

(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
2011 年 6 月 23 日(23.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/074580 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/08 (2006.01) *G03G 9/087* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/072491
- (22) 国際出願日: 2010 年 12 月 14 日(14.12.2010)
- (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 2009-283227 2009 年 12 月 14 日(14.12.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水畑 浩司 (MIZUHATA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TONER

(54) 発明の名称: トナーの製造方法

(57) Abstract: Disclosed are: a toner for electrophotography, which has excellent storage stability and excellent fixability including fixability at low temperatures and hot offset resistance; and a method for producing the toner for electrophotography. Specifically disclosed is a method for producing a toner, which comprises: (1) a step in which release agent particles are obtained by emulsifying (A) a release agent and (B) a release agent having a melting point higher than that of the release agent (A) by 5°C or more in an aqueous medium in the presence of a polycarboxylic acid salt; and (2) a step in which the thus-obtained release agent particles and resin particles are agglomerated and coalesced together.

(57) 要約: 低温定着性及び耐ホットオフセット性を含む定着性及び保存安定性に優れた電子写真用トナー、及びその製造方法を提供すること。(1) 離型剤(A)、及び該離型剤(A)の融点より5°C以上高い融点を有する離型剤(B)を、水系媒体中、ポリカルボン酸塩の存在下で乳化して離型剤粒子を得る工程、及び(2)得られた離型剤粒子と樹脂粒子を凝集及び合一させる工程を含むトナーの製造方法。



WO 2011/074580 A1

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、トナーの製造方法、及び該製造方法により得られた電子写真用トナーに関する。

背景技術

[0002] 電子写真用トナーの分野においては、電子写真システムの発展に伴い、高画質化及び高速化に対応したトナーの開発が要求されている。高画質化の観点からは、トナーを小粒径化する必要があり、従来の溶融混練法に代わり、重合法や乳化分散法などのケミカル法により得られる、いわゆるケミカルトナーが開示されている。さらに、高速化の観点からは定着性における低温定着性改善のため、離型剤を内添したケミカルトナーが報告されているが、ケミカル法では溶融混練粉碎法と異なり混練工程がないため、離型剤のトナー中の分散性が十分ではなかった。

特許文献1では、この点を改良した離型剤分散液、すなわち、離型剤、及びアルキル基及び／又はアルケニル基を有する二塩基酸もしくはその塩を含有するトナー用離型剤分散液が開示されている。一方、特許文献2、3ではさらに定着性における耐ホットオフセット性を高める観点から、2種類以上の離型剤を溶融混合して分散液として使用する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2008-33139号公報

特許文献2：特開2006-267280号公報

特許文献3：特開2007-218961号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、樹脂粒子と離型剤粒子を凝集及び合一させてケミカルトナ

一を得る際、広い定着可能温度領域を得るために２種類以上の離型剤粒子を使用する場合、これを樹脂粒子と共に凝集させると、離型剤粒子の安定性がそれぞれ異なるため、樹脂粒子との凝集ができないか、あるいは、粒度分布が非常にブロードな凝集となってしまう。

また、一方で離型剤の種類によっては、樹脂粒子との親和性が低く、例えば凝集ができて凝集工程後の合一工程時に凝集粒子から離型剤粒子が遊離してしまう問題が発生することがある。

すなわち、本発明は、樹脂粒子と離型剤粒子を凝集及び合一させて得られるケミカルトナーの製造において、２種類以上の離型剤を用いた場合でも、トナーの製造時における小粒径での凝集制御が可能で、合一工程時の離型剤の遊離がないトナーの製造方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、低温定着性及び耐ホットオフセット性を含む定着性及び保存安定性に優れた電子写真用トナーを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、

[１] (１) 離型剤 (Ａ)、及び該離型剤 (Ａ)の融点より 5℃以上高い融点を有する離型剤 (Ｂ)を、水系媒体中、ポリカルボン酸塩の存在下で乳化して離型剤粒子を得る工程、及び (２) 得られた離型剤粒子と樹脂粒子を凝集及び合一させる工程を含むトナーの製造方法、及び

[２] 前記 [１] に記載の製造方法で得られる電子写真用トナー、に関する。

発明の効果

[0006] 本発明により、トナー製造時における小粒径での凝集制御、すなわち、粒度分布がシャープな凝集粒子を生成することができ、合一工程時に離型剤の遊離がないトナーの製造方法及を提供することができる。

また、本発明により、低温定着性及び耐ホットオフセット性、すなわち定着性及び保存安定性に優れた電子写真用トナーを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0007] [トナーの製造方法]

本発明のトナーの製造方法は、(1) 離型剤(A)、及び該離型剤(A)の融点より5℃以上高い融点を有する離型剤(B)を、水系媒体中、ポリカルボン酸塩の存在下で乳化して離型剤粒子を得る工程、及び(2) 得られた離型剤粒子と樹脂粒子を凝集及び合一させる工程を含む。

[0008] すなわち、従来、樹脂粒子と離型剤粒子を凝集及び合一させて得られるケミカルトナーにおいて、2種類以上の離型剤粒子を使用すると、離型剤粒子を調製し、樹脂粒子と凝集させる際に、それぞれの離型剤粒子の安定性が異なるため、前記2種類以上の離型剤粒子と樹脂粒子との適正な凝集、すなわち、粒度分布がシャープな凝集粒子の生成が困難であった。また、その場合、凝集時や合一時において離型剤の遊離も発生しやすかった。すなわち、離型剤の種類によっては例え凝集が可能であっても、樹脂粒子との親和性が低いため合一工程時に凝集粒子から離型剤粒子の遊離が発生しやすかった。本発明では、少なくとも前記特定の2種類の離型剤をポリカルボン酸塩存在下で乳化させてなる離型剤粒子を用いたトナーの製造方法を提供することで、前記の課題を解決することができる。

[0009] (工程(1))

本発明のトナーの製造方法における工程(1)は、離型剤(A)、及び該離型剤(A)の融点より5℃以上高い融点を有する離型剤(B)を、水系媒体中、ポリカルボン酸塩の存在下で乳化して離型剤粒子を得る工程である。

[0010] 離型剤(A)及び離型剤(B)

本発明においては、離型剤粒子は、通常これを含む離型剤粒子の分散液、すなわち離型剤分散液として得られ、用いられる離型剤(A)及び離型剤(B)としては、トナーの低温定着性の観点から、その融点が100℃以下のものが好ましく用いられ、より好ましくは融点が60～95℃のもの、さらに好ましくは、融点が65～90℃のものである。特に、本発明においては、前記の観点から、離型剤(B)の融点が100℃以下、好ましくは融点が60～95℃のもの、より好ましくは、融点が65～90℃のもの、更に好ましく

は、融点が75～90℃のもの、更に好ましくは、融点が80～85℃のものである。また、離型剤（A）の融点は100℃以下、好ましくは融点が60～95℃のもの、より好ましくは、融点が65～90℃のもの、更に好ましくは、融点が65～85℃のもの、更に好ましくは、融点が70～80℃のものである。

[0011] 離型剤（A）及び離型剤（B）としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類；加熱により軟化点を有するシリコーン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等の植物系ワックス；ミツロウ等の動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャートロプシュワックス等の鉱物・石油系ワックス、エステルワックス等の合成ワックス等が挙げられる。離型剤（A）としては、鉱物・石油系ワックス、合成ワックスが好ましく、なかでも、トナーの低温定着性の観点から、パラフィンワックス、エステルワックスがより好ましく、トナーの保存安定性を向上させる観点から、パラフィンワックスが更に好ましい。離型剤（B）としては、植物系ワックスが好ましく、カルナウバワックスがより好ましい。

[0012] 本発明においては、例えばこれらの離型剤のうち、融点が5℃以上異なる離型剤（A）及び離型剤（B）を選択して使用すればよく、この限りにおいては、離型剤（A）及び離型剤（B）は同一種類のものであってもよいし、異なる種類のものであってもよい。本発明においては、このような融点が異なる離型剤を少なくとも2種用いることで、得られるトナーの定着性が良好となる。

[0013] 離型剤（B）は、離型剤（A）の融点より5℃以上高い融点を有する離型剤であるが、トナー製造時における小粒径での凝集制御が可能な離型剤粒子を得ることができ、得られるトナーの定着性に優れる観点から、その融点が離型剤（A）より6℃以上高い離型剤であることが好ましく、離型剤（A）より

