

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-507026

(P2011-507026A)

(43) 公表日 平成23年3月3日(2011.3.3)

(51) Int.Cl.

**G03G 9/08 (2006.01)**

**G03G 9/087 (2006.01)**

F 1

GO 3 G 9/08 3 6 5

GO 3 G 9/08 3 2 5

GO 3 G 9/08 3 3 1

GO 3 G 9/08 3 7 1

テーマコード(参考)

2 H 005

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2010-537925 (P2010-537925)  
 (86) (22) 出願日 平成20年12月1日 (2008.12.1)  
 (85) 翻訳文提出日 平成22年8月10日 (2010.8.10)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2008/013251  
 (87) 國際公開番号 WO2009/075737  
 (87) 國際公開日 平成21年6月18日 (2009.6.18)  
 (31) 優先権主張番号 11/954,424  
 (32) 優先日 平成19年12月12日 (2007.12.12)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 590000846  
 イーストマン コダック カンパニー  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ  
 スター ステート ストリート 343  
 (74) 代理人 100081422  
 弁理士 田中 光雄  
 (74) 代理人 100101454  
 弁理士 山田 卓二  
 (74) 代理人 100088801  
 弁理士 山本 宗雄  
 (74) 代理人 100126789  
 弁理士 後藤 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー組成物

## (57) 【要約】

本発明は、ポリマーバインダーおよびポリエチレンワックスまたはエステルワックスを含むトナーに関する。ワックスを分散させ、フリーウックス粒子の量を低減させるポリ(エチレンビニルアセテート)の分散剤がこのトナーに含まれる。

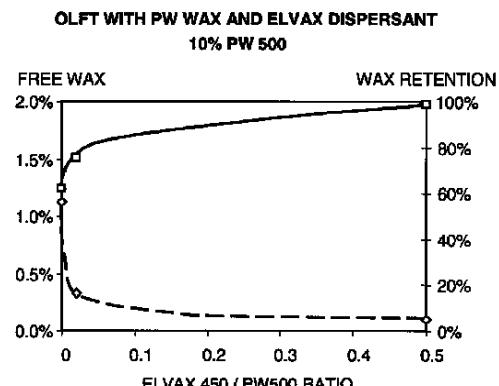


FIG. 1

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ポリマーバインダー、ポリエチレンワックスおよびポリ(エチレンビニルアセテート)を含有するトナー。

**【請求項 2】**

該ポリエチレンワックスの融点が50よりも高く、融解ピークが100未満である、請求項1に記載のトナー。

**【請求項 3】**

該ポリエチレンワックスが該トナーの0.1~10重量パーセントを構成する、請求項1に記載のトナー。

**【請求項 4】**

該ポリマーバインダーが、ビニルポリマー、ポリエステル、芳香族ジカルボン酸と1種類以上の脂肪族ジオールとのコポリエステル、およびポリエステル樹脂を含有する、請求項1に記載のトナー。

**【請求項 5】**

更に電荷制御剤を含有する、請求項1に記載のトナー。

**【請求項 6】**

更に着色剤を含有する、請求項1に記載のトナー。

**【請求項 7】**

更にスペーシング剤を含有する、請求項1に記載のトナー。

**【請求項 8】**

ポリマーバインダー、ポリエチレンワックスおよびポリ(エチレンビニルアセテート)を含有し、フリーウックスが0.5重量パーセント未満である、トナー。

**【請求項 9】**

ポリマーバインダー、ポリエチレンワックスまたはエステルワックス0.1~10w/o重量パーセントおよびポリ(エチレンビニルアセテート)を含有し、ポリ(エチレンビニルアセテート)の割合、トナー粒子。

**【請求項 10】**

該ポリマーバインダーが、ビニルポリマー、ポリエステル、芳香族ジカルボン酸と1種類以上の脂肪族ジオールとのコポリエステルおよびポリエステル樹脂を含有する、請求項9に記載のトナー。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、概して、静電写真画像、特に、オイルレス融解静電写真マシーンにおける使用に好適なポリマートナー粒子、に関する。

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0002】**

本発明は、トナーおよびトナー用現像システムに関する。

**【0003】**

低分子量ポリオレフィンワックスを含む電子写真(EP)トナーは、ワックスを含まないトナーと比較して、融解特性が改良されている。そのようなトナーは、幅広い融解温度を有し、高温溶融オフセットに対してより強い。そのようなトナーの重大な問題は、そのようなトナーが溶融配合、微粉碎および分類によって製造され、トナー粒子とワックス粒子との混合物を含みうることである。ワックス粒子は、EP光伝導体およびトナー転写ローラを汚染することによってプリント画像アーチファクト(print image artifacts)を生じうる。ワックスを含むがワックス粒子のレベルが非常に低いトナーは画像欠陥を示さない。本発明は、新規の組成物によってこの問題に対する解決策を提供する。

