

【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 4 年 5 月 11 日 (2022.5.11)

【公開番号】 特開 2020-187210 (P2020-187210A)
 【公開日】 令和 2 年 11 月 19 日 (2020.11.19)
 【年通号数】 公開・登録公報 2020-047
 【出願番号】 特願 2019-90407 (P2019-90407)
 【国際特許分類】

G 0 3 G 9/097(2006.01)

10

G 0 3 G 9/087(2006.01)

G 0 3 G 9/08(2006.01)

G 0 3 G 9/093(2006.01)

【F I】

G 0 3 G 9/097 3 6 8

G 0 3 G 9/087 3 3 1

G 0 3 G 9/097 3 7 5

G 0 3 G 9/08 3 8 4

G 0 3 G 9/087 3 2 5

G 0 3 G 9/093

20

【手続補正書】

【提出日】 令和 4 年 4 月 27 日 (2022.4.27)

【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】

30

結着樹脂を有するトナー粒子を含有するトナーであって、

該トナーの動的粘弾性測定において、

70℃での貯蔵弾性率が、0.10MPa 以上 3.00MPa 以下であり、

該トナーのナノインデンテーション測定において、

25℃、荷重 150μN での表面貯蔵弾性率が、2.80GPa 以上 4.50GPa 以下であることを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記トナー粒子のナノインデンテーション測定において、25℃、荷重 30μN での表面貯蔵弾性率が、3.50GPa 以上 8.00GPa 以下である請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

40

前記トナー粒子のナノインデンテーション測定において、25℃、荷重 30μN での表面損失弾性率が、0.25GPa 以上 1.20GPa 以下である請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記トナー粒子の飛行時間型二次イオン質量分析 TOF-SIMS で得られる Mg, Al, Ca 及び Fe のピーク強度の合計を P (M) とし、前記トナー粒子の TOF-SIMS で得られる C のピーク強度を P (C) としたとき、下記式 (1) を満たす請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のトナー。

$$2.0 \leq P (M) / P (C) \leq 30.0 \quad \cdots (1)$$

【請求項 5】

50

前記トナー粒子は表面に極性樹脂 A を含有し、該極性樹脂 A は酸価を有し、
該酸価が、 2 mg KOH/g 以上 30 mg KOH/g 以下であり、
該極性樹脂 A が、多価金属で架橋されている請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 6】

前記多価金属が、Al, Ca, Mg 及び Fe からなる群から選択される少なくとも一である請求項 5 に記載のトナー。

【請求項 7】

前記極性樹脂 A が、ポリエステル樹脂を含む請求項 5 又は 6 に記載のトナー。

【請求項 8】

前記トナーが、前記トナー粒子及び外添剤を含む請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のトナーを製造する製造方法であって、

該製造方法は、

前記結着樹脂を生成する重合性単量体、及び極性樹脂 A を含有する重合性単量体組成物の粒子を水系媒体中で形成する造粒工程、及び

該重合性単量体組成物の該粒子に含まれる該重合性単量体を重合させて樹脂粒子を生成する重合工程、

をこの順序で有し、

該重合工程において、該水系媒体に水溶性金属塩を添加する添加工程を有し、

得られた該樹脂粒子を含む該水系媒体を、 $\text{pH } 7.5$ 以上 10.0 以下の条件で保持する工程を有し、

該極性樹脂 A は酸基を有し、該極性樹脂 A の酸解離定数 pKa が 7.5 以下であり、

該水溶性金属塩が 2 価以上の金属の塩であることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 10】

前記添加工程が、前記重合性単量体の重合転化率 50% 以上 100% 以下で行われる請求項 9 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 11】

前記添加工程が、前記重合性単量体の重合転化率 75% 以上 100% 以下で行われる請求項 9 又は 10 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 12】

前記水溶性金属塩が、Al, Ca, Mg 及び Fe からなる群から選択される少なくとも一の塩である請求項 9 ～ 11 のいずれか一項に記載のトナーの製造方法。

【請求項 13】

前記重合性単量体が、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸エステルモノマーからなる群から選択される少なくとも一である請求項 9 ～ 12 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

【請求項 14】

前記添加工程における前記水系媒体中の前記水溶性金属塩の濃度が、 0.2 mmol/L 以上 40.0 mmol/L 以下である請求項 9 ～ 13 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

【請求項 15】

前記水系媒体に前記水溶性金属塩を添加するときの前記水系媒体の pH が、 $4.0 \sim 9.0$ である請求項 9 ～ 14 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 1 5 】

また、トナー粒子は表面に極性樹脂 A を含有し、極性樹脂 A は酸価 A v を有し、該酸価 A v が、 2 mg KOH/g 以上 30 mg KOH/g 以下であることが好ましい。また、極性樹脂 A は多価金属で架橋されていることが好ましい。酸価は、より好ましくは、 5 mg KOH/g 以上 25 mg KOH/g 以下である。