8℃以上高い離型剤であることがより好ましい。なお、離型剤（A）と離型剤（B）の融点の差の上限値には特に制限はないが、トナーの低温定着性の観点から、その上限値は30℃であることが好ましく、20℃であることがより好ましい。すなわち、トナーの定着性の観点から、離型剤（A）と離型剤（B）の融点の差は、6～30℃が好ましく、7～20℃がより好ましく、8～20℃がより好ましく、8～9℃が更に好ましい。

このような融点を有する離型剤を使用することで、低温定着による定着においても、トナーから離型剤が滲み出し離型効果が促進され低温定着が可能となると考えられる。

なお、本発明においては、離型剤の融点は、示差走査熱量計を用いて測定することができ、具体的には後述の方法で測定することができる。

[0014] 本発明においては、得られるトナーの定着性の観点から、前記離型剤（A）及び離型剤（B）は、各々が、カルナウバワックス、パラフィンワックス、ポリオレフィン及びフィッシュアトロプシュから選ばれるいずれかであることが好ましく、より好ましくは、そのいずれかがカルナウバワックスであり、更に好ましくは、離型剤（B）がカルナウバワックスであり、離型剤（A）が、パラフィンワックス、ポリオレフィン及びフィッシュアトロプシュから選ばれるいずれかである。

離型剤分散液中の離型剤粒子には、トナーの定着性の観点から、離型剤（A）と離型剤（B）を重量比（離型剤（A）／離型剤（B））で5／95～95／5含有することが好ましく、10／90～90／10含有することがより好ましく、15／85～85／15含有することがさらに好ましく、40／60～50／50含有することがさらに好ましい。

離型剤粒子は、前記融点の異なる2種の離型剤を含有することにより本発明の効果を奏するが、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、他の離型剤を含有することができる。

定着性及び保存安定性に優れた電子写真用トナーを得る観点から、全離型剤中の本発明における離型剤（A）及び該離型剤（B）の総量は90重量％以

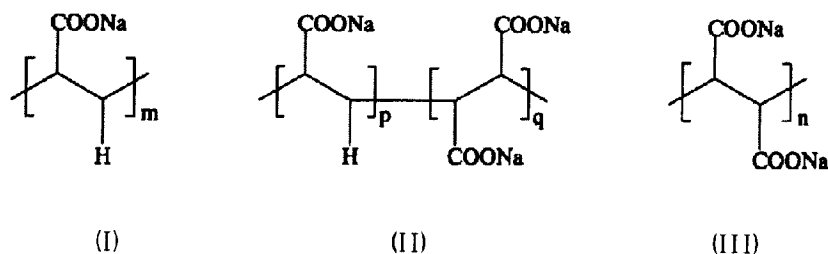
上が好ましく、99重量%以上がより好ましく、100重量%であることがさらに好ましい。

[0015] ポリカルボン酸塩

前記離型剤粒子を含む離型剤分散液は、前記離型剤（A）と離型剤（B）と共にポリカルボン酸塩を含有してなることに特徴を有する。ポリカルボン酸塩を用いることで、前記離型剤（A）と離型剤（B）及びポリカルボン酸塩との交互作用により、樹脂粒子と離型剤粒子との適度な凝集及び合一が可能となると考えられる。

本発明において使用するポリカルボン酸塩の好ましい具体例としては、トナー作製時の凝集性や遊離防止の観点から、ポリアクリル酸塩、アクリル酸－マレイン酸共重合体の塩、ポリマレイン酸塩等が好ましく挙げられ、アクリル酸－マレイン酸共重合体の塩が好ましい。塩としては、アルカリ金属塩が好ましく、ナトリウム塩が好ましい。具体的には、下記式（I）～（III）で示されるポリアクリル酸ナトリウム、アクリル酸－マレイン酸共重合体のナトリウム塩、ポリマレイン酸ナトリウム等が好ましく挙げられるが、同様の観点から、アクリル酸－マレイン酸共重合体のナトリウム塩であることがより好ましい。

[0016] [化1]



[0017] ポリカルボン酸塩のポリマー末端基の中和度は、分散剤としての効果の観点から、50～100%が好ましく、70～100%がより好ましく、更に好ましくは、90～100%である。ここで、中和度とは、ポリカルボン酸塩水溶液の電位差滴定することにより測定された値を意味する。

[0018] ポリカルボン酸塩の重量平均分子量は、微細な離型剤粒子を得ることがで

きる観点から、3,000～90,000であることが好ましく、より好ましくは、10,000～50,000である。この重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定できる。

ポリカルボン酸塩を形成するカチオンとしては、特に限定されないが、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属のイオン、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属のイオンのほかにアンモニウムイオンやアルキルアンモニウムイオン等が使用できる。これらの中でも離型剤の分散性の観点から、アルカリ金属のイオンが好ましく、ナトリウムイオンがより好ましい。

[0019] 離型剤分散液中には、トナー作成時の凝集工程時の凝集制御、及び得られるトナー中の離型剤の分散性の観点から、ポリカルボン酸塩を、好ましくは0.1～5重量%、より好ましくは0.5～2.5重量%含有する。また、離型剤分散液中には、同様の観点から、離型剤合計量100重量部に対し、0.2～15重量部のポリカルボン酸塩を含有することが好ましく、より好ましくは0.4～10重量部、さらに好ましくは0.6～6重量部含有する。

[0020] 離型剤粒子

離型剤粒子は、通常これを含む離型剤粒子の分散液、すなわち離型剤分散液として得られる。

離型剤分散液中における離型剤の固形分濃度は、乳化性及び分散液の保存安定性の観点から5～40重量%が好ましく、10～35重量%がより好ましく、15～35重量%がさらに好ましい。また、離型剤分散液の保存安定性の観点から、離型剤分散液のpHは5～10であることが好ましく、より好ましくは6～9.5である。

[0021] また、離型剤分散液中には、トナー作成時の凝集工程時の凝集制御、及び得られるトナー中の離型剤の分散性の観点から、離型剤（A）と離型剤（B）を合計で5～40重量%、より好ましくは10～35重量%、更に好ましくは15～30重量%含有する。

なお、離型剤分散液中の離型剤粒子を構成する離型剤（A）と離型剤（B

）の含有割合も前記と同様である。

離型剤分散液中には、前記離型剤（Ａ）、離型剤（Ｂ）、ポリカルボン酸塩と共に、従来公知の乳化剤を本発明の効果を阻害しない範囲において使用することができる。このような乳化剤としては、例えば、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の一塩基酸塩、ポリビニルアルコール等の高分子分散剤などが挙げられる。

[0022] トナーの定着性及び耐久性の観点から、離型剤粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.05\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.1\sim 0.85\text{ }\mu\text{m}$ が更に好ましい。なお、本明細書において、体積中位粒径（ D_{50} ）とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して50%になる粒径を意味する。

離型剤分散液は、前記の構成を有することにより乳化性能に優れたものである。離型剤分散液中における離型剤粒子は、トナーの定着性、耐久性及び凝集性の観点から、その粒度分布が狭いものであることが好ましく、具体的には、CV値（粒度分布の標準偏差／体積中位粒径（ D_{50} ） $\times 100$ ）で50%以下であることが好ましく、より好ましくは45%以下、更に好ましくは40%以下である。ここで、離型剤粒子の粒径及び粒度分布は、光散乱式粒度分布測定機を使用して、具体的には後述の方法で測定することができる。

このようにして得られた離型剤分散液は、良好な乳化性能及び乳化安定性を有し、長期に渡り安定である。また、そのトナー作成時の凝集工程時の凝集制御が向上することから、トナーの粒形制御が可能となり、電子写真用トナーに好適に用いることができる。また、離型剤粒子は、後述するように、樹脂粒子と離型剤粒子を凝集及び合一して得られるトナーに用いられ、これにより、本発明の効果を奏するものである。

[0023] 前記離型剤粒子は、水系媒体中で、離型剤（Ａ）、及び該離型剤（Ａ）の融点より 5°C 以上高い融点を有する離型剤（Ｂ）を、ポリカルボン酸塩の存在下で乳化する方法により得る。

具体的には、前記離型剤（Ａ）及び前記離型剤（Ｂ）を、水系媒体中に、ポリカルボン酸塩の存在下で分散し、好ましくは離型剤（Ｂ）の融点以上に加熱しながら、例えば強いせん断力を有するホモジナイザー、圧力吐出型ホモジナイザー、超音波分散機等で微粒子状に分散させ、離型剤粒子の分散液とすることができる。

[0024] 前記水系媒体は、水を主成分とするものである。環境性の観点から、水系媒体中の水の含有量は８０重量％以上が好ましく、９０重量％以上がより好ましく、１００重量％がさらに好ましい。