10

20

30

40

50

**【課題を解決するための手段】**

**【0004】**

本発明は、ポリマーバインダーおよびポリエチレンワックスまたはエステルワックスを含むトナーである。このトナー中に、上記ワックスを分散させ、フリーウックス粒子の量を低減させるポリ(エチレンビニルアセテート)の分散剤を含む。

**【発明の効果】**

**【0005】**

本発明は、ポリマーバインダー、ポリエチレンワックスおよびポリ(エチレンビニルアセテート)でつくられるトナーを使用することによってワックスを含むトナーの配合問題や微粉碎問題を解決する。これらの3種類のポリマーの溶融ブレンドは混和相を生じる。ポリエステルバインダーとポリエチレンワックスのみのブレンドは高レベルの非混和性ワックス相を有する。結果として、トナー中のワックス粒子のレベルを低下させる。

10

**【図面の簡単な説明】**

**【0006】**

**【図1】**図1は、本発明のトナー中のワックス保持率とフリーウックスレベルに対するEVA/ワックス比の効果を示す。

**【0007】**

本発明を他の利点およびその機能と共にによりよく理解するために、下記発明の詳細な説明および添付の特許請求の範囲を上記図面との関連で参照する。

20

**【0008】**

発明の詳細な説明

**【0009】**

本発明は、ポリマートナー樹脂、ポリエチレンワックスまたはエステルワックスおよび分散剤としてのエチレンビニルアセテートを含有するトナー粒子およびトナー配合物に関する。

**【0010】**

本発明のトナー配合物は、1成分トナーにも2成分トナーシステムにも使用されうる。好ましくは、本発明のトナー配合物は、2成分トナー/現像剤システムにおいて使用される。

30

**【0011】**

本発明では、1種類以上のポリエステルトナー樹脂が本発明のトナー粒子またはトナー配合物中に存在する。トナー粒子は、いずれの常套のサイズであってもよく、好ましくは約6ミクロン～約12ミクロンの中央体積径を有する。

**【0012】**

本発明のトナー粒子は、任意にポリエステルトナー樹脂を少なくとも1種類の着色剤および他の成分と配合することによって1種類以上の着色剤によって着色されていてもよい、1種類以上のポリエステルトナー樹脂を含みうる。着色は任意であるが、通常、着色剤を含み、この着色剤はColour Index, 第I巻およびII巻, 第2版(これは参考することによって本明細書中に組み込まれる。)において言及されているいずれの材料であってもよい。トナー樹脂は、例えば米国特許第4,076,857号; 第3,938,992号; 第3,941,898号; 第5,057,392号; 第5,089,547号; 第5,102,765号; 第5,112,715号; 第5,147,747号; 第5,780,195号など(これらは全て参考することによって本明細書中に組み込まれる。)に開示されているような天然樹脂、合成樹脂および変性天然樹脂を含む様々な材料から選択されうる。好ましい樹脂またはバインダー材料は、ポリエステルを含む。トナー粒子の形状は、いずれの形状であってもよく、定形であっても不定形であってもよく、例えば溶媒中のトナー樹脂の溶液を噴霧乾燥することによって得られる球状粒子である。代わりに、球状粒子は、1979年9月5日に公開された欧州特許第3905号(これは参考することによって全体が本明細書中に組み込まれる。)に記載されているようなポリマー・ビーズ膨潤技術によって製造してもよい。

40

50

## 【0013】

典型的には、トナー配合物中に存在するトナー樹脂の量は、約85～約95である。

## 【0014】

典型的な製造プロセスでトナー用途用の所望のポリマーバインダーを製造する。静電写真トナー用のポリマーバインダーは、一般的に、選択モノマーの重合、続いて様々な添加剤との混合および次に所望のサイズ範囲への粉碎によって製造される。トナーの製造中、ポリマーバインダーは、ポリマーを中心度～高い剪断力およびポリマーのガラス転移温度よりも高い温度に曝す溶融加工を受ける。ポリマー溶融の温度は、ある程度、溶融加工の摩擦力に起因する。溶融加工としては、トナー付加物のポリマーのバルクへの溶融ブレンドが挙げられる。

