(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)公開番号
特開2023-143750
(P2023-143750A)
(43)公開日　令和5年10月6日(2023.10.6)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
G03G	*9/08 (2006.01)*	G03G	9/08	391	2H500
G03G	*9/09 (2006.01)*	G03G	9/09		
G03G	*9/087(2006.01)*	G03G	9/087	331	
		G03G	9/08	381	

審査請求　未請求　請求項の数　9　OL　（全33頁）

(21)出願番号　特願2023-24827(P2023-24827)
(22)出願日　令和5年2月21日(2023.2.21)
(31)優先権主張番号　特願2022-49154(P2022-49154)
(32)優先日　令和4年3月24日(2022.3.24)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(71)出願人　000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町１丁目１４番１０号
(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　山本 泰輝
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

(57)【要約】
【課題】隠蔽性の高い白色画像を形成でき、帯電量分布の狭い静電荷像現像用白色トナーに関する。
【解決手段】結着樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用白色トナーであって、該結着樹脂が炭素数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、該着色剤がアニオン性基を有する付加重合性モノマー及びポリアルキレンオキシド基を有する付加重合性モノマーを含む原料モノマー（Ｅ）の付加重合物である付加重合樹脂Ｅで被覆された酸化チタンである、静電荷像現像用白色トナー。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
結着樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用白色トナーであって、
該結着樹脂が炭素数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、
該着色剤がアニオン性基を有する付加重合性モノマー及びポリアルキレンオキシド基を有する付加重合性モノマーを含む原料モノマーの付加重合物である付加重合樹脂Ｅで被覆された酸化チタンである、静電荷像現像用白色トナー。
【請求項２】
前記着色剤中の付加重合樹脂Ｅに対する前記酸化チタンの質量比（酸化チタン／付加重合樹脂Ｅ）が、５０／５０以上９９．５／０．５以下である、請求項１に記載の静電荷像現像用白色トナー。
【請求項３】
前記結着樹脂中の前記非晶性ポリエステル樹脂Ａの含有量が７０質量％以上である、請求項１又は２に記載の静電荷像現像用白色トナー。
【請求項４】
前記原料モノマー中の前記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に対する前記アニオン性基を有する付加重合性モノマーの質量比（アニオン性基を有する付加重合性モノマー／アルキレンオキシド基を有する付加重合性モノマー）が、５／９５以上５０／５０以下である、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。
【請求項５】
前記アニオン性基を有する付加重合性モノマーが、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つである、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。
【請求項６】
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１～５のいずれかに記載の静電荷像現像用白色トナー。
【請求項７】
前記結着樹脂が、更に結晶性ポリエステルを含有する、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。
【請求項８】
前記酸化チタンの平均一次粒径が２２０ｎｍ以上３９０ｎｍ以下である、請求項１～７のいずれかに記載の静電荷像現像用白色トナー。
【請求項９】
前記結着樹脂を含む樹脂粒子、及び前記酸化チタンを含む着色剤粒子を、水系媒体中で凝集及び融着させる工程を含む、請求項１～８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。
【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。
【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、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。

【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ｔａｎδ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、結着樹脂およ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、結着樹脂およ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）および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）および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））および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。

【先行技術文献】

【特許文献】

【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に記載された静電荷像現像用白色トナーや、特許文献２に記載された画像形成方法で用いられる静電荷像現像用白色トナーでは、静電荷像現像用白色トナー中への酸化チタンに代表される白色顔料としての無機顔料の均一な取り込みや分散性が十分ではなく、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り、静電荷像現像用白色トナーの帯電量分布が広いという課題を有していた。

本発明は、隠蔽性の高い白色画像を形成でき、帯電量分布の狭い静電荷像現像用白色トナーに関する。

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、結着樹脂として炭素数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を使用し、着色剤として、特定のポリマーで被覆された酸化チタンを使用することにより、隠蔽性の高い白色画像を形成でき、帯電量分布の狭い静電荷像現像用白色トナーが得られることを見出した。

本発明は、以下の〔１〕及び〔２〕に関する。

〔１〕結着樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用白色トナーであって、

該結着樹脂が炭素数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、

該着色剤がアニオン性基を有する付加重合性モノマー及びポリアルキレンオキシド基を有する付加重合性モノマーを含む原料モノマーの付加重合物である付加重合樹脂Ｅで被覆された酸化チタンである、静電荷像現像用白色トナー。

〔２〕前記結着樹脂を含む樹脂粒子及び前記酸化チタンを含む着色剤粒子を、水系媒体中で凝集及び融着させる工程を含む、〔１〕に記載の静電荷像現像用白色トナーの製造方法。

【発明の効果】

【０００７】

本発明によれば、隠蔽性の高い画像を形成でき、帯電量分布の狭い静電荷像現像用白色トナーが提供される。

【発明を実施するための形態】

【０００８】

［静電荷像現像用白色トナー］

本発明の静電荷像現像用白色トナー（以下、単に「トナー」ともいう）は、結着樹脂及び着色剤（以下、「着色剤粒子」ということもある）を含有し、該結着樹脂が炭素数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、該着色剤が、アニオン性基を有する付加重合性モノマー及びポリアルキレンオキシド基を有する付加重合性モノマーを含む原料モノマー（Ｅ）の付加重合物である付加重合樹脂Ｅで被覆された酸化チタンである。

【０００９】

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、凝集合一法）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。

本発明者らは、アニオン性基を有する付加重合性モノマー及びポリアルキレンオキシド基を有する付加重合性モノマーを含む原料モノマー（Ｅ）の付加重合物である付加重合樹脂Ｅで被覆された酸化チタンである着色剤を用いることで、着色剤の分散性が高く、隠蔽性の高い白色画像を形成できるとともに、帯電量分布の狭い静電荷像現像用白色トナーが作製できることを見出した。

白色顔料である酸化チタンは、付加重合樹脂Ｅで被覆されることにより、付加重合樹脂Ｅが含有するアニオン性基による電気的な斥力、及びポリアルキレンオキシド基による立体反発により、水中に安定に分散されると考えられる。また、非晶性ポリエステル樹脂Ａを含む粒子の表面にはエステル基が多数存在するため、非晶性ポリエステル樹脂Ａを含む粒子及び着色剤粒子を水系媒体中で凝集させる際において、非晶性ポリエステル樹脂Ａのエステル基と付加重合樹脂Ｅのアニオン性基が親和的に相互作用することで、着色剤粒子が結着樹脂を含む樹脂粒子中へ分散しやすくなると考えられる。この結果、凝集粒子を融着させる工程で得られた融着粒子中、すなわち、トナー粒子中での着色剤の分散性が向上し、トナーの隠蔽性が向上したものと考えられる。更に、着色剤のトナー粒子中での分散性が向上した結果、トナーの帯電量分布の原因である酸化チタンのトナー粒子における表面露出量が抑制され、トナーの帯電量分布が狭くなったものと考えられる。

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。

【００１０】

本明細書における各種用語の定義等を以下に示す。

樹脂が結晶性であるか非晶性であるかについては、結晶性指数により判定される。結晶性指数は、後述する実施例に記載の測定方法における、樹脂の軟化点と吸熱の最大ピークの温度との比（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、吸熱ピークが観察されないか、観察される場合は、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。

「トナー粒子」とは、トナーから外添剤を除いた、トナー母粒子を意味する。

【００１１】

〔結着樹脂〕

本実施形態において、結着樹脂は、隠蔽性に優れ帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、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、「樹脂Ａ」ともいう）を含有する。

結着樹脂中、樹脂Ａの含有量は、隠蔽性に優れ帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、好ましくは７０質量％以上、より好ましくは７５質量％以上、更に好ましくは７８質量％以上であり、そして、好ましくは１００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。

