

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-110102
(P2016-110102A)

(43) 公開日 平成28年6月20日(2016.6.20)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08	3 3 1 2 H 5 0 0
C08L 67/00 (2006.01)	C08L 67/00	4 F 0 7 0
C08L 25/14 (2006.01)	C08L 25/14	4 J 0 0 2
C08L 33/08 (2006.01)	C08L 33/08	
C08L 51/06 (2006.01)	C08L 51/06	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-222726 (P2015-222726)	(71) 出願人	596170170 ゼロックス コーポレイション XEROX CORPORATION アメリカ合衆国、コネチカット州 06856、ノーウォーク、ピーオーボックス 4505、グローバー・アヴェニュー 45
(22) 出願日	平成27年11月13日 (2015.11.13)	(74) 代理人	110001210 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	14/561,543	(72) 発明者	クリストファー・エム・ウォルフ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 146 22 ロチェスター ベイ・ショア・ブルバード 2195
(32) 優先日	平成26年12月5日 (2014.12.5)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】スチレン／アクリレートおよびポリエステルハイブリッドトナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】トナー粒子の相対湿度に対する感受性が低く、安定して、向上した電荷を有するトナーを提供する。

【解決手段】本開示は、ポリエステル樹脂および10重量%以下のスチレン／アクリレート樹脂を含むコア、及びシェルを含むトナー粒子である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ハイブリッドトナーであって、少なくとも 1 つ のポリエステル樹脂、10 重量 % 以下の少なくとも 1 つ のスチレン / アクリレート樹脂のコア樹脂、場合によりワックス、場合により着色剤、およびシェルを含み、ハイブリッドトナーは、(a) ポリスチレン / アクリレート樹脂を含まないポリエステルトナーと比較して、相対湿度に対する感度が低い；(b) 微粒子の割合が低い；(c) A ゾーン電荷が高い；(d) B ゾーン電荷が低い；または(e) J / A 比が小さい、のうち 1 つ以上を有する、ハイブリッドトナー。

【請求項 2】

前記シェルは、トナーの約 22 重量 % ~ 約 35 重量 % 含まれる、請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】

ポリスチレン / アクリレート樹脂は、トナーの少なくとも 5 重量 % 存在する、請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 4】

ポリスチレン / アクリレート樹脂は、トナーの約 10 重量 % 存在する、請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 5】

アモルファスポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、またはその両方を含む、請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 6】

少なくとも 1 つ の結晶性ポリエステル樹脂を含む、請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 7】

少なくとも 1 つ のアモルファスポリエステル樹脂を含む、請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 8】

少なくとも 1 つ のアモルファスポリエステル樹脂が、低分子量樹脂、高分子量樹脂、またはその両方を含む、請求項 7 に記載のトナー。

【請求項 9】

低分子量樹脂は、分子量が約 25,000 以下であり、高分子量樹脂は、分子量が少なくとも約 70,000 である、請求項 8 に記載のトナー。

【請求項 10】

スチレン / アクリレート樹脂は、スチレンアクリレート、スチレンブタジエン、スチレンメタクリレート、およびこれらの組み合わせから選択される、請求項 1 に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、コアにポリエステルラテックスおよびスチレン / アクリレートラテックスのブレンドを用いて調製され、スチレン / アクリレート樹脂は、融着中にトナー粒子表面を強化し、微粒子が少なく、均一な大きさの粒子集合を与えるトナー粒子、および、相対湿度(R H)感受性が低く、もっと丈夫な表面を有するトナー、および A ゾーン電荷および B ゾーン電荷が向上したトナーに関する。

【背景技術】**【0002】**

ポリエステルラテックスは、融合中に望ましいレオロジー特性を有し、低い最小固定温度を有するトナーを与える。しかし、ポリエステルトナーは、R H に感受性である。湿度は、ポリエステルトナー粒子に静電電荷を付与し、次いで、ゼログラフィー性能および画質に影響を与える。

【0003】

10

20

30

40

50

トナー電荷は、外部添加剤によって高めることができる。しかし、この選択肢には欠点がある。現像システムの補充器は、例えば、現像オーガによって与えられる大きな力を受け、トナー表面に添加剤が衝突する。現像システム中のトナー粒子の滞留時間は、添加剤の衝突度と正の相関関係にある。トナー粒子表面に外部添加剤が埋め込まれると、望ましくないトナー帶電挙動が生じ、印刷品質が悪くなる（特に、トナー被覆度が低い領域）。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、望ましいレオロジー特性から利点を受けるポリエステル樹脂を用いて調製されるトナー粒子の電荷を安定化する必要が依然として存在する。この問題は、コアにポリエステル樹脂とスチレン／アクリレート樹脂を両方とも含むハイブリッドトナーを調製することによって、本発明で対処された。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示は、コアに少なくとも1つのポリエステル樹脂、少なくとも1つのスチレン／アクリレート樹脂、任意要素のワックスおよび任意要素の着色剤を含むコアを含むハイブリッドトナー粒子を記載し、このハイブリッドトナーは、コアにスチレン／アクリレート樹脂を含まないポリエステルトナーと比較して、相対湿度に対する感度（R H）が低い。トナーはシェルを有する。トナーは、2成分現像剤を含んでいてもよい。

20

【0006】

いくつかの実施形態では、スチレン／アクリレート樹脂は、ハイブリッドトナーコアの樹脂全体の重量の10%以下含まれる。いくつかの実施形態では、スチレン／アクリレート樹脂は、スチレンアクリレート、スチレンブタジエン、スチレンメタクリレートおよびこれらの組み合わせから選択される。

【0007】

いくつかの実施形態では、ポリエステル樹脂は、アモルファス樹脂、結晶性樹脂、またはこれらの組み合わせである。ポリエステル樹脂は、高分子量樹脂、低分子量樹脂、またはこれらの組み合わせであってもよい。

30

【発明を実施するための形態】

【0008】

（A）導入

本開示は、トナーコアの樹脂成分が、ポリエステル樹脂とスチレン／アクリレート樹脂を含むハイブリッドトナー粒子を提供する。ハイブリッドトナー粒子は、ポリエステルトナーに関連する欠点（例えば、悪いR H感受性および添加剤の衝突）を最小限にしつつ、ポリエステルトナー粒子の望ましい特性（例えば、融合特性および低い最小固定温度）を維持するように設計される。

【0009】

従って、コア中のポリエステル樹脂とスチレン／アクリレート樹脂の比率は、さまざまであってもよいが、ポリエステル樹脂の望ましい特性が維持される限り、重量で90以下：10、例えば、約91：09、約92：08、約93：07、約94：06、約95：05、約96：04、約97：03、98：02などであってもよい。

40

【0010】

いくつかの実施形態では、スチレン／アクリレート樹脂は、トナー粒子のコア中、コア樹脂の10重量%以下、コア樹脂の約8重量%以下、約6重量%以下、約5重量%以下で存在し、いくつかの実施形態では、トナー粒子のコア樹脂の約1重量%～10重量%、約2重量%～約9重量%、約2.5～約7重量%、約3～約5重量%存在する。

【0011】

本発明のハイブリッドトナー粒子は、当業者に既知の多くの異なる特性によって調製することができ、バッチプロセス、連続プロセス、またはこれらの組み合わせのいずれかによる乳化凝集（E A）が挙げられる。いくつかの実施形態では、ハイブリッドトナー粒子

50

は、バッチプロセスおよび連続プロセスの組み合わせによって調製され、少なくとも1つのポリエステル樹脂、少なくとも1つのスチレン／アクリレート樹脂、場合によりワックスおよび場合により着色剤のエマルションをバッチ反応器内で合わせ、混合し、コア粒子を調製し、バッチ反応器で凝集を行う。凍結凝集させ、シェルを加えた後、コア／シェル粒子のスラリーを連続反応器に供給し、トナー粒子を融着させ、調製することができる。

【0012】

いくつかの実施形態では、ハイブリッドトナーは、さまざまな湿度条件で、優れた電荷を含む。これにより、トナー電荷を調整し、例えば、種々の環境条件で最適化された組成を有し、最適化された電荷を有するトナーを得ることができる。このトナーは、1つより多い環境条件で、いくつかの実施形態では、複数の環境条件（AゾーンおよびBゾーン）で許容され得る電荷または有利な電荷を有するという点で、丈夫である。従って、目的のトナーは、多くの環境条件の組み合わせのために組成および機能の複数の変数の最適化を可能にするトナーである。