10

## 【0015】

有用なバインダーポリマー（またはトナー樹脂）としては、ビニルポリマー、例えばステレンのホモポリマーおよびコポリマーが挙げられる。ステレンポリマーとしては、ステレン、またはステレン同族体40～100重量パーセントおよび1種類以上の低級アルキルアクリレートまたはメタクリレート0～40重量パーセントを含むステレンポリマーが挙げられる。他の例としては、通常ジビニル化合物、例えばジビニルベンゼン、と軽く架橋している可融性ステレン・アクリルコポリマーが挙げられる。このタイプのバインダーは、例えば、米国再発行特許第31,072号（これは参照することによって全体が本明細書中に組み込まれる。）に記載されている。好ましいバインダーは、ステレンおよびアルキルアクリレートおよび/またはメタクリレートを含有し、このバインダーのステレン含量は好ましくは少なくとも約60重量%である。

20

## 【0016】

ステレンリッチなコポリマー、例えばステレンブチルアクリレートおよびステレンブタジエン並びにポリマーのブレンドもまたバインダーとして有用である。そのようなブレンドでは、ステレンブチルアクリレート対ステレンブタジエンの比は、10：1～1：10である。5：1～1：5および7：3の比が特に有用である。ステレンブチルアクリレートおよび/またはブチルメタクリレート（ステレン30～80%）およびステレンブタジエン（ステレン30～80%）のポリマーもまた有用なバインダーである。

30

## 【0017】

ステレンポリマーは、ステレン、-メチルステレン、パラ-クロロステレンおよびビニルトルエン；並びにアクリル酸、メチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクチルアクリレート、フェニルアクリレート、メチルアクリル酸、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートおよびオクチルメタクリレートから選択される二重結合を有するアルキルアクリレートまたはメチルアクリレートまたはモノカルボン酸を含み、これらもまた有用なバインダーである。

## 【0018】

縮合重合体、例えば芳香族ジカルボン酸と1種類以上の脂肪族ジオールとのポリエステルおよびコポリエステル、例えばイソフタル酸またはテレフタル酸とジオール、例えばエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、およびビスフェノール、とのポリエステル、もまたポリマーバインダーとして有用である。別の有用な樹脂としては、ポリエステル樹脂、例えばジオール成分としてビスフェノール誘導体またはその置換化合物を使用する2以上の結合価を有するカルボン酸、その酸無水物またはその低級アルキルエステル（例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、またはピロメリット酸）を包含するカルボン酸成分の共重縮合重合によるポリエステル樹脂が挙げられる。具体例は、米国特許第5,120,631号；第4,430,408号；および第5,714,295号（これらは全て参照することによって本明細書中に組み込まれる。）に記載されており、Pro-Pokasil化ビスフェノールAフマレート（例えばReichhold Chemicals製のFinetone.RTM.382ES（旧ICI Americas Inc.製のAtlac.RTM.382ES）

40

50

) が挙げられる。

**【 0 0 1 9 】**

有用なポリマーバインダーは、ビニル芳香族モノマーと、共役ジエンモノマーかアクリレートモノマー、例えばアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレート、のいずれかから選択される第2モノマーと、のコポリマーからも生成されうる。

**【 0 0 2 0 】**

ポリエチレンワックスに関しては、融点が50よりも高く、融解ピークが100よりも低いことが好ましい。分別(fractionated)ポリエチレン、PW-1197およびPW-1214、およびエステルワックスWEP3が本発明に好適なワックスであると確認されている。

10

**【 0 0 2 1 】**

本発明のトナー配合物中に存在するワックスの量は、本明細書中で言及する利点を達成するのに好適な量である。好適な量の例としては、これに限定されるわけではないが、トナーの重量に対して、約0.1～約10重量パーセント、より好ましくは約1～約6重量パーセントが挙げられる。別の好適な量は、存在するトナー樹脂100重量部に対して、約1部～約5部である。

**【 0 0 2 2 】**

下記検討は、本発明のトナー粒子またはトナー配合物中に更に存在してもよい任意の成分に関する。

**【 0 0 2 3 】**

ワックス分散剤エチレンビニルアセテート(EVA)は、ポリエステルバインダーとワックスの両方に可溶である。上記ワックス分散剤は、ワックスのポリエステルバインダーへの溶解性を改良する。ワックスはポリエステルバインダーと相溶性でなく、分離領域を生じることが示されている。ワックス領域は、トナー微粉碎および分類プロセス中に分離粒子になりうる。その結果は、ワックス含量の低いトナー、多数のフリーワックス粒子、またはそれらの両方である。