【００１２】

〔非晶性ポリエステル樹脂Ａ〕

樹脂Ａ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。

炭素数２以上５以下の脂肪族ジオールとしては、エタンジオール、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、好ましく分岐の脂肪族ジオールであり、より好ましくは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、更に好ましくは１，２－プロパンジオール、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、隠蔽性に優れ帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、好ましくは８５ｍｏｌ％以上、より好ましくは９０ｍｏｌ％以上、更に好ましくは９５ｍｏｌ％以上であり、そして、１００ｍｏｌ％以下であり、好ましくは１００ｍｏｌ％である。

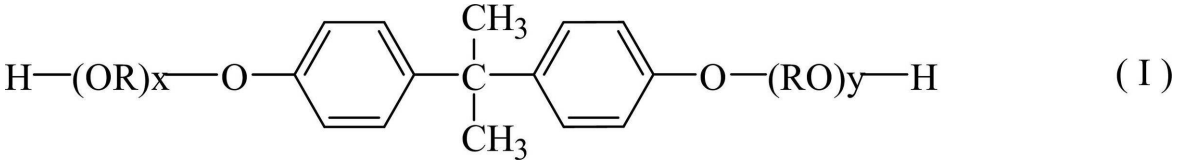
【００１３】

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）：

【００１４】

【化１】



(Ⅰ)

（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（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。

【００１５】

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、１，１２－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。

【００１６】

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、隠蔽性に優れ帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、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、隠蔽性に優れ帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、好ましくは６０ｍｏｌ％以上、より好ましくは７０ｍｏｌ％以上、更に好ましくは８０ｍｏｌ％以上であり、そして、好ましくは１００ｍｏｌ％以下である。

【００１７】

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、隠蔽性に優れ帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、好ましくは４０ｍｏｌ％以下、より好ましくは３０ｍｏｌ％以下、更に好ましくは２０ｍｏｌ％以下であり、好ましくは０ｍｏｌ％以上である。

【００１８】

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、隠蔽性に優れ帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、好ましくは４０ｍｏｌ％以下、より好ましくは３０ｍｏｌ％以下、更に好ましくは２０ｍｏｌ％以下であり、０ｍｏｌ％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。

【００１９】

アルコール成分（ａ）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。

【００２０】

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。

【００２１】

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－エチルヘキサン酸）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。

【００２２】

（樹脂Ａの物性）

樹脂Ａの軟化点は、隠蔽性に優れ帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、好ましくは７０℃以上、より好ましくは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。

樹脂Ａのガラス転移温度は、隠蔽性に優れ帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、好ましくは３０℃以上、より好ましくは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６５℃以下である。

【００２３】

樹脂Ａの酸価は、好ましくは５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、より好ましくは１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、更に好ましくは１５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、そして、好ましくは４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、より好ましくは３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、更に好ましくは２５ｍｇＫＯＨ／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。

【００２４】

（非晶性ポリエステル系樹脂Ｂ）

結着樹脂は、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、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、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。

【００２５】

（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１００℃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４０℃以上、更に好ましくは５０℃以上であり、そして、好ましくは９０℃以下、より好ましくは８０℃以下、更に好ましくは７０℃以下である。

【００２６】

結着樹脂中、樹脂Ｂを含む場合の含有量は、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは１５質量％以上であり、そして、好ましくは３０質量％以下、より好ましくは２５質量％以下、更に好ましくは２２質量％以下である。

【００２７】

（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、結着樹脂が結晶性ポリエステル樹脂Ｃ（以下、「樹脂Ｃ」ともいう。）を含有することが好ましい。

樹脂Ｃは、例えば、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、１，８－オクタンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１２－ドデカンジオールが好ましく、エチレングリコール及び１，１０－デカンジオールがより好ましい。

【００２８】

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８０ｍｏｌ％以上、より好ましくは９０ｍｏｌ％以上、更に好ましくは９５ｍｏｌ％以上であり、そして１００ｍｏｌ％以下であり、更に好ましくは１００ｍｏｌ％である。

【００２９】

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；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。

【００３０】

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。また、カルボン酸成分は、トナーの低温定着性の観点から、脂肪族ジカルボン酸と炭素数６以上２４以下の脂肪族モノカルボン酸との組合せでもよい。

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、セバシン酸及びドデカン二酸から選ばれる１種以上が好ましい。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。

【００３１】

カルボン酸成分が炭素数６以上２４以下の脂肪族モノカルボン酸を含まない場合、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８０ｍｏｌ％以上、より好ましくは９０ｍｏｌ％以上、更に好ましくは９５ｍｏｌ％以上であり、そして、１００ｍｏｌ％以下であり、好ましくは１００ｍｏｌ％である。

【００３２】

炭素数６以上２４以下の脂肪族モノカルボン酸の炭素数は、トナーの低温定着性の観点から、６以上であり、好ましくは８以上、より好ましくは１２以上、更に好ましくは１４以上、より更に好ましくは１６以上であり、そして、２４以下であり、好ましくは２２以下、より好ましくは２０以下である。

炭素数６以上２４以下の脂肪族モノカルボン酸としては、カプリル酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸等が挙げられる。これらの中でも、好ましくはカプリル酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ベヘン酸であり、トナーの低温定着性の観点から、より好ましくはステアリン酸、ベヘン酸であり、更に好ましくはステアリン酸である。

【００３３】

カルボン酸成分が脂肪族ジカルボン酸と炭素数６以上２４以下の脂肪族モノカルボン酸との組合せである場合、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８０ｍｏｌ％以上、より好ましくは８５ｍｏｌ％以上、更に好ましくは８８ｍｏｌ％以上であり、そして、１００ｍｏｌ％以下であり、好ましくは９５ｍｏｌ％以下である。

このとき、炭素数６以上２４以下の脂肪族モノカルボン酸の量は、カルボン酸成分中、好ましくは１ｍｏｌ％以上、より好ましくは５ｍｏｌ％以上、更に好ましくは７ｍｏｌ％以上であり、そして、好ましくは２０ｍｏｌ％以下、より好ましくは１５ｍｏｌ％以下である。

【００３４】

カルボン酸成分は、脂肪族ジカルボン酸及び炭素数６以上２４以下の脂肪族モノ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。

【００３５】

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。

【００３６】

結晶性ポリエステル系樹脂Ｃ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方法により製造される。

重縮合の際には、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、重縮合にフマル酸等の不飽和結合を有するモノマーを使用する際には、必要に応じてアルコール成分とカルボン酸成分との総量１００質量部に対して、好ましくは０．００１質量部以上０．５質量部以下のラジカル重合禁止剤を用いてもよい。ラジカル重合禁止剤としては、例えば、４－ｔｅｒｔ－ブチルカテコールが挙げられる。

重縮合反応の温度は、好ましくは１２０℃以上、より好ましくは１６０℃以上、更に好ましくは１８０℃以上であり、そして、好ましくは２５０℃以下、より好ましくは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。

【００３７】

（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１３０℃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。

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。

【００３８】

結晶性ポリエステル樹脂Ｃの酸価は、好ましくは３ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、より好ましくは５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、そして、好ましくは３５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、より好ましくは２５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。

【００３９】

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。

【００４０】

結着樹脂が結晶性ポリエステルＣを含む場合、樹脂Ｃに対する樹脂Ａの質量比〔樹脂Ａ／樹脂Ｃ〕は、好ましくは６０／４０以上、より好ましくは７０／３０以上、更に好ましくは７５／２５以上、更に好ましくは７８／２２以上であり、そして、好ましくは９８／２以下、より好ましくは９５／５以下、更に好ましくは９０／１０以下、更に好ましくは８５／１５以下である。