10

【0013】

例えば、目的のトナーは、Bゾーン（70°F、50%RH）での静電電荷が約-60～約-75μC/g、約-63～約-73μC/g、約-64～約-72μC/gである。いくつかの実施形態では、ハイブリッドトナーは、Bゾーンでの静電電荷が約-74μC/g未満、約-72μC/g未満、-70μC/g未満、-68μC/g未満である。これらの値は、一般的に、類似であるがスチレン／アクリレート樹脂を含まないトナーの値よりも低い。コア中のスチレン／アクリレート含有量を変えると、Bゾーン電荷および少なくとも1つの他のゾーンでの電荷を調整することができる。

20

【0014】

ハイブリッドトナーについてのAゾーン（80°F、80%RH）電荷に対するJゾーン（70°F/10%RH）電荷の比率は、類似であるがスチレン／アクリレート樹脂を含まないポリエステルトナーの値よりも低く、例えば、約1.3～約2.1、約1.4～約2、約1.5～約1.9であり、類似のポリエステルのみのトナーの値と比較した比率の減少は、主に、Aゾーンでの電荷の増加から誘導され、すなわち、目的のトナーは、高湿条件で良好な電荷を維持する。従って、トナーコア中のスチレン／アクリレート樹脂の量の調整によって、高湿条件での良好な性能のためにAゾーン電荷を巧みに調整することができる。この観察結果は、上に述べた、低く、調整可能なBゾーン電荷と一致している。

30

【0015】

多点決定による目的の粒子のBET表面積は、少なくとも1μm²/g、少なくとも約1.4μm²/g、少なくとも約1.5μm²/g、少なくとも約1.6μm²/gまたはもっと大きい。目的の粒子の表面積が大きいと、設計上の選択として、電荷または帯電した粒子および望ましい目的、機能または特性のための他の表面分子を保有するための表面部位の数が多くなる。

【0016】

（B）定義

本明細書で使用される場合、ある量と組み合わせて用いられる「約」といった修飾語は、任意の述べられている値を含み、その内容によって示されている意味を有する（例えば、この修飾語は、特定の量の測定に関連する程度の誤差を少なくとも含む）。いくつかの実施形態では、目的の用語は、述べられた値から約10%未満の変動を含む。ある範囲という観点で用いる場合、「約」という修飾語は、2個の端点の絶対値によって定義される範囲を開示しているものと考えるべきである。例えば、「約2～約4」という範囲は、「2～4」の範囲も開示する。

40

【0017】

目的のトナーは、コアにスチレン／アクリレート樹脂を含むトナーである。目的のトナーと、同一であるが、スチレン／アクリレート樹脂を含まないトナーとの比較を行う。ここで、比較またはコントロールのトナーは、コアにスチレン／アクリレート樹脂を含まな

50

いトナーであり、例えば、「ポリエステルのみのトナー」、「スチレン／アクリレートを含まないトナー」、「スチレン／アクリレート樹脂を含まないポリエステルトナー」、「スチレン／アクリレート樹脂を含まないポリエステルトナー」、「スチレン／アクリレート樹脂を含まないトナー」、「スチレン／アクリレート樹脂を含まないトナー」などの多くの様式で記載される。他の用語および句を使用してもよく、想定され、コアにスチレン／アクリレート樹脂を含まないポリエステルトナーに基づく。

【0018】

ポリマーを、重合後にモノマーが変化し、もはや元々の反応剤と同一でなくても、ポリマーを構築するために使用される2つ以上の構成モノマーによって本明細書で特定され、命名することができる。従って、例えば、ポリエステルは、多くは、ポリ酸モノマーまたは要素と、ボリアルコールモノマーまたは要素とで構成される。従って、トリメリット酸反応剤を使用してポリエステルポリマーを製造する場合、このポリエステルポリマーは、トリメリット酸ポリエステルとして本明細書で特定することができる。

10

【0019】

(C) トナー粒子

目的のハイブリッドトナー粒子は、少なくとも1つのポリエステル樹脂と少なくとも1つのスチレン／アクリレート樹脂を含むコアを含み、ハイブリッドトナー粒子は、ボリスチレン／アクリレート樹脂を含まないポリエステルトナー粒子と比較して、低いRHに対する感度(RHに対する感度は、さまざまなレベルの湿度でトナーの静電電荷を測定することによって決定することができる)；粒子の均一な集合；微粒子の数が少ない；Bゾーン電荷が優れており、低い；向上した表面積；J/A比が小さい；Aゾーン電荷が高いなどのうち1つ以上を有する。

20

【0020】

本発明のハイブリッドトナー粒子を、当該技術分野で公知の任意の添加パッケージおよび/または担体と合わせ、画像形成目的のために現像剤に配合してもよい。いくつかの実施形態では、トナー粒子は、EAトナーである。

20

【0021】

(a) 樹脂およびラテックス

トナーに使用するためのスチレン／アクリレートラテックスを調製するのに適した任意のモノマーを利用してよい。このようなラテックスを従来の方法によって製造してもよい。

30

【0022】

適切なモノマーとしては、限定されないが、スチレン、アクリレート、メタクリレート、ブタジエン、イソブレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、これらの組み合わせなどが挙げられる。例示的なモノマーとしては、限定されないが、スチレン、アクリル酸アルキル、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-クロロエチル；-カルボキシエチルアクリレート(-CEA)、アクリル酸フェニル、メチル-クロロアクリレート、メタクリル酸メチル(MMA)、メタクリル酸エチルおよびメタクリル酸ブチル；ブタジエン；イソブレン；メタアクリロニトリル；アクリロニトリル；ビニルエーテル、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテルなど；ビニルエステル、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルおよび酪酸ビニル；ビニルケトン、例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンおよびメチルイソプロペニルケトン；ハロゲン化ビニリデン、例えば、塩化ビニリデンおよびクロロフッ化ビニリデン；N-ビニルインドール；N-ビニルピロリドン；メタクリレート(MA)；アクリル酸；メタクリル酸；アクリルアミド；メタクリルアミド；ビニルピリジン；ビニルピロリドン；ビニル-N-メチルピリジニウムクロリド；ビニルナフタレン；p-クロロスチレン；塩化ビニル；臭化ビニル；フッ化ビニル；エチレン；プロピレン；ブチレン；イソブチレンなど、およびこれらの混合物が挙げられる。

40

50

【0023】

例示的なスチレン／アクリレートポリマーとしては、スチレンアクリレート、スチレンブタジエン、スチレンメタクリレートが挙げられ、さらに具体的には、ポリ(スチレン-アクリル酸アルキル)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン)、ポリ(スチレン-メタクリル酸アルキル)、ポリ(スチレン-アクリル酸アルキル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン-アクリル酸)、ポリ(スチレン-メタクリル酸アルキル-アクリル酸)、ポリ(メタクリル酸アルキル-アクリル酸アルキル)、ポリ(メタクリル酸アルキル-アクリル酸アリール)、ポリ(メタクリル酸アリール-アクリル酸アルキル)、ポリ(メタクリル酸アルキル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アクリル酸アルキル-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(アクリル酸アルキル-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(メチルスチレン-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸メチル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸エチル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸プロピル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸ブチル-ブタジエン)、ポリ(アクリル酸メチル-ブタジエン)、ポリ(アクリル酸エチル-ブタジエン)、ポリ(アクリル酸プロピル-ブタジエン)、ポリ(アクリル酸ブチル-ブタジエン)、ポリ(スチレン-イソブレン)、ポリ(メチルスチレン-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸メチル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸エチル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸プロピル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸ブチル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸メチル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸エチル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸プロピル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸ブチル-イソブレン)、ポリ(スチレン-アクリル酸プロピル)、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル)、ポリ(スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸)、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル-アクリロニトリル)、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(スチレン-イソブレン)、ポリ(スチレン-メタクリル酸ブチル)、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-メタクリル酸ブチル-アクリル酸)、ポリ(メタクリル酸ブチル-アクリル酸)、ポリ(アクリロニトリル-アクリル酸ブチル-アクリル酸)およびこれらの組み合わせが挙げられる。ポリマーは、ブロックコポリマー、ランダムコポリマーまたは交互コポリマーであってもよい。

【0024】

スチレン／アクリレートラテックスコポリマーの具体例としては、ポリ(スチレン-n-アクリル酸ブチル- - C E A)、ポリ(スチレン-アクリル酸アルキル)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン)、ポリ(スチレン-メタクリル酸アルキル)、ポリ(メタクリル酸アルキル-アクリル酸アルキル)、ポリ(メタクリル酸アルキル-アクリル酸アリール)、ポリ(メタクリル酸アリール-アクリル酸アルキル)、ポリ(メタクリル酸アルキル)、ポリ(スチレン-アクリル酸アルキル-アクリロニトリル)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン-アクリロニトリル)、ポリ(アクリル酸アルキル-アクリロニトリル)、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(メチルスチレン-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸メチル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸エチル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸プロピル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸ブチル-ブタジエン)、ポリ(アクリル酸エチル-ブタジエン)、ポリ(アクリル酸プロピル-ブタジエン)、ポリ(アクリル酸ブチル-ブタジエン)、ポリ(スチレン-イソブレン)、ポリ(メチルスチレン-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸メチル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸エチル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸プロピル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸ブチル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸メチル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸エチル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸プロピル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸ブチル-イソブレン)；ポリ(スチレン-アクリル酸プロピル)

