

(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2014-118569

(P2014-118569A)

(43) 公開日 平成26年6月30日(2014.6.30)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8G 63/123 (2006.01)		CO8G 63/123		2H500
GO3G 9/087 (2006.01)		GO3G 9/08 331		4J029

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-251833 (P2013-251833)	(71) 出願人	596170170
(22) 出願日	平成25年12月5日 (2013.12.5)		ゼロックス コーポレイション
(31) 優先権主張番号	13/718, 424		XEROX CORPORATION
(32) 優先日	平成24年12月18日 (2012.12.18)		アメリカ合衆国、コネチカット州 068
(33) 優先権主張国	米国 (US)		56、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 4
			5
		(74) 代理人	110001210
			特許業務法人YKI国際特許事務所
		(74) 代理人	100093861
			弁理士 大賀 真司
		(74) 代理人	100129218
			弁理士 百本 宏之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー用のバイオベースの分岐樹脂

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】石油から得られるモノマーを用いて製造されるポリエステル樹脂に替わるバイオベースの分岐ポリエステル樹脂及び当該樹脂を含む画像形成装置用のトナーの提供。

【解決手段】(i)(a)ヒドロキシドナーと、(b)環状ポリヒドロキシラクセブタと、(c)任意で触媒と、の縮合産物、及び(ii)ポリ酸を含み、約90%を超えるバイオベースである、バイオベースの分岐ポリエステル樹脂。当該バイオベースの分岐ポリエステル樹脂を含むトナー。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バイオベースの分岐ポリエステル樹脂であって：

- (i) (a) ヒドロキシルドナーと；
- (b) 環状ポリヒドロキシルアクセプタと；
- (c) 任意で触媒と、

の縮合産物：および

- (i i) ポリ酸

を含み、

約 90% を超えるバイオベースである、バイオベースの分岐ポリエステル樹脂。

10

【請求項 2】

前記ヒドロキシルドナーは、グリセロール、グリセロールカーボネート、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンおよびヘキサントリオールからなる群から選択される、請求項 1 に記載のバイオベースの分岐ポリエステル樹脂。

【請求項 3】

前記環状ポリヒドロキシルアクセプタは、アピエチン酸、ネオアピエチン酸、パルストリン酸、レボピマール酸、ジヒドロアピエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸およびこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 に記載のバイオベースの分岐ポリエステル樹脂。

【請求項 4】

前記ポリ酸は、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、ドデシルコハク酸、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、ドデカン二酸およびこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 に記載のバイオベースの分岐ポリエステル樹脂。

20

【請求項 5】

- (i) (a) グリセリンカーボネートおよび / またはグリセロールと；

(b) アピエチン酸、ネオアピエチン酸、パルストリン酸、レボピマール酸、ジヒドロアピエチン酸、ピマール酸、イソピマール酸およびこれらの組合せからなる群から選択されるロジン酸と；の重縮合産物：および

(i i) コハク酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ドデシルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸およびアゼライン酸からなる群から選択されるポリ酸

30

を含む、バイオベースの分岐ポリエステル樹脂。

【請求項 6】

樹脂の約 0.01 重量% から約 20 重量% のゲル含量を含む、請求項 5 に記載のバイオベースの分岐ポリエステル樹脂。

【請求項 7】

請求項 1 に記載のバイオベースの分岐ポリエステル樹脂を含むトナー。

【請求項 8】

請求項 5 に記載のバイオベースの分岐ポリエステル樹脂を含むトナー。

40

【請求項 9】

請求項 7 に記載のトナーを含む現像剤。

【請求項 10】

請求項 8 に記載のトナーを含む現像剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、一般にバイオベースの分岐ポリエステル樹脂、ならびにこのようなバイオベースの分岐ポリエステル樹脂を含むトナー組成物および現像剤等に関するものである。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

多くのポリエステル系のトナーが、石油から得られるモノマーを用いて導き出される、または人工材料である。環境および健康に対する影響への関心が高まり、トナーの生産および使用に関連した健康リスクおよび負の環境影響を減らすのに適した試薬代替物を見出すことについての関心および/または必要がある。

【 0 0 0 3 】

そして、トナーに有用なポリマー樹脂に、健康および環境に対する負の影響をより低くした試薬を使用することが所望される。

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 4 】

本開示は、バイオベースの分岐ポリエステル樹脂であって、画像形成装置用のトナーを製造する際に用いられる生物分解可能な試薬を含み、樹脂のバイオベースの含量が、約90%を超えてよい、約95%を超えてよい、約99%を超えてよい、約100%に及んでよい、バイオベースの分岐ポリエステル樹脂を提供する。

【 0 0 0 5 】

開示されるバイオベースの分岐ポリエステル樹脂は、(a)1つまたは複数の環を含む環状ポリヒドロキシラクセプタの縮合産物(2つ以上の環が存在する場合、2つ以上の環は融合され得る(例えば、ロジン酸));および(b)ヒドロキシドナー(グリセリンカーボネート等)を含む。いずれの試薬も、1つまたは複数の官能基を含んでよく(縮合産物上で見られることになる)、少なくとも2つのヒドロキシ基(これらはそれぞれ、エステル化反応においてカルボン酸基との結合に利用可能である)を含む。縮合産物(ポリオール)は、エステル化反応においてポリ酸またはポリエステル試薬と反応し、ポリエステルポリマーを産出する。

【 0 0 0 6 】

環状ポリヒドロキシラクセプタの例がロジン酸(アビエチン酸等)である。開環縮合反応において例えばグリセリンカーボネートで処理されると、プロピレングリコール残基がカルボキシ基に加えられて、エステル化反応における反応の2つのヒドロキシ基が提供される。任意で第1触媒が縮合反応に含まれてよい。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 7 】