【００４１】

〔着色剤〕

着色剤は、着色剤のトナー粒子への分散性を高め、隠蔽性に優れ帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、酸化チタンが、アニオン性基を有する付加重合性モノマー及びポリアルキレンオキシド基を有する付加重合性モノマーを含む原料モノマー（Ｅ）の付加重合物である付加重合樹脂Ｅ（以下、「樹脂Ｅ」ともいう）で被覆されている。なお、「酸化チタンが樹脂Ｅで被覆されている」とは、酸化チタンに樹脂Ｅ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Ｅ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Ｅ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Ｅで被覆されているかは、着色剤の割断面を分析することで同定できる。具体的には、割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。

【００４２】

（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が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。

【００４３】

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：ＪＲ、ＪＲ－３００、ＪＲ－６０５、ＪＲ－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。

【００４４】

（付加重合樹脂Ｅ）

樹脂Ｅは、着色剤のトナー粒子への分散性を高め、隠蔽性に優れ帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、アニオン性基を有する付加重合性モノマー（以下、「アニオン性基含有モノマー」ともいう）及び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（以下、「ポリアルキレンオキシド基含有モノマー」ともいう）を含む原料モノマー（Ｅ）の付加重合物である。

【００４５】

≪アニオン性基を有する付加重合性モノマー≫

樹脂Ｅは、アニオン性基含有モノマーに由来する構成単位を有することにより、アニオン性基が導入される。

【００４６】

アニオン性基含有モノマーは、着色剤のトナー粒子への分散性を高める点から、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基よりなる群から選択されるアニオン性基を有することが好ましい。

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

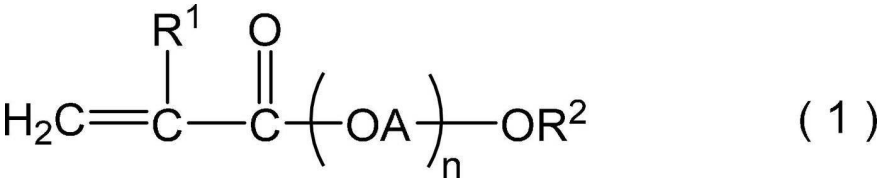
スルホン酸基を有する付加重合性モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、３－スルホプロピル（メタ）アクリレート、ビス－（３－スルホプロピル）イタコン酸が挙げられる。

リン酸基を有する付加重合性モノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス（メタクリロキシエチル）ホスフェート、ジフェニル－２－アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル－２－メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル－２－アクリロイルオキシエチルホスフェートが挙げられる。

【００４７】

アニオン性基含有モノマーとしては、分散液中での着色剤の分散性、及びトナー粒子中での着色剤の分散性を向上させる観点から、好ましくはカルボキシ基含有モノマー、より好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる少なくとも１つであり、更に好まし

くはメタクリル酸である。
なお、アニオン性基含有モノマーは、塩を形成していてもよく、塩としては、例えば、アニオン性基含有モノマーのナトリウム塩及びカリウム塩が挙げられる。
【００４８】
樹脂Ｅの原料モノマー（Ｅ）中のアニオン性基含有モノマーの含有量は、着色剤のトナー粒子への分散性を高め、隠蔽性に優れ帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、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３５質量％以下、更に好ましくは２０質量％以下である。
【００４９】
≪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≫
樹脂Ｅの原料モノマー（Ｅ）は、アニオン性基含有モノマーに加え、ポリアルキレンオキシド基含有モノマーを含む。
ポリアルキレンオキシド基含有モノマーとしては、下記式（１）で表されるポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートが好ましい。
【００５０】
【化２】



（１）

（式（１）中、R^1は水素原子又はメチル基を表し、R^2は水素原子又は炭素数１以上２０以下の１価の炭化水素基を表し、ＯＡは炭素数２以上４以下のアルキレンオキシド基を表し、ｎは、アルキレンオキシド基の平均付加モル数を表し、４以上３００以下の数である。）
【００５１】
R^1は、水素原子又はメチル基を表し、着色剤のトナー粒子への分散性を高め、隠蔽性に優れ帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、メチル基が好ましい。
R^2は、水素原子又は炭素数１以上２０以下の１価の炭化水素基を表し、好ましくは、炭素数１以上２０以下の１価の炭化水素基である。炭化水素基としては、アルキル基、アリール基が挙げられ、アルキル基が好ましい。
アルキル基としては、好ましくは炭素数１以上８以下、より好ましくは炭素数１以上３以下、更に好ましくはメチル基である。
アリール基としては、好ましくは炭素数６以上１０以下、より好ましくはフェニル基、ナフチル基であり、更に好ましくはフェニル基である。
ＯＡは、炭素数２以上４以下のアルキレンオキシド基を表し、好ましくはエチレンオキシド基、プロピレンオキシド基であり、より好ましくはエチレンオキシド基である。
アルキレンオキシド基の平均付加モル数であるｎは、好ましくは４以上、より好ましくは６以上、更に好ましくは８以上であり、そして、好ましくは３００以下、より好ましくは１５０以下、更に好ましくは１００以下、更に好ましくは５０以下である。
【００５２】
樹脂Ｅの原料モノマー（Ｅ）中のポリアルキレンオキシド基含有モノマーの含有量は、着色剤のトナー粒子への分散性を高め、隠蔽性に優れ帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは６０質量％以上、更に好ましくは７０質量％以上であり、そして、好ましくは９５質量％以下、より好ましくは９０質量％以下、更に好ましくは８５質量％以下である。
【００５３】
樹脂Ｅの原料モノマー（Ｅ）中のポリアルキレンオキシド基含有モノマーに対するアニ

オン性基含有モノマーの質量比（アニオン性基含有モノマー／ポリアルキレンオキシド基含有モノマー）は、着色剤のトナー粒子への分散性を高め、隠蔽性に優れ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５０／５０以下、より好ましくは３５／６５以下、更に好ましくは２０／８０以下である。

【００５４】

≪疎水性モノマー≫

本発明において、樹脂Ｅの原料モノマー（Ｅ）は、前記アニオン性基含有モノマー及びポリアルキレンオキシド基含有モノマーに加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、更に疎水性モノマーを含有していてもよい。

疎水性モノマーとしては、樹脂Ｅの製造容易性の観点から、例えば、アルキル（メタ）アクリレート、芳香族基含有モノマーが挙げられる。

アルキル（メタ）アクリレートとしては、好ましくは炭素数１以上２２以下、より好ましくは炭素数６以上１８以下のアルキル基を有する化合物が好ましく、例えば、エチル（メタ）アクリレート、（イソ）プロピル（メタ）アクリレート、（イソ又はターシャリー）ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレートが挙げられる。

芳香族基含有モノマーとしては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

原料モノマー（Ｅ）が疎水性モノマーを含む場合、原料モノマー（Ｅ）中の疎水性モノマーの含有量は、好ましくは０．１質量％以上であり、そして、好ましくは５質量％以下である。

【００５５】

樹脂Ｅの重量平均分子量は、着色剤のトナー粒子への分散性をより高め、隠蔽性により優れ帯電量分布のより狭いトナーを得る観点から、好ましくは３，０００以上、より好ましくは２０，０００以上、更に好ましくは４０，０００以上、更に好ましくは４８，０００以上であり、そして、好ましくは２００，０００以下、より好ましくは８０，０００以下、更に好ましくは７０，０００以下である。なお、重量平均分子量の測定は実施例に記載の方法により行うことができる。

【００５６】

樹脂Ｅの酸価は、着色剤のトナー粒子への分散性をより高め、隠蔽性により優れ帯電量分布のより狭いトナーを得る観点から、好ましくは３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、より好ましくは８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、更に好ましくは１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、そして、好ましくは５００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、より好ましくは３００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、更に好ましくは１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。

