

【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 25 日 (2022.5.25)

【公開番号】特開 2020-187209 (P2020-187209A)

【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 2019-90406 (P2019-90406)

【国際特許分類】

G 0 3 G 9/083(2006.01)

G 0 3 G 9/087(2006.01)

G 0 3 G 9/097(2006.01)

G 0 3 G 9/08(2006.01)

10

【F I】

G 0 3 G 9/083 3 0 2

G 0 3 G 9/087 3 2 5

G 0 3 G 9/087 3 3 1

G 0 3 G 9/097 3 6 5

G 0 3 G 9/08 3 8 4

20

【手続補正書】

【提出日】令和 4 年 5 月 9 日 (2022.5.9)

【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、  
該トナーは、

30

(1) 粉体動的粘弾性測定法を用い、測定開始温度を 25 とし、昇温速度を 20 / m i n としたときに得られる、横軸を温度 ( ) とし、縦軸を貯蔵弾性率  $E'$  (Pa) とした貯蔵弾性率  $E'$  曲線において、測定開始時の貯蔵弾性率  $E'$  が 50 % 低下した時の温度が、60 ~ 90 であり、

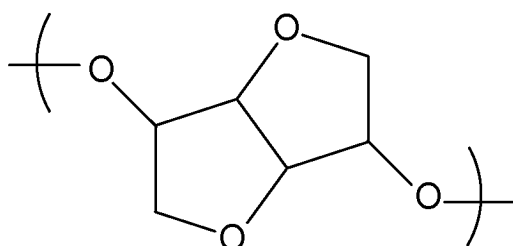
(2) ナノインデンテーション法を用いて得られる、縦軸を荷重 (mN) とし、横軸を変位量 ( $\mu m$ ) とした変位 - 荷重曲線の降伏点となる荷重が、0.80 mN 以上である、ことを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記トナー粒子が、樹脂 C を含有し、

40

該樹脂 C が、下記式 (1) で示されるイソソルビドユニット



(1)

50

を有する非晶性ポリエステル樹脂である、  
請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記トナー粒子が、表面処理磁性体 A を含有し、  
該表面処理磁性体 A が、  
磁性体と、  
該磁性体の表面の、疎水基を有する有機化合物を含む疎水化処理剤と、  
を有する、  
請求項 1 または 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記疎水化処理剤が、前記疎水基を有する有機化合物として、炭素数 8 ~ 16 の炭化水素基を有するシラン化合物を含有し、  
前記表面処理磁性体 A 中の該シラン化合物に由来する炭素量が、0.5 質量%未満であり、  
前記表面処理磁性体 A のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $a$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) としたときに、該  $a$  が 1.40 ~ 2.10 である、  
請求項 3 に記載のトナー。

【請求項 5】

前記トナー粒子が、前記結着樹脂として、樹脂 B を含有し、  
前記トナー粒子が、樹脂 C および表面処理磁性体 A を含有し、  
該表面処理磁性体 A が、  
磁性体と、  
該磁性体の表面の、疎水基を有する有機化合物を含む疎水化処理剤と、  
を有し、  
該樹脂 B のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $b$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) とし、該樹脂 C のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $c$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) としたときに、 $b < c$  である、  
請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 6】

前記表面処理磁性体 A のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $a$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) とし、前記樹脂 B のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $b$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) とし、前記樹脂 C のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $c$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) としたときに、下記式 (1)  
$$b < a < c \quad \dots (1)$$
  
を満たす、請求項 5 に記載のトナー。

【請求項 7】

前記表面処理磁性体 A のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $a$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) とし、前記樹脂 B のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $b$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) とし、前記樹脂 C のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $c$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) としたときに、下記式 (2) および (3)  
$$b - a \quad 1.10 \quad \dots (2)$$
  
$$c - a \quad 4.60 \quad \dots (3)$$
  
を満たす、請求項 5 または 6 に記載のトナー。

【請求項 8】

前記トナー粒子が、結晶性材料 D および表面処理磁性体 A を含有し、  
該表面処理磁性体 A が、  
磁性体と、  
該磁性体の表面の、疎水基を有する有機化合物を含む疎水化処理剤と、  
を有し、  
該結晶性材料 D のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $d$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) と