本開示は、実質的に100%バイオベースであってよいことから、石油系の合成用モノマーに依存せず、かつ生物分解性である、短鎖の分岐ポリエステルを記載する。分岐ポリマーは、線状および架橋ポリマーまたはポリマーネットワークと異なり、改善された特性および性能を発揮する。低濃度であってさえ、分岐ポリマーは様々な分岐度により、溶解レオロジー、機械的挙動および結晶度に対して重大な影響を及ぼす。

【 0 0 0 8 】

「環状ポリヒドロキシラクセプタ」は、少なくとも1つの環を含む化合物である。複数の環が存在する場合、任意の2つの環が融合されてよい。ラクセプタは、化学反応のための部位である1つまたは複数の官能基を含み、このうちの少なくとも1つまたは2つは、本明細書中で記載されるヒドロキシドナーと反応性であり、少なくとも2つのヒドロキシ基を含む試薬産物を提供する。1つまたは複数のヒドロキシドナー分子との反応の後、産物は少なくとも2つのヒドロキシ基を含み、これらはそれぞれ、エステル化反応において少なくとも1つのカルボン酸基を有する化合物と反応する。ラクセプタの例として、ロジン酸(アビエチン酸、ネオアビエチン酸、バルストリン酸、ピマール酸等)、アントラセン、フェナントレンおよびジテルペン(カルノシン酸、フェルギノール等)、安息香酸(ガリウム酸等)等が挙げられる。2つの反応性ヒドロキシ基の組み込みを可能にする部位を除いて、分岐用のラクセプタは、1つまたは複数の反応部位(ヒドロキシ基等)を含んでよく、これは、ヒドロキシドナー分子、カルボン酸基、アミン基等との反応の後に産物上にて第3ヒドロキシ基となり得、最終ポリエステルポリマーにおいて

10

20

30

40

50

鎖内および鎖間の反応のための部位（すなわち分岐点）として役立ち得る。

【0009】

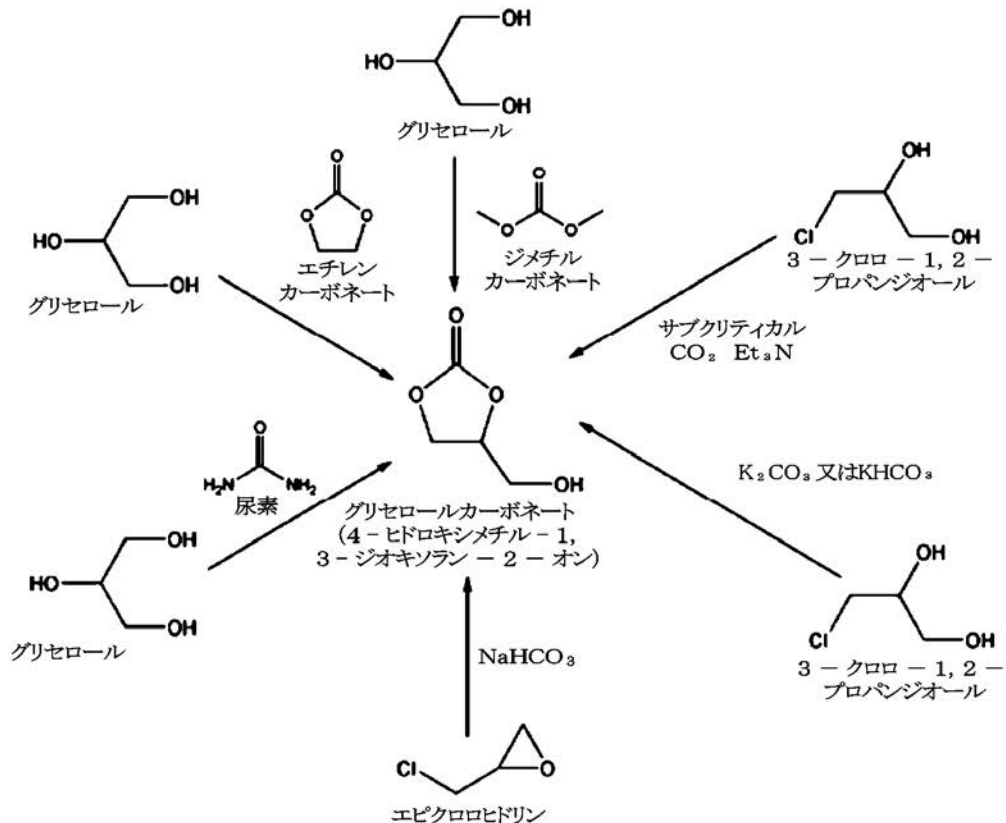
「ヒドロキシルドナー」は、アクセプタとの反応により、結果としてアクセプタに1つまたは複数の新たなまたはさらなるヒドロキシル基を含ませる化合物である。ドナーは、単一反応において、1つのヒドロキシル基、2つまたはそれ以上のヒドロキシル基をアクセプタに導入し得る。アクセプタ上の少なくとも2つのヒドロキシル基はそれぞれ、エステル化反応においてカルボン酸との反応に利用できる。ヒドロキシルドナーは当該技術分野において知られており、例として、ポリオール（グリセリン、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等）、糖アルコール（マンニトール、ソルビトール等）、複数のエトキシ基（4以上、5以上またはより多くのエトキシ基等）を有する非イオン性界面活性剤（ポリエチレンオキシド、完全に加水分解されたポリビニルアルコール等）が挙げられる。

10

【0010】

ヒドロキシルドナーの例が、グリセロールカーボネートまたはグリセリンカーボネートである。グリセリンカーボネートは商業的に入手でき、または以下で説明するように、いくつかの合成経路のいずれかを用いて得られてよい（その半分は出発材料としてグリセロールを用いる）。

