

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年12月28日(28.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/221997 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/09 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/022933
- (22) 国際出願日: 2017年6月21日(21.06.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-123827 2016年6月22日(22.06.2016) JP
特願 2016-140670 2016年7月15日(15.07.2016) JP
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 太田 匡哉(OTA Masaya); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 中川 智子(NAKAGAWA Tomoko); 〒1008251 東京都千代

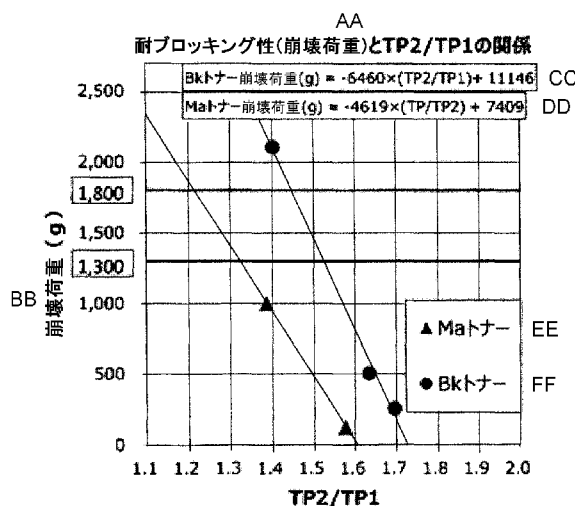
田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 生川 勇樹(NARUKAWA Yuki); 〒9428611 新潟県上越市福田町1番地 三菱ケミカルハイテクニカ株式会社内 Niigata (JP). 岡本 真明(OKAMOTO Masaaki); 〒9428611 新潟県上越市福田町1番地 三菱ケミカルハイテクニカ株式会社内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: TONER SET FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC IMAGES, BLACK TONER AND MAGENTA TONER

(54) 発明の名称: 静電荷像現像用トナーセット、ブラックトナー及びマゼンタトナー



AA... RELATIONSHIP BETWEEN BLOCKING RESISTANCE (COLLAPSE LOAD) AND TP2/TP1
BB... COLLAPSE LOAD (g)
CC... Bk TONER COLLAPSE LOAD (g) = $-6460 \times (TP2/TP1) + 11146$
DD... Ma TONER COLLAPSE LOAD (g) = $-4619 \times (TP/TP2) + 7409$
EE... Ma TONER
FF... Bk TONER

(57) Abstract: This toner set comprises at least a black toner for developing electrostatic images and a magenta toner for developing electrostatic images; and if TP1 is the first measurement value of the maximum $\tan \delta$ observed from 40°C to 80°C (inclusive) by means of a rheometer and TP2 is the second measurement value of the maximum $\tan \delta$ observed from 40°C to 80°C (inclusive) by means of a rheometer, the value of TP2/TP1 of the black toner for developing electrostatic images is from 1.03 times to 1.32 times (inclusive) the value of TP2/TP1 of the magenta toner for developing electrostatic images.

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明のトナーセットは、少なくとも静電荷像現像用ブラックトナーと静電荷像現像用マゼンタトナーとを含むトナーセットであって、レオメーターで40℃以上80℃以下に観測される $\tan\delta$ 極大値の1回目測定値をTP1とし、40℃以上80℃以下に観測される $\tan\delta$ 極大値の2回目測定値をTP2とした場合、前記静電荷像現像用ブラックトナーのTP2/TP1が、前記静電荷像現像用マゼンタトナーのTP2/TP1の1.03倍以上1.32倍以下である。

明 細 書

発明の名称：

静電荷像現像用トナーセット、ブラックトナー及びマゼンタトナー

技術分野

[0001] 本発明は、耐ブロッキング性を維持したまま低温定着性を実現し、低温定着時にも高画質画像を得られる静電荷像現像用トナーセット、ブラックトナー及びマゼンタトナーに関する。

背景技術

[0002] 静電荷像現像用ブラックトナーやマゼンタトナーは、プリンターや複写機、ファクシミリ等において、静電荷像を可視化する画像形成に用いられる。電子写真方式による画像の形成を例にとると、先ず感光体ドラム上に静電潜像を形成し、次いでこれをトナーにより現像した後、転写紙等に転写し、熱等により定着することによって画像形成が行われる。

静電荷像現像用ブラックトナーやマゼンタトナーとしては、通常、結着樹脂及び着色剤に、必要に応じて帯電制御剤、離型剤、磁性体等を乾式混合した後、押出機等で溶融混練し、次いで、粉碎、分級する、いわゆる溶融混練粉碎法により得られたトナー粒子に、流動性等の各種性能を付与することを目的として、例えばシリカ等の固体微粒子を外添剤として表面に付着させた形態のものが用いられている。更に昨今の高精細化の要求により、トナーの粒径や粒度分布を制御し易い懸濁重合法、乳化凝集法、溶解懸濁法等の製造法も提案されている。

[0003] 近年、複写機やカラープリンター等の電子写真方式で得られた画像をプロフェッショナル分野へ応用する取り組みが盛んに行われており、これまでの文字を印刷する用途から写真・グラフィック等の画像を美しく出力することが必要になってきた。そのため、その出力画像にはこれまで以上に高光沢性（高グロス性）を有することが強く望まれて来ている。このようなカラープリンターで同じ機種に同時に用いられるトナーセットとしては、コスト及び

性能の観点から、通常、顔料以外の組成は色毎に変更しないで使用される（特許文献 1 参照）。

[0004] 一方、電子写真装置の低エネルギー化、高速印字化も同時に望まれているため、トナーとしては、低熱エネルギー（時間×温度）で融けて、媒体に定着し更にその画質が高グロス性を有することが強く望まれているが、低温定着性・高グロス性は耐ブロッキング性と二律背反の関係にあり、この 3 点の両立を図ることが望まれている。

低温定着性と耐ブロッキング性の両立という課題に対して、種々の検討がなされている。例えば、結晶性ポリエステル樹脂と離型剤とを含むトナーであって、ルテニウム染色したトナー断面に前記結晶性ポリエステル樹脂が前記離型剤と接触した構造体が存在し、該構造体の断面積を A、前記離型剤単独の断面積を B、前記結晶性ポリエステル樹脂単独の断面積を C としたとき、 $40 \leq 100 \times A / (A + B + C) \leq 70$ 、 $10 \leq 100 \times B / (A + B + C) \leq 30$ 、 $20 \leq 100 \times C / (A + B + C) \leq 30$ である静電荷像現像用トナーが開示されている（特許文献 2 参照）。

[0005] また、耐熱保存性、低温定着を目的として、定着助剤として融点 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の結晶性有機化合物を含有し、加熱時に樹脂と定着助剤が相溶化するために、トナーの DSC 測定において、昇温 2 回目の定着助剤由来の融解極大値の吸熱量は昇温 1 回目に比べ小さくなり、トナーのガラス転移温度が樹脂のガラス転移温度よりも低下し、昇温 2 回目のガラス転移温度が昇温 1 回目に比べ小さくなる静電荷像現像用ブラックトナーが提案されている（特許文献 3 参照）。

[0006] トナーセットとしては、オイルレス定着において優れた剥離性、良好な光沢性を維持し、定着像表面光沢性、OHP 透明性といった定着特性を改善するためにイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー及びブラックトナーを有するカラートナーの内、前記各色トナーの周波数 6.28 rad/s 、温度 160°C における動的粘弾性測定から求められる貯蔵弾性率 $G'1'$ が特定の範囲にあり、各色トナーの周波数 6.28 rad/s 、温度 180°C

における動的粘弾性測定から求められる貯蔵弾性率 $G'2'$ を特定の関係とする技術が開示されている（特許文献4 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開2014-119749号公報

特許文献2：日本国特開2008-033057号公報

特許文献3：日本国特開2012-022331号公報

特許文献4：日本国特開2005-274963号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、何れの特許文献とも、耐ブロッキング性と低温定着性の面において検討はされているが、定着温度や輸送温度に着目されておらず、両立が充分とは言えず、更にフルカラー機に使用されるトナーセットに使用されるトナーとして評価した場合に色間差が生じてしまい、フルカラー画質として満足できていない問題があった。トナーに熱エネルギーがあまり与えられない低温定着時又は高速印刷時にはこの問題が特に顕著であった。

本発明が解決しようとする課題は、耐ブロッキング性を維持したまま、低温定着時又は高速印刷時にでも、良好な定着性を実現でき、更に出力された絵としてマゼンタとブラックの色味や色濃度、グロス性等の差が無い本来の美しい色域が表現でき、優れた出力画像を提供できるトナーセットを提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、耐ブロッキング性を維持したまま、低温定着時又は高速印刷時にでも、定着性と高グロス性を両立できる形態として、レオメーターで測定される $\tan \delta$ 極大値の1回目測定値（TP1）と2回目の測定値（TP2）の比が重要であり、更に、ブラックトナーのTP2/TP1と、マゼンタトナーのTP2/TP1との比を特定の範囲となるように調整すること

が有効であることを見出し、本発明に至った。

[0010] 本発明は、上述した知見に基づくものであり、本発明の態様は以下の通りである。

<1>

少なくとも静電荷像現像用ブラックトナーと静電荷像現像用マゼンタトナーとを含むトナーセットであって、レオメーターで40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の1回目測定値をTP1とし、40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の2回目測定値をTP2とした場合、前記静電荷像現像用ブラックトナーのTP2/TP1が、前記静電荷像現像用マゼンタトナーのTP2/TP1の1.03倍以上1.32倍以下であることを特徴とする、トナーセット。

[0011] <2>

前記静電荷像現像用ブラックトナー及び前記静電荷像現像用マゼンタトナーは、少なくとも、結着樹脂、着色剤、離型剤及び外添剤を含む、<1>に記載のトナーセット。

<3>

前記静電荷像現像用マゼンタトナー及び前記静電荷像現像用ブラックトナーのTP2/TP1が、1.20以上2.50以下である、<1>又は<2>に記載のトナーセット。

<4>

前記静電荷像現像用マゼンタトナーのTP2/TP1が、1.28以上1.49以下である、<1>~<3>のいずれか1つに記載のトナーセット。

<5>

前記静電荷像現像用ブラックトナーのTP2/TP1が、1.45以上1.77以下である、<1>~<4>のいずれか1つに記載のトナーセット。

<6>

前記静電荷像現像用ブラックトナーはカーボンブラックを含有し、前記静電荷像現像用マゼンタトナーはキナクリドン系の染顔料及びモノアゾ系の染

顔料のうちの少なくとも1種を含有する、＜1＞～＜5＞のいずれか1つに記載のトナーセット。

[0012] <7>

<1＞～＜6＞のいずれか1つに記載のトナーセットを含有するトナーカートリッジ。

<8>

<1＞～＜6＞のいずれか1つに記載のトナーセットを含有する画像形成装置。

<9>

<1＞～＜6＞のいずれか1つに記載のトナーセットを用いて画像形成する画像形成方法。

[0013] <10>

少なくとも静電荷像現像用マゼンタトナー、静電荷像現像用シアントトナー、静電荷像現像用イエロートナー、及び、静電荷像現像用ブラックトナーを含むトナーセットであって、レオメーターで40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の1回目測定値をTP1とし、40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の2回目測定値をTP2とした場合、前記静電荷像現像用マゼンタトナーのTP2/TP1が、前記静電荷像現像用シアントトナー、静電荷像現像用イエロートナー及び静電荷像現像用ブラックトナーのTP2/TP1の平均値の0.817倍以上0.951倍以下であることを特徴とする、トナーセット。

[0014] <11>

少なくとも静電荷像現像用ブラックトナーと静電荷像現像用マゼンタトナーを含むトナーセットに用いられる静電荷像現像用ブラックトナーであって、レオメーターで40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の1回目測定値をTP1とし、40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の2回目測定値をTP2とした場合、前記静電荷像現像用ブラックトナーのTP2/TP1が、前記静電荷像現像用マゼンタトナーのTP2/TP1の

1. 0.3倍以上1.32倍以下であることを特徴とする、静電荷像現像用ブラックトナー。

<12>

前記静電荷像現像用ブラックトナーの $TP2/TP1$ が、前記静電荷像現像用マゼンタトナーの $TP2/TP1$ の1.13倍以上1.20倍以下である、<11>に記載の静電荷像現像用ブラックトナー。

<13>

少なくとも結着樹脂と着色剤を含有するコア成分と、その周囲に存在する高耐熱樹脂微粒子成分とを含有するトナー母粒子を含み、透過型電子顕微鏡で測定したときの、前記コア成分と前記高耐熱樹脂微粒子成分に陰影差がない、<11>又は<12>に記載の静電荷像現像用ブラックトナー。

[0015] <14>

少なくとも静電荷像現像用マゼンタトナー、静電荷像現像用シアントナー、静電荷像現像用イエロートナー及び静電荷像現像用ブラックトナーを含むトナーセットに用いられる静電荷像現像用マゼンタトナーであって、レオメーターで40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の1回目測定値を $TP1$ とし、40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の2回目測定値を $TP2$ とした場合、前記静電荷像現像用マゼンタトナーの $TP2/TP1$ が、前記静電荷像現像用シアントナー、静電荷像現像用イエロートナー、及び静電荷像現像用ブラックトナーの $TP2/TP1$ の平均値の0.817倍以上0.951倍以下であることを特徴とする、静電荷像現像用マゼンタトナー。

<15>

前記静電荷像現像用マゼンタトナーの $TP2/TP1$ が、前記静電荷像現像用シアントナー、静電荷像現像用イエロートナー、及び静電荷像現像用ブラックトナーの $TP2/TP1$ の平均値の0.849倍以上0.900倍以下である、<14>に記載の静電荷像現像用マゼンタトナー。

<16>

少なくとも結着樹脂と着色剤を含有するコア成分と、その周囲に存在する高耐熱樹脂微粒子成分とを含有するトナー母粒子を含み、透過型電子顕微鏡で測定したときの、前記コア成分と前記高耐熱樹脂微粒子成分に陰影差がない、＜14＞又は＜15＞に記載の静電荷像現像用マゼンタトナー。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、耐ブロッキング性を維持したまま、低温定着時又は高速印刷時にでも、トナーセットとして定着性や高グロス性を実現でき、更に、出力された絵としてマゼンタとブラックの色味や色濃度、グロス性等の差が無い本来の美しい色域が表現でき、優れた出力画像を出力できる静電荷像現像用ブラックトナー及び静電荷像現像用マゼンタトナーを提供することができ、それらを含むトナーセット、トナーカートリッジ及び画像形成装置を提供できる。

また、3色以上重ねて印刷する高付着量印字を行う際においても、良好な低温定着性を実現でき、更に、出力された絵として色間差が無い本来の美しい色域が表現でき、優れた出力画像を提供できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、本発明の静電荷像現像用ブラックトナーをレオメーターで1回目に測定する際の成型体の断面の概念図である。

[図2]図2は、TP1とTP2を測定した際の概念図である。

[図3]図3は、実施例1～4、比較例1、2で使用したブラックトナーとマゼンタトナーの耐ブロッキング性（崩壊荷重）とTP2／TP1の関係を表す図である。

[図4]図4は、実施例1～4、比較例1、2で使用したブラックトナーとマゼンタトナーの定着性（残存率）とTP2／TP1の関係を表す図である。

[図5]図5は、実施例11、比較例11で使用した各色トナーの耐ブロッキング性（崩壊荷重）とTP2／TP1の関係を表す図である。

[図6]図6は、実施例11、比較例11で使用した各色トナーの定着性（残存率）とTP2／TP1の関係を表す図である。

[図7]図7は、本発明の代表的トナーのトナー1個の一部分を拡大したSEM画像であり、トナー表面の凹部には薄膜化した高耐熱樹脂微粒子成分が少なく、凸部には該成分が多く存在する態様を示す図（写真）である。

発明を実施するための形態

[0018] 1. 測定方法、定義

本発明においては、外添剤を有する前のものを「トナー母粒子」と称する。該トナー母粒子の表面に外添剤を付与することを、単に「外添」又は「外添する」と称する場合がある。該トナー母粒子の表面に外添剤を有するものを、「静電荷像現像用トナー」又は単に「トナー」と称する場合がある。また、「静電荷像現像用ブラックトナー」、「静電荷像現像用マゼンタトナー」、「静電荷像現像用シアントトナー」、「静電荷像現像用イエロートナー」の色部分だけを残して、それぞれ、単に、「ブラックトナー」又は「Bkトナー」、「マゼンタトナー」又は「Maトナー」、「シアントトナー」又は「Cyトナー」、「イエロートナー」又は「Yeトナー」等と称する場合がある。

[0019] トナーのレオメーター測定は、実施例に記載の方法で行い、温度、貯蔵弾性率（ G' ）、損失弾性率（ G'' ）、 $\tan \delta$ （ $=G''/G'$ ）、 $\tan \delta$ 極大値、「40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の1回目測定値であるTP1」、「40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の2回目測定値であるTP2」等は、実施例等に記載の測定方法で測定したものと定義される。

また、本発明における「1回目の昇温」（及び「2回目の昇温」）も、実施例等に記載の測定方法において、該測定に際して昇温したものと定義される。

BETN、BETF、「BETN-BETF」の測定方法と定義も、実施例等に記載の方法で行い、実施例等に記載の測定方法で測定したものと定義される。

本発明における「体積平均粒径とは、特に断りがない限り、実施例に記載

の方法で測定された「体積中位径 (D_{v50})」のことである。

[0020] 本発明の静電荷像現像用トナーとは、実施例等に記載の測定方法（装置、設定等）で測定したときに、本願請求項に定めた数値（パラメーター）を有する（示す）トナーのことである。

すなわち、数値（パラメーター）を他の装置や他の設定で測定した場合であっても、トナー自体が、本願明細書の実施例等に記載の測定方法で測定したときに該数値（パラメーター）を有するような（示すような）ものであれば、本発明に含まれる。

[0021] 詳細は後述するが、静電荷像現像用ブラックトナー及び静電荷像現像用マゼンタトナーは、少なくとも、結着樹脂、着色剤、離型剤及び外添剤を含むことが好ましい。特に、少なくとも結着樹脂と着色剤を含有するトナー母粒子、及び、外添剤を含むものであることが好ましい。

また、本発明のトナーは、「少なくとも結着樹脂と着色剤を含有する中心部（コア）」と、「その周囲に存在する高耐熱樹脂微粒子成分」、及び、外添剤を含むものであることが特に好ましい。

[0022] 後述するような何れのトナー母粒子の調製方法においても、該高耐熱樹脂微粒子成分とは、トナー母粒子の表面に偏在しているものを言う。トナーになったときの高耐熱性微粒子成分の形状は、微粒子であっても薄膜であってもよく、更には、連続的にコア成分を覆っていても非連続的にコア成分を覆っていてもよいが、高耐熱樹脂微粒子が扁平状に薄膜化し高耐熱樹脂粒子の添加量に対して高い被覆率である状態が好ましく、この高耐熱樹脂微粒子による薄膜とコア成分の表面との境界部に段差を有さない状態がより好ましく、更に、この薄膜がトナー表面の凹部Bに比べ凸部Aにより選択的に付着している（つまりコア成分の地肌が見えている部分が凹部に比べ凸部の方が少ない）状態が更に好ましい。

[0023] 例えば、図7は、本発明の代表的トナーのトナー1個の一部分の拡大写真であるが、トナー表面の凹部Bには黒く見える表皮（コア成分の地肌）が多く観測され、トナー表面の凸部Aには、庇部分がない薄膜化した表皮（高耐

熱樹脂微粒子成分)が多く観測されている。

従来のトナーのトナー母粒子のコアシェル構造は、コアをシェルが全体的に覆っているか、トナー母粒子表面の凹凸に関係なく、コアを部分的にシェルが覆っている構造であり、シェルがコアとは独立した表皮（その場合、シェルが「かさぶた」のように見えることがある。）としてコアの表面を覆っているような構造であった。

[0024] 湿式媒体（水系及び又は有機溶剤を連続相とする）中で、トナー母粒子を作製する場合には、コア成分と同時に高耐熱性微粒子を添加し、熱力学的にコア成分と湿式媒体の界面に高耐熱性微粒子を配置（極性をコントロール）する方法と、コア成分の後に高耐熱性微粒子を添加し、物理的にコア成分の表面に配置させる方法があり、更に、この熱力学的（極性制御）に配置させる方法と、物理的（添加の順序）に配置させる方法を組み合わせて用いることもできる。

[0025] また、コア成分の後に高耐熱性微粒子を添加する場合は、中心部（コア）成分の組成及び／又は形状が決まってから（その後の、加熱、熟成、攪拌等によって、中心部（コア）の形状、物性、相溶等は変化することがある。）追添加する方法も挙げられる。

以下、高耐熱樹脂微粒子成分が上記コアを取り囲んでなるものを「シェル」と略記する場合がある。

トナー母粒子に外添剤が外添されてなるトナーにおいて、「高耐熱樹脂微粒子成分と外添剤からなる構造体」は、レオメーターでの測定における、上記「コア」に対しての物・概念として本発明では重要である。以下、「高耐熱樹脂微粒子成分と外添剤からなる構造体」を単に「構造体」と略記する場合がある。

