

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-166969

(P2023-166969A)

(43)公開日 令和5年11月22日(2023.11.22)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 G 9/08 (2006.01)	G 0 3 G 9/08 3 8 1	2 H 5 0 0
G 0 3 G 9/09 (2006.01)	G 0 3 G 9/08 3 9 1	
G 0 3 G 9/087(2006.01)	G 0 3 G 9/09	
	G 0 3 G 9/087 3 3 1	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全36頁)

(21)出願番号 特願2023-30754(P2023-30754)	(71)出願人 000000918
(22)出願日 令和5年3月1日(2023.3.1)	花王株式会社
(31)優先権主張番号 特願2022-77377(P2022-77377)	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番
(32)優先日 令和4年5月10日(2022.5.10)	10号
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(74)代理人 110002620 弁理士法人大谷特許事務所
	(72)発明者 村田 将一 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王 株式会社研究所内
	(72)発明者 丸野 裕司 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王 株式会社研究所内
	(72)発明者 林 寛人 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王 株式会社研究所内
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用白色トナーの製造方法

(57)【要約】

【課題】隠蔽性の高い白色画像を形成できる静電荷像現像用白色トナーを高い生産性で得られる、静電荷像現像用白色トナーの製造方法に関する。

【解決手段】樹脂粒子及び着色剤粒子を、水系媒体中で凝集及び融着させる工程を含む、静電荷像現像用白色トナーの製造方法であって、前記着色剤粒子が、ポリエステル樹脂Aと酸化チタンとを含有し、前記酸化チタンに対する前記ポリエステル樹脂Aの質量比（ポリエステル樹脂A／酸化チタン）が1／99以上45／55以下である、静電荷像現像用白色トナーの製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂粒子及び着色剤粒子を、水系媒体中で凝集及び融着させる工程を含む、静電荷像現像用白色トナーの製造方法であって、

前記着色剤粒子が、ポリエステル樹脂 A と酸化チタンとを含有し、

前記酸化チタンに対する前記ポリエステル樹脂 A の質量比（ポリエステル樹脂 A / 酸化チタン）が $1 / 99$ 以上 $45 / 55$ 以下である、

静電荷像現像用白色トナーの製造方法。

【請求項 2】

前記ポリエステル樹脂 A が、非晶性ポリエステル樹脂である、請求項 1 に記載の静電荷像現像用白色トナーの製造方法。

10

【請求項 3】

前記ポリエステル樹脂 A の酸価が $15 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 以上 $60 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用白色トナーの製造方法。

【請求項 4】

前記樹脂粒子が、非晶性ポリエステル系樹脂 B 及び結晶性ポリエステル樹脂 C 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白色トナーの製造方法。

【請求項 5】

前記着色剤粒子が、以下の工程 a 及び工程 b を含む製造方法により得られる、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用白色トナーの製造方法。

20

工程 a：前記ポリエステル樹脂 A と有機溶媒とを混合した後に、更に水系媒体を混合して、前記ポリエステル樹脂 A の分散液を得る工程、

工程 b：工程 a で得られた分散液と、酸化チタンとを分散処理して、着色剤粒子の分散液を得る工程

【請求項 6】

前記工程 a が、前記ポリエステル樹脂 A を中和することを更に含む、請求項 5 に記載の静電荷像現像用白色トナーの製造方法。

【請求項 7】

トナー粒子中の前記酸化チタンの含有量が 10 質量% 以上 60 質量% 以下である、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用白色トナーの製造方法。

30

【請求項 8】

ポリエステル樹脂 A で分散された酸化チタンを含有する水系酸化チタン分散体であって、

前記酸化チタンに対する前記ポリエステル樹脂 A の質量比（ポリエステル樹脂 A / 酸化チタン）が $1 / 99$ 以上 $45 / 55$ 以下である、水系酸化チタン分散体。

【発明の詳細な説明】

【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白色トナー等に関する。

40

【背景技術】

【0002】

印刷メディアの多様化により、紙以外の印刷メディアへの電子写真印刷が求められ始めている。主要なメディアの一つにポリプロピレンフィルム（以下「PPフィルム」ともいう）やポリエチレンフィルム（以下「PEフィルム」ともいう）があり、ペットボトルラベルや種々のパッケージなどに用いられている。

また、従来の白地の紙に対する印刷から、白地ではない有色紙、透明樹脂フィルム等の記録媒体に対する印刷への要望が増加している。白地ではない記録媒体に対する印刷の場合、白色を表現する目的や視認性を高める目的で白色トナーが使用される。白色トナーに用いる着色剤としては、隠蔽性の高い無機顔料である酸化チタンが汎用されている。

50

【0003】

特許文献1には、白色画像における光の透過を抑制することを目的として、結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂を少なくとも含む結着樹脂と白色顔料とを含有するトナー粒子を有し、動的粘弾性測定による30℃での損失正接 $\tan \delta$ が0.2以上1.0以下である静電荷像現像用白色トナーが記載されている。

特許文献2には、白色トナー画像上に有色トナー画像が重ねられた可視画像を形成する場合において、低い定着温度で定着処理を行うことができると共に、高い発色性を有する可視画像を得ることのできる画像形成方法を提供することを目的として、結着樹脂及び白色の着色剤を含有する白色トナーによる白色トナー像と、結着樹脂及び白色以外の有色の着色剤を含有する有色トナーによる有色トナー像とをこの順に積層して、記録媒体上に熱定着処理する画像形成方法において、前記白色トナーにおいて、90℃における時間分散測定によって求められる、0秒後の貯蔵弾性率を $G'0(w)$ 、10秒後の貯蔵弾性率を $G'10(w)$ 及び20秒後の貯蔵弾性率を $G'20(w)$ とし、前記有色トナーにおいて、90℃における時間分散測定によって求められる、0秒後の貯蔵弾性率を $G'0(c)$ 、10秒後の貯蔵弾性率を $G'10(c)$ 及び20秒後の貯蔵弾性率を $G'20(c)$ とするとき、下記の $(G'10(c)/G'0(c)) < (G'10(w)/G'0(w))$ 及び $G'20(w) < G'20(c)$ を満たすことを特徴とする画像形成方法が記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0004】

【特許文献1】特開2019-113686号公報

【特許文献2】特開2016-1260号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1及び特許文献2に記載された静電荷像現像用白色トナーの製造方法では、静電荷像現像用白色トナー中への白色顔料としての酸化チタンの均一な取り込みや分散性が十分ではなく、得られた静電荷像現像用白色トナーにより形成された画像による隠蔽性が不十分であるという課題を有していた。また、これらの製造方法では、静電荷像現像用白色トナーの生産性が低いという課題を有していた。

30

本発明は、隠蔽性の高い白色画像を形成できる静電荷像現像用白色トナーを高い生産性で得ることのできる、静電荷像現像用白色トナーの製造方法に関する。さらに、本発明は、保存安定性に優れた水系酸化チタン分散体に関する。

なお、隠蔽性の高い画像が形成できるトナーを、隠蔽性に優れたトナーともいう。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、樹脂粒子及び着色剤粒子を、水系媒体中で凝集及び融着させる工程を含む、静電荷像現像用白色トナーの製造方法において、ポリエステル樹脂Aと酸化チタンとを、特定の質量比で含有する着色剤粒子を使用することで、隠蔽性の高い白色画像を形成できる静電荷像現像用白色トナーを高い生産性で得ることを見出した。

40

本発明は、以下の〔1〕及び〔2〕に関する。

〔1〕樹脂粒子及び着色剤粒子を、水系媒体中で凝集及び融着させる工程を含む、静電荷像現像用白色トナーの製造方法であって、前記着色剤粒子が、ポリエステル樹脂Aと酸化チタンとを含有し、前記酸化チタンに対する前記ポリエステル樹脂Aの質量比（ポリエステル樹脂A／酸化チタン）が1／99以上45／55以下である、静電荷像現像用白色トナーの製造方法。

〔2〕ポリエステル樹脂Aで分散された酸化チタンを含有する水系酸化チタン分散体であって、前記酸化チタンに対する前記ポリエステル樹脂Aの質量比（ポリエステル樹脂A／酸化チタン）が1／99以上45／55以下である、水系酸化チタン分散体。

50

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、隠蔽性の高い白色画像を形成できる静電荷像現像用白色トナーを高い生産性で得ることのできる、静電荷像現像用白色トナーの製造方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【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、樹脂粒子及び着色剤粒子を、水系媒体中で凝集及び融着させる工程を含む。前記着色剤粒子は、着色剤としての酸化チタンと、ポリエステル樹脂Aとを含有し、前記酸化チタンに対する前記ポリエステル樹脂Aの質量比（ポリエステル樹脂A／酸化チタン）が1／99以上45／55以下である。

以上の製造方法により、隠蔽性の高い白色画像を形成できる静電荷像現像用白色トナーを高い生産性で得ることができる。

【0009】

本発明の製造方法により、隠蔽性の高い白色画像を形成できる静電荷像現像用白色トナーを高い生産性で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、隠蔽性の高いトナーを得るためには、トナー粒子中に多量の白色顔料を配合する必要があった。しかし、凝集融着法（乳化重合法、凝集融合法）によるケミカルトナーにおいて、水中に分散した白色顔料分散体を用いてトナーを作製する場合、白色顔料である酸化チタンの比重が大きいため、凝集融着法では白色顔料をトナー粒子中に均一に取り込むのが困難であり、トナーの帯電量分布が広く、白色画像濃度が低い（隠蔽性が低い）という課題があった。