20

**【 0 0 2 4 】**

上記のように、少なくとも1種類の電荷制御剤が本発明のトナー配合物中に存在してもよい。用語「電荷制御」は、生じるトナーの摩擦帯電特性を変更するトナー付加物の性質をいう。正に帶電するトナーおよび負に帶電するトナー用の非常に幅広い電荷制御剤が入手可能である。好適な電荷制御剤は、例えば米国特許第3,893,935号；第4,079,014号；第4,323,634号；第4,394,430号；および英国特許第1,501,065号および第1,420,839号(これらは全て参照することによって全体が本明細書中に組み込まれる。)に開示されている。別の有用な電荷制御剤は、米国特許第4,624,907号；第4,814,250号；第4,840,864号；第4,834,920号；第4,683,188号、および第4,780,553号(これらは全て参照することによって全体が本明細書中に組み込まれる。)に記載されている。電荷制御剤の混合物を使用してもよい。電荷制御剤の具体例としては、サリチル酸クロム有機錯塩、およびアゾ-鉄錯塩、アゾ-鉄錯塩、特に鉄酸塩(1-)、ビス[4-[5-クロロ-2-ヒドロキシフェニル]アゾ]-3-ヒドロキシ-N-フェニル-2-ナフタレンカルボキサミダト(2-)、アンモニウム、ナトリウムおよびハイドロゲンが挙げられる(Hodogaya Chemical Company Ltd.から入手可能な有機鉄)。

30

**【 0 0 2 5 】**

好適な電荷制御剤の別の例としては、これに限定されるわけではないが、酸性有機電荷制御剤が挙げられる。具体例としては、これらに限定されるわけではないが、2,4-ジヒドロ-5-メチル-2-フェニル-3H-ピラゾール-3-オン(MPP)およびMPの誘導体、例えば2,4-ジヒドロ-5-メチル-2-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3H-ピラゾール-3-オン、2,4-ジヒドロ-5-メチル-2-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)-3H-ピラゾール-3-オン、2,4-ジヒド

40

50

口 - 5 - メチル - 2 - ( 2 - トリフルオロメチルフェニル ) - 3 H - ピラゾール - 3 - オンおよびそれから誘導される対応する亜鉛塩が挙げられる。別の例としては、1以上の酸性官能基を有する電荷制御剤、例えばフマル酸、リンゴ酸、アジピン酸、テレフタル酸、サリチル酸、フマル酸モノエチルエステル、スチレン / メタクリル酸のコポリマー、スチレンとメタクリル酸のリチウム塩とのコポリマー、5 , 5 ' - メチレンジサリチル酸、3 , 5 - ジ - t - プチル安息香酸、3 , 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸、5 - t - オクチルサリチル酸、7 - t - プチル - 3 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸 ( 7 - t - butyl - 3 - hydroxy - 2 - naphthoic acid ) 、およびそれらの組み合わせが挙げられる。本発明の範囲内にあると考えられる更に別の酸性電荷制御剤としては、N - アシルスルホンアミド、例えばN - ( 3 , 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシベンゾイル ) - 4 - クロロベンゼンスルホンアミドおよび1 , 2 - ベンズイソチアゾール - 3 ( 2 H ) - オン 1 , 1 - ジオキシドが挙げられる。

10

## 【0026】

別の種類の電荷制御剤としては、これに限定されるわけではないが、鉄有機金属錯体、例えば有機鉄錯体が挙げられる。具体例は、Hodogaya製のT77である。

## 【0027】

好ましくは、電荷制御剤は、一定レベルの電荷を提供することができる。本発明の目的に関しては、電荷の好ましい一定レベルは、約 - 10 ~ 約 - 30  $\mu\text{C/gm}$  である。トナーのQ / m比は、電場と磁場の両方を現像剤サンプルに印加でき、それによって磁場と電場との組み合わされた影響のもとで混合物の2つの成分、すなわち、キャリア粒子とトナー粒子、の分離を引き起こす2つの相隔たる平行電極板で構成されるMECCAデバイスにおいて測定されうる。現像剤混合物のサンプル 0 . 100 g を下の金属板に置く。次に、このサンプルに2つの電極板を横切る60 Hz の磁場および2000 V の電位を30秒間かけ、このことが現像剤の搅拌をもたらす。トナー粒子は、磁場と電場との組み合わされた影響のもとでキャリア粒子から放出され、上の電極板に引き寄せられ、それによって付着し、一方、磁気を帯びたキャリア粒子は下の電極板に保持される。電位計が上のプレートのトナーの蓄積電荷を測定する。マイクロクーロン毎グラム ( $\mu\text{C/g}$ ) 単位でのトナーのQ / m比を、蓄積電荷を上の電極板に取られた付着トナーの質量で除することによって計算する。現像剤寿命でのトナー配合物の電荷に対する効果を正確に見積もるために、最初に、トナー濃度20パーセントの現像剤を製造する。次に、現像剤を、コアが2000 rpmで回転している現像ローラの存在下において動かした。1時間の運動の後、現像剤を取り出し、この現像剤をトナーと反対極性の高電圧に曝すことによってトナーをキャリアから分離する。次に、取り外されたキャリアを、新しいトナーを用いてトナー濃度10パーセントで再構築する。この現像剤を最初に手で2分間振り (wrist shake for 2 minutes) 、MECCAデバイスを使用して「新しい」電荷を測定する。次にこの現像剤を磁気ローラに置き、ここで2000 rpmで回転する磁気コアでこの現像剤を10分間動かす。MECCAを使用して「熟成」電荷を再度測定する。