【化1】



20

30

40

【0011】

グリセロールカーボネートは1つまたは複数の官能基を含むように置換されてよく、この基は、アクセプタとの反応後、アダクト上に表される。前述のように、一部のグリセリンカーボネート反応スキームは、反応物としてグリセロールを有する。上で見られるように、グリセロールはトリオールである。グリセリンカーボネート産物が、購入されるか合成されるかにかかわらず、ある量のグリセロール（例えば約3から5%の残留グリセロール）を含むことはまれではない。グリセロールは、ポリエステルポリマー内に組み込まれてよいポリオールである。グリセロールはトリオールであるので、ポリエステルポリマー内に組み込まれる場合、ペンダントヒドロキシル基は分岐剤として機能するような反応部

50

位として利用できる。

【0012】

ポリアルコール（ヒドロキシドナー（またはポリエステル化反応のためのモノマー）であってよい）が、式 $R_3 - (OH)_3$ を有してよく、 R_3 は、（１）置換される、および置換されないアルキル基を含むアルキル基であり、アルキル基にヘテロ原子が存在しても存在しなくてもよい；（２）置換される、および置換されないアルキレン基を含むアルキレン基であり、アルキレン基にヘテロ原子が存在しても存在しなくてもよい；（３）置換される、および置換されないアルキレン基を含むアリーレン基であり、アリーレン基にヘテロ原子が存在しても存在しなくてもよい；（４）置換される、および置換されないアルキレン基を含むアリールアルキレン基であり、アリールアルキレン基にヘテロ原子が存在しても存在しなくてもよく、アリールアルキレン基のアルキル部分が、線状のもの、分岐したもの、飽和したもの、不飽和なもの、および／または環状のものであってよい；あるいは（５）置換される、および置換されないアルキルアリーレン基を含むアルキルアリーレン基であり、アルキルアリーレン基のアルキル部分が、線状のもの、分岐したもの、飽和したもの、不飽和なもの、および／または環状のものであってよく、アルキルアリーレン基のアルキル部分およびアリール部分の一方または双方にヘテロ原子が存在しても存在しなくてもよい。ポリアルコールとして、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンおよびヘキサントリオールが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0013】

エステル化反応で使用するポリオールを得るためのドナー／アクセプタ反応は、当該技術分野において知られているものである。反応は、触媒を必要としてよい縮合反応であってよい。例えば、アクセプタ上のカルボン酸基にて起こる縮合反応において用いられてよい既知の触媒として、テトラエチルアンモニウムが挙げられる。

20

【0014】

開示したように合成したポリエステルポリマーは、短い長さから中程度の長さの鎖分枝を含み、その長さは、鎖間で広範囲に相互作用することなく他の鎖ともつれてネットワークを形成し、ゲルを形成し得るほどである。目的とするポリマーのゲル化は、ドナー対アクセプタの割合、ならびに分岐点および分岐の性質および程度を、実質的にゲル化を含まない（すなわち、低いレベルの分岐のみ、または分岐なし、および架橋なしの）ポリマーが得られ得るように調整することによって、制御されてよい。ポリマーのゲル化の程度は、当該技術分野で知られているようにして（例えば、ゲル透過クロマトグラフィーによって）決定されてよい。

30

【0015】

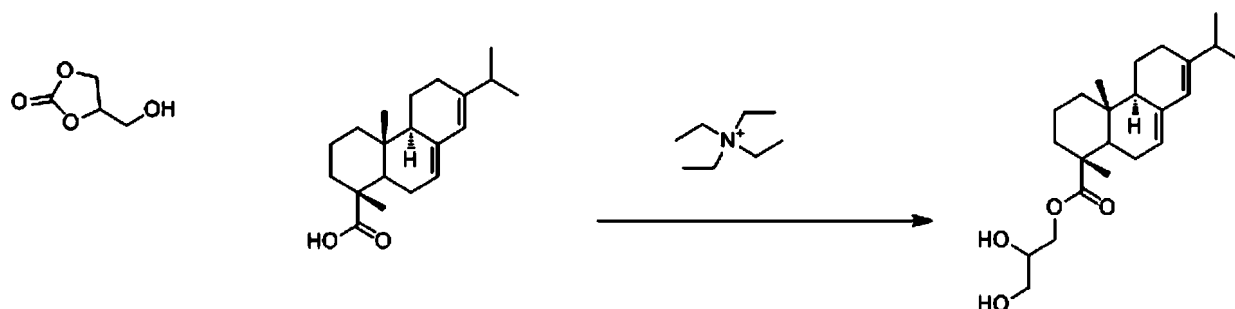
トナー結合剤として目的とする分岐ポリマーにより、ポリマー鎖のもつれ由来の弾性によるより広い融合範囲を含むトナーが提供される。分岐樹脂は、トナーがローラの高温表面に移るのを防止し得、理論に拘束されるものではないが、分岐により、最大融合温度が上昇（すなわち、ホットオフセットが低下）し得る。

【0016】

一例として、環状ポリオールポリエステル反応物の生成が、以下の反応スキームにおいて示すように、ドナーおよびアクセプタの例としてそれぞれグリセロールカーボネートおよびアピエチン酸を用いることで実行されてよい。反応において、テトラエチルアンモニウムが触媒として用いられる。

40

【化 2】



10

【0017】

ロジンジオールを形成する前述の反応は、溶媒の不在下で起こる。反応の副産物が二酸化炭素である。触媒の存在下では、グリセリンカーボネートが開環を受け、2つの遊離ヒドロキシル基が、アクセプタ分子に、カルボン酸部位でのエステル結合を介して付着する。