本発明では、ポリエステル樹脂Aを使用して酸化チタンを分散することで、ポリエステル樹脂Aの酸基が酸化チタンの吸着基となることで、酸化チタン表面にポリエステル樹脂Aが吸着する。一方、ポリエステル樹脂Aの酸基は水系媒体中での分散基としての役割も果たすため、ポリエステル樹脂Aで分散された酸化チタンを含有する非常に安定な水系酸化チタン分散体として着色剤粒子が得られる。このように、着色剤粒子が非常に安定であるため、樹脂粒子及び着色剤粒子を、凝集及び融着させる工程において粗大粒子の発生が抑制され、得られるトナー粒子の収率を大幅に向上することが可能となる。

更に、着色剤粒子表面にポリエステル部位が存在するため、樹脂粒子と着色剤粒子との親和性が向上し、トナー粒子中での着色剤粒子の分散が良好となる。そのため、得られたトナーは高い白色度を示し隠蔽性の高い白色画像を形成できる。

なお、本発明の効果に関する上記のメカニズムは推定であり、これに限定されるものではない。

以下の説明において、「画像濃度に優れる」とは、画像濃度が高いことを意味する。

【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、吸熱の最大ピーク温度に対する樹脂の軟化点の比（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

10

20

30

40

50

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。

「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。

【0011】

本発明の一実施態様に係るトナーの製造方法は、例えば

樹脂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を得る工程（以下、「工程1」ともいう）、及び

該凝集粒子を水系媒体中で融着させる工程（以下、「工程2」ともいう）を含む。

【0012】

<工程1>

工程1では、樹脂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を得る。工程1では、樹脂粒子及び着色剤粒子に加え、離型剤粒子などのその他添加剤を凝集させてもよい。

【0013】

〔着色剤粒子〕

着色剤粒子は、着色剤粒子のトナー粒子への分散性を高め、隠蔽性の高い白色画像を形成できるトナーを高い生産性で得る観点から、ポリエステル樹脂Aと酸化チタンとを含有し、酸化チタンが、ポリエステル樹脂A（以下、「樹脂A」ともいう）で被覆されていることが好ましい。なお、「酸化チタンが樹脂Aで被覆されている」とは、酸化チタンに樹脂Aが吸着している状態をいう。酸化チタンは、少なくともその表面の一部が樹脂Aにより被覆されていればよいが、酸化チタンの全体が樹脂Aにより被覆されていることが好ましい。酸化チタンが樹脂Aで被覆されているかは、着色剤粒子の断面を分析することで同定できる。具体的には、断面の酸化チタンに接している樹脂を分析することで同定できる。

【0014】

〔酸化チタン〕

着色剤は、白色顔料である酸化チタンを含有する。

酸化チタンとしては、ルチル型酸化チタン又はアナターゼ型酸化チタンを用いることができるが、安定性及び入手性の観点から、好ましくはルチル型酸化チタンである。

酸化チタンは、トナー粒子中での良好な分散性を得る観点から、表面処理されたものが好ましい。酸化チタンの表面処理としては、特に限定されず、有機物での表面処理や無機物での表面処理のいずれの処理が施されていてもよい。光触媒性による影響を避ける観点から、無機物で表面処理された酸化チタンが好ましく、シリカ及びアルミナの少なくともいずれか1つで表面処理された酸化チタンがより好ましく、シリカ及びアルミナで表面処理された酸化チタンが更に好ましい。

表面処理した酸化チタンの粉末は、800℃以上1,000℃以下で焼成することにより、粒子間の焼結を抑制して、酸化チタンの流動性、分散性を向上させることもできる。

酸化チタンの粒子形状は、粒状、針状等が例示されるが、特に制限されない。

【0015】

酸化チタンの平均一次粒径は、所望の着色剤の粒径を得る観点、及び、高い白色度を得る観点から、好ましくは100nm以上、より好ましくは150nm以上、更に好ましくは200nm以上、更に好ましくは220nm以上であり、そして、分散性の観点から、好ましくは500nm以下、より好ましくは400nm以下、更に好ましくは350nm以下、更に好ましくは300nm以下、更に好ましくは280nm以下である。

なお、酸化チタンの平均一次粒径は、透過電子顕微鏡を用いて測定することができ、具体的には透過電子顕微鏡を用いて、画像解析で500個の酸化チタン一次粒子を抽出して

10

20

30

40

50

その粒径を測定し、その平均を算出した数平均粒径で表される。また、酸化チタンに長径と短径がある場合は、長径を用いて算出する。

本発明に用いられる酸化チタンの市販品例としては、テイカ株式会社製の商品名：J R、J R-300、J R-605、J R-701、石原産業株式会社製の商品名：タイペークCR-93、CR-90、CR-80等が挙げられる。

【0016】

(ポリエステル樹脂A)

樹脂Aは、アルコール成分とカルボン酸成分の重縮合物であるポリエステル樹脂又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とを含む複合樹脂である。これらの中でも、樹脂Aは、非晶性ポリエステル樹脂であることが好ましい。

10

【0017】

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、直鎖又は分岐の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、3価以上の多価アルコールが挙げられる。これらの中でも、芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物が好ましい。

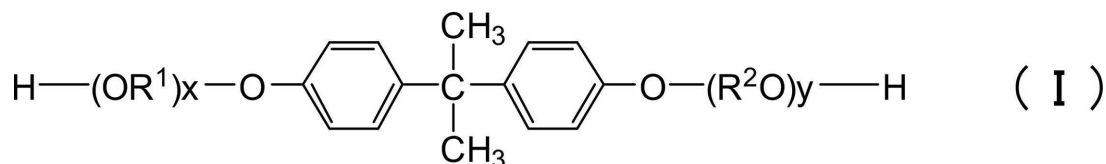
芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物の量は、アルコール成分中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上であり、そして、100モル%以下であり、更に好ましくは100モル%である。

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

【0018】

20

【化1】



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

30

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、ビスフェノールA〔2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕のプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物が好ましい。これらは、1種又は2種以上を用いてもよい。これらの中でも、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物がより好ましく、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物及びビスフェノールAのエチレンオキシド付加物を用いるのが更に好ましい。

ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物及びビスフェノールAのエチレンオキシド付加物を用いる際の、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物に対するビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物のモル比(ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物/ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物)は、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20/80以上、更に好ましくは50/50以上、更に好ましくは60/40以上、更に好ましくは65/35以上であり、そして、好ましくは95/5以下、より好ましくは90/10以下、更に好ましくは80/20以下である。

40

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

【0019】

直鎖又は分岐の脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロ

50

パンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオールが挙げられる。

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

3 価以上の多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトールが挙げられる。

これらのアルコール成分は、1 種又は 2 種以上を用いてもよい。

【0020】

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

ジカルボン酸としては、例えば、芳香族ジカルボン酸、直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸が挙げられる。これらの中でも、芳香族ジカルボン酸、及び、直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

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

芳香族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは 40 モル% 以上、より好ましくは 50 モル% 以上、更に好ましくは 55 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。

【0021】

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

直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、アゼライン酸、炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基で置換されたコハク酸が挙げられる。炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基で置換されたコハク酸としては、例えば、オクテニルコハク酸、デセニルコハク酸、ウンデセニルコハク酸、ドデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸が挙げられる。これらの中でも、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸が好ましく、アジピン酸がより好ましい。

直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは 1 モル% 以上、より好ましくは 5 モル% 以上、更に好ましくは 10 モル% 以上であり、そして、好ましくは 50 モル% 以下、より好ましくは 45 モル% 以下、更に好ましくは 40 モル% 以下である。

【0022】

3 価以上の多価カルボン酸としては、好ましくは 3 価のカルボン酸であり、例えばトリメリット酸が挙げられる。

3 価以上の多価カルボン酸を含む場合、3 価以上の多価カルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは 1 モル% 以上、より好ましくは 3 モル% 以上、更に好ましくは 5 モル% 以上であり、そして、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 25 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。

【0023】

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。

【0024】

10

20

30

40

50

樹脂 A が付加重合樹脂セグメントを有する場合、付加重合樹脂セグメントは、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である。

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、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。

10

【0025】

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。

20

(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)ステアシル、(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)アクリル酸ステアシル、より好ましくはアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ステアシル、更に好ましくはアクリル酸2-エチルヘキシルである。

30

【0026】

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。

40

【0027】

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

「両反応性モノマー由来の構成単位」とは、両反応性モノマーの官能基、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

50

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3モル部以上、更に好ましくは5モル部以上であり、そして、好ましくは20モル部以下、より好ましくは15モル部以下、更に好ましくは10モル部以下である。

10

【0028】

複合樹脂中のポリエステル樹脂セグメントの含有量は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントの合計量に対して、好ましくは65質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは75質量%以上であり、そして、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは85質量%以下である。なお、両反応性モノマー由来の構成単位は、ポリエステル樹脂セグメントとする。