[0026] また、本明細書において、質量で表される全ての百分率や部は、重量で表される百分率や部と同様である。

[0027] 2. 静電荷像現像用トナーの規定

2. 1. TP2、TP1、TP2／TP1

本発明の静電荷像現像用ブラックトナーは、静電荷像現像用ブラックトナーと静電荷像現像用マゼンタトナーを含むトナーセットに用いられ、レオメーターで40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の1回目測定値をTP1とし、40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の2回目測定値をTP2とした場合、前記静電荷像現像用ブラックトナーのTP2/TP1が、前記静電荷像現像用マゼンタトナーのTP2/TP1の1.03倍以上であり、耐ブロッキング性の観点から、1.13倍以上であることが好ましい。また、上限は1.32倍以下であり、定着性の観点から、1.20倍以下であることが好ましい。具体的に、ブラックトナーのTP2/TP1は、マゼンタトナーのTP2/TP1の1.03倍以上1.32倍以下であり、1.13倍以上1.20倍以下がより好ましい。

[0028] 本発明の静電荷像現像用マゼンタトナーは、少なくとも静電荷像現像用マゼンタトナー、静電荷像現像用シアントナー、静電荷像現像用イエロートナー及び静電荷像現像用ブラックトナーを含むトナーセットに用いられ、レオメーターで40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の1回目測定値をTP1とし、40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の2回目測定値をTP2とした場合、前記静電荷像現像用マゼンタトナーのTP2/TP1が、前記静電荷像現像用シアントナー、静電荷像現像用イエロートナー及び静電荷像現像用ブラックトナーのTP2/TP1の平均値の0.817倍以上であり、耐ブロッキング性の観点から、0.849倍以上であることが好ましい。また、上限は0.951倍以下であり、3色以上重ねて印刷する高付着量印字を行う際の低温定着性の観点から、0.900倍以下であることが好ましい。具体的に、マゼンタトナーのTP2/TP1は、シアントナー、イエロートナー及びブラックトナーのTP2/TP1の平均値の0.817倍以上0.951倍以下であり、0.849倍以上0.900倍以下がより好ましい。

[0029] マゼンタトナーは、好ましい定着性や耐ブロッキング性を取り得るTP2/TP1が他色に比べて小さな値になるので、マゼンタトナーのTP2/TP1

P 1 を他色のトナーの T P 2 / T P 1 の平均値より一定割合で小さくする必要がある。

特に、3色以上重ねる場合には、マゼンタトナーの T P 2 / T P 1 を特定の範囲に設定することで他色のトナーと同じ定着性となり、色重ねされた色を含む全色のグロス性等に差がなくトナーセット全体として高グロス性が実現され、結果的に良好な画像が得られる。

[0030] T P 2 / T P 1 は、加熱とシェアーによるトナーの表面状態の変化を表している。T P 2 / T P 1 が大きい場合は、高耐熱樹脂微粒子（成分）と外添剤の相が1回目の測定時に連続相を形成している割合が比較的高く、前記構造体のレオロジー挙動が現れ、そのため G'' に比し G' が比較的大きくなっている（T P 1 が比較的小さくなっている）と推定される。

一方、T P 2 / T P 1 が小さい場合は、高耐熱樹脂微粒子と外添剤が1回目の測定において連続相を形成している割合が比較的小さく、前記構造体のレオロジー挙動が現れ難く、そのため G' に比し G'' が比較的大きくなっている（T P 1 が比較的大きくなっている）と推定される。

[0031] 本発明の静電荷像現像用ブラックトナーにおいては、レオメーターで測定される T P 2 と T P 1 は同じ値をとらないことが好ましい。トナーセットで用いる静電荷像現像用マゼンタトナーも同様である。これは、1回目の測定時の加熱によってトナーの構造に変化が生じたことを示していると考えられ、その理由は以下のように推定している。

1回目の測定は、実施例に記載の通り、トナーを極力加熱せず、かつ極力トナー間に空隙が無いペレットに成型されるので、図1に示すようなトナー母粒子表面に偏在した「高耐熱樹脂微粒子成分及び外添剤からなる構造体」を有する試料を測定していると推定される。

[0032] トナー母粒子の中心部（コア）成分よりも分子の絡み合い密度の低いシェル成分である高耐熱樹脂微粒子成分が構造体を形成しているため、1回目の測定では、トナーは、より弾性的に振る舞うことにより G'' に比し G' が大きくなる方向であるために、 $\tan \delta$ (T P 1) は小さくなる方向であると

推定される。

一方、2回目の測定では、1回目の測定時の加熱とシェアーによって、コア成分と高耐熱樹脂微粒子成分と外添剤が1回目の測定に比べて溶融混合して混合体を形成し、組成が1回目の測定に比し平均化された状態を測定しているものと考えられる。

[0033] そのため、高耐熱樹脂微粒子（成分）よりも分子の絡み合い密度の高いコア成分の性質が強調され、より塑性的に振る舞うため、 G' に比し G'' が大きくなる方向であるために、 $\tan \delta$ (TP2) は、一回目測定の値に比し大きな値をとると推定される。つまり、そのレオロジー挙動は、相対的に1回目は、構造体のレオロジーを測定しており、2回目は、1回目の測定に比べ混合体に近いレオロジーを測定している。

[0034] なお、レオメーターでの1回目の測定時の「加熱とシェアー」は、静的条件下で行われており、また、該「加熱とシェアー」によって、トナー粒子単位の小さな部分（例えば図1参照）での変化が起こっている。

[0035] 本発明のトナーセットにおいては、耐ブロッキング性を維持したまま低温定着時又は高速印刷時にでも優れた定着性を実現するためには、マゼンタトナー及びブラックトナーのTP2/TP1が、1.20以上2.50以下であることが好ましい。

[0036] 耐ブロッキング性を維持したまま低温定着時又は高速印刷時にでも、3色以上重ねて現像する高付着量印字において優れた定着性を実現するためには、本発明のブラックトナーのTP2/TP1は、耐ブロッキング性を確保し易くする観点から、1.45以上であることが好ましく、1.50以上であることがより好ましく、1.52以上であることが更に好ましく、1.53以上であることが特に好ましい。

また、低温定着性（テープ剥離残存率）を確保し易くする観点から、本発明のブラックトナーのTP2/TP1は、1.77以下であることが好ましく、1.69以下であることがより好ましく、1.64以下であることが更に好ましく、1.60以下であることが特に好ましく、1.55以下である

ことが最も好ましい。具体的に、ブラクトナーのTP2/TP1は、1.45以上1.77以下であることが好ましい。

[0037] 一方、マゼンタトナーのTP2/TP1は、耐ブロッキング性を確保し易くする観点から、1.21以上であることが好ましく、1.28以上であることがより好ましく、1.32以上であることが更に好ましく、1.33以上であることが特に好ましい。

また、低温定着性を確保し易くする観点から1.54以下であることが好ましく、1.49以下であることがより好ましく、1.46以下であることが更に好ましく、1.41以下であることが特に好ましい。具体的に、マゼンタトナーのTP2/TP1は、1.28以上1.49以下であることがより好ましい。尚、低温定着性はテープ剥離残存率で評価することができる。

[0038] シアントナーのTP2/TP1は、耐ブロッキング性を確保し易くする観点から1.42以上であることが好ましく、1.47以上であることがより好ましい。

また、低温定着性を確保し易くする観点から1.86以下であることが好ましく、1.76以下であることがより好ましい。

[0039] イエロートナーのTP2/TP1は、耐ブロッキング性を確保し易くする観点から1.35以上であることが好ましく、1.41以上であることがより好ましい。

また、低温定着性を確保し易くする観点から1.74以下であることが好ましく、1.68以下であることがより好ましい。

[0040] トナーセットとして色毎の耐ブロッキング性・定着性の差異を無くすることが重要であり、TP2/TP1の好ましい範囲以外であっても、耐ブロッキング性については輸送形態の梱包方法を工夫することにより実使用上実施可能であり、低温定着性については定着器の圧力を上げること、ニップ時間を長くすることによっても一応向上可能である。

しかしながら、TP2/TP1を上記した好ましい値に調整することにより、過剰な梱包を不要としたり、定着器への負荷を下げて定着器の劣化を抑

制できたりする。

[0041] TP2/TP1がこの範囲であるブラクトナー及びマゼンタトナーは、トナー母粒子の表面を覆う状態で高耐熱樹脂微粒子成分が薄く存在し、更にその外側に外添剤が外添されている状態であると推定され、更には高耐熱樹脂微粒子成分とコア成分が、1回目の測定時より2回目の測定時の方がある程度相溶しているという、絶妙な極性バランスで構成されている。

例えば、コア成分と高耐熱樹脂微粒子成分が全く異なる化学成分であったり、高耐熱樹脂微粒子成分が塩等の極端にT_gが高い成分であったりすると、レオメーターでの1回目の測定前後で、（例えば相溶しない等）構造変化が起こらないため、TP2/TP1は1に近づく。

[0042] 上記の構造体は、高耐熱樹脂微粒子成分と外添剤とで形成されていることから、この測定は、トナー母粒子を測定するのではなく、トナーを測定することが重要である。

TP2/TP1の制御手段としては以下が挙げられる。TP2/TP1を大きくするためには、例えば、コア成分と高耐熱樹脂微粒子成分の極性差を大きくする（水中で高耐熱樹脂微粒子とコア成分を付着させる場合は、コア成分より高耐熱樹脂微粒子の極性を大きく設計し、より親水性にする）、高耐熱樹脂微粒子の分子量を大きくする、高耐熱樹脂微粒子の架橋密度を大きくする、高耐熱樹脂微粒子の添加量を多くする、高耐熱樹脂微粒子（成分）でのコア成分の被覆率を大きくする（同一添加量でも、薄い皮膜にするかコア成分に潜り込ませない様なコア成分と高耐熱樹脂微粒子成分の極性差とする）等が挙げられる。TP2/TP1を小さくするには、これらの逆の設計を行えばよい。

[0043] また、構造体の形成状態を示すブラクトナーのTP1は、耐ブロッキング性の観点から1.37以上が好ましく、より好ましくは1.46以上であり、更に好ましくは1.55以上である。また、ブラクトナーのTP1は、定着性の観点から1.70以下が好ましく、より好ましくは1.63以下である。

マゼンタトナーのTP1は、耐ブロッキング性の観点から1.29以上が好ましく、より好ましくは1.41以上であり、更に好ましくは1.53以上である。また、マゼンタトナーのTP1は、定着性の観点から1.90以下が好ましく、より好ましくは1.74以下である。

[0044] 更に、ブラックトナーのTP2/TP1が、マゼンタトナーのTP2/TP1に対して、前記範囲内であれば、出力された絵に関して（特に、定着性、グロス性等の性能に関して）、マゼンタとブラックで差が無い本来の美しい色域が表現でき、優れた出力画像を得ることができる。

[0045] 2.2. BETN、BETF、「BETN-BETF」

「BETN-BETF」は、トナーから外添剤を除去してトナー母粒子表面を露出させたのち、該トナー母粒子の比表面積を測定することによって求める。BETNで表されるBET比表面積は、トナー母粒子の粒径と円形度と表面の微小凹凸の全てを捉えた数値である。一方、BETFで表されるフロー式粒子分析装置で測定する比表面積は、粗い解像度で撮影した画像解析によりトナー母粒子の粒径、円形度を算出し、その値から表面積を計算しているため、微小凹凸値を除いた表面積となる。よって、BETNとBETFの差は、トナー母粒子表面の微小凹凸を表していると推定されるため、「BETN-BETF」が大きい程この微小凹凸は大きくなる。

[0046] BETN-BETFが小さいと、トナー母粒子表面が平滑に近いことを示し、この場合、微小凹凸に介在する空気の断熱作用により低温定着性が損なわれず、不必要に高耐熱樹脂微粒子がトナーの外側に突き出していないため、その部分を溶融するのに必要な熱エネルギーの吸収が少ないため、低温定着性や高グロス性が良化する。

一方、BETN-BETFが大きいと、トナー母粒子表面に微小凹凸が形成されていることを示し、高耐熱樹脂微粒子（成分）が薄膜化し過ぎず、耐熱性を維持できるようになっている、又は、高耐熱樹脂微粒子（成分）がトナーの中心部に過度に潜り込んでいない構造をとっているため、耐ブロッキング性が良化する。

よって、高度な領域で、「耐ブロッキング性」と「高グロス性や低温定着性」とのバランスをとるためには、「BETN-BETF」が適正な範囲であることが特に好ましい。

[0047] BET比表面積とフロー式粒子分析装置で測定する比表面積は、外添前のトナー母粒子ではなく、外添後のトナーを外添剤剥離処理して得られたトナー母粒子を用いて測定し、その差を制御することが重要であることが本発明において分かった。後述するように、外添によって高耐熱樹脂微粒子の形状が変化するため、プリンターや複写機に供されるトナーは外添品であるため、外添後のトナー母粒子の表面構造がトナー性能と関係すると推定している。

[0048] 本発明のブラックトナー、マゼンタトナーを含むトナーのBETN-BETFは、 $0.54 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $0.77 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $0.99 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましい。また、BETN-BETFは、 $1.56 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $1.51 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $1.45 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が特に好ましい。

BETN-BETFが小さいと、低温定着性と高グロス性が良化する傾向がある。BETN-BETFが大きいと、耐ブロッキング性が良化する傾向がある。

[0049] BETN-BETFを制御する手段としては以下が挙げられる。BETN-BETFを大きくするためには、微小表面凹凸を大きくすることが必要であり、例えば、高耐熱樹脂微粒子の埋没を防止するために、高耐熱樹脂微粒子の粒子径を大きくする、コア成分と高耐熱樹脂微粒子成分の極性差を大きくする（水中で高耐熱樹脂微粒子とコア成分を付着させる場合は、コア成分より高耐熱樹脂微粒子の極性を大きく設計しより親水性にする）、高耐熱樹脂微粒子のTg以上に加熱しない等が挙げられる。

[0050] 更に、トナー母粒子に対して外添する際に、温度を低くする、時間を短くする、攪拌翼の回転数を落とすこと等により、高耐熱樹脂微粒子のコア成分への埋没及び／又は過度な延伸を防止することも有効である。また高耐熱樹

脂微粒子の添加量を増やすことによってもBETN-BETFを大きくすることができる。一方、BETN-BETFを小さくする場合は、この逆の設計を行えばよい。

[0051] 2. 3. ガラス転移温度 (T_g)

更には、トナーの示差走査熱量計 (DSC) で測定されるT_gも、耐ブロッキング性を維持したまま、低温定着時又は高速印刷時にでも、優れた定着性を実現するという観点から重要である。ブラックトナー及びマゼンタトナーのガラス転移温度 (T_g) の範囲は、44℃以下であるのが好ましく、より好ましくは43℃以下であり、更に好ましくは42℃以下である。また、T_gの範囲は、34℃以上が好ましく、より好ましくは36℃以上、更に好ましくは38℃以上である。「ガラス転移温度 (T_g)」を単に「T_g」と略記することがある。本発明におけるT_gは、実施例に記載の方法で測定される。DSCの2回目の加熱測定で検出される。

[0052] ブラックトナー及びマゼンタトナーのT_gをこの範囲に調整することにより、得られるトナーのTP2/TP1を上述の適した範囲に調整した範囲内で、耐ブロッキングを維持したまま、更に好ましい低温定着性を得ることができる。

これは、トナーのT_gを高くすることで耐ブロッキング性を補い、トナーのT_gを低くすることで低温定着性をより好ましい範囲に調整することができるからである。

[0053] トナーのT_gを高くする方法としては、T_gの高い単量体成分の共重合割合を増加させる、絡み合い点間分子量の2倍以下の分子量 (M_c) 成分を減らす (分子量調整剤等を減量する、架橋剤を増量させる等)、結着樹脂を可塑化させる融点100℃以下の可塑剤 (例えばワックスや結晶性樹脂等) を増量する等が挙げられる。一方、トナーのT_gを低くするには、この逆の設計を行えばよい。尚、「T_gの高い単量体成分」とはこれを用いて作製されたホモポリマーのT_gが高い単量体のことである。

[0054] 2. 4. トナー母粒子の組成

2. 4. 1. コア（中心部）成分

トナー母粒子は、「少なくとも結着樹脂（例えば重合体一次粒子からなる）、着色剤を含有するコア成分」に高耐熱樹脂微粒子が被覆してなっている。

この高耐熱樹脂微粒子には、その他必要に応じ帯電制御剤等を含有していてもよく、ワックスが含まれていることが高温側のオフセット防止の観点から好ましく、更に、このワックスが高耐熱樹脂成分で実質的に内包された状態で含有されていることが、フィルミング等のワックス遊離により起こる問題をも解決できるのでより好ましい。

[0055] ワックスを高耐熱樹脂成分で実質的に内包された状態にするには、水中及び／又は有機溶剤中、ワックス粒子存在下で結着樹脂をそのワックス表面に、重合、析出又は凝集させる方法等が挙げられる。

結着樹脂としては、一般にトナーを製造する際に結着樹脂として用いられるものであればよく、特に限定されないが、例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂等の熱可塑性樹脂、これらの樹脂の混合物等が挙げられる。

[0056] 結着樹脂を製造するために用いる単量体成分としては、一般的にトナーの結着樹脂を製造する際に用いられている単量体を適宜用いることができる。

例えば、酸性基を有する重合性単量体（以下、単に酸性単量体と称することがある。）、塩基性基を有する重合性単量体（以下、単に塩基性単量体と称することがある。）、酸性基も塩基性基も有さない重合性単量体（以下、その他の単量体と称することがある。）の何れの重合性単量体も使用することができる。

[0057] 結着樹脂としてポリスチレン系樹脂及びポリ（メタ）アクリル系樹脂を使用する場合、以下の単量体が例として挙げられる。

酸性単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸等のカルボキシル基を有する重合性単量体；スルホン化スチレン

等のスルホン酸基を有する重合性単量体；ビニルベンゼンスルホンアミド等のスルホンアミド基を有する重合性単量体；等が挙げられる。

[0058] 塩基性単量体としては、アミノスチレン等のアミノ基を有する芳香族ビニル化合物；ビニルピリジン、ビニルピロリドン等の窒素含有複素環含有重合性単量体；ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル；等が挙げられる。これら酸性単量体及び塩基性単量体は、トナー母粒子の分散安定化に寄与する。単独で用いても複数種類を混合して用いてもよく、また、対イオンを伴って塩として存在していてもよい。

[0059] 更に、酸性単量体及び塩基性単量体は、トナー母粒子の中心部（コア）成分及び高耐熱樹脂微粒子のどちらか一方に、あるいは双方に含まれていてもよいが、コア成分を構成する「結着樹脂と酸性又は塩基性単量体によりなる樹脂成分」と、高耐熱樹脂微粒子を構成する「結着樹脂と酸性又は塩基性単量体によりなる樹脂成分」は、同一の組成ではないことが好ましい。

これは、前述した高耐熱樹脂微粒子成分とコア成分が、 $\tan \delta$ の1回目の測定時より2回目の測定時の方がある程度相溶しているという、絶妙なバランスで構成される必要があるため、適切な親和性に調整するという意味で、本発明においては特に重要である。

[0060] また、酸性（又は塩基性）単量体の添加量に依存する酸価（塩基価）について、水中でコア成分に高耐熱樹脂微粒子を付着させることによりトナー母粒子を製造する場合には、トナー母粒子のコア（中心部）成分よりも高耐熱樹脂微粒子の酸価（塩基価）を高めた方が好ましく、具体的には、高耐熱樹脂微粒子の酸価（塩基価）をコア成分の酸価（塩基価）の1.1倍以上2.8倍以下に調整することが好ましい。この倍率が小さ過ぎると、高耐熱樹脂微粒子がコア成分に埋没してしまい、満足いく耐ブロッキング性が得られない場合があり、この倍率が大き過ぎると、コア成分に比し水中で高耐熱樹脂微粒子が安定し過ぎていて付着しない場合があるからである。

[0061] その他の単量体としては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、

ジクロロスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン等のスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、*N*-プロピルアクリルアミド、*N*，*N*-ジメチルアクリルアミド、*N*，*N*-ジプロピルアクリルアミド、*N*，*N*-ジブチルアクリルアミド等のアクリルアミド類；等が挙げられる。「その他の単量体」は、単独で用いてもよく、また複数を組み合わせて用いてもよい。

[0062] 結着樹脂を架橋樹脂とする場合、上述の重合性単量体と共に多官能性単量体を用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ヘキサエチレングリコールジメタクリレート、ノナエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジアリルフタレート等が挙げられる。

[0063] 中でも二官能性重合性単量体が好ましく、ジビニルベンゼン、ヘキサンジオールジアクリレート等が特に好ましい。これら多官能性重合性単量体は、単独で用いても複数種類を混合して用いてもよい。

また、反応性基をペンダントグループに有する重合性単量体、例えば、グリシジルメタクリレート、メチロールアクリルアミド、アクロレイン等を用いることも可能である。

[0064] 必要に応じて公知の連鎖移動剤を使用することができる。連鎖移動剤の具体的な例としては、*t*-ドデシルメルカプタン、ドデカンチオール、ジイソ

プロピルキサントゲン、四塩化炭素、トリクロロブロモメタン等が挙げられる。連鎖移動剤は単独又は2種類以上の併用でもよく、重合性単量体に対して0～5質量%が好ましい。

[0065] ポリスチレン系樹脂及びポリ（メタ）アクリル系樹脂を結着樹脂とする場合は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと記載する。）における数平均分子量は好ましくは5000以上、より好ましくは8000以上、更に好ましくは1万以上であり、好ましくは4万以下、より好ましくは3万以下、更に好ましくは2万以下である。重量平均分子量は、好ましくは3万以上、より好ましくは5万以上、好ましくは30万以下、より好ましくは25万以下である。

[0066] 結着樹脂としてポリエステル系樹脂を使用する場合、2価のアルコールとして、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，3-プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1，4-ブテンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール等のジオール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等のビスフェノールAアルキレンオキシド付加物；等が挙げられる。