【0018】

ドナー対アクセプタのモル比率は約0.4 : 1から約1 : 1から約1 : 0.4であってよいが、これらの範囲外の比率が設計上の選択として用いられてよく、例えば、ドナー分子が関与するヒドロキシル基の数による。グリセリンカーボネートが用いられる場合、グリセロールは、グリセロールカーボネートの約1重量%から約10重量%、グリセロールカーボネートの約2から約8重量%、約3から約7重量%の量で存在してよいが、これらの範囲外の量が用いられてよい。

20

【0019】

このような縮合反応に適した触媒として、アンモニウム塩またはホスホニウム塩および求核体（イミダゾール等）が挙げられる。反応後に後処理（work-up）の必要はない。酸価滴定を用いて反応の完了を検出してよい；すなわち、全てのカルボン酸がグリセリンカーボネートと反応すると、反応混合物の酸価は1 mg KOH / g未満に低下する。

【0020】

前述のように合成した環状ポリオールは、ポリ酸（例えばコハク酸）および任意で第2触媒と反応して、ポリエステルポリマーを形成する。バイオベースの分岐ポリエステル樹脂は、低温から高温まで良好な粘性の移行を示し、これはエマルジョン凝集（EA）トナー用のアモルファス樹脂に特有のものである。バイオベースの分岐ポリエステル樹脂は、以下に挙げる1つまたは複数の特性を示してよいが、これらに限られるものではない：約110を超え、約120を超え、約130を超え温度での粘性（*）プラトー；約80を超え、約90を超え、約100を超え温度での貯蔵弾性率（G'）プラトー；約400から約130,000、約500から約125,000、約600から約120,000の重量平均分子量（Mw）；約400から約1600、約500から約1,550、約600から約1,500の数平均分子量（Mn）；約1から約70、約1.1から約65、約1.2から約60のPDI；および樹脂の約0.01重量%から約20重量%、約0.015重量%から約15重量%、約0.0175重量%から約10重量%のゲル含量、である。

30

40

【0021】

前述のように、目的とするバイオベースのポリエステル樹脂は短い枝を含むので、樹脂は、レオロジー測定基準を用いて特徴付けられてよい。例えば、レオロジー値が、樹脂について、TA Instruments AR-2000 Advanced Rheometer Systemを用いて測定されてよい。測定される値は、貯蔵弾性率（G'）（パスカル単位であり、変形をひずみで割った相におけるストレス、またはサンプルの弾性の尺度である）；損失弾性率（G''）（パスカル単位であり、変形をひずみで割った相から90°ずれたストレス、またはサンプルの粘性性質の尺度である）；複素粘性率（*）（パスカル・秒の単位であり、周波数で割った複素弾性率であり、剪断試験で用い

50

られる値である)； \tan (損失弾性率の貯蔵弾性率に対する比であり、サンプルのダンピング特性を表わす)；ひずみ(パーセンテージ単位であり、サンプルの変形の量であり、幾何学タイプ(例えば、平行板、円錐および張力板(*plate, tensile*))および標本寸法を考慮するために標準化される)；および (ラジアンで測定され、ひずみ波とストレス波との間の相シフトを示す角度である)を含んでよい。

【0022】

特に明記しない限り、量および状態等を表わす全ての数字は、全ての例において、用語「約」によって修飾される。「約」は、述べられている値から20%以下の変化量を示すことを意図している。また、本明細書中において使用される用語「等しい」、「類似の」、「本質的に」、「実質的に」、「近い」および「合致する」、またはこれらの文法的な変形も、一般的に許容可能な規定を有し、または少なくとも「約」と同じ意味を有するものであると理解されるべきである。

10

【0023】

「バイオベース」は、全体または実質的な部分(例えば、約90重量%から約100重量%、約95重量%から約100重量%、約98重量%から約100重量%)が、生物学的製品または再生可能な材料(植物、動物および海洋の材料を含む)または林業材料から構成される化合物または製品を意味するものである。バイオベース材料は、生物分解可能である。

【0024】

「生物分解可能な」は、一般に微生物作用による変質、または環境存在性もしくは持続性を限定する本来備わっている不安定性に対する、化合物または材料の感応性に関するものである。バイオベースの化合物は、一般に生物分解可能である。環境持続性が、ある程度の分解または変化(約50%の分解等)に必要な時間(1日、1週、1月または数年(約2年、約3年等)の期間にわたる)として測定されてよい。

20

【0025】

「線状」ポリマーとは、分岐または架橋構造なしに長鎖を形成するものである。線状ポリマーの分子鎖は絡み合っており、分子をまとめようとする力は化学的ではなく物理的であるので、例えば、熱の形で加えられるエネルギーによって弱まってよい。

【0026】

「分岐」ポリマーは、鎖内および/または2本以上の鎖間にて、部位どうしを例えば共有結合的につなぐ分割点を有する鎖を含むものであり、分岐は、モノマーサブユニット上の置換基(例えば水素原子)の、そのポリマーまたは別のポリマーの別の共有結合鎖による置換によって起こってよい。従って、分子をまとめる力は、例えば熱の形で加えられるエネルギーによる弱まりに対して、あまり影響を受けない(例えば、同様の M_w の線状ポリマーと比較して、同じ温度範囲にわたって、粘性の変化に対してより大きな抵抗性を示す；粘性プラトー)。本明細書中で規定されるように、目的とする分岐ポリマーは、分岐の相互作用を提供するが、ネットワークおよびゲルを形成する傾向のない、より短い鎖を有する。