【0029】

複合樹脂中の付加重合樹脂セグメントの含有量は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントの合計量に対して、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35質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下である。

20

【0030】

複合樹脂中の両反応性モノマー由来の構成単位の量は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントの合計量に対して、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、そして、好ましくは2質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

【0031】

複合樹脂中の付加重合樹脂セグメントの含有量に対するポリエステル樹脂セグメントの含有量の質量比（ポリエステル樹脂セグメント／付加重合樹脂セグメント）は、好ましくは65／35以上、より好ましくは70／30以上、更に好ましくは75／25以上であり、そして、好ましくは95／5以下、より好ましくは90／10以下、更に好ましくは85／15以下である。

30

【0032】

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。

40

【0033】

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

樹脂Aが複合樹脂である場合、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。この場合、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単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。

50

【0034】

工程 A において、必要に応じて、ジ（2-エチルヘキサン酸）錫（II）、酸化ジブチル錫、チタンジイソプロピレートビストリエタノールアミネート等のエステル化触媒をアルコール成分とカルボン酸成分との総量 100 質量部に対し 0.01 質量部以上 5 質量部以下；没食子酸（3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸と同じ。）等のエステル化助触媒をアルコール成分とカルボン酸成分との総量 100 質量部に対し 0.001 質量部以上 0.5 質量部以下用いて重縮合してもよい。

また、重縮合反応にフマル酸等の不飽和結合を有するモノマーを使用する際には、必要に応じてアルコール成分とカルボン酸成分との総量 100 質量部に対して、好ましくは 0.001 質量部以上 0.5 質量部以下のラジカル重合禁止剤を用いてもよい。ラジカル重合禁止剤としては、例えば、4-tert-ブチルカテコールが挙げられる。

10

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行ってもよい。

【0035】

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氧化物、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。

20

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。

【0036】

（樹脂 A の物性）

樹脂 A の軟化点は、隠蔽性の高い白色画像を形成できるトナーを得る観点から、好ましくは 80℃以上、より好ましくは 90℃以上、更に好ましくは 100℃以上であり、そして、好ましくは 140℃以下、より好ましくは 130℃以下、更に好ましくは 125℃以下である。

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

30

【0037】

樹脂 A の酸価は、好ましくは 5 mg KOH / g 以上、より好ましくは 10 mg KOH / g 以上、更に好ましくは 15 mg KOH / g 以上、より更に好ましくは 18 mg KOH / g 以上であり、そして、好ましくは 80 mg KOH / g 以下、より好ましくは 70 mg KOH / g 以下、更に好ましくは 60 mg KOH / g 以下、より更に好ましくは 55 mg KOH / g 以下である。

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

40

なお、樹脂 A を 2 種以上組み合わせる場合は、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。

【0038】

着色剤粒子中、酸化チタンに対する樹脂 A の質量比（樹脂 A / 酸化チタン）は、隠蔽性の高い白色画像を形成できる静電荷像現像用白色トナーを高い生産性で得る観点から、1 / 99 以上、好ましくは 5 / 95 以上、より好ましくは 7 / 93 以上であり、そして、45 / 55 以下、好ましくは 40 / 60 以下、より好ましくは 35 / 65 以下である。

【0039】

〔着色剤粒子の製造方法〕

50

着色剤粒子は、例えば、酸化チタン及び樹脂 A を混合することで得られる。

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

【0040】

着色剤粒子の製造方法は、好ましくは、

工程 a：樹脂 A と有機溶媒とを混合した後、更に水系媒体を混合して、樹脂 A の分散液を得る工程、及び

工程 b：工程 a で得られた分散液と酸化チタンとを分散処理して着色剤粒子の分散液を得る工程

を有する方法である。

【0041】

工程 a において、まず樹脂 A と有機溶媒とを混合、溶解することが好ましい。

ここで使用する有機溶媒としては、例えば、炭素数 1 以上 3 以下のアルキルアルコール、総炭素数 3 以上 5 以下のジアルキルケトン、環状エーテルが挙げられる。これらの中でも、総炭素数 3 以上 5 以下のジアルキルケトンが好ましく、メチルエチルケトンがより好ましい。

【0042】

続いて、樹脂 A と有機溶媒との混合物に、水系媒体を混合して樹脂 A の分散液を得る。

水系媒体としては、水を主成分とするものが好ましく、樹脂 A の粒子の分散液の分散安定性を向上させる観点、及び環境性の観点から、水系媒体中の水の含有量は、好ましくは 80 質量%以上、より好ましくは 90 質量%以上、更に好ましくは 95 質量%以上であり、そして、100 質量%以下であり、更に好ましくは 100 質量%である。水としては、脱イオン水又は蒸留水が好ましい。水系媒体に含まれる水以外の成分としては、例えば、炭素数 1 以上 5 以下のアルキルアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等の総炭素数 3 以上 5 以下のジアルキルケトン；テトラヒドロフラン等の環状エーテル等の水に溶解する有機溶媒が挙げられる。

【0043】

工程 a において、樹脂 A を中和することが好ましい。

用いられる中和剤としては、例えば、塩基性物質が挙げられる。塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；アンモニア、トリメチルアミン、ジエタノールアミン等の含窒素塩基性物質が挙げられる。

樹脂 A の中和度は、好ましくは 30 モル%以上、より好ましくは 40 モル%以上、更に好ましくは 50 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 70 モル%以下である。

なお、樹脂 A 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 A の加重平均酸価（mg KOH／g）×樹脂 A の質量（g）／（56×1000）}〕×100

【0044】

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

混合時の温度は、好ましくは 50℃以上、より好ましくは 60℃以上、更に好ましい温度は 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。

混合時間は、好ましくは 5 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 3 時間以下、より好ましくは 2 時間以下、更に好ましくは 1.5 時間以下である。

【0045】

工程 b の前に、工程 a で得られた樹脂 A の分散液から有機溶媒を除去することが好ましい。

10

20

30

40

50

有機溶媒は、例えば、減圧下、留去することで、除去することができる。この際に、水の一部が留去されてもよい。この場合、有機溶媒の残存量は、分散液中、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下、更に好ましくは実質的に0質量%である。

【0046】

工程bにおいて、酸化チタンに対する樹脂Aの質量比（樹脂A／酸化チタン）は、前述の通りである。

【0047】

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

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

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

【0048】

着色剤粒子の分散液は、金網等で濾過し、粗大粒子等を除去するのが好ましい。また、ビーズミルを使用して酸化チタンを分散した場合には、ビーズの除去と、粗大粒子の除去とを同時に行ってもよい。

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

【0049】

着色剤粒子の分散液中、酸化チタンの量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは8質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

着色剤粒子の分散液の固形分濃度は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

【0050】

着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} は、隠蔽性の高い白色画像を形成できるトナーを高い生産性で得る観点から、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.15\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.20\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $0.40\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.35\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.30\mu\text{m}$ 以下である。

着色剤粒子のCV値は、隠蔽性の高い白色画像を形成できるトナーを高い生産性で得る観点から、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。

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

【0051】

トナー粒子中の酸化チタンの量は、隠蔽性の高い白色画像を形成できるトナーを高い生産性で得る観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である。

なお、トナー粒子中の酸化チタンの含有量は、結着樹脂及び着色剤、並びに離型剤又は離型剤粒子を含む場合はこれらの合計質量に対する酸化チタンの含有量を意味する。

【0052】

〔樹脂粒子〕

工程1において樹脂粒子は、結着樹脂として非晶性ポリエステル系樹脂B（以下、「樹

10

20

30

40

50

脂 B」ともいう) 及び結晶性ポリエステル樹脂 C (以下、「樹脂 C」ともいう) を含有することがより好ましい。

樹脂粒子としては、樹脂 B を含有する樹脂粒子 Y a、樹脂 C を含有する樹脂粒子 Y b、及び同一粒子内に樹脂 B と樹脂 C とを含有する樹脂粒子 Y のいずれを用いてもよいが、同一粒子内に樹脂 B と樹脂 C とを含有する樹脂粒子 Y を用いることが好ましい。

【0053】

(非晶性ポリエステル系樹脂 B (樹脂 B))

非晶性ポリエステル系樹脂 B は、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分の重縮合物を含む非晶性ポリエステル系樹脂である。

非晶性ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、変性されたポリエステル樹脂が挙げられる。変性されたポリエステル樹脂としては、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、アルコール成分及びカルボン酸成分の重縮合物であるポリエステル樹脂、又はアルコール成分及びカルボン酸成分の重縮合物であるポリエステル樹脂セグメントと、スチレン系化合物を含む原料モノマーの付加重合物である付加重合樹脂セグメントとを含む、非晶性複合樹脂であることが好ましい。

【0054】

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、直鎖又は分岐の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、3 価以上の多価アルコールが挙げられる。これらアルコール成分としては、樹脂 A で例示したものと同様のものが例示される。

【0055】

芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物としては、ビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物が好ましく、ビスフェノール A のプロピレンオキシド付加物及びビスフェノール A のエチレンオキシド付加物がより好ましい。