[0067] 2価の酸としては、例えば、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、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、これらの酸の無水物若しくは低級アルキルエステル；n-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸等のアルケニルコハク酸類若しくはアルキルコハク酸類；その他の2価の有機酸が挙げられる。

[0068] 結着樹脂を架橋樹脂とする場合、上述2価アルコールや酸と共に多官能性単量体がいられ、例えば、3価以上の多価アルコールとしては、例えば、ソルビトール、1，2，3，6-ヘキサンテトラール、1，4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリト

ール、ショ糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペントントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン、その他が挙げられる。

[0069] 3価以上の酸としては、例えば、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、これらの無水物、その他が挙げられる。

[0070] また、ポリエステル系樹脂の酸価について、水中でコア成分に高耐熱樹脂微粒子を付着させることにより製造する場合には、トナー母粒子のコア（中心部）成分よりも高耐熱樹脂微粒子の酸価を高めた方が好ましく、具体的には、高耐熱樹脂微粒子の酸価をコア成分の酸価の1.1倍以上2.8倍以下に調整することが好ましい。

この倍率が大きいと、高耐熱樹脂微粒子がコア成分に埋没し難い方向であるため、満足いく耐ブロッキング性が得られ、この倍率が小さいと、コア成分に比し水中で高耐熱樹脂微粒子が安定化し過ぎず、高耐熱樹脂微粒子がコア成分に良好に付着し易い。

[0071] これらのポリエステル系樹脂は、通常の方法にて合成することができる。具体的には、反応温度（170～250℃）、反応圧力（5 mmHg～常圧）等の条件をモノマーの反応性に応じて決め、所定の物性が得られた時点で反応を終了すればよい。

結着樹脂としてポリエステル系樹脂を使用する場合のGPCにおける数平均分子量は、好ましくは2000～20000、より好ましくは3000～12000である。

[0072] オフセット防止剤として、また、低温定着性向上のために、ワックスを使

用することが好ましい。

本発明のトナーに用いられるワックスは、公知のワックスを任意に使用することができるが、具体的には、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン等のオレフィン系ワックス；パラフィンワックス；ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステル、ステアリン酸ステアリル等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス；水添ひまし油、カルナバワックス等の植物系ワックス；ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン；アルキル基を有するシリコーン；ステアリン酸等の高級脂肪酸；長鎖脂肪酸（ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の）多価アルコールエステル若しくはその部分エステル体；オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；等が例示される。

好ましくは、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；エステル系ワックス；シリコーン系ワックス；等が挙げられる。中でも、エステル系ワックスがより好ましく、炭素数18及び／又は炭素数22の炭化水素を主体的に含むモノエステルワックスが更に好ましく、ベヘン酸ベヘニル、ベヘン酸ステアリル、ステアリン酸ベヘニル、それらを主体的に含むもの、が最も好ましい。ワックスは単独で用いても混合して用いてもよい。

[0073] ワックスの融点ピーク（トナーのDSC2回目昇温時における吸熱ピークトップ）は、90℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましく、75℃以下が更に好ましく、50℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、65℃以上が更に好ましい。ワックスの融点ピーク温度が高いと、耐ブロッキング性が良化する傾向にあり、ワックスの融点ピークが低いと、低温定着性と高グロス性が良化する傾向にある。

[0074] また、ワックスの融点ピークとワックスのオンセット温度（トナーのDSC2回目における吸熱ピーク前のベースラインと、吸熱ピーク前に現れる最初の変曲点における接線の交点温度）の差は、10℃以下であることが好ましく、8℃以下であることがより好ましく、4℃以下であることが更に好ま

しい。

また、ワックスのオンセット温度は、 86°C 以下が好ましく、 76°C 以下がより好ましく、 71°C 以下が更に好ましく、 46°C 以上が好ましく、 56°C 以上がより好ましく、 61°C 以上が更に好ましい。上記オンセット温度が低い場合、低温定着性と高グロス性が良化する傾向にあり、上記オンセット温度が高い場合、耐ブロッキング性が良化する傾向にある。

[0075] ワックスの量は、トナー100質量部に対して1質量部以上であることが好ましく、より好ましくは2質量部以上、更に好ましくは5質量部以上である。また、35質量部以下であることが好ましく、より好ましくは30質量部以下、更に好ましくは25質量部以下である。

[0076] 着色剤としては公知の着色剤を任意に用いることができる。着色剤の具体的な例としては、カーボンプラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染顔料、クロムイエロー、キナクリドン系染顔料、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系染顔料、ジスアゾ系染顔料、縮合アゾ系染顔料等、公知の任意の染顔料を単独で又は混合して用いることができる。

[0077] フルカラートナーの場合には、イエローは、ベンジジンイエロー系、モノアゾ系及び／又は縮合アゾ系の染顔料；マゼンタは、キナクリドン系及び／又はモノアゾ系の染顔料；シアンは、フタロシアニン系の染顔料；ブラックはカーボンプラック；等をそれぞれ用いることが好ましい。

[0078] 具体的には、シアンとしては、C. I. ピグメントブルー15：3、C. I. ピグメントブルー15：4、イエローとしては、C. I. ピグメントイエロー74、ジスアゾ系染顔料であるC. I. ピグメントイエロー83、縮合アゾ系染顔料であるC. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、マゼンタとしては、C. I. ピグメントレッド48：1、C. I. ピグメントレッド53：1、C. I. ピグメントレッド57：1

、C. 1. ピグメントレッド5、キナクリドン系染顔料であるC. 1. ピグメントレッド122、C. 1. ピグメントレッド209、モノアゾ系染顔料であるC. 1. ピグメントレッド269（238）等を挙げることができる。

マゼンタトナーとしては、C. 1. ピグメントレッド269（238）及び／又はC. 1. ピグメントレッド122を用いることが好ましい。

[0079] 本実施形態において、ブラックトナーはカーボンブラックを含有し、マゼンタトナーはキナクリドン系の染顔料及びモノアゾ系の染顔料のうちの少なくとも1つを含有することが好ましい。

[0080] 着色剤は、トナー100質量部に対して、3質量部以上20質量部以下となるように用いることが好ましい。

[0081] 帯電制御剤としては公知のものを任意に用いることができる。帯電制御剤の具体的な例としては、正帯電性用としてニグロシン染料、アミノ基含有ビニル系コポリマー、四級アンモニウム塩化合物、ポリアミン樹脂等があり、負帯電性用としてクロム、亜鉛、鉄、コバルト、アルミニウム等の金属を含有する含金属アゾ染料、サリチル酸若しくはアルキルサリチル酸の前記した金属との塩、金属錯体等がある。

帯電制御剤の量は、トナー100質量部に対して、0.1～25質量部が好ましく、1～15質量部がより好ましい。

帯電制御剤はトナー母粒子内部に混合してもよく、またトナー母粒子表面に付着させた形で用いてもよい。

[0082] 2. 4. 2. 高耐熱樹脂微粒子の成分

トナー母粒子は、前記コアと、その周囲に存在する高耐熱樹脂微粒子とからなることが好ましい。

その他必要に応じて、コア及び／又は高耐熱樹脂微粒子には、ワックス、帯電制御剤等を含有していてもよい。コア及び／又は高耐熱樹脂微粒子は、ワックスを含有することが好ましい。

高耐熱樹脂微粒子の成分である「高耐熱樹脂微粒子成分」の種類としては

、一般にトナーを製造する際に結着樹脂として用いられる前記樹脂が挙げられる。樹脂の種類は特に限定されないが、例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂等の熱可塑性樹脂、これらの樹脂の混合物等が挙げられる。詳細な樹脂の選び方は後述する。

[0083] 2. 5. トナーの形態

本発明のトナーの体積平均粒径は、下限は、 $3\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。上限は、 $8\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $6\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

また、形状は、フロー式粒子像分析装置FPIA-3000を用いて測定した平均円形度が、好ましくは0.92以上、より好ましくは0.95以上、更に好ましくは0.97以上であり、好ましくは0.99以下である。

平均円形度が大きいと、トナー母粒子への外添剤の付着不良による帯電悪化から画像濃度の低下を引き起こし難く、小さいと、形状に起因するクリーニング不良が起こり難い。

[0084] 3. 静電荷像現像用トナーの作製

本発明のトナーは、大きな製造法分類においては、公知の何れの分類の方法で製造してもよく、特に限定されない。

[0085] 3. 1. トナー母粒子の作製方法

3. 1. 1. トナー母粒子より小さい粒子を凝集してトナー母粒子を作製する方法

各原料をトナー母粒子サイズより小さい粒子として用意し、これらを混合・凝集することでトナー母粒子を得る方法を用いることができる。

[0086] 3. 1. 1. 1. 乳化重合

結着樹脂をトナー母粒子サイズより小さい「重合体一次粒子」として調製し、該重合体一次粒子の分散液を得る方法を以下に述べる。

また、高耐熱樹脂微粒子の作製にも、これと同様の方法を用いることができる。

スチレン系又は（メタ）アクリル系単量体を構成要素とする重合体一次粒子は、該単量体組成物と、必要に応じ連鎖移動剤を、乳化剤を用いて乳化重合することによって得られる。乳化剤としては公知のものが使用できるが、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤の中から選ばれる１種又は２種以上の乳化剤を併用して用いることができる。

[0087] カチオン性界面活性剤としては、例えば、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

アニオン性界面活性剤としては、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、等の脂肪酸石けん、硫酸ドデシルナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等が挙げられる。

[0088] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレアートエーテル、モノデカノイルショ糖等が挙げられる。

[0089] 乳化剤の使用量は、重合性単量体１００質量部に対して０．１質量部以上、１０質量部以下で用いられることが好ましい。乳化剤の使用量を多くすると、得られる重合体一次粒子の粒径が小さくなり、使用量を少なくすると、得られる重合体一次粒子の粒径が大きくなる。また、これらの乳化剤に、例えば、部分又は完全ケン化ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体類等の１種又は２種以上を保護コロイドとして併用することができる。

[0090] また、必要に応じて公知の重合開始剤を１種又は２種以上組み合わせて使用することができる。例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、及び、これら過硫酸塩を一成分として酸性亜硫酸ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス開始剤、過酸化水素、４

、4'-アゾビスシアノ吉草酸、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の水溶性重合開始剤、及び、これら水溶性重合開始剤を一成分として第一鉄塩等の還元剤と組み合わせたレドックス開始剤、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビス-イソブチロニトリル等が用いられる。これら重合開始剤は重合性単量体添加前、添加と同時、添加後の何れの時期に重合系に添加してもよく、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせてもよい。

[0091] トナー中に好適な分散粒径でワックスを分散させるために、乳化重合時にワックスをシードとして添加する、いわゆるシード重合とすることが好ましい。シードとして添加することにより、ワックスがトナー中に微細かつ均一に分散するため、トナーの帯電性や耐熱性の悪化を抑制することができる。

また、ワックスをステアリルアクリレート等の長鎖重合性単量体と予め水系分散媒体中で分散し得られるワックス・長鎖重合性単量体分散液を調製し、ワックス・長鎖重合性単量体の存在下において重合性単量体を重合することもできる。

着色剤をシードとして乳化重合することも可能だが、着色剤存在下で重合性単量体を重合すると、着色剤中の金属がラジカル重合に影響し、樹脂の分子量やレオロジー制御が困難となり、所望の物性が得られないおそれがあるため、着色剤を乳化重合時には添加せず、次工程で着色剤分散液を添加する方法が好ましい。

[0092] 3. 1. 1. 2. 樹脂を乳化する方法

塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の方法で樹脂を得た後、該樹脂を水系媒体と混合し、樹脂の融点かガラス転移温度の何れかの高い温度以上に加熱して樹脂の粘性を下げて、剪断力を与えて乳化することで、重合体一次粒子が得られる。

剪断力を与えるための乳化機としては、例えば、ホモジナイザー、ホモミキサー、加圧ニーダー、エクストルーダー、メディア分散機等が挙げられる。乳化時の樹脂の粘度が高く所望の粒径まで小さくならない場合は、大気圧

以上に加圧可能な乳化装置を用いて温度を上げ、樹脂粘度を下げた状態で乳化することで、所望の粒径の重合体一次粒子を得ることができる。

[0093] 別の方法として、あらかじめ樹脂に有機溶剤を混合して樹脂の粘度を下げる方法を用いてもよい。使用される有機溶剤としては、樹脂を溶解させるものであれば特に限定はないが、テトラヒドロフラン（THF）、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等のベンゼン系溶剤等を用いることができる。更に、水系媒体との親和性向上、及び、粒度分布制御の目的で、エタノールやイソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤を水若しくは樹脂に添加してもよい。有機溶剤を添加した場合は、乳化終了後、乳化液から有機溶剤を除去する必要がある。有機溶剤を除去する方法としては、常温若しくは加熱下で減圧しながら有機溶剤を揮発させる方法等がある。また、粒度分布制御の目的で、塩化ナトリウム、塩化カリウム等の塩や、アンモニア等を添加してもよい。

[0094] 粒度分布制御の目的で、乳化剤や分散剤を添加してもよい。例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子；前記の乳化剤；リン酸三カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等の無機化合物等が挙げられる。使用量としては、樹脂100質量部に対して、0.01～20質量部が好ましい。

[0095] 酸性基又は塩基性基を含有する樹脂を用いると、乳化剤や分散剤の添加量を減らすことができるが、樹脂の吸湿性が高くなり、帯電性が悪化する場合がある。

また、転相乳化法を用いてもよい。転相乳化法は、樹脂に、必要に応じて有機溶剤や中和剤や分散安定剤を添加して、攪拌下にて、水系媒体を滴下して、乳化粒子を得た後、樹脂分散液中の有機溶剤を除去して、乳化液を得る方法である。有機溶剤は、前述の有機溶剤と同様のものを用いることができる。中和剤としては、硝酸、塩酸、水酸化ナトリウム、アンモニア等一般の酸、アルカリを用いることができる。

[0096] 3. 1. 1. 3. 凝集・熟成によるトナー母粒子の形成

上記乳化重合及び樹脂の乳化の何れの調製方法においても、得られる重合体一次粒子の体積平均粒径は、通常 $0.02\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上であり、特に好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $3\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。

重合体一次粒子の体積平均粒径が前記下限値以上であると、凝集工程において凝集速度の制御が容易になる。一方で、前記上限値以下であると、凝集して得られるトナー母粒子の粒径が大きくなり難く、目的とする粒径のトナー母粒子を得ることが容易になる。

[0097] 凝集工程において、前記の、重合体一次粒子、着色剤粒子、必要に応じて配合する帯電制御剤、ワックス等は、同時に又は逐次に混合する。予めそれぞれの成分の分散液、即ち、重合体一次粒子分散液、着色剤粒子分散液、必要に応じて帯電制御剤分散液、ワックス微粒子分散液を作製しておき、これらを混合して混合分散液を得ることが、組成の均一性及び粒径の均一性の観点で好ましい。

[0098] 着色剤は、乳化剤の存在下で水中に分散した状態で用いるのが好ましく、着色剤粒子の体積平均粒径は、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。

凝集工程において、凝集は、通常、攪拌装置を備えた槽内で行われるが、加熱する方法、電解質を加える方法と、これらを組み合わせる方法とがある。重合体一次粒子を攪拌下に凝集して目的とする大きさの粒子凝集体を得ようとする場合、粒子同士の凝集力と攪拌による剪断力とのバランスから粒子凝集体の粒径が制御されるが、加熱するか又は電解質を加えることによって凝集力を大きくすることができる。

[0099] 電解質を添加して凝集を行う場合の電解質としては、酸、アルカリ、塩の何れでもよく、有機系、無機系の何れでもよいが、具体的には、酸として、

塩酸、硝酸、硫酸、クエン酸等；アルカリとして、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水等；塩として、 NaCl 、 KCl 、 LiCl 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 Li_2SO_4 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 MgSO_4 、 CaSO_4 、 ZnSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CH_3COONa 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ 等が挙げられる。

これらのうち、2価以上の多価の金属カチオンを有する無機塩が好ましい。

[0100] 電解質の添加量は、電解質の種類、目的とする粒径等によって異なるが、混合分散液の固形成分100質量部に対して、0.02質量部以上が好ましく、0.05質量部以上が更に好ましい。また、25質量部以下が好ましく、更には15質量部以下、特に10質量部以下が好ましい。

[0101] 電解質の添加量が多いと、凝集の進行が速くなり、凝集後も $1\mu\text{m}$ 以下の微粉が残らず、得られた粒子凝集体の平均粒径が目的の粒径に達し易い。一方、添加量が少ないと、急速な凝集が起こり難く、粒径の制御が容易となり、得られた凝集粒子中に粗粉や不定形のものが含まれ難い。

電解質を加えて凝集を行う場合の凝集温度は、好ましくは 20°C 以上、特に好ましくは 30°C 以上であり、好ましくは 70°C 以下、特に好ましくは 60°C 以下である。

[0102] 凝集に要する時間は装置形状や処理スケールにより最適化されるが、トナ一母粒子の粒径が目的とする粒径に到達するためには、前記した所定の温度で、少なくとも30分以上保持することが好ましい。所定の温度へ到達するまでの昇温は、一定速度で昇温してもよいし、段階的に昇温することもできる。

高耐熱樹脂微粒子を添加するタイミングは、どのタイミングであってもよく、コア成分の原料（例えば、重合体一次粒子、顔料、ワックス等）と同時に仕込んでもよいし、コア成分の原料の一部若しくは全てを凝集させた後に添加してもよい。

[0103] コア成分と高耐熱樹脂微粒子を同時に仕込む場合は、熱力学的にコア成分

と媒体（例えば水）の中間の極性になる様に高耐熱性微粒子の極性を設計すれば、自発的にコア成分の周りに高耐熱樹脂微粒子が付着した状態になる。

水中及び／又は有機溶剤の様な湿式媒体中で、高耐熱樹脂微粒子を付着させる場合は、コア成分の原料の組成が決まった（トナー母粒子より小さい粒子を凝集してトナー母粒子を作製する場合には、コア成分の一部若しくは全てを凝集させた）後に、高耐熱樹脂微粒子を添加することが、よりコア成分の表面に高耐熱性微粒子を配置させられる観点から好ましい。

[0104] 高耐熱樹脂微粒子の組成や調製方法としては、前述のものが挙げられる。添加は1回であってもよいし、複数回であってもよい。1回目の高耐熱樹脂微粒子と、次回以降の高耐熱樹脂微粒子とは、異なってもよく、いかなる組み合わせであってもよい。

凝集工程で得られた粒子凝集体の安定性を増すために、凝集工程の後の熟成工程において凝集粒子内の融着を行うことが好ましい。熟成工程の温度は、好ましくは重合体一次粒子の T_g 以上、より好ましくは重合体一次粒子の T_g より 5°C 高い温度以上であり、また、好ましくは高耐熱樹脂微粒子の T_g 以下、より好ましくは高耐熱樹脂微粒子の T_g より 5°C 低い温度以下である。また、熟成工程に要する時間は、目的とするトナー母粒子の形状により異なるが、重合体一次粒子の T_g 以上に到達した後、好ましくは0.1～10時間、特に好ましくは0.5～5時間保持することが望ましい。

[0105] 凝集工程以降、好ましくは熟成工程以前又は熟成工程中の段階で、界面活性剤を添加するか、 pH を調整するか、両者を併用することが好ましい。ここで用いられる界面活性剤としては、重合体一次粒子を製造する際に用いることのできる乳化剤から1種以上を選択して用いることができるが、特に重合体一次粒子を製造した際に用いた乳化剤と同じものを用いることが好ましい。

[0106] 界面活性剤を添加する場合の添加量は限定されないが、混合分散液の固形成分100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.3質量部以上、また、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15

質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。

凝集工程以降、熟成工程の完了前の間に界面活性剤を添加するか、pHを調整することにより、凝集工程で得られた粒子凝集体同士の凝集等を抑制することができ、熟成工程後の粗大粒子生成を抑制できる場合がある。

熟成工程の時間を制御することにより、重合体一次粒子が凝集した形状を保った葡萄型、融着が進んだジャガイモ型、更に融着が進んだ球状等、目的に応じて様々な形状のトナー母粒子を製造することができる。

[0107] 3. 1. 2. 微粒化によりトナー母粒子のサイズの粒子を作製する方法

各原料を混合した後、該混合物をトナー母粒子のサイズに微粒化し、微粒化する前後に高耐熱樹脂微粒子を添加することで、トナー母粒子を得る方法を用いることができる。

[0108] 3. 1. 2. 1. 懸濁重合でトナー母粒子を作製する方法

上述と同様のスチレン系又は（メタ）アクリル系単量体中に、着色剤、重合開始剤、必要に応じて、ワックス、極性樹脂、帯電制御剤、架橋剤等の添加剤を加え、均一に溶解又は分散させた単量体組成物を調製する。

この単量体組成物を、必要に応じ懸濁安定剤等を含有する水系媒体中に分散させる。単量体組成物の液滴が所望のトナー母粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後、分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、かつ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行い、重合を行うことによりトナー母粒子を得ることができる。

[0109] 懸濁安定剤の具体的な例としては、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上を組み合わせてもよく、重合性単量体100質量部に対して、1質量部以上、10質量部以下の量が好ましい。懸濁安定剤は、重合性単量体添加前、添加と同時に、添加後の何れの時期に重合系に添加してもよく、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせてもよい。

