【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第６部門第２区分
【発行日】令和3年3月4日(2021.3.4)

【公開番号】特開2019-128516(P2019-128516A)
【公開日】令和1年8月1日(2019.8.1)
【年通号数】公開・登録公報2019-031
【出願番号】特願2018-11298(P2018-11298)
【国際特許分類】
Ｇ０３Ｇ　9/08　(2006.01)
Ｇ０３Ｇ　9/087　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｇ０３Ｇ　9/08　３６５
Ｇ０３Ｇ　9/08　３１１
Ｇ０３Ｇ　9/08　３２１
Ｇ０３Ｇ　9/08

【手続補正書】
【提出日】令和3年1月15日(2021.1.15)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーであって、
該トナー粒子が、その表面に、有機ケイ素縮合体を含有する層を有し、
該有機ケイ素縮合体を含有する層が、さらに、
第３族から第１３族までに属する全ての金属元素から選択される少なくとも一の金属元素を含む化合物と、
多価酸と、
の反応物を含有し、
走査型電子顕微鏡を用いて倍率５万倍で撮影された該トナーの反射電子像において、
該反応物の面積の平均値が、１０ｎｍ^{2}以上５０００ｎｍ^{2}以下であり、
該反応物の面積の変動係数が、１０．０以下である
ことを特徴とするトナー。
【請求項２】
前記反応物の面積の平均値が、１０ｎｍ^{2}以上２０００ｎｍ^{2}以下である、請求項１に記載のトナー。
【請求項３】
前記有機ケイ素縮合体を含有する層が、前記反応物を含む微粒子を含有する、請求項１又は２に記載のトナー。
【請求項４】
前記金属元素のポーリングの電気陰性度が、１．２５以上１．８５以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載のトナー。
【請求項５】
前記有機ケイ素縮合体が、下記式（１）で表される有機ケイ素化合物からなる群より選択される少なくとも一の有機ケイ素化合物の縮合体である、請求項１～４のいずれか１項に記載のトナー。

$Ra_{(n)}-Si-Rb_{(4-n)}$ （１）
（式（１）中、Ｒａは、それぞれ独立して、ハロゲン原子、又はアルコキシ基を示し、Ｒｂは、それぞれ独立して、アルキル基、アルケニル基、アシル基、アリール基、又はメタクリロキシアルキル基を示し、ｎは２～４の整数を示す。）
【請求項６】
前記Ｒｂが、それぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル基である、請求項５に記載のトナー。
【請求項７】
Ｘ線光電子分光法で測定される前記トナー粒子の表面のＳｉ元素の含有率が、０．１ａｔｏｍｉｃ％以上４０．０ａｔｏｍｉｃ％以下である、請求項１～６のいずれか１項に記載のトナー。
【請求項８】
前記多価酸が、リン酸、及び炭酸からなる群より選択される少なくとも一の酸である、１～７のいずれか１項に記載のトナー。
【請求項９】
前記反応物が、
チタンを含む化合物と、リン酸と、の反応物、
ジルコニウムを含む化合物と、リン酸と、の反応物、
チタンを含む化合物と、炭酸と、の反応物、及び
ジルコニウムを含む化合物と、炭酸と、の反応物、
からなる群より選択される少なくとも一の反応物である、１～８のいずれか１項に記載のトナー。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００６】
本発明は、
結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーであって、
該トナー粒子が、その表面に、有機ケイ素縮合体を含有する層を有し、
該有機ケイ素縮合体を含有する層が、さらに、
第３族から第１３族までに属する全ての金属元素から選択される少なくとも一の金属元素を含む化合物と、
多価酸と、
の反応物を含有し、
走査型電子顕微鏡を用いて倍率５万倍で撮影された該トナーの反射電子像において、
該反応物の面積の平均値が、$10nm^2$以上$5000nm^2$以下であり、
該反応物の面積の変動係数が、１０．０以下である
ことを特徴とするトナーに関する。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１６】
該有機ケイ素縮合体は、原料である有機ケイ素化合物を、種々の方法によって縮合させたものである。
トナー粒子が、その表面に有機ケイ素縮合体の層を有することで、上記多価酸と金属元素を含む化合物との反応物が、帯電部材との摺擦で帯電することによって発生した電荷を