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

【0056】

直鎖又は分岐の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、3 価以上の多価アルコールとしては、直鎖の脂肪族ジオールが好ましく、1, 2-プロパンジオールがより好ましい。

直鎖の脂肪族ジオールの含有量は、アルコール成分中、好ましくは 70 モル% 以上、より好ましくは 90 モル% 以上、更に好ましくは 95 モル% 以上であり、そして、100 モル% 以下であり、更に好ましくは 100 モル% である。

【0057】

カルボン酸成分としては、例えば、ジカルボン酸、3 価以上の多価カルボン酸が挙げられる。これらカルボン酸成分としては、樹脂 A で例示したものと同様のものが例示される。

ジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、及び、直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸が好ましく、テレフタル酸がより好ましい。

アルコール成分が芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物である場合、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 40 モル% 以上、より好ましくは 45 モル% 以上であり、そして、好ましくは 95 モル% 以下、より好ましくは 90 モル% 以下、更に好ましくは 80 モル% 以下、更に好ましくは 70 モル% 以下である。アルコール成分が芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物以外のアルコール成分である場合、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 40 モル% 以上、より好ましくは 50 モル% 以上、更に好ましくは 60 モル% 以上、更に好ましくは 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 95 モル% 以下、より好ましくは 9

10

20

30

40

50

0 モル % 以下である。

【0058】

直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸としては、フマル酸、セバシン酸、炭素数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基で置換されたコハク酸が好ましい。

直鎖又は分岐の脂肪族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは 5 モル % 以上、より好ましくは 10 モル % 以上であり、そして、好ましくは 50 モル % 以下、より好ましくは 45 モル % 以下である。

【0059】

3 価以上の多価カルボン酸としては、トリメリット酸が好ましい。

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 % 以上であり、そして、好ましくは 20 モル % 以下、より好ましくは 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。

【0060】

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。

【0061】

樹脂 B が付加重合樹脂セグメントを有する場合、付加重合樹脂セグメントは、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である。スチレン系化合物としては、前述の樹脂 A の付加重合樹脂セグメントで挙げたスチレン系化合物と同様の化合物が挙げられ、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。

【0062】

スチレン系化合物以外の原料モノマーとしては、前述の樹脂 A の付加重合樹脂セグメントと同様の原料モノマーが挙げられ、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、より好ましくはアクリル酸 2-エチルヘキシル、メタ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。

【0063】

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。

【0064】

樹脂 B 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。

両反応性モノマーとしては、前述の樹脂 A の付加重合樹脂セグメントと同様の両反応性モノマーが挙げられ、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、樹脂 B 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。

10

20

30

40

50

【0065】

前記樹脂 B 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に加え、更に、カルボキシ基及び水酸基の少なくともいずれかを有する炭化水素ワックスに由来する構成単位（炭化水素ワックス由来の構成単位）を含んでいてもよい。

樹脂 B が炭化水素ワックス由来の構成単位を共有結合を介して含むことで、トナーの離型性を高めることができる。カルボキシ基及び水酸基の少なくともいずれかを有する炭化水素ワックスとしては、具体的には、特開 2018-018069 号公報の段落〔0047〕～〔0054〕に記載の炭化水素ワックスが挙げられる。

【0066】

樹脂 B が複合樹脂である場合、複合樹脂中のポリエステル樹脂セグメントの含有量は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントの合計量に対して、好ましくは 40 質量%以上、より好ましくは 45 質量%以上、更に好ましくは 50 質量%以上であり、そして、好ましくは 95 質量%以下、より好ましくは 85 質量%以下、更に好ましくは 75 質量%以下、更に好ましくは 65 質量%以下である。なお、両反応性モノマー由来の構成単位は、ポリエステル樹脂セグメントに含めて計算する。

10

【0067】

樹脂 B が複合樹脂である場合、複合樹脂中の付加重合樹脂セグメントの含有量は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントの合計量に対して、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、更に好ましくは 35 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 50 質量%以下である。

20

【0068】

樹脂 B が複合樹脂である場合、複合樹脂中の両反応性モノマー由来の構成単位の量は、ポリエステル樹脂セグメント及び付加重合樹脂セグメントの合計量に対して、好ましくは 0.1 質量%以上、より好ましくは 0.5 質量%以上、更に好ましくは 0.8 質量%以上であり、そして、好ましくは 10 質量%以下、より好ましくは 7 質量%以下、更に好ましくは 4 質量%以下である。

【0069】

樹脂 B が複合樹脂であり、炭化水素ワックス由来の構成単位を含む場合、複合樹脂中の炭化水素ワックス由来の構成単位の量は、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の合計量 100 質量部に対して、好ましくは 10 質量部以下、より好ましくは 8 質量部以下、更に好ましくは 6 質量部以下である。

30

【0070】

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における重縮合により生じた水の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。

【0071】

樹脂 B は、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 で製造してもよく、また、樹脂 B が複合樹脂である場合には、前記工程 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。

40

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

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

50

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。

【0072】

工程Aで用いるエステル化触媒、エステル化助触媒、及びラジカル重合禁止剤としては、樹脂Aの工程Aで用いたエステル化触媒、エステル化助触媒、及びラジカル重合禁止剤を同様の量で用いることができる。

また、工程Aの反応条件は、樹脂Aの工程Aの反応条件と同様とすることができる。

【0073】

工程Bの付加重合のラジカル重合開始剤としては、樹脂Aの工程Bで用いたラジカル重合開始剤を同様の量で用いることができる。

また、工程Aの反応条件は、樹脂Aの工程Bの反応条件と同様とすることができる。

【0074】

(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80℃以上、更に好ましくは90℃以上であり、そして、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130℃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、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。

【0075】

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13mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは35mg 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B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。

【0076】

樹脂粒子中に樹脂Bを含む場合、樹脂粒子中の樹脂Bの含有量は、好ましくは40質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上であり、そして、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは85質量%以下である。

【0077】

(結晶性ポリエステル樹脂C)

本発明において、低温定着性に優れるトナーを得る観点から、樹脂Cを含有することが好ましい。

樹脂Cは、アルコール成分とカルボン酸成分の重縮合物である結晶性ポリエステル樹脂である。

アルコール成分としては、 α ， ω -脂肪族ジオールが好ましい。

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

α ， ω -脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、1，7-ヘプタンジオール、1，8-オクタンジオール、1，9-ノナンジオール、1，10-デカンジオール、1，11-ウンデカンジオール、1，12-ドデカンジオール、1，13-トリデカンジオール、1，14-テトラデカンジオールが挙げられる。これらの中でも、エチレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサンジオール

10

20

30

40

50

ル、1，8－オクタジオール、1，10－デカンジオール、1，12－ドデカンジオールが好ましく、エチレングリコールがより好ましい。

【0078】

α ， ω －脂肪族ジオールの量は、アルコール成分中、好ましくは80モル%以上、より好ましくは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。

【0079】

アルコール成分は、 α ， ω －脂肪族ジオールとは異なる他のアルコール成分を含有していてもよい。他のアルコール成分としては、例えば、1，2－プロパンジオール、ネオペンチルグリコール等の α ， ω －脂肪族ジオール以外の脂肪族ジオール；ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物等の芳香族ジオールのアルキレンオキシド付加物；グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等の3価以上のアルコールが挙げられる。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。

10

【0080】

カルボン酸成分としては、脂肪族ジカルボン酸が好ましく、直鎖脂肪族ジカルボン酸がより好ましい。

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

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、フマル酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸が挙げられる。これらの中でも、セバシン酸が好ましい。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。

20

【0081】

脂肪族ジカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは80モル%以上、より好ましくは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。

【0082】

カルボン酸成分は、脂肪族ジカルボン酸とは異なる他のカルボン酸成分を含有していてもよい。他のカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；3価以上の多価カルボン酸が挙げられる。これらのカルボン酸成分は、1種又は2種以上を用いてもよい。

30

【0083】

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。

【0084】

樹脂Cは、例えば、樹脂Aの工程Aと同様の方法により製造することができる。

【0085】

（結晶性ポリエステル樹脂Cの物性）

結晶性ポリエステル樹脂Cの軟化点は、トナーの保存性の観点から、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上、更に好ましくは75℃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120℃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。

40

結晶性ポリエステル樹脂Cの融点は、トナーの保存性の観点から、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上、更に好ましくは70℃以上であり、そして、低温定着性をより向上させる観点から、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85℃以下である。

【0086】

結晶性ポリエステル樹脂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30mg KOH／g以下、より好ましくは20mg KOH／g以下である。

50

【0087】

結晶性ポリエステル樹脂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、後述の実施例に記載の方法により求められる。なお、結晶性ポリエステル樹脂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記範囲内であることが好ましい。

【0088】

樹脂粒子中に樹脂Cを含む場合、樹脂粒子中の樹脂C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60質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。

10

【0089】

〔樹脂粒子の製造方法〕

樹脂粒子が樹脂B及び樹脂Cを含有する場合、樹脂粒子は、同一又は異なる樹脂粒子中に樹脂B及び樹脂Cを含有する。ここで、以下の説明においては、粒子内に樹脂B及び樹脂Cを含有する樹脂粒子Yについて説明する。

