

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6770909号  
(P6770909)

(45) 発行日 令和2年10月21日(2020.10.21)

(24) 登録日 令和2年9月30日(2020.9.30)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 9/087 (2006.01)

G03G 9/087 3 3 1

G03G 9/097 (2006.01)

G03G 9/097 3 6 5

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/08 3 8 1

請求項の数 11 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2017-23643 (P2017-23643)  
 (22) 出願日 平成29年2月10日 (2017.2.10)  
 (65) 公開番号 特開2017-151423 (P2017-151423A)  
 (43) 公開日 平成29年8月31日 (2017.8.31)  
 審査請求日 令和2年2月6日 (2020.2.6)  
 (31) 優先権主張番号 15/053,695  
 (32) 優先日 平成28年2月25日 (2016.2.25)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 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 068  
51-1056 ノーウォーク メリット  
7 201  
(74) 代理人 110001210  
特許業務法人 YKI 国際特許事務所  
(72) 発明者 ガーリノ・ジー・サクリバンテ  
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ  
4ティー7 オークビル エバーグリーン  
・クレセント 39

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー組成物およびプロセス

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせから誘導されるポリエステルを含む第1のアモルファスポリエステル樹脂であって、

第1のアモルファスポリエステルは、有機ジオール、テレフタル酸及びフマル酸を含む有機二塩基酸、およびドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせのモノマーの触媒重合によって作られ、

ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせが、第1のアモルファスポリエステル中に、第1のアモルファスポリエステルの合計重量を基準として、5～15重量%の量で存在する、第1のアモルファスポリエステル樹脂と；

(b) ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせから誘導されるポリエステルと、ポリ酸成分またはポリオール成分から誘導される分岐剤とを含む第2のアモルファスポリエステル樹脂であって、

第2のアモルファスポリエステルは、有機ジオール、テレフタル酸及びフマル酸を含む有機二塩基酸、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせ、および分岐剤のモノマーの触媒重合によって作られ、

ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせが、第2のアモルファスポリエステル中に、第2のアモルファスポリエステルの合計重量を基準として5～15重量%の量で存在する、第2のアモルファスポリエステル樹脂と；

(c) 結晶性ポリエステル樹脂と；

10

20

(d) ワックスと；  
 (e) 任意要素の着色剤とを混合することと、凝集させることと、  
融着させ、トナー粒子を生成することとを含む、プロセス。

**【請求項 2】**

第1のアモルファスポリエステル樹脂は、分子量が15,000～25,000グラム／モルの低分子量ポリエステルであり；

第1のアモルファスポリエステル樹脂は、ガラス転移温度が55～65である、請求項1に記載のプロセス。

**【請求項 3】**

10

第1のアモルファスポリエステル樹脂が、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせを、第1のアモルファスポリエステルの合計重量を基準として9～13重量%の量で含む、請求項1に記載のプロセス。

**【請求項 4】**

第1のアモルファスポリエステル樹脂は、フマル酸、テレフタル酸、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、プロポキシル化ビスフェノールAおよびエトキシル化ビスフェノールAからなる群から選択される、請求項1に記載のプロセス。

**【請求項 5】**

第2のアモルファスポリエステル樹脂は、分子量が50,000～150,000グラム／モルの高分子量ポリエステルであり；

20

第2のアモルファスポリエステル樹脂は、ガラス転移温度が52～62である、請求項1にプロセス。

**【請求項 6】**

第2のアモルファスポリエステル樹脂が、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせを、第2のアモルファスポリエステルの合計重量を基準として9～13重量%の量で含む、請求項1に記載のプロセス。

**【請求項 7】**

第2のアモルファスポリエステル樹脂は、トリメリット酸、無水トリメリット酸及びグリセロールからなる群から選択される分岐剤を用いて作られる、請求項1に記載のプロセス。

30

**【請求項 8】**

第2のアモルファスポリエステル樹脂は、テレフタル酸、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、トリメリット酸、プロポキシル化ビスフェノールAおよびエトキシル化ビスフェノールAからなる群から選択される、請求項1に記載のプロセス。

**【請求項 9】**

結晶性ポリエステル樹脂は、ポリ(1,2-プロピレン-ジエチレン-テレフタレート)、ポリ(エチレン-テレフタレート)、ポリ(プロピレン-テレフタレート)、ポリ(ブチレン-テレフタレート)、ポリ(ペンチレン-テレフタレート)、ポリ(ヘキシレン-テレフタレート)、ポリ(ヘプチレン-テレフタレート)、ポリ(オクチレン-テレフタレート)、ポリ(エチレン-セバケート)(10:2)、ポリ(プロピレン-セバケート)(10:3)、ポリ(ブチレン-セバケート)(10:4)、ポリ(ヘキシレン-セバケート)(10:6)、ポリ(ノニレン-セバケート)(10:9)、ポリ(デシレン-セバケート)(10:10)、ポリ(ドデシレン-セバケート)(10:12)、ポリ(エチレン-アジペート)(6:2)、ポリ(プロピレン-アジペート)(6:3)、ポリ(ブチレン-アジペート)(6:4)、ポリ(ペンチレン-アジペート)(6:4)、ポリ(ヘキシレン-アジペート)(6:6)、ポリ(ヘプチレン-アジペート)(6:7)、ポリ(オクチレン-アジペート)(6:8)、ポリ(エチレン-グルタレート)(5:2)、ポリ(プロピレン-グルタレート)(5:3)、ポリ(ブチレン-グルタレート)(5:4)、ポリ(ペンチレン-グルタレート)(5:5)、ポリ(ヘキシレン-グルタレート)(5:6)、ポリ(ヘプチレン-グルタレート)(5:7)、ポリ(オクチレ

40

50

ン - グルタレート) (5 : 8)、ポリ(エチレン - ピメレート) (7 : 2)、ポリ(プロピレン - ピメレート) (7 : 3)、ポリ(ブチレン - ピメレート) (7 : 4)、ポリ(ペンチレン - ピメレート) (7 : 5)、ポリ(ヘキシレン - ピメレート) (7 : 6)、ポリ(ヘプチレン - ピメレート) (7 : 7)、ポリ(1,2-プロピレンイタコネート)、ポリ(エチレン - サクシネート) (4 : 2)、ポリ(プロピレン - サクシネート) (4 : 3)、ポリ(ブチレン - サクシネート) (4 : 4)、ポリ(ペンチレン - サクシネート) (4 : 5)、ポリ(ヘキシレン - サクシネート) (4 : 6)、ポリ(オクチレン - サクシネート) (4 : 8)、ポリ(エチレン - ドデカノエート) (12 : 2)、ポリ(プロピレン - ドデカノエート) (12 : 3)、ポリ(ブチレン - ドデカノエート) (12 : 4)、ポリ(ペンチレン - ドデカノエート) (12 : 5)、ポリ(ヘキシレン - ドデカノエート) (12 : 6)、ポリ(ノニレン - ドデカノエート) (12 : 9)、ポリ(デシレン - ドデカノエート) (12 : 10)、ポリ(ドデシレン - ドデカノエート) (12 : 12)、コポリ(エチレン - フマレート) - コポリ(エチレン - セバケート)、コポリ(エチレン - フマレート) - コポリ(エチレン - デカノエート)、コポリ(エチレン - フマレート) - コポリ(エチレン - ドデカノエート)、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載のプロセス。  
10