10

20

30

40

50

し、該表面処理磁性体 A のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $a$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) としたときに、下記式 (4)

$$d - a \quad 0.75 \quad \dots (4)$$

を満たす、

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 9】

透過型電子顕微鏡で観察される前記トナーの断面において、長径が  $500 \text{ nm}$  以上の前記結晶性材料 D のドメインを有するトナーの数を  $B_1$  とし、長径が  $500 \text{ nm}$  以上の前記結晶性材料 D のドメインを有さないトナーの数を  $C_1$  としたときに、下記式 (6)

$$B_1 / (B_1 + C_1) \quad 0.20 \quad \dots (6)$$

を満たす、請求項 8 に記載のトナー。

【請求項 10】

前記トナー粒子が、結晶性材料 E および表面処理磁性体 A を含有し、

該表面処理磁性体 A が、

磁性体と、

該磁性体の表面の、疎水基を有する有機化合物を含む疎水化処理剤と、

を有し、

前記トナー粒子中の該結晶性材料 E の含有量が、前記トナー粒子中の前記結着樹脂  $100.0$  質量部に対して  $5.0$  質量部以下であり、

該結晶性材料 E のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $e$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) とし、該表面処理磁性体 A のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $a$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) としたときに、下記式 (5)

$$e - a \quad 1.50 \quad \dots (5)$$

を満たす、

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 11】

前記トナー粒子が、表面処理磁性体 A を含有し、

該表面処理磁性体 A が、

磁性体と、

該磁性体の表面の、疎水基を有する有機化合物を含む疎水化処理剤と、

を有し、

透過型電子顕微鏡で観察される前記トナーの断面において、該トナー粒子の断面の輪郭から該断面のトナー粒子の重心方向に向かって  $200 \text{ nm}$  以下までの範囲における、前記表面処理磁性体 A が占める面積比率を  $A_1$  としたときに、該面積比率  $A_1$  が  $35\% \sim 80\%$  である、

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 12】

結着樹脂を含有するトナー粒子を有するトナーを製造するトナーの製造方法であって、

該製造方法が、

該結着樹脂を形成し得る重合性単量体を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散し、該水系媒体中に該重合性単量体組成物の粒子を形成する工程 (I)、および、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する工程 (II)

を有し、

該トナーは、

(1) 粉体動的粘弾性測定法を用い、測定開始温度を  $25$  とし、昇温速度を  $20 / \text{min}$  としたときに得られる、横軸を温度 ( ) とし、縦軸を貯蔵弾性率  $E'$  ( $\text{Pa}$ ) とした貯蔵弾性率  $E'$  曲線において、測定開始時の貯蔵弾性率  $E'$  が  $50\%$  低下した時の温度が、 $60 \sim 90$  であり、

(2) ナノインデンテーション法を用いて得られる、縦軸を荷重 ( $\text{mN}$ ) とし、横軸を変位量 ( $\mu\text{m}$ ) とした変位 - 荷重曲線の降伏点となる荷重が、 $0.80 \text{ mN}$  以上である、こ

10

20

30

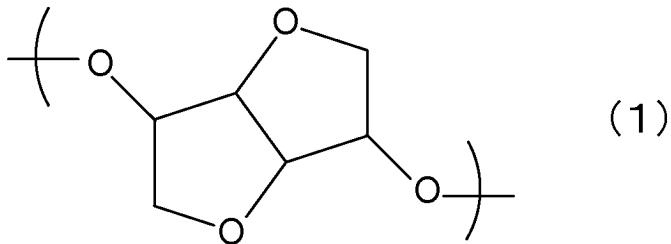
40

50

とを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 13】

前記重合性単量体組成物が、樹脂 C を含有し、  
該樹脂 C が、下記式 (1) で示されるイソソルビドユニット



10

を有する非晶性ポリエステル樹脂である、  
請求項 12 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 14】