、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル)、ポリ(スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル)、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル-アクリロニトリル)などが挙げられる。

【0025】

いくつかの実施形態では、複数のモノマーは、コポリマー、例えば、スチレンおよびアクリル酸アルキル(例えば、スチレン、n-アクリル酸ブチルおよび-CEAの混合物)を製造するために使用される。モノマーの合計重量に基づき、スチレンは、約1%~約99%、約50%~約95%、約70%~約90%の量で存在していてもよいが、もっと多い量または少ない量で存在してもよく、アクリレートは、約1%~約99%、約5%~約50%、約10%~約30%の量で存在していてもよいが、もっと多い量または少ない量で存在してもよい。

10

【0026】

スチレン/アクリレート樹脂粒子は、粒径が約155nm~約215nm、約165nm~約205nm、約175nm~約195nmであってもよい。スチレン/アクリレート樹脂粒子は、分子量が約20000~約50000、約25000~約45000、約30000~約40000であってもよい。

【0027】

米国特許第6,593,049号および第6,756,176号に記載される樹脂を含め、任意のポリエステル樹脂を使用してもよい。ポリエステルは、アモルファス、結晶性、またはその両方であってもよい。適切なアモルファス樹脂としては、米国特許第6,063,827号に開示されるものが挙げられる。適切な結晶性樹脂としては、米国特許公開第2006/0222991号に開示されるものが挙げられる。適切なポリエステルラテックスは、米国特許第6,830,860号に記載されるようなアモルファスポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂の混合物を含んでいてもよい。

20

【0028】

いくつかの実施形態では、不飽和ポリエステル樹脂をポリエステルラテックス樹脂として利用してもよい。このような樹脂の例としては、米国特許第6,063,827号に開示されるものが挙げられる。例示的な不飽和ポリエステル樹脂としては、限定されないが、ポリ(1,2-プロピレンフマレート)、ポリ(1,2-プロピレンマレート)、ポリ(1,2-プロピレンイタコネート)など、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

30

【0029】

以下において、「酸によって誘導される要素」またはその機能的な変形語は、ポリエステルポリマーの合成中に組み込まれる前は元々酸要素であった構成部分またはモノマーを示し、「アルコールによって誘導される要素」またはその機能的な変形語は、ポリエステルポリマーの合成中に組み込まれる前は元々アルコール要素であった構成部分またはモノマーを示す。

【0030】

ポリエステルポリマーは、任意要素の触媒存在下、ポリオールとポリ酸とを反応させることによって作成することができる。結晶性ポリエステルまたはアモルファスポリエステルのいずれかに利用され得る重縮合触媒としては、チタン酸テトラアルキル、ジアルキルスズオキシド(例えば、ジブチルスズオキシド)、テトラアルキルスズ(例えば、ジブチルスズジラウレート)、ジアルキルスズオキシド水酸化物(例えば、酸化ブチルスズ水酸化物)、アルミニウムアルコキシド、アルキル亜鉛、ジアルキル亜鉛、酸化亜鉛、酸化第一スズ、またはこれらの組み合わせが挙げられる。このような触媒は、ポリエステル樹脂を作成するために用いられる出発物質のポリ酸またはポリエステルを基準として、例えば、0.01モル%~5モル%の量で利用されてもよい。

40

【0031】

「結晶性ポリエステル樹脂」は、示差走査熱量測定(DSC)で段階的な吸熱量の変動を示さず、明らかな吸熱ピークを示す樹脂である。しかし、結晶性ポリエステル主鎖と少なくとも1つの他の要素とを重合することによって得られるポリマーも、他の要素の量が50重量%以下の場合、結晶性ポリエステルと呼ばれる。

50

【0032】

適切な結晶融点および帯電特徴を得るために、6～10個の炭素原子を含むモノマーポリ酸が望ましいだろう。結晶性を高めるために、直鎖ポリカルボン酸が、酸要素の約95モル%以上、酸要素の約98モル%以上の量で存在していてもよい。他のポリ酸は、特に制限されず、その例としては、既知のポリカルボン酸および多価アルコール、例えば、「Polymer Data Handbook: Basic Edition」(Soc. Polymer Science, Japan Ed.: Baihukan)に記載されるものが挙げられる。アルコール要素として、約6～約10個の炭素原子を含む脂肪族ポリアルコールを使用し、望ましい結晶融点および帯電特性を得てもよい。結晶性を上げるために、約95モル%以上、約98モル%以上の量で直鎖ポリアルコールを使用することが有用であろう。

10

【0033】

結晶性ポリエステルを作成する場合、適切なポリオールとしては、約2～約36個の炭素原子を含む脂肪族ポリオール、例えば、1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオールなど；アルカリスルホ脂肪族ジオール、例えば、ソジオ2-スルホ-1,2-エタンジオール、リチオ2-スルホ-1,2-エタンジオール、ポタシオ2-スルホ-1,2-エタンジオール、ソジオ2-スルホ-1,3-プロパンジオール、リチオ2-スルホ-1,3-プロパンジオール、ポタシオ2-スルホ-1,3-プロパンジオール、これらの混合物などが挙げられる。脂肪族ポリオールは、例えば、樹脂の約40～約60モル%、約42～約55モル%、約45～約53モル%になるように選択されてもよい（が、これらの範囲からはずれた量を使用してもよい）。

20

【0034】

結晶性樹脂を調製するために選択されるビニルポリ酸またはビニルポリエステルを含め、ポリ酸またはポリエステルの例としては、シウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、c i s , 1,4-ジアセトキシ-2-ブテン、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マロン酸およびメサコン酸、これらのジエステルまたは無水物；およびアルカリスルホ-有機二酸、例えば、ジメチル-5-スルホ-イソフタレート、ジアルキル-5-スルホ-イソフタレート-4-スルホ-1,8-ナフタル酸無水物、4-スルホ-フタル酸、ジメチル-4-スルホ-フタレート、ジアルキル-4-スルホ-フタレート、4-スルホフェニル-3,5-ジカルボメトキシベンゼン、6-スルホ-2-ナフチル-3,5-ジカルボメトキシベンゼン、スルホ-テレフタル酸、ジメチル-スルホ-テレフタレート、5-スルホ-イソフタル酸、ジアルキル-スルホ-テレフタレート、スルホエタンジオール、2-スルホプロパンジオール、2-スルホブタンジオール、3-スルホペンタンジオール、2-スルホヘキサンジオール、3-スルホ-2-メチルペンタンジオール、2-スルホ-3,3-ジメチルペンタンジオール、スルホ-p-ヒドロキシ安息香酸、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノエタンスルホネート、またはこれらの混合物のソジオ塩、リチオ塩またはポタシオ塩が挙げられる。ポリ酸は、例えば、約40～約60モル%、約42～約52モル%、約45～約50モル%の量になるように選択されてもよい。

30

【0035】

結晶性樹脂の例としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリブチレン、ポリイソブチレート、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、ポリプロピレン、これらの混合物などが挙げられる。具体的な結晶性樹脂は、ポリエステル系、例えば、ポリ(エチレン-アジペート)、ポリ(プロピレン-アジペート)、ポリ(ブチレン-アジペート)、ポリ(ベンチレン-アジ

40

50

【0036】

結晶性樹脂は、例えば、トナー要素の約4～約14重量%、約5～約12重量%、約6～約10重量%の量で存在していてもよい。結晶性樹脂は、種々の融点を有していてもよく、例えば、約30～約120、約50～約90であってもよい。結晶性樹脂は、重量平均分子量(M_w)が、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)で測定した場合、例えば、約15,000～約30,000、約20,000～約25,000であってもよい。結晶性樹脂の分子量分布(M_w/M_n)は、例えば、約2～約6、約3～約5であってもよい。結晶性樹脂粒子は、大きさが約170～約230nm、約180～約220nm、約190～約210nmであってもよい。