## 【請求項10】

ワックスは、トナーの合計重量を基準として、2~13重量%の量で存在する、請求項1に記載のプロセス。

【請求項11】  
20

ワックスは、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載のプロセス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本明細書には、トナーが第1の低分子量樹脂と第2の高分子量樹脂とを含み、第1の樹脂は、第2の樹脂の分子量よりも分子量が低いトナーおよびトナープロセスが開示される。さらに特定的には、本明細書には、(a)ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせから誘導されるポリエステルを含む第1のアモルファスポリエステル樹脂であって、第1のアモルファスポリエステルは、有機ジオール、有機二塩基酸、およびドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせのモノマーの触媒重合によって作られ、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせが、第1のアモルファスポリエステル中に、第1のアモルファスポリエステルの合計重量を基準として、約5~約15重量%の量で存在する、第1の低分子量の分岐していないアモルファスポリエステル樹脂と；(b)ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせから誘導されるポリエステルを含む第2の高分子量の分岐したアモルファスポリエステル樹脂であって、第2のアモルファスポリエステルは、有機ジオール、有機二塩基酸、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせおよび/またはポリ酸成分またはポリオール成分から誘導される分岐剤のモノマーの触媒重合によって作られ、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせが、第2のアモルファスポリエステル中に、第2のアモルファスポリエステルの合計重量を基準として約5~約15重量%の量で存在する、第2の高分子量の分岐したアモルファスポリエステル樹脂と；(c)結晶性ポリエステル樹脂と；(d)ワックスと；(e)着色剤とを含む、低成本で環境に優しいトナー組成物およびプロセスが開示される。  
30  
40

## 【背景技術】

## 【0002】

選択されるポリエステルが特殊なアモルファス、結晶またはこれらの混合物であるようなポリエステルを含有する多くのトナー組成物が知られている。従って、例えば、米国特許第7,858,285号には、特定の結晶性ポリエステルを含む乳化/凝集トナーが開  
50

示されている。

#### 【0003】

多くの乳化 / 凝集プロセスによって調製され、トナーが特定のポリエステルを含んでいてもよいトナー組成物が、米国特許第 8,466,254 号；第 7,736,832 号；第 7,029,817 号；第 6,830,860 号および第 5,593,807 号に開示されるように知られている。

#### 【0004】

米国特許出願公開第 14/821,624 号は、1 種類のアモルファスピリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、着色剤およびワックスを含み、この 1 種類のアモルファスピリエステル樹脂は、0 重量 % ~ 16 重量 % 未満の過剰なドデセニルコハク酸無水物を含むか、またはこの 1 種類のアモルファスピリエステル樹脂は、0 重量 % ~ 16 重量 % 未満の過剰なドデセニルコハク酸を含むトナー組成物を記載する。この手法は、トナーのブロッキングのような特定のトナー性能の問題を解決するものの、1 種類の樹脂の設計によって、最終的なトナーの光沢および融合性能のような他の特性を精密に調整することができない。

10

#### 【0005】

現時点で利用可能なトナー組成物およびトナープロセスは、これらの意図した目的に適していると思われるが、改良されたトナーおよびトナープロセスが依然として必要である。例えば、現行のトナーおよびプロセスより低コストであり、環境に優しいトナーおよびプロセスが依然として必要である。さらに必要なのは、アモルファスピリエステル樹脂を過剰に可塑化することなく、十分なブロッキング性能を与える改良されたトナーおよびプロセスである。さらに必要なのは、トナーを調製した後に、結晶性樹脂をアモルファスピリエステル樹脂から再結晶化させることができる、改良されたトナーおよびプロセスである。従って、コストが安く、環境に優しい特徴、良好なブロッキング性能、アモルファスピリエステル樹脂を過剰に可塑化することなく、アモルファスピリエステル樹脂と結晶性樹脂の相溶性、十分な光沢、融合性能および凝固（ブロッキング）性能をあわせもつトナー組成物およびプロセスが必要とされる。

20

#### 【発明の概要】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

(a) ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせから誘導されるポリエステルを含む第 1 のアモルファスピリエステル樹脂であって、第 1 のアモルファスピリエステルは、有機ジオール、有機二塩基酸、およびドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせのモノマーの触媒重合によって作られ、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせが、第 1 のアモルファスピリエステル中に、第 1 のアモルファスピリエステルの合計重量を基準として、約 5 ~ 約 15 重量 % の量で存在する、第 1 のアモルファスピリエステル樹脂と；(b) ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせから誘導されるポリエステルと、ポリ酸成分またはポリオール成分から誘導される分岐剤とを含む第 2 のアモルファスピリエステル樹脂であって、第 2 のアモルファスピリエステルは、有機ジオール、有機二塩基酸、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせおよび / または分岐剤のモノマーの触媒重合によって作られ、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせが、第 2 のアモルファスピリエステル中に、第 2 のアモルファスピリエステルの合計重量を基準として約 5 ~ 約 15 重量 % の量で存在する、第 2 のアモルファスピリエステル樹脂と；(c) 結晶性ポリエステル樹脂と；(d) ワックスと；(e) 着色剤とを含む、トナー組成物が記載される。

30

#### 【0007】

(a) ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせから誘導されるポリエステルを含む第 1 のアモルファスピリエステル樹脂であって、第 1 のアモルファスピリエステルは、有機ジオール、有機二塩基酸、およびドデセニルコハク酸

40

50

、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせのモノマーの触媒重合によって作られ、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせが、第1のアモルファスポリエステル中に、第1のアモルファスポリエステルの合計重量を基準として、約5～約15重量%の量で存在する、第1のアモルファスポリエステル樹脂と；(b)ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせから誘導されるポリエステルと、ポリ酸成分またはポリオール成分から誘導される分岐剤とを含む第2のアモルファスポリエステル樹脂であって、第2のアモルファスポリエステルは、有機ジオール、有機二塩基酸、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせおよび／または分岐剤のモノマーの触媒重合によって作られ、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせが、第2のアモルファスポリエステル中に、第2のアモルファスポリエステルの合計重量を基準として約5～約15重量%の量で存在する、第2のアモルファスポリエステル樹脂と；(c)結晶性ポリエステル樹脂と；(d)ワックスと；(e)着色剤とを混合することと、凝集させることと、融着させ、トナー粒子を生成することとを含む、プロセスも記載される。  
【発明を実施するための形態】

## 【0008】

本発明のトナー組成物は、低分子量の分岐していないアモルファスポリエステル、高分子量の分岐したアモルファスポリエステル、結晶性ポリエステル、ワックスと、任意要素の着色剤との組み合わせを含む。低分子量の分岐していないアモルファスポリエステル、高分子量の分岐したアモルファスポリエステルおよび結晶性ポリエステルの特定の組み合わせによって、望ましいトナーの特徴を達成しつつ、従来のトナーよりも少ない量のワックスを使用することができ、全体的なトナーのコストが安くなる。さらに、アモルファスポリエステルと結晶性ポリエステルの本発明の組み合わせによって、いわゆる超低温溶融(ULM)性能が可能になり、トナーが印刷基材に永久的に固定される融合操作中のエネルギー必要量をかなり低くすることができる。低分子量の分岐していないアモルファスポリエステル、高分子量の分岐したアモルファスポリエステルおよび結晶性ポリエステルの特定の組み合わせによって、コストが安く、環境に優しい特徴、良好なブロッキング性能、アモルファス樹脂を過剰に可塑化することなく、アモルファス樹脂と結晶性樹脂の相溶性、十分な光沢および融合性能を含む望ましいトナーの特徴を達成しつつ、低成本の結晶性樹脂、例えば、ポリ(1,6-ヘキシレン-1,12-ドデカノエート)を使用することもできる。