30

【0027】

ポリエステルポリマーは、環状ポリアルコール(任意で官能化されていてよい)およびポリ酸の(任意で1つまたは複数の触媒の存在下での)重縮合によって得られてよい。本明細書中で開示されるポリエステルポリマーは、再生可能な源から容易に入手可能な材料、すなわちバイオベースであり、生物分解可能である材料から製造される。

40

【0028】

環状ヒドロキシルアクセプタの例は、ロジン酸または樹脂酸(木に広く見られるアビエチン酸(*abietic acid*もしくは*abietinic acid*またはシルビン酸としても知られている)等)である。アビエチン酸は、樹脂酸の主成分であり、松材および松樹脂の一次刺激物質であり、ロジンから単離され、ロジン(針葉樹のオレオ樹脂の固体部分)の大部分を構成するいくつかの密接に関連するカルボン酸のうち最も豊富なものである。アビエチン酸は、液中培養における種々のタイプの細菌および黴による嫌気

50

発酵により、シュウ酸、フマル酸およびリンゴ酸とともに生産されてよい (Lockwood, "Production of Organic Acids by Fermentation," in Microbial Technology, Peppier & Perlman, eds., Academic Press, New York, pp. 356 - 387 (1979) (この開示の全体が参照によって本明細書に援用される))。

【0029】

他のロジン酸として、ネオアピエチン酸、デヒドロアピエチン酸、パルストリン酸、レボピマール酸、ピマール酸、イソピマール酸およびこれらの組合せが挙げられ、ロジンから単離されるか、商業的に入手可能であるが、これらに限定されるものではない。

10

【0030】

環状ポリヒドロキシシラクセプタおよびヒドロキシルドナーを反応させることによって得られるもの以外のポリオールが、エステル化反応において用いられてよい。

【0031】

生じた環状ポリオールは、当該技術分野において知られているエステル化反応においてポリ酸と組み合わされる。ポリ酸に対する環状ポリオールの比率は一般に1であるが、その対等の比率から外れる相対量が設計上の選択として用いられてよい。反応条件および反応物は、当該技術分野において知られているものである。反応は触媒を含んでよい。

【0032】

エステル化反応に適したポリエステルモノマーおよびポリ酸モノマーは、バイオベースのものであり、既知のポリカルボン酸 (シュウ酸、マロン酸、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、ウンデカン二酸、マレイン酸、フマル酸、グルタコン酸、トラウマチン酸、ムコン酸、グルタミン酸、ジアボール酸、メチレンコハク酸等、これらの異性体、他の二酸等、クエン酸、イソクエン酸、アコニット酸、トリメシン酸、メリト酸、トリカルパリル酸、これらの異性体、および他の三酸等) を含む。少なくとも2つのカルボン酸を含み、生物分解可能である、またはそうでない本質的に任意の化合物が、本願の主題の実施において用いられてよい。

20

【0033】

重縮合触媒として、テトラアルキルチタネート；ジアルキルスズ酸化物；テトラアルキルスズ；ジアルキルスズ酸化水酸化物；およびこれらの組合せが挙げられる。触媒は、分岐ポリエステル樹脂を生成するために使用される出発ポリ酸 / ポリエステルおよび環状ポリオールに基づいて、約0.001モル%から約0.55モル%の量で使用されてよい。

30

【0034】

重縮合温度は、約150 から約250、約185 から約215 に及ぶ。過剰なポリオールは、発生させた真空下で除去されてよい。総反応時間は、約1から約32時間に及んでよい。

【0035】

バイオベースの分岐ポリエステルポリマーは、トナーの約60から約100wt%、約70から約95%、約80から約90wt%の量で存在する。バイオベースの分岐ポリエステル樹脂は、約400から約1600、約500から約1550のMn、約400から約130,000、約500から約125,000のMwを有してよいが、MwおよびMnはこれらの範囲外であってよい。バイオベースのポリエステル樹脂の分子量分布 (Mw/Mn) は、約1から約70、約1.1から約65、約1.2から約60であってよい。分岐ポリエステル樹脂は、約5 から約50、約10 から約40、約20 から約35 のガラス転移温度 (Tg) を有してよい。Tgは、他のアモルファス材料と組み合わせられる場合、それらの範囲外であってよい。バイオベースの分岐ポリエステル樹脂は、約70 から約150、約85 から約140、約95 から約120 の軟化点 (Ts) を有してよい。異なる軟化点により、異なる光沢レベルのトナーが生産されてよい。例えば、約80 から約95 の軟化点を有するバイオベースの分岐ポリエステル樹脂が、約105 以上の軟化点を有する樹脂により生産されるトナーよりも高い光沢を有す

40

50

るトナーを生産する。分岐ポリエステル樹脂は、約1から約200mg KOH/g、約2から約100mg KOH/g、約3から約50mg KOH/gの酸価を有してよい。バイオベースの分岐ポリエステルは、約0.001から約20%、約0.005から約10%、約0.01から約5%の%ゲル含量を有してよい。

【0036】

バイオベースの分岐ポリエステル樹脂は、結晶性樹脂を形成するように構成されてよい。結晶性樹脂は、生物分解可能なアモルファス分岐ポリマー樹脂との共乳化処理によってトナー組成物中に組み込まれてよい。

【0037】

前述のバイオベースの分岐ポリエステル樹脂に加えて、トナー組成物はさらに、当該技術分野で知られているような1つまたは複数のさらなる樹脂材料を含んで、所望の結果を実現してよい。1つまたは複数のさらなる樹脂材料は、例えば、アモルファス、半結晶性、または結晶性であってよく、石油源に由来してもよいし、再生可能な源由来のバイオベースであってよい。さらなる樹脂材料は、アクリレート系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂等であってよい。