樹脂Ｅの酸価は、実施例に記載の方法により測定される。

【００５７】

樹脂Ｅは、例えば、原料モノマー（Ｅ）を溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により共重合させることによって製造できる。これらの中で、重合法としては、好ましくは、原料モノマー（Ｅ）を溶媒中で重合開始剤や重合連鎖移動剤等と共に加熱して重合させる、溶液重合法である。

溶液重合法で用いる溶媒に特に制限はないが、着色剤分散液の調製を容易にする観点から、水系媒体であることが好ましい。水系媒体とは、水を主成分とする媒体を意味する。水に加えて、有機溶媒を添加してもよく、水以外の有機溶媒としては、炭素数１以上４以下の脂肪族アルコール、炭素数３以上８以下のケトン類、エチルエーテル、プロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類が挙げられる。水系媒体中の水の含有量は、好ましくは６０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、更に好ましくは１００質量％である。

【００５８】

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、過硫酸アンモニウ

ム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物が挙げられる。
　重合開始剤の添加量は、原料モノマー（Ｅ）１００質量部に対して、好ましくは０．５質量部以上であり、そして、好ましくは３０質量部以下である。
　重合連鎖移動剤としては、例えば、２－メルカプトエタノール、３－メルカプトプロピオン酸等のメルカプタン類が挙げられる。
　重合連鎖移動剤の添加量は、原料モノマー（Ｅ）１００質量部に対して、好ましくは０．０１質量部以上であり、そして、好ましくは１０質量部以下である。
　好ましい重合条件は、使用する重合開始剤、原料モノマー（Ｅ）、溶媒の種類等によって異なるが、重合温度は、好ましくは３０℃以上、より好ましくは６０℃以上であり、そして、好ましくは９５℃以下、より好ましくは８５℃以下である。重合時間は、好ましくは１時間以上、より好ましくは２時間以上であり、そして、好ましくは２０時間以下、より好ましくは１０時間以下である。重合雰囲気は、好ましくは窒素ガス雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下である。
【００５９】
　着色剤において、樹脂Ｅに対する酸化チタンの質量比（酸化チタン／樹脂Ｅ）は、着色剤のトナー粒子への分散性をより高め、隠蔽性により優れ帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、好ましくは５０／５０以上、より好ましくは７０／３０以上、更に好ましくは８５／１５以上であり、そして、好ましくは９９．５／０．５以下、より好ましくは９９．２／０．８以下である。
【００６０】
〔着色剤の製造方法〕
　着色剤は、例えば、酸化チタン及び樹脂Ｅを混合することで得られる。
　着色剤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粒径の着色剤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Ｅの分散液とをビーズミル、又は、ホモジナイザーにより混合して得られる。
【００６１】
　着色剤の分散液の製造方法は、好ましくは、
　工程ａ：中和した樹脂Ｅの水系分散液を得る工程、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の分散液を得る工程
を有する方法である。
　また、工程ｂが、工程ａで得られた分散液と酸化チタンとをビーズミル、又は、ホモジナイザーにより分散処理する工程であることが好ましい。
【００６２】
　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Ｅの中和度は、好ましくは１０ｍｏｌ％以上、より好ましくは２０ｍｏｌ％以上、更に好ましくは３０ｍｏｌ％以上であり、そして、好ましくは１００ｍｏｌ％以下、より好ましくは８０ｍｏｌ％以下、更に好ましくは６０ｍｏｌ％以下、更に好ましくは５０ｍｏｌ％以下である。
　なお、樹脂Ｅの中和度は、下記式によって求めることができる。
　中和度（ｍｏｌ％）＝〔｛中和剤の添加質量（ｇ）／中和剤の当量｝／｛樹脂Ｅを構成する酸性基を有する付加重合性モノマーの質量割合×樹脂Ｅの質量（ｇ）／酸性基を有する付加重合性モノマーの分子量｝〕×１００
　なお、計算上中和度が１００を超えた場合には、中和度は１００ｍｏｌ％とする。
【００６３】
　工程ｂにおいて、酸化チタンと樹脂Ｅの質量比〔酸化チタン／樹脂Ｅ〕は、前述の通りである。

【００６４】
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（Ｍｉｃｒｏｆｌｕｉｄｉｃｓ社製）、スターバースト（株式会社スギノマシン製）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２種以上を組み合わせてもよい。これらの中でも、酸化チタン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、ホモジナイザーを用いることが好ましく、メディア式分散機を用いることがより好ましい。
メディア式分散機を使用する場合、メディアの材質は、ジルコニア、チタニア等のセラミックス、ポリエチレン、ポリアミド等の高分子材料、金属等が好ましく、摩耗等の観点から、ジルコニアが好ましい。また、メディアの形状は特に限定されないが、ビーズ状（球状）であることが好ましい。
分散時間は、着色剤を十分に微細化する観点から、好ましくは０．３時間以上、より好ましくは１時間以上であり、そして、着色剤分散液の製造効率の観点から、好ましくは１００時間以下、より好ましくは５０時間以下、更に好ましくは２０時間以下である。
【００６５】
着色剤の分散液は、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、ビーズミルの除去と、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、着色剤の分散液に添加してもよい。
【００６６】
着色剤の分散液中、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１０質量％以上、更に好ましくは２０質量％以上であり、そして、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４０質量％以下、更に好ましくは３５質量％以下である。
着色剤の分散液の固形分濃度は、好ましくは５質量％以上、より好ましくは１０質量％以上、更に好ましくは２０質量％以上であり、そして、好ましくは７０質量％以下、より好ましくは５０質量％以下、更に好ましくは３５質量％以下である。
【００６７】
着色剤は、分散液の状態で使用してもよいが、分散液を濾過して固形分を分離し、必要に応じて洗浄した後、乾燥して使用してもよい。
【００６８】
着色剤の体積中位粒径D_{50}は、着色剤のトナー粒子への分散性を高め、隠蔽性に優れ帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、好ましくは０．１０μｍ以上、より好ましくは０．１５μｍ以上、更に好ましくは０．２０μｍ以上、更に好ましくは０．２５μｍ以上であり、そして、好ましくは０．５５μｍ以下、より好ましくは０．４５μｍ以下、更に好ましくは０．４０μｍ以下、更に好ましくは０．３５μｍ以下である。
着色剤のＣＶ値は、着色剤のトナー粒子への分散性を高め、隠蔽性に優れ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、更に好ましくは２５％以上であり、そして、好ましくは４５％以下、より好ましくは４０％以下、更に好ましくは３５％以下である。
着色剤の体積中位粒径D_{50}及びＣＶ値は、実施例の方法によって測定される。
【００６９】
トナー粒子中の酸化チタンの含有量は、トナー粒子への分散性をより高め、隠蔽性により優れ帯電量分布のより狭いトナーを得る観点から、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは１５質量％以上、更に好ましくは１８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。
【００７０】
〔離型剤〕

トナー粒子は、上述した結着樹脂及び着色剤に加え、離型剤を有していてもよい。
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、フィッシャー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。

【００７１】

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℃以下である。

【００７２】

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３０質量％以下、より好ましくは２０質量％以下、更に好ましくは１５質量％以下である。

【００７３】

トナーは、他の添加剤を含有していてもよく、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。

【００７４】

[トナー粒子の製造方法]

トナー粒子の製造方法は特に限定されず、乳化重合法、懸濁法等のケミカル法により製造してもよく、また、混練粉砕法により製造してもよい。なお、着色剤のトナー粒子への分散性を高め、隠蔽性に優れ帯電量分布の狭いトナーを得る観点から、乳化重合法、懸濁法等のケミカル法により製造することが好ましい。更に、以下の工程１及び工程２を有する乳化凝集法により得ることが好ましい。
工程１：水系媒体中で、結着樹脂を含む樹脂粒子、及び酸化チタンを含む着色剤粒子を、水系媒体中で凝集粒子１を得る工程、
工程２：工程１で得られた凝集粒子１を昇温して融着し、融着粒子を得る工程