## 【0009】

いくつかの実施形態において、本明細書で使用される場合、トナーは、低分子量の分岐していないアモルファスポリエステルである第1の樹脂と、高分子量の分岐したアモルファスポリエステルである第2の樹脂との組み合わせを含み、すなわち、第1の樹脂は、第2の樹脂と比較して分子量が低く、第2の樹脂は、第1の樹脂と比較して、分子量が高い。従って、第1の樹脂は、第2の比較的高分子量の樹脂と区別するために、低分子量樹脂と呼ばれる。

## 【0010】

いくつかの実施形態において、低分子量の分岐していないアモルファスポリエステルを含む第1の樹脂は、分岐していない樹脂である。しかし、フマル酸モノマーを用いて調製される実施形態において、第1の低分子量の分岐していないアモルファスポリエステルは、分子量プロフィールおよびそのレオロジーによって実証されるように、フマル酸の二重結合で架橋している。この実施形態において、低分子量の分岐していないアモルファスポリエステルは、軽度の架橋が存在するものの、配合物中に分岐モノマーが存在せず、分岐していない。

## 【0011】

一般的に、ポリエステル樹脂は、例えば、ポリ酸基を含む試薬と、ポリオールを含む別の試薬とが関与するエステル化反応で合成的に得られてもよい。

## 【0012】

10

20

30

40

50

ポリ酸は、少なくとも 2 個の反応性酸性基（例えば、カルボン酸）または少なくとも 3 個の酸性基、またはもっと多くの酸性基を含む、ポリエステルポリマーを生成するためのモノマーである。従って、二塩基酸、三塩基酸などが、ポリ酸という用語に包含される。

#### 【 0 0 1 3 】

ポリオールは、少なくとも 2 個の反応性ヒドロキシル基（例えば、アルコール）または少なくとも 3 個のヒドロキシル基、またはもっと多くのヒドロキシル基を含む、ポリエステルポリマーを生成するためのモノマーである。従って、ジアルコールまたはジオール、トリアルコールまたはトリオールなどが、ポリオールという用語に包含される。

#### 【 0 0 1 4 】

未反応モノマー自体はポリマー中に存在しないが、本発明の目的のために、ポリマーは 10 、ポリマーを製造するために使用される成分であるモノマーによって定義される。従って、ポリオールとポリ酸から作られ、縮合反応中に、それぞれの生成するエステル結合のために水分子が失われるポリエステルについて、このポリマーは、上述のポリオールと上述のポリ酸を含むと言われる。従って、例えば、1,2-プロパンジオールとトリメリット酸が反応してポリエステルを生成する場合、技術的に、1,2-プロパンジオールおよびトリメリット酸が、もはやポリエステルポリマー中に存在していない場合であっても、本明細書では、このポリマーは、1,2-プロパンジオールとトリメリット酸を含むと言われる。

#### 【 0 0 1 5 】

いくつかの実施形態において、最終的なポリエステル中の D D S A (ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの混合物) の量は、利用されるモノマーの重量を基準として計算される。 20

#### 【 0 0 1 6 】

特定の実施形態において、本明細書では、ポリマーの最終的な組成は、相対的な重量基準で、ポリマーを製造するために用いられたそれぞれの構成要素のモノマーの相対量に従って定義される。例えば、ポリエステルが、特定のモノマーを 10 重量 % 含むと記載されている場合、このことは、重量基準で、任意要素の触媒を除き、反応混合物の 10 % がこの特定のモノマーであったことを暗示している。

#### 【 0 0 1 7 】

本開示の目的のために、二塩基酸または酸無水物の形態で存在し得るモノマーについて（例えば、ドデセニルコハク酸またはドデセニルコハク酸無水物）、最終的なポリエステル中の相対的な重量 % を計算するために、二塩基酸の形態が常に使用される。 30

#### 【 0 0 1 8 】

開示されるアモルファスポリエステル樹脂は、一般的に、重縮合触媒およびドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物 (D D S A ) 、またはこれらの混合物の存在下、適切な有機ジオールと適切な有機二塩基酸とを反応させることを伴う重縮合プロセスによって調製することができ、本明細書の実施形態でドデセニルコハク酸が示されている場合、ドデセニルコハク酸無水物 (D D S A ) も含む。

#### 【 0 0 1 9 】

本発明のトナー組成物は、分岐していない低分子量のアモルファスポリエステルと、分岐した高分子量のアモルファスポリエステル樹脂との組み合わせを含む。 40

#### 【 0 0 2 0 】

いくつかの実施形態において、本発明のトナー組成物は、( a ) ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせから誘導されるポリエステルを含む第 1 の低分子量のアモルファスポリエステル樹脂であって、第 1 のアモルファスポリエステルは、有機ジオール、有機二塩基酸、およびドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせのモノマーの触媒重合によって作られ、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせが、第 1 のアモルファスポリエステル中に、第 1 のアモルファスポリエステルの合計重量を基準として、約 5 ~ 約 15 重量 % の量で存在する、第 1 の低分子量のアモルファスポリエステル樹脂と；( b 50

) ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせから誘導されるポリエステルと、分岐剤とを含む第2の高分子量のアモルファスポリエステル樹脂であって、第2のアモルファスポリエステルは、有機ジオール、有機二塩基酸、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせおよび／または分岐剤のモノマーの触媒重合によって作られ、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせが、第2のアモルファスポリエステル中に、第2のアモルファスポリエステルの合計重量を基準として約5～約15重量%の量で存在する、第2の高分子量のアモルファスポリエステル樹脂と；(c) 結晶性ポリエステル樹脂と；(d) ワックスと；(e) 任意要素の着色剤とを含む。

## 【0021】

10

## 低分子量の分岐していないポリエステル

本明細書で使用される場合、低分子量ポリエステル樹脂は、ポリエステル標準に対するゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定される場合、重量平均分子量( $M_w$ )が約3,000～約50,000、または約5,000～約30,000、または約15,000～約25,000グラム／モルである。いくつかの実施形態において、本発明の第1の低分子量アモルファスポリエステル樹脂は、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせから誘導されるアモルファスポリエステル樹脂を含み、このポリエステルは、重量平均分子量( $M_w$ )が約3,000～約50,000、または約5,000～約30,000、または約15,000～約25,000グラム／モルの低分子量ポリエステルである。具体的な実施形態において、低分子量アモルファスポリエステルは、重量平均分子量( $M_w$ )が約15,000～約25,000グラム／モルである。

20

## 【0022】

第1の低分子量ポリエステル樹脂は、分岐しておらず、すなわち、このポリマー配合物は、ポリ酸またはポリオールの分岐剤を含まない。

## 【0023】

本明細書で使用される場合、分岐しているとは、ポリ酸またはポリオールの分岐剤と共に配合されることを意味する。

## 【0024】

本明細書で使用される場合、分岐していないとは、ポリマーが、ポリ酸またはポリオールの分岐剤を含まないか、またはポリ酸またはポリオールの分岐剤と共に配合されないと意味する。