10

【0038】

バイオベースの分岐ポリエステル樹脂の、1つまたは複数のさらなる樹脂（結晶性樹脂等）に対する重量部の比率は、約100:0から約50:50、約99:1から約70:30、約95:5から約80:20であってよい。

【0039】

シアン、マゼンタ、黄、赤、オレンジ、緑、茶、青またはこれらの混合物等の着色顔料が用いられてよい。さらなる顔料（または複数の顔料）が、水性顔料分散系として用いられてよい。

20

【0040】

着色剤（例えばカーボンブラック、シアン、マゼンタおよび/または黄の着色剤）は、所望の色をトナーに与えるのに十分な量で組み込まれてよい。顔料または染料は、固体基準でトナー粒子の約2重量%から約35重量%に及ぶ量で利用されてよい。

【0041】

トナー組成物は、界面活性剤を含む分散系であってよい。ポリマーおよびトナーの他の成分が組み合わせられるエマルジョン凝集法が、エマルジョンを形成するために、1つまたは複数の界面活性剤を使用してよい。

30

【0042】

1つ、または2つ以上の界面活性剤が用いられてよい。界面活性剤は、イオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤、またはこれらの組合せから選択されてよい。陰イオン界面活性剤および陽イオン界面活性剤が、用語「イオン性界面活性剤」に包含される。

【0043】

界面活性剤または界面活性剤の総量は、トナー形成組成物の約0.01重量%から約5重量%、トナー形成組成物の約0.75重量%から約4重量%、トナー形成組成物の約1重量%から約3重量%の量で用いられてよい。

【0044】

本開示のトナーは、任意でワックスを含んでよく、当該ワックスは、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混合物（以下、「ワックス」と同一に扱う）であってよい。

40

【0045】

ワックスは、トナー粒子形成用の樹脂形成組成物と組み合わせられてよい。ワックスは、含まれる場合には、例えば、トナー粒子の約1wt%から約25wt%の量で存在してよい。

【0046】

選択されてよいワックスは、例えば、約500から約20,000、約1,000から約10,000の重量平均分子量を有するワックスを含む。

50

【0047】

凝集因子が用いられてよく、無機陽イオン凝固剤（ポリ塩化アルミニウム（PAC）、ポリスルホケイ酸アルミニウム（PASS）、硫酸アルミニウム、硫酸亜鉛、硫酸マグネシウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ベリリウム、アルミニウム、ナトリウムの塩化物および他の金属のハロゲン化物（一価および二価のハロゲン化物を含む）等）であってよい。

【0048】

凝集因子は、トナーの総固体基準で、例えば、約0から約10wt%の量でエマルジョン中に存在してよい。

【0049】

封鎖剤またはキレート剤が、凝集完了後に導入されて、凝集プロセスから金属錯イオン（アルミニウム等）を封鎖または抽出してよい。従って、凝集完了後に用いられる封鎖剤、キレート剤または錯体形成剤が、錯体形成成分（エチレンジアミン四酢酸（EDTA）等）を含んでよい。

【0050】

トナー粒子は、当業者の常識の範囲内の任意の方法によって調製されてよく、例えば、エマルジョン/凝集法のいずれも、目的とするバイオベースの分岐ポリエステル樹脂と共に用いられてよい。しかしながら、トナー粒子を調製する任意の適切な方法が使用されてよく、化学プロセス（懸濁および包封プロセス等）；従来の造粒法（ジェットミリング等）；材料スラブのペレット化；他の機械的プロセス；ナノ粒子または微小粒子を生産する任意の方法；等（目的とする多面体オリゴマーシルセスキオキサンを含むポリエステル樹脂が用いられる場合）が挙げられる。

【0051】

樹脂が、溶媒に溶解されてよく、そしてエマルジョン媒体（例えば水（脱イオン水等）（任意で安定化剤および任意で界面活性剤を含む））内に混合されてよい。適切な安定化剤の例として、水溶性アルカリ金属水酸化物が挙げられる。安定化剤が用いられる場合、安定化剤は、樹脂の約0.1重量%から約5重量%の量で存在してよい。

【0052】

任意で、界面活性剤が、例えば、樹脂にさらなる安定化をもたらすために、または樹脂の乳化処理を増進するために、水性エマルジョン媒体に加えられてよい。

【0053】

例示されたEAプロセスに関する実施形態において、乳化処理後、トナー組成物が、樹脂、任意の着色剤、任意のワックスおよび他の任意の所望されるエマルジョン中の反応物の混合物を（任意で前述の界面活性剤により）凝集させ（その後任意で凝集混合物を合体させる）ことによって調製されてよい。混合物が、任意のワックス、任意の着色剤または他の材料（任意で分散系（界面活性剤を含む）であってもよい）を、樹脂形成材料を含むエマルジョン（必要な試薬を含む2つ以上のエマルジョンの混合物であってもよい）に加えることによって、調製されてよい。生じた混合物のpHは、酸（例えば酢酸、硝酸等）によって調整されてよい。実施形態において、混合物のpHは、約2から約4.5に調節されてよい。

【0054】

前述の混合物の調製後、しばしば、最初の重合反応由来のより小さな粒子（ナノメートルのサイズであることもよくある）のより大きな粒子または凝集体（マイクロメートルのサイズであることもよくある）を形成することが所望される。凝集因子が混合物に加えられる。適切な凝集因子として、例えば、二価陽イオン、多価陽イオンまたはこれらを含む化合物、および金属イオンを含む化合物の水溶液が挙げられる。