【００７５】

〔工程１〕

工程１では、結着樹脂を含む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。

【００７６】

（樹脂粒子の製造方法）

工程１において結着樹脂を含む樹脂粒子は、少なくとも樹脂Ａを含有し、更に、樹脂Ｃを含有することがより好ましい。また、結着樹脂を含む樹脂粒子は樹脂Ｂを含有していてもよい。なお、本明細書において結着樹脂を含む樹脂粒子とは、樹脂Ａ、樹脂Ｂ、及び樹脂Ｃのいずれかを含む樹脂粒子であり、着色剤粒子や後述の離型剤粒子等はこれらの樹脂や他の結着樹脂を含んでいたとしても、結着樹脂を含む樹脂粒子に含めない。
樹脂Ａ及び樹脂Ｃを同一又は異なる樹脂粒子中に含む樹脂粒子Ｘを含有する樹脂粒子分散液の調製は、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。

【００７７】

水系媒体としては、水を主成分とするものが好ましく、樹脂粒子Ｘ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。水系媒体に含まれう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。

【００７８】

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、水性媒体添加後の混合液からの除去が容易である観点から、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、必要に応じて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。

なお、中和剤の使用当量（ｍｏｌ％）は、微細な樹脂粒子を得て、かつ、分散安定性を向上させる観点から、樹脂粒子Ｘに含まれる樹脂の酸基に対して、好ましくは１０ｍｏｌ％以上、より好ましくは３０ｍｏｌ％以上、更に好ましくは４０ｍｏｌ％以上であり、そして、好ましくは９０ｍｏｌ％以下、より好ましくは７０ｍｏｌ％以下である。

なお、中和剤の使用当量（ｍｏｌ％）は、下記式によって求めることができる。中和剤の使用当量は、１００ｍｏｌ％以下の場合、中和度と同義である。

中和剤の使用当量（ｍｏｌ％）＝〔｛中和剤の添加質量（ｇ）／中和剤の当量｝／［｛樹脂粒子Ｘを構成する樹脂の加重平均酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）×樹脂粒子Ｘを構成する樹脂の質量（ｇ）｝／（５６×１，０００）］〕×１００

【００７９】

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

水系媒体を添加する際の有機溶媒溶液温度は、樹脂粒子Ｘの分散安定性を向上させる観点から、好ましくは樹脂粒子Ｘを構成する樹脂のガラス転移温度以上、より好ましくは６０℃以上であり、そして、好ましくは８５℃以下、より好ましくは８０℃以下である。

【００８０】

転相乳化の後に、必要に応じて、得られた分散液から蒸留等により有機溶媒を除去してもよい。この場合、有機溶媒の残存量は、分散液中、好ましくは１質量％以下、より好ましくは０．５質量％以下、更に好ましくは実質的に０質量％である。

【００８１】

分散液中の樹脂粒子Ｘの体積中位粒径D_{50}は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは０．０５μｍ以上、より好ましくは０．０８μｍ以上、更に好ましくは０．１２μｍ以上であり、そして、好ましくは０．８μｍ以下、より好ましくは０．５μｍ以下、更に好ましくは０．４μｍ以下である。

分散液中の樹脂粒子ＸのＣＶ値は、高画質の画像が得られるトナーを得る観点から、好ましくは２０％以上、より好ましくは２５％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。

樹脂粒子の体積中位粒径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。

【００８２】

なお、樹脂Ａを含有する樹脂粒子Ｘａ及び結樹脂Ｃを含有する樹脂粒子Ｘｃを混合して用いる場合、前述と同様の方法により、樹脂粒子Ｘａ及びＸｃを得ることができる。工程１において、樹脂Ａ及び樹脂Ｃを同一の樹脂粒子中に含む樹脂粒子Ｘにおける樹脂Ａ及び樹脂Ｃの含有量、並びに樹脂粒子Ｘａ及び樹脂粒子Ｘｃの添加量は、前述の樹脂Ｃに対する樹脂Ａの質量比〔樹脂Ａ／樹脂Ｃ〕となる量が好ましい。

【００８３】

なお、上記工程１では、樹脂粒子Ｘ及び着色剤と共に、離型剤を含む離型剤粒子を凝集

させることが好ましい。
離型剤粒子は、離型剤粒子の分散液として、樹脂粒子分散液及び着色剤分散液と混合し、凝集させることで、凝集粒子に含有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Ｐとを混合して得ることが好ましい。離型剤と樹脂粒子Ｐを用いて離型剤粒子を調製することで、樹脂粒子Ｐ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Ｐ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Ｐを構成する樹脂は、好ましくはポリエステル系樹脂であり、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。離型剤粒子分散液及び複合樹脂Ｄについては、特開２０２１－０２６１２９が参照される。
【００８４】
（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、結着樹脂を含む樹脂粒子、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、結着樹脂を含む樹脂粒子１００質量部に対して、好ましくは０．１質量部以上、より好ましくは０．２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質量部以下である。
【００８５】
前述の結着樹脂を含む樹脂粒子の分散液、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。
【００８６】
（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。
【００８７】
凝集剤を用いて、例えば、０℃以上４０℃以下の結着樹脂を含む樹脂粒子及び着色剤粒子を含む混合分散液に、結着樹脂を含む樹脂粒子中の樹脂の総量１００質量部に対し５質量部以上６０質量部以下の凝集剤を添加し、結着樹脂を含む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。
【００８８】
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。

【００８９】
（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、結着樹脂を含む樹脂粒子中の樹脂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。
【００９０】
凝集粒子の体積中位粒径D_{50}は、好ましくは２μｍ以上、より好ましくは３μｍ以上、更に好ましくは４μｍ以上であり、そして、好ましくは１０μｍ以下、より好ましくは８μｍ以下、更に好ましくは７μｍ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。
【００９１】
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Ｘ’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Ｘ’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Ｘ’は、前述の樹脂粒子Ｘ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。
【００９２】
〔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、結着樹脂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℃高い温度以上、より好ましくは１５℃高い温度以上、更に好ましくは２０℃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℃高い温度以下、より好ましくは３５℃高い温度以下、更に好ましくは３０℃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。
【００９３】
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３μｍ以上、より好ましくは４μｍ以上、更に好ましくは５μｍ以上であり、そして、好ましくは１０μｍ以下、より好ましくは８μｍ以下、更に好ましくは７μｍ以下である。
【００９４】
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。
【００９５】
〔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。
【００９６】
（トナー粒子の物性）
トナー粒子の体積中位粒径Ｄ$_{50}$は、トナーの生産性を向上させる観点、トナーの隠蔽性を向上させる観点、及びトナーの帯電量分布を狭くする観点から、好ましくは３μｍ以上、より好ましくは４μｍ以上、更に好ましくは５μｍ以上であり、そして、好ましくは１０μｍ以下、より好ましくは８μｍ以下、更に好ましくは７μｍ以下である。
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。
【００９７】
［トナー］
乾燥等を行うことによって得られたトナー粒子は、そのままで静電荷像現像用白色トナーとして使用してもよいが、トナー粒子の表面に外添剤を添加したものを静電荷像現像用白色トナーとして用いることが好ましい。
【００９８】
〔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。
【００９９】
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。
本発明の白色トナーは、隠蔽性の高い画像を形成できる白色トナーであるため、白地ではない有色紙や樹脂フィルム等の記録媒体に対する印刷において、白色を表現する目的や視認性を高める目的で好適に使用される。
記録媒体としては、特に制限されず、薄紙から厚紙までの普通紙、上質紙や、アート紙、コート紙等の塗工された印刷用紙、市販されている和紙、はがき用紙、合成紙、樹脂フィルム、布等が挙げられる。
樹脂フィルムとしては、透明合成樹脂フィルムが挙げられ、例えば、ポリエステルフィルム、塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ナイロン