【0037】

10

アモルファスポリエステルの調製に利用されるビニルポリ酸またはビニルポリエステルを含むポリ酸またはポリエステルの例としては、ポリカルボン酸またはポリエステル、例えば、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、フマル酸、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、c i s , 1 , 4 - ジアセトキシ - 2 - ブテン、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、コハク酸、無水コハク酸、ドデシルコハク酸、無水ドデシルコハク酸、グルタル酸、無水グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジエチル、フタル酸ジメチル、無水フタル酸、フタル酸ジエチル、コハク酸ジメチル、フマル酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、ドデシルコハク酸ジメチルおよびこれらの組み合わせが挙げられる。ポリ酸またはポリエステルは、例えば、樹脂の約40～約60モル%、約42～約52モル%、約45～約50モル%の量で存在していてもよい。

20

【0038】

アモルファスポリエステルを作成するときに利用可能なさらなるポリオールの例としては、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、2,2-ジメチルプロパンジオール、2,2,3-トリメチルヘキサンジオール、ヘプタンジオール、ドデカンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、キシレンジメタノール、シクロヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジブチレンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。選択されるポリオールの量は、さまざまであってもよく、例えば、樹脂の約40～約60モル%、約42～約55モル%の量で存在していてもよい。

30

【0039】

高分子量(HMW)アモルファス樹脂は、分子量が約70000～約84000、約72000～約82000、約74000～約80000であってもよい。低分子量(LMW)アモルファス樹脂は、分子量が約12000～約24000、約14000～約22000、約16000～約20000であってもよい。

30

【0040】

40

アモルファス樹脂粒子は、大きさが約170～約230nm、約180～約220nm、約190～約210nmであってもよい。

【0041】

トナーコア中のアモルファス樹脂の合計量は、トナーコア中の樹脂の約75重量%～約90重量%、約77重量%～約87重量%、約78重量%～約85重量%であってもよい。

40

【0042】

50

ポリエステル樹脂は、従来の既知の方法を用いることによって、上述のモノマー要素から選択される要素の組み合わせから合成されてもよい。例示的な方法としては、エステル交換方法および直接的な重縮合方法が挙げられ、これを単独で、または組み合わせて使用してもよい。酸要素とアルコール要素とを反応させる場合、モル比(酸要素/アルコール要素)は、反応条件に依存してさまざまであってもよい。モル比は、通常は、直接的な重

縮合では約 1 / 1 である。エステル交換方法において、モノマー（例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールまたはシクロヘキサンジメタノール）は、減圧下で蒸留されてもよく、過剰量使用されてもよい。

【0043】

ラテックス、顔料または本開示のワックス分散物を調製するために、任意の適切な界面活性剤を使用してもよい。エマルジョン系に依存して、任意の望ましい非イオン系またはイオン系の界面活性剤、例えば、アニオン系またはカチオン系の界面活性剤が想定されてもよい。

【0044】

適切なアニオン系界面活性剤の例としては、限定されないが、ドデシル硫酸ナトリウム（S D S）、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレン硫酸ナトリウム、ジアルキルベンゼンアルキルサルフェートおよびスルホネート、アビエチン酸、Kao から入手可能な N E O G E N R (登録商標) および N E O G E N S C (登録商標) 、T a y c a C o r p . から入手可能な T a y c a P o w e r (登録商標) 、D o w C h e m i c a l C o . から入手可能な D O W F A X (登録商標) など、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0045】

適切なカチオン系界面活性剤の例としては、限定されないが、ジアルキルベンゼンアルキルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムプロミド、ベンザルコニウムクロリド、セチルピリジニウムプロミド、C₁₂, C₁₅, C₁₇-トリメチルアンモニウムプロミド、四級化ポリオキシエチルアルキルアミンのハロゲン化物塩、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、M I R A P O L (登録商標) および A L K A Q U A T (登録商標) (A l k a r i l C h e m i c a l C o m p a n y から入手可能) 、S A N I Z O L (登録商標) (ベンザルコニウムクロリド、Kao Chemicals から入手可能) など、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0046】

適切な非イオン系界面活性剤の例としては、限定されないが、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、メタロース、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ジアルキルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール (s a n o f i から A N T A R O X 8 9 0 (登録商標) 、 I G E P A L C A - 2 1 0 (登録商標) 、 I G E P A L C A - 5 2 0 (登録商標) 、 I G E P A L C A - 7 2 0 (登録商標) 、 I G E P A L C O - 8 9 0 (登録商標) 、 I G E P A L C O - 7 2 0 (登録商標) 、 I G E P A L C O - 2 9 0 (登録商標) 、 I G E P A L C A - 2 1 0 (登録商標) および A N T A R O X 8 9 7 (登録商標) として入手可能) など、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0047】

界面活性剤は、任意の望ましい量または有効な量で、例えば、反応剤の少なくとも約 0.01 重量 %、少なくとも約 0.1 重量 %、反応剤の約 10 重量 % 以下、約 5 重量 % 以下の量で使用されてもよいが、この量は、これらの範囲からなる群からはずれていてもよい。

【0048】

適切な開始剤または開始剤混合物をラテックスプロセスおよびトナープロセスに使用してもよい。いくつかの実施形態では、開始剤は、既知の遊離ラジカル重合開始剤から選択される。適切な遊離ラジカル開始剤の例としては、限定されないが、過酸化物、ペルトリフェニルアセテート、過ギ酸 t e r t - ブチル、過硫酸ナトリウム、アゾ化合物などが

10

20

30

40

50

挙げられる。

【0049】

重合されるモノマーの合計重量を基準として、開始剤は、約0.1%～約5%、約0.4%～約4%、約0.5%～約3%の量で存在していてもよいが、もっと多い量または少ない量で存在していてもよい。

【0050】

連鎖移動剤を場合により使用し、ラテックスの重合度を制御し、それによって、本開示のラテックスプロセスおよび／またはトナープロセスのラテックス生成物の分子量および分子量分布を制御してもよい。理解することができるよう、連鎖移動剤は、ラテックスポリマーの一部になってもよい。

10

【0051】

連鎖移動剤は、炭素-硫黄共有結合を有していてもよい。炭素-硫黄共有結合は、赤外線吸収スペクトルにおいて、500～800cm⁻¹の範囲の波長範囲に吸収ピークを有する。連鎖移動剤をラテックスおよびラテックスから作られるトナーに組み込む場合、吸収ピークは、例えば、400～4,000cm⁻¹の波数領域に移動してもよい。

【0052】

例示的な連鎖移動剤としては、限定されないが、n-C₃-₁5アルキルメルカプタン；分岐したアルキルメルカプタン；芳香族環を含有するメルカプタンなどが挙げられる。このような連鎖移動剤の例としては、限定されないが、ドデカンチオール、ブタンチオール、イソオクチル-3-メルカプトプロピオネット、2-メチル-5-t-ブチル-チオフェノール、四塩化炭素、四臭化炭素なども挙げられる。「メルカプタン」および「チオール」という用語は、C-SH基を意味するために相互に置き換え可能に使用されてもよい。

20

【0053】

重合されるモノマーの合計重量を基準として、連鎖移動剤は、約0.1%～約7%、約0.5%～約6%、約1.0%～約5%の量で存在していてもよいが、もっと多い量または少ない量で存在していてもよい。

【0054】

いくつかの実施形態では、場合により、標的ラテックスの分岐構造を制御するために、第1／第2のモノマー組成物に分岐剤が含まれていてもよい。例示的な分岐剤としては、限定されないが、デカンジオールジアクリレート(ADOD)、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの混合物が挙げられる。

30

【0055】

重合されるモノマーの合計重量を基準として、分岐剤は、約0%～約2%、約0.05%～約1.0%、約0.1%～約0.8%の量で存在していてもよいが、もっと多い量または少ない量で存在していてもよい。

【0056】

本開示のラテックスプロセスおよびトナープロセスにおいて、乳化は、任意の適切なプロセス(例えば、場合により高温での混合)によって行われてもよい。例えば、エマルジョン混合物を、約20～約80、約200～約400rpmに設定したホモジナイザで約1分～約20分混合してもよいが、これらの範囲からはずれた温度および時間を使用してもよい。

40

【0057】

任意の種類の反応器を制限なく使用してもよい。反応器は、内部の組成物を攪拌する手段(例えば、インペラ)を備えていてもよい。反応器は、少なくとも1つのインペラを備えていてもよい。ラテックスおよび／またはトナーを作成するために、インペラが約10～約1,000rpmの有効混合速度で操作することができるよう反応器をプロセス全体で操作することができる。

【0058】

50

モノマー添加が終了した後、冷却する前に、その条件を所定時間（例えば、約10～約300分）維持することによって、ラテックスを安定化させてもよい。場合により、上述のプロセスによって作られるラテックスは、例えば、凝集、溶解および沈殿、濾過、洗浄、乾燥などの当該技術分野で既知の標準的な方法によって単離されてもよい。