【0090】

樹脂粒子Yの分散液は、樹脂B及び樹脂Cを水系媒体中に分散させることで得られる。

水系媒体としては、着色剤粒子の製造方法における工程aで用いる水系媒体と同様の水系媒体を用いることができる。

20

【0091】

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

【0092】

転相乳化に用いる有機溶媒としては、樹脂を溶解すれば特に限定されないが、転相を容易にする観点から、例えば、水系媒体添加後の混合液からの除去が容易である観点から、ケトン系溶媒及び酢酸エステル系溶媒が好ましく、メチルエチルケトンがより好ましい。

有機溶媒溶液には、中和剤を添加することが好ましい。中和剤としては、例えば、塩基性物質が挙げられる。塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；アンモニア、トリメチルアミン、ジエタノールアミン等の含窒素塩基性物質が挙げられる。

30

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

なお、樹脂粒子に含まれる樹脂の中和度は、下記式によって求めることができる。

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

40

【0093】

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

水系媒体を添加する際の有機溶媒溶液温度は、樹脂粒子Yの分散安定性を向上させる観点から、好ましくは樹脂粒子Yを構成する樹脂のガラス転移温度以上、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85℃以下、より好ましくは80℃以下である。

【0094】

転相乳化の後に、必要に応じて、得られた分散液から蒸留等により有機溶媒を除去してもよい。この場合、有機溶媒の残存量は、分散液中、好ましくは1質量%以下、より好ま

50

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。

【0095】

分散液中の樹脂粒子Yの体積中位粒径 D_{50} は、隠蔽性の高い白色画像を形成できるトナーを高い生産性で得る観点から、好ましくは0.05 μm 以上、より好ましくは0.08 μm 以上であり、そして、好ましくは0.5 μm 以下、より好ましくは0.3 μm 以下である。

分散液中の樹脂粒子YのCV値は、隠蔽性の高い白色画像を形成できるトナーを高い生産性で得る観点から、好ましくは10%以上、より好ましくは20%以上であり、そして、好ましくは40%以下、より好ましくは30%以下である。

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

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

【0096】

本発明において、工程1では、樹脂粒子と着色剤粒子とを凝集させる。上記成分に加えて、離型剤粒子を含有することが好ましい。

すなわち、離型剤を、離型剤粒子の形態で添加し、樹脂粒子及び着色剤粒子と共に凝集させることが好ましい。

【0097】

〔離型剤粒子〕

〔離型剤〕

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。

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

【0098】

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130℃以下、更に好ましくは100℃以下である。

【0099】

離型剤の量は、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5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。

【0100】

〔離型剤粒子の分散液〕

離型剤は、離型剤粒子の分散液として、樹脂粒子分散液及び着色剤粒子分散液と混合し、凝集させることが好ましい。

離型剤粒子の分散液は、界面活性剤を用いて得ることも可能であるが、離型剤と樹脂粒子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。離型剤粒子の分散液中では、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。

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としては、前述の樹脂A及び樹脂Bで挙げた複合樹脂と同様の樹脂を用いることができる。また、離型剤粒子分散液及び複合樹脂Dについては、特

10

20

30

40

50

開 2 0 2 1 - 0 2 6 1 2 9 が参照される。

【 0 1 0 1 】

工程 1 において、水系媒体中での樹脂粒子及び着色剤粒子の凝集は、離型剤の他に、他の添加剤の存在下で行ってもよい。

水系媒体としては、樹脂粒子の製造方法で示した水系媒体を用いることができ、好ましい範囲なども同様である。

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

【 0 1 0 2 】

〔界面活性剤〕

工程 1 では、各粒子の分散液を混合し、混合分散液を調製する際、樹脂粒子、着色剤粒子、及び必要に応じて添加される離型剤粒子等の任意成分の分散安定性を向上させる観点から、界面活性剤の存在下で行ってもよい。界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンアルケニルエーテル類等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤を使用する場合、その使用量は、それぞれの種類の界面活性剤について、樹脂粒子 1 0 0 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 . 2 質量部以上であり、そして、好ましくは 1 0 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。

【 0 1 0 3 】

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

【 0 1 0 4 】

〔凝集剤〕

凝集剤としては、例えば、第四級塩等のカチオン性界面活性剤、ポリエチレンイミン等の有機系凝集剤、無機系凝集剤が挙げられる。無機系凝集剤としては、例えば、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等の無機金属塩；硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム等の無機アンモニウム塩；2 価以上の金属錯体が挙げられる。

凝集性を向上させ均一な凝集粒子を得る観点から、1 価以上 5 価以下の無機系凝集剤が好ましく、1 価以上 2 価以下の無機金属塩、無機アンモニウム塩がより好ましく、無機アンモニウム塩が更に好ましく、硫酸アンモニウムが更に好ましい。

【 0 1 0 5 】

凝集剤を用いて、例えば、0 °C 以上 4 0 °C 以下の樹脂粒子及び着色剤粒子を含む混合分散液に、樹脂粒子中の樹脂の総量 1 0 0 質量部に対し 5 質量部以上 6 0 質量部以下の凝集剤を添加し、樹脂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。

【 0 1 0 6 】

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

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

【 0 1 0 7 】

〔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。

10

20

30

40

50

アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上を用いてもよい。凝集停止剤は、水溶液で添加してもよい。

凝集停止剤の添加量は、不必要な凝集を確実に防止する観点から、樹脂粒子中の樹脂100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは5質量部以上、更に好ましくは10質量部以上であり、そして、トナーへの残留を低減する観点から、好ましくは60質量部以下、より好ましくは30質量部以下、更に好ましくは20質量部以下である。

【0108】

凝集粒子の体積中位粒径 D_{50} は、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $9\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下である。凝集粒子の体積中位粒径 D_{50} は、後述の実施例に記載の方法で求められる。

【0109】

なお、本発明において、工程1の後、工程2の前に、工程1で得られた凝集粒子（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）を含む樹脂粒子Y'を付着させて、凝集粒子2を得る工程（工程1'）を有していてもよい。

ここで、樹脂粒子Y'に使用される非晶性ポリエステル系樹脂としては、上述した樹脂Bが例示される。樹脂粒子Y'は、前述の樹脂粒子Yと同様の方法により得られる。

また、トナーの製造方法が工程1'を有する場合には、工程1'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。

【0110】

<工程2>

工程2では、例えば、凝集粒子を水系媒体内で融着させる。

融着によって、凝集粒子に含まれる各粒子を融着し、融着粒子が得られる。

融着は、凝集粒子の融着性を向上させる観点から、樹脂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 10°C 高い温度以上、より好ましくは 15°C 高い温度以上、更に好ましくは 20°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、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。

【0111】

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 $9\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下である。

【0112】

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。

【0113】

<後処理工程>

工程2の後に後処理工程を行ってもよく、融着粒子を単離することによってトナー粒子が得られる。工程2で得られた融着粒子は、水系媒体中に存在するため、まず、固液分離を行うことが好ましい。固液分離には、吸引濾過法等が好ましく用いられる。

固液分離後に洗浄を行うことが好ましい。このとき、添加した界面活性剤も除去することが好ましいため、界面活性剤の曇点以下で水系媒体により洗浄することが好ましい。洗浄は複数回行うことが好ましい。

次に乾燥を行うことが好ましい。乾燥方法としては、例えば、真空低温乾燥法、振動型流動乾燥法、スプレードライ法、冷凍乾燥法、フラッシュジェット法が挙げられる。

【0114】

10

〔トナー粒子〕

トナー粒子の体積中位粒径 D_{50} は、隠蔽性の高い白色画像を形成する観点から、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 $9\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下である。

【0115】

トナー粒子のCV値は、トナーの生産性を向上させる観点から、好ましくは12%以上、より好ましくは16%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35%以下、より好ましくは30%以下である。

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

20

【0116】

〔静電荷像現像用白色トナー〕

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。

【0117】

〔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。

30

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。

【0118】

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。

40

【0119】

〔水系酸化チタン分散体〕

本発明の一実施態様に係る水系酸化チタン分散体は、水系媒体中でポリエステル樹脂Aにより分散された酸化チタンを含む。本発明の水系酸化チタン分散体を静電荷像現像用トナーの製造の際に用いることで、隠蔽性の高い白色画像を形成できる静電荷像現像用白色トナーを高い生産性で得ることができる。

水系酸化チタン分散体を含む水系媒体としては、上記着色剤粒子の製造方法で挙げた水系媒体と同様の水系媒体が挙げられる。

【0120】

50

水系酸化チタン分散体の製造方法としては、上記着色剤粒子の製造方法と同様の方法が挙げられる。また、水系酸化チタン分散体には、上記着色剤粒子の製造方法で挙げられた各種添加剤と同様の添加剤を添加してもよい。

【0121】

水系酸化チタン分散体中の酸化チタンに対する樹脂Aの質量比（樹脂A／酸化チタン）は、隠蔽性の高い白色画像を形成できる静電荷像現像用白色トナーを高い生産性で得る観点から、1／99以上、好ましくは5／95以上、より好ましくは7／93以上であり、そして、45／55以下、好ましくは40／60以下、より好ましくは35／65以下である。