30

## 【0025】

いくつかの実施形態において、低分子量アモルファスポリエステルは、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせを用いて調製され、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせは、第1の低分子量アモルファスポリエステル中に、低分子量ポリエステルの合計重量(すなわち、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせを組み合わせた合計量)を基準として約5～約15、または約8～約14、または約9～約13重量%の量で存在する。いくつかの実施形態において、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせにおいて、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせは、第1の低分子量アモルファスポリエステル中に、低分子量アモルファスポリエステルの合計重量を基準として約9～約13重量%の量で存在する。

40

## 【0026】

低分子量の分岐していないポリエステルを調製するのに適したポリ酸モノマーは、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、テレフタル酸、イソフタル酸、フマル酸、マレイン酸、シュウ酸、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、デカン酸、1,2-ドデカン酸、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

50

サンジカルボン酸、マロン酸、メサコン酸およびこれらのジエステルまたは酸無水物からなる群から選択することができる。

#### 【0027】

特定の実施形態において、低分子量ポリエステルは、フマル酸を用いて調製される。このポリエステル中に分岐剤が存在しないという事実にもかかわらず、レオロジーは、ポリエステルが、フマル酸の二重結合で軽く架橋していることを示す。本明細書で使用される場合、軽い架橋が存在することが理解されるが、この実施形態は、分岐剤が存在していないため、分岐していないと呼ばれる。

#### 【0028】

ポリ酸は、任意の適切な量または望ましい量で、いくつかの実施形態において、例えばアモルファスポリエステル樹脂の約48～約52モル%、または約1～約10モル%の量で選択することができる。

#### 【0029】

いくつかの実施形態において、低分子量の分岐していないポリエステルを調製するのに適したポリオールモノマーは、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、プロピレンギリコール、アルコキシリ化ビスフェノールA誘導体、例えば、プロポキシリ化ビスフェノールA、エトキシリ化ビスフェノールA、およびこれらの混合物からなる群から選択することができる。いくつかの実施形態において、低分子量の分岐していないポリエステルは、ドセニルコハク酸、テレフタル酸、フマル酸、プロポキシリ化ビスフェノールA、エトキシリ化ビスフェノールA、およびこれらの混合物からなる群から選択される。特定の実施形態において、低分子量の分岐していないポリエステルを調製するのに適したポリオールモノマーは、プロポキシリ化ビスフェノールAおよびエトキシリ化ビスフェノールAからなる群から選択することができる。

#### 【0030】

ポリオールは、任意の適切な量または望ましい量で、いくつかの実施形態において、例えば、アモルファスポリエステル樹脂の約48～約52モル%の量で選択することができる。

#### 【0031】

いくつかの実施形態において、第1のアモルファスポリエステル樹脂は、フマル酸、テレフタル酸、ドセニルコハク酸、ドセニルコハク酸無水物、トリメリット酸、プロポキシリ化ビスフェノールAおよびエトキシリ化ビスフェノールAからなる群から選択される。いくつかの実施形態において、低分子量の分岐していないポリエステルは、ドセニルコハク酸、テレフタル酸、フマル酸、プロポキシリ化ビスフェノールAおよびエトキシリ化ビスフェノールAからなる群から選択される。

#### 【0032】

特定の実施形態において、第1のアモルファスポリエステル樹脂は、フマル酸、テレフタル酸、ドセニルコハク酸、ドセニルコハク酸無水物、プロポキシリ化ビスフェノールAおよびエトキシリ化ビスフェノールAからなる群から選択される。

#### 【0033】

いくつかの実施形態において、第1の低分子量アモルファスポリエステルは、ガラス転移温度が約50～約70、または約52～約65、または約58～約63である。具体的な実施形態において、第1の低分子量のアモルファスポリエステルは、ガラス転移温度が約55～約65である。

#### 【0034】

##### 高分子量の分岐したポリエステル

本明細書で使用される場合、高分子量ポリエステル樹脂は、ポリエステル標準に対するゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定される場合、重量平均分子量(Mw)

10

20

30

40

50

)が約20,000～約250,000、または約40,000～約150,000、または約50,000～約100,000グラム／モルである。いくつかの実施形態において、本発明の第2のアモルファスポリエステル樹脂は、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせから誘導されるポリエステルと、ポリ酸成分またはポリオール成分から誘導される分岐剤とを含み、第2のアモルファスポリエステルは、重量平均分子量が約20,000～約250,000、または約40,000～約150,000、または約50,000～約100,000グラム／モルである高分子量の分岐したポリエステルである。具体的な実施形態において、高分子量アモルファスポリエステルは、重量平均分子量( $M_w$ )が約50,000～約150,000グラム／モルである。

10

#### 【0035】

いくつかの実施形態において、第2のアモルファスポリエステル樹脂は、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせを、第2のアモルファスポリエステルの合計重量を基準として約5～約15重量%、または約8～約14重量%、または約9～約13重量%の量で含む。具体的な実施形態において、第2のアモルファスポリエステル樹脂は、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせを、第2のアモルファスポリエステルの合計重量を基準として約9～約13重量%の量で含む。

#### 【0036】

第2の高分子量アモルファスポリエステルは、分岐したポリエステルである。いくつかの実施形態において、第2の高分子量の分岐したアモルファスポリエステルは、分岐度が約2～約5%である。

20

#### 【0037】

高分子量の分岐したポリエステルを調製するのに適したポリ酸モノマーは、テレフタル酸、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物およびトリメリット酸からなる群から選択することができる。

#### 【0038】

ポリ酸は、任意の適切な量または望ましい量で、いくつかの実施形態において、例えば、アモルファスポリエステル樹脂の約48～約52モル%、または約1～約10モル%の量で選択することができる。

30

#### 【0039】

高分子量の分岐したポリエステルを調製するのに適したポリオールモノマーは、アルコキシリ化ビスフェノールA誘導体、例えば、プロポキシリ化ビスフェノールAおよびエトキシリ化ビスフェノールAからなる群から選択することができる。

#### 【0040】

ポリオールは、任意の適切な量または望ましい量で、いくつかの実施形態において、例えば、アモルファスポリエステル樹脂の約48～約52モル%の量で選択することができる。

#### 【0041】

いくつかの実施形態において、高分子量の分岐したアモルファスポリエステルは、テレフタル酸、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、トリメリット酸、プロポキシリ化ビスフェノールAおよびエトキシリ化ビスフェノールAからなる群から選択される。

40

#### 【0042】

第2の高分子量アモルファスポリエステルは、任意の適切な分岐剤または望ましい分岐剤を用いて分岐させることができる。いくつかの実施形態において、第2のアモルファス高分子量ポリエステルは、トリメリット酸および無水トリメリット酸からなる群から選択することができるポリ酸、またはグリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンのようなポリオールから誘導される分岐剤を用いて作られる。いくつかの実施形態において、第2のアモルファス高分子量ポリエステルは、トリメリット酸および無水ト

50

リメリット酸からなる群から選択されるポリ酸、またはグリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンからなる群から選択されるポリオールから誘導される分岐剤を用いて作られる。いくつかの実施形態において、第2のアモルファスポリエステル樹脂は、トリメリット酸、無水トリメリット酸およびグリセロールからなる群から選択される分岐剤を用いて作られる。いくつかの実施形態において、分岐剤は、トリメリット酸である。いくつかの実施形態において、分岐剤は、無水トリメリット酸である。他の実施形態において、ポリオール分岐剤は、グリセロールである。