【0059】

本開示のラテックスを溶融混合またはその他の方法で種々のトナー成分（例えば、任意要素のワックス分散物、任意要素の着色剤、任意要素の凝固剤、任意要素のシリカ、任意要素の帯電向上添加剤または電荷制御添加剤、任意要素の界面活性剤、任意要素の乳化剤、任意要素の流動添加剤など）と混合してもよい。場合により、トナー組成物に配合する前に、ラテックス（例えば、固体分が約40%）を、望ましい固体分保持量になるまで希釈してもよい（例えば、固体分が約12～約15重量%）。

10

【0060】

トナーの合計重量を基準として、ラテックスは、約50%～約98%の量で存在してもよいが、これより少ない量で存在していてもよい。このようなラテックス樹脂を製造する方法は、米国特許第7,524,602号の開示に記載されるように行われてもよい。

【0061】

(b) 着色剤

種々の既知の適切な着色剤、例えば、染料、顔料、染料混合物、顔料混合物、染料と顔料の混合物などがトナーに含まれていてもよい。着色剤は、トナー中に、例えば、トナーの0～約35重量%、約1～約25重量%、約3～約20重量%の量で含まれていてもよいが、これらの範囲からはずれた量を利用してもよい。

20

【0062】

適切な着色剤の一例として、カーボンブラック、例えば、REGAL 330（登録商標）；マグネタイト、例えば、M obay マグネタイト、MO8029TMおよびMO8060TM；C olumbian マグネタイト、M API CO B LACK S（登録商標）；表面処理されたマグネタイト；P fiz er マグネタイト、CB4799TM、CB5300TM、CB5600TM、MCX6369TM；B a y F E R R O X 8600TMおよび8610TM；N orthern P igment マグネタイト、NP604TM、NP-608TM；M agno x マグネタイト、T MB-100TMまたはT MB104TMなどが挙げられるだろう。着色した顔料として、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブラウン、ブルーまたはこれらの混合物から選択されてもよい。一般的に、シアン、マゼンタまたはイエローの顔料または染料、またはこれらの混合物を使用する。この1種類以上の顔料は、一般的に水系顔料分散物として用いられる。

30

【0063】

顔料の具体例としては、S UN C hemical s 製のS UN S P E R S E 6000、F L E X I V E R S E およびA Q U A T O N E 水系顔料分散物、H E L I O G E N B L U E L 6900TM、D 6840TM、D 7080TM、D 7020TM、P Y L A M O I L B L U ETM、P Y L A M O I L Y E L L O WTM、P I G M E N T B L U E 1TM（P aul U hlich & C o m p a n y , I n c . から入手可能）、P I G M E N T V I O L E T 1TM、P I G M E N T R E D 48TM、L E M O N C H R O M E Y E L L O W D C C 1026TM、E . D . T O L U I D I N E R E DTMおよびB O N R E D CTM（D o m i n i o n C o l o r C o r p o r a t i o n , L t d . (トロント、オンタリオ) から入手可能）、N O V A P E R M Y E L L O W F G LTM、H O S T A P E R M P I N K ETM（s a n o f i 製）およびC I N Q U A S I A M A G E N T ATM（E . I . D u P o n t d e N e m o u r s & C o m p a n y から入手可能）などが挙げられる。選択可能な着色剤は、ブラック、シアン、マゼンタまたはイエロー、およびこれらの混合物である。マゼンタ着色剤の例は、C o l o r I n d e x (C I) でC I 60710として特定される

40

50

, 9 - ジメチル - 置換キナクリドンおよびアントラキノン染料、Color Index で CI 26050 として特定されるジアゾ染料である CI Dispersed Red 15、CI Solvent Red 19 などである。シアンの具体例としては、銅テトラ(オクタデシルスルホンアミド)フタロシアニン、Color Index で CI 74160 として特定される x - 銅フタロシアニン顔料、CI Pigment Blue、Pigment Blue 15:3、Color Index で CI 69810 として特定される Anthrathrene Blue、Special Blue X - 2137 などが挙げられる。イエローの具体例は、ジアリーリドイエロー - 3, 3 - ジクロロベンジデンアセトアセトアニリド、Color Index で CI 12700 として特定されるモノアゾ顔料、CI Solvent Yellow 16、Color Index で Foron Yellow SE / GLN として特定されるニトロフェニルアミンスルホンアミド、CI Dispersed Yellow 33、2, 5 - ジメトキシ - 4 - スルホンアニリドフェニルアゾ - 4' - クロロ - 2, 5 - ジメトキシアセトアセトアニリド、Permanent Yellow FGL である。着色したマグネタイト(例えば、MAPICO BLACKTM およびシアン成分の混合物)を着色剤として選択してもよい。例えば、Levanyl Black A-SF (Miles, Bayer) および Sunperse Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals) および着色した染料、例えば、Neopen Blue (BASF)、Sudan Blue OS (BASF)、PV Fast Blue B2G01 (sanofi)、Sunperse Blue BHD 6000 (Sun Chemicals)、Irgalite Blue BCA (Ciba-Geigy)、Paliogen Blue 6470 (BASF)、Sudan III (Matheson, Coleman, Bell)、Sudan II (Matheson, Coleman, Bell)、Sudan IV (Matheson, Coleman, Bell)、Sudan Orange G (Aldrich)、Sudan Orange 220 (BASF)、Paliogen Orange 3040 (BASF)、Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich)、Paliogen Yellow 152, 1560 (BASF)、Lithol Fast Yellow 0991K (BASF)、Paliotol Yellow 1840 (BASF)、Neopen Yellow (BASF)、Novoperm Yellow FG 1 (sanofi)、Permanent Yellow YE 0305 (Paul Uhlich)、Lumogen Yellow D0790 (BASF)、Sunperse Yellow YHD 6001 (Sun Chemicals)、Sucos-Gelb L1250 (BASF)、Sucos-Yellow D1355 (BASF)、Hostaperm Pink E (sanofi)、Fanal Pink D 4830 (BASF)、Cinquasia Magenta (DuPont)、Lithol Scarlet D3700 (BASF)、Toluidine Red (Aldrich)、Scarlet for Thermoplast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann, CA)、E.D. Toluidine Red (Aldrich)、Lithol Rubine Toner (Paul Uhlich)、Lithol Scarlet 4440 (BASF)、Bon Red C (Dominion Color Co.)、Royal Brilliant Red RD-8192 (Paul Uhlich)、Oracet Pink RF (Ciba-Geigy)、Paliogen Red 3871K (BASF)、Paliogen Red 3340 (BASF)、Lithol Fast Scarlet L4300 (BASF)、上述の組み合わせなどの他の既知の着色剤を選択してもよい。

【0064】

(c) ワックス

ポリマー樹脂に加え、本開示のトナーは、ワックスも含んでいてもよく、1種類のワックスまたは2種類以上の異なるワックスのいずれかであってもよい。含まれる場合、ワッ

10

20

30

40

50

クスは、例えば、トナー粒子の約 1 w t % ~ 約 2 5 w t % 、約 5 w t % ~ 約 2 0 w t % の量で存在していてもよい。ワックスの融点は、少なくとも約 60 °C 、少なくとも約 70 °C 、少なくとも約 80 °C であってもよい。選択可能なワックスとしては、例えば、重量平均分子量が約 5 0 0 ~ 約 2 0 , 0 0 0 、約 1 , 0 0 0 ~ 約 1 0 , 0 0 0 のワックスが挙げられる。ワックス粒子は、大きさが約 1 2 5 n m ~ 約 2 5 0 n m 、約 1 5 0 ~ 約 2 2 5 n m 、約 1 7 5 ~ 約 2 0 0 n m であってもよい。