20

## 【0028】

電荷制御剤は、一般的に、トナー配合物中に、一定レベルの電荷を提供し、好ましくは帯電するとトナー配合物に約 - 10 ~ 約 - 30  $\mu\text{C/gm}$  の一定レベルの電荷を提供する量で存在する。好適な量の例としては、トナー配合物中に存在する樹脂100部あたり約1 / 2部 ~ 約6部が挙げられる。

30

## 【0029】

スペーシング剤 (spacing agent) としても知られている表面処理剤に関しては、トナー粒子上のスペーシング剤の量は、帯電画像と関連する静電力によってまたは機械力によって2成分システムのキャリア粒子からトナー粒子を取り外すことを可能にするのに十分な量である。スペーシング剤の好ましい量は、トナーの重量に対して、約0 . 05 ~ 約1 . 5 重量パーセント、より好ましくは約0 . 1 ~ 約1 . 0 重量パーセント、最も好ましくは約0 . 2 ~ 0 . 6 重量パーセントである。

40

## 【0030】

50

スペースシング剤は、常套の表面処理技術、例えば、これに限定されるわけではないが、常套のパウダー混合技術によって、例えばトナー粒子をスペースシング剤の存在下においてタンブリングすることによって、トナー粒子の表面に適用されうる。好ましくは、スペースシング剤は、トナー粒子の表面に分配される。スペースシング剤はトナー粒子の表面に取り付けられ、静電力または物理的手段またはそれらの両方によって取り付けられうる。混合では、好ましくは均一混合が好ましく、高エネルギー・ヘンシェル型ミキサーのようなミキサーによって達成され、スペースシング剤が凝集しないようにするかまたは少なくとも凝集を最小化するのに十分である。更に、トナー粒子の表面への分配を達成するためにスペースシング剤をトナー粒子と混合する時に、混合物をふるいにかけて凝集スペースシング剤や凝集トナー粒子を取り除いてもよい。凝集粒子を分離する別の方法もまた本発明の目的のために使用されうる。

10

## 【0031】

好ましいスペースシング剤は、シリカ、例えばDegussaから市販されているR-972やWackerから市販されているH2000のようなシリカである。別の好適なスペースシング剤としては、これに限定されるわけではないが、別の無機酸化物粒子などが挙げられる。具体例としては、これらに限定されるわけではないが、チタニア、アルミナ、ジルコニア、および別の金属酸化物；および更に、好ましくは直径1μm未満（より好ましくは約0.1μm）の、ポリマービーズ、例えばアクリル酸ポリマー、シリコーンベースのポリマー、スチレンポリマー、フルオロポリマー、それらのコポリマー、およびこれらの混合物が挙げられる。これらの金属酸化物粒子は任意にその疎水性を変えるためにシリランまたはシリコーンコーティングで処理されていてもよい。

20

## 【0032】

本発明のトナー配合物を2成分トナーにおいて使用する場合、このトナー配合物と関連して使用されるキャリア粒子は常套のキャリア粒子である。従って、キャリア粒子は、硬磁性キャリア粒子であっても軟磁性キャリア粒子であってもよい。