フィルム等が挙げられる。これらの中では、ポリエステルフィルム、延伸ポリプロピレンフィルムがより好ましく、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム等のポリエステルフィルム、二軸延伸ポリプロピレン（ＯＰＰ）フィルム等のポリプロピレンフィルムがより好ましい。

記録媒体の色は、視認性の観点から白色の背景（ベース層）が必要とされる色、具体的には無色透明及び白色以外の色であることが好ましい。

トナー中の酸化チタンの含有量は、隠蔽性をより向上させる観点から、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは２０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５０質量％以下、更に好ましくは４０質量％以下である。

【実施例】

【０１００】

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）」、「オキシアルキレン（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又はオキシアルキレンの平均付加モル数を意味する。

【０１０１】

[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。

【０１０２】

〔樹脂の軟化点、吸熱の最大ピーク温度、融点、及びガラス転移温度〕

（１）軟化点

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

（２）結晶性指数

示差走査熱量計「Ｑ１００」（ティー　エイ　インスツルメント　ジャパン株式会社製）を用いて、試料０．０２ｇをアルミパンに計量し、降温速度１０℃／ｍｉｎで０℃まで冷却した。次いで試料をそのまま１分間静止させ、その後、昇温速度１０℃／ｍｉｎで１８０℃まで昇温し熱量を測定した。観測される吸熱ピークのうち、ピーク面積が最大のピークの温度を吸熱の最大ピーク温度（１）として、（軟化点（℃））／（吸熱の最大ピーク温度（１）（℃））により、結晶性指数を求めた。

（３）融点及びガラス転移温度

示差走査熱量計「Ｑ１００」（ティー　エイ　インスツルメント　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、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。

【０１０３】

〔樹脂の酸価〕

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。

【０１０４】

〔離型剤の融点〕

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、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。

【０１０５】

〔樹脂粒子、着色剤粒子、並びに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Ｄｖを測定した。また、ＣＶ値（変動係数（粒径分布））は次の式に従って算出した。

ＣＶ値（％）＝（粒径分布の標準偏差／体積平均粒径Ｄｖ）×１００

【０１０６】

〔樹脂粒子分散液、付加重合樹脂Ｅ水溶液、着色剤粒子分散液、及び離型剤粒子分散液の固形分濃度、トナー粒子の水分量〕

赤外線水分計「ＦＤ－２３０」（株式会社ケツト科学研究所製）を用いて、測定試料５ｇを乾燥温度１５０℃、測定モード９６（監視時間２．５分、水分量の変動幅０．０５％）にて、水分（質量％）を測定した。固形分濃度は次の式に従って算出した。

固形分濃度（質量％）＝１００－水分（質量％）

【０１０７】

〔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：５０μｍ

・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１００ｍＬに加えることにより、３万個の粒子の粒径を２０秒で測定できる濃度に調整した後、改めて３万個の粒子を測定し、その粒径分布から体積中位粒径Ｄ$_{50}$を求めた。

【０１０８】

〔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

【０１０９】

〔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値（％）＝（粒径分布の標準偏差／体積平均粒径D_V）×１００
【０１１０】
〔樹脂Ｅの重量平均分子量〕
　溶離液として０．２Ｍリン酸バッファー／アセトニトリル＝９／１（体積比）の溶液を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー法〔東ソー株式会社製ＧＰＣ装置（ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ）、東ソー株式会社製カラム（ＰＷ＋Ｇ４０００ＰＷ＋Ｇ２５００ＰＷ）、流速：１．０ｍＬ／ｍｉｎ、温度：４０℃〕により、標準物質として、予め重量平均分子量が単分散で特定されているポリエチレングリコールを用いて測定した。
【０１１１】
〔酸化チタンの平均一次粒径〕
　酸化チタンの平均一次粒径は、トナー粒子をアクリル樹脂で包埋した後、ウルトラミクロトーム（ＬＥＩＣＡ製、ＵＬＴＲＡＣＵＴ　Ｒ）を用いて、縦横約１００μｍ×１００μｍ、厚さ１００ｎｍに超薄片化したトナー断面を作製し、透過電子顕微鏡「ＪＥＭ－２１００」（日本電子株式会社製）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その粒径を測定し、その平均を算出して数平均粒径として算出した。なお、酸化チタンに長径と短径がある場合は、長径を用いて算出した。なお、一つの超薄切片化したトナー断面では、５００個の酸化チタン一次粒子が抽出できない場合には、複数の超薄切片化したトナー断面で画像解析を行った。
【０１１２】
［評価方法］
〔トナーの帯電量分布〕
　トナー０．６ｇ及びフェライトキャリア（フェライトコア、シリコーンコート、飽和磁化：７１Ａｍ^2／ｋｇ）１９．４ｇを５０ｍＬ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分撹拌した後、５ｇ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（ｆＣ／１０μｍ）とした。その際、Ｓｐｅｃｉｆｉｃ　Ｄｅｎｓｉｔｙ（比重）は１．２ｇ／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－０．４～０．４（ｆＣ／１０μｍ）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）の大きさで評価した。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。
【０１１３】
〔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７０μｍ）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／ｃｍ^{2}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「北越紀州製紙株式会社製　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、隠蔽性に優れる。

【０１１４】

［樹脂の製造］

〔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、撹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。物性を表１に示す。

【０１１５】

製造例Ａ２（樹脂Ａ－２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、撹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－２を得た。物性を表１に示す。

【０１１６】

【表１】

表1

製造例			A1		A2	
樹脂			A-1		A-2	
原料モノマー			仕込量（g）	モル部 *1	仕込量（g）	モル部 *1
	アルコール成分(a)	1,2-プロパンジオール	3,360	100	-	-
		ネオペンチルグリコール	-	-	3,949	100
	カルボン酸成分(b)	テレフタル酸	5,871	80	4,412	70
		イソフタル酸	-	-	1,639	26
		フマル酸	769	15	-	-
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)（g）		50g		50g	
ﾗｼﾞｶﾙ重合禁止剤	4-tert-ブチルカテコール（g）		5g		-	
物性	軟化点（℃）		99		103	
	ガラス転移温度（℃）		56		56	
	結晶性指数		1.7		1.7	
	酸価（mgKOH/g）		18		23	

*1：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各モノマーのモル部を意味する。

【０１１７】

〔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、撹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。反応系を撹拌しながら、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。物性を表２に示す。

【０１１８】

製造例Ｃ２～Ｃ４（樹脂Ｃ－２～Ｃ－４の製造）

製造例Ｃ１において、ポリエステル樹脂の原料モノマーの種類および仕込量、ジ（２－エチルヘキサン酸）錫（II）の仕込量を表２に示すように変更した以外は同様にして、樹脂Ｃ－２～Ｃ－４を得た。物性を表２に示す。

【０１１９】

【表２】

表2

製造例			C1		C2		C3		C4	
樹脂			C-1		C-2		C-3		C-4	
原料モノマー			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	1,221	100	-	-	1,139	100	1,042	100
		1,10-デカンジオール	-	-	3,416	100	-	-	-	-
	カルボン酸成分	セバシン酸	3,779	95	4,084	103	3,339	90	-	-
		ドデカン二酸	-	-	-	-	-	-	3,480	90
		ステアリン酸	-	-	-	-	522	10	478	10
エステル化触媒	ジ(2-エチルヘキサン酸)錫(II)(g)		10		23		10		10	
物性	軟化点(℃)		81		88		78		84	
	融点(℃)		78		77		75		84	
	結晶性指数		1.0		1.1		1.0		1.0	
	酸価(mgKOH/g)		10		17		7.1		6.3	