【 0 0 6 5 】

使用可能なワックスとしては、例えば、ポリオレフィン、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリブテンワックス、例えば、A l l i e d C h e m i c a l および P e t r o l i t e C o r p o r a t i o n から市販されているもの、例えば、B a k e r P e t r o l i t e 製の P O L Y W A X TM ポリエチレンワックス、M i c h a e l m a n , I n c . D a n i e l s P r o d u c t s C o m p a n y 製のワックスエマルション、E a s t m a n C h e m i c a l P r o d u c t s , I n c . から市販の E P O L E N E N - 1 5 TM 、三洋化成工業株式会社から入手可能な低重量平均分子量ポリプロピレン V I S C O L 5 5 0 - P TM ；植物系ワックス、例えば、カルナバワックス、米ろう、カンデリラワックス、和蝋、ホホバ油；動物系ワックス、例えば、蜜蠟；鉱物系ワックスおよび石油系ワックス、例えば、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、微結晶性ワックスおよび F i s c h e r - T r o p s c h ワックス；高級脂肪酸および高級アルコールから得られるエステルワックス、例えば、ステアリン酸ステアリルおよびベヘン酸ベヘニル；高級脂肪酸および一価または多価の低級アルコールから得られるエステルワックス、例えば、ステアリン酸ブチル、オレイン酸プロピル、グリセリドモノステアレート、グリセリドジステアレートおよびペンタエリスリトールテトラベヘネート；高級脂肪酸および多価アルコールマルチマーから得られるエステルワックス、例えば、ジエチレングリコールモノステアレート、ジプロピレングリコルジステアレート、ジグリセリルジステアレートおよびトリグリセリルテトラステアレート；ソルビタン高級脂肪酸エステルワックス、例えば、ソルビタンモノステアレートおよびコレステロール高級脂肪酸エステルワックス、例えば、ステアリン酸コレステリルが挙げられる。使用可能な官能基化されたワックスの例としては、例えば、アミン、アミド、例えば、M i c r o P o w d e r I n c . から入手可能な A Q U A S U P E R S L I P 6 5 5 0 TM 、S U P E R S L I P 6 5 3 0 TM 、フッ素化ワックス、例えば、M i c r o P o w d e r I n c . から入手可能な P O L Y F L U O 1 9 0 TM 、P O L Y F L U O 2 0 0 TM 、P O L Y S I L K 1 9 TM 、P O L Y S I L K 1 4 TM 、混合してフッ素化したもの、アミドワックス、例えば、これも M i c r o P o w d e r I n c . から入手可能な M I C R O S P E R S I O N 1 9 TM 、イミド、エステル、四級アミン、カルボン酸またはアクリルポリマー＝エマルション、例えば、J O N C R Y L 7 4 TM 、8 9 TM 、1 3 0 TM 、5 3 7 TM および 5 3 8 TM (すべて S C J o h n s o n W a x から入手可能)、A l l i e d C h e m i c a l および P e t r o l i t e C o r p o r a t i o n から入手可能な塩素化されたポリプロピレンおよびポリエチレン、および S C J o h n s o n ワックスが挙げられる。いくつかの実施形態では、上のワックスの混合物および組み合わせも使用してもよい。

【 0 0 6 6 】

(d) トナーの調製

当該技術分野の技術常識の範囲内にある任意の方法によって、トナー粒子を調製してもよい。トナー粒子の製造に関連する実施形態を、E A プロセスに関して以下に記載しているが、例えば、米国特許第 5 , 2 9 0 , 6 5 4 号および第 5 , 3 0 2 , 4 8 6 号に開示される懸濁およびカプセル化のプロセスのような化学プロセスを含む、トナー粒子を調製する任意の適切な方法を用いてもよい。

【 0 0 6 7 】

バッチ反応器中、混合物を作成するために上述のように、E A プロセス(例えば、少なくとも 1 つのポリエステル樹脂、少なくとも 1 つのスチレン / アクリレート樹脂、任意要

10

20

30

40

50

素のワックスおよび任意の他の望ましい添加剤または必要な添加剤、および上述の樹脂を含むエマルション（場合により界面活性剤を含む）の混合物を凝集させることを含むプロセス）によってトナー組成物を調製してもよい。得られる混合物のpHを、酸（例えば、酢酸、硝酸など）を用いて調節してもよい。いくつかの実施形態では、混合物のpHを約2～約4.5に調節してもよい。さらに、いくつかの実施形態では、混合物を均質化してもよい。混合物を均質化した場合、毎分約600～約4,000回転（rpm）で混合することによって均質化を行ってもよい。均質化は、任意の適切な手段によって、例えば、IKA ULTRA TURRAX T50プローブホモジナイザを用いて達成されてもよい。

【0068】

10

ポリエステルと、スチレン／アクリレート樹脂とを任意要素の界面活性剤と混合して樹脂エマルションを作成する。樹脂粒子は、大きさが約100nm～約250nm、約120nm～約230nm、約130nm～約220nmであってもよいが、粒径は、これらの範囲からはずれてもよい。次いで、合わせたハイブリッド樹脂粒子を、設計上の選択として、任意要素のワックス、任意要素の着色剤および他のトナー試薬と合わせる。

【0069】

上の混合物を調製した後、凝集剤（または凝固剤）を混合物に加える。適切な凝集剤としては、例えば、二価のカチオンまたは多価カチオン材料の水溶液が挙げられる。凝集剤は、例えば、ポリハロゲン化アルミニウム、例えば、ポリ塩化アルミニウム（PAC）、または対応する臭化物、フッ化物または塩化物、ポリアルミニウムシリケート、例えば、ポリアルミニウムスルホシリケート（PASS）、および塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、シウ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、臭化マグネシウム、塩化銅、硫酸銅およびこれらの組み合わせを含む水溶性金属塩であってもよい。いくつかの実施形態では、樹脂のガラス転移温度（T_g）より低い温度で凝集剤を混合物に加えてよい。

20

【0070】

20

例えば、約0.1パーセントハンドレッド（pph）～約5pph、約0.25pph～約4pphの量で凝集剤を混合物に加え、トナーを作成してもよい。

30

【0071】

粒子の凝集および融着を制御するために、凝集剤を長期間にわたって混合物に秤量しつつ加えてよい。例えば、約5～約240分、約30～約200分にわたって凝集剤を混合物に秤量しつつ加えてよい。混合物を攪拌状態に維持しつつ、いくつかの実施形態では、約50rpm～約1,000rpm、約1000rpm～約5000rpmに維持しつつ、樹脂のT_gより低い温度で凝集剤の添加を行ってもよい。

【0072】

このように、高温に維持するか、または、例えば約40～約100の温度までゆっくりと上げ、この温度で、攪拌を維持しつつ、混合物を約0.5時間～約6時間、約1時間～約5時間保持することによって凝集を進め、凝集した粒子を得てもよい。

40

【0073】

所定の望ましい粒径が得られるまで、粒子を凝集させてもよい。当該技術分野で知られているように、例えば平均粒径の場合にはCOULTER COUNTERを用いて粒径を監視してもよい。いくつかの実施形態では、粒径は、約4～約7μm、約4.5～約6.5μm、約5～約6μmであってもよい。

【0074】

トナー粒子の望ましい最終粒径が達成されたら、塩基を用い、混合物のpHを約6～約10、約5～約8の値に調節してもよい。pHの調節を利用し、トナー粒子の成長を凍結（すなわち、停止）させてよい。トナー粒子の成長を停止させるために用いられる塩基は、任意の適切な塩基（例えば、アルカリ金属水酸化物、例えば、水酸化ナトリウム、水

50

酸化カリウム、水酸化アンモニウム、これらの組み合わせなど)であってもよい。いくつかの実施形態では、pHを上述の望ましい値に調節しやすくするために、キレート剤(例えば、エチレンジアミン四酢酸(EDTA))を加えてよい。

【0075】

トナーの光沢は、粒子に保持されている金属イオン(例えば、Al³⁺)の量によって影響を受けることがある。いくつかの実施形態では、保持されている金属イオン(例えば、Al³⁺)の量は、本開示のトナー粒子において、約0.1pph～約1pph、約0.25pph～約0.8pphであってもよい。

【0076】

(e) シェル

いくつかの実施形態では、凝集したトナー粒子にシェルを塗布してもよい。任意の1つ以上の上述のアモルファス樹脂または当該技術分野で既知のアモルファス樹脂をシェル樹脂として利用してもよい。凝集した粒子に、当業者の技術の範囲内にある任意の方法によってシェル樹脂を塗布してもよい。生成した凝集トナー粒子の上に樹脂がシェルを生成するように、上述の凝集した粒子を前記エマルションと合わせる。

10

【0077】

トナー粒子は、直径が約4～約8μm、約5～約7μmであってもよく、任意要素のシェル要素は、トナー粒子の約20～約40重量%、約22～約36重量%、約24～約32重量%含まれていてもよい。いくつかの実施形態では、シェルは、凝集したトナー粒子またはコア粒子よりも高いT_gを有する。

20

【0078】

いくつかの実施形態では、シェルを作成するために、光開始剤、分岐剤などが樹脂混合物に含まれていてもよい。いくつかの実施形態では、シェル樹脂は、本明細書に記載する任意の界面活性剤を含むエマルションであってもよい。シェルは、導電性材料(例えば、着色剤、例えば、カーボンブラック)を含んでいてもよい。