[0110] 単量体組成物にポリエステル系樹脂、カルボキシル基含有スチレン系樹脂などの極性樹脂が含まれている場合、水系媒体中に単量体組成物を分散させ

て液滴を形成したのち、極性樹脂が液滴表面近傍に移行し易い。この状態で重合を行うことによって、内部と表面で組成に差のあるトナー母粒子が得られる。例えば、単量体の重合後のT_gよりもT_gの高い極性樹脂を選ぶと、トナー母粒子の内部はT_gが低く、表面にはT_gの高い樹脂が高い比率で存在している構造が得られる。本発明ではコア成分に高耐熱樹脂微粒子を被覆することで得られるトナーの耐ブロッキング性を高めているのだが、この方法を併用すれば、良好な耐ブロッキング性が更に得られ易くなる。

[0111] 高耐熱樹脂微粒子を添加するタイミングは、どのタイミングであってもよく、例えば、単量体組成物に溶解させておいて、その後、水系媒体中に分散させて、高耐熱樹脂微粒子が、熱力学的にコア成分と水の界面に来るように、該高耐熱樹脂微粒子の極性を設計することもできる。

また、コア成分の単量体組成物を分散させた後に、高耐熱樹脂微粒子を添加してもよいし、コア成分の単量体組成物を分散させて、コア成分の重合性単量体の一部又はほぼ全てを重合してから、高耐熱樹脂微粒子を添加してもよい。コア成分の表面に高耐熱性微粒子を配置させる観点からは、重合性単量体の一部を重合してから高耐熱樹脂微粒子を添加することが好ましく、実質的に重合性単量体のほぼ全てを重合させてから、高耐熱樹脂微粒子を添加することがより好ましい。

[0112] 高耐熱樹脂微粒子の組成や調製方法としては、前述のものが挙げられる。添加は1回であってもよいし、複数回であってもよい。1回目の高耐熱樹脂微粒子と、次回以降の高耐熱樹脂微粒子は、異なってもよく、いかなる組み合わせであってもよい。その他、反応系には、pH調整剤、重合度調節剤、消泡剤等を適宜添加することができる。

[0113] 3. 1. 2. 2. 溶解懸濁でトナー母粒子を作製する方法

有機溶媒中に、少なくとも結着樹脂と着色剤、必要に応じワックスや帯電制御剤等が溶解又は分散している油性分散液を作り、これを水系媒体中に分散させる。その後、分散液から有機溶剤を除去し、トナー母粒子を得ることができる。高耐熱性微粒子は、油性分散液に予め添加しておいてもよいし、

水系媒体中に分散させてから添加してもよいし、有機溶剤を除去してから添加してもよい。

- [0114] 高耐熱樹脂微粒子の組成や調製方法としては、前述のものが挙げられる。高耐熱樹脂微粒子の添加は、1回であってもよいし、複数回であってもよい。1回目の高耐熱樹脂微粒子と、次回以降の高耐熱樹脂微粒子とは、異なってもよく、いかなる組み合わせであってもよい。

水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。必要に応じて、分散剤を用いることができる。分散剤を用いた方が、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定するので好ましい。分散剤としては、上述の乳化重合に用いる乳化剤と同様のものが使用できる。また、水系媒体中で高分子系保護コロイドを形成する各種の親水性高分子物質を存在させることができる。

- [0115] また、高耐熱樹脂微粒子の粒径を制御するために、無機微粒子及び／又はポリマー微粒子を用いることができる。無機微粒子としては、水に不溶ないし難溶の従来公知の各種の無機化合物が用いられる。このようなものとしては、リン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイト等が挙げられる。ここで、ポリマー微粒子を、前記の高耐熱樹脂微粒子とみなしてもよい。

- [0116] 油性分散液を水系媒体中に分散させる場合、分散装置として低速剪断式、高速剪断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波等の公知の分散機が適用できる。

結着樹脂の代わりに反応性基をもつプレポリマーを用いて油性分散液を作製し、水系媒体中に分散させたのち反応性基を反応させて樹脂を伸長させてもよい。この方法は、プレポリマーが比較的低分子量なため、油性分散液の粘度が上がり難く、水系媒体中への分散が容易になる。

- [0117] 着色剤を油性分散液中に均一分散させ易くするために、予め着色剤を樹脂と複合化されたマスターバッチとして調製し、これを有機溶剤に分散してもよい。

有機溶剤を除去する方法としては、常温若しくは加熱下で減圧しながら有機溶剤を揮発させる方法等がある。

結着樹脂として、極性の高い樹脂と、極性の低い樹脂を併用すると、水系媒体中に単量体組成物を分散させて液滴を形成したのち、極性の高い樹脂は液滴表面近傍に、極性の低い樹脂は液滴中心付近に移行する。その後有機溶剤を除去することによって、内部と表面で組成に差のあるトナー母粒子が得られる。

[0118] 水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの活性水素基含有化合物と反応可能なプレポリマーを用いて油性分散液を作製する場合は、油性分散液を水系媒体中に分散させたのち、活性水素基含有化合物を添加し、該水系媒体中で液滴表面から両者を伸長反応又は架橋反応させることにより、液滴表面に優先的に伸長又は架橋樹脂が生成する。その後有機溶剤を除去することによって、内部と表面で組成に差のあるトナー母粒子が得られる。

[0119] これらの方法で、得られる樹脂のT_gを考慮して原料を選択することにより、トナー母粒子の内部よりも表面の方が高T_gの樹脂の比率が高い構造が得られる。また、分散剤に用いるポリマー微粒子を、前記の高耐熱樹脂微粒子とみなして、該高耐熱樹脂微粒子の物性に調整することで、高耐熱樹脂微粒子（ポリマー微粒子）がトナー母粒子表面に存在する構造を作ってもよい。

[0120] 3. 1. 3. トナー母粒子の洗浄・乾燥

前記した「トナー母粒子より小さい粒子を凝集してトナー母粒子を作製する方法」、「懸濁重合でトナー母粒子を作製する方法」、「溶解懸濁でトナー母粒子を作製する方法」等で作製されたトナー母粒子は、水系溶媒から分離され、洗浄、乾燥され、外添処理が施されて静電荷像現像用トナーに供される。

[0121] 洗浄に用いる液体としては、水が挙げられるが、酸又はアルカリの水溶液で洗浄することもできる。また、温水や熱水で洗浄することもでき、これらの方法を併用することもできる。このような洗浄工程を経ることによって、

懸濁安定剤や乳化剤、未反応モノマー等を低減、除去することができる。

洗浄工程は、例えば、濾過、デカンテーション等することによって、トナー母粒子を濃厚スラリー又はウェットケーキ状とし、これに新たに洗浄するための液体を加えてトナー母粒子を分散する操作を繰り返すことが好ましい。洗浄後のトナー母粒子は、ウェットケーキ状で回収することが、引き続き行われる乾燥工程における取り扱いの面で好ましい。

[0122] 乾燥工程では、振動型流動乾燥法、循環型流動乾燥法等流動乾燥法、気流乾燥法、真空乾燥法、凍結乾燥法、スプレードライ法、フラッシュジェット法等が用いられる。乾燥工程における温度、風量、減圧度等の操作条件は、トナー母粒子のT_g、使用する装置の形状、機構、大きさ等をもとに、適宜最適化される。

[0123] 3. 1. 4. 溶融混練粉砕法でトナー母粒子を作製する方法

溶融混練粉砕法とは、結着樹脂及び着色剤に、必要に応じて帯電制御剤、離型剤、磁性体等を乾式混合した後、押出機等で溶融混練し、次いで粉砕、分級しトナー母粒子を得る方法であり、トナー母粒子を得た後の外添工程で、高耐熱樹脂微粒子を添加しコア成分表面に付着させてもよい。

[0124] 3. 1. 5. 高耐熱樹脂微粒子の添加時期

湿式媒体中（水中及び／又は有機溶剤中）でトナー母粒子を作製する場合、上述の様にコア成分と同時に高耐熱樹脂微粒子を添加（溶解・分散・懸濁のいかなる状態であってもよい）し、熱力学的に、高耐熱樹脂微粒子を、コア成分と湿式媒体の表面に配置させてもよいし、コア成分の組成及び／又は形状が決まった後に高耐熱樹脂微粒子を添加し、物理的にコア成分の表面を高耐熱性樹脂微粒子が連続的及び／又は非連続的に覆う形としてもよい。

[0125] 更には、湿式媒体中（水中及び／又は有機溶剤中）でトナー母粒子を作製する場合、コア成分の洗浄の前後で高耐熱樹脂微粒子を添加してもよいし、コア成分の乾燥の前後で高耐熱樹脂微粒子を添加してもよい。また、外添工程で高耐熱樹脂微粒子を添加してもよく、外添工程で高耐熱樹脂微粒子を付着させる場合は、高耐熱樹脂微粒子を添加し固着させてから外添剤を添加す

る方が好ましい。

乾式でトナー母粒子を作製する溶融混練粉碎法においては、粉碎し分級した後の外添工程の前後で高耐熱樹脂微粒子を添加して、該高耐熱樹脂微粒子を付着させることが好ましい。

より強固にコア成分と高耐熱樹脂微粒子を固着させる観点から、水中及び／又は有機溶剤中で、高耐熱樹脂微粒子を添加することが特に好ましい。

[0126] 3. 2. 本発明のパラメーターを満たすトナーの作製

3. 2. 1. 「TP2／TP1」について

レオメーターで測定されるTP2／TP1が特定の値範囲を満たすようにするには、トナー母粒子表面に高耐熱樹脂微粒子成分を広く存在させ、その外側を外添剤で覆い、高耐熱樹脂微粒子の粒径と量を調整し、水中で付着させる場合はコア成分と高耐熱樹脂微粒子の極性バランスを調整し、更にトナー母粒子全体の組成比を調整することが必要である。

[0127] 高耐熱樹脂微粒子の体積中位径 (D_{v50}) は、50nm以上が好ましく、70nm以上がより好ましく、300nm以下が好ましく、250nm以下がより好ましい。本発明における「体積中位径 (D_{v50})」は、その大きさによって実施例に記載の方法で測定し、そのように測定したものとして定義される。

高耐熱樹脂微粒子の粒径が100nm以上の時は、外添操作で高耐熱樹脂微粒子を衝撃によって押し広げて、高耐熱樹脂微粒子成分をトナー母粒子表面に薄く広げることが好ましい。粒径が100nm以上の高耐熱樹脂微粒子が外添操作の衝撃によって押し広げられると、BETN-BETFが0.54以上1.56以下のトナーが得られるので、BETN-BETFを前記の範囲に入れ易くなる。

[0128] 一方、高耐熱樹脂微粒子の粒径が100nmより小さいときは、外添操作で高耐熱樹脂微粒子が押し広げられる変化が生じ難い傾向があるので、添加量を多くすることで母粒子表面を広く覆うことで、本発明のパラメーターを満たすトナーにすることが好ましい。

高耐熱樹脂微粒子の添加量を決定するときは、被覆率を基準に決定することが好ましい。トナー母粒子を球体と仮定したときの目標粒径から求められる表面積と、高耐熱樹脂微粒子を球体と仮定したときの平均粒径から求められる投影面積との比から計算できる。具体的に被覆率は、 R をトナー母粒子半径、 r を高耐熱樹脂微粒子半径、 A を樹脂成分中の高耐熱樹脂微粒子の重量比としたとき、 $AR / (4r(1-A))$ で表される。

[0129] 高耐熱樹脂微粒子の粒径が 100 nm 以上のときは、被覆率は 25% 以上 85% 以下であることが好ましく、 35% 以上 70% 以下であることがより好ましく、 40% 以上 60% 以下であることが特に好ましい。

高耐熱樹脂微粒子の粒径が 100 nm より小さいときは、被覆率は 55% 以上 120% 以下であることが好ましく、 65% 以上 105% 以下であることがより好ましく、 70% 以上 95% 以下であることが特に好ましい。

[0130] 高耐熱樹脂微粒子成分は、トナーの形態となった際に表面近傍に配置されていることが望ましい。その形状としては、本発明を逸脱しない範囲であれば、粒子状・球状でもよく、薄膜状でもよい。

レオメーターで測定される $TP2 / TP1$ が前述したように各色トナーに適した値になるように調整するために、結着樹脂と高耐熱樹脂微粒子が適度な相溶性を持つように組成を組み合わせることが望ましい。

[0131] レオメーターによる $\tan \delta$ 極大値の 1 回目測定では、結着樹脂と高耐熱樹脂微粒子が溶融せずに接している状態である。1 回目測定が終了すると、測定時の加熱によって結着樹脂と高耐熱樹脂微粒子が互いに溶融する。よって、2 回目測定では互いに溶融した状態で測定を開始する。この違いが、 $TP2 / TP1$ の違いに表れている。

よって、結着樹脂の種類に応じて高耐熱樹脂微粒子に含有する樹脂の種類を選定して相溶性を調整することが望ましい。以下、その調整方法を例示するが、例に挙げた数値は限定されない。

[0132] すなわち、例えば、結着樹脂がポリ（メタ）アクリル系樹脂の 1 種であるスチレンアクリル系樹脂であれば、高耐熱樹脂微粒子に含有する樹脂もスチ

レンアクリル系樹脂として、スチレンモノマーとアクリルモノマーの比率を、例えば、結着樹脂が 70 : 30 の場合は高耐熱樹脂微粒子に含有する樹脂は 95 : 5 とする；あるいはその他の単量体 100 質量部に対する親水性単量体の部数を、結着樹脂が 1 部の場合は高耐熱樹脂に含有する樹脂は 1.5 部とする；結着樹脂にスチレンアクリル系樹脂とポリエステルハイブリッド樹脂を用いる；等といった方法で組成に差をつけることが挙げられる。

[0133] コア成分と高耐熱性樹脂微粒子成分の適切な相溶性が得られることから、結着樹脂の溶解度パラメータ（SP 値）と、高耐熱樹脂微粒子成分の SP 値との差が 0.5 ~ 1.0 であることが好ましく、0.6 ~ 0.8 であることがより好ましい。

[0134] また、紙などの記録媒体との接着強度を高くし部材汚染を減らす観点から、透過型電子顕微鏡で測定したときの、コア成分と高耐熱樹脂微粒子成分に陰影差がないことが特に好ましい。「コア成分」は少なくとも結着樹脂と着色剤を含有し、「高耐熱樹脂微粒子成分」はその周囲に存在する。ブラックトナーやマゼンタトナーを含む全ての色のトナーについて陰影差がないことが好ましい。

透過型電子顕微鏡の測定条件は、実施例に記載の通り測定し、「陰影差」については、そのように測定したときの写真を肉眼で見たときの「陰影差」とする。

ここで、「陰影差がない」とは、コア成分と高耐熱樹脂微粒子成分の染色度合い（白黒度合い）の差がなく、高耐熱性樹脂微粒子成分の縁（すなわち、コア成分と高耐熱性樹脂微粒子成分の境界）が見えないことを言う。ただし、上記「陰影差がない」は、陰影差が明瞭ではなく殆ど陰影差が見えない態様まで除外するものではない。

[0135] 高耐熱性樹脂微粒子がコア成分から離脱しないように、ある程度の親和性を有していることが重要なため、コア成分を構成する結着樹脂の単量体成分と高耐熱性樹脂微粒子を構成する単量体成分の少なくとも一つは同一とすることが好ましい。こうすることで、コア成分と高耐熱性樹脂微粒子の界面が

シームレスとなり、接着強度が上がることにより、例えば、湿式で高耐熱性樹脂をコア成分の表面に付着させ、その後、外添工程で高耐熱性樹脂を引き伸ばす際に、高耐熱性樹脂の一部分は、コア成分にアンカーリングし、コア成分から突き出た部分を延伸化でき被覆率を稼ぐことができ、好ましい高耐熱性樹脂微粒子成分の被覆形態を得ることができる。

[0136] また、結着樹脂がポリエステル系樹脂であれば、高耐熱樹脂微粒子に含有する樹脂もポリエステル系樹脂として、酸価を、結着樹脂が 3 mg KOH/g 以下の場合には高耐熱樹脂微粒子に含有する樹脂は 4 mg KOH/g 以上 20 mg KOH/g 以下とする；結着樹脂は水酸基を有さないものにし、高耐熱樹脂微粒子に含有する樹脂は水酸基を有するものにする；等といった方法が挙げられる。

[0137] 結着樹脂と高耐熱樹脂微粒子に含有される樹脂が同一であると、トナー母粒子作製時に結着樹脂と高耐熱樹脂微粒子の相溶が進むため、レオメーターで測定される $TP2$ と $TP1$ がほぼ同じ値をとる。また、結着樹脂と高耐熱樹脂微粒子の相溶性がきわめて悪いと、1回目測定の熱で互いに溶融せずトナーの構造が維持されて、 $TP2$ と $TP1$ がほぼ同じ値をとる。高耐熱樹脂微粒子は樹脂を含むが、それ以外の成分、例えばワックス、帯電制御剤等を含んでもよい。

[0138] 高耐熱樹脂微粒子に含有される樹脂のGPCによる数平均分子量は、好ましくは8000以上、より好ましくは1万以上、更に好ましくは1.3万以上であり、好ましくは5万以下、より好ましくは4万以下、更に好ましくは3.5万以下である。

高耐熱樹脂微粒子に含有する樹脂のGPCによる重量平均分子量は、好ましくは2万以上、より好ましくは3万以上、好ましくは30万以下、より好ましくは20万以下である。

[0139] 高耐熱樹脂微粒子の T_g は、 60°C 以上が好ましく、 70°C 以上がより好ましく、 100°C 以下が好ましく、 90°C 以下がより好ましい。また、結着樹脂の T_g より高いことが必要で、 10°C 以上高いことがより好ましく、2

0℃以上高いことが更に好ましい。

レオメーターで測定されるトナーの $TP2/TP1$ が、本発明の範囲に入るように調整するためには、高耐熱樹脂微粒子をトナー母粒子の表面近傍に配置することが必要である。

[0140] そのために有効な高耐熱樹脂微粒子の組成としては、湿式媒体（水及び又は有機溶剤）中でトナー母粒子を作製する場合、結着樹脂よりも媒体になじみ易い組成にしておくことが挙げられ、例えば、媒体が水の場合は酸性単量体若しくは塩基性単量体の比率を結着樹脂より高く、かつ、その他の単量体100質量部に対して1.0質量部以上にする；イオン性の重合開始剤を使用する；等が挙げられる。

[0141] 3. 2. 2. 「BETN-BETF」について

BETN-BETFが小さ過ぎるときは、トナー母粒子表面の高耐熱樹脂微粒子が少ない；外添操作の衝撃による変形が過剰である；等の平滑に近い状態を示す。BETN-BETFが大き過ぎるときは、高耐熱樹脂微粒子が過剰；外添操作の衝撃による変形が不足；高耐熱樹脂微粒子の粒径が非常に大きい；等の微小凹凸が激しい状態を示す。

[0142] 高耐熱樹脂微粒子を添加する前のコア成分粒子が凹凸を持った形状であり、水中で高耐熱樹脂微粒子を同一の電荷（プラス同士、又はマイナス同士）で付着させる場合は、高耐熱樹脂微粒子はコア成分粒子の凸部に選択的に付着し易い傾向があり、これは好ましい傾向である。従来のトナーでは、コア成分と高耐熱樹脂微粒子の極性差が小さかったため、高耐熱樹脂微粒子を添加しても付着後に、高耐熱樹脂微粒子がトナー母粒子の表面近傍に留まることなく内部に深く埋まり込んでしまう。

[0143] 本発明では、高耐熱樹脂微粒子がトナー母粒子の表面近傍に留まる。また、外添操作によって押し広げられる場合は、高耐熱樹脂微粒子成分がトナー母粒子の表面に薄く広がって存在する。

よって、高耐熱樹脂微粒子は、トナー母粒子表面全体に均一に分布するのではなく、凸部への付着率が凹部への付着率に比べ高い傾向にある。耐ブロ

ッキング性は、加熱環境下でトナー同士が融着することにより悪化するが、確率論的にトナーの凸部が優位に接触する。よって凸部の耐熱性が高いことが好ましい形態となる。

従って、「BETN-BETF」の値は、上記好ましい形態と好ましくない形態の差を明確に区別するパラメーターであり、「BETN-BETF」が好適な範囲に入っているトナーは、本発明の効果（特に良好な耐ブロッキング性）を特に奏する。

[0144] 4. 外添

4. 1. 外添剤

本発明においては、本発明のトナーの物性を得るために、また、トナーの流動性向上や帯電制御性向上のために、外添剤を添加する。外添剤はトナー母粒子表面全体に付着するため、高耐熱樹脂微粒子が存在しない部分も外添剤で被覆されることが好ましい。外添剤としては、各種無機又は有機微粒子の中から適宜選択して使用することができる。また、2種類以上の外添剤を併用してもよい。

[0145] 無機微粒子としては、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム等の各種炭化物、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物、ホウ化ジルコニウム等の各種ホウ化物、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化セリウム、シリカ、コロイダルシリカ等の各種酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等の各種チタン酸化合物、リン酸カルシウム等のリン酸化合物、二硫化モリブデン等の硫化物、フッ化マグネシウム、フッ化炭素等のフッ化物、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属石鹸、滑石、ベントナイト、各種カーボンブラックや導電性カーボンブラック、マグネタイト、フェライト等を用いることができる。

[0146] 有機微粒子としては、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂等の微粒子を用いることができる。また、フッ素原子を含有する微粒子を用いて帯電安定性を向上させることができる。これら外添剤の中では、特に、シリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、各種カーボンブラック等が好適に使用される。

また、外添剤は、前記の無機又は有機微粒子の表面を、ヘキサメチルジシラザン（HMD S）、ジメチルジクロロシラン（DMD S）等のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコーンオイル、ジメチルシリコーンオイル、変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル等のシリコーンオイル処理剤、シリコーンワニス、フッ素系シランカップリング剤、フッ素系シリコーンオイル、アミノ基や第4級アンモニウム塩基を有するカップリング剤等の処理剤によって疎水化等の表面処理が施されているものを使用することもできる。該処理剤は2種以上を併用することもできる。