前記重合性単量体組成物が、表面処理磁性体 A を含有し、  
該表面処理磁性体 A が、  
磁性体と、

20

該磁性体の表面の、疎水基を有する有機化合物を含む疎水化処理剤と、  
有する、

請求項 12 または 13 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 15】

前記表面処理磁性体 A が、前記疎水基を有する有機化合物として、炭素数 8 ~ 16 の炭化  
水素基を有するシラン化合物を含有し、

前記表面処理磁性体 A 中の該シラン化合物に由来する炭素量が、0.5 質量%未満であり、

前記表面処理磁性体 A のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $a$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) としたときに、該  $a$  が 1.40 ~ 2.10 である、

30

請求項 14 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 16】

前記重合性単量体が、樹脂 B を形成し得る重合性単量体 b を含有し、

前記重合性単量体組成物が、樹脂 C および表面処理磁性体 A を含有し、

該表面処理磁性体 A が、

磁性体と、

該磁性体の表面の、疎水基を有する有機化合物を含む疎水化処理剤と、  
を有し、

該表面処理磁性体 A のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $a$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) とし、該樹脂 B のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $b$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ )

40

とし、該樹脂 C のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $c$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) としたときに、下記式 (1)

$$b < a < c \quad \cdots (1)$$

を満たす、

請求項 12 ~ 15 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

【請求項 17】

前記表面処理磁性体 A のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $a$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) とし、前記樹脂 B のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $b$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ )

50

とし、前記樹脂 C のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $c$  ( $\text{MPa}^{1/2}$ )

2) としたときに、下記式 (2) および (3)

$$\frac{b-a}{c-a} = \frac{1.10}{4.60} \cdots (2)$$

$$\frac{b-a}{c-a} = \frac{1.10}{4.60} \cdots (3)$$

を満たす、請求項 16 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 18】

前記重合性単量体組成物が、結晶性材料 D および表面処理磁性体 A を含有し、

該表面処理磁性体 A が、

磁性体と、

該磁性体の表面の、疎水基を有する有機化合物を含む疎水化処理剤と、

を有し、

該結晶性材料 D のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $d \text{ (MPa}^{1/2}\text{)}$  とし、

該表面処理磁性体 A のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $a \text{ (MPa}^{1/2}\text{)}$  としたときに、下記式 (4)

$$\frac{d-a}{0.75} \cdots (4)$$

を満たす、

請求項 12 ~ 17 のいずれか 1 項に記載のトナーの製造方法。

【請求項 19】

前記重合性単量体組成物が、結晶性材料 E および表面処理磁性体 A を含有し、

該表面処理磁性体 A が、

磁性体と、

該磁性体の表面の、疎水基を有する有機化合物を含む疎水化処理剤と、

を有し、

前記重合性単量体組成物中の該結晶性材料 E の含有量が、前記重合性単量体組成物中の前記結着樹脂を形成し得る重合性単量体 100.0 質量部に対して 5.0 質量部以下であり、

該結晶性材料 E のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $e \text{ (MPa}^{1/2}\text{)}$  とし、

該表面処理磁性体 A のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項を  $a \text{ (MPa}^{1/2}\text{)}$  としたときに、下記式 (5)

$$\frac{e-a}{1.50} \cdots (5)$$

を満たす、

請求項 12 ~ 18 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】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

本発明のトナーは、

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、

該トナーは、

(1) 粉体動的粘弾性測定法を用い、測定開始温度を 25 とし、昇温速度を 20 / min としたときに得られる、横軸を温度 ( ) とし、縦軸を貯蔵弾性率  $E' \text{ (Pa)}$  とした貯蔵弾性率  $E'$  曲線において、測定開始時の貯蔵弾性率  $E'$  が 50 % 低下した時の温度が、60 ~ 90 であり、

(2) ナノインデンテーション法を用いて得られる、縦軸を荷重 (mN) とし、横軸を変位量 ( $\mu\text{m}$ ) とした変位 - 荷重曲線の降伏点となる荷重が、0.80 mN 以上である、ことを特徴とする。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0085

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0085】

## &lt;面積比率 A 1 の測定方法&gt;

透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察されるトナーの断面における、磁性体の表面偏在度の測定方法は、以下の通りである。