【0055】

凝集因子は、樹脂またはポリマーの T_g 未満の温度で混合物に加えられる。

【0056】

凝集因子は、反応混合物の約0.1パーセント（pph）から約1pphの量で、トナ

10

20

30

40

50

ーを形成する混合物に加えられてよい。

【0057】

凝集因子は、測定されてから経時的に混合物内に加えられてよい。例えば、因子は、約5から約240分の期間にわたって混合物に漸次加えられてよい。

【0058】

混合物が攪拌条件下（約50rpmから約1,000rpm）；樹脂またはポリマーの T_g 未満の温度（約30から約90）で維持されながら、凝集因子の添加が行われてもよい。

【0059】

粒子は、予め定めた所望の粒子サイズが得られるまで凝集できるようにされてよい。粒子サイズが、成長プロセス中に測定されてよい（例えば、平均粒子サイズについて、COULTER COUNTERによる）。従って、凝集は、例えば昇温状態で、またはゆっくり温度を上げることで（例えば約40から約100）混合物を維持し、かつその温度で混合物を約0.5時間から約6時間、約1時間から約5時間、攪拌を維持しながら保つことによって進行し、所望の凝集粒子が提供され得る。予め定めた所望の粒子サイズに到達すれば、成長プロセスを停止する。

10

【0060】

トナー粒子の特徴が、適切な任意の技術および装置によって決定されてよい。容積平均粒子径および幾何標準偏差が、Beckman Coulter MULTISIZER 3等の機器（メーカーの指示に従って操作される）を用いて測定されてよい。

20

【0061】

実施形態において、凝集粒子は、約6 μ m未満のサイズ、約2から約5 μ mのサイズであってよい。

【0062】

所望の粒子サイズへの凝集、および任意でシェルの適用の後、粒子は、形状およびサイズの不規則性を補正するために、所望の最終形状（例えば円形等）に合体されてよい。この合体は、例えば、混合物を約45から約100の温度（トナー粒子を形成するのに用いられる樹脂の T_g 以上であってよい）に加熱することによって、および/または攪拌を例えば約1000rpmから約100rpmへ弱めることによって、達成され得る。合体は、約0.01から約9時間にわたって行われてよい。

30

【0063】

凝集後および/または合体後、混合物は室温（約20から約25等）に冷却されてよい。冷却後、トナー粒子は任意で水で洗浄された後に乾燥されてよい。

【0064】

任意で融合助剤が用いられてよい。適切な融合助剤の例として、安息香酸アルキルエステル類、エステルアルコール類、グリコール/エーテル系溶媒類、長鎖脂肪族アルコール類、芳香族アルコール類、およびこれらの混合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0065】

合体剤は、合体または融合ステップの前に、所望のまたは適切な任意の量で加えられてよい。例えば、合体剤は、反応媒体における固体含量に基づいて約0.01から約10重量%の量で加えられてよい。

40

【0066】

任意のシェルが、形成されたトナー粒子、凝集体または合体粒子に適用されてよい。コアに適した前述のポリマー（バイオベースの分岐ポリマー等）を含む任意のポリマーが、シェルに用いられてよい。シェルポリマーは、当業者の常識の範囲内の任意の方法によって粒子または凝集体に適用されてよい。

【0067】

凝集粒子上へのシェルの形成が、約30から約80、約35から約70の温度へ加熱しながら生じてよい。シェルの形成が、約5分から約10時間にわたって起こり得

50

る。

【0068】

シェルは、トナー成分の約1重量%から約80重量%の量で存在してよい。

【0069】

トナーは、既知の電荷添加剤を、トナーの約0.1から約10重量%の量で含んでよい。例として、アルキルピリジニウムハロゲン化物、ビスルフェートおよび電荷制御添加剤が挙げられる。

【0070】

電荷促進分子を用いて、トナー粒子に陽電荷または陰電荷を与えてよい。例として、第四アンモニウム化合物、有機サルフェートおよびスルホネート化合物、セチルピリジニウムテトラフルオロボレート、ジステアリルジメチルアンモニウムメチルサルフェート、アルミニウム塩等が挙げられる。

10

【0071】

このような促進分子は、約0.1から約10重量%、約1から約3重量%の量で存在してよい。

【0072】

表面添加剤が、例えば洗浄または乾燥後に、本開示のトナー組成物に加えられてよい。表面添加剤の例として、例えば、1つまたは複数の、金属塩、脂肪酸の金属塩、コロイドシリカ、金属酸化物(TiO_2 等)、酸化アルミニウム、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、 SiO_2 、およびこれらの混合物等が挙げられる。

20

【0073】

表面添加剤は、トナーの約0.1から約10wt%の量で使用されてよい。

【0074】

他の表面添加剤として、潤滑剤(脂肪酸の金属塩(例えばステアリン酸亜鉛またはステアリン酸カルシウム)等)または長鎖アルコール類(Baker Petroliteから入手可能なUNILIN 700およびDegussaから入手可能なAEROSIL R972(登録商標)等)が挙げられる。添加剤は、トナーの約0.05から約5%の量で存在してよい。添加剤は、凝集中に加えられてよく、または形成されたトナー産物内に混合されてよい。

30

【0075】

トナーの光沢は、粒子中に保持された金属イオン(Al^{3+} 等)の量によって、影響され得る。保持される金属イオンの量は、キレート剤(EDTA等)の添加によってさらに調整されてよい。実施形態において、本開示のトナー中に保持される金属イオンの量は、約0.1pphから約1pphであってよい。本開示のトナーの光沢度は、ガードナー光沢単位(gu)で測定して、約20guから約100guの光沢を有してよい。

【0076】

本開示のトナーはまた、約 $-5\mu C/g$ から約 $-90\mu C/g$ の質量比あたりのペアレントトナー電荷(q/m)を、そして約 $-15\mu C/g$ から約 $-80\mu C/g$ の表面添加剤混合後の最終トナー電荷を有してよい。