[0147] 外添剤の添加量は、トナー母粒子100質量部に対して、1.0質量部以上が好ましく、1.5質量部以上が特に好ましく、6.5質量部以下が好ましく、5.5質量部以下が特に好ましい。

本発明のトナーにおいては、帯電制御の観点から、外添剤として導電性微粒子を使用してもよい。導電性微粒子としては、例えば、導電性酸化チタン、シリカ、マグネタイト等の金属酸化物又はそれらに導電性物質をドーピングしたもの、ポリアセチレンやポリフェニルアセチレン、ポリ-p-フェニレン等の共役2重結合を有するポリマーに金属等の導電性物質をドーピングした有機微粒子、カーボンブラックやグラファイトに代表される炭素等が挙げられるが、トナーの流動性を損なわず導電性を付与できるという観点から、導電性酸化チタン又はその導電性物質をドーピングした金属酸化物や有機微粒子がより好ましい。

[0148] 導電性微粒子の含有量は、トナー母粒子100質量部に対して、下限は、0.05質量部以上が好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましく、0.2質量部以上であることが特に好ましい。一方、導電性微粒子の含

有量の上限は、3質量部以下が好ましく、2質量部以下がより好ましく、特に好ましくは1質量部以下である。

[0149] 4. 2. 外添剤の外添方法

外添剤の添加方法は、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いる方法や、圧縮剪断応力を加えることのできる装置による方法等が挙げられる。トナーは、トナー母粒子に全ての外添剤を同時添加して外添する一段外添法により作製できるが、外添剤毎に外添する分段外添法により作製することもできる。

[0150] 外添中の温度上昇を防止するために、容器に冷却装置を設置する、分段外添する等が挙げられる。外添の温度、回転数、時間等を調整することで、得られるトナーの $TP2/TP1$ が本発明の数値範囲となるように調整することができる。例えば、ヘンシェルミキサーで、3000回転で長時間（例えば25分以上）攪拌すると、 $TP2/TP1$ が大きくなり、同様の条件で短時間（例えば5分以下）攪拌すると、 $TP2/TP1$ が小さくなる。

[0151] 5. その他（用途等）

本発明の静電荷像現像用トナーは、トナーをキャリアとともに用いる二成分系現像剤、又は、キャリアを使用しない磁性若しくは非磁性一成分系現像剤の何れの形態で用いてもよい。

二成分系現像剤として用いる場合、キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉等の磁性物質又はそれらの表面に樹脂コーティングを施したものや磁性キャリア等公知のものをを用いることができる。樹脂コーティングキャリアの被覆樹脂としては一般的に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル共重合系樹脂、シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂、フッ素樹脂、又はこれらの混合物等が利用できる。

[0152] 前記した本発明のトナーセットを含有するトナーカートリッジや画像形成装置は、前記した本発明のトナーセットが示す優れた効果を奏する。また、前記した本発明のトナーセットを用いて画像形成する画像形成方法を使用すれば、前記した優れた出力画像を提供できる。

実施例

[0153] 以下、本発明を製造例・実施例・比較例・推算例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の例に限定されるものではない。

以下の例で単に「部」「%」とあるのは、質量に関するものは、それぞれ「質量部」、「質量%」を意味する。

体積中位径 (D_{v50})、個数中位径 (D_{n50})、粒子径分布 (D_{v50}/D_{n50})、平均円形度、重量平均分子量 (M_w) 等は次のように測定した。本発明では、それぞれの数値は、次のように測定したものとして定義される。

[0154] <中位径測定1>

1ミクロン未満の体積中位径 (D_{v50}) を有す粒子の体積中位径 (D_{v50}) は、日機装株式会社製型式 *Microtrac Nanotrac 150* (以下、「ナノトラック」と略す)、及び、同社解析ソフト *Microtrac Particle Analyzer Ver10.1.2-019EE* を用い、電気伝導度が $0.5 \mu S/cm$ のイオン交換水を溶媒とし、溶媒屈折率: 1.333、測定時間: 120秒、測定回数: 5回の測定条件で、取り扱い説明書に記載された方法で測定し、その平均値を求めた。

その他の設定条件は、粒子屈折率: 1.59、透過性: 透過、形状: 真球形、密度: 1.04とした。

[0155] <中位径測定2>

1ミクロン以上の体積中位径 (D_{v50}) を有す粒子の体積中位径 (D_{v50}) と個数中位径 (D_{n50}) は、ベックマン・コールター社製、マルチサイザー111 (アパーチャー径 $100 \mu m$) (以下、「マルチサイザー」と略す。) を用い、同社アイソトン11を分散媒として、分散質濃度 0.03 質量%になるように分散させて測定した。粒子径分布は、 D_{v50} を D_{n50} で除した値とした。

[0156] <平均円形度>

平均円形度は、分散質を分散媒 (セルシース: シスメックス社製) に、5

720～7140個/ μ Lとなるように分散させ、フロー式粒子分析装置（FPIA3000：シスメックス社製）を用いて、HPF分析量0.35 μ L、HPF検出量2000～2500個の条件下でHPFモードにより測定した。

[0157] <重量平均分子量（M_w）>

重合体一次粒子分散液のTHF可溶成分を、以下の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

装置：東ソー株式会社製GPC装置 HLC-8320、カラム：TOSOH TSK gel SuperHM-H（直径6mm×長さ150mm×2本）、溶媒：THF、カラム温度40℃、流量0.5mL/分、試料濃度：0.1質量%、検量線：標準ポリスチレン

[0158] <エマルション固形分濃度>

エマルション固形分濃度は、株式会社ケット科学研究所製、赤外線水分計FD-610を用い、2gの試料を195℃で90分加熱して水分を蒸発させることにより求めた。

[0159] <透過型電子顕微鏡での測定方法、陰影差の測定方法>

トナーをエポキシ系樹脂に包埋して硬化させた後、四酸化ルテニウムで5分間ガス暴露することでシェルとコアを識別染色した。次に、ナイフで断面出しして、ウルトラミクロトームを用いて、厚さが200nmのトナーの超薄切片を作製した。更に、TEM（透過型電子顕微鏡）H7500（日立ハイテク社製）を用いて、加速電圧100kVでトナーの超薄切片を観察し、陰影差を肉眼で確認した。

[0160] 製造例1

<ワックス分散液A1の作製：乳化工程>

ワックスとしてエステルワックス1（日油株式会社製、品名：WEP-3、DSC2回目測定融点ピーク：71.0℃、DSC2回目測定オンセット温度：68.6℃、DSC2回目測定変曲点：69.9℃、カタログ酸価0.1mg KOH/g、カタログ水酸基価3mg KOH/g以下）30.00

部（1440g）、デカグリセリンデカベヘネート（三菱化学フーズ株式会社製、品名：B100D、水酸基価27、融点70℃）0.24部、20%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液（以下、「20%DBS水溶液」と略す。）1.93部、脱塩水67.83部、を90℃に加熱して、45℃傾斜3段パドル翼を備えたCSTR型攪拌層内で20分混合した。

[0161] 次いで、この分散液を90℃に加熱したまま、バルブホモジナイザー（ゴーリン社製、15-M-8PA型）を用いて25MPaの加圧条件で循環乳化を開始し、ナノトラックで粒子径を測定し、体積中位径（ D_{v50} ）が245nmになるまで分散して、ワックス分散液A1（エマルション固形分濃度＝31.2%、ワックス成分濃度30.8%）を作製した。

[0162] <ワックス分散液A2の作製：乳化工程>

原料として上記エステルワックス1を22.50部、エステルワックス2（日油株式会社製、品名：WEP-5、カタログ融点82℃、カタログ酸価0.1mgKOH/g、カタログ水酸基価3mgKOH/g以下）7.50部（1080g）、デカグリセリンデカベヘネート0.24部、20%DBS水溶液1.93部、脱塩水67.83部を用い、ワックス分散液A1と同様の方法で、ワックス分散液A2（エマルション固形分濃度＝31.4%）を作製した。

[0163] <重合体一次粒子の作製：重合工程>

攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び、各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器に、ワックス分散液A1を10.7部（ワックス成分として）、脱塩水252部、0.5%硫酸鉄（II）7水和物水溶液0.02部を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で90℃に昇温した。

[0164] その後、攪拌を続けたまま、事前にホモジナイザーで30分間攪拌した下記のモノマー類・乳化剤溶液の混合物を240分かけて添加した。

このモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を添加開始した時間を重合開始とし、下記の開始剤水溶液を重合開始0分から480分かけて添加した。重合開始240分に下記の硫酸鉄水溶液を添加した。重合開始300分に95℃

に昇温した。重合開始 540 分まで加熱撹拌を継続した。

[0165] [モノマー類]

スチレン	70.9 部
アクリル酸ブチル	29.1 部
アクリル酸	0.85 部
トリクロロブロメタン	1.0 部
ヘキサンジオールジアクリレート	0.95 部

[乳化剤水溶液]

20%DBS水溶液	1.0 部
脱塩水	66.9 部

[開始剤水溶液]

8%過酸化水素水溶液	28.0 部
8%L-(+)アスコルビン酸水溶液	28.0 部

[硫酸鉄水溶液]

0.5%硫酸鉄(II)7水和物水溶液	0.08 部
--------------------	--------

[0166] 重合開始 540 分後、30℃まで冷却し、乳白色の重合体一次粒子を得た。ナノトラックを用いて測定した体積中位径 (D_{v50}) は 239 nm だった。重量平均分子量 (M_w) は 67000 だった。固形分濃度は 24.1 質量%であり、 T_g は 38℃であった。

[0167] <高耐熱樹脂微粒子の調製：重合工程>

撹拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び、各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器に、ワックス分散液 A2 を 50.6 部、粒子径調整用乳化剤 (DBS SP) として、20%DBS水溶液 2.96 部、脱塩水 350 部を仕込み、撹拌しながら窒素気流下で 75℃に昇温した。

[0168] 下記の開始剤水溶液 1 を添加して 5 分後、撹拌を続けたまま、事前にホモジナイザーで 30 分間撹拌した下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を 180 分かけて添加した。

このモノマー類・乳化剤水溶液の混合物の添加を開始した時間を重合開始

とし、下記の開始剤水溶液 2 を重合開始 240 分から 60 分かけて連続的に添加した。下記の開始剤水溶液 3 を重合開始 240 分から 120 分かけて連続的に添加した。重合開始 180 分に下記の硫酸鉄水溶液を添加した。重合開始 180 分に 93℃ に昇温した。重合開始 480 分まで加熱撹拌を続けた。

[0169] [モノマー類]

スチレン	97.9 部
アクリル酸ブチル	2.1 部
アクリル酸	1.5 部
1-ドデカンチオール	1.0 部

[乳化剤水溶液]

20%DBS水溶液	1.0 部
脱塩水	66.7 部

[開始剤水溶液 1]

20%過硫酸アンモニウム水溶液	6.0 部
-----------------	-------

[開始剤水溶液 2]

8%過酸化水素水溶液	14.2 部
------------	--------

[開始剤水溶液 3]

8%L-(+)アスコルビン酸水溶液	21.3 部
-------------------	--------

[硫酸鉄水溶液]

0.5%硫酸鉄(II)7水和物水溶液	0.05 部
--------------------	--------

[0170] 重合開始 480 分後、30℃まで冷却し、乳白色の高耐熱樹脂微粒子を得た。ナノトラックを用いて測定した体積中位径 (D_{v50}) は 158 nm だった。重量平均分子量 (M_w) は 59000 だった。固形分濃度は 20.0% であり、 T_g は 80℃ であった。

[0171] <Bk (ブラック) 色着色剤分散液の調製>

プロペラ翼を備えた撹拌機の容器に、三菱化学株式会社製カーボンブラック #44 (カタログ物性: 粒子径 24 nm、窒素吸着比表面積 110 m²/g

、着色力129%、粒状 $77\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 、揮発分0.8%、pH値8、PVC黒度10)20部、アニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンS-20D)1部、非イオン性界面活性剤(花王株式会社製、エマルゲン120)4部、導電率が $1\text{ }\mu\text{ S/cm}$ のイオン交換水75部を加え、体積中位径 D_{v50} は約 $90\text{ }\mu\text{ m}$ になるまで予備分散して顔料プレミックス液を得た。

[0172] 前記顔料プレミックス液を原料スラリーとして湿式ビーズミルに供給し、ワンパス分散を行った。なお、ステータの内径は $120\text{ mm}\phi$ 、セパレータの径が $60\text{ mm}\phi$ 、分散用のメディアとして直径が $50\text{ }\mu\text{ m}$ のジルコニアビーズ(真密度 6.0 g/cm^3)を用いた。ステータの有効内容積は約2Lであり、メディアの充填容積は1.4Lとしたので、メディア充填率は70%である。

[0173] ロータの回転速度を一定(ロータ先端の周速が約 11 m/sec)として、供給口より前記顔料プレミックス液を無脈動定量ポンプにより供給速度約 40 L/hr で供給し、所定粒度に達した時点で排出口より製品を取得した。なお、運転時にはジャケットから約 10° C の冷却水を循環させながら行い、体積中位径(D_{v50}) 157 nm 、個数中位径(D_{n50}) 106 nm 、固形分濃度24.6%のBk(ブラック)色着色剤分散液を得た。

[0174] <Ma(マゼンタ)色着色剤分散液の調製>

攪拌機(プロペラ翼)を備えた内容積300Lの容器に、P.R.238N-(5-クロロ-2-メトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-4-[{2-メトキシ-5-[(フェニルアミノ)カルボニル]フェニル}アゾ]ナフタレン-2-カルボキシアミドを20部(40kg)、20%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液を1部、HLB15.3のポリオキシエチレンラウリルエーテルを4部、および電気伝導度が $1.5\text{ }\mu\text{ S/cm}$ 以下のイオン交換水75部を加えて予備分散して顔料プレミックス液を得た。

[0175] 上記顔料プレミックス液を原料スラリーとして湿式ビーズミルに供給し、循環分散を行った。なお、ステータの内径は $\phi 75\text{ mm}$ 、セパレータの径が

φ 60 mm、セパレータとディスク間の間隔は 15 mm とし、分散用のメディアとして直径が 50 μm のジルコニアビーズ（真密度 6.0 g/cm³）を用いた。

ステータの有効内容積は 0.5 L であり、メディアの充填容積は 0.35 L としたので、メディア充填率は 70 質量%である。

ロータの回転速度を一定（ロータ先端の周速が約 11 m/sec）として、供給口より前記顔料プレミックス液を無脈動定量ポンプにより供給速度 50 L/hr で連続的に供給し、排出口より連続的に排出させ、これを繰り返し循環させることにより所定の粒径に達した時点で Ma 色着色剤分散液を得た。

Ma（マゼンタ）色着色剤分散液をナノトラックで測定した体積中位径（ Dv_{50} ）は 153 nm であり、pH は 5.8、固形分濃度は 25.5 質量%であった。

[0176] < Bk（ブラック）トナー母粒子 1 分散液の調製：凝集工程 >

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた混合器に、上記で得られた重合体一次粒子 89.1 部（固形分として）、20% DBS 水溶液 0.45 部、脱イオン水 75.8 部、5% 硫酸鉄（II）七水和物水溶液 11.5 部、Bk 色着色剤分散液 7.38 部（固形分として）を攪拌しながら順に添加して均一に混合した。

[0177] その後、内温を 40℃ まで昇温し、更に体積中位径が 5.5 μm になるまで段階的に昇温した。この温度（一次凝集温度）は 45℃ であった。

すみやかに一次凝集温度より 1℃ 温度を下げると同時に重合体一次粒子 9.90 部（固形分として）を添加した。180 分後、高耐熱樹脂微粒子 3.33 部（固形分として）を添加した。30 分後、20% DBS 水溶液 20.1 部と脱イオン水 22.9 部を添加してから、50 分かけて 65℃ まで昇温し、その後円形度が 0.975 になるまで段階的に昇温した。

円形度が 0.975 に到達した時の温度（最終円形化温度）は、70℃ であった。その後、すみやかに 30℃ まで冷却し、Bk（ブラック）トナー母

粒子 1 分散液を得た。

[0178] < B k (ブラック) トナー母粒子 1 の作製 : 洗浄・乾燥工程 >

得られた B k (ブラック) トナー母粒子 1 分散液を抜き出し、5 種 C (東洋濾紙社 (株) 製、N o. 5 C) の濾紙を用いてアスピレーターにより吸引濾過した。濾紙上に残ったケーキを、攪拌機 (プロペラ翼) を備えたステンレス容器に移し、電気伝導度が $1 \mu S / c m$ のイオン交換水を加え攪拌することにより均一に分散させ、その後 30 分間攪拌した。

この工程をろ液の電気伝導度が $2 \mu S / c m$ になるまで繰り返した後、得られたケーキを、 $40^{\circ}C$ に設定された送風乾燥機内で 48 時間乾燥することにより、B k (ブラック) トナー母粒子 1 を得た。

[0179] < B k (ブラック) トナー 1 の製造 : 外添工程 >

上記で得られた B k (ブラック) トナー母粒子 1 (100 部) に対し、ポリマー/シリカ複合体粒子 (A T L A S 100 : キャボット社製 : シリカ/ポリマー比 = 70/30、真比重 = $1.7 g / c m^3$)、オクタヒドロペンタレン含有) を 4 部、チタニアとシリカ複合酸化物粒子 (S T X 501 : 日本アエロジル (株) 製) を 0.5 部、小粒径シリカ (R Y 200 L : 日本アエロジル (株) 製) を 0.4 部添加し、ヘンシェルミキサーにて、3000 r p m で 15 分間攪拌・混合して篩別することにより B k (ブラック) トナー 1 を得た。

[0180] 製造例 2 ~ 3

製造例 1 の B k (ブラック) トナー母粒子 1 分散液の調製工程 (凝集工程) において、重合体一次粒子の固形分としての添加量、一次凝集終了後の重合体一次粒子の固形分としての添加量、高耐熱樹脂微粒子の固形分としての添加量を表 1 記載の通りに変更したこと以外は、製造例 1 と同様にして、製造例 2 及び 3 に示す、B k (ブラック) トナー 2 と B k (ブラック) トナー 3 を製造した。

[0181] 製造例 4 ~ 6

製造例 1 の B k (ブラック) トナー母粒子 1 分散液の調製工程 (凝集工程

）において、重合体一次粒子の固形分としての添加量、顔料分散液の種類、顔料部数（固形分として）、一次凝集終了後の重合体一次粒子の固形分としての添加量、高耐熱樹脂微粒子の固形分としての添加量を表1記載の通りに変更したこと以外は、製造例1と同様にして、製造例4～6に示すMa（マゼンタ）トナー1～3を製造した。

但し、製造例6のMa（マゼンタ）トナー3のみ、凝集工程において、円形度が0.965に到達した後にすみやかに30℃まで冷却し、外添工程において、Ma（マゼンタ）トナー母粒子3を100部に対し、粒径110nmのシリカ3部、粒径30nmのシリカ1部、粒径15nmのチタニア0.4部、粒径10nmのシリカ0.4部を添加し、5500rpmで10分間攪拌・混合して篩別することによりMa（マゼンタ）トナー3を得た。

[0182] 高耐熱樹脂微粒子がトナー母粒子を被覆する（トナー母粒子は5.6μmと仮定）被覆率、凝集工程での一次凝集温度・最終円形化温度、トナー母粒子を外添したトナーの体積中位径（ D_{v50} ）、個数中位径（ D_{n50} ）、粒子径分布（ D_{v50}/D_{n50} ）、平均円形度も表1に示す。

更に、製造例1～6で得られたトナーについて以下の方法でTP1及びTP2を測定し、TP2の値をTP1で除すことによりTP2/TP1を求め表1に示す。

[0183] [TP2とTP1の測定方法とTP2/TP1の定義]

レオメーターで測定されるTP2/TP1は以下の手順で求めた。

測定装置は、TA Instruments製、レオメーターARES（測定制御ソフトウェアTA Orchestrator V7.2.0.2）を用い、以下の方法で測定を行った。

[0184] <8mm円筒ペレット測定>

サンプル約0.3gを8mm径用の治具に入れ、50℃に加熱したプレス機（（株）小平製作所製 5トンプレス PE-5Y）によって型締力1.25トン（ゲージ25kg/cm²）で15分間加圧し、ペレットに成型した。本発明において、これを「成型体」と略記する場合がある。

- [0185] 測定に使用するアルミニウム製8mmディスプレイプレート表面には、格子状に縦横各12本、開口部の幅50～100 μ m、深さ1～10 μ m（平均3～5 μ m）の傷を形成しておいた。
- [0186] 1回目昇温測定：ペレット（成型体）を上下直径8mmの円形平行プレートを装着した測定装置にセットし、40℃に昇温した状態で上部プレートを下げてフォース‘Force’を200gに調整した後、以下の条件で測定した。
- [0187] 治具コンプライアンス ‘Fixture compliance’ 0
プレート慣性 ‘Tool inertia’ 0
測定周波数 ‘Frequency’ 6.28rad/sec
初期温度 ‘Initial Temp.’ 40.0℃
最終温度 ‘Final Temp.’ 120.0℃
昇温速度 ‘Ramp Rate’ 4.0℃/min
昇温後保持時間 ‘Soak Time After Ramp’ 20s(秒)
測定サイクル時間 ‘Time Per Measure’ 10s(秒)
歪み ‘Strain’ 0.025%
オプション ‘Option’
初期温度到達後測定前保持時間 ‘Delay Before Test’ 非設定
自動テンション調整 ‘Auto Tension Adjustment’
自動テンション調整 ‘Auto Tension Adjustment’ 設定
自動テンション方向 ‘Auto Tension Direction’ Compression（圧縮）
初期フォース ‘Initial Static Force’ 204.0g
自動テンション感度 ‘Auto Tension Sensitivity’ 2.0g
自動テンション切り替え ‘Switch Auto Tension to Programmed Extension’
サンプル弾性率設定 ‘When Sample Modulus’ < 3.00e+05Pa
最大自動テンション速度 ‘Max Auto Tension Rate’ 0.01mm/s(mm毎