#### 【0043】

分岐した高分子量の分岐したポリエステルを調製するために、任意の適切な分岐剤または望ましい分岐剤を選択することができる。いくつかの実施形態において、ポリ酸分岐剤は、無水トリメリット酸、1, 2, 4-ベンゼン-トリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレン-カルボキシルプロパン、テトラ(メチレン-カルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、これらの酸無水物、これらの低級アルキルエステルなどからなる群から選択される多価ポリ酸である。いくつかの実施形態において、ポリ酸分岐剤は、無水トリメリット酸である。または、ポリオール分岐剤は、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトロール、1, 4-ソルビタン、エリスリトール、イソエリスリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、スクロース、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペニントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン、これらの混合物などからなる群から選択される多価ポリオールである。いくつかの実施形態において、ポリオール分岐剤は、グリセロールである。

#### 【0044】

分岐剤は、任意の適切な量または望ましい量で使用されてもよい。いくつかの実施形態において、分岐剤は、樹脂の約0.01～約10モル%、約0.05～約8モル%、または約0.1～約5モル%の量で使用される。

#### 【0045】

いくつかの実施形態において、第2の高分子量の分岐したアモルファスポリエステルは、ガラス転移温度が約50～約65、または約52～約62、または約54～約57である。いくつかの実施形態において、第2の高分子量の分岐したアモルファスポリエステルは、ガラス転移温度が約52～約62である。具体的な実施形態において、第2の高分子量の分岐したアモルファスポリエステルは、ガラス転移温度が約54～約57である。

#### 【0046】

いくつかの実施形態において、第2のアモルファスポリエステル樹脂は、テレフタル酸、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、トリメリット酸、プロポキシ化ビスフェノールAおよびエトキシ化ビスフェノールAからなる群から選択される。

#### 【0047】

##### 結晶性ポリエステル

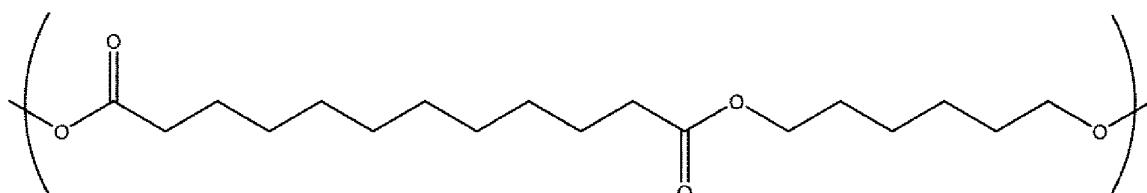
本発明の実施形態のために、任意の適切な結晶性ポリエステルまたは望ましい結晶性ポリエステルを選択することができる。適切な既知の結晶性ポリエステルを含め、開示されるトナー組成物のために、多くの結晶性ポリエステルを選択することができる。開示されるトナーのために選択し得る結晶性ポリエステルの具体例は、ポリ(1, 2-プロピレン-ジエチレン-テレフタレート)、ポリ(エチレン-テレフタレート)、ポリ(プロピレン-テレフタレート)、ポリ(ブチレン-テレフタレート)、ポリ(ペンチレン-テレフタレート)、ポリ(ヘキシレン-テレフタレート)、ポリ(ヘプチレン-テレフタレート)、ポリ(オクチレン-テレフタレート)、ポリ(エチレン-セバケート)(10:2)、ポリ(プロピレン-セバケート)(10:3)、ポリ(ブチレン-セバケート)(10:50)

: 4 )、ポリ(ヘキシレン-セバケート)(10:6)、ポリ(ノニレン-セバケート)(10:9)、ポリ(デシレン-セバケート)(10:10)、ポリ(ドデシレン-セバケート)(10:12)、ポリ(エチレン-アジペート)(6:2)、ポリ(プロピレン-アジペート)(6:3)、ポリ(ブチレン-アジペート)(6:4)、ポリ(ペンチレン-アジペート)(6:4)、ポリ(ヘキシレン-アジペート)(6:6)、ポリ(ヘプチレン-アジペート)(6:7)、ポリ(オクチレン-アジペート)(6:8)、ポリ(エチレン-グルタレート)(5:2)、ポリ(プロピレン-グルタレート)(5:3)、ポリ(ブチレン-グルタレート)(5:4)、ポリ(ペンチレン-グルタレート)(5:5)、ポリ(ヘキシレン-グルタレート)(5:6)、ポリ(ヘプチレン-グルタレート)(5:7)、ポリ(オクチレン-グルタレート)(5:8)、ポリ(エチレン-ピメレート)(7:2)、ポリ(プロピレン-ピメレート)(7:3)、ポリ(ブチレン-ピメレート)(7:4)、ポリ(ペンチレン-ピメレート)(7:5)、ポリ(ヘキシレン-ピメレート)(7:6)、ポリ(ヘプチレン-ピメレート)(7:7)、ポリ(1,2-プロピレンイタコネート)、ポリ(エチレン-サクシネート)(4:2)、ポリ(プロピレン-サクシネート)(4:3)、ポリ(ブチレン-サクシネート)(4:4)、ポリ(ペンチレン-サクシネート)(4:5)、ポリ(ヘキシレン-サクシネート)(4:6)、ポリ(オクチレン-サクシネート)(4:8)、ポリ(エチレン-ドデカノエート)(12:2)、ポリ(プロピレン-ドデカノエート)(12:3)、ポリ(ブチレン-ドデカノエート)(12:4)、ポリ(ペンチレン-ドデカノエート)(12:5)、ポリ(ヘキシレン-ドデカノエート)(12:6)、ポリ(ノニレン-ドデカノエート)(12:9)、ポリ(デシレン-ドデカノエート)(12:10)、ポリ(ドデシレン-ドデカノエート)(12:12)、コポリ(エチレン-フマレート)-コポリ(エチレン-セバケート)、コポリ(エチレン-フマレート)-コポリ(エチレン-デカノエート)、コポリ(エチレン-フマレート)-コポリ(エチレン-ドデカノエート)、およびこれらの混合物などである。開示されるトナーのために選択される具体的な結晶性ポリエステルは、ポリ(1,6-ヘキシレン-1,12-ドデカノエート)であるCPE 12:6であり、1,12-ドデカン二酸と1,6-ヘキサンジオールの反応によって作られ、さらに特定的には、結晶性ポリエステルは、以下の繰り返しの式/構造を有するポリ(1,6-ヘキシレン-1,12-ドデカノエート)である。

【0048】

30

【化1】



【0049】

結晶性樹脂は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定される場合、数平均分子量( $M_n$ )が、例えば、約1,000～約50,000、または約2,000～約25,000であってもよい。結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量( $M_w$ )は、ポリスチレン標準を用いたGPCによって決定される場合、例えば、約2,000～約100,000、または約3,000～約80,000であってもよい。結晶性ポリエステル樹脂の分子量分布( $M_w/M_n$ )は、例えば、約2～約6、さらに特定的には、約2～約4である。