まず、以下の方法により、トナーの TEM 像を得る。

## &lt;トナーの断面観察&gt;

トナーの透過型電子顕微鏡 (TEM) による断面観察は以下のようにして実施する。トナー断面をルテニウム染色することによって観察する。例えば、トナーに含有される結晶性樹脂などは、結着樹脂のような非晶樹脂よりもルテニウムで染色されるため、コントラストが明瞭になり、観察が容易となる。染色の強弱によって、ルテニウム原子の量が異なるため、強く染色される部分は、これらの原子が多く存在し、電子線が透過せずに、観察像上では黒くなり、弱く染色される部分は、電子線が透過されやすく、観察像上では白くなる。

## 【手続補正 4】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0088

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0088】

まず、取得したトナー断面の輪郭の TEM 画像 (以下、画像 1 と記載) を、トナー粒子の輪郭および内部が白、それ以外の背景にあたる部分が黒になる様に、2 値化する (以下、画像 2 と記載)。

次に、マスクの倍率を算出する為、画像 1 において、単位画素数あたりの長さを算出する。次に、算出した値から、トナー粒子の輪郭からトナー粒子の重心点に向かって 200 nm までの範囲が何ピクセルにあたるかを算出する (以下、x 1 と記載)。同様に、前述の手法を用いて測定したトナー粒径が何ピクセルに当たるかを算出する (以下、x 2 と記載)。そして、マスクの倍率 M を

$$M = (x 2 - x 1) / x 2$$

より算出する。

## 【手続補正 5】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0090

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0090】

## &lt;B 1 / (B 1 + C 1) の算出方法&gt;

上述したトナーの断面観察方法で観察を行い、トナーの個数平均粒径から  $\pm 2.0 \mu m$  以内のものを無作為に 50 個選んで撮影を行い、断面画像を得る。

なお、非晶性樹脂や磁性体に比べ、結晶性材料は Ru による染色が進まず、前記断面画像では黒から灰色に見える。

断面画像を得た 50 個のトナーのうち、500 nm 以上のドメインを有するトナーの数を B 1、500 nm 以上のドメインを有さないトナーの数を C 1 とし、 $B 1 / (B 1 + C 1)$  から、500 nm 以上のドメインを有するトナーの存在率を求める。

## 【手続補正 6】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0103

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【 0 1 0 3 】

## &lt; 磁性酸化鉄 2 の製造例 &gt;

磁性酸化鉄 1 の製造例において、酸化反応時の液温を 8 0 から 6 5 に変更した以外は磁性酸化鉄 1 の製造例と同様にして、磁性酸化鉄 2 を得た。磁性酸化鉄 2 は球状マグネタイト粒子であり、一次粒子の個数平均粒径が 3 0 0 n mであった。

## 【 手 続 補 正 7 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 0 4

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

10

## 【 0 1 0 4 】

## &lt; 磁性酸化鉄 3 の製造例 &gt;

磁性酸化鉄 1 の製造例において、酸化反応時の液温を 8 0 から 7 4 に変更した以外は磁性酸化鉄 1 の製造例と同様にして、磁性酸化鉄 3 を得た。磁性酸化鉄 3 は球状マグネタイト粒子であり、一次粒子の個数平均粒径が 2 6 0 n mであった。

## 【 手 続 補 正 8 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 1 3

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

20

## 【 0 1 1 3 】

## &lt; 表面処理磁性体 A 6 の製造 &gt;

1 0 0 部の磁性酸化鉄 3 と、1 . 0 0 部のシラン化合物 3 と、を水系媒体中に分散させ、十分攪拌し湿式法にて疎水化処理を行った。生成した疎水性磁性酸化鉄を常法により洗浄、濾過、乾燥した。その後、目開き 1 0 0  $\mu$  m の篩を通過させた磁性体を、表面処理磁性体 A 6 として得た。得られた表面処理磁性体 A 6 は、粒子形状が球状であり、一次粒子の個数平均粒径は 2 6 0 n mであった。得られた表面処理磁性体 A 6 のハンセン溶解度パラメータの双極子相互作用項 a 及び物性をそれぞれ下記表 7 に示す。

30

40

50