## 【0033】

より詳細には、現像システムの構成は、好ましくは例えば米国特許第4,473,029号および第4,546,060号（これらはいずれも参照することによって全体が本明細書中に組み込まれる。）により詳細に記載されているように、非磁性シリンダーシェル、磁性コア、並びにこのコアおよび要すれば所望によりシェルを回転させる手段を備える現像ステーションを使用するデジタルプリンタ、例えばHeidelberg Digital master 9110プリンタである。これらの特許に記載されている現像システムは、本発明における使用に適合されうる。より詳細には、これらの特許に記載されている現像システムは、好ましくは硬磁性キャリア粒子を使用する。例えば、硬磁性キャリア粒子は、磁気的に飽和すると少なくとも約300ガウスの保磁力を示すことができ、更に外から適用される場が1,000ガウスである場合に少なくとも約20EMU/gmの誘導磁気モーメントも示す。磁性キャリア粒子は、バインダーなしのキャリアであっても複合キャリアであってもよい。有用な硬磁性材料としては、フェライトおよびガンマ酸化鉄が挙げられる。好ましくは、キャリア粒子は、鉄を主な金属成分として含む磁性酸化物のコンパウンドであるフェライトで構成される。例えば、ベーシック金属酸化物、例えば一般式 $MFeO_2$ または $MFe_2O_4$ （式中、Mは一価または二価の金属であり、鉄は+3の酸化状態である。）の金属酸化物、で形成される酸化鉄、 $Fe_2O_3$ のコンパウンドである。好ましいフェライトは、バリウムおよび/またはストロンチウムを含むフェライト、例えば $BaFe_{1.2}O_{1.9}$ 、 $SrFe_{1.2}O_{1.9}$ 、および米国特許第3,716,630号（これは参照することによって全体が本明細書中に組み込まれる。）に開示されているような式 $MO.6Fe_2O_3$ （式中、Mはバリウム、ストロンチウムまたは鉛である。）の磁性フェライトである。本発明において有用な磁性キャリア粒子のサイズは、幅広く変えることができ、好ましくは平均粒度100ミクロン未満、より好ましくは約5～約45ミクロンである。

30

## 【0034】

40

50

着色剤はトナー用の任意の添加剤である。場合によっては、存在する場合、磁性成分が別個の着色剤の要求を打ち消す着色剤の役割を果たす。好適な染料および顔料は、例えば、米国再発行特許第31,072号および米国特許第4,416,965号および第4,414,152号に開示されている（これらは全て参照することによって全体が本明細書中に組み込まれる。）。白黒静電写真複写機およびプリンタで使用されるトナーに特に有用な着色剤はカーボンブラックである。着色剤は、一般的に、トナーパウダーの総重量ベースで約1～約30重量パーセントの範囲で、好ましくは約2～約15重量パーセントの範囲で用いられる。本発明のトナー配合物は、更に、磁性顔料、着色剤、レベリング剤、界面活性剤、安定剤などを含む、常套のトナーに使用される別のタイプの添加剤も含みうる。

10

## 【0035】

トナー粒子の残りの成分並びに硬磁性キャリア粒子が常套の成分である。例えば、様々な樹脂材料、例えばフルオロカーボンポリマー、例えばポリ（テトラフルオロエチレン）、ポリ（ビニリデンフルオライド）およびポリ（ビニリデンフルオライド-co-テトラフルオロエチレン）が、硬磁性キャリア粒子のコーティングとして任意に使用されうる。キャリア粒子に好適な樹脂材料の例としては、これらに限定されるわけではないが、シリコーン樹脂、フルオロポリマー、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、それらのコポリマー、およびそれらの混合物、別の市販の被覆キャリアなどが挙げられる。

## 【0036】

本発明のトナー配合物は、磁気画像文字認識（magnetic image character recognition；MICR）にも使用されうる。そのような用途では、本発明のトナー粒子中の磁性材料の量は、商業ニーズを好ましく満たすのに十分な量であり、例えば画像として現像されるトナーに十分なシグナル強度を提供するのに十分な量である。好ましくは、トナー組成物における磁性物質配合量は、トナー粒子の約40重量%～約50重量%、より好ましくはトナー粒子の約42重量%～約45重量%である。トナーは、好ましくは、トナーの重量に対して、ポリマー約40wt%～約60wt%、磁性添加剤または磁性材料約30wt%～約55wt%、要すれば離型剤約1wt%～約5wt%、および好ましい濃度の上記二酸化ケイ素を含有する（全てトナーの重量ベース。）。

20

## 【0037】

本発明は、更に、本発明のトナーおよび現像剤を使用する画像形成方法にも関する。この方法は、概して、電子写真エレメントの表面に静電潜像を形成する工程および上記潜像を本発明のトナー／現像剤と接触させるによって上記潜像を現像する工程を含む。