40

【0050】

開示される結晶性ポリエステル樹脂は、重縮合触媒存在下、適切な有機ジオールと適切な有機二塩基酸とを反応させることによる重縮合プロセスによって調製することができる。一般的に、化学量論的に等モル比の有機ジオールと有機二塩基酸が利用されるが、ある

50

場合には、有機ジオールの沸点が約180～約230である場合、過剰量のジオール（例えば、約0.2～1モル当量のエチレングリコールまたはプロピレングリコール）を利用し、重縮合中に蒸留によって除去してもよい。利用される触媒の量は変動し、例えば、結晶性ポリエステル樹脂の約0.01～約1、または約0.1～約0.75モル%の量で選択されてもよい。

#### 【0051】

結晶性ポリエステル樹脂の調製のために選択される有機二塩基酸またはジエステルの例は、本明細書に示されるとおりであり、フマル酸、マレイン酸、シュウ酸、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、デカン酸、1,2-ドデカン酸、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酸無水物が挙げられる。有機二塩基酸は、例えば、結晶性ポリエステル樹脂の約48～約52モル%の量で選択される。

#### 【0052】

例えば、約1～約10モル%または3～約7モル%の量で選択される脂肪族ジオールを含む、反応混合物中に含まれていてもよく、または反応混合物に加えられてもよく、約2～約36個の炭素原子を含む結晶性ポリエステル樹脂の有機ジオールの例は、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、エチレングリコールまたはプロピレングリコールのようなアルキレングリコールなどである。有機ジオールは、種々の有効な量で、例えば、結晶性ポリエステル樹脂の約48～約52モル%の量で選択されてもよい。

#### 【0053】

##### 触媒

アモルファスポリエステルおよび結晶性ポリエステルの調製のために利用される適切な重縮合触媒の例としては、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、ブチルスズオキシド水酸化物、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、酢酸亜鉛、チタンイソプロポキシド、F A S C A T (登録商標) 4100として入手可能なブチルスズ酸、またはこれらの混合物が挙げられ、触媒は、例えば、ポリエステル樹脂を作成するために使用される出発物質の二塩基酸またはジエステルを基準として、例えば、約0.01モル%～約5モル%、約0.1～約0.8モル%、約0.2～約0.6モル%、またはさらに具体的には、約0.2モル%の量で選択される。

#### 【0054】

##### トナー組成物中に存在する第1のポリエステルおよび第2のポリエステルの量

いくつかの実施形態において、第1の低分子量の分岐していないアモルファスポリエステル樹脂は、トナー組成物中に、トナー組成物の合計重量を基準として、約30～約50、または約35～約45、または約38～約42重量%の量で存在する。

#### 【0055】

いくつかの実施形態において、第2の高分子量の分岐したアモルファスポリエステル樹脂は、トナー組成物中に、トナー組成物の合計重量を基準として、約30～約50、または約35～約45、または約38～約42重量%の量で存在する。

#### 【0056】

いくつかの実施形態において、結晶性ポリエステル樹脂は、トナー組成物中に、トナー組成物の合計重量を基準として、約2～約15、または約4～約10、または約5～約8重量%の量で存在する。

#### 【0057】

具体的な実施形態において、トナー組成物の合計重量を基準として、第1の低分子量の

10

20

30

40

50

分岐していないアモルファスポリエステル樹脂は、トナー組成物中に、約38～約42%の量で存在し、第2の高分子量の分岐したアモルファスポリエステル樹脂は、トナー組成物中に、約38～約42%の量で存在し、結晶性ポリエステル樹脂は、トナー組成物中に、約5～約7.5%の量で存在する。

#### 【0058】

いくつかの実施形態において、本発明のトナー組成物は、低分子量樹脂と高分子量樹脂の組み合わせを含み、両方ともドデセニルコハク酸またはドデセニルコハク酸無水物を含む。いくつかの実施形態において、ドデセニルコハク酸またはドデセニルコハク酸無水物は、低分子量結晶性ポリエステルを含むトナーのプロッキング性能が最適化される量で選択される。いくつかの実施形態において、結晶性ポリエステルのオリゴマー単位は、約12～約28個、または約14～約24個、または約16～約22個の炭素原子を含む。特定の実施形態において、選択される結晶性ポリエステルモノマーは、約16～約22個の炭素原子を含む。10

#### 【0059】

いくつかの実施形態において、酸素に対する炭素の比率が約3～約7、または約3.5～約6、または約4～約5.5のオリゴマー単位を含む結晶性ポリエステルが選択される。特定の実施形態において、酸素に対する炭素の比率が約4～約5.5のオリゴマー単位を含む結晶性ポリエステルが選択される。酸素に対する炭素の比率は、オリゴマー単位中の全炭素数を数え、オリゴマー単位中の全酸素数で割ることによって計算することができ、これは、単に、1個の二塩基酸単位と1個のジオールモノマー単位のダイマー縮合生成物である。20

#### 【0060】

特定の実施形態において、本発明のトナー組成物は、第1のアモルファスポリエステル樹脂が、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせを、第1のアモルファスポリエステル樹脂の合計重量を基準として、約9～約13重量%の量で含み、第2のアモルファスポリエステル樹脂は、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせを、第2のアモルファスポリエステル樹脂の合計重量を基準として約9～約13重量%の量で含み、結晶性ポリエステルは、酸素に対する炭素の比率が約3～約7であるオリゴマー単位を含む。30

#### 【0061】

ワックス  
多くの適切なワックスが、本明細書に示されるトナーのために選択されてもよく、ワックスは、アモルファスポリエステルと結晶性ポリエステルの混合物を含むポリエステル樹脂中、少なくとも1種類のシェル中、およびこの混合物と少なくとも1種類のシェルの両方に含まれていてもよい。

#### 【0062】

トナー中またはトナー表面に含まれる任意要素のワックスの例としては、ポリオレフィン、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンなど、例えば、Allied Chemical および Baker Petrolite Corporation から市販されているもの；Michaelman Inc. および Daniels Products Company から入手可能なワックスエマルション；Eastman Chemical Products, Inc. から市販のEPOLENE N-15(商標)；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VISCOL 550-P40(商標)；ワックス分散物としてIGI Chemicals から入手可能なOMNOVA D1509(登録商標)、および同様の材料が挙げられる。開示されるトナーのために選択可能な官能基化されたワックスの例としては、アミン、アミド、例えば、Micro Powder Inc. から入手可能なAQUA SUPERSLIP 6550(商標)、SUPERSLIP 6530(商標)、フッ素化ワックス、例えば、Micro Powder Inc. から入手可能なPOLYFLUO 190(商標)、POLYFLUO 200(商標)、POLYFLUO 523XF(商標)、AQUA PO

50

L Y F L U O 411 (商標)、A Q U A P O L Y S I L K 19 (商標)、P O L Y S I L K 14 (商標)；混合してフッ素化したアミドワックス、例えば、これもMicro Powder Inc. から入手可能なM I C R O S P E R S I O N 19 (商標)；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 74 (商標)、89 (商標)、130 (商標)、537 (商標)および538 (商標) (すべてS C Johnson Wax から入手可能)、A l l i e d C h e m i c a l、P e t r o l i t e C o r p o r a t i o n およびS C Johnson Wax 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が挙げられる。これらの多くの開示されたワックスは、場合により、フラクション化または蒸留され、粘度および / または温度の基準を満たす特定の留分または部分を与えてよく、粘度は、例えば、約10,000 c p であり、温度は、約100 である。いくつかの実施形態において、ワックスは、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびこれらの混合物からなる群から選択される。いくつかの実施形態において、ワックスは、融点が70 ~ 120 、または約80 ~ 約100 、または約85 ~ 約95 である。  
10