秒)

自動歪み調整 ‘Auto Strain Adjustment’

自動歪み調整 ‘Auto Strain’ 設定

最大歪み ‘Max Applied Strain’ 40.0%

最大許容トルク ‘Max Allowed Torque’ 100.0gf・cm

最小許容トルク ‘Min Allowed Torque’ 0.2gf・cm

歪み調整 ‘Strain Adjustment’ 20.0%

測定終了時設定 ‘End of Test’

温度制御オフ ‘Turn OFF Temp Controller’ No

測定終了後温度設定 ‘Set End of Test Temp’ Yes

測定終了後温度 ‘Set End of Test Temp to’ 40.0℃

モーターオフ ‘Turn OFF Motor’ No

ホールド ‘Turn Hold ON’ Yes

[0188] 2回目昇温測定：40℃まで温度が下がったら、1回目と同じ条件で2回目昇温時の測定を行った。ただし測定終了時の設定は以下の通りとした。1回目の測定が終了したら、自動的に空冷し、40℃になった時点で、ペレット（成型体）を取り出さず、直ぐに2回目昇温時の測定を開始した。

[0189] 測定終了時設定 ‘End of Test’

温度制御オフ ‘Turn OFF Temp Controller’ No

測定終了後温度設定 ‘Set End of Test Temp’ Yes

測定終了後温度 ‘Set End of Test Temp to’ 120.0℃

モーターオフ ‘Turn OFF Motor’ No

ホールド ‘Turn Hold ON’ No

[0190] 1回目昇温測定で得られた損失弾性率（ G'' ）を貯蔵弾性率（ G' ）で除すことにより $\tan \delta$ （ $=G''/G'$ ）を求め、40℃～80℃の範囲に現れる $\tan \delta$ の極大値 TP1（図2参照）を求めた。

同様に、2回目測定の40℃～80℃の範囲に現れる $\tan \delta$ の極大値 TP2（図2参照）を求め、TP2をTP1で除すことにより、 $TP2/TP1$

1 を求めた。また、製造例で得られたトナーについて以下の方法で T_g を測定し、表 1、表 4 に記載した。

[0191] [T_g の測定と定義]

示差走査熱量計 (DSC) による T_g 測定は、ティー・エイ・インスツルメント社の Q20 を用い、次の通り行った。

トナー $3 \pm 1 \text{ mg}$ をアルミニウム製パンに入れて 0.1 mg の桁まで精秤し、酸化アルミニウム 3 mg を充填したアルミニウム製パンをリファレンスとして、窒素気流中、 0°C から 120°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温した。

120°C にて 10 分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 0°C まで降温し、5 分間保持した後に $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で再び 120°C まで昇温した。

[0192] 2 回目昇温時の吸熱ピーク前のベースラインと、吸熱ピーク開始後 $30 \sim 55^\circ\text{C}$ に現れる最初の変曲点における接線の交点の温度をガラス転移温度 (T_g) とした。

なお、重合一次体粒子、高耐熱樹脂微粒子の試料が水分散体の場合の T_g は、凍結乾燥して水分を除去してから上記方法で測定した。

[0193]

[表1]

表1

製造例	トナー名称	凝集工程							トナー形状				粘弾性			Tg	
		重合体一次粒子(固形分)	顔料分散液種	顔料量数(固形分)	一次凝集終了後重合体一次粒子(固形分)	高耐熱樹脂微粒子添加量(固形分)	被覆率	一次凝集温度	最終円形化温度	体積中位径(Dv ₅₀)	個数中位径(Dn ₅₀)	粒子径分布Dv ₅₀ /Dn ₅₀	平均円形度	TP1	TP2		TP2/TP1
		部	-	部	部	部	area%	℃	℃	μm	μm	-	-	(-)	(-)	(-)	℃
製造例1	Bkトナー1	89.1	黒色着色剤分散液	7.38	9.90	3.33	29.8	45	70	5.3	4.7	1.13	0.978	1.75	2.45	1.40	40.9
製造例2	Bkトナー2	87.9	黒色着色剤分散液	7.38	9.77	4.65	42.2	45	69	5.5	4.9	1.12	0.977	1.52	2.49	1.64	41.3
製造例3	Bkトナー3	87.3	黒色着色剤分散液	7.38	9.70	5.36	49.0	45	70	5.4	4.8	1.12	0.976	1.44	2.44	1.70	41.4
製造例4	Maトナー1	90.2	Ma色着色剤分散液	6.38	10.0	2.18	19.3	45	71	5.8	5.1	1.14	0.977	1.64	2.28	1.39	40.1
製造例5	Maトナー2	87.7	Ma色着色剤分散液	6.38	9.7	4.94	45.0	45	72	5.6	4.9	1.14	0.976	1.35	2.14	1.58	40.4
製造例6	Maトナー3	91.4	Ma色着色剤分散液	8.29	10.2	0.77	6.7	45	71	5.6	4.8	1.16	0.964	1.63	1.94	1.19	40.2

B k トナーとM a トナーの組み合わせた際の、各々のトナーのTP 2 / TP 1 の値、B k トナーのTP 2 / TP 1 値をM a トナーのTP 2 / TP 1 値で除した値である「B k (TP 2 / TP 1) / M a (TP 2 / TP 1)」、各々のトナーの耐ブロッキング性Aとしての崩壊荷重・判定・点数、及び、B k トナーとM a トナーの組み合わせとしての点数、定着試験Aとして残存率・判定・点数、並びに、耐ブロッキング性Aの組み合わせ点数に定着試験Aの点数に加えたものを総合点数Aとして、総合点数Aにより以下の総合判定Aを実施し表2に示した。但し、耐ブロッキング性A及び定着試験Aの各色の評価において、1項目でも「×」(0点)と判定される項目がある場合、トナーセットして実使用に耐えないため総合点数Aは0点とした。

[0195] [総合判定A]

総合点数Aが10点未満	: × (実使用不能、不合格)
総合点数Aが10点以上15点未満	: △ (実使用可能、合格)
総合点数Aが15点以上18点未満	: ○ (実使用可能、好ましい範囲で合格)
総合点数Aが18点以上	: ◎ (実使用可能、更に好ましい範囲で合格)

[0196] なお、耐ブロッキング性Aと定着試験Aは以下の様に実施し、判定・点数付した。

[0197] [耐ブロッキング性Aの測定方法]

トナー10gを内径3cm、高さ6cmの円筒形の容器に入れ、20gの荷重をのせ、温度50℃、湿度55%の環境下に48時間放置した後、トナーを容器から取り出し、上から荷重をかけることで凝集の程度を確認した。

その崩壊荷重について表2に記載し、更に、以下の判定基準で判定し、結果を表2に記載した。

[0198] [耐ブロッキング性Aの判定基準と点数付]

1800gを超える荷重をかけないと崩れない : ×
(0点 実使用不能、不合格)

1300gを超え1800g以下の荷重で崩れる：○

(3点 実使用可能、合格)

1300g以下の荷重で崩れる：◎

(5点 好ましい範囲で合格)

[0199] [組み合わせ点数の点数付]

組み合わせ点数は、BkトナーとMaトナーの点数を合計することにより求めたが、どちらか一方が0点の場合は、一色でも実使用不能で不合格な場合、同一セットとしての組み合わせとして実使用不能となるので0点とした。

[0200] [定着試験Aの測定方法]

以下の方法で定着性Aを測定・判定・点数付した。

トナー10部と体積平均粒径 $35\mu\text{m}$ フェライトキャリア100部とを攪拌・混合し現像剤を得た。この現像剤を非磁性二成分（有機感光体使用）現像方式、ローラー（PCR）帯電、マグローラー現像方式、現像速度 A4横換算50枚／分、4色タンデム方式、IH定着器を有する市販のフルカラープリンターに用いて各色が単色で印字され、画像濃度が1.7程度になる画像を印刷した。

[0201] 得られた定着画像面に対して、メンディングテープ（住友スリーエム株式会社製）を用いて剥離テストを実施し、剥離前後の画像濃度を剥離前の画像濃度で除し100を乗ずることで定着残存率（％）とした。つまりこの残存率の数字が大きい程、定着強度が強く好ましいトナーとなることを示す。

[0202] [定着試験Aの判定基準と点数付]

残存率20％未満：×（実使用不能 不合格 0点）

残存率20％以上30％未満：△（実使用可能 合格 2点）

残存率30％以上40％未満：○（実使用可能 好ましい範囲で合格 3点）

残存率40％以上：◎（実使用可能 更に好ましい範囲で合格 5点）

[0203] 実施例 2～4 及び比較例 1～3 も、B k トナーとM a トナーの組み合わせを変更したこと以外は実施例 1 と同様に評価・判定・点数付を行った。その結果を表 2 に示した。

[0204] [表2]

表2

No.	組み合わせ	TP2/TP1	Bk(TP2/TP1) /Ma(TP2/TP1)	耐ブロッキングA				定着試験A			総合判定A	
				崩壊荷重 (g)	判定A	点数A	組み合わせ 点数A	残存率	判定A	点数A	点数A	判定A
実施例1	Bkトナー2	1.64	1.04	500	◎	5	10	37%	○	3	15	○
	Maトナー2	1.58		120	◎	5		25%	△	2		
実施例2	Bkトナー3	1.70	1.08	250	◎	5	10	28%	△	2	14	○
	Maトナー2	1.58		120	◎	5		25%	△	2		
実施例3	Bkトナー2	1.64	1.18	500	◎	5	10	37%	○	3	18	◎
	Maトナー1	1.39		1,000	◎	5		49%	◎	5		
実施例4	Bkトナー3	1.70	1.22	250	◎	5	10	28%	△	2	17	○
	Maトナー1	1.39		1,000	◎	5		49%	◎	5		
比較例1	Bkトナー1	1.40	1.01	2,100	×	0	0	63%	◎	5	0	×
	Maトナー1	1.39		1,000	◎	5		49%	◎	5		
比較例2	Bkトナー1	1.40	0.89	2,100	×	0	0	63%	◎	5	0	×
	Maトナー2	1.58		120	◎	5		25%	△	2		
比較例3	Bkトナー2	1.64	1.38	500	◎	5	0	37%	○	3	0	×
	Maトナー3	1.19		3,000	×	0		53%	◎	5		

[0205] [推算例 1 と 2 の説明]

図 3 には、同じ外添をした B k トナー 1～3 並びに M a トナー 1 及び 2 の、耐ブロッキング性（崩壊荷重）と T P 2 / T P 1 の関係を示し、図 3 中に各色のトナー毎のデータについて最小二乗法を用い一次線形式で表した回帰式を示す。図 3 において、崩壊荷重が合格となる 1 8 0 0 g 以下となる B k トナーの T P 2 / T P 1 は、その回帰式より 1. 4 5 以上であり、崩壊荷重が好ましい範囲で合格となる 1 3 0 0 g 以下となる B k トナーの T P 2 / T P 1 は、その回帰式より 1. 5 2 以上であることが解り、更に、崩壊荷重が合格となる 1 8 0 0 g 以下となる M a トナーの T P 2 / T P 1 は、その回帰式より 1. 2 2 以上であり、崩壊荷重が好ましい範囲で合格となる 1 3 0 0 g 以下となる M a トナーの T P 2 / T P 1 は、その回帰式より 1. 3 2 以上であることが解る。

[0206] 図 4 には、同じ外添をした B k トナー 1～3 並びに M a トナー 1 及び 2 の

、定着性（残存率）と $TP2/TP1$ の関係を示し、図4中に各色のトナー毎のデータについて最小二乗法を用い一次線形式で表した回帰式を示す。

図4において、定着性の指標である残存率が合格となる20%以上となるBkトナーの $TP2/TP1$ は、その回帰式より1.77以下であり、崩壊荷重が好ましい範囲で合格となる30%以上となるBkトナーの $TP2/TP1$ は、1.69以下であり、崩壊荷重が更に好ましい範囲で合格となる40%以上となるBkトナーの $TP2/TP1$ は、1.60以下であり、更に、残存率が合格となる20%以上となるMaトナーの $TP2/TP1$ は、その回帰式より1.62以下であり、崩壊荷重が好ましい範囲で合格となる30%以上となるBkトナーの $TP2/TP1$ は、1.54以下であり、崩壊荷重が更に好ましい範囲で合格となる40%以上となるBkトナーの $TP2/TP1$ は、1.46以下であることも解る。

[0207] これらの関係より、Bkトナーの $TP2/TP1$ は1.45以上1.77以下であることが望ましく、その $TP2/TP1$ の上限下限の中央値は1.61となる。この1.61のトナーを仮定したものを、Bkトナー[4]とする。更に、これと組み合わせるMaトナーにおいて耐ブロッキング性の指標である崩壊荷重が1800gを超えて不合格となる、最少の $TP2/TP1$ 値（1.21）を持つMaトナーをMaトナー[4]とし、Bkトナー[4]との組み合わせとしたものが、表3における推算例1である。

[0208] 更に、Bkトナー[4]とこれと組み合わせるMaトナーにおいて耐ブロッキング性の指標である崩壊荷重が1800g以下となる最大の $TP2/TP1$ 値（1.22）を持つMaトナーをMaトナー[5]とし、Bkトナー[4]との組み合わせとしたものが、表3における推算例2である。

表3に示した推算例1と2より、Bkトナーの $TP2/TP1$ をMaトナーの $TP2/TP1$ で除した値が、1.32以下になる場合にBkトナーもMaトナーも耐ブロッキング性と定着試験を双方満足することが解る。

[0209]

[表3]

表3

No.	組み合わせ	TP2/TP1	Bk(TP2/TP1) ／M6(TP2/TP1)	耐ブロッキングA			定着試験A			総合判定A		
				崩壊荷重 (g)	判定A	点数A	組み合わせ 点数A	残存率	判定A	点数A	点数A	判定A
推算例1	Bktナー[4]	1.61	1.33	745	◎	5	0	39%	○	3	0	×
	Matナー[4]	1.21		1,820	×	0		71%	◎	5		
推算例2	Bktナー[4]	1.61	1.32	745	◎	5	8	39%	○	3	16	○
	Matナー[5]	1.22		1,780	○	3		70%	◎	5		

[0210] <結果>

表2から、実施例1～4のBkトナーとMaトナーの組み合わせでは、総合判定が「◎」、「○」であり、耐ブロッキング性が良好のまま、定着試験の結果も良好であったが（耐ブロッキング性と低温定着性を双方のトナーとも両立できたが）、比較例1～3のトナーでは、それをなし得ていないことが解る。

[0211] 製造例11

<Ma（マゼンタ）トナー母粒子11分散液の調製：凝集工程>

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた混合器に、上記で得られた重合体一次粒子90.2部（固形分として）、20%DBS水溶液0.45部、脱イオン水75.8部、5%硫酸鉄（II）七水和物水溶液11.5部、Ma色着色剤分散液6.38部（固形分として）を攪拌しながら順に添加して均一に混合した。

[0212] その後、内温を40℃まで昇温し、更に体積中位径が5.5μmになるまで段階的に昇温した。この温度（一次凝集温度）は44℃であった。

すみやかに一次凝集温度より1℃温度を下げると同時に重合体一次粒子10.0部（固形分として）を添加した。180分後、高耐熱樹脂微粒子2.18部（固形分として）を添加した。30分後、20%DBS水溶液20.1部と脱イオン水22.9部を添加してから、50分かけて65℃まで昇温し、その後円形度が0.975になるまで段階的に昇温した。円形度が0.975に到達した時の温度（最終円形化温度）は、71℃であった。その後、すみやかに30℃まで冷却し、Ma（マゼンタ）トナー母粒子11分散液

を得た。

[0213] <Ma（マゼンタ）トナー母粒子11の作製：洗浄・乾燥工程>

得られたトナー母粒子11分散液を抜き出し、5種C（東洋濾紙社（株）製、No. 5C）の濾紙を用いてアスピレーターにより吸引濾過した。濾紙上に残ったケーキを、攪拌機（プロペラ翼）を備えたステンレス容器に移し、電気伝導度が $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ のイオン交換水を加え攪拌することにより均一に分散させ、その後30分間攪拌した。

この工程をろ液の電気伝導度が $2\ \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで繰り返した後、得られたケーキを、 40°C に設定された送風乾燥機内で48時間乾燥することにより、Ma（マゼンタ）トナー母粒子11を得た。

[0214] <Ma（マゼンタ）トナー11の製造：外添工程>

上記で得られたMa（マゼンタ）トナー母粒子11（100部）に対し、ポリマー／シリカ複合体粒子（ATLAS100：キャボット社製：シリカ／ポリマー比＝70／30、真比重＝ $1.7\ \text{g}/\text{cm}^3$ ）、オクタヒドロペンタレン含有）を4部、チタニアとシリカ複合酸化物粒子（STX501：日本アエロジル（株）製）を0.5部、小粒径シリカ（RY200L：日本アエロジル（株）製）を0.4部添加し、ヘンシェルミキサーにて、3000rpmで15分間攪拌・混合して篩別することによりMa（マゼンタ）トナー11を得た。

[0215] 製造例12

製造例11のMa（マゼンタ）トナー母粒子11分散液の調製工程（凝集工程）において、表4に記載する、重合体一次粒子の固形分としての添加量、一次凝集終了後の重合体一次粒子の固形分としての添加量、高耐熱樹脂微粒子の固形分としての添加量に設定して、被覆率を表4記載の通りに変更したこと以外は、製造例11と同様にして、製造例12に示す、Maトナー12を製造した。

[0216] 製造例13及び製造例14

Ma（マゼンタ）トナー母粒子11分散液の調製工程（凝集工程）におい

て、重合体一次粒子の固形分としての添加量、顔料分散液種、固形分としての顔料部数、一次凝集終了後重合体一次粒子の固形分としての添加量、高耐熱樹脂微粒子の固形分としての添加量、高耐熱樹脂微粒子がトナー母粒子を被覆する（トナー母粒子は $5.6\mu\text{m}$ と仮定）被覆率を表4記載の通りに変更したこと以外は、製造例11と同様にして、製造例13及び14に示す、C_y（シアン）トナー11及び12を製造した。

なお、顔料分散液種には、C_y（シアン）色着色剤分散液として、大日精化工業株式会社製 EP700（PB15：3、銅フタロシアニン顔料、顔料濃度24.0%、固形分34.3%）を使用した。

[0217] 製造例15及び製造例16

Ma（マゼンタ）トナー母粒子11分散液の調製工程（凝集工程）において、重合体一次粒子の固形分としての添加量、顔料分散液種、固形分としての顔料部数、一次凝集終了後重合体一次粒子の固形分としての添加量、高耐熱樹脂微粒子の固形分としての添加量、高耐熱樹脂微粒子がトナー母粒子を被覆する（トナー母粒子は $5.6\mu\text{m}$ と仮定）被覆率を表4記載の通りに変更したこと以外は、製造例11と同様にして、製造例15及び16に示す、Y_e（イエロー）トナー11及び12を製造した。

なお、顔料分散液種には、Y_e（イエロー）色着色剤分散液として、以下の様に調製した分散液を使用した。

[0218] <Y_e（イエロー）色着色剤分散液の調製>

攪拌機（プロペラ翼）を備えた内容積300Lの容器に、PY-74として2-[(2-メトキシ-4-ニトロフェニル)アゾ]-N-(2-メトキシフェニル)-3-オキソブタンアミドを32部(64kg)、20%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液1.0部、HLB15.3のポリオキシエチレンラウリルエーテル5.5部、及び、電気伝導度が $1.5\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水61.5部を加えて予備分散して顔料プレミックス液を得た。

[0219] 上記顔料プレミックス液を原料スラリーとして湿式ビーズミルに供給し、

循環分散を行った。なお、ステータの内径は $\phi 75\text{ mm}$ 、セパレータの径が $\phi 60\text{ mm}$ 、セパレータとディスク間の間隔は 15 mm とし、分散用のメディアとして直径が $50\text{ }\mu\text{ m}$ のジルコニアビーズ（真密度 6.0 g/cm^3 ）を用いた。ステータの有効内容積は 0.5 L であり、メディアの充填容積は 0.35 L としたので、メディア充填率は 70% である。

ロータの回転速度を一定（ロータ先端の周速が 11 m/秒 ）として、供給口より前記顔料プレミックス液を無脈動定量ポンプにより、供給速度 50 L/hr で連続的に供給し、排出口より連続的に排出させ、これを繰り返し循環させることにより所定の粒径に達した時点でYe（イエロー）色着色剤分散液を得た。Ye（イエロー）色着色剤分散液をナノトラックで測定した体積中位径（ Dv_{50} ）は 159 nm であり、pHは 6.6 、固形分濃度は $38.7\text{ 質量}\%$ であった。

[0220] 製造例17～19

Ma（マゼンタ）トナー母粒子11分散液の調製工程（凝集工程）において、重合体一次粒子の固形分としての添加量、顔料分散液種、固形分としての顔料部数、一次凝集終了後重合体一次粒子の固形分としての添加量、高耐熱樹脂微粒子の固形分としての添加量、高耐熱樹脂微粒子がトナー母粒子を被覆する（トナー母粒子は $5.6\text{ }\mu\text{ m}$ と仮定）被覆率を表4記載の通りに変更したこと以外は、製造例11と同様にして、製造例17～19に示す、Bk（ブラック）トナー11、12及び13を製造した。