【0122】

水系酸化チタン分散体中、酸化チタンの含有量は、好ましくは5質量％以上、より好ましくは8質量％以上であり、そして、好ましくは30質量％以下、より好ましくは20質量％以下である。

【0123】

水系酸化チタン分散体の固形分濃度は、好ましくは5質量％以上、より好ましくは10質量％以上であり、そして、好ましくは30質量％以下、より好ましくは20質量％以下である。

【0124】

ポリエステル樹脂Aで分散された酸化チタンの体積中位粒径 D_{50} は、隠蔽性の高い白色画像を形成できるトナーを高い生産性で得る観点から、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、更に好ましくは $0.10\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $0.40\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.35\mu\text{m}$ 以下である。

ポリエステル樹脂Aで分散された酸化チタンのCV値は、好ましくは10％以上、より好ましくは20％以上であり、そして、好ましくは40％以下、より好ましくは35％以下である。

【実施例】

【0125】

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。また、「部」及び「％」は、特に断りのない限り、「質量部」及び「質量％」を意味する。

【0126】

〔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。

【0127】

〔樹脂の軟化点、結晶性指数、融点及びガラス転移温度〕

(1) 軟化点

フローテスター「CFT-500D」（株式会社島津製作所製）を用い、1gの試料を昇温速度 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 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 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 0°C 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 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 180°C 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($^{\circ}\text{C}$))／(吸熱の最大ピーク温度(1)($^{\circ}\text{C}$))により、結晶性指数を求めた。

(3) 融点及びガラス転移温度

10

20

30

40

50

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0.02 g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。

【0128】

〔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、測定溶媒をクロロホルムとした。

【0129】

〔炭化水素ワックスの水酸基価及び酸価〕

JIS K 0070：1992に従って測定した。但し、測定溶媒をキシレン及びエタノールの混合溶媒（質量比；キシレン：エタノール＝3：5）とした。

【0130】

〔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0.02 g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。

【0131】

〔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、しっかりと攪拌した試料分散液をとり、蒸留水を加え、吸光度が適正範囲になる濃度で体積中位粒径 D_{50} 及び体積平均粒径 D_v を測定した。また、CV値は次の式に従って算出した。

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

【0132】

〔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」（株式会社ケット科学研究所製）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。

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

【0133】

〔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。

【0134】

〔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。

10

20

30

40

50

・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

【0135】

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

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

また、CV値（%）は次の式に従って算出した。

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

【0136】

〔評価方法〕

〔着色剤粒子の分散液の保存安定性〕

着色剤粒子の分散液100gを250mLのポリ容器に入れ、密封したまま40℃下で2ヶ月間保存した後の着色剤粒子の粒径を保存前の粒径と比較した。

着色剤粒子の分散液の保存安定性は、着色剤粒子分散液を保存前の着色剤粒子の粒径に対する40℃下で2ヶ月間保存後の着色剤粒子の粒径の比（保存後の着色剤粒子の粒径／保存前の着色剤粒子の粒径）として表し、数字が1に近ければ近いほど、着色剤粒子の分散液の保存安定性が優れることを示す。なお、着色剤粒子の粒径の測定方法は、上記の〔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〕で示した通りである。

【0137】

〔印刷物の画像濃度（隠蔽性）〕

未処理二軸延伸PETフィルム「FE2000」（フタムラ化学株式会社製、厚さ70 μm ）に市販のプリンタ「COREFIDO C712dnw」（株式会社沖データ製）を用いて、トナーの付着量が0.40mg/cm²となるベタ画像を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150℃にし、A4縦方向に1枚あたり1.7秒の速度でトナーを定着させて、印刷物を得た。

印刷物の下に色上質紙「北越紀州製紙 超厚口 黒」を敷き、出力した印刷物のベタ画像部分の反射画像濃度を、測色計「SpectroEye」（GretagMacbeth社製、光射条件；標準光源D50、観察視野2°、濃度基準DINNB、絶対白基準）を用いて測定し、画像上の任意の3点を測定した値を平均して画像濃度とした。数値が小さいほど、画像濃度に優れる。

【0138】

〔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）

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換

10

20

30

40

50

し、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(2. 2)付加物3, 880 g、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(2. 2)付加物1, 544 g、テレフタル酸1, 578 g、アジピン酸694 g、及びジ(2-エチルヘキサン酸)錫40 gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、235℃に昇温し、235℃で6時間保持した後、更にフラスコ内の圧力を下げ、8. 3 kPaにて1時間保持した。その後、215℃まで冷却し、大気圧に戻した後、トリメリット酸無水物304 gを入れ、215℃で1時間保持した後、更にフラスコ内の圧力を下げ、8. 3 kPaにて所望の軟化点まで反応を行って、樹脂A-1を得た。得られた樹脂の物性を表1に示す。

【0139】

製造例A2～A6(樹脂A-2～A-6の製造)

原料モノマー(P)の組成を表1に示すように変更した以外は製造例A1と同様にして、樹脂A-2～A-6を得た。得られた樹脂の物性を表1に示す。

【0140】

製造例A7(樹脂A-7の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、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(2. 2)付加物3, 108 g、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(2. 2)付加物1, 237 g、テレフタル酸1, 369 g、及びジ(2-エチルヘキサン酸)錫32 gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、235℃に昇温し、235℃で6時間保持した後、更にフラスコ内の圧力を下げ、8. 3 kPaにて1時間保持した。大気圧に戻した後、160℃まで降温し、アクリル酸73 g、スチレン1, 134 g、アクリル酸2-エチルヘキシル283 g、及びジブチルパーオキシド85 gの混合物を滴下ロートにより1時間かけて滴下した。滴下後、160℃に保持したまま、1時間付加重合反応を熟成させた後、200℃まで上昇させ、フラスコ内の圧力を下げ、8. 3 kPaにて1時間保持した。大気圧に戻した後、トリメリット酸無水物244 g、及びアジピン酸370 gを入れ1時間反応させた後、215℃まで昇温し、215℃で1時間保持した後、更にフラスコ内の圧力を下げ、8. 3 kPaにて所望の軟化点まで反応を行って、樹脂A-7を得た。得られた樹脂の物性を表1に示す。

【0141】

【表 1】

製造例	A1		A2		A3		A4		A5		A6		A7	
	A-1		A-2		A-3		A-4		A-5		A-6		A-7	
樹脂	仕込量		仕込量		仕込量		仕込量		仕込量		仕込量		仕込量	
	(g)		(g)		(g)		(g)		(g)		(g)		(g)	
原料モノマー (P)	BPA-PO *1		3880		70		3815		70		3651		70	
	BPA-EO *1		1544		30		1518		30		1453		30	
	アジピン酸		694		30		568		25		326		15	
	テレフタル酸		1578		60		1680		65		1766		70	
成分	トリメリット酸無水物		304		10		419		14		584		20	
	アクリル酸		-		-		-		-		-		-	
面反応性モノマー	仕込量		仕込量		仕込量		仕込量		仕込量		仕込量		仕込量	
	(g)		(g)		(g)		(g)		(g)		(g)		(g)	
	質量%		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%	
	*3		*3		*3		*3		*3		*3		*3	
付加重合樹脂セグメントの原料モノマー (V)	-		-		-		-		-		-		-	
	-		-		-		-		-		-		-	
	-		-		-		-		-		-		-	
	-		-		-		-		-		-		-	
重合開始剤	ジブチルパーオキシド		-		-		-		-		-		-	
	ジ(2-エチルヘキシル)酸錫(II) (g)		40		40		40		40		40		40	
	ポリエステル樹脂セグメント量 (質量%) *4		100		100		100		100		100		100	
	付加重合樹脂セグメント量 (質量%) *4		0		0		0		0		0		0	
物性	軟化点(°C)		114		116		119		118		115		117	
	ガラス転移点(°C)		56		57		56		54		55		56	
	酸価 (mgKOH/g)		19		31		50		68		20		21	
	結晶性指数		1.8		1.8		1.9		1.9		1.8		1.9	

*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。BPA-EOはビスフェノールAのエチレンオキシド(2.0)付加物を意味する。

*2: 原料モノマー(P)のアルコール成分を100モル部としたときの、量(モル部)を意味する。

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

*4: ポリエステル樹脂セグメント量は反応水量を除いた理論収量とし、

付加重合樹脂セグメントの量にはラジカル重合開始剤量を含むものとして算出した。

10

20

30

40

【0142】

〔非晶性ポリエステル樹脂Bの製造〕

製造例B1 (樹脂B-1の製造)

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した内容積10Lの四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ビスフェノールAのプロピレンオキシド(2.2)付加物3,253g、テレフタル酸1,003g、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)25g、3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸(没食子酸)2.5g、及び炭化水素ワックスW1「パラコール6490」(日本精蝋株式会社製)394gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、235℃に昇温し、235℃で8時間保持した後、フラスコ内の圧力を下げ、8kPaに