#### 【0063】

いくつかの実施形態において、ワックスは、例えば、粒子直径が約100ナノメートル ~ 約500ナノメートル、または約100ナノメートル ~ 約300ナノメートルのワックス、水、アニオン系界面活性剤またはポリマー系安定化剤、場合により、非イオン系界面活性剤を含む分散物の形態である。いくつかの実施形態において、ワックスは、ポリエチレンワックス粒子、例えば、P O L Y W A X (登録商標) 655、またはP O L Y W A X (登録商標) 725、P O L Y W A X (登録商標) 850、P O L Y W A X (登録商標) 500 (P O L Y W A X (登録商標) ワックスは、B a k e r P e t r o l i t e から市販される) を含み、例えば、X 1214、X 1240、X 1242、X 1244などと呼ばれる市販のP O L Y W A X (登録商標) 655の蒸留部分であるが、P O L Y W A X (登録商標) 655の留分に限定されないフラクション化 / 蒸留されたワックスを含む。粘度の上限が約10,000 c p であり、温度の上限が約100 である粘度 / 温度の基準を満たす特定の留分を与えるワックスを使用してもよい。これらのワックスは、粒子直径が約100 ~ 約500ナノメートルの範囲であってもよいが、これらの直径または粒径に限定されない。他のワックスの例としては、S h e l l (S M D A ) から入手可能なF T - 100ワックス、N i p p o n S e i r o から入手可能なF N P 0092 が挙げられる。  
20

#### 【0064】

ワックスを分散させるために使用される界面活性剤は、アニオン系界面活性剤、例えば、第一工業製薬から市販されるN E O G E N R K (登録商標) またはT a y c a C o r p o r a t i o n から市販されるT A Y C A P O W E R (登録商標) B N 2 0 6 0 、またはD u P o n t から入手可能なD O W F A X (登録商標) であってもよい。

#### 【0065】

いくつかの実施形態において、ワックスは、トナー中に任意の適切な量または望ましい量で存在していてもよい。この実施形態において、ワックスは、トナー中に、従来必要な量よりも少ない量で、例えば、トナーの固形分の合計重量を基準として、2 ~ 約15 、約2 ~ 約13 、または約4 ~ 約10 、または約4 ~ 約6 重量% 存在していてもよい。具体的な実施形態において、ワックスは、トナーの固形分の合計重量を基準として、約4 ~ 約6 重量% の量で存在する。トナーワックスの量は、いくつかの実施形態において、例えば、トナーの固形分を基準として、0 . 1 ~ 約20 重量% 、約0 . 5 ~ 約15 重量% 、約1 ~ 約12 重量% 、約1 ~ 約10 重量% 、約2 ~ 約8 重量% 、約4 ~ 約9 重量% 、約1 ~ 約5 重量% 、約1 ~ 約4 重量% 、または約1 ~ 約3 重量% であってもよい。得られるトナーの費用は、トナーに、トナー表面に、またはトナーおよびトナー表面の両方に、少ない量 ( 例えば、固形分を基準として約4 . 5 重量% ~ 約9 重量% ) のワックスを加えることによって減らすことができる。いくつかの実施形態において、ワックスは、トナーの合計重量を基準として、約2 ~ 約13 重量% の量で存在する。具体的な実施形態において、ワック  
40

10

20

30

40

50

スは、トナーの合計重量を基準として、約4～約5重量%の量で存在する。

**【0066】**

着色剤

着色剤が望ましい場合、本発明の実施形態のために、任意の適切な着色剤または望ましい着色剤を選択することができる。着色剤を含むかどうかは任意である。

**【0067】**

トナー着色剤の例としては、顔料、染料、顔料と染料の混合物、顔料混合物、染料混合物などが挙げられる。いくつかの実施形態において、着色剤は、カーボンブラック、マグネタイト、ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブルー、ブラウン、これらの混合物を含む。

10

**【0068】**

トナー着色剤は、例えば、体積平均粒子直径が、例えば、約50ナノメートル～約300ナノメートル、約125ナノメートル～約200ナノメートルの顔料粒子を与えるために、例えば、アニオン系界面活性剤、または場合により非イオン系界面活性剤中のシアン、マゼンタ、イエローまたはブラックのそれぞれの色の顔料分散物から選択されてもよい。それぞれの着色剤を分散させるために使用される界面活性剤は、任意の数の既知の成分であってもよく、例えば、NEOGEN RK(商標)のようなアニオン系界面活性剤であってもよい。既知のUltimizer装置を使用し、着色剤分散物を与えてよいが、メディアミルまたは他の既知のプロセスを利用し、ワックス分散物を作成してもよい。

20

**【0069】**

トナー着色剤の量は、さまざまであり、例えば、合計固形分の約1～約50重量%、約2～約40重量%、約2～約30重量%、1～約25重量%、1～約18重量%、1～約12重量%、1～約6重量%、約3～約10重量%であってもよい。トナーのためにマグネタイト顔料が選択される場合、その量は、固形分の約80重量%まで、例えば、合計固形分を基準として約40～約80重量%、または約50～約75重量%であってもよい。

**【0070】**

選択可能な具体的なトナー着色剤としては、PALIOPEN VIOLET 5100(商標)および5890(商標)(BASF)、NORMANDY MAGENTA RD-2400(商標)(Paul Ulrich)、PERMANENT VIOLET VT2645(商標)(Paul Ulrich)、HELIOPEN GREEN L8730(商標)(BASF)、ARGYLE GREEN XP-111-S(商標)(Paul Ulrich)、BRILLIANT GREEN TONER GR 0991(商標)(Paul Ulrich)、LITHOL SCARLET D3700(商標)(BASF)、TOLUIDINE RED(商標)(Aldrich)、Scarlet for THERMOPLAST NSD RED(商標)(Aldrich)、LITHOL RUBINE TONER(商標)(Paul Ulrich)、LITHOL SCARLET 4440(商標)、NBD 3700(商標)(BASF)、BON RED C(商標)(Dominion Color)、ROYAL BRILLIANT RED RD-8192(商標)(Paul Ulrich)、ORACET PINK RF(商標)(Ciba Geigy)、PALIOPEN RED 3340(商標)および3871K(商標)(BASF)、LITHOL FAST SCARLET L4300(商標)(BASF)、HELIOPEN BLUE D6840(商標)、D7080(商標)、K7090(商標)、K6910(商標)およびL7020(商標)(BASF)、SUDAN BLUE OS(商標)(BASF)、NEOPEN BLUE FF4012(商標)(BASF)、PV FAST BLUE B2G01(商標)(American Hoechst)、IRGALITE BLUE BCA(商標)(Ciba Geigy)、PALIOPEN BLUE 6470(商標)(BASF)、SUDAN II(商標)、III(商標)およびIV(商標)(Matheson, Coleman, Bell)、SUDAN ORANGE(商標)(Aldrich)、SUDAN ORANGE 220(商標)(BAS