なお、顔料分散液種には、Bk（ブラック）色着色剤分散液として、以下の様に調製した分散液を使用した。

[0221] <Bk（ブラック）色着色剤分散液の調製>

プロペラ翼を備えた攪拌機の容器に、三菱化学社製カーボンブラック#44（カタログ物性：粒子径 24 nm 、窒素吸着比表面積 $110\text{ m}^2/\text{g}$ 、着色力 129% 、粒状 $77\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 、揮発分 0.8% 、pH値8、PVC黒度10）20部、アニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンS-20D）1部、非イオン性界面活性剤（花王社製、エマルゲン120）4

部、及び、導電率が $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ のイオン交換水 75 部を加え、体積中位径 D_{v50} は約 $90 \mu\text{m}$ になるまで予備分散して顔料プレミックス液を得た。

[0222] 前記顔料プレミックス液を原料スラリーとして湿式ビーズミルに供給し、ワンパス分散を行った。なお、ステータの内径は $120 \text{mm} \phi$ 、セパレータの径が $60 \text{mm} \phi$ 、分散用のメディアとして直径が $50 \mu\text{m}$ のジルコニアビーズ（真密度 $6.0 \text{g}/\text{cm}^3$ ）を用いた。ステータの有効内容積は約 2 L であり、メディアの充填容積は 1.4 L としたので、メディア充填率は 70 % である。

[0223] ロータの回転速度を一定（ロータ先端の周速が約 $11 \text{m}/\text{sec}$ ）として、供給口より前記顔料プレミックス液を無脈動定量ポンプにより供給速度約 $40 \text{L}/\text{hr}$ で供給し、排出口より製品を取得した。なお、運転時にはジャケットから約 10°C の冷却水を循環させながら行い、体積中位径（ D_{v50} ） 147nm であり、固形分濃度 24.6 % の Bk（ブラック）色着色剤分散液を得た。

[0224] 凝集工程での一次凝集温度・最終円形化温度、トナー母粒子を外添したトナーの体積中位径（ D_{v50} ）、個数中位径（ D_{n50} ）、粒子径分布（ D_{v50}/D_{n50} ）、平均円形度も表 4 に示す。

更に、製造例 11～19 で得られたトナーについて、前記の方法で TP1 及び TP2 を測定し、TP2 の値を TP1 で除することにより $\text{TP2}/\text{TP1}$ を求め表 4 に示す。

[0225] 製造例 11～19 で得られたトナーについて、以下の方法で耐ブロッキング性 B を測定・判定・点数付し、表 4 に記載した。

[0226] [耐ブロッキング性 B の測定方法]

トナー 10 g を内径 3 cm、高さ 6 cm の円筒形の容器に入れ、20 g の荷重をのせ、温度 50°C 、湿度 55 % の環境下に 48 時間放置した後、トナーを容器から取り出し、上から荷重をかけることで凝集の程度を確認した。

その崩壊荷重について表 4 に記載し、更に、以下の判定基準で判定及び点数付し、結果を表 4 に記載した。

[0227] [耐ブロッキング性Bの判定基準と点数付]

1500gを超える荷重をかけないと崩れない : ×

(0点 3色重ね可能カラー機で実使用不能 不合格)

1300gを超え1500g以下の荷重で崩れる : ○

(3点 3色重ね可能カラー機で実使用可能 合格)

1300g以下の荷重で崩れる : ◎

(5点 3色重ね可能カラー機で実使用可能 低温定着時及び高速印刷時でも合格)

[0228] また、製造例11～19で得られたトナーについて、以下の方法で定着性Bを測定・判定・点数付し、表4に記載した。

[0229] [定着試験Bの測定方法]

トナー10部と体積中位粒径35 μ mフェライトキャリア100部とを攪拌・混合し現像剤を得た。この現像剤を非磁性二成分（有機感光体使用）現像方式、ローラー（PCR）帯電、マグローラー現像方式、現像速度 A4横換算50枚／分、4色タンデム方式、IH定着器を有する市販のフルカラープリンターに用いて各色が単色で印字され、画像濃度が1.7程度になる画像を印刷した。

[0230] 得られた定着画像面に対して、メンディングテープ（住友スリーエム株式会社製）を用いて剥離テストを実施し、剥離前後の画像濃度を剥離前の画像濃度で除し100を乗ずることで定着残存率（％）とした。つまりこの残存率の数字が大きい程、定着強度が強く好ましいトナーとなることを示す。

[0231] 3色以上のトナーが同時に現像され、高付着量となる場合にも、低温定着性が実使用上耐え得る指標として、以下の様に判定・点数付した。

[定着試験Bの判定基準と点数付]

残存率35％未満 : ×

(3色重ね可能カラー機で実使用不能 不合格 0点)

残存率35％以上45％未満 : ○

(3色重ね可能カラー機で実使用可能 低温定着時でも合格 3点)

残存率 45%以上 : ◎

(3色重ね可能カラー機で実使用可能 低温定着時及び高速印刷時でも合格 5点)

[0232]

[表4]

製造例	トナー 名称	凝集工程										トナー形状				粘弾性			lg		酢プロシキング性B		定着試験B	
		重合体 一次粒子 (固形分)	顔料分散 液種	顔料部数 (固形分)	一次凝集 終了後 重合体 一次粒子 (固形分)	高固熱 樹脂 微粒子 添加量 (固形分)	被覆率	一次 凝集 温度	最終 円形化 温度	体積 中位径 (Dv ₅₀)	個数 中位径 (Dn ₅₀)	粒子径 分布 Dv ₉₀ /Dv ₁₀	平均 円形度	TP1	TP2	TP2 /TP1	g	判定B	点数B	残存率	判定B	点数B		
	部	-	部	部	部	are%	℃	℃	μm	μm	μm	-	(-)	(-)	(-)	℃								
製造例 11	Ma トナー11	90.2	Ma色 着色剤 分散液	6.38	10.0	2.18	19.3	45	71	5.8	5.1	1.14	0.977	1.64	2.28	1.39	40.1	1000	◎	5	49%	◎	5	
製造例 12	Ma トナー12	87.7	Ma色 着色剤 分散液	6.38	9.7	4.94	45.0	45	72	5.6	4.9	1.14	0.976	1.35	2.14	1.58	40.4	120	◎	5	25%	×	0	
製造例 13	Cy トナー11	89.3	Cy色 着色剤 分散液	6.34	9.9	3.12	27.9	44	70	5.6	5.1	1.09	0.977	1.72	2.65	1.54	41.6	1600	×	0	67%	◎	5	
製造例 14	Cy トナー12	88.1	Cy色 着色剤 分散液	6.34	9.8	4.45	40.3	44	71	5.7	5.2	1.09	0.975	1.49	2.57	1.73	41.4	230	◎	5	48%	◎	5	
製造例 15	Ye トナー11	89.4	Ye色 着色剤 分散液	7.26	9.9	3.00	26.8	46	71	5.8	5.3	1.09	0.975	1.57	2.45	1.56	42.9	800	◎	5	68%	◎	5	
製造例 16	Ye トナー12	87.7	Ye色 着色剤 分散液	7.26	9.7	4.95	45.0	46	72	5.4	4.9	1.10	0.976	1.35	2.40	1.77	43.0	120	◎	5	30%	×	0	
製造例 17	Bk トナー11	89.1	黒色 着色剤 分散液	7.38	9.9	3.33	29.8	45	70	5.3	4.7	1.13	0.978	1.75	2.45	1.40	40.9	2100	×	0	63%	◎	5	
製造例 18	Bk トナー12	87.9	黒色 着色剤 分散液	7.38	9.8	4.65	42.2	45	69	5.5	4.9	1.12	0.977	1.52	2.49	1.64	41.3	500	◎	5	37%	○	3	
製造例 19	Bk トナー13	87.3	黒色 着色剤 分散液	7.38	9.7	5.36	49.0	45	70	5.4	4.8	1.12	0.976	1.44	2.44	1.70	41.4	250	◎	5	28%	×	0	

表4

M a トナー 1 1、C y トナー 1 2、Y e トナー 1 1、B k トナー 1 2 を組み合わせた際のトナーセットの、各々の色のトナーの T P 2 / T P 1 の値、M a トナーの T P 2 / T P 1 値を M a トナー以外の 3 色の T P 2 / T P 1 の平均値で除した値、各々のトナーの耐ブロッキング性 B としての崩壊荷重・判定・点数、及び、定着性 B として定着試験 B の残存率・判定・点数、更にトナーセットとしての総合判定 B として以下の基準で点数付・及び判定した結果を表 5 に示す。

[0234] [トナーセットとしての総合点数 B と判定]

4 色の組み合わせとしての総合点数 B は、各色の耐ブロッキング性 B の点数の合計に、各色の定着試験 B としての点数 B を加えた値を総合点数 B として、総合点数 B により以下の総合判定 B を実施し表 5 に示した。但し、耐ブロッキング性 B 及び定着試験 B の各色の評価において、1 項目でも「×」（0 点）と判定される項目がある場合、トナーセットして実使用に耐えないため総合点数 B は 0 点とした。

[0235] [総合判定 B]

総合点数 2 4 点未満 : ×

(3 色重ね可能カラー機で実使用不能、不合格)

総合点数 2 4 点以上 3 2 点未満 : △

(3 色重ね可能カラー機で実使用可能、合格)

総合点数 3 2 点以上 3 9 点未満 : ○

(3 色重ね可能カラー機で実使用可能、低温定着時でも合格)

総合点数 3 9 点以上 : ◎

(3 色重ね可能カラー機で実使用可能、低温定着時及び高速印刷時でも合格)

[0236] 比較例 1 1

比較例 1 1 は、トナーセットとして表 5 に示す組み合わせに各色のトナーを変更したこと以外は実施例 1 1 と同様の方法で各項目の数値を測定・算出し、判定・総合判定をし、表 5 に示した。

[0237] [表5]

表5

No.	組み合わせ	TP2/TP1	MaのTP2/TP1を 他3色の平均TP2/TP1 で除した値	耐ブロッキング性B			定着試験B			総合判定B	
				崩壊荷重 (g)	判定B	点数B	残存率	判定B	点数B	総合 点数B	総合 判定B
実施例11	Meトナー11	1.39	0.846	1,000	◎	5	49%	◎	5	38	○
	Cyトナー12	1.73		230	◎	5	48%	◎	5		
	Yeトナー11	1.56		800	◎	5	68%	◎	5		
	Bkトナー12	1.64		500	◎	5	37%	○	3		
比較例11	Meトナー12	1.58	1.006	120	◎	5	25%	×	0	0	×
	Cyトナー11	1.54		1,600	×	0	67%	◎	5		
	Yeトナー12	1.77		120	◎	5	30%	×	0		
	Bkトナー11	1.40		2,100	×	0	63%	◎	5		

[0238] 推算例 1 1 ～ 2 1 の説明

図5には、表5の実験結果についてTP2/TP1をX軸に各色の耐ブロッキング性の指標である崩壊荷重（g）をY軸にプロットした。更に、Y軸には実使用上の臨界点である1500g、また、好ましい範囲で耐ブロッキング性が合格となる1300gのラインを太線で示した。

更に、図5においてBk（黒丸）の相関性を確認するとXとYの間には良い直線性を示すことが確認されたので、各色において最小二乗法を用い一次線形式で表した回帰式を示した。

[0239] 図6には、表5の実験結果について、TP2/TP1をX軸に各色の定着性の指標である残存率（%）をY軸にプロットした。更に、Y軸には実使用上の臨界点である35%、また、好ましい範囲で定着性が合格となる45%のラインを太線で示した。

更に、図6においてBk（黒丸）の相関性を確認すると、XとYの間には良い直線性を示すことが確認されたので、各色において最小二乗法を用い一次線形式で表した回帰式を示した。

[0240] 表6には、図5の一次線形式と耐ブロッキング性の1500g及び1300gの交点から導出される色毎のTP2/TP1の下限と、好ましい下限、及び、図6の一次線形式と定着性としての残存率45%及び35%の交点から導出されるTP2/TP1の上限及び好ましい上限値を示す。

また、最も好ましいTP2/TP1として、好ましい下限と好ましい上限の平均値を中央値として示す。

[0241] [表6]

表6

評価項目	耐ブロッキング性Bの崩壊荷重		中央値	定着性B（残存率%）	
	1500g	1300g		0.45%	0.35%
TP2/TP1範囲	下限	好ましい 下限		好ましい 上限	上限
Maトナー	1.28	1.33	1.37	1.41	1.49
Cyトナー	1.42	1.47	1.62	1.76	1.86
Yeトナー	1.35	1.41	1.54	1.68	1.74
Bkトナー	1.50	1.53	1.54	1.55	1.64

[0242] 実施例11で用いた製造例11のMaトナー11のTP2/TP1は1.39で、耐ブロッキング性も定着性も双方◎であるが、比較例11で用いた製造例17のBkトナー11のTP2/TP1は1.40で、Maトナー11とほぼ同じTP2/TP1であるにも関わらず、耐ブロッキング性が実使用範囲外となってしまうことから明らかであるが、表6からも明らかのように、色毎に、下限・好ましい下限、中央、好ましい上限、上限の値であるTP2/TP1が異なっており、TP2/TP1を色毎に異なる値にする必要があることが解る。

[0243] 表7に示す推算例11から21までは、これらの相関性をより詳しく解析・説明し、各々の臨界点を明らかにする目的で、図5に示したTP2/TP1を説明変数とした耐ブロッキング性の崩壊荷重を一次線形式に基づき算出し、更に、図6に示したTP2/TP1を説明変数とした定着性に関する残存率を一次線形式に基づき、TP2/TP1を仮定した際の値として算出した結果に基づき各々判定・点数付した結果を示す。

また、MaトナーのTP2/TP1値をMaトナー以外の3色のTP2/TP1の平均値で除した値、各々のトナーの耐ブロッキング性としての崩壊荷重・判定・点数、及び、定着性としての残存率・判定・点数、更に、トナ

ーセットとしての総合判定Bとして、以下の基準で点数付及び判定した結果も表7に示す。

[0244] 推算例11には、M a トナー単体性能として好ましいTP2/TP1範囲の中央値である1.37で4色製造した場合の例を示すが、B k トナー(4)とC y トナー(3)の耐ブロッキング性が実使用範囲外となり、四色セットとして実使用範囲外となることが解る。

推算例12には、C y トナー単体性能として好ましいTP2/TP1範囲の中央値である1.62で4色製造した場合の例を示すが、M a トナー(4)の定着性が実使用範囲外となり四色セットとして実使用範囲外となることが解る。

[0245] 推算例13には、Y e トナーとB k トナーそれぞれの単体性能として好ましいTP2/TP1範囲の中央値である1.54で4色製造した場合の例を示すが、M a トナー(5)の定着性が実使用範囲外となり四色セットとして実使用範囲外となることが解る。

[0246] よって、どの色の好ましいTP2/TP1の値に4色を調整したとしても、4色セットとして実使用範囲外となることが解る。

[0247] 更に、推算例14~21には、四色セットとしてM a トナーのTP2/TP1値をM a トナー以外の3色のTP2/TP1の平均値で除した値が、どの値の範囲になれば、四色セットとして、実使用上可能かあるいは好ましい範囲で実使用可能となるかを解析した結果を示す。

具体的には、C y、Y e、B k トナーが最も好ましい中央値(TP2/TP1)であった場合に、M a トナーがどのTP2/TP1値を取れば、四色セットとして実使用可能であり、更に好ましい範囲で実使用可能となるかを解析した。

[0248] この結果より、M a トナーのTP2/TP1値をM a トナー以外の3色のTP2/TP1の平均値で除した値が0.817以上0.951以下である場合に実使用可能となり、更に、M a トナーのTP2/TP1値をM a トナー以外の3色のTP2/TP1の平均値で除した値が0.849以上0.9

0.0以下である場合、四色セットとして好ましいセットとなることが解る。

[0249] [表7]

表7

No.	組み合わせ	TP2/TP1	MaのTP2/TP1を 他3色の平均 TP2/TP1で除した値	耐ブロッキング性B			定着試験B			総合判定B	
				崩壊荷重 (g)	判定B	点数B	残存率	判定B	点数B	総合 点数B	総合 判定B
推算例11 (比較例 相当)	Matナー(3)	1.37	1.000	1,081	◎	5	51%	◎	5	0	×
	Cytナー(3)	1.37		1,688	×	0	84%	◎	5		
	Yctナー(3)	1.37		1,415	○	3	102%	◎	5		
	Bktナー(4)	1.37		2,296	×	0	67%	◎	5		
推算例12 (比較例 相当)	Matナー(4)	1.62	1.000	0	◎	5	20%	×	0	0	×
	Cytナー(4)	1.62		675	◎	5	59%	◎	5		
	Yctナー(4)	1.62		605	◎	5	57%	◎	5		
	Bktナー(5)	1.62		681	◎	5	38%	○	3		
推算例13 (比較例 相当)	Matナー(5)	1.54	1.000	296	◎	5	30%	×	0	0	×
	Cytナー(5)	1.54		999	◎	5	67%	◎	5		
	Yctナー(5)	1.54		864	◎	5	72%	◎	5		
	Bktナー(6)	1.54		1,198	◎	5	47%	◎	5		
推算例14 (実施例 相当)	Matナー(7)	1.28	0.817	1,497	○	3	63%	◎	5	38	○
	Cytナー(6)	1.62		695	◎	5	60%	◎	5		
	Yctナー(6)	1.54		854	◎	5	71%	◎	5		
	Bktナー(7)	1.54		1,191	◎	5	47%	◎	5		
推算例15 (実施例 相当)	Matナー(8)	1.32	0.843	1,312	○	3	57%	◎	5	38	○
	Cytナー(6)	1.62		695	◎	5	60%	◎	5		
	Yctナー(6)	1.54		854	◎	5	71%	◎	5		
	Bktナー(7)	1.54		1,191	◎	5	47%	◎	5		
推算例16 (実施例 相当)	Matナー(9)	1.33	0.849	1,266	◎	5	56%	◎	5	40	◎
	Cytナー(6)	1.62		695	◎	5	60%	◎	5		
	Yctナー(6)	1.54		854	◎	5	71%	◎	5		
	Bktナー(7)	1.54		1,191	◎	5	47%	◎	5		
推算例17 (実施例 相当)	Matナー(10)	1.37	0.875	1,081	◎	5	51%	◎	5	40	◎
	Cytナー(6)	1.62		695	◎	5	60%	◎	5		
	Yctナー(6)	1.54		854	◎	5	71%	◎	5		
	Bktナー(7)	1.54		1,191	◎	5	47%	◎	5		
推算例18 (実施例 相当)	Matナー(11)	1.41	0.900	896	◎	5	46%	◎	5	40	◎
	Cytナー(6)	1.62		695	◎	5	60%	◎	5		
	Yctナー(6)	1.54		854	◎	5	71%	◎	5		
	Bktナー(7)	1.54		1,191	◎	5	47%	◎	5		
推算例19 (実施例 相当)	Matナー(12)	1.42	0.906	850	◎	5	45%	○	3	38	○
	Cytナー(6)	1.62		695	◎	5	60%	◎	5		
	Yctナー(6)	1.54		854	◎	5	71%	◎	5		
	Bktナー(7)	1.54		1,191	◎	5	47%	◎	5		
推算例20 (実施例 相当)	Matナー(13)	1.49	0.951	527	◎	5	36%	○	3	38	○
	Cytナー(6)	1.62		695	◎	5	60%	◎	5		
	Yctナー(6)	1.54		854	◎	5	71%	◎	5		
	Bktナー(7)	1.54		1,191	◎	5	47%	◎	5		
推算例21 (比較例 相当)	Matナー(14)	1.50	0.958	481	◎	5	35%	×	0	0	×
	Cytナー(6)	1.62		695	◎	5	60%	◎	5		
	Yctナー(6)	1.54		854	◎	5	71%	◎	5		
	Bktナー(7)	1.54		1,191	◎	5	47%	◎	5		

[0250] <結果>

表5と表7から、MatナーのTP2/TP1値をMatナー以外の3色のTP2/TP1の平均値で除した値が、0.817以上0.951以下である場合に、総合判定が「◎」、「○」、「△」であり、耐ブロッキング性が良好のまま、定着試験の結果も良好となるが、MatナーのTP2/TP1

1 値をM a トナー以外の3色のTP2 / TP1の平均値で除した値が、0.817未満、又は、0.951を超える場合は、総合判定が「×」となり、それをなし得ていないことが解る。

[0251] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2016年6月22日出願の日本特許出願（特願2016-123827）及び2016年7月15日出願の日本特許出願（特願2016-140670）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

- [0252] 1 高耐熱樹脂微粒子と外添剤からなる構造体（不連続部分があってもよい）
- 2 コア成分（トナーの中心部を構成する成分）
- 3 1回目測定のtan δ 曲線とTP1
- 4 2回目測定のtan δ 曲線とTP2
- A 薄膜化した高耐熱樹脂微粒子成分が多いトナー表面の凸部
- B 薄膜化した高耐熱樹脂微粒子成分が少ないトナー表面の凹部