*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。

【０１２０】

［樹脂粒子分散液の製造］

製造例Ｘ１（樹脂粒子分散液Ｘ－１の製造）

撹拌機、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Ａ－１を１６０ｇ、樹脂Ｃ－１を４０ｇ、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分撹拌した。

次いで、７３℃に保持したまま、２００ｒ／ｍｉｎで撹拌しながら、脱イオン水７００ｇ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、撹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。得られた樹脂粒子の体積中位粒径D_{50}及びＣＶ値を表３に示す。

【０１２１】

製造例Ｘ２～Ｘ５（樹脂粒子分散液Ｘ－２～Ｘ－５の製造）

製造例Ｘ１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－５を得た。得られた樹脂粒子の体積中位粒径D_{50}及びＣＶ値を表３に示す。

【０１２２】

【表３】

表3

製造例	X1	X2	X3	X4	X5
樹脂粒子分散液	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5
樹脂A *1	A-1 (80)	A-2 (80)	A-1 (80)	A-1 (80)	A-1 (80)
樹脂C *1	C-1 (20)	C-1 (20)	C-2 (20)	C-3 (20)	C-4 (20)
体積中位粒径D_{50}（μm）	0.23	0.22	0.30	0.29	0.24
CV値（%）	31	32	30	28	27

*1：カッコ内の数値は仕込量（質量部）を意味する。

【０１２３】

〔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、撹拌機、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４，３１３ｇ、テレフタル酸８１８ｇ、コハク酸７２７ｇ、ジ（２－エチルヘキサン酸）錫（II）３０ｇ、及び没食子酸３．０ｇを入れ、窒素雰囲気下、反応系を撹拌しながら、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、８ｋＰａにて所望の軟化点まで反応を行って、樹脂Ｄ－１を得た。物性を表４に示す。

【０１２４】

【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	4,313	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(V)			仕込量(g)	質量%*3
	スチレン		2,756	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%) *4			60	
付加重合樹脂セグメント量(質量%) *4			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。

*4:ポリエステル樹脂セグメント量は反応によって生じた水の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。

【０１２５】

製造例Ｓ１（樹脂粒子分散液Ｓ－１の製造）

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

次いで、７３℃に保持したまま、２８０ｒ／ｍｉｎで撹拌しながら、脱イオン水７００ｇ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水系分散体を得た。その後、２８０ｒ／ｍｉｎで撹拌を行いながら水系分散体を３０℃に冷却した後、固形分濃度が２０質量％になるように脱イオン水を加えることにより、樹脂粒子分散液Ｓ－１を得た。得られた樹脂粒子の体積中位粒径D_{50}は０．０９μｍ、ＣＶ値は２３％であった。

【０１２６】

［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）

内容積１Ｌのビーカーに、脱イオン水１２０ｇ、樹脂粒子分散液Ｓ－１　８６ｇ、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℃）４０ｇを添加し、９０～９５℃に温度を保持して溶融させて撹拌し、溶融混合物を得た。

得られた溶融混合物を更に９０～９５℃に温度を保持しながら、超音波ホモジナイザー「ＵＳ－６００Ｔ」（株式会社日本精機製作所製）を用いて、２０分間分散処理を行った後に室温（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中の離型剤粒子の体積中位粒径は０．４７μｍ、ＣＶ値は２７％であった。

【０１２７】

［付加重合樹脂Ｅの製造］

製造例Ｅ１（樹脂Ｅ－１の製造）

滴下ロートを備えたガラス製反応容器２Ｌに水２３３ｇを仕込み、窒素雰囲気下で８０℃まで昇温した。次に、窒素ガス雰囲気下、滴下溶液１としてメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシド（ＥＯ）平均付加モル数ｎ＝２３、新中村化学工業株式会社製、商品名「ＮＫエステルＭ－２３０Ｇ」）１６６ｇ、メタクリル酸３４ｇのモノマー溶液と、滴下溶液２として濃度７％の２－メルカプトエタノール水溶液２７ｇと、滴下溶液３として濃度６％の過硫酸アンモニウム水溶液３２ｇの３液を各々同時に９０分かけて徐々に反応容器内に滴下した。次に、濃度６％の過硫酸アンモニウム水溶液１１ｇを３０分かけて徐々に反応容器内に滴下し、滴下終了後、８０℃で１時間熟成させた。その後、４０℃まで冷却し、濃度４８％の水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和度４０ｍｏｌ％に調整し、固形分濃度が４０％となるように水を加えて、樹脂Ｅ－１の溶液を得た。樹脂Ｅ－１の酸価及び重量平均分子量を表５に示す。

【０１２８】

製造例Ｅ２～Ｅ３及び比較製造例Ｅ１（樹脂Ｅ－２～Ｅ－３及び樹脂Ｅ’－１の製造）

製造例Ｅ１において、表５に示すモノマー及び量に変更した以外は製造例Ｅ１と同様にして、樹脂Ｅ－２～Ｅ－３及び樹脂Ｅ’－１の水溶液を得た。樹脂の酸価及び重量平均分子量を表５に示す。

【０１２９】

【表５】

表５

製造例		E1	E2	E3	比較製造例E１
樹脂		E-1	E-2	E-3	E'-１
アニオン性基含有モノマー	メタクリル酸（質量部）	17	17	17	100
ポリアルキレンオキシド基含有モノマー	MPEGMAA(n=23)（質量部）	83	–	–	–
	MPEGMAA(n=9)（質量部）	–	83	–	–
	MPEGMAA(n=120)（質量部）	–	–	83	–
酸価(mgKOH/g)		113	113	113	652
重量平均分子量		51,000	59,000	68,000	50,000

【０１３０】

なお、表５中のモノマーの詳細は下記の通りである。

・ＭＰＥＧＭＡ（ｎ＝２３）：メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（ＥＯ平均付加モル数＝２３、新中村化学工業株式会社製、商品名「ＮＫエステルＭ－２３０Ｇ」：前述の式（１）において、R^1及びR^2がメチル基であり、ＯＡがエチレンオキシド基であり、ｎ＝２３である。）

・ＭＰＥＧＭＡ（ｎ＝９）：メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（ＥＯ平均付加モル数＝９、新中村化学工業株式会社製、商品名「ＮＫエステルＭ－９０Ｇ」：前

述の式（１）において、R^1及びR^2がメチル基であり、ＯＡがエチレンオキシド基であり、ｎ＝９である。）

・ＭＰＥＧＭＡ（ｎ＝１２０）：メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（ＥＯ平均付加モル数＝１２０、下記の製造例Ｉで製造したものを用いた。前述の式（１）において、R^1及びR^2がメチル基であり、ＯＡがエチレンオキシド基であり、ｎ＝１２０である。）

製造例Ｉ

（メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（ＥＯ平均付加モル数＝１２０）の製造）

ＥＯ平均付加モル数１２０のポリエチレングリコールモノメチルエーテル（重量平均分子量５，３００）とメタクリル酸を用いて、特開平１１－２２８６３６号公報の実施例１記載の方法で目的物であるメトキシポリエチレングリコールメタクリレート（ＥＯ平均付加モル数＝１２０）を得た。

【０１３１】

［着色剤粒子分散液の製造］

製造例Ｆ１（着色剤粒子分散液Ｆ－１の製造）

２５０ｍＬのポリエチレン瓶に、製造例Ｅ１で得られた樹脂Ｅ－１の水溶液（固形分濃度４０％）を０．７６５ｇ（有効分０．３０６ｇ）、酸化チタン（石原産業株式会社製ＣＲ－８０、ルチル型、アルミナ、シリカ処理、平均一次粒径２５０ｎｍ）を１５ｇ、水を１５．３ｇ加えて、ジルコニアビーズ（直径２ｍｍ）３６９ｇ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℃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－１（固形分濃度３０質量％）を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径D_{50}及びＣＶ値を表６に示す。

