

【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 2 年 3 月 19 日 (2020.3.19)

【公開番号】特開 2018-141875 (P2018-141875A)

【公開日】平成 30 年 9 月 13 日 (2018.9.13)

【年通号数】公開・登録公報 2018-035

【出願番号】特願 2017-35985 (P2017-35985)

【国際特許分類】

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

【F I】

G 0 3 G 9/08 3 7 4

【手続補正書】

【提出日】令和 2 年 2 月 7 日 (2020.2.7)

【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】

トナー粒子及びチタン酸金属粒子を含有するトナーであって、  
 該トナー粒子の表面における該チタン酸金属粒子の個数基準での粒度分布において、  
 小粒子側からの累積値が 10 個数%となる粒径を D10 とし、  
 小粒子側からの累積値が 50 個数%となる粒径を D50 とし、  
 小粒子側からの累積値が 90 個数%となる粒径を D90 としたとき、  
 該 D50 が、10 nm 以上 90 nm 以下であり、  
 該 D90 の該 D10 に対する比 ( $D90 / D10$ ) で表される粒度分布指標 A が、2.00 以上 5.00 以下であり、  
 該トナーの粘弾性測定において、40 における貯蔵弾性率  $G'$  の値が、 $1.0 \times 10^7$  Pa 以上  $1.0 \times 10^{10}$  Pa 以下であることを特徴とするトナー。

【請求項 2】

前記 ( $D90 / D10$ ) が、2.20 以上 3.00 以下である、請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記チタン酸金属粒子が、チタン酸マグネシウム粒子、チタン酸カルシウム粒子、及びチタン酸ストロンチウム粒子からなる群より選ばれた少なくとも 1 つである、請求項 1 又は請求項 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記チタン酸金属粒子が、ペロブスカイト結晶構造を有する、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 D90 の前記 D50 に対する比 ( $D90 / D50$ ) で表される粒度分布指標 B が、1.50 以上 5.00 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 6】

前記トナー粒子の表面における前記チタン酸金属粒子の平均円形度が、0.650 以上 0.900 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 7】

前記トナー粒子の表面における前記チタン酸金属粒子の円形度分布において、円形度が

0.90以上の粒子の割合が15%以下であり、かつ、円形度が0.60以下の粒子の割合が10%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】

前記トナー粒子表面の前記チタン酸金属粒子による被覆率は、2%以上である、請求項1～7のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項9】

前記トナー粒子表面の前記チタン酸金属粒子による被覆率は、2%以上40%以下である、請求項8に記載のトナー。

【請求項10】

前記チタン酸金属粒子は、メタノール/水混合溶媒に対する濡れ性試験において、波長780nmの光の透過率の低下開始点と低下終了点でのメタノール濃度の中間値で表される疎水化度が、20体積%以上80体積%以下である、請求項1～9のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項11】

前記トナーの粘弾性測定において、損失正接の値が、40.0以上80.0以下の範囲にピークを有する、請求項1～10のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項12】

前記チタン酸金属粒子の含有量が、前記トナー粒子100質量部に対して、0.1質量部以上10.0質量部以下である、請求項1～11のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項13】

前記チタン酸金属粒子の含有量が、前記トナー粒子100質量部に対して、0.2質量部以上3.0質量部以下である、請求項12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、

トナー粒子及びチタン酸金属粒子を含有するトナーであって、

該トナー粒子の表面における該チタン酸金属粒子の個数基準での粒度分布において、

小粒子側からの累積値が10個数%となる粒径をD10とし、

小粒子側からの累積値が50個数%となる粒径をD50とし、

小粒子側からの累積値が90個数%となる粒径をD90としたとき、

該D50が、10nm以上90nm以下であり、

該D90の該D10に対する比(D90/D10)で表される粒度分布指標Aが、2.00以上5.00以下であり、

該トナーの粘弾性測定において、40における貯蔵弾性率G'の値が、 $1.0 \times 10^7$  Pa以上 $1.0 \times 10^{10}$  Pa以下であることを特徴とするトナーである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

該粒度分布が狭い場合、トナー粒子の表面からのチタン酸金属粒子の高さがほぼ同じになる。そのため、現像器内などでトナーがストレスを受けた場合、トナー粒子表面上のチタン酸金属粒子はどれも同じように負荷を受けるため、各チタン酸金属粒子が同程度の速度でトナー粒子に埋め込まれる。

そのため、ある一定時間が経過すると全てのチタン酸金属粒子が帯電性及び転写性に係

る効果を発現できなくなる深さまで埋め込まれてしまい、長時間印刷後の帯電性及び転写性が低下する。

一方、粒度分布が広い場合は、トナー粒子表面のチタン酸金属粒子の高さもばらついた状態になる。印刷初期においては、より高い側（より大粒径側）のチタン酸金属粒子のみがストレスを受け止め、高さの低い側（小粒径側）の粒子はストレスを受けずに存在できる。

つまり、長時間の印刷過程において、チタン酸金属粒子がトナー粒子に埋め込まれるタイミングに差が生じるため、長期間にわたって帯電性及び転写性に係る効果を維持することができ、画像濃度及び画像均一性の低下を抑制することができる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

チタン酸金属粒子の含有量は、トナー粒子100質量部に対して、0.1質量部以上10.0質量部以下であることが好ましく、0.2質量部以上3.0質量部以下であることがより好ましい。

含有量が0.1質量部以上である場合、トナー粒子の表面がチタン酸金属粒子によって被覆され、帯電の環境安定性に寄与できる面積が確保されやすい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