水系媒体中の水以外の成分としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系有機溶媒やアセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等の水に溶解する有機溶媒が挙げられる。これらのなかでは、トナーへの混入を防止する観点から、樹脂を溶解しない有機溶媒である、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系有機溶媒が使用できる。本発明では、実質的に有機溶剤を用いることなく、水のみを用いて樹脂を微粒化させることが好ましい。

また、分散温度は、離型剤の乳化性の点から、６０～１２０℃であることが好ましく、８０～１１０℃あることがより好ましく、８０～１００℃であることが更に好ましい。

[0025]（工程（２））

工程（２）は、得られた離型剤粒子と樹脂粒子を凝集及び合一させる工程である。すなわち、本発明の電子写真用トナーは、前述の離型剤粒子と樹脂粒子を凝集及び合一させて得られるものである。

樹脂粒子

本発明における樹脂粒子は、該樹脂粒子が水系媒体中に分散している樹脂粒子分散液として得られる。本発明における樹脂粒子は、トナーの低温定着性及び耐久性の観点からポリエステルを含有することが好ましい。ポリエステルの含有量は、同様の観点から、樹脂中、５０重量％以上が好ましく、６０重量％以上がより好ましく、７０重量％以上がより好ましく、８０重量％

以上がさらに好ましく、実質100重量%であることがさらに好ましい。樹脂粒子を構成する樹脂としては、ポリエステル以外に、トナーに用いられる公知の樹脂、例えば、ポリエステル、スチレンアクリル共重合体、エポキシ、ポリカーボネート、ポリウレタン等を使用することができる。

[0026] ポリエステルを使用する場合、その原料モノマーは、特に限定されないが、公知のアルコール成分と、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル等の公知のカルボン酸成分が用いられる。

カルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、コハク酸等のジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸等の炭素数1～20のアルキル基又は炭素数2～20のアルケニル基で置換されたコハク酸等の2価のカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸、それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル（炭素数1～3）エステル等が挙げられる。

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

[0027] また、アルコール成分としては、具体的には、ポリオキシプロピレン-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン等のビスフェノールAのアルキレン（炭素数2～3）オキサイド（平均付加モル数1～16）付加物、水素添加ビスフェノールA、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1，4-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、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、又はそれらのアルキレン（炭素数2～4）オキサイド（平均付加モル数1～16）付加物等が挙げられる。前記アルコールは、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0028] ポリエステルは、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて、必要に応じエステル化触媒を用いて、180～250℃程度の温度で縮重合することにより製造することができる。

エステル化触媒としては、酸化ジブチル錫、ジオクチル酸錫等の錫化合物やチタンジイソプロピレートビストリエタノールアミネート等のチタン化合物等のエステル化触媒を使用することができる。エステル化触媒の使用量は、アルコール成分とカルボン酸成分の総量 100 重量部に対して、0.01～1 重量部が好ましく、0.1～0.6 重量部がより好ましい。

[0029] ポリエステルは、結晶性ポリエステル及び非晶質ポリエステルのいずれであってもよいが、トナーの定着性及び帯電性の観点から、非晶質ポリエステルであることが好ましい。

本発明において、「非晶質ポリエステル」とは、軟化点と吸熱の最大ピーク温度の比（軟化点／吸熱の最大ピーク温度）で定義される結晶性指数が好ましくは 1.3 より大きく 4 以下、より好ましくは 1.5～3 であるものをいう。トナーの定着性と保存安定性の観点から、ポリエステルの軟化点は 70～165℃が好ましく、90～165℃であることがより好ましく、ガラス転移点は 50～85℃が好ましく、55～85℃であることがより好ましい。酸価は、同様の観点から、6～35 mg KOH/g が好ましく、10～35 mg KOH/g がより好ましく、15～35 mg KOH/g がさらに好ましい。軟化点や酸価はアルコールとカルボン酸の仕込み比率、縮重合の温度、反応時間を調節することにより所望のものを得ることができる。

[0030] 尚、本発明において、ポリエステルには、未変性のポリエステルのみならず、実質的にその特性を損なわない程度に変性されたポリエステルも含まれる。変性されたポリエステルとしては、例えば、特開平 11-133668 号公報、特開平 10-239903 号公報、特開平 8-20636 号公報等に記載の方法によりフェノール、ウレタン、エポキシ等によりグラフト化やブロック化したポリエステルや、ポリエステルユニットを含む 2 種以上の樹脂ユニットを有する複合樹脂が挙げられる。

[0031] なお、樹脂粒子が複数の樹脂を含有する場合には、前記樹脂粒子を構成する樹脂の軟化点、ガラス転移点、及び酸価は、各樹脂の混合物としての軟化点、ガラス転移点、酸価を意味し、各々の値は前記ポリエステルの値と同様

の値であることが好ましい。

さらに、ポリエステルを含有する場合、樹脂粒子を構成する樹脂は、トナーの低温定着性及び耐ホットオフセット性及び耐久性の観点から、軟化点異なる２種類のポリエステルを含有することができ、一方のポリエステル（Ⅰ）の軟化点は 70°C 以上 115°C 未満が好ましく、他方のポリエステル（Ⅱ）の軟化点のポリエステルの軟化点は 115°C 以上 165°C 以下が好ましい。ポリエステル（Ⅰ）とポリエステル（Ⅱ）の重量比（Ⅰ／Ⅱ）は、 $10/90 \sim 90/10$ が好ましく、 $50/50 \sim 90/10$ がより好ましい。

[0032] 本発明においては、樹脂粒子を構成する樹脂を分散させるに際し、水系媒体中で行うことが好ましい。樹脂を分散させる水系媒体は水を主成分とするものであり、前述の離型剤分散液で使用したものと同様のものを使用することができる。

樹脂粒子分散液中には、前記樹脂とともに必要に応じて着色剤、荷電制御剤などの添加剤を含有させることができる。

[0033] 着色剤としては、特に制限はなく公知の着色剤がいずれも使用できる。具体的には、カーボンブラック、無機系複合酸化物、クロムイエロー、ベンジンイエロー、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、ブリリアンカーミン３Ｂ、ブリリアンカーミン６Ｂ、レーキレッドＣ、ベンガル、フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン等の種々の顔料やアクリジン系、アゾ系、ベンゾキノロン系、アジン系、アントラキノロン系、インジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系等の各種染料を、１種を単独で又は２種以上を組み合わせ使用することができる。

着色剤の含有量は、樹脂１００重量部に対して、２０重量部以下が好ましく、 $0.01 \sim 10$ 重量部がより好ましい。

[0034] 荷電制御剤としては、例えば安息香酸の金属塩、サリチル酸の金属塩、アルキルサリチル酸の金属塩、カテコールの金属塩、含金属ビスアゾ染料、第四級アンモニウム塩などが挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

荷電制御剤のトナー中の含有量は、樹脂 100 重量部に対して、10 重量部以下が好ましく、0.01～5 重量部がより好ましい。

[0035] 本発明においては、樹脂粒子を分散液として製造するに際して、樹脂の分散安定性の向上などの観点から、樹脂 100 重量部に対して、好ましくは 10 重量部以下、より好ましくは 5 重量部以下、より好ましくは 0.1～3 重量部、さらに好ましくは 0.5～2 重量部の界面活性剤を存在させることが好ましい。

界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル系、スルホン酸塩系、せっけん系等のアニオン性界面活性剤；アミン塩型、4 級アンモニウム塩型等のカチオン性界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤などが挙げられる。これらの中でも、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等のイオン性界面活性剤が好ましい。非イオン性界面活性剤は、アニオン性界面活性剤又はカチオン性界面活性剤と併用されるのが好ましい。前記界面活性剤は、1 種を単独で用いてもよいが、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0036] 前記アニオン性界面活性剤の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、アルキルエーテル硫酸ナトリウムなどが挙げられる。これらの中でもドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが好ましい。

また、前記カチオン性界面活性剤の具体例としては、アルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

[0037] 非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類あるいはポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコ

ールモノオレエート等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、オキシエチレン／オキシプロピレンブロックコポリマー等が挙げられる。

[0038] 前記樹脂粒子を分散液として調製するに際しては、樹脂にアルカリ水溶液を加え、樹脂及び必要に応じて用いられる添加剤を分散させることが好ましい。

前記アルカリ水溶液は1～20重量%の濃度のものが好ましく、1～10重量%の濃度のものがより好ましく、1.5～7.5重量%の濃度のものがさらに好ましい。用いるアルカリについては、樹脂が塩になったときその界面活性を高めるようなアルカリを用いることが好ましい。具体的には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの1価のアルカリ金属の水酸化物などが挙げられる。