50

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, 139 g、メタクリル酸ステアリル535 g、アクリル酸107 g、及びジブチルパーオキシド321 gの混合物を3時間かけて滴下した。その後、30分間160℃に保持した後、200℃まで昇温し、更にフラスコ内の圧力を下げ、8 kPaにて1時間保持した。その後、大気圧に戻した後、190℃まで冷却し、フマル酸129 g、セバシン酸94 g、トリメリット酸無水物214 g、及び4-tert-ブチルカテコール2.5 gを加え、210℃まで10℃/hで昇温し、その後、4 kPaにて所望の軟化点まで反応を行って、樹脂B-1を得た。物性を表2に示す。

【0143】

製造例B2（樹脂B-2の製造）

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した四つ口フラスコの内部を窒素置換し、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(2.2)付加物3,558 g、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(2.2)付加物1,416 g、テレフタル酸1,229 g、ドデセニルコハク酸無水物1,518 g、及びジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)40 gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、230℃に昇温し、230℃で6時間保持した後、更にフラスコ内の圧力を下げ、8.3 kPaにて1時間保持した。その後、215℃まで冷却し、大気圧に戻した後、トリメリット酸無水物279 gを入れ、215℃で1時間保持した後、更にフラスコ内の圧力を下げ、8.3 kPaにて3時間保持して、樹脂B-2を得た。物性を表2に示す。

【0144】

製造例B3（樹脂B-3の製造）

窒素導入管、脱水管、攪拌機、及び熱電対を装備した内容積10 Lの四つ口フラスコの内部を窒素置換し、1,2-プロパンジオール3,360 g、テレフタル酸5,871 g、ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)50 gを入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、反応系を180℃で1時間保持した後に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769 g及び4-tert-ブチルカテコール5 g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℃、10 kPaにて表2に示す軟化点まで反応を行って、樹脂B-3を得た。物性を表2に示す。

【0145】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2

製造例			製造例B1		製造例B2		製造例B3	
樹脂B			B-1		B-2		B-3	
ポリエステル樹脂 セグメントの 原料モノマー(P)			仕込量 (g)	モル部 *2	仕込量 (g)	モル部 *2	仕込量 (g)	モル部 *2
	アルコール成分	BPA-PO *1	3,253	100	3,558	70	－	－
		BPA-EO *1	－	－	1,416	30	－	－
		1,2-プロパンジオール	－	－	－	－	3,360	100
	カルボン酸成分	テレフタル酸	1,003	65	1,229	51	5,871	80
		フマル酸	129	12	－	－	769	15
		ドデセニルコハク酸無水物	－	－	1,518	39	－	－
		セバシン酸	94	5	－	－	－	－
トリメリット酸無水物		214	12	279	10	－	－	
両反応性モノマー	アクリル酸		107	16	－	－	－	－
付加重合樹脂 セグメントの 原料モノマー(V)			仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3	仕込量 (g)	質量% *3
	スチレン		2,139	80	－	－	－	－
	メタクリル酸ステアリル		535	20	－	－	－	－
			仕込量 (g)	質量部 *4	仕込量 (g)	質量部 *4	仕込量 (g)	質量部 *4
炭化水素ワックス(W1)	パラコール6490 *5		394	5	－		－	
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(Ⅱ) (g)		25		40		50	
エステル化助触媒	3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸 (g)		2.5		－		－	
ラジカル重合開始剤	ジブチルパーオキシド (g)		321		－		－	
ラジカル重合禁止剤	4-tert-ブチルカテコール (g)		2.5		－		5	
ポリエステル樹脂セグメント量(質量%) *6			60		100		100	
付加重合樹脂セグメント量(質量%) *6			40		0		0	
物性	軟化点(℃)		122		119		99	
	ガラス転移温度(℃)		55		56		56	
	結晶性指数		1.9		1.8		1.7	
	酸価(mgKOH/g)		20		16		18	

*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。

BPA-EOはビスフェノールAのエチレンオキシド(2.2)付加物を意味する。

*2: 原料モノマー(P)のアルコール成分を100モル部としたときの、

原料モノマー(P)及び両反応性モノマーを構成する各モノマーのモル部を意味する。

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

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

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

*6: ポリエステル樹脂セグメント量は反応水量を除いた理論収量とし、

付加重合樹脂セグメントの量にはラジカル重合開始剤量を含むものとして算出した。

【0146】

〔結晶性ポリエステル樹脂Cの製造〕

製造例C1 (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3に示すポリエステル樹脂の原料モノマー(P)を入れた。反応系を攪拌しながら、135°Cに昇温し、135°Cで3時間保持した後、135°Cから200°C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°C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3に示す。

【0147】

10

20

30

40

50

【表 3】

表3

製造例			製造例C1	
結晶性ポリエステル樹脂			C-1	
原料モノマー(P)			仕込量 (g)	モル部 *1
	アルコール成分	エチレングリコール	1,221	100
	酸成分	セバシン酸	3,779	95
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II) (g)		10	
物性	軟化点(°C)		81	
	融点(°C)		78	
	結晶性指数		1.0	
	酸価(mgKOH/g)		10	

*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。

10

【0148】

〔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内容積 3 L の容器に、樹脂 A-1 を 300 g、メチルエチルケトン 360 g、及び脱イオン水 59 g を入れ、73 °C にて 2 時間かけて樹脂を溶解させた。得られた溶液に、5 質量% 水酸化ナトリウム水溶液を、樹脂の酸価に対して中和度 60 モル% になるように添加して、30 分間攪拌した。

20

次いで、73 °C に保持したまま、280 r/min (周速度 88 m/min) で攪拌しながら、脱イオン水 600 g を 60 分間かけて添加し、転相乳化した。継続して 73 °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、280 r/min (周速度 63 m/min) で攪拌を行いながら樹脂 A-1 の水系分散液を 30 °C に冷却した後、固形分濃度が 20 質量% になるように脱イオン水を加えることにより、樹脂粒子分散液 X-1 を得た。得られた樹脂粒子の体積中位粒径 D_{50} 及び CV 値を表 4

30

【0149】

製造例 X 2 ~ X 7 (樹脂粒子分散液 X-2 ~ X-7 の製造)

使用する樹脂の種類を表 4 のように変更した以外は、製造例 X 1 と同様にして、樹脂粒子分散液 X-2 ~ X-7 を得た。得られた樹脂粒子の体積中位粒径 D_{50} 及び CV 値を表 4 に示す。

【0150】

【表 4】

表4

製造例		X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7
樹脂粒子分散液		X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7
樹脂A	種類	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
	量(質量部)	100	100	100	100	100	100	100
体積中位粒径 D_{50} (μm)		0.15	0.11	0.10	0.12	0.29	0.13	0.15
CV値(%)		24	24	24	29	28	23	25

40

【0151】

製造例 Y 1 (樹脂粒子分散液 Y-1 の製造)

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素導入管を備えた 3 L 容の容器に、樹脂 B-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 °C

50

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分間攪拌した。

次いで、73℃に保持したまま、200r/minで攪拌しながら、脱イオン水700gを50分間かけて添加し、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樹脂B-1及び樹脂C-1の分散液を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Y-1を得た。物性値を表5に示す。

【0152】

製造例Y2及びY3（樹脂粒子分散液Y-2及びY-3の製造）

製造例Y1において、樹脂を表5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Y-2～Y-3を得た。物性値を表5に示す。

【0153】

【表5】

表5

製造例	Y1	Y2	Y3
樹脂粒子分散液	Y-1	Y-2	Y-3
樹脂A *1	B-1 (80)	B-2 (80)	B-3 (80)
樹脂C *1	C-1 (20)	C-1 (20)	C-1 (20)
体積中位粒径 D_{50} (μm)	0.18	0.18	0.23
CV値(%)	26	25	31

*1 カッコ内の数値は仕込量(質量部)を意味する。

【0154】

〔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。得られた樹脂の軟化点は91℃、ガラス転移温度は42℃、酸価は24mg KOH/gであった。

【0155】

製造例S1（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3L容の容器に、樹脂D-1を200g及びメチルエチルケトン200g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D-1の酸価に対して中和度60モル%になるように添加して、30分間攪拌した。

次いで、73℃に保持したまま、280r/minで攪拌しながら、脱イオン水700gを50分間かけて添加し、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減圧下で留去し樹脂D-1の水系分散液を得た。その後、280r/minで攪拌を行いながら水系分散液を30℃に冷却した後、固形分濃度が20質量%になるように脱イオン水を加えることにより、樹脂粒子分散液S-1を得た。得られた樹脂

粒子分散液の体積中位粒径は $0.90\text{ }\mu\text{m}$ 、 CV 値は 23% であった。

【0156】

〔離型剤粒子分散液の製造〕

製造例W1（離型剤粒子分散液W-1の製造）

1L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「HN P-9」（日本精蠟株式会社製、融点 75°C ） 40 g を添加し、 $90\sim 95^{\circ}\text{C}$ 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 $90\sim 95^{\circ}\text{C}$ 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°C ）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 $20\text{ 質量}\%$ 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中の離型剤粒子の体積中位粒径は $0.28\text{ }\mu\text{m}$ 、 CV 値は 20% であった。

