

【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 2 月 27 日 (2020.2.27)

【公開番号】特開 2018-116175 (P2018-116175A)
 【公開日】平成 30 年 7 月 26 日 (2018.7.26)
 【年通号数】公開・登録公報 2018-028
 【出願番号】特願 2017-7435 (P2017-7435)
 【国際特許分類】

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

【F I】

G 0 3 G 9/08 3 3 1

【手続補正書】

【提出日】令和 2 年 1 月 10 日 (2020.1.10)

【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】

ハイブリッド樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 B を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

該ハイブリッド樹脂 A は、ポリエステル部位と数平均分子量 300 以上のポリプロピレングリコール部位を有し、

該ポリエステル部位は、ジカルボン酸及びジオールの縮重合に由来する構造を有し、該ジカルボン酸及び該ジオールの少なくともいずれか一方に芳香環を有し、

以下の条件をみたすことを特徴とするトナー。

$|SP_h - SP_c| - |SP_p - SP_c| < 1$

SP_h : 該ハイブリッド樹脂 A の該ポリエステル部位の SP 値

SP_c : 該結晶性ポリエステル樹脂 B の SP 値

SP_p : 該ハイブリッド樹脂 A の該ポリプロピレングリコール部位の SP 値

【請求項 2】

前記トナー粒子中の前記ハイブリッド樹脂 A の含有量が、10 質量%以上 50 質量%以下である請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

前記トナー粒子中の前記結晶性ポリエステル樹脂 B の含有量が、5 質量%以上 30 質量%以下である請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

前記ハイブリッド樹脂 A のガラス転移温度が 20 以上 40 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 5】

前記ハイブリッド樹脂 A を形成する全モノマーユニット中の前記ポリプロピレングリコール由来のモノマーユニットの含有量が 2.5 モル%以上 20 モル%以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 6】

前記ポリプロピレングリコール部位の数平均分子量が 300 以上 3000 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 7】

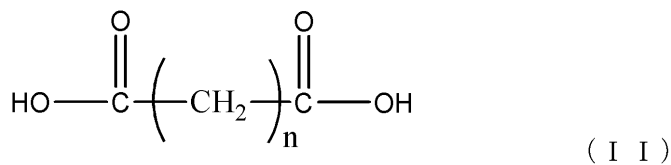
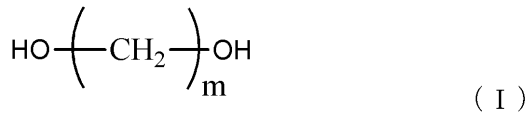
前記ジオールがビスフェノール A のプロピレンオキシド付加物を含む請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 8】

前記ジカルボン酸が、テレフタル酸を含む請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 9】

前記結晶性ポリエステル樹脂 B が下記式 (I) で示されるジオールと式 (I I) で示されるジカルボン酸の縮重合に由来する構造を有する請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のトナー。



(式中、n 及び m は、4 以上 10 以下の整数を表す。)

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

本発明者らは鋭意検討した結果、結晶性ポリエステル樹脂と併用する非晶性樹脂として、ジカルボン酸とジオールの少なくともいずれか一方に芳香環を有するポリエステル部位とポリプロピレングリコール部位を有するハイブリッド樹脂を用いることで、低温定着性、保存性及び帯電性の両立するトナーが得られることを見いだした。

さらに、前記ハイブリッド樹脂のポリエステル部位と前記結晶性ポリエステル樹脂の S P 値の差及び前記ハイブリッド樹脂のポリプロピレングリコール部位と前記結晶性ポリエステル樹脂の S P 値の差が特定の関係にあることで低温定着性、保存性及び帯電性の全てを高いレベルで発現し、更に保存環境後においても低温定着性が損なわれないトナーが得られることを見出した。

すなわち、本発明は、

ハイブリッド樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 B を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

該ハイブリッド樹脂 A は、ポリエステル部位と数平均分子量 300 以上のポリプロピレングリコール部位を有し、

該ポリエステル部位は、ジカルボン酸及びジオールの縮重合に由来する構造を有し、該ジカルボン酸及び該ジオールの少なくともいずれか一方に芳香環を有し、

以下の条件をみたすことを特徴とするトナーに関する。

$$| \text{S P h} - \text{S P c} | - | \text{S P p} - \text{S P c} | < 1$$

S P h：該ハイブリッド樹脂 A の該ポリエステル部位の S P 値

S P c：該結晶性ポリエステル樹脂 B の S P 値

S P p：該ハイブリッド樹脂 A の該ポリプロピレングリコール部位の S P 値

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 0 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 0 8 】

本発明において、数値範囲を表す「 以上××以下」や「 ～××」の記載は、特に断りのない限り、端点である下限及び上限を含む数値範囲を意味する。

本発明のトナーは、

ハイブリッド樹脂 A 及び結晶性ポリエステル樹脂 B を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

該ハイブリッド樹脂 A は、ポリエステル部位と数平均分子量 3 0 0 以上のポリプロピレングリコール部位を有し、

該ポリエステル部位は、ジカルボン酸及びジオールの縮重合に由来する構造を有し、該ジカルボン酸及び該ジオールの少なくともいずれか一方に芳香環を有し、

以下の条件をみたすことを特徴とするトナーに関する。

$|SP_h - SP_c| - |SP_p - SP_c| < 1$

SP_h : 該ハイブリッド樹脂 A の該ポリエステル部位の SP 値

SP_c : 該結晶性ポリエステル樹脂 B の SP 値

SP_p : 該ハイブリッド樹脂 A の該ポリプロピレングリコール部位の SP 値

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 0 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 0 9 】