分散後、好ましくは樹脂のガラス転移点以上の温度で中和させた後、樹脂のガラス転移点以上の温度で水系媒体を添加することによって、乳化させることにより、樹脂粒子を製造することができる。

[0039] 前記水系媒体の添加速度は、乳化を効果的に実施し得る点から、樹脂100g当たり好ましくは0.1～50g/分、より好ましくは0.5～40g/分、さらに好ましくは1～30g/分である。この添加速度は、一般にO/W型の乳化液を実質的に形成するまで維持すればよく、O/W型の樹脂粒子の分散液を形成した後の水の添加速度に特に制限はない。

当該樹脂粒子を分散液として製造するために用いる水系媒体としては、前述の樹脂粒子を構成する樹脂の分散に用いられる水系媒体と同じものを挙げることができ、好ましくは、脱イオン水又は蒸留水である。

水系媒体の量は、後の凝集処理で均一な凝集粒子を得る観点から、樹脂100重量部に対して100～2,000重量部が好ましく、150～1,500重量部がより好ましい。得られる樹脂粒子の分散液の安定性と取扱い性などの観点から、樹脂粒子の分散液の固形分濃度は、好ましくは7～50重量%、より好ましくは7～40重量%、さらに好ましくは10～35重量%になるように水系媒体の量を選定する。なお、固形分には樹脂、顔料、非イ

オン性界面活性剤などの不揮発性成分が含まれる。

- [0040] また、乳化の際の温度は、微細な樹脂粒子を調製する観点から、樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移点以上かつ軟化点以下の範囲であることが好ましい。前記範囲の温度で行うことにより、乳化がスムーズに行われ、また加熱に特別の装置を必要としない。この点から、前記温度は、（樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移点＋１０℃）（「ガラス転移点より１０℃高い温度」を意味する、以下同様の表記は同様に解する）以上であることが好ましく、また、（前記樹脂の軟化点－５℃）以下であることが好ましい。

このようにして得られた樹脂粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）は、後の凝集処理での均一な凝集を行うために、好ましくは０．０２～２μm、より好ましくは０．０５～１μm、さらに好ましくは０．０５～０．６μmである。

- [0041] 樹脂粒子を分散液として得る他の方法としては、例えば、まず、目的とする樹脂粒子原料として重縮合性単量体を水系媒体中に例えば機械的シェアや超音波などにより乳化分散させる工程を有する方法が挙げられる。この際、必要に応じて、重縮合触媒、界面活性剤などの添加剤も水溶性媒体に添加する。そして、得られた溶液に対して例えば加熱などを施すことで、重縮合を進行させる。樹脂がポリエステルである場合は、前述のポリエステルの重縮合性単量体、重縮合触媒が使用でき、界面活性剤としては前述のものが同様に使用できる。

通常、重縮合樹脂は重合時に脱水を伴うために一般には水系媒体中では進行しにくい。しかしながら、例えば、水系媒体中にミセルを形成するような界面活性剤とともに重縮合性単量体を水系媒体中に乳化させた場合、単量体がミセル中のミクロな疎水場に置かれることによって、脱水反応が進みやすくなり、生成した水はミセル外の水系媒体中に排出されて重合を進行させることができる。このようにして、低エネルギーで、水系媒体に重縮合樹脂の樹脂粒子が分散した樹脂粒子分散液が得られる。

- [0042] 凝集工程

本発明のトナーの製造方法においては、前述のようにして得られた離型剤

粒子と樹脂粒子とを凝集及び合一させるが、具体的には、前記離型剤分散液と前記樹脂粒子分散液を混合し、好ましくは、これに凝集剤を添加して凝集粒子分散液を得た後、得られた凝集粒子分散液中の凝集粒子を合一して合一粒子を得ることにより製造することができる。

離型剤分散液と樹脂粒子分散液を混合する際の離型剤粒子と樹脂粒子の混合割合、あるいは得られた凝集粒子中における離型剤と樹脂粒子の含有割合は、トナーの低温定着性及び保存安定性を確保する観点から、離型剤と樹脂の重量比（離型剤／樹脂）で、 $1/99 \sim 15/85$ であることが好ましく、 $2/98 \sim 12/88$ であることがより好ましく、 $3/97 \sim 10/90$ であることがさらに好ましい。

[0043] 凝集剤としては、有機系の凝集剤では、有機塩、ポリエチレンジイミン等、無機系の凝集剤では、無機金属塩、無機アンモニウム塩、金属錯体等が用いられる。有機塩としては、例えば、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウムが、無機金属塩としては、例えば、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム等の金属塩、及びポリ塩化アルミニウム等の無機金属塩重合体が挙げられる。無機アンモニウム塩としては、例えば硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウムなどが挙げられる。

本発明においては、高精度のトナーの粒径制御及びシャープな粒度分布を達成する観点から、前記凝集剤のうち、1価の塩を用いることが好ましい。ここで1価の塩とは、該塩を構成する金属イオン又は陽イオンの価数が1であることを意味する。1価の塩としては、前記無機金属塩、アンモニウム塩等の無機系凝集剤が用いられるが、本発明においては、分子量350以下の水溶性含窒素化合物が好ましく用いられる。

[0044] 分子量350以下の水溶性含窒素化合物は、一次粒子を速やかに凝集させる観点から、酸性を示す化合物であることが好ましく、その10重量%水溶液の25℃でのpH値が4～6であるものが好ましく、4.2～6のものがより好ましい。また、高温高湿におけるトナーの帯電性を維持する観点から

、その分子量が350以下のものが好ましく、300以下のものがより好ましい。このような水溶性含窒素化合物としては、例えば、ハロゲン化アンモニウム、硫酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、サリチル酸アンモニウム等のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウムハライド等の4級アンモニウム塩等が挙げられるが、トナーの粒径制御の点から、硫酸アンモニウム（10重量%水溶液の25℃でのpH値、以下単にpH値という：5.4）、塩化アンモニウム（pH値：4.6）、臭化テトラエチルアンモニウム（pH値：5.6）、臭化テトラブチルアンモニウム（pH値：5.8）が好ましく挙げられる。

[0045] 凝集剤の使用量は、凝集剤の価数により異なるが、一般に、凝集粒子分散液中の凝集剤の濃度を0.0001～10モル/Lとする量であればよい。一般に、トナーの帯電性、特に高温高湿環境の帯電特性の観点から、樹脂100重量部に対して、50重量部以下が好ましく、40重量部以下がより好ましく、30重量部以下がさらに好ましい。また、凝集性の観点から、樹脂100重量部に対して1重量部以上が好ましく、3重量部以上がより好ましく、5重量部以上がさらに好ましい。以上の点を考慮して、凝集剤の使用量は、樹脂100重量部に対して1～50重量部が好ましく、3～40重量部がより好ましく、5～30重量部がさらに好ましい。

[0046] 凝集の際には、凝集性及び凝集粒子を小粒径でシャープな粒度分布に制御する観点から、前記凝集系内の温度を（樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移点+25）℃以下の温度とすることが好ましく、粗大粒子の抑制の観点から、より好ましくは（ガラス転移点-30）℃～（ガラス転移点+25℃）、さらに好ましくは25℃～（ガラス転移点+15）℃、さらにより好ましくは35℃～（ガラス転移点+5）℃の範囲である。

凝集剤の添加の際には、凝集剤は水系媒体溶液にして添加することができる。凝集剤は、一時に添加しても良いし、連続的あるいは断続的に添加してもよい。また、分割して添加することもできる。凝集剤の添加時及び添加終了後には十分な攪拌をすることが好ましい。

[0047] 凝集粒子分散液中の凝集粒子のガラス転移点は、トナーの保存安定性の観点から、 $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $52 \sim 75^{\circ}\text{C}$ であり、更に好ましくは $55 \sim 70^{\circ}\text{C}$ である。

この凝集粒子分散液に含まれる凝集粒子は、得られるトナーの小粒径化の観点から、その体積中位粒径（ D_{50} ）が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2 \sim 9 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。また粒度分布の変動係数（CV値）は30%以下であることが好ましく、より好ましくは28%以下、さらに好ましくは25%以下である。

凝集粒子の分散液中における固形分濃度は、凝集粒子分散液の凝集制御の観点から、5～50重量%であることが好ましく、より好ましくは5～40重量%である。

[0048] 本発明においては、離型剤等のトナー粒子からの流出を防止する、あるいはカラートナーにおいて、各色間の帯電量を同レベルにする等の観点から、前記凝集粒子分散液に、樹脂微粒子分散液を一時に又は複数回分割して添加して、樹脂微粒子付着凝集粒子を得る工程を経てトナーを製造することが好ましい。