トナー粒子全体に速やかに移動させることができる。
これによって、帯電立ち上がり性が向上すると考えられる。
また、有機ケイ素縮合体は、上記多価酸と金属元素を含む化合物との反応物と結合することによって、該反応物をトナー粒子から他部材へ移行しにくくする。
この理由は、該反応物に含有される多価酸のカルボキシ基が有機ケイ素縮合体のシラノールと結合するためであると考えている。
有機ケイ素縮合体はトナー粒子全体を被覆する必要は無いため、トナー粒子表面に連続的に存在してもよいし、不連続に存在してもよい。
トナー粒子の表面に、該反応物を含有する有機ケイ素縮合体を含む層を有し、かつ、該反応物の面積の平均値、及び、反応物の面積の変動係数を上記範囲に制御することで、帯電立ち上がり性が顕著に向上するとともに、長期にわたり帯電均一性が維持される。
その結果、多数枚印刷を実施した場合であっても、トナー飛散及びカブリの発生が抑制される。また、トナー粒子１粒子当たりの帯電量が高くなりすぎることもなく、トナーの紙に対する載り量の減少が抑制され、色再現性に優れる。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１７】
Ｘ線光電子分光法で測定される前記トナー粒子表面のＳｉ元素の含有率は、０．１ａｔｏｍｉｃ％以上４０．０ａｔｏｍｉｃ％以下であることが好ましい。
該Ｓｉ（ケイ素）元素の含有率は、０．５ａｔｏｍｉｃ％以上３０．０ａｔｏｍｉｃ％以下であることがより好ましく、１．０ａｔｏｍｉｃ％以上２０．０ａｔｏｍｉｃ％以下であることがさらに好ましい。
該Ｓｉ元素の含有率が、０．１ａｔｏｍｉｃ％以上である場合、多価酸と上記金属元素を含む化合物との反応物がトナー粒子から他部材へ移行しにくくなる。
一方、該Ｓｉ元素の含有率が４０．０ａｔｏｍｉｃ％以下である場合、多価酸と上記金属元素を含む化合物との反応物が、適度にトナー粒子表面に露出することで、他部材との摺擦によって帯電しやすくなる。
トナー粒子表面のＳｉ元素の含有率は、トナー粒子の製造において、有機ケイ素化合物の添加量で制御することができる。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３１】
以下では、この方法について詳しく述べる。
有機ケイ素化合物は、任意の方法で水系媒体に添加及び混合することができる。
例えば、有機ケイ素化合物をそのまま添加してもよい。また、水系媒体と混合し加水分解した後に添加してもよい。
また、有機ケイ素化合物の縮合時の温度は、１０℃以上１００℃以下程度であることが好ましい。
さらに、有機ケイ素化合物の縮合にはｐＨ依存性があることが知られている。水系媒体のｐＨを７．０以上１２．０以下に調整することによって、有機ケイ素化合物を縮合させて層を形成させることが好ましい。
水系媒体のｐＨは、既存の酸又は塩基で調整すればよい。ｐＨを調整する酸としては、以下のものが挙げられる。
塩酸、臭酸、ヨウ素酸、過臭素酸、メタ過ヨウ素酸、過マンガン酸、チオシアン酸、硫

酸、硝酸、ホスホン酸、リン酸、二リン酸、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、トリポリリン酸、アスパラギン酸、ｏ－アミノ安息香酸、ｐ－アミノ安息香酸、イソニコチン酸、オキサロ酢酸、クエン酸、２－グリセリンリン酸、グルタミン酸、シアノ酢酸、シュウ酸、トリクロロ酢酸、ｏ－ニトロ安息香酸、ニトロ酢酸、ピクリン酸、ピコリン酸、ピルビン酸、フマル酸、フルオロ酢酸、ブロモ酢酸、ｏ－ブロモ安息香酸、マレイン酸、マロン酸。

ｐＨを調整する塩基としては、以下のものが挙げられる。

水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属の水酸化物及びそれらの水溶液、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどのアルカリ金属の炭酸塩及びそれらの水溶液、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸リチウムなどのアルカリ金属の硫酸塩及びそれらの水溶液、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸リチウムなどのアルカリ金属のリン酸塩及びそれらの水溶液、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物及びそれらの水溶液、アンモニア、ヒスチジン、アルギニン、リシンなどの塩基性アミノ酸及びそれらの水溶液、トリスヒドロキシメチルアミノメタン。

これらの酸及び塩基は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

水系媒体には、水、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、これらの混合溶媒が挙げられる。

【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６５】
＜トナー飛散の評価＞

カートリッジをプリンターのマゼンダステーションに装着し、常温常湿環境下（温度２３℃、湿度６０％ＲＨ）、Ａ４サイズの普通紙ｏｆｆｉｃｅ７０（キヤノンマーケティングジャパン製　７０ｇ／ｍ^2）を用いて、印字率５％チャートを１枚画像出力した。

その後、トナーを補給しながら、２枚出力して１０秒間停止する動作を繰り返して１００００枚の画像を出力するごとに、機内のトナー汚染の有無を目視で確認した。

機内のトナー汚染が発生する出力枚数を指標として、トナー飛散を以下の基準で評価した。結果を表４に示す。

Ａ：１００００枚まで機内のトナー汚染発生なし
Ｂ：１００００枚までに機内のトナー汚染が発生
Ｃ：５０００枚までに機内のトナー汚染が発生
Ｄ：２０００枚までに機内のトナー汚染が発生