以下、本発明のトナーの構成材料について説明する。

< ハイブリッド樹脂 A >

トナー粒子はハイブリッド樹脂 A を含む。ハイブリッド樹脂 A はジカルボン酸及びジオールとさらに、数平均分子量 3 0 0 以上のポリプロピレングリコールを縮重合して得られる。縮重合は公知の方法により行うことができる。

ハイブリッド樹脂 A に用いられるジカルボン酸は特に限定されるものではないが、以下のものが挙げられる。

フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸のようなアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数 6 以上 1 8 以下のアルキル基若しくはアルケニル基で置換されたコハク酸又はその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸のような不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；並びに、これらの誘導体であるジカルボン酸誘導体。ジカルボン酸誘導体としては、前記縮重合により同様の樹脂構造が得られるものであれば特に限定されない。例えば、前記ジカルボン酸をメチルエステル化、エチルエステル化、又は酸クロライド化した化合物が挙げられる。

前記ジカルボン酸は芳香環を有することが好ましい。ジカルボン酸が、テレフタル酸又は（テレフタル酸ジメチル、又はテレフタル酸ジエチルなどの）テレフタル酸誘導体を含むことがハードセグメントを形成するためにより好ましい。すなわち、ジカルボン酸が、テレフタル酸を含むことが好ましい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 9 】

前記カルボン酸成分としては、具体的には以下のものを挙げられる。

シュウ酸、マロン酸、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、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 9 - ノナンジカルボン酸、1, 10 - デカンジカルボン酸、1, 11 - ウンデカンジカルボン酸、1, 12 - ドデカンジカルボン酸、1, 13 - トリデカンジカルボン酸、1, 14 - テトラデカンジカルボン酸、1, 16 - ヘキサデカンジカルボン酸、1, 18 - オクタデカンジカルボン酸；1, 1 - シクロペンテンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサジカルボン酸、1, 3 - アダマンタンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、p - フェニレン二酢酸、m - フェニレン二酢酸、p - フェニレンジプロピオニック酸、m - フェニレンジプロピオニック酸、ナフタレン - 1, 4 - ジカルボン酸、ナフタレン - 1, 5 - ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；並びに、これらの誘導体。誘導体としては、前記縮重合により同様の樹脂構造が得られるものであれば特に限定されない。例えば、カルボン酸をメチルエステル化、エチルエステル化、又は酸クロライド化した化合物が挙げられる。

これらのうち、後記の S P 値及び融点の観点から、炭素数 6 以上 12 以下の直鎖脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

また、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、ピレントリカルボン酸、及びピレンテトラカルボン酸などの3価以上の多価カルボン酸を用いることも可能である。

【手続補正6】

【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】

結晶性ポリエステル樹脂Bの好適な例として、炭素数4以上10以下の直鎖脂肪族ジオール及びその誘導体からなる群より選ばれた化合物を含有するジオール成分と、炭素数6以上12以下の直鎖脂肪族ジカルボン酸及びその誘導体からなる群より選ばれた化合物を含有するジカルボン酸成分との縮重合体が挙げられる。

すなわち、結晶性ポリエステル樹脂Bが下記式(I)で示されるジオールと式(II)で示されるジカルボン酸の縮重合に由来する構造を有することが好ましい。

【手続補正7】

【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】

前記 S P 値は、Fedors の式を用いて求めることができる。ここで、 e_i 、及び v_i の値は著「コーティングの基礎科学」54～57頁、1986年（槇書店）の表3-9による原子及び原子団の蒸発エネルギーとモル体積(25)を参照した。

式： $i = [E_v / V]^{(1/2)} = [e_i / v_i]^{(1/2)}$

E_v ：蒸発エネルギー

V ：モル体積

e_i ：i成分の原子又は原子団の蒸発エネルギー

v_i ：i成分の原子又は原子団のモル体積

例えば、ノナンジオールとセバシン酸からなる結晶性ポリエステルは、繰り返し単位として、原子団(-COO)×2 + (-CH₂)×17から構成され、計算 S P 値は下記式で求められる。

$i = [e_i / v_i]^{(1/2)} = [\{(1800) \times 2 + (4940) \times 17\} / \{(18) \times 2 + (16.1) \times 17\}]^{(1/2)}$

S P 値 (i) は $19.7 (J/cm^3)^{(1/2)}$ となる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

非晶性樹脂の軟化温度 (T_m) は、70 以上 150 以下であることが好ましく、80 以上 140 以下であることがより好ましく、80 以上 130 以下であることがさらに好ましい。

軟化温度 (T_m) が前記範囲内であれば、耐ブロッキング性と耐オフセット性との両立が良好に図られ、さらに、高温時において定着時のトナー溶融成分の紙への染込みが適度となり、良好な表面平滑性が得られる。

【手続補正 9】

【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】

< 非晶性樹脂微粒子 7 の製造 >

非晶性樹脂の量をハイブリッド樹脂 A - 1 = 18.6 部、ポリエステル樹脂 C - 1 = 107.7 部、ポリエステル樹脂 C - 2 = 143.7 部に変更した以外は非晶性樹脂微粒子 1 の製造と同様にして、非晶性樹脂微粒子 7 の分散液を得た。得られた非晶性樹脂微粒子 7 の体積分布基準の 50% 粒径 (d_{50}) は、0.14 μm であった。