本発明においては、凝集粒子を構成する樹脂粒子（以下、「本発明における樹脂粒子」ということがある）に対して、凝集粒子に付着させる樹脂微粒子を、以後単に「樹脂微粒子」と呼ぶ。

[0049] 樹脂微粒子を複数回に分割して添加する場合、各々の樹脂微粒子の量は同量であることが好ましく、また、樹脂微粒子を分割して添加する場合には、各々の樹脂微粒の量は同量であることが好ましい。また、樹脂微粒子を複数回に分割して添加する場合、その回数については特に制限はないが、形成される凝集粒子の粒度分布の観点から、2～10回が好ましく、2～8回がより好ましい。

本発明においては、凝集粒子に添加される樹脂微粒子としては、特に制限はなく、例えば本発明における樹脂粒子と同様にして調製したものを用いることができる。

本発明においては、樹脂微粒子は、本発明における樹脂粒子と同じものであってもよく、異なるものであってもよいが、トナーの低温定着性や保存安定性の観点から、好ましくは本発明における樹脂粒子とはガラス転移点、軟化点、分子量等の異なる物性を有する樹脂微粒子である。

前記樹脂微粒子の添加時期は、凝集粒子に付着させることができれば特に制限はないが、樹脂微粒子付着凝集粒子の粒径制御の観点から、最初の凝集剤の添加終了後、合一粒子の製造工程までの間であることが好ましい。

[0050] 凝集粒子分散液における凝集粒子と樹脂微粒子の配合比（凝集粒子／樹脂微粒子）は、トナーの低温定着性、保存安定性の観点から、重量比で0.1～3.0であることが好ましく、より好ましくは0.2～2.5であり、更に好ましくは0.3～2.0である。

高画質化の観点から、樹脂微粒子付着凝集粒子の体積中位粒径（D50）は1～10 μm であることが好ましく、2～10 μm がより好ましく、3～9 μm がさらに好ましい。

[0051] 本発明においては、凝集後あるいは樹脂微粒子添加終了後、さらなる不必要な凝集を防止する観点から、合一前に、凝集停止剤を添加することが好ましい。凝集停止剤として界面活性剤を用いることが好ましいが、アニオン性界面活性剤を用いることがより好ましい。アニオン性界面活性剤のうち、アルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、及び直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を添加することがさらに好ましい。

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

[0052] 前記凝集停止剤の添加量は、凝集停止性およびトナーへの残留性の観点から、凝集粒子を構成する樹脂あるいは樹脂粒子付着凝集粒子を構成する樹脂（すなわち、凝集粒子を構成する樹脂及び樹脂微粒子を構成する樹脂の総量）100重量部に対して、好ましくは0.1～15重量部、より好ましくは0.1～10重量部、さらに好ましくは0.1～8重量部である。凝集停止

剤は、前記添加量であれば、いかなる形態で添加してもよいが、生産性の観点から、水溶液で添加することが好ましい。前記各塩は、一時に添加しても良いし、断続的あるいは連続的に添加してもよい。

[0053] 合一工程

本発明では、前記凝集粒子あるいは樹脂微粒子付着凝集粒子の製造後に、これらを融着、合一させて合一粒子を得ることが好ましい。

樹脂微粒子付着凝集粒子は、合一の際、凝集粒子中の樹脂粒子や離型剤粒子同士、樹脂微粒子付着凝集粒子中の樹脂粒子や離型剤粒子同士、樹脂微粒子同士、及び、樹脂微粒子付着凝集粒子中の凝集粒子と樹脂微粒子とが、主として物理的に付着している状態であったものが、凝集粒子が一体となり合一されると共に、樹脂微粒子同士が、及び凝集粒子と樹脂微粒子が融着されて一体となり、合一粒子となっていると推定される。

[0054] 合一時における加熱温度は、凝集粒子のガラス転移点以上かつ100℃以下となるような温度であることが好ましく、より好ましくは凝集粒子のガラス転移点以上かつ90℃以下となるような温度、さらに好ましくは凝集粒子のガラス転移点以上かつ85℃以下となるような温度である。これより低い温度では、融着が進行しないことがある。またこれより温度が高いと、離型剤の凝集粒子からの遊離が発生することがある。

樹脂微粒子付着凝集粒子の分散液の場合、その加熱温度は、目的とするトナーの形状制御、融着性の観点から、樹脂微粒子を構成する樹脂のガラス転移点以上かつ（該樹脂の軟化点+20℃）以下が好ましく、より好ましくは（該樹脂のガラス転移点+5℃）以上かつ（該樹脂の軟化点+15℃）以下であり、さらに好ましくは（該樹脂のガラス転移点+10℃）以上かつ（該樹脂の軟化点+10℃）以下である。

[0055] トナー粒子

得られた合一粒子は、ろ過などの固液分離工程、洗浄工程、乾燥工程を経て、トナー粒子となる。

前記乾燥工程は、前記合一工程で得られた合一粒子を、必要に応じ、ろ過

などの固液分離工程、洗浄工程等を経た後、乾燥させてトナー粒子を得る工程である。乾燥方法としては、振動型流動乾燥法、スプレードライ法、冷凍乾燥法、フラッシュジェット法等、任意の方法を採用することができる。トナー粒子の乾燥後の水分含量は、トナーの帯電性の観点から、好ましくは1.5重量%以下、さらには1.0重量%以下に調整することが好ましい。

[0056] トナーの高画質化の観点から、合一粒子及びトナー粒子の体積中位粒径（ D_{50} ）は1～10 μm であることが好ましく、2～8 μm がより好ましく、3～8 μm がさらに好ましい。また、前述の合一粒子及びトナー粒子のCV値は、いずれも30%以下が好ましく、より好ましくは25%以下である。トナー（粒子）の粒径及び粒度分布は、後述の方法で測定することができる。

[0057] [電子写真用トナー]

本発明の電子写真用トナーは、前記トナーの製造方法で得られるものである。

本発明の電子写真用トナーの軟化点は、低温定着性の観点から、60～140℃であることが好ましく、より好ましくは65～130℃、さらに好ましくは70～120℃である。また、ガラス転移点は、トナーの耐久性の観点から、30～80℃が好ましく、40～70℃がより好ましい。なお、軟化点及びガラス転移点の測定方法は、樹脂におけるこれらの測定方法に準ずる。

本発明の電子写真用トナー中における離型剤については、その含有量は、トナー中の結着樹脂100重量部に対し、トナーの定着性の観点から好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは1～18重量部、さらに好ましくは1.5～15重量部である。着色剤及び荷電制御剤を含有する場合は、着色剤については、その含有量は、トナー中の結着樹脂100重量部に対し、好ましくは20重量部以下、より好ましくは0.01～10重量部であり、荷電制御剤については、トナー中の結着樹脂100重量部に対し、好ましくは10重量部以下、より好ましくは0.01～5重量部である。

[0058] 本発明のトナーは、前記得られたトナー粒子をそのままトナーとして使用してもよいし、外添剤として流動化剤等の助剤をトナー粒子表面に添加処理したものをトナーとして使用することができる。外添剤としては、表面を疎水化処理したシリカ微粒子、酸化チタン微粒子、アルミナ微粒子等の無機微粒子やポリメチルメタクリレート、シリコーン樹脂等のポリマー微粒子等、公知の微粒子が使用できる。

外添剤の配合量は、外添剤による処理前のトナー粒子100重量部に対して、1～5重量部が好ましく、1.5～3.5重量部がより好ましい。

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

実施例

[0059] 以下の実施例等においては、各性状値は次の方法により測定、評価した。

[樹脂の酸価]

JIS K0070に従って測定する。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。

[0060] [樹脂の軟化点及びガラス転移点]

(1) 軟化点

フローテスター(島津製作所社製、「CFT-500D」)を用い、1gの試料を昇温速度6℃/分で加熱しながら、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す。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する。

[0061] (2) ガラス転移点

示差走査熱量計(Parkin Elmer社製、Pyris6 DSC)を用いて200℃まで昇温し、その温度から降温速度10℃/分で-10℃まで冷却した試料を昇温速度10℃/分で測定する。軟化点より20℃以上低い温度でピークが観測される場合にはそのピークの温度を、また軟化点より20℃以上低い温度で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高温側のベースラインの延長線との交点の温度を、ガラス転移点として読み取る。なお、ガラス転移点は、樹脂の非晶質部分に特有の物性であり、一般には非晶質ポリエステルで観測されるが、結晶性ポリエステルでも非晶質部分が存在する場合には観測されることがある。