30

## 【0038】

本発明は、更に本発明のトナーを用いる静電像の現像における上記現像システムの使用にも関する。この方法は、静電像を本発明のトナーと接触させることを伴う。例えば、この方法は、静電像メンバーを現像ゾーンの中を移動させ、この移動する静電像メンバーの電荷パターンと関連する現像において回転していても静止していてもよい外部の非磁性シェルの中で予め選択された磁場強度の交互磁極磁性コアを回転させることによって現像剤を現像ゾーンの中を運搬し、現像剤が現像ゾーンの中を静電像メンバーの移動と並流方向に流れるようにコアおよび要すればシェルの回転の方向および速度を制御することによって静電像パターンを有する静電像メンバーを現像することを伴う。好ましくは電子写真用2成分乾式現像剤組成物を使用する。この乾式現像剤組成物は、帯電トナー粒子と、反対に帯電したキャリア粒子と、を含む。上記キャリア粒子は、好ましくは磁気的に飽和されると少なくとも約300ガウスの保磁力を示す硬磁性材料であり、更に外から1,000ガウスの場が適用されると少なくとも約20EMU/gmの誘導磁気モーメントも示す。上記キャリア粒子は、キャリア粒子が静電像に転写することを防ぐのに十分な磁気モーメントを有する。米国特許第4,473,029号および第4,546,060号に記載されている様々な方法を、本発明のトナーをここに記載されている方法で使用して本発明において使用してもよい（これらの特許は参照することによって全体が本明細書中に組み込

40

50

まれる。)。

【0039】

そのように現像される静電像は、多くの方法によって、例えば感光体の像様光減衰または誘電記録エレメントの表面への電荷パターンの像様適用によって、生じられうる。感光体を使用する場合、例えば高速電子写真複写装置では、静電像を修正するための網目スクリーニング(half-tone screening)の使用が特に望ましく、スクリーニングと本発明の方法による現像との組み合わせは高いDmaxおよび優れたトーン幅を示す高品質画像を生じる。典型的なスクリーニング方法としては、米国特許第4,385,823号(参照することによって全体が本明細書中に組み込まれる。)に記載されているような一体型網目スクリーンを有する感光体を用いる方法が挙げられる。

10

【0040】

本発明の現像システムにおける現像剤は、好ましくは、トナーを帯電画像に高速で供給することができ、従って、多量電子写真プリント用途および複写用途に特に好適である。

【0041】

本発明を下記実施例によって更に説明するが、下記実施例は専ら本発明の例示のみを意図している。

【実施例】

【0042】

フリーウックスおよびワックス保持率

20

【0043】

微粉碎法でフリーウックス粒子を生成する。バインダー-ワックス領域界面において生じる破壊は、フリーウックス粒子を分離させる。目標Dvよりも大きいフリーウックス粒子は、サイズがトナーサイズにマッチするまで微粉碎されうる。このことは、フリーウックス粒子が分類で除去されず、生成物が高レベルのフリーウックスを有するので望ましくない。小さなワックス領域はトナー-ワックススマトリクス中に残り、粒子が不連続のフリーウックス粒子に碎けると微粉分類によって取り除かれる。本発明の目的は、ワックス領域をトナー粒子よりも非常に小さくして、ワックス保持率が高くフリーウックスが少ない製品を得ることである。

【0044】

試験的な実験室規模のトナー生産において使用するとエチルビニルアセテート(E1va x 450)の添加がワックス保持率およびフリーウックスレベルに大きな影響を与えた。PW500 100部に対してわずか2部のEVAがトナーフリーウックスレベルに大きな影響を与えた(図1および表1参照。)。

30

【0045】

【表1】

表1: Polywax 500 EVAポリエステルトナーのワックス保持率およびフリーウックス

トナー	PW タイプ	ポリマーに 対するPW500 の百分率*	Elvax タイプ	Elvax / PW 比	Q DSC $\Delta H$	C1 DSC $\Delta H$	ワックス 保持率 Wt%	フリーウックス Wt %
比較例1	500	10%	450	0	16.5	10.24	61.8%	1.125%
実施例1	500	10%	450	1.9	14.8	11.19	75.6%	0.327%
実施例2	500	5%	450	10.0	7.64	6.87	89.9%	0.154%
実施例3	500	5%	450	20.0	6.86	6.18	90.2%	0.126%

\*原文表記は「PW 500 % of Poly」

【0046】

ワックス100部に対してE1vax 50部以下のトナーを製造し、トナー中の10pphを超えるフリーウックスのわずかな減少をもたらした。プリンタおよびオフラインの融解試験において、最大E1vaxレベルで製造されたトナーは、E1vaxによって引き起こされた融解破壊およびポリマー・レオロジーのシフトを示した。このような結果は分

40

50

散剤の作用レベル 2 ~ 10 pph を使用していた。

【 0 0 4 7 】

PW500 の代わりに脂肪族エステルワックス WEP3 ワックスを使用するトナー中で Elvax 450 を評価した。様々な Elvax とエステルワックスとのレベルを有する一連のトナーをロールミルした。この結果は PW500 ベースのトナーと異なっていた。