トナー粒子は、必要に応じて、結着樹脂、着色剤、ワックス、荷電制御剤などを含有してもよい。

結着樹脂としては、下記重合体又は樹脂を用いることが可能である。

ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-          -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル樹脂、フェノール樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、テルペン樹脂、クマロン-インデン樹脂、石油系樹脂などが例示できる。

これらの中で、低温定着性と帯電性の両立の観点から、ポリエステル樹脂又はスチレン系共重合体を用いることが好ましい。

長時間印刷後の画像濃度の安定性の観点から、全結着樹脂中のポリエステル樹脂の含有量が、50質量%以上100質量%以下であることが好ましく、70質量%以上100質量%以下であることがより好ましい。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0047】

## &lt;樹脂の酸価の測定方法&gt;

酸価は試料 1 g に含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムの mg 数である。樹脂の酸価は J I S K 0070 - 1992 に準じて測定されるが、具体的には、以下の手順に従って測定する。

## (1) 試薬の準備

フェノールフタレイン 1.0 g をエチルアルコール (95 体積%) 90 mL に溶かし、イオン交換水を加えて 100 mL とし、フェノールフタレイン溶液を得る。

特級水酸化カリウム 7 g を 5 mL の水に溶かし、エチルアルコール (95 体積%) を加えて 1 L とする。炭酸ガスなどに触れないように、耐アルカリ性の容器に入れて 3 日間放置後、ろ過して、水酸化カリウム溶液を得る。得られた水酸化カリウム溶液は、耐アルカリ性の容器に保管する。前記水酸化カリウム溶液のファクターは、0.1 モル/L 塩酸 25 mL を三角フラスコに取り、前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液で滴定し、中和に要した前記水酸化カリウム溶液の量から求める。前記 0.1 モル/L 塩酸は、J I S K 8001 - 1998 に準じて作製されたものを用いる。

## (2) 操作

## (A) 本試験

試料 2.0 g を 200 mL の三角フラスコに精秤し、トルエン/エタノール (2:1) の混合溶液 100 mL を加え、5 時間かけて溶解する。次いで、指示薬として前記フェノールフタレイン溶液を数滴加え、前記水酸化カリウム溶液を用いて滴定する。なお、滴定の終点は、指示薬の薄い紅色が約 30 秒間続いたときとする。

## (B) 空試験

試料を用いない (すなわちトルエン/エタノール (2:1) の混合溶液のみとする) 以外は、上記操作と同様の滴定を行う。

## (3) 得られた結果を下記式に代入して、酸価を算出する。

$$A = [(C - B) \times f \times 5.61] / S$$

ここで、A : 酸価 (mg KOH / g)、B : 空試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (mL)、C : 本試験の水酸化カリウム溶液の添加量 (mL)、f : 水酸化カリウム溶液のファクター、S : 試料 (g) である。

## 【手続補正7】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0064

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0064】

## (ポリエステル樹脂 H1 の製造例)

・ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン :

73.4 部 (0.186 モル ; 多価アルコール総モル数に対して 100.0 mol %)

・テレフタル酸 :

21.6 部 (0.130 モル ; 多価カルボン酸総モル数に対して 82 mol %)

・アジピン酸 :

2.3 部 (0.016 モル ; 多価カルボン酸総モル数に対して 10 mol %)

・ジ (2 - エチルヘキシル酸) スズ (II) : 0.8 部

冷却管、攪拌機、窒素導入管、及び、熱電対のついた反応槽に、上記材料を秤量し投入した。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、200 の温度で攪拌しつつ、2 時間反応させた。

さらに、反応槽内の圧力を 8.3 kPa に下げ、1 時間維持した後、180 まで冷却

し、大気圧に戻した（第 1 反応工程）。

・無水トリメリット酸：

2.7 部（0.013 モル；多価カルボン酸総モル数に対して 8 mol %）

・tert-ブチルカテコール（重合禁止剤）：0.1 質量部

その後、上記材料を加え、反応槽内の圧力を 8.3 kPa に下げ、温度 160 に維持したまま 12 時間反応させ、温度を下げることで反応を止め、（第 2 反応工程）、ポリエステル樹脂 H1 を得た。得られたポリエステル樹脂 H1 は、軟化点は 140、酸価は 25 mg / KOH 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】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

< トナー 25 の製造例 >

トナー 1 の製造例において、ポリエステル樹脂 1 をポリエステル樹脂 4 に変更し、トナー粒子 6 を製造した。そして、該トナー粒子 6 を用いた以外はトナー 1 の製造例と同様にして、トナー 25 を得た。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

< トナー 26 の製造例 >

トナー 1 の製造例において、ポリエステル樹脂 1 をポリエステル樹脂 5 に変更し、トナー粒子 7 を製造した。そして、該トナー粒子 7 を用いた以外はトナー 1 の製造例と同様にして、トナー 26 を得た。

なお、トナー 1 ~ 26 などの物性を表 2 に示す。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0075】

トナー 1 ~ 26 と、シリコーン樹脂で表面被覆した磁性フェライトキャリア粒子（個数平均粒径 35  $\mu\text{m}$ ）とで、トナー濃度が 9 質量 % になるように V 型混合機（V-10 型：株式会社徳寿工作所）を用い、0.5  $\text{s}^{-1}$ 、及び 5 分間の条件で混合し、二成分現像剤 1 ~ 26 を得た。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0083】

< 実施例 2 ~ 22、及び、比較例 1 ~ 4 >

実施例 1 において、二成分現像剤 1 を、二成分現像剤 2 ~ 26 に変更する以外は同様にして、評価を行った。結果を表 3 に示す。なお、実施例 6, 7, 20 はそれぞれ参考例 6, 7, 20 とする。