[0062] [離型剤の融点]

示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC210）を用いて20℃から昇温速度10℃/分で測定し、最大ピーク温度を融点とする。

[0063] [ポリアクリル酸塩の分子量]

GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）

測定装置：CO-8010（東ソー社製）により、下記条件で測定する。なお試料の分子量は、標準物質にポリエチレングリコールを用いあらかじめ作成した検量線に基づき算出する。

カラム：TSK PWXL+G4000PWXL+G2500PWXL（いずれも東ソー社製）

カラム温度：40℃

溶離液：0.2mol/L リン酸緩衝液/アセトニトリル（9/1）

流速：1.0mL/min

注入量：0.1mL

[0064] [樹脂粒子、樹脂微粒子及び離型剤粒子の粒径]

（1）測定装置：レーザー散乱型粒径測定機（堀場製作所製、LA-920）

（2）測定条件：測定用セルに蒸留水を加え、吸光度を適正範囲になる温度で体積中位粒径（D50）を測定する。粒度分布は、CV値（粒度分布の標準偏差/体積中位粒径（D50）×100）で示す。

[0065] [分散液の固形分濃度]

赤外線水分計（ケット科学研究所社製：FD-230）を用いて、分散液5gを乾燥温度150℃、測定モード96（監視時間2.5分/変動幅0.05%）にて、水分%を測定する。固形分は下記の式に従って算出した。

$$\text{固形分（\%）} = 100 - M$$

M：水分（％）＝ $[(W-W_0)/W] \times 100$

W：測定前の試料重量（初期試料重量）

W₀：測定後の試料重量（絶対乾燥重量）

[0066] 〔凝集粒子、樹脂微粒子付着凝集粒子、合一粒子の粒径〕

- ・測定機：コールターマルチサイザー III（ベックマンコールター社製）
- ・アパチャー径：50 μm
- ・解析ソフト：マルチサイザーIIIバージョン3.51（ベックマンコールター社製）
- ・電解液：アイソトンII（ベックマンコールター社製）

測定条件：凝集粒子分散液、樹脂微粒子付着凝集粒子分散液又は合一粒子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、その粒度分布から体積中位粒径（D50）を求める。粒度分布は、CV値（粒度分布の標準偏差／体積中位粒径（D50）×100）で示す。また微粉量は個数平均粒径における2 μm以下の粒径の成分の含有割合（個数％）で表す。

[0067] 〔トナーの粒径〕

- ・測定機：コールターマルチサイザーIII（ベックマンコールター社製）
- ・アパチャー径：50 μm
- ・解析ソフト：マルチサイザーIIIバージョン3.51（ベックマンコールター社製）
- ・電解液：アイソトンII（ベックマンコールター社製）
- ・分散液：エマルゲン109P（花王社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、HLB：13.6）を5重量％濃度となるように前記電解液に溶解させて分散液を得る。
- ・分散条件：前記分散液5 mLに測定試料10 mgを添加し、超音波分散機にて1分間分散させ、その後、電解液25 mLを添加し、さらに、超音波分散機にて1分間分散させて、試料分散液を作製する。
- ・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、その粒度分布から体積中位粒径（D50）を求める。

・粒度分布は、CV値（粒度分布の標準偏差／体積中位粒径（D50）×100）（%）で示す。

[0068] ポリエステル製造例1（ポリエステルAの製造）

ポリオキシプロピレン（2.2）-2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン8,320g、ポリオキシエチレン（2.0）-2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン80g、テレフタル酸1,592g及び酸化ジブチル錫（エステル化触媒）32gを窒素雰囲気下、常圧（101.3kPa）下230℃で5時間反応させ、さらに減圧（8.3kPa）下で反応させた。210℃に冷却し、フマル酸1,672g、ハイドロキノン8gを加え、5時間反応させた後に、さらに減圧下で反応させて、ポリエステルAを得た。ポリエステルAの軟化点は110℃、ガラス転移点は66℃、酸価は24.4mg KOH/gであった。

[0069] ポリエステル製造例2（ポリエステルBの製造）

ポリオキシプロピレン（2.2）-2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン4,176g、ポリオキシエチレン（2.0）-2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン3,881g、テレフタル酸2,253g、ドデセニルコハク酸無水物322g、トリメリット酸無水物945g及び酸化ジブチル錫15gを窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、220℃で攪拌し、ASTM D36-86に従って測定した軟化点が120℃に達するまで反応させて、ポリエステルBを得た。ポリエステルBの軟化点は121℃、ガラス転移点は65℃、酸価は21.0mg KOH/gであった。

[0070] 樹脂粒子分散液製造例1（樹脂粒子分散液Aの製造）

2リットル容のステンレス釜で、ポリエステルA 390.0g、ポリエステルB 210.0g、銅フタロシアニン顔料（ECB-301：大日精化工業社製）45g、及び、アニオン性界面活性剤（花王社製「ネオペレッ

クスG-15」ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム15重量%水溶液) 20.0g、非イオン性界面活性剤「エマルゲン 430 (花王社製)」ポリオキシエチレン (26mol) オレイルエーテル (HLB: 16.2) 6.0g、及び5重量%水酸化カリウム水溶液278.5gをカイ型の攪拌機で200r/minの攪拌下、95℃で分散させた。カイ型の攪拌機で200r/minの攪拌下で2時間保持した。続いて、カイ型の攪拌機で200r/minの攪拌下、脱イオン水1222gを6g/分で滴下した。また、系の温度は95℃に保持した。25℃まで冷却後、カイ型の攪拌機で200r/minの攪拌下、水溶性のオキサゾリン基を含有する重合体「日本触媒社製 エポクロスWS-700」28gを添加し、その後95℃に温度を上げ95℃を1時間保持した。

冷却後、200メッシュ (目開き: 105 μ m) の金網を通して、微粒化した樹脂粒子分散液Aを得た。得られた樹脂粒子分散液A中の樹脂粒子の体積中位粒径 (D50) は180nm、CV値は28%、固形分濃度は31重量%であった。

[0071] 樹脂粒子分散液製造例2 (樹脂粒子分散液Bの製造)

2リットル容のステンレス釜で、ポリエステルA 390.0g、ポリエステルB 210.0g、及び、アニオン性界面活性剤 (花王社製「ネオペレックスG-15」ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム15重量%水溶液) 20.0g、非イオン性界面活性剤「エマルゲン 430 (花王社製)」ポリオキシエチレン (26mol) オレイルエーテル (HLB: 16.2) 6.0g、及び5重量%水酸化カリウム水溶液278.5gをカイ型の攪拌機で200r/minの攪拌下、95℃で分散させた。カイ型の攪拌機で200r/minの攪拌下で2時間保持した。続いて、カイ型の攪拌機で200r/minの攪拌下、脱イオン水を6g/分で滴下した。また、系の温度は95℃に保持した。冷却後、200メッシュ (目開き: 105 μ m) の金網を通して、微粒化した樹脂粒子分散液Bを得た。得られた樹脂粒子分散液B中の樹脂粒子の体積中位粒径 (D50) は141nm、CV値は24%

、固形分濃度は31重量%であった。

[0072] 離型剤分散液製造例1（離型剤分散液Aの製造） 1リットル容のビーカーで、脱イオン水400gにポリカルボン酸ナトリウム水溶液としてアクリル酸－マレイン酸共重合体のナトリウム塩水溶液、化学式(II)、花王社製「ポイズ521」重量平均分子量： 2.0×10^4 、有効濃度40重量%）7.5gを溶解させた後、これにカルナウバワックス（加藤洋行社製、融点83℃）58gとパラフィンワックスHNP－9（日本精蠟社製、融点75℃）42gを添加し分散させた。この分散液を90～95℃に温度を保持しながら、「Ultrasonic Homogenizer 600W」（日本精機社製）で30分間分散処理を行った後に室温（25℃）まで冷却し、ここにイオン交換水を加え、離型剤固形分20重量%に調整し、離型剤分散液Aを得た。

[0073] 離型剤分散液製造例2（離型剤分散液Bの製造）

離型剤分散液製造例1において、パラフィンワックスHNP－9に変えて、パラフィンワックスHNP－51（日本精蠟社製、融点77℃）を用い、アクリル酸－マレイン酸共重合体のナトリウム塩水溶液に変えて、ポリアクリル酸ナトリウム水溶液（化学式(I)、花王社製「ポイズ530」、重量平均分子量 3.8×10^4 、有効濃度40重量%）を用いた以外は同様にして、離型剤分散液Bを得た。