水系媒体中でトナー粒子を造粒する製法においては、水との親和性の高い極性樹脂が水との界面に配置され、極性基が最表面に配向しているものと考えられる。この極性基が配向している状態で 2 価以上の水溶性金属塩を添加すると、水系媒体中で水溶性金属塩が溶解し、2 価以上の金属イオンとなる。この 2 価以上の金属イオンが極性基に配位し、極性樹脂が架橋され、硬いトナー粒子表面が形成されるものと考えている。

極性樹脂 A の酸価が 2 mg KOH/g 以上であることによって、トナー粒子表面での架橋量が多くなり、外部からのストレスに対して、変形しにくく、つぶれを抑制できる。該酸価が 30 mg KOH/g 以下であることによって、適度な架橋により、一定の粘性を有するため、衝撃力を散逸し、割れにくいトナーとなる。

極性樹脂 A の含有量（添加量）は、結着樹脂又は結着樹脂を生成する重合性単量体 100 質量部に対し、1 質量部～20 質量部が好ましく、2 質量部～10 質量部がより好ましい。

10

【 手 続 補 正 3 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 3 1

20

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 3 1 】

次に、各工程を詳しく説明する。

[分 散 液 調 製 工 程]

まず、分散剤として難水溶性無機微粒子を含む分散液を調製する。

（ 分 散 液 ）

難水溶性無機微粒子を含む分散液は、難水溶性無機微粒子と、水とを含む分散液（水分散液）であることができる。また、この分散液は、この他に、難水溶性無機微粒子を生成する際に生じる対イオンや、pH 調整用に添加する酸（例えば、塩酸及び硫酸）やアルカリ（例えば、塩酸、硫酸及び水酸化ナトリウム及び、炭酸ナトリウム）等を含むことができる。なお、分散液は難水溶性無機微粒子と水とからなることもできる。

30

【 手 続 補 正 4 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 6 7

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 6 7 】

< トナー粒子の表面金属量測定 >

トナー粒子表面の金属元素の測定は、TOF-SIMS（アルバック・ファイ社製、TRIFT-IV）を使用する。分析条件は以下の通りである。

40

サンプル調整：トナー粒子をインジウムシートに付着させる。

サンプル前処理：なし

一次イオン： Au^+

加速電圧： 30 kV

電荷中和モード：On

測定モード：Positive

ラスター： $100 \mu\text{m}$

Mg のピーク強度 P (Mg) の算出：アルバック・ファイ社標準ソフト (Win Cadence) に従い、質量数 23.70～24.20 の合計カウントピーク数をピーク強度

50

P (Mg) とする。

Al のピーク強度 P (Al) の算出：アルバック・ファイ社標準ソフト (Win Cadense) に従い、質量数 26.50 ~ 27.00 の合計カウントピーク数をピーク強度 P (Al) とする。

Ca のピーク強度 P (Ca) の算出：アルバック・ファイ社標準ソフト (Win Cadense) に従い、質量数 39.50 ~ 40.00 の合計カウントピーク数をピーク強度 P (Ca) とする。

Fe のピーク強度 P (Fe) の算出：アルバック・ファイ社標準ソフト (Win Cadense) に従い、質量数 55.75 ~ 55.95 の合計カウントピーク数をピーク強度 P (Fe) とする。

Mg, Al, Ca, Fe のピーク強度の合計 P (M) :

$P(M) = P(Mg) + P(Al) + P(Ca) + P(Fe)$

C (炭素元素) のピーク強度 P (C) の算出：アルバック・ファイ社標準ソフト (Win Cadense) に従い、質量数 11.75 ~ 12.25 の合計カウントピーク数をピーク強度 P (C) とする。

$P(M) / P(C)$ の算出：上記の通り算出した P (M)、P (C) を用い、 $P(M) / P(C)$ を算出する。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0087】

・工程 3 極性基含有スチレン系樹脂 4 の合成

構造式 (3) に示す重合性単量体 M : 9.2 g、スチレン : 60.8 g を DMF 42.0 ml に溶解させ、窒素バブリングをしながら 1 時間攪拌した後、110℃まで加熱した。この反応液に、開始剤として tert -ブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート (日本油脂株式会社製、商品名 パーブチル I) 1.8 g とトルエン 45 ml の混合液を滴下した。更に 100℃にて 5 時間反応した。その後、冷却しメタノール 1 L に滴下し、析出物を得た。

得られた析出物を THF 120 ml に溶解後、メタノール 1.80 L に滴下し、白色析出物を析出させ、濾過し、減圧下 100℃にて乾燥させることで、極性基含有スチレン系樹脂 4 を得た。

10

20

30

40

50