40

50

F)、PALIOGEN ORANGE 3040(商標)(BASF)、ORTHO  
ORANGE OR 2673(商標)(Paul Ulrich)、PALIOGEN  
YELLOW 152(商標)および1560(商標)(BASF)、LITHOL  
FAST YELLOW 0991K(商標)(BASF)、PALIOTOL YEL  
LOW 1840(商標)(BASF)、NOVAPERM YELLOW FGL(商  
標)(Hoechst)、PERMANERIT YELLOW YE 0305(商標)  
(Paul Ulrich)、LUMOGEN YELLOW D0790(商標)(  
BASF)、SUCO-GELB 1250(商標)(BASF)、SUCO-YELL  
OW D1355(商標)(BASF)、SUCO FAST YELLOW D116  
5(商標)、D1355(商標)およびD1351(商標)(BASF)、HOSTAP  
ERM PINK E(商標)(Hoechst)、FANAL PINK D4830  
(商標)(BASF)、CINQUASIA MAGENTA(商標)(DuPont)  
、PALIOGEN BLACK L9984(商標)(BASF)、PIGMENT  
BLACK K801(商標)(BASF)およびカーボンブラック、例えば、REGA  
L(登録商標)330(Cabot)、CARBON BLACK 5250(商標)お  
よび5750(商標)(Columbian Chemicals)、またはこれらの混  
合物などが挙げられる。

#### 【0071】

着色剤の例としては、水系分散物中に存在する顔料、例えば、Sun Chemical  
から市販されるもの、例えば、SUNS PERSE BHD 6011(商標)(Bl  
ue 15 Type)、SUNS PERSE BHD 9312(商標)(Pigme  
nt Blue 15)、SUNS PERSE BHD 6000(商標)(Pigme  
nt Blue 15:3 74160)、SUNS PERSE GHD 9600(商  
標)およびGHD 6004(商標)(Pigment Green 7 74260)  
、SUNS PERSE QHD 6040(商標)(Pigment Red 122)  
、SUNS PERSE RHD 9668(商標)(Pigment Red 185)  
、SUNS PERSE RHD 9365(商標)および9504(商標)(Pigme  
nt Red 57)、SUNS PERSE YHD 6005(商標)(Pigmen  
t Yellow 83)、FLEXIVERSE YFD 4249(商標)(Pig  
ment Yellow 17)、SUNS PERSE YHD 6020(商標)お  
よび6045(商標)(Pigment Yellow 74)、SUNS PERSE Y  
HD 600(商標)および9604(商標)(Pigment Yellow 14)  
、FLEXIVERSE LFD 4343(商標)およびLFD 9736(商標)(  
Pigment Black 7)、これらの混合物などが挙げられる。本明細書に開示  
されるトナー組成物のために選択可能な水系着色剤分散物としては、Clariant  
から市販されるもの、例えば、HOSTAFINE Yellow GR(商標)、HOSTAFINE  
Black T(商標)およびBlack TS(商標)、HOSTAFINE  
Blue B2G(商標)、HOSTAFINE Rubine F6B(商標)  
およびマゼンタ乾燥顔料、例えば、Toner Magenta 6BVP2213お  
よびToner Magenta EO2が挙げられ、これらの顔料を水および/または  
界面活性剤に分散させてもよい。

#### 【0072】

選択され、水を含有するウェットケーキまたは濃縮された形態で入手可能なトナー顔料  
の例を、ホモジナイザを利用して水に簡単に分散させることができ、または単純に攪拌す  
ることによって、ボールミルによる粉碎、アトライタによる粉碎またはメディアミルによ  
る粉碎によって分散させることができる。他の場合には、顔料は、乾燥形態でのみ入手可  
能であるため、水への分散は、例えば、M-110マイクロフルダイザーまたはUlti  
mizerを用いて微粒化し、場合により、上述のイオン系界面活性剤または非イオン系  
界面活性剤のような任意要素の分散剤を添加しつつ、マイクロフルダイザーのチャンバに  
顔料分散物を約1~約10回通すことによって、または例えば、Branson 700

超音波発生装置を用いた超音波処理によって、またはホモジナイザによって、ボールミルによる粉碎、アトライタによる粉碎またはメディアミルによる粉碎によって行われる。

#### 【0073】

さらに、具体的な着色剤の例は、マグネタイト、例えば、M o b a y マグネタイトMO 8 0 2 9 (商標)、MO 8 9 6 0 (商標)；C o l u m b i a n マグネタイト；M A P I C O B L A C K S (商標)および表面処理されたマグネタイト；P f i z e r マグネタイトCB 4 7 9 9 (商標)、CB 5 3 0 0 (商標)、CB 5 6 0 0 (商標)、M C X 6 3 6 9 (商標)；B a y e r マグネタイト、B A Y F E R R O X 8 6 0 0 (商標)、8 6 1 0 (商標)；N o r t h e r n P i g m e n t マグネタイト、N P - 6 0 4 (商標)、N P - 6 0 8 (商標)；M a g n o x マグネタイトT M B - 1 0 0 (商標)、またはT M B - 1 0 4 (商標)など、またはこれらの混合物である。  
10

#### 【0074】

トナー中に合計固形分の1～約40重量%、1～約20重量%、または約3～約10重量%の量で存在する顔料の具体的なさらなる例としては、フタロシアニンH E L I O G E N B L U E L 6 9 0 0 (商標)、D 6 8 4 0 (商標)、D 7 0 8 0 (商標)、D 7 0 2 0 (商標)、P Y L A M O I L B L U E (商標)、P Y L A M O I L Y E L L O W (商標)、P I G M E N T B L U E 1 (商標)(P a u l U l r i c h & Company, Inc. から入手可能)、P I G M E N T V I O L E T 1 (商標)、P I G M E N T R E D 4 8 (商標)、L E M O N C H R O M E Y E L L O W D C C 1 0 2 6 (商標)、E . D . T O L U I D I N E R E D (商標)およびB O N R E D C (商標)(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)、H o e c h s t 製のN O V A P E R M Y E L L O W F G L (商標)、H O S T A P E R M P I N K E (商標)、E . I . D u P o n t d e N e m o u r s & Company から入手可能なC I N Q U A S I A M A G E N T A (商標)などが挙げられる。マゼンタの例としては、例えば、C o l o r I n d e x でC I 6 0 7 1 0 として特定される2, 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、C o l o r I n d e x でC I 2 6 0 5 0 として特定されるジアゾ染料であるC I D i s p e r s e d R e d 1 5 、C I S o l v e n t R e d 1 9 など、またはこれらの混合物が挙げられる。シアンの具体例としては、銅テトラ(オクタデシルスルホニアミド)フタロシアニン、C o l o r I n d e x でC I 7 4 1 6 0 として特定されるx - 銅フタロシアニン顔料、C I P i g m e n t B l u e 、C o l o r I n d e x でD I 6 9 8 1 0 として特定されるA n t h r a t h r e n e B l u e 、S p e c i a l B l u e X - 2 1 3 7 など、またはこれらの混合物が挙げられる。選択可能なイエローの具体例としては、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、C o l o r I n d e x でC I 1 2 7 0 0 として特定されるモノアゾ顔料、C I S o l v e n t Y e l l o w 1 6 、C o l o r I n d e x でF o r o n Y e l l o w S E / G L N として特定されるニトロフェニルアミンスルホニアミド、C I D i s p e r s e d Y e l l o w 3 3 、2, 5 - ジメトキシ - 4 - スルホニアリドフェニルアゾ