[0074] 離型剤分散液製造例3（離型剤分散液Cの製造）

離型剤分散液製造例1において、パラフィンワックスHNP－9に変えて、エステルワックスWEP－3（日油社製、融点73℃）を用いた以外は同様にして、離型剤分散液Cを得た。

[0075] 比較製造例1

離型剤分散液製造例1において、離型剤として、パラフィンワックスHNP－9を使用せず、カルナウバワックス（加藤洋行社製、融点83℃）100gを用い、アクリル酸－マレイン酸共重合体のナトリウム塩水溶液に変えて、ポリアクリル酸ナトリウム水溶液（前記式(I)の化合物、花王社製「ポイ

ズ 5 3 0」、重量平均分子量 3.8×10^4 、有効濃度 40 重量%) を用い同様に分散処理を行ったが、粘度上昇し、分散液が得られなかった。

[0076] 比較製造例 2

離型剤分散液製造例 1 において、離型剤として、カルナウバワックスを用いず、パラフィンワックス HNP-9 (日本精蠟社製、融点 75°C) 100 g を用い同様に分散処理を行ったが、離型剤と水が分離し、分散液が得られなかった。

[0077] 比較製造例 3 (離型剤分散液 D の製造)

離型剤分散液製造例 1 において、アクリル酸-マレイン酸共重合体のナトリウム塩水溶液「ポイズ 5 2 1」(花王社製) に変えて、ネオペレックス G 1 5 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 有効成分濃度 15%、花王社製) 6.7 g を用いた以外は同様にして離型剤分散液 D を得た。

[0078] 比較製造例 4 (離型剤分散液 E の製造)

離型剤分散液製造例 1 において、離型剤として、パラフィンワックス HNP-9 を使用せず、カルナウバワックス (加藤洋行社製、融点 83°C) 100 g を用い、アクリル酸-マレイン酸共重合体のナトリウム塩水溶液「ポイズ 5 2 1」(花王社製) に変えて、ラテムル ASK (アルケニルコハク酸ジカリウム 有効成分濃度 28%、花王社製) 3.6 g 用いた以外は同様にして離型剤分散液 E を得た。

[0079] 比較製造例 5 (離型剤分散液 F の製造)

離型剤分散液製造例 1 において、離型剤として、カルナウバワックス (加藤洋行社製、融点 83°C) を使用せず、パラフィンワックス HNP-9 (日本精蠟社製、融点 75°C) 100 g を用い、アクリル酸-マレイン酸共重合体のナトリウム塩水溶液「ポイズ 5 2 1」(花王社製) に変えて、ラテムル ASK (アルケニルコハク酸ジカリウム 有効成分濃度 28%、花王社製) 3.6 g 用いた以外は同様にして、離型剤分散液 F を得た。

[0080] 比較製造例 6

離型剤分散液製造例 1 において、離型剤として、パラフィンワックス HNP

P-9 を使用せず、カルナウバワックス（加藤洋行社製、融点 83℃）100g を用い同様に分散処理を行ったが、粘度上昇し、分散液が得られなかった。

離型剤分散液製造例 1～3 及び比較製造例 1～6 の各々において得られた離型剤分散液 A～F の各々について、その組成及び性状を表 1 に示す。

[0081]

[表1]

表 1

		離型剤分散液 製造例1	離型剤分散液 製造例2	離型剤分散液 製造例3	比較製造例 1	比較製造例 2	比較製造例 3	比較製造例 4	比較製造例 5	比較製造例 6
離型剤	離型剤(A)	種類	パラフィン ワックス	エステル ワックス	-	パラフィン ワックス	パラフィン ワックス	-	パラフィン ワックス	-
		融点(°C)	75	73	-	75	75	-	75	-
	離型剤(B)	種類	カルナウバ ワックス	カルナウバ ワックス	カルナウバ ワックス	カルナウバ ワックス	-	カルナウバ ワックス	-	カルナウバ ワックス
		融点(°C)	83	83	83	-	83	83	-	83
ポリカルボン酸塩		アクリル酸-マレ イン酸共重合体 のナトリウム塩	ポリアクリル酸 ナトリウム	アクリル酸-マ レイン酸共重合 体のナトリウム 塩	ポリアクリル 酸 ナトリウム	アクリル酸- マレイン酸 共重合体の ナトリウム塩	ドデシルベ ンゼン スルホン酸 ナトリウム	アルケニル コハク酸ジカ リウム	アルケニル コハク酸ジカ リウム	アクリル酸- マレイン酸 共重合体の ナトリウム塩
離型剤 分散液	分散液	離型剤分散液A	離型剤分散液 B	離型剤分散液C	※	※	離型剤 分散液D	離型剤 分散液E	離型剤 分散液F	※
	粒径(D50) [nm]	370	400	370	※	※	420	360	330	※
	CV [%]	28	30	30	※	※	35	25	22	※

※:乳化できず

[0082] 実施例 1

樹脂粒子分散液 A 250 g と脱イオン水 58 g と離型剤分散液 A 41 g を脱水管、攪拌機及び熱電対を装備した 2 リットル容 4 つ口フラスコに入れ、室温下（25℃）で混合した。次に、カイ型の攪拌機で攪拌下、この混合物に硫酸アンモニウム 18.2 g を 162 g の脱イオン水に溶解させた水溶液を室温下で 30 分かけて滴下した。次いで、得られた混合溶液を 55℃ まで昇温し、55℃ で保持し体積中位粒径が 4.0 μm の凝集粒子を形成した。

続いて、樹脂微粒子分散液として樹脂粒子分散液 B 23 g と脱イオン水 7.5 g を混合した混合液を 60 分かけて滴下した。この操作を合計 3 回繰り返した。次に、樹脂微粒子分散液として樹脂粒子分散液 A 28 g と脱イオン水 9.0 g を混合した混合液と、硫酸アンモニウム 1.5 g を 15 g の脱イオン水に溶解させた水溶液を同時に 60 分かけて滴下した。この操作を合計 2 回繰り返して、体積中位粒径が 5.0 μm の樹脂微粒子付着凝集粒子分散液を得た。

[0083] 得られた樹脂微粒子付着凝集粒子分散液に、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 27 C、固形分：28 重量%）11.6 g を脱イオン水 450 g で希釈した水溶液を添加した後、80℃ まで 2 時間かけて昇温し 2 時間保持した後、体積中位粒径が 5.0 μm の合一粒子を得た。その後、室温（25℃）まで冷却した。この間に、樹脂微粒子付着凝集粒子が合一粒子へ変化した。

得られた合一粒子を、固液分離のためのろ過工程、乾燥工程、洗浄工程を経てトナー粒子を得た。このトナー粒子 100 重量部に対して、疎水性シリカ（日本アエロジル社製；RY50、個数平均粒径；0.04 μm ）2.5 部、疎水性シリカ（キャボット社製；キャボシル TS720、個数平均粒径；0.012 μm ）1.0 部、及び有機微粒子（日本ペイント社製；ファインスフェア P2000、個数平均粒径；0.5 μm ）0.8 部をヘンシェルミキサーで外添処理し、150 メッシュの篩いを通過した微粒子をシアントナーとし

た。

[0084] 実施例 2

実施例 1 において、離型剤分散液 A 4.1 g に変えて、離型剤分散液 B 4.1 g を用いた以外は同様にしてトナーを得た。

[0085] 実施例 3

実施例 1 において、離型剤分散液 A 4.1 g に変えて、離型剤分散液 C 4.1 g を用いた以外は同様にしてトナーを得た。

[0086] 比較例 1

実施例 1 において、離型剤分散液 A 4.1 g に変えて、離型剤分散液 D 4.1 g を用いた以外は同様にしてトナーを得た。

[0087] 比較例 2

実施例 1 において、離型剤分散液 A 4.1 g に変えて、離型剤分散液 E 2.4 g および離型剤分散液 F 1.7 g を用いた以外は同様にしてトナーを得た。

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1, 2 の各々において得られたトナーについて、以下の方法で、トナー製造工程における凝集時、合一時の微粉、上澄みの状態、定着性及び保存安定性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0088] [凝集時の微粉と上澄みの状態]

トナー製造工程における凝集時の離型剤粒子と樹脂粒子との凝集性について、採取した凝集粒子分散液中の凝集粒子の粒度分布の測定と、採取した凝集粒子分散液の上澄み液の濁りを確認した。凝集粒子の粒度分布において微粉量（粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合（個数%））が多いほど離型剤粒子が樹脂粒子と凝集性が悪いことを示し、また、上澄み液が白濁するものは離型剤が遊離していることを示す。