【0077】

乾燥トナー粒子は、外部表面添加剤を除いて、以下の特徴を有してよい：(1)約2.5から約20 μm 、約2.75から約10 μm 、約3から約7.5 μm の容積平均直径(「容積平均粒子径」ともいう)；(2)約1.18から約1.30、約1.21から約1.24の数平均幾何標準偏差(GSDn)および/または容積平均幾何標準偏差(GSDv)；ならびに(3)約0.9から約1.0、約0.95から約0.985、約0.96から約0.98の真円度(例えばSysmex FPIA 2100アナライザーにより測定)、である。

40

【0078】

このように形成されたトナー粒子は、現像剤組成物に製剤化されてよい。例えば、トナー粒子は、担体粒子と混合されて、2成分現像剤組成物を達成してよい。現像剤中のトナ

50

一濃度は、現像剤の総重量の約1重量%から約25重量%であってよく、残りの現像剤組成物は担体である。

【0079】

トナー粒子と混合する担体粒子の例として、トナー粒子とは反対の極性電荷を摩擦電氣的に得ることができる粒子が挙げられる。

【0080】

担体粒子として、その上にコーティングを有するコアが挙げられてよく、当該コアは、ポリマー、または帯電列において互いに近接していないポリマーの混合物（本明細書中で教示される、または当該技術分野において知られているもの等）から形成されてよい。

【0081】

トナーまたは現像剤は、静電写真プロセスまたは電子写真プロセスに用いられてよい。任意の既知のタイプの画像現像システムが画像現像装置において用いられてよく、例えば、磁気ブラシ現像、ジャンピング1成分現像、混成型無捕捉現像（HSD）等が挙げられる。これらの、および同様の現像システムは、当業者の常識の範囲内である。

【0082】

部およびパーセントは、特に明記しない限り重量によるものである。本明細書中で用いられる「室温」（RT）は、約20 から約30 の温度を指す。

【0083】

水冷コンデンサに取り付けられているパドルスターラー、熱電対およびディーンスターク装置に適合する3つ首の250ml丸底フラスコ内に、53.1グラムの82%純度のアビエチン酸（175mmol；1.0当量）および23.6グラムの97%グリセリンカーボネート（200mmol；1.14当量）を加えた。フラスコの内容物を窒素下で攪拌しながら加熱した。温度を170 まで徐々に上げ、約19時間保持した。

【0084】

エステル化産物が形成されると、32.5グラムのコハク酸（276mmol；2.10当量）および1.181グラムのFASCAT 4100触媒をフラスコに加え、樹脂の軟化点（Ts）が115.4 に達するまで、反応を210 で加熱し、32時間維持した（樹脂のTsは、FP80 Central ProcessorおよびFP83 Dropping CellからなるMettler FP800 Thermosystemによって決定した。標的Tsに達するまで、温度が1 /分で上がるようにプログラムした）。

【表1】

表1：分岐バイオベースのポリエステルについての分析結果

樹脂ID	ステップ1		ステップ2		Ts (°C)	AV	Mw	Mn	PDI	Tg (直ぐの点 (°C))	%ゲル含量
	アビエチン酸 (およそ75%)	グリセロールカーボネート	ロジンジオール (ステップ1より)	コハク酸							
実施例1	1.00	1.17	0.48	0.52	140.2	29.8	58,918	1220	48.3	33.3	0.0175
実施例2	1.00	1.17	0.42	0.58	114.5	15.1	84,880	1506	56.3	34.1	0.0062
実施例3	1.00	1.053	0.38	0.62	95.6	39.2	6448	1164	5.54	26.6	0.861
実施例4	1.00	1.053	0.43	0.57	107.8	2.0	122,085	1086	64.5	38.2	0.00175
実施例5	1.00	1.14	0.43	0.57	115.4	57.0	4163	1336	3.12	24.4	0.662
実施例6	1.00	0.42	0.47	0.53	83.7	211.7	1931	701	2.76	7.3	0.619

【0085】

表1のデータからわかるように、ほとんどのサンプルは非常に低いゲル含量を有し、架橋がごく僅かであるか架橋がないことが示される。

【 0 0 8 6 】

時間および温度の経過によるポリマーの粘度曲線は、市販のトナー樹脂のものと同等であり（但し、目的とするポリマーの粘性は全体として少し低かった）、鎖間である程度の会合（*association*）またはもつれがあることが示された（分岐のレベルがより高いと、ゲル含量のレベルがより高いという相関がある。ポリエステル分岐のレベルがより低いことから、幾分か鎖の会合（個々のポリマー鎖が最初の平衡定位へ戻ることができる、ポリマーネットワーク内のもつれ等）があることが示される。線状ポリエステル（市販のコントロールトナー等）は、粘度曲線においてプラトーを示さない。これは、鎖の移動が、ポリマー主鎖に沿う分岐由来のもつれによって損なわれることがなく、鎖はレプテーションによって完全に緩むことができるからである。分岐のレベルがより低いポリマーは弾性を有したが、損失弾性率におけるエネルギー損失により架橋ネットワークがあまり発達していないことが示された）。

フロントページの続き

(72)発明者 ヴァレリー・エム・ファルジア

カナダ国 エル6エイチ 7ヴィ8 オークビル リンドハースト・ドライブ 2468

(72)発明者 ローザ・エム・デュック

カナダ国 エル6ワイ 5エル1 ブランプトン グラウス・レーン 23

Fターム(参考) 2H500 AA01 CA06 CA24 CA44 EA38B

4J029 AA03 AA07 AB01 AC01 AD01 AD05 AD07 AE11 BD01 BE03

CA02 CA04 CA05 CA06 GA05 GA13 GA14 HA01 HB01 JB131

JC751 JF321 JF371 KE03