【 0 0 4 8 】

エステルワックスを有するトナーのフリーウックスレベルはポリエチレンワックスで製造されるトナーのフリーウックスレベルよりも低い。PW500 トナーのフリーウックス値は Elvax なしで 0.5 ~ 1.5 % であり、WEP3 ワックストナーはフリーウックスが 1 % よりも低かった。エステルワックストナーのフリーウックスレベルに対する Elvax の効果は、ポリ(エチレンビニルアセテート)を使用してフリーウックスを低下させる改良(実施例4)を示す(比較例2)。

【 0 0 4 9 】

【表2】

表2: エステルワックスEVAポリエステルトナーのワックス保持率およびフリーウックス

番号	ワックス	ワックス	Elvax/ワックス pphX100	DSC		ワックス 保持	フリーウックス 分類粉碎
				タイプ	%		
					分類物のDSC/ 粗粉碎物のDSC[%]	%	
実施例4	WEP3	5%	10.0	粗粉碎物 J/gm	8.64	6.050	70.0% 0.039%
比較例2	WEP3	5%	0	粗粉碎物 J/gm	8.686	6.248	71.9% 0.775%

【図1】

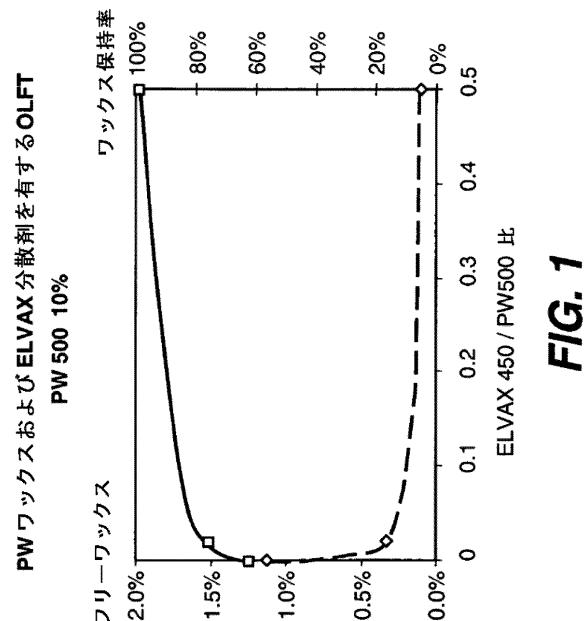


FIG. 1

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2008/013251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. G03G9/087 G03G9/097

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
G03G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 176 980 A (SANTILLI DOMENIC [US] ET AL) 5 January 1993 (1993-01-05) column 4, lines 42-59 column 6, lines 34-38 column 7, lines 6-35,55-57 example 1	1-10
X	US 4 865 937 A (SANTILLI DOMENIC [US] ET AL) 12 September 1989 (1989-09-12) column 7, lines 34-68 examples 6,8	1-10 -/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2009

Date of mailing of the international search report

25/02/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Duval, Monica

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No
PCT/US2008/013251

**C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 062 482 A (EASTMAN KODAK CO [US]) 13 October 1982 (1982-10-13) page 1, lines 5,6 page 2, lines 17-21,30-35 page 8, line 19 – page 9, line 32 page 10, lines 3,22 page 11, line 8 page 12, lines 28-31 page 13, lines 16-18 example 1 -----	1-10
X	US 2005/048389 A1 (CHENG CHIEH-MIN [US] ET AL) 3 March 2005 (2005-03-03) paragraphs [0049], [0055], [0056], [0061], [0062] examples 2,8 -----	1-10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2008/013251

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5176980	A 05-01-1993	DE	69201696 D1	20-04-1995
		DE	69201696 T2	09-11-1995
		EP	0528737 A1	24-02-1993
		JP	5281788 A	29-10-1993
		US	5330868 A	19-07-1994
US 4865937	A 12-09-1989	NONE		
EP 0062482	A 13-10-1982	JP	57210348 A	23-12-1982
US 2005048389	A1 03-03-2005	NONE		

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T  
R),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,  
BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,K  
G,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT  
,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ロバート・ドナルド・フィールズ

アメリカ合衆国 14650 ニューヨーク州ロチェスター、ステイト・ストリート 343 番

(72)発明者 チャールズ・ティ・ハイブンズ

アメリカ合衆国 14650 ニューヨーク州ロチェスター、ステイト・ストリート 343 番

(72)発明者 ピーター・エス・アレクサンドロビク

アメリカ合衆国 14650 ニューヨーク州ロチェスター、ステイト・ストリート 343 番

(72)発明者 ディネッシュ・ティアギ

アメリカ合衆国 14650 ニューヨーク州ロチェスター、ステイト・ストリート 343 番

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 CA02 CA08 CA13 CA14 DA06 EA03 EA07