A：上澄み液は透明である

B：上澄み液が若干白濁している

C：上澄み液が白濁している

[0089] [合一時の微粉と上澄みの状態]

トナー製造工程における合一時の離型剤の遊離について、採取した合一粒子分散液中の合一粒子の粒度分布の測定と、採取した合一粒子分散液の上澄み液の濁りを

凝集時の微粉と上澄みの状態の評価方法と同様にして確認した。合一粒子の粒度分布において微粉量（粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合（個数%））が多いほど離型剤粒子が凝集粒子から遊離しているか、合一の時に遊離したことを示し、また、上澄み液が白濁するものは離型剤が遊離していることを示す。

[0090] [トナーの定着性評価]

上質紙（富士ゼロックス社製、J紙A4サイズ）に市販のプリンタ（沖データ社製、「ML5400」）を用いて画像を出力し、トナーの紙上の付着量が $0.45 \pm 0.03\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 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の長さで未定着画像のまま出力した。同プリンタに搭載されている定着器を温度可変に改造し、温度定着速度34枚/分（A4縦方向）で定着した。得られた定着画像の定着性は以下のテープ剥離法によって評価した。

（テープ剥離法） メンディングテープ（3M製Scotchメンディングテープ810 幅18mm）を長さ50mmに切り、定着した画像上の上端の余白部分に軽く貼り付けた後、500gのおもりをのせ、速さ10mm/sec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度、速さ10mm/secで剥がし、テープ貼付前後の反射画像濃度を前記測定方法に従い測定し、これから下記の式で定着率を算出した。

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

[0091] 剥離後の画像濃度がテープ貼付前の画像濃度と同じ値になった時を定着率100とし、値が小さくなるにつれ定着性が低いことを示す。定着率が90以上を定着性良好とする。

5℃刻みで定着温度の各々で前記試験を行い、コールドオフセットが発生する温度または、定着率90未満となる温度から、ホットオフセットが発生

する温度まで実施する。なお、コールドオフセットとは定着温度が低い場合に、未定着画像上のトナーが十分に溶融せずに、定着ローラーにトナーが付着する現象を指し、一方、ホットオフセットとは定着温度を高温にした場合に、未定着画像上のトナーの粘弾性が低下することで、定着ローラーにトナーが付着する現象を指す。コールドオフセットまたはホットオフセットの発生は定着ローラーが一周した際に、再度、紙上にトナーが付着するか否かで判断することができ、本試験ではべた画像上端から87mmの部分にトナー付着があるか否かで判断した。ここで、ホットオフセット発生温度とは、ホットオフセットが発生し始める温度であり、最高定着温度は、ホットオフセット -5°C である。また、最低定着温度とは、コールドオフセットが発生しないか、あるいは定着率が90以上となる温度のうち、その最低温度をいい、本試験では最低定着温度及びトナーの定着可能温度範囲温度（最高定着温度 $-$ 最低定着温度）で評価した。

[0092] [トナーの保存安定性評価]

20ml容のポリビンにトナー10gをいれ、温度 50°C 、相対湿度40RH%の環境下に開放状態で48時間放置した。放置後、パウダーテスター（ホソカワミクロン社製）で、凝集度を測定し、以下の基準に従って保存安定性を下記基準で評価した。

凝集度が小さいほど保存安定性に優れることを現す。

A：凝集度が10%未満。

B：凝集度が10%以上20%未満。

C：凝集度が20%以上。

なお、具体的にパウダーテスターを使用した凝集度は次のように求めた。

パウダーテスターの振動台に、3つの異なる目開きのフルイを上段 $250\mu\text{m}$ 、中段 $150\mu\text{m}$ 、下段 $75\mu\text{m}$ の順でセットし、その上にトナー2gを乗せ60秒間振動を行い、各フルイ上に残ったトナー重量を測定する。

測定したトナー重量を次式に当てはめて計算し、凝集度 [%] を求める。

凝集度 [%] = $a + b + c$

$$a = (\text{上段フルイ残トナー重量}) / 2 \text{ [g]} \times 100$$

$$b = (\text{中段フルイ残トナー重量}) / 2 \text{ [g]} \times 100 \times (3/5)$$

$$c = (\text{下段フルイ残トナー重量}) / 2 \text{ [g]} \times 100 \times (1/5)$$

[0093] [表2]

表 2

トナー	樹脂粒子 離型剤分散液	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
		離型剤分散液 A	樹脂粒子 分散液 A+B 離型剤分散液 B	樹脂粒子 分散液 A+B 離型剤分散液 C	樹脂粒子 分散液 A+B 離型剤分散液 D	樹脂粒子 分散液 A+B 離型剤分散液 E+F
離型剤粒子の 凝集の成否	凝集時 2 μm 以下微粉量 (個数%)	4%	4%	4%	3%	17%
	凝集時	A	A	A	A	C
	合一時 2 μm 以下微粉量 (個数%)	3%	4%	4%	15%	22%
	合一時	A	A	B	C	C
定着温度幅 (°C)		140-190	145-190	140-180	145-150	※
保存安定性		A	A	B	C	C

※定着可能領域なし

産業上の利用可能性

[0094] 本発明の製造方法によれば、トナー製造時において小粒径で凝集制御が可能であることから、電子写真法、静電記録法、静電印刷法などに好適に使用される電子写真用トナーを得ることができる。

請求の範囲

- [請求項1] (1) 離型剤 (A)、及び該離型剤 (A)の融点より 5℃以上高い融点を有する離型剤 (B)を、水系媒体中、ポリカルボン酸塩の存在下で乳化して離型剤粒子を得る工程、及び (2) 得られた離型剤粒子と樹脂粒子を凝集及び合一させる工程、を含むトナーの製造方法。
- [請求項2] 前記離型剤 (B) の融点が 100℃以下である、請求項 1 記載のトナーの製造方法。
- [請求項3] 前記離型剤 (B) がカルナウバワックスである、請求項 1 又は 2 に記載のトナーの製造方法。
- [請求項4] 前記ポリカルボン酸塩が、アクリル酸－マレイン酸共重合体の塩である、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] 前記ポリカルボン酸塩が、アクリル酸－マレイン酸共重合体のナトリウム塩である、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] 前記ポリカルボン酸塩を、離型剤合計量 100 重量部に対し、0.2～15 重量部存在させる、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] 前記樹脂粒子がポリエステルを含む、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] 前記ポリエステルが非晶質ポリエステルを含む、請求項 7 記載のトナーの製造方法。
- [請求項9] 離型剤 (A) の融点が 60～95℃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] 前記離型剤 (A) がエステルワックスである、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] 離型剤 (A) がパラフィンワックスである、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12] 請求項 1～11 のいずれかに記載の製造方法で得られる電子写真用

トナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/072491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G9/08, G03G9/087

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2008-268866 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),	1, 2, 4-6, 9,
Y	06 November 2008 (06.11.2008), claims 1, 3, 4, 7, 11, 13, 16; paragraphs [0039], [0040], [0048] to [0051], [0063], [0149] to [0153] (Family: none)	10, 12 3, 7, 8, 11
Y	JP 2008-209489 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 11 September 2008 (11.09.2008), paragraphs [0041], [0052], [0053], [0062], [0072] (Family: none)	3, 7, 8, 11

☒ 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
21 February, 2011 (21.02.11)

Date of mailing of the international search report
01 March, 2011 (01.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/072491

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-170663 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), claims 1 to 3, 5, 7 to 9; paragraphs [0090], [0113], [0131] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03G9/08, G03G9/087

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 2008-268866 A (松下電器産業株式会社) 2008. 11. 06, 【請求項 1】 【請求項 3】【請求項 4】【請求項 7】【請求項 11】【請求項 13】【請求項 16】 【0039】 【0040】 【0048】 ~ 【0051】 【0063】 【0149】 ~ 【0153】 (ファミリーなし)	1, 2, 4 - 6, 9, 10, 12
Y		3, 7, 8, 11
Y		3, 7, 8, 11

☒ 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

2 1 . 0 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福田 由紀

2 H

4 4 0 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-170663 A (松下電器産業株式会社) 2008. 07. 24, 【請求項 1】 ～【請求項 3】 , 【請求項 5】 , 【請求項 7】 ～【請求項 9】 , 【0090】 , 【0113】 , 【0131】 (ファミリーなし)	1 - 1 2