【0079】

(f) 融着

所望の粒径になるまで凝集させ、上述のようにシェルを塗布した後、粒子が所望の最終形状になるまで融着させ、融着は、例えば、混合物を約55～約100の温度、約60～約95まで加熱し、この温度は、可塑化を防ぐために、結晶性樹脂の融点よりも低くてもよい。もっと高い温度または低い温度を使用してもよく、この温度は、使用される樹脂の関数であることが理解される。

30

【0080】

融着を約1分～約9時間、約2分～約4時間かけて進めてもよいが、例えば、バッチ反応器またはマイクロ反応器中で凝集を行うかに依存して、これらの範囲からはずれた時間を適用してもよい。

【0081】

連続的なシステムまたは反応器において、またはマイクロ反応器において、反応器を通る一方の様式で、容積を減らした試薬を向かわせる。バッチまたは連続的な反応器からの凝集した粒子および反応剤(多くはスラリーである)を、連続的な反応器中でインキュベーションするために、適切な材料で構成される連通するデバイス(例えば、ライン、導路、管など)によって、連続的、不連続的に供給するか、または制御可能な速度および制御可能な量で秤量しつつ加える。連通するデバイスが含まれていてもよく、連続的な反応器は、反応器内の内容物の温度を制御するための1つ以上のデバイス(例えば、加熱要素または冷却要素)を備える。加熱要素または冷却要素は、連通デバイスまたは反応器または反応器ユニット内の連通した反応剤および連続的な反応器中の凝集粒子のための制御された温度プロフィールまたは特定の温度プロフィールを得るために、連通デバイスに沿って、連続的な反応器の流路に沿って配置されていてもよい。ポンプまたは促進デバイスによって、バッチ反応器から連続的な反応器へとスラリーを移動させることができる。連続的な反応器は、その中を流れる望ましい流速を維持するために他の促進デバイスを備えて

40

50

いてもよい。

【0082】

連続的な反応器は、一連の管、経路、空洞、管状の空隙、部分的に平坦な空隙、または管状の空隙など、任意の適切な流路を有していてもよく、このような複数の連続的な反応器は、例えば、マニホールドによって並行に接続し、反応器を含む複数のデバイスを通る並行する連続した直進する流路を与えてよい。連続的な反応器は、1つ以上の温度制御デバイス（例えば、加熱要素または冷却要素）を備えていてもよく、直進する並行な流路を浸し、反応が起こる流路に沿って適切な温度または温度プロフィールを与えるように液体（例えば、油）を含んでいてもよい。連通デバイス（例えば、ライン、導路、管など）によって、流路を出口デバイスに接続し、反応した混合物を、生成物を受ける容器に向かわせてよい。反応装置を、試薬および流体の沸点を下げるような圧力下で操作し、移動を妨げず、または連続して移動させ、反応器の中で反応混合物の均一の流れを確保してもよい。

10

【0083】

いくつかの実施形態では、目的の連続的な反応器は、複数のユニット（例えば、約4つの領域、流路、流体の流路、ゾーン、サブパート、セクションなど）を備えており、それぞれの領域、ゾーンなどは、その中に含まれるスラリーのために異なる環境または異なる条件を与える。例えば、ある領域は、融着のための温度上昇条件を与え、別のその後のゾーンは、粒子の融着が起こるゾーンであってよい。いくつかの実施形態では、反応器は、連続した流路を与えるように操作可能に接続した複数のユニット、部分、構成要素などを備え、それぞれのユニットは、含まれるスラリーのために異なる環境を与え、トナー現像の別個のプロセスが起こる。

20

【0084】

融着の後、混合物を室温（例えば、約20～約25）まで冷却してもよい。所望な場合、迅速に冷却してもよく、またはゆっくりと冷却してもよい。適切な冷却方法は、反応器の周囲のジャケットに冷水を導入することを含んでいてもよい。冷却した後、トナー粒子を、場合により、水で洗浄し、その後乾燥させてもよい。任意の適切な方法、例えば、凍結乾燥によって乾燥を行ってよい。

30

【0085】

（g）添加剤

所望な場合、または必要な場合、トナー粒子は、他の任意要素の添加剤を含有していてよい。例えば、トナーは、任意の既知の電荷添加剤を、トナーの約0.1～約10wt%、約0.5～約7wt%の量で含んでいてもよい。このような電荷添加剤の例としては、ハロゲン化アルキルピリジニウム、硫酸水素塩、米国特許第3,944,493号、第4,007,293号、第4,079,014号、第4,394,430号、第4,560,635号に記載の電荷制御添加剤、負の帯電向上添加剤、例えば、アルミニウム錯体などが挙げられる。

【0086】

洗浄または乾燥の後、表面添加剤をトナー組成物に加えてもよい。このような表面添加剤の他の例としては、例えば、金属塩、脂肪酸の金属塩、コロイド状シリカ、金属酸化物、チタン酸ストロンチウム、これらの混合物などが挙げられる。表面添加剤は、トナーの約0.1～約10wt%、約0.5～約7wt%の量で存在していてよい。このような添加剤の例としては、米国特許第3,590,000号、第3,720,617号、第3,655,374号、第3,983,045号に開示されるものが挙げられる。他の添加剤としては、ステアリン酸亜鉛およびAEROSIL R972（登録商標）（Degussa）が挙げられる。米国特許第6,190,815号および第6,004,714号のコーティングされたシリカも、トナーの約0.05～約5%、約0.1～約2%の量で存在していてよく、凝集中に添加剤を加えてもよく、または生成したトナー生成物にブレンドしてもよい。

40

【0087】

50

トナー粒子の特徴を任意の適切な技術および装置によって決定してもよい。体積平均粒径、 D_{50v} 、数平均粒径、 D_{16n} 、 D_{50n} 、GSD_v、GSD_nなどは、粒子および粒子の集合を特性決定する有用なパラメーターの一例である。製造業者によって推奨されるように操作された測定装置、例えば、Beckmann Coulter MULTISIZER 3によって、このような測定情報を得てもよい。累積的な粒度分布を使用し、種々の集合のパラメーターを得ることができ、これを使用し、例えば、メジアン径、粗粒子の量、微粒子の量などを決定することができる。微粒子の相対的な量を D_{50n}/D_{16n} 値から決定することができ、約1.25未満、約1.24未満、約1.23未満、またはもっと小さくてもよい。集合中の微粒子の割合は、約3.5%未満、約3%未満、約2.5%未満、またはもっと少なくてよい。

10

【0088】

本開示の方法を利用し、望ましい光沢度を得てもよい。従って、例えば、トナーの光沢度は、Gardnerデバイスを用いて測定した場合、約20光沢単位(gu)～約100gu、約50gu～約95gu、約60gu～約90guの光沢度であってもよい。

【0089】

いくつかの実施形態では、本開示のトナーを低融点トナー、例えば、超低融点(ULM)トナーとして利用してもよい。いくつかの実施形態では、乾燥トナー粒子は、外部表面添加剤を除き、以下の特徴を有していてもよい。

(1) 真円度が約0.9～約1(例えば、Sysmex 3000を用いて測定)、約0.95～約0.99、約0.96～約0.98；

(2) Tgが約45から約60、約48～約55；および/または

(3) g/10分(5kg/130)でのメルトフローインデックス(MFI)が約79.0～約172.5。

20

【0090】

トナーは、種々のRH条件にさらされたとき、望ましい帯電特徴を有していてもよい。低湿度ゾーン(Bゾーン)は、約21/15%RHであってもよく、一方、高湿度ゾーン(Aゾーン)は、約27/85%RHであってもよい。コア中にスチレン/アクリレート樹脂が含まれると、類似するが、コアにポリエステルのみを含むトナーと比較して、複数の環境条件でトナー粒子に優れた帯電性を与える。スチレン/アクリレート樹脂が存在すると、1つより多いゾーン(例えば、AゾーンおよびBゾーン)での試験および最適化された性能によってわかるように、複数の環境条件で最適化されたもとと丈夫なトナー粒子を得るように組成物を調整し、または変更することができる。スチレン/アクリレート樹脂は、ポリエステルのみのトナーのあまり望ましくない特性も減らすか、または低下させる。

30

【0091】

(D) 現像剤

このようにして作られたトナー粒子を現像剤組成物に配合してもよい。例えば、トナー粒子を担体粒子と混合し、2成分現像剤組成物を得てもよい。現像剤中のトナー濃度は、現像剤の合計重量の約1重量%～約25重量%であってもよく、現像剤組成物の残りは担体である。しかし、異なるトナーおよび担体の割合を使用し、望ましい特徴を有する現像剤組成物を得てもよい。