【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６６】
＜カブリの評価＞

カートリッジをプリンターのマゼンダステーションに装着し、Ｖｂａｃｋが１００Ｖであることを確認した。その後、常温常湿環境下（温度２３℃、湿度６０％ＲＨ）、Ａ４サイズの普通紙ｏｆｆｉｃｅ７０（キヤノンマーケティングジャパン製　７０ｇ／ｍ^2）を用いて、０％印字比率の全白画像を１枚出力した。

続いて、該常温常湿環境下において、印字用紙上に印字率０．５％の画像を１０００枚連続で出力した後、評価用紙上に０％印字比率の全白画像を出力した。

カブリ濃度（％）の測定は、「ＲＥＦＬＥＣＴＭＥＴＥＲ　ＭＯＤＥＬ　ＴＣ－６ＤＳ」（東京電色社製）を用い、１０００枚出力後の全白画像の白地部分の白色度と、１枚出力後の全白画像の白色度の差から、カブリ濃度（％）を算出することにより行った。

フィルターは、アンバーフィルターを用い、以下の基準で評価した。結果を表４に示す。

Ａ：カブリ濃度０．５％未満
Ｂ：カブリ濃度０．５％以上１．０％未満
Ｃ：カブリ濃度１．０％以上２．０％未満
Ｄ：カブリ濃度２．０％以上

【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６７】
＜帯電立ち上がり性、及び、帯電立ち上がり性維持の評価＞

プロセスカートリッジをプリンターのマゼンダステーションに装着し、Ａ４サイズの普通紙ｏｆｆｉｃｅ７０（キヤノンマーケティングジャパン製　７０ｇ／ｍ^2）と共に低温低湿環境下（１５℃／１０％ＲＨ、以下Ｌ／Ｌ環境）に４８時間静置した。

その後、全黒画像部の、紙上での載り量が０．４０ｍｇ／ｃｍ^{2}になるように調整した。

該Ｌ／Ｌ環境において、用紙を縦に見たとき、用紙先頭から１０ｍｍの位置から、長さ１０ｍｍの横帯状の画像部を有し、そこから下流方向に長さ１０ｍｍの全白画像部（載り量０．００ｍｇ／ｃｍ^2）を有し、そこからさらに下流方向に長さ１００ｍｍのハーフトーン画像部（載り量０．２０ｍｇ／ｃｍ^2）を有する画像を紙上に出力した。

該ハーフトーン画像部上の、全黒画像部から現像ローラ一周分下流にあたる部分の画像濃度と、全白画像部から現像ローラ一周分下流にあたる部分の画像濃度の差から、帯電立ち上がり性能を以下の基準で評価した。

画像濃度の測定は、アンバーフィルターを取り付けたマクベス反射濃度計　ＲＤ９１８（マクベス社製）を用いて画像濃度が０．００の白地部分の画像に対する相対濃度を付属の取扱説明書に沿って測定することによって行った（初期の評価）。得られた相対濃度を画像濃度の値とした。結果を表４に示す。

帯電の立ち上がりが良好であると、帯電ローラ上に供給されたトナーが速やかに帯電するため、全黒画像部の後と全白画像部の後の画像濃度が変化せず、良好な画像が得られる。

さらに、該帯電立ち上がり性の評価後に、常温常湿環境下（温度２３℃、湿度６０％ＲＨ）で、評価用紙上に印字比率０．５％の画像を２５，０００枚連続で出力した。同環境で２４時間静置したのち、帯電立ち上がり性の評価と同様の測定を行い、同じ評価基準に従って評価した（該評価が耐久後の評価、すなわち、帯電立ち上がり性維持の評価となる）。

Ａ：画像濃度差が０．０６未満
Ｂ：画像濃度差が０．０６以上０．１２未満
Ｃ：画像濃度差が０．１２以上０．２０未満
Ｄ：画像濃度差が０．２０以上

【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６８】

＜色再現性の評価＞

カートリッジをプリンターのマゼンダステーションに装着し、Ａ４サイズの普通紙ｏｆｆｉｃｅ７０（キヤノンマーケティングジャパン製　７０ｇ／ｍ^2）と共に常温常湿環境下（温度２３℃、湿度６０％ＲＨ）に４８時間静置した。１０ｍｍ×１０ｍｍの全黒画像が紙上に均等に９点配列された画像パターンを１枚出力した。得られた全黒画像上の彩度（Ｃ＊）測定を「Ｓｐｅｃｔｒｏｌｉｎｏ」（マクベス社製）を用いて付属の取り扱い説明書に沿って行った。得られた９点の彩度を平均したものを彩度の値とし、以下の基準で色再現性の評価とした。結果を表４に示す。

○：彩度が７４以上

×：彩度が７４未満