【０１３２】

製造例Ｆ２～Ｆ３及びＦ６（着色剤粒子分散液Ｆ－２～Ｆ－３及びＦ－６の製造）

製造例Ｆ１において、樹脂Ｅ－１を表６に記載の樹脂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－３及びＦ－６（固形分濃度３０質量％）を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径D_{50}及びＣＶ値を表６に示す。

【０１３３】

製造例Ｆ４（着色剤粒子分散液Ｆ－４の製造）

製造例Ｆ１において、用いた樹脂Ｅ－１の溶液の量を０．３７９ｇ（有効分０．１５２ｇ）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－４（固形分濃度３０質量％）を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径D_{50}及びＣＶ値を表６に示す。

【０１３４】

製造例Ｆ５（着色剤粒子分散液Ｆ－５の製造）

製造例Ｆ１において、用いた樹脂Ｅ－１の溶液の量を４．１８ｇ（有効分１．６７ｇ）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－５（固形分濃度３０質量％）を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径D_{50}及びＣＶ値を表６に示す。

【０１３５】

製造例Ｆ７（着色剤粒子分散液Ｆ－７の製造）

２５０ｍＬのポリエチレン瓶に、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、ＬＡＳ）を２．０４ｇ（有効分０．３１ｇ）、酸化チタンを１５ｇ、水を１５．３ｇ加えて、ジルコニアビーズ３６９ｇ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℃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－７（固形分濃度３０質量％）を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径D_{50}及びＣＶ値を表６に示す。

【０１３６】

製造例Ｆ８（着色剤粒子分散液Ｆ－８の製造）

２５０ｍＬのポリエチレン瓶に、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル「エマルゲンＡ－６０」（花王株式会社製、非イオン性界面活性剤）を０．３１ｇ、酸化チタンを１５ｇ、水を１５．３ｇ加えて、ジルコニアビーズ３６９ｇ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℃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－８（固形分濃度３０質量％）を得た。得られた着色剤粒子の体積中位粒径D_{50}及びＣＶ値を表６に示す。

【０１３７】

【表６】

表6

製造例	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
着色剤粒子分散液	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8
樹脂E/樹脂E'/界面活性剤	E-1	E-2	E-3	E-1	E-1	E'-1	LAS *2	エマルゲンA-60 *3
質量比 *3	98/2	98/2	98/2	99/1	90/10	98/2	98/2	98/2
体積中位粒径D_{50}（μm）	0.26	0.27	0.30	0.29	0.27	0.30	0.28	0.27
CV値（%）	26	28	29	32	28	30	30	31

*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：花王株式会社製エマルゲンA－60（ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル）を意味する。
*3：樹脂E、樹脂E'、又は界面活性剤に対する酸化チタンの質量比（酸化チタン／（樹脂E/樹脂E'/界面活性剤））を意味する。

【０１３８】

［トナーの製造］

実施例１

（トナー１の作製）

脱水管、撹拌装置及び熱電対を装備した内容積３Ｌの４つ口フラスコに、樹脂粒子分散液Ｘ－１を５００ｇ、離型剤粒子分散液Ｗ－１を８０ｇ、着色剤粒子分散液Ｆ－１を１４８ｇ、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５ｇを温度２５℃で混合した。次に、当該混合物を撹拌しながら、硫酸アンモニウム４０ｇを脱イオン水６２５ｇ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ｐＨ８．６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６．２μｍ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「エマール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％）４８ｇ、脱イオン水６００ｇ、及び０．１ｍｏｌ／Ｌの硫酸水溶液５０ｇ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℃で３０分間保持した後、０．１ｍｏｌ／Ｌの硫酸水溶液１０ｇを添加し、更に８０℃で１５分間保持した。その後、再度０．１ｍｏｌ／Ｌの硫酸水溶液１０ｇ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。

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０．５ｗｔ％以下のトナー粒子を得た。得られたトナー粒子の物性を表７に示す。

得られたトナー粒子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；０．０４μｍ）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；０．０１２μｍ）１．０質量部をヘンシェルミキサーに入れて撹拌し、１５０メッシュの篩を通過させてトナー１を得た。トナーの評価結果を表７に示す。

【０１３９】

実施例２～３、６～９、及び比較例１～３（トナー２～３、６～９、及び２１～２３の作

製）
使用する樹脂粒子分散液の種類及び着色剤粒子分散液の種類を表７に示すように変更した以外は、実施例１と同様にしてトナーを作製した。得られたトナー粒子の物性及びトナーの評価結果を表７に示す。
【０１４０】
実施例４（トナー４の作製）
使用する着色剤粒子分散液をＦ－４に変更しかつその量を１４５ｇ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物性及びトナーの評価結果を表７に示す。
【０１４１】
実施例５（トナー５の作製）
使用する着色剤粒子分散液をＦ－５に変更しかつその量を１６６ｇ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物性及びトナーの評価結果を表７に示す。
【０１４２】
実施例１０（トナー１０の作製）
使用する着色剤粒子分散液Ｆ－１の量を２９０ｇ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物性及びトナーの評価結果を表７に示す。
【０１４３】
実施例１１（トナー１１の作製）
使用する着色剤粒子分散液Ｆ－１の量を１０６ｇ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物性及びトナーの評価結果を表７に示す。
【０１４４】

【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	比較例1	比較例2	比較例3
トナー		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	21	22	23
樹脂粒子		X-1	X-1	X-1	X-1	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-1	X-1	X-1	X-1	X-1
着色剤	着色剤粒子分散液	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-7	F-8	F-6
	樹脂E/樹脂E'/界面活性剤	E-1	E-2	E-3	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	LAS *1	エマルゲンA-60 *2	E'-1
	質量比 *3	98/2	98/2	98/2	99/1	90/10	98/2	98/2	98/2	98/2	98/2	98/2	98/2	98/2	98/2
トナー粒子中の酸価チタン含有量(質量%) *4		27	27	27	27	27	27	27	27	27	42	21	27	27	27
トナー粒子の物性	体積中位粒径D_{50}(μm)	6.1	6.1	6.0	6.0	6.1	6.0	6.0	6.0	6.0	6.1	6.0	6.0	6.1	6.0
	CV値 (%)	25	25	24	25	25	26	28	26	23	27	24	24	25	31
トナーの評価	帯電量分布	0.7	0.7	0.6	0.8	0.7	0.6	0.6	0.6	0.5	0.8	0.6	1.2	1.4	0.9
	印刷物の画像濃度(隠蔽率) *5	0.30	0.31	0.32	0.33	0.30	0.31	0.34	0.27	0.32	0.28	0.34	0.42	0.42	0.41

*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:花王株式会社製エマルゲンA-60(ポリオキシエチレン化フェニルエーテル)を意味する。
*3:樹脂E、樹脂E'、又は界面活性剤に対する酸化チタンの質量比(酸化チタン/(樹脂E/樹脂E'/界面活性剤))を意味する。
*4:結着樹脂、着色剤、離型剤粒子の合計質量に対する酸化チタンの含有量(質量%)を意味する。
*5:トナー付着量0.40mg/cm^{2}のときの画像濃度を意味する。

【０１４５】

以上、実施例及び比較例の結果から、本発明の静電荷像現像用白色トナーは、隠蔽性に優れた画像が得られ、帯電量分布の狭いトナーであることがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者　岡内 伸曉
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　加納 邦泰
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　新谷 貫太
和歌山県和歌山市湊１３３４番地 花王株式会社研究所内

Ｆターム（参考）　2H500　AA01 AA06 AA14 BA12 CA04 CA06 CB05 EA39B EA41C EA42C
EA52C