まで 1 時間かけて昇温し、円形度が 0.970 になるまで 78℃で保持することにより、凝集粒子 1 が融着した融着粒子の分散液を得た。

得られた融着粒子の分散液を 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。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； $0.04 \mu\text{m}$ ）2.5 質量部、及び疎水性シリカ「キャボシル（登録商標）TS720」（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て攪拌し、150 メッシュの篩を通過させてトナー 1 を得た。トナー粒子の物性値を表 8 に示す。

[0144] [トナーの評価]

得られたトナーの低温定着性及び帯電量分布を以下のように評価した。

〔低温定着性〕

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「Microliner（登録商標）5400」（沖電気工業株式会社製）を用いて、トナーの紙上の付着量が $0.60 \pm 0.01 \text{ mg/cm}^2$ 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 100°C にし、A4縦方向に1枚あたり0.9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のおもり（接触面積 1963 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」（沖電気工業株式会社製）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T1とした。最低定着温度が低いほど低温定着性に優れることを表す。

[0145] 〔トナーの帯電量分布〕

トナー 0.6 g 及びフェライトキャリア（フェライトコア、シリコンコート、飽和磁化： $71 \text{ A m}^2/\text{kg}$ ）19.4 g を 50 mL 容のポリプロピレン製ボトル「PP サンプルボトル広口」（株式会社サンプラテック製）に入れ、ボールミルにて 20 分攪拌した後、5 g を採取し、帯電量測定器「q-test」（エッピング社製）により、下記の測定条件で測定を行った。

・ Toner Flow (mL/min) : 160

・ Electrode Voltage (V) : 4000

・ Deposition Time (s) : 2

median q/d をトナーの帯電量 Q/d ($\text{fC}/10 \mu\text{m}$) とした。その際、Specific Density (比重) は $1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ とし、Median Diameter はトナーの体積中位粒径 (D_{50}) の値を採用した。得られた Q/d が $-0.4 \sim 0.4$ ($\text{fC}/10 \mu\text{m}$) の範囲にて直線で結び、帯電量分布のグラフを作成した。

帯電量分布は、得られたグラフの最大ピークの半値幅（分布における最大ピーク高さの半分の値で分布を切った時の切り口幅）の大きさを評価した。値が小さいほど、帯電量分布が狭く、帯電安定性に優れることを表す。評価結果を表 8 に示す。

[0146] 実施例 2～3、8 及び比較例 2（トナー 2～3、8 及びトナー 10 の製造）

実施例 1 において、樹脂粒子分散液を表 8 に示す水分散液へと変更した以外は同様にしてトナーを得た。実施例 1 と同様にトナー 2～3、8 及びトナー 10 についても低温定着性及びトナーの帯電量分布を測定した。トナーの物性値及び評価結果を表 8 に示す。

[0147] 実施例 4（トナー 4 の製造）

実施例 1 において、樹脂粒子分散液を表 8 に示す水分散液へと変更し、凝集粒子 1 の融着のために 87°C まで 1 時間かけて昇温し、円形度が 0.970 になるまで 87°C で保持した以外は実施例 1 と同様にしてトナー 4 を得た。実施例 1 と同様にトナー 4 についても低温定着性及びトナーの帯電量分布を測定した。トナーの物性値及び評価結果を表 8 に示す。

[0148] 実施例 5（トナー 5 の製造）

実施例 1 において、樹脂粒子分散液を表 8 に示す水分散液へと変更し、凝集粒子 1 の融着のために 91℃まで 1 時間かけて昇温し、円形度が 0.970 になるまで 91℃で保持した以外は実施例 1 と同様にしてトナー 5 を得た。実施例 1 と同様にトナー 5 についても低温定着性及びトナーの帯電量分布を測定した。トナーの物性値及び評価結果を表 8 に示す。

[0149] 実施例 6～7（トナー 6～7 の製造）

実施例 1 において、樹脂粒子分散液を表 8 に示す水分散液へと変更し、凝集粒子 1 の融着のために 77℃まで 1 時間かけて昇温し、円形度が 0.970 になるまで 77℃で保持した以外は実施例 1 と同様にしてトナー 6～7 を得た。実施例 1 と同様にトナー 6～7 についても低温定着性及びトナーの帯電量分布を測定した。トナーの物性値及び評価結果を表 8 に示す。

[0150] 比較例 1（トナー 9 の製造）

実施例 1 において、樹脂粒子分散液を表 8 に示す水分散液へと変更し、凝集粒子 1 の融着のために 74℃まで 1 時間かけて昇温し、円形度が 0.970 になるまで 74℃で保持した以外は実施例 1 と同様にしてトナー 9 を得た。実施例 1 と同様にトナー 9 についても低温定着性及びトナーの帯電量分布を測定した。トナーの物性値及び評価結果を表 8 に示す。

[0151]

[0152] 表 8 に示す通り、炭素数 2 以上 5 以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分 (a) とカルボン酸成分 (b) との重縮合物である非晶性ポリエステル樹脂 (A) を含有する非晶性樹脂及びエチレングリコールを含むアルコール成分 (c) とカルボン酸成分 (d) との重縮合物である結晶性ポリエステル樹脂 (C) を含有する結晶性樹脂を同一粒子に含有する樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる工程及び融着させる工程を含む本発明の製造方法によって、低温定着性に優れ、かつ、帯電量分布の狭いトナー 1～8 が得られた。