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも静電荷像現像用ブラックトナーと静電荷像現像用マゼンタトナーとを含むトナーセットであって、レオメーターで40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の1回目測定値をTP1とし、40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の2回目測定値をTP2とした場合、前記静電荷像現像用ブラックトナーのTP2/TP1が、前記静電荷像現像用マゼンタトナーのTP2/TP1の1.03倍以上1.32倍以下であることを特徴とする、トナーセット。
- [請求項2] 前記静電荷像現像用ブラックトナー及び前記静電荷像現像用マゼンタトナーは、少なくとも、結着樹脂、着色剤、離型剤及び外添剤を含む、請求項1に記載のトナーセット。
- [請求項3] 前記静電荷像現像用マゼンタトナー及び前記静電荷像現像用ブラックトナーのTP2/TP1が、1.20以上2.50以下である、請求項1又は請求項2に記載のトナーセット。
- [請求項4] 前記静電荷像現像用マゼンタトナーのTP2/TP1が、1.28以上1.49以下である、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のトナーセット。
- [請求項5] 前記静電荷像現像用ブラックトナーのTP2/TP1が、1.45以上1.77以下である、請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のトナーセット。
- [請求項6] 前記静電荷像現像用ブラックトナーはカーボンブラックを含有し、前記静電荷像現像用マゼンタトナーはキナクリドン系の染顔料及びモノアゾ系の染顔料のうちの少なくとも1種を含有する、請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載のトナーセット。
- [請求項7] 請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載のトナーセットを含有するトナーカートリッジ。
- [請求項8] 請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載のトナーセットを含有するトナーカートリッジ。

有する画像形成装置。

[請求項9] 請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載のトナーセットを用いて画像形成する画像形成方法。

[請求項10] 少なくとも静電荷像現像用マゼンタトナー、静電荷像現像用シアントナー、静電荷像現像用イエロートナー、及び、静電荷像現像用ブラックトナーを含むトナーセットであって、レオメーターで40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の1回目測定値をTP1とし、40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の2回目測定値をTP2とした場合、前記静電荷像現像用マゼンタトナーのTP2/TP1が、前記静電荷像現像用シアントナー、静電荷像現像用イエロートナー及び静電荷像現像用ブラックトナーのTP2/TP1の平均値の0.817倍以上0.951倍以下であることを特徴とする、トナーセット。

[請求項11] 少なくとも静電荷像現像用ブラックトナーと静電荷像現像用マゼンタトナーを含むトナーセットに用いられる静電荷像現像用ブラックトナーであって、レオメーターで40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の1回目測定値をTP1とし、40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の2回目測定値をTP2とした場合、前記静電荷像現像用ブラックトナーのTP2/TP1が、前記静電荷像現像用マゼンタトナーのTP2/TP1の1.03倍以上1.32倍以下であることを特徴とする、静電荷像現像用ブラックトナー。

[請求項12] 前記静電荷像現像用ブラックトナーのTP2/TP1が、前記静電荷像現像用マゼンタトナーのTP2/TP1の1.13倍以上1.20倍以下である、請求項11に記載の静電荷像現像用ブラックトナー。

[請求項13] 少なくとも結着樹脂と着色剤を含有するコア成分と、その周囲に存在する高耐熱樹脂微粒子成分とを含有するトナー母粒子を含み、透過型電子顕微鏡で測定したときの、前記コア成分と前記高耐熱樹脂微粒子

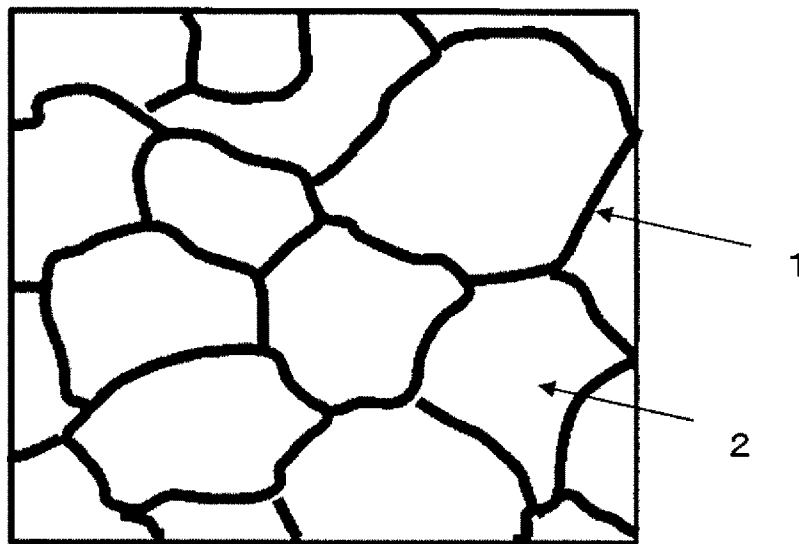
子成分に陰影差がない、請求項 1 1 又は請求項 1 2 に記載の静電荷像現像用ブラックトナー。

[請求項14] 少なくとも静電荷像現像用マゼンタトナー、静電荷像現像用シアントナー、静電荷像現像用イエロートナー及び静電荷像現像用ブラックトナーを含むトナーセットに用いられる静電荷像現像用マゼンタトナーであって、レオメーターで40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の1回目測定値をTP1とし、40℃以上80℃以下に観測される $\tan \delta$ 極大値の2回目測定値をTP2とした場合、前記静電荷像現像用マゼンタトナーのTP2/TP1が、前記静電荷像現像用シアントナー、静電荷像現像用イエロートナー、及び静電荷像現像用ブラックトナーのTP2/TP1の平均値の0.817倍以上0.951倍以下であることを特徴とする、静電荷像現像用マゼンタトナー。

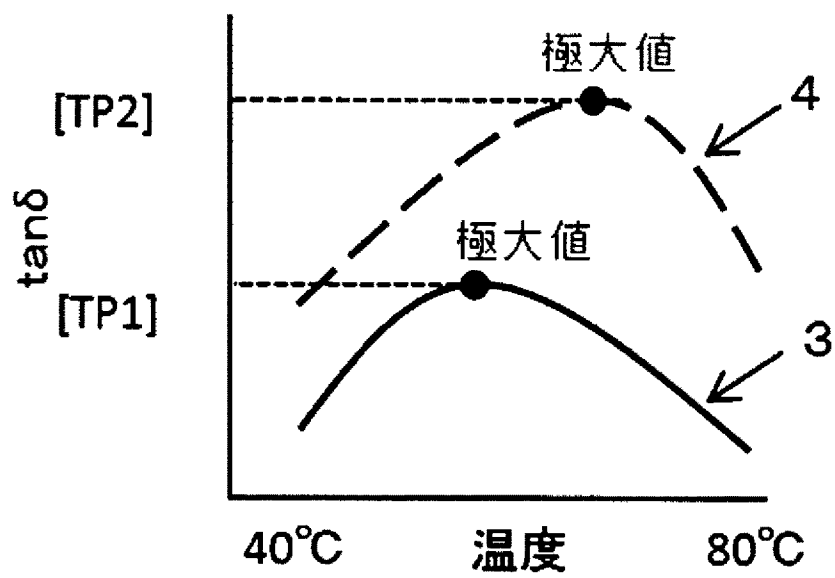
[請求項15] 前記静電荷像現像用マゼンタトナーのTP2/TP1が、前記静電荷像現像用シアントナー、静電荷像現像用イエロートナー、及び静電荷像現像用ブラックトナーのTP2/TP1の平均値の0.849倍以上0.900倍以下である、請求項 1 4 に記載の静電荷像現像用マゼンタトナー。

[請求項16] 少なくとも結着樹脂と着色剤を含有するコア成分と、その周囲に存在する高耐熱樹脂微粒子成分とを含有するトナー母粒子を含み、透過型電子顕微鏡で測定したときの、前記コア成分と前記高耐熱樹脂微粒子成分に陰影差がない、請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の静電荷像現像用マゼンタトナー。

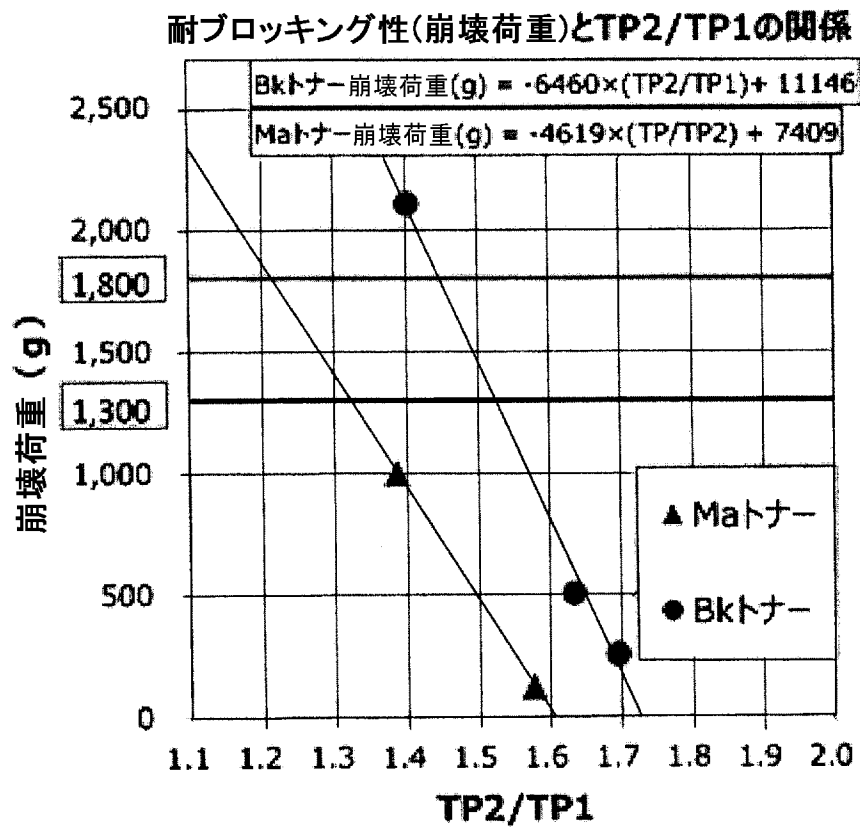
[図1]



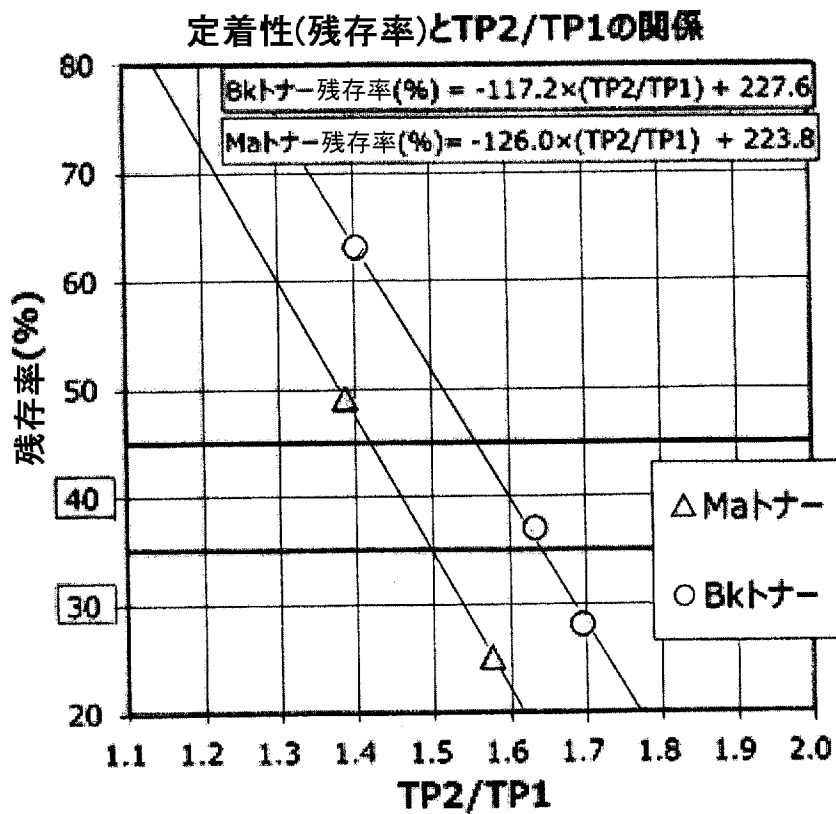
[図2]



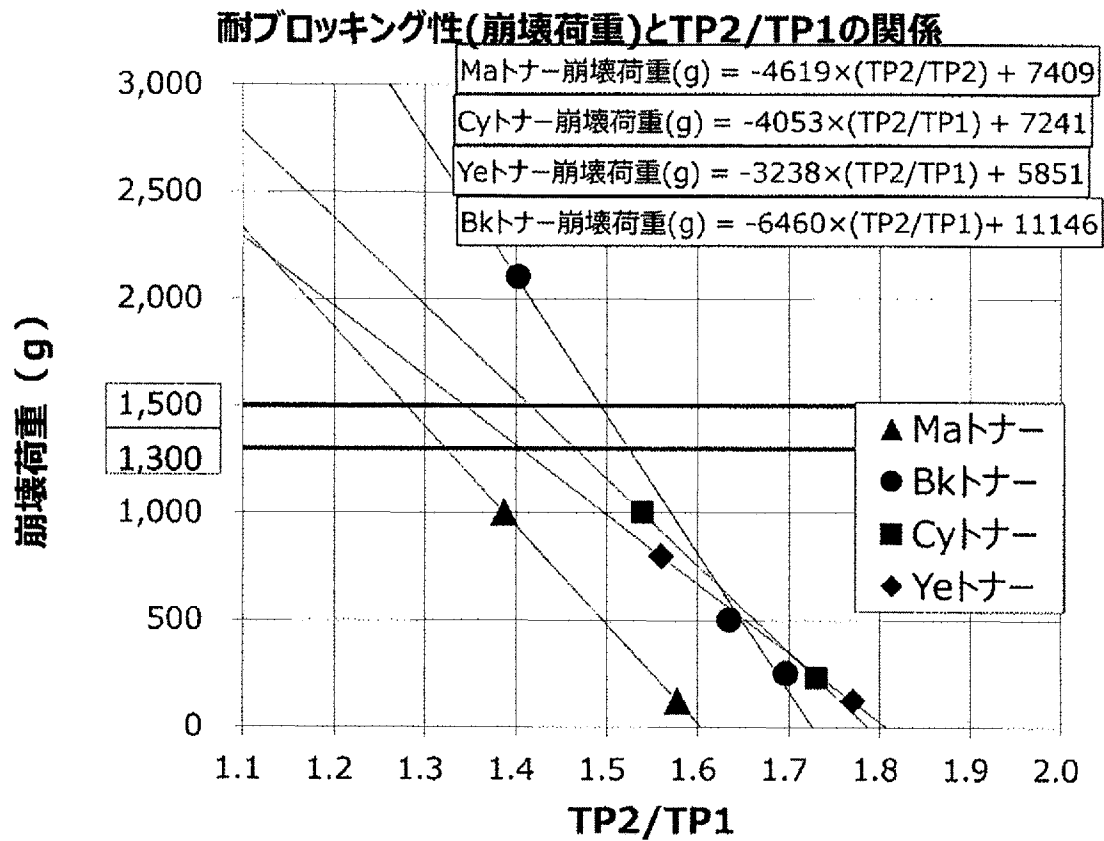
[図3]



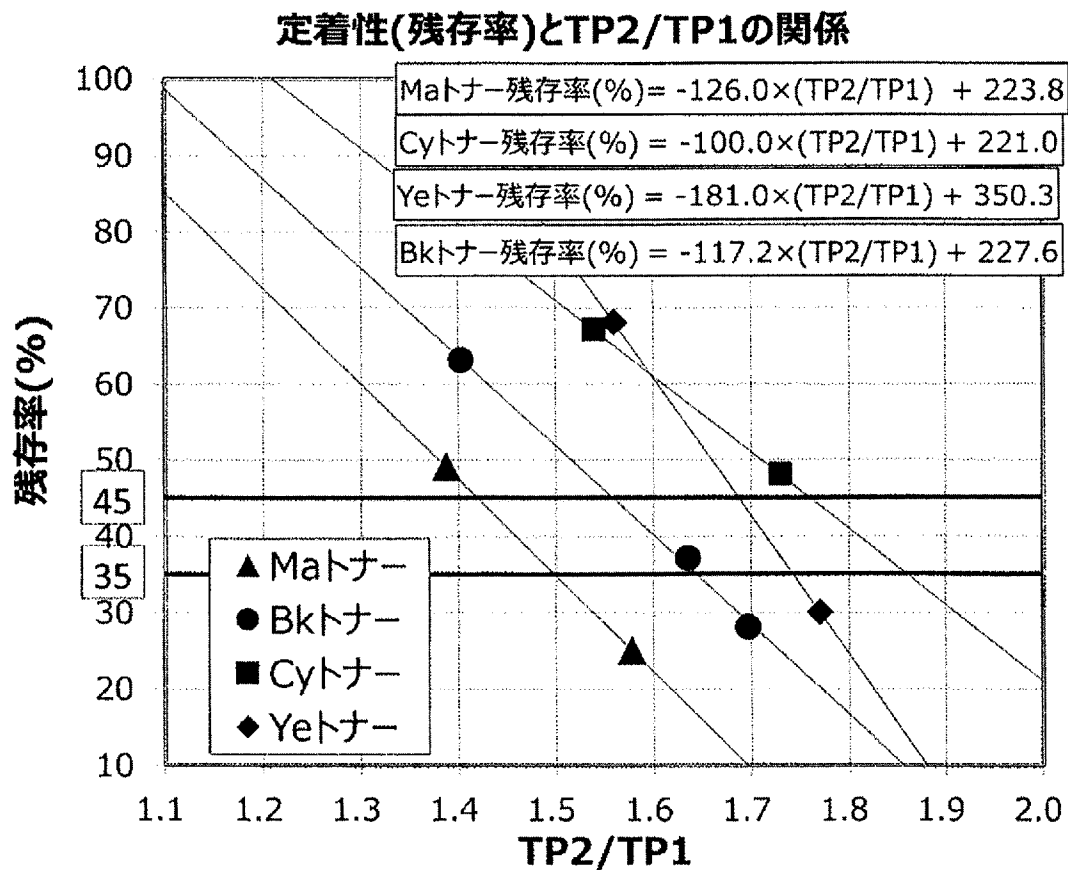
[図4]



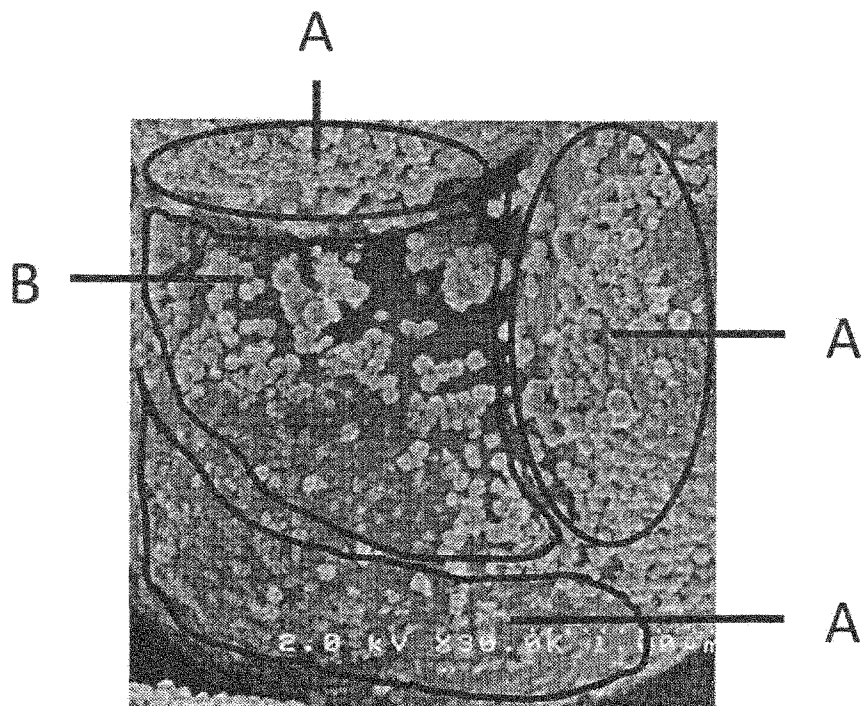
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/09(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G9/09, G03G9/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/050300 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 03 April 2014 (03.04.2014), examples & US 2015/0205233 A1 examples & EP 2902848 A1 & CN 104685418 A	1-16
X	WO 2015/030208 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 March 2015 (05.03.2015), paragraph [0030]; examples & US 2016/0179025 A1 paragraph [0061]; examples & JP 2015-175912 A & JP 2015-64573 A & JP 2015-194734 A	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 July 2017 (27.07.17)

Date of mailing of the international search report
08 August 2017 (08.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022933

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-85292 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 May 2016 (19.05.2016), paragraph [0039]; examples (Family: none)	11-16
E, A	JP 2017-120422 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 July 2017 (06.07.2017), examples & WO 2017/115734 A1 examples	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03G9/09, G03G9/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2014/050300 A1 (三菱化学株式会社) 2014.04.03, 実施例 & US 2015/0205233 A1, examples & EP 2902848 A1 & CN 104685418 A	1-16
X	WO 2015/030208 A1 (三菱化学株式会社) 2015.03.05, [0030]、実施例 & US 2016/0179025 A1, [0061], examples & JP 2015-175912 A & JP 2015-64573 A & JP 2015-194734 A	1-16
X	JP 2016-85292 A (三菱化学株式会社) 2016.05.19, [0039]、実施例 (ファミリーなし)	11-16

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.07.2017

国際調査報告の発送日

08.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福田 由紀

2H

9112

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
E, A	JP 2017-120422 A (三菱ケミカル株式会社) 2017.07.06, 実施例 & WO 2017/115734 A1, examples	1 - 1 6