40

【0092】

(a) 担体

トナー粒子と混合するための担体粒子の例としては、トナー粒子とは反対の極性の電荷を静電的に与えることができる粒子が挙げられる。適切な担体粒子の具体例としては、顆粒状ジルコン、顆粒状ケイ素、ガラス、鋼鉄、ニッケル、フェライト、鉄フェライト、二酸化ケイ素、1種類以上のポリマーなどが挙げられる。他の担体としては、米国特許第3,847,604号、第4,937,166号、第4,935,326号に開示されるものが挙げられる。

50

【0093】

いくつかの実施形態では、担体粒子は、コアと、コアの上にコーティングとを有していてもよく、コーティングは、帯電列に近接していないポリマーまたはポリマー混合物から作られてもよく、例えば、本明細書に教示されるもの（例えば、目的のハイブリッド）、または当該技術分野で既知のものであってもよい。コーティングは、フルオロポリマー、スチレン、シランのターポリマーなどを含んでいてもよい。コーティングは、コーティングの重さが、例えば、担体の約0.1～約10重量%であってもよい。

【0094】

種々の有効で適切な手段、例えば、カスケードロール混合、タンブリング、粉碎、振とう、静電粉末雲噴霧、流動床混合、静電ディスク処理、静電カーテン処理、これらの組み合わせなどを使用し、担体コア表面にポリマーを塗布してもよい。次いで、担体コア粒子およびポリマーの混合物を加熱し、ポリマーを溶融し、担体コアに融合することができる。次いで、コーティングされた担体粒子を冷却し、その後、望ましい粒径になるように分級してもよい。

10

【0095】

(E) 画像形成デバイス

米国特許第4,295,990号に開示されるものを含め、静電印刷プロセスまたは電子写真プロセスでトナーを使用してもよい。いくつかの実施形態では、例えば、磁気ブラシによる現像、単成分のジャンピング現像、ハイブリッドスカベンジレスによる現像（HSD）などの任意の既知の種類の画像現像システムを画像現像デバイスに用いてもよい。これらの現像システムおよび類似の現像システムは、当業者の常識の範囲内である。

20

【0096】

カラープリンタは、一般的に、異なる色を保有する4つの筐体を使用し、黒色と、標準的な印刷色（シアン、マゼンタおよびイエロー）に基づき、完全なカラー画像を作成する。しかし、いくつかの実施形態では、5つの筐体、6つの筐体またはもっと多くの筐体を有する画像作成デバイスを含め、さらなる筐体が望ましい場合があり、それによって、広範囲の色（広範囲の色域）を印刷するためのさらなるトナー色を有する能力を与える。

【0097】

以下の実施例は、本開示の実施形態を示すために提示される。実施例は、単なる説明を意図しており、本開示の範囲を限定することを意図していない。また、特に指示のない限り、部およびパーセントは、重量基準である。本明細書で使用する場合、「室温」は、約20～約30の温度を指す。

30

【実施例】

【0098】

実施例1：連続的な融着におけるEAハイブリッドトナー（10%スチレン/アクリレート樹脂）

20ガロンの反応器中、コア粒子の調製および凝集を行った。28.72kgの脱イオン水（DIW）、3.790kgのシアン顔料分散物、3.440kgのIGID1509ワックス分散物、7.296kgのアモルファスHMWポリエステルラテックス（200nm、76600MW）、7.296kgのアモルファスLMWポリエステルラテックス（200nm、18100MW）、2.232kgの結晶性ポリエステルラテックス（200nm、22200MW）および1.384kgのポリスチレン/ブチルアクリレートラテックス（185nm、34500MW、 T_g 51）を含むエマルションを混合してコア粒子を作成した。次いで、コア粒子を望ましい粒径まで凝集させ、凝集を止めた。アモルファス樹脂のシェル（28wt%）を粒子に加えた。次いで、49の温度でスラリーを、280ml/分の流速で連続した凝集装置に供給し、温度を融着温度である92まで上げ、この時点で、スラリーを2つの滞留時間のコイルに進ませた。連続的な反応器の合計容積は280mlであった。融着したスラリーを、最後の熱交換器で22の温度まで急冷し、望ましい粒径のハイブリッドトナー粒子を得た（例えば、約5μm～約6μm）。このトナー粒子を以下の実施例5のAとして特定する。

40

【0099】

50

このトナーは、融着中に分解または微粒子の増加を示さなかった。トナーを $40\text{ }\mu\text{m}$ のふるいに通して粗粒子を除去し、次いで、減圧下、BUCHNER漏斗によって母液(ML)から分離した。ML濾液は、透明であり、凝集、融着または洗浄を含むトナーを調製するための任意の工程中にMLのラテックスまたはワックスの排出が存在しないことを示す。

【0100】

実施例2：バッチ融着でのEAハイブリッドトナー(10%のスチレン/アクリレート樹脂)

実施例1に記載するように、ただし、融着を20ガロンのバッチ反応器中、バッチ状態で行い、トナー粒子を調製した。最終的に急冷した粒子の仕様(例えば、粒径および形態)は、実施例1のトナーと近く、似ていた。

【0101】

実施例3：連続した融着でのEAハイブリッドトナー(5%；25%；35%および50%のスチレン/アクリレート樹脂)

実施例1に記載するように、ただし、10%のスチレン/アクリレート樹脂の代わりに、5%(B)；25%(C)；35%(D)および50%(E)スチレン/アクリレート樹脂を含むトナー粒子を調製した。DサンプルおよびEサンプルは、それぞれ微粒子の割合が大きかった。

【0102】

実施例4：バッチでの融着または連続した融着でのコントロールEAポリエステルトナーハイブリッド

実施例1または2に従い、ただし、コアを製造するための樹脂エマルションにスチレン/アクリレート樹脂を加え、ポリエステルトナー粒子を調製する。

【0103】

実施例5：トナーの帯電特性の測定

Faraday Cageプロセスによって、トナー粒子の静電電荷を測定することができる。塗料シェーカー(600rpmおよび650rpmでのRed Devil 5400)で20分間、トナーを混合する。このプロセスは、低トナースループットモードでのゼログラフィー筐体環境で加えられるのに等しいトナー粒子に対する機械エネルギーの入力をシミュレートしている。すなわち、約100～約10,000回の印刷で筐体から現像されるトナーによって印刷物の約0～約2%が覆われている印刷物を製造するゼログラフィー筐体。例えば、Aゾーン($80^{\circ}\text{F}/80\%\text{RH}$)、Bゾーン($70^{\circ}\text{F}/50\%\text{RH}$)またはJゾーン($70^{\circ}\text{F}/10\%\text{RH}$)で平衡状態にした現像剤について、静電電荷を測定する。

【0104】

実施例1および3に従って調製されたコアに5%のスチレン/アクリレート樹脂～50%のスチレン/アクリレート樹脂を含むハイブリッドトナー粒子(現像剤に配合された)の帯電特性を、実施例4のコントロールポリエステルトナー粒子と比較した。粒度分布から、高い割合の微粒子を含有する35%および50%のスチレン集合であることがわかった。

【0105】

従って、コアに10%以下のスチレン/アクリレート樹脂を含むハイブリッドトナー粒子に注目した。Bゾーンでの静電帯電は、ポリエステルのみのコントロールトナーと比較して、ハイブリッドトナーでは低下していることがわかった。D_{50n}/D_{16n}値は、ポリエステルのみのコントロールでは1.24であるのに対し、1.219(5%)および1.211(10%)であった。微粒子の割合は、ポリエステルのみのコントロールでは3.1%であるのに対し、1.88%(5%)および2.34%(10%)であった。従って、5%または10%のスチレン/アクリレート樹脂がトナーコア中に存在する場合、微粒子の量は少ない。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 08 J 3/16 (2006.01)	C 08 J 3/16	C F D
G 03 G 9/08 (2006.01)	G 03 G 9/08	3 1 1
	G 03 G 9/08	3 6 5
	G 03 G 9/08	3 2 5

(72)発明者 チー・ミン・チェン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14625 ロチェスター カードガン・スクエア 26

(72)発明者 エリック・ジェイ・ヤング

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580 ウェブスター サミットヴィル・ドライブ 11
04

(72)発明者 ランディ・ピー・ティン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14610 ロチェスター イースト・アベニュー 2135
アパートメント エイチ

(72)発明者 ジェイ・エル・シュナイダー

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14424 キャナンデーグア ウッド・ストリート 12

(72)発明者 チュ・ティー・チャング

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580 ウェブスター カントリー・マナー・ウェイ 1
24F ターム(参考) 2H500 AA01 AA08 CA03 CA06 EA03A EA34B EA39B EA42B EA44B EA45B
EA60A

4F070 AA18 AA32 AA47 DA39 DC02 DC14

4J002 BC072 BG042 CF031 GB00