一方、トナー 9 では、アルコール成分 (c) が 1, 6-ヘキサンジオールであるため、凝集させる工程及び融着させる工程において樹脂 (C) がトナーの表面近傍に存在できなかったため、定着温度が比較的高くなったと考えられる。また、トナー 10 では、アルコール成分 (a) がビスフェノール A のアルキレンオキシド (2, 2) 付加物である樹脂 (A) の親水性が十分ではなかったため、融着粒子の表面への樹脂 (C) の露出が抑制できず、帯電量分布が広がったと考えられる。

産業上の利用可能性

[0153] 本発明によれば、低温定着性に優れ、かつ、帯電量分布の狭い静電荷像現像用トナーを製造することができる。本発明の製造方法によって製造された静電荷像現像用トナーは、低温定着性に優れ、かつ、帯電量分布が狭いため、印刷の高速化及び印刷物の高画質化に対応でき、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特に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 非晶性樹脂及び結晶性樹脂を同一又は異なる粒子に含有する樹脂粒子を、水系媒体中で凝集させる工程及び融着させる工程を含む、静電荷像現像用トナーの製造方法であって、
- 前記非晶性樹脂が、炭素数 2 以上 5 以下の脂肪族ジオールを含むアルコール成分（a）とカルボン酸成分（b）との重縮合物である非晶性ポリエステル樹脂（A）を含有し、
- 前記結晶性樹脂が、エチレングリコールを含むアルコール成分（c）とカルボン酸成分（d）との重縮合物である結晶性ポリエステル樹脂（C）を含有する、
- 静電荷像現像用トナーの製造方法。
- [請求項2] 前記アルコール成分（a）中の前記炭素数 2 以上 5 以下の脂肪族ジオールの含有量が、85 モル%以上 100 モル%以下である、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] 前記脂肪族ジオールがエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、2, 3-ブタンジオール、及びネオペンチルグリコールから選ばれる少なくとも 1 種を含有する、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] 前記カルボン酸成分（b）が、テレフタル酸及びイソフタル酸から選ばれる少なくとも 1 種を含有する、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] 前記カルボン酸成分（b）が、更にフマル酸を含有する、請求項 4 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- [請求項6] 前記アルコール成分（c）中のエチレングリコールの含有量が、80 モル%以上 100 モル%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] 前記カルボン酸成分（d）が、直鎖の飽和脂肪族ジカルボン酸を含む、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] 前記直鎖の飽和脂肪族ジカルボン酸が、セバシン酸、ドデカン二酸、及びテトラデカン二酸から選ばれる少なくとも1種を含有する、請求項7に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- [請求項9] 脂肪族ジカルボン酸の量が、前記カルボン酸成分(d)中、80モル%以上100モル%以下である、請求項7又は8に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。
- [請求項10] 前記カルボン酸成分(d)が、1価のカルボン酸を含有する、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] 前記非晶性ポリエステル樹脂(A)に対する前記結晶性ポリエステル樹脂(C)の質量比〔結晶性ポリエステル樹脂(C)／非晶性ポリエステル樹脂(A)〕が、5／95以上40／60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] 前記凝集させる工程において、着色剤及び離型剤の少なくとも一方を更に凝集させることを含む、請求項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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/048557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G03G 9/087**(2006.01)i; **G03G 9/08**(2006.01)i; **G03G 9/097**(2006.01)i

FI: G03G9/087 331; G03G9/097 365; G03G9/08 384

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; G03G9/097

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 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2010-055032 A (SHARP CORP) 11 March 2010 (2010-03-11) paragraphs [0046], [0121]-[0174]	1-4, 6-10, 12
A		5, 11
X	JP 2008-033057 A (FUJI XEROX CO LTD) 14 February 2008 (2008-02-14) paragraphs [0054], [0143]-[0226]	1, 3-4, 6-9, 11-12
A		2, 5, 10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 February 2023

Date of mailing of the international search report

14 March 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/048557

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2010-055032	A	11 March 2010	US 2010/0055597 A1 paragraphs [0062], [0148]- [0257] CN 101661233 A	
JP	2008-033057	A	14 February 2008	US 2008/0025754 A1 paragraphs [0041], [0132]- [0221] CN 101114136 A KR 10-2008-0011043 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03G 9/087(2006.01)i; G03G 9/08(2006.01)i; G03G 9/097(2006.01)i FI: G03G9/087 331; G03G9/097 365; G03G9/08 384										
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）） G03G9/087; G03G9/08; G03G9/097										
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										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2023年									
日本国実用新案登録公報	1996-2023年									
日本国登録実用新案公報	1994-2023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 A	JP 2010-055032 A（シャープ株式会社）11.03.2010（2010-03-11） [0046]、[0121]-[0174]	1-4, 6-10, 12 5, 11								
X A	JP 2008-033057 A（富士ゼロックス株式会社）14.02.2008（2008-02-14） [0054]、[0143]-[0226]	1, 3-4, 6-9, 11-12 2, 5, 10								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “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抵触するものではなく、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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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 08.02.2023		国際調査報告の発送日 14.03.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 中澤 俊彦 2C 2648 電話番号 03-3581-1101 内線 3221								

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/048557

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2010-055032 A	11.03.2010	US 2010/0055597 A1 [0062]、[0148] - [0257] CN 101661233 A	
JP 2008-033057 A	14.02.2008	US 2008/0025754 A1 [0041]、[0132] - [0221] CN 101114136 A KR 10-2008-0011043 A	