10

【0157】

〔着色剤粒子分散液の製造〕

製造例F1

250 mL のポリエチレン瓶に、樹脂粒子分散液X-1（固形分濃度 20% ）を 18.8 g 、酸化チタン（石原産業株式会社製、タイプークCR-80、ルチル型、アルミナ、シリカ処理、平均一次粒径 250 nm ）を 15 g 、水を 15.3 g 加えて、ジルコニアビーズ（直径 2 mm ） 369 g を添加して、卓上型ポットミル架台（アズワン株式会社製）にて 25°C で8時間分散を行った。メッシュを用いてジルコニアビーズを除去し、水で固形分濃度を $15\text{ 質量}\%$ に調整し、着色剤粒子分散液F-1を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 、 CV 値、及び保存安定性を表6に示す。

20

【0158】

製造例F2～F7

製造例F1において、表6に示す樹脂粒子分散液に変更した以外は製造例F1と同様にして、着色剤粒子分散液F-2～F-7（固形分濃度 $15\text{ 質量}\%$ ）を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 、 CV 値、及び保存安定性を表6に示す。

【0159】

製造例F8

製造例F1において、樹脂粒子分散液X-1の量を 8.3 g に変更した以外は製造例F1と同様にして、着色剤粒子分散液F-8（固形分濃度 $15\text{ 質量}\%$ ）を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 、 CV 値、及び保存安定性を表6に示す。

30

【0160】

製造例F9

製造例F1において、樹脂粒子分散液X-1の量を 32.1 g に変更した以外は製造例F1と同様にして、着色剤粒子分散液F-9（固形分濃度 $15\text{ 質量}\%$ ）を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 、 CV 値、及び保存安定性を表6に示す。

【0161】

製造例F51

250 mL のポリエチレン瓶に、 $15\text{ 質量}\%$ 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、LAS）を 2.04 g （有効分 0.31 g ）、酸化チタン（石原産業株式会社製、タイプークCR-80、ルチル型、アルミナ、シリカ処理、平均一次粒径 250 nm ）を 15 g 、水を 15.3 g 加えて、ジルコニアビーズ 369 g を添加して、卓上型ポットミル架台（アズワン株式会社製）にて 25°C で8時間分散を行った。メッシュを用いてジルコニアビーズを除去し、水で固形分濃度を調整して着色剤粒子分散液F-51（固形分濃度 $15\text{ 質量}\%$ ）を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径 D_{50} 、 CV 値、及び保存安定性を表6に示す。

40

【0162】

50

【表 6】

表6

製造例	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F51
着色剤粒子分散液	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9	F-51
樹脂Aの分散液／界面活性剤	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-1	X-1	LAS *1
質量比率 *2	20/80	20/80	20/80	20/80	20/80	20/80	20/80	10/90	30/70	20/80
体積中位粒径 D_{50} (μm)	0.26	0.26	0.26	0.26	0.30	0.25	0.28	0.28	0.26	0.28
CV値(%)	30	27	27	26	29	25	30	31	30	32
保存安定性	1.1	1.0	1.0	1.3	1.4	1.0	1.1	1.1	1.2	1.6

*1: 花王株式会社製ネオペレックスG-15(15質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液)を意味する。

*2: 酸化チタンに対する樹脂A又は界面活性剤の質量比(樹脂A又は界面活性剤／酸化チタン)を意味する。

10

【0163】

表 6 に示す通り、製造例 F-1 ～ F-9 の結果から、樹脂 A で分散された酸化チタンを含有する水系酸化チタン分散体としての着色剤粒子分散液は保存安定性に優れることが分かる。

一方、樹脂 A の代わりに、アニオン性界面活性剤を使用して酸化チタンを分散させた水系酸化チタン分散体としての着色剤粒子分散液は、保存安定性に劣るものであった。

【0164】

〔トナーの製造〕

20

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内容積 3 L の四つ口フラスコに、樹脂粒子分散液 Y-1 を 500 g、ワックス粒子分散液 W-1 を 70 g、着色剤粒子分散液 F-1 を 225 g、ポリオキシエチレン(50)ラウリルエーテル「エマルゲン 150」(花王株式会社製、非イオン性界面活性剤)の 10 質量%水溶液 5 g を温度 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 40 g を脱イオン水 625 g に溶解した水溶液に 4.8 質量%水酸化カリウム水溶液を添加して pH 8.6 に調整した溶液を、25℃で 10 分間かけて滴下した後、63℃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 μm になるまで、63℃で保持し、凝集粒子の分散液を得た。

得られた凝集粒子の分散液に、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム「エマル E-27C」(花王株式会社製、アニオン性界面活性剤、有効濃度 27 質量%) 48 g、脱イオン水 600 g、及び 0.1 モル/L の硫酸水溶液 50 g を混合した水溶液を添加した。その後、80℃まで 1 時間かけて昇温し、80℃下で 30 分間保持した後、0.1 モル/L の硫酸水溶液 10 g を添加し、更に 80℃下で 15 分間保持した。その後、再度 0.1 モル/L の硫酸水溶液 10 g を添加し、円形度が 0.970 になるまで 80℃で保持することにより、凝集粒子が融着した融着粒子の分散液を得た。

30

得られた融着粒子分散液を 30℃に冷却し、分散液を吸引濾過して固形分を分離した後、25℃の脱イオン水で洗浄し、25℃で 2 時間吸引濾過した。その後、真空定温乾燥機「DRV622DA」(ADVANTEC 社製)を用いて、33℃で 24 時間真空乾燥を行って、水分量 0.5 wt% 以下のトナー粒子を得た。得られたトナー粒子の質量と仕込み量から、トナー粒子の収率を算出したところ、93%であった。

40

トナー粒子 100 質量部、疎水性シリカ「RY50」(日本アエロジル株式会社製、個数平均粒径; 0.04 μm) 2.5 質量部、及び疎水性シリカ「キャボシル(登録商標)TS720」(キャボットジャパン株式会社製、個数平均粒径; 0.012 μm) 1.0 質量部をヘンシェルミキサーに入れて攪拌し、150 メッシュの篩を通過させてトナー 1 を得た。得られたトナーの評価結果を表 7 に示す。

【0165】

実施例 2 ～ 7 及び 10 ～ 11、並びに比較例 1

(トナー 2 ～ 7 及び 10 ～ 11、並びにトナー 51 の製造)

使用する樹脂粒子分散液の種類及び着色剤粒子分散液の種類を表 7 に示すように変更し

50

た以外は、実施例 1 と同様にしてトナーを作製した。得られたトナー粒子の収率及びトナーの評価結果を表 7 に示す。

【 0 1 6 6 】

実施例 8

使用する着色剤粒子分散液を F - 8 に変更し、用いた量を 2 0 0 g とした以外は、実施例 1 と同様にしてトナーを作製した。得られたトナー粒子の収率及びトナーの評価結果を表 7 に示す。

【 0 1 6 7 】

実施例 9

使用する着色剤粒子分散液 F - 9 に変更し、用いた量を 2 6 0 g とした以外は、実施例 1 と同様にしてトナーを作製した。得られたトナー粒子の収率及びトナーの評価結果を表 7 に示す。

【 0 1 6 8 】

実施例 1 2

使用する着色剤粒子分散液 F - 1 の量を 3 5 0 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてトナーを作製した。得られたトナー粒子の収率及びトナーの評価結果を表 7 に示す。

【 0 1 6 9 】

実施例 1 3

使用する着色剤粒子分散液 F - 1 の量を 1 7 5 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてトナーを作製した。得られたトナー粒子の収率及びトナーの評価結果を表 7 に示す。

【 0 1 7 0 】

10

20

30

40

50

【表 7】

表 7

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 1
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1
トナー	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	51
樹脂粒子分散液	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-2	Y-3	Y-1	Y-1	Y-1
着色剤粒子分散液	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9	F-1	F-1	F-1	F-1	F-51
トナー粒子中の酸化チタン含有量(質量%)	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.8	17.8	18.3	18.3	25.2	15.0	18.3
トナー粒子の収率(%)	93	95	95	90	80	96	91	85	80	95	91	90	96	74
トナー粒子の物性	体積中位粒径D ₅₀ (μm)		6.0	6.0	6.1	5.9	6.0	6.0	6.0	5.9	6.2	6.1	5.9	6.0
	GV値(%)		25	23	27	25	25	25	24	25	28	25	24	25
トナーの評価	印刷物の画像濃度(隠蔽性)*1		0.34	0.34	0.36	0.36	0.32	0.38	0.37	0.33	0.34	0.32	0.35	0.42

*1:トナー付着量0.40mg/cm²の時の画像濃度を意味する。

【0171】

表 7 に示す通り、実施例及び比較例の結果から、本発明の製造方法により、トナー粒子が高い生産性で得られることが示された。また、得られた静電荷像現像用白色トナーを用いることで、隠蔽性の高い白色画像を形成できることが示された。

一方、樹脂 A の代わりに、アニオン性界面活性剤を使用して酸化チタンを分散させた着色剤粒子分散液を用いた比較例 1 の製造方法では、トナー粒子の収率が低く、比較例 1 のトナーを用いることで得られた印刷物は隠蔽性に劣るものであった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 和泉谷 勇太

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

F ターム (参考) 2H500 AA01 AA06 AA14 BA12 BA22 BA24 CA06 CB05 EA32B EA39B
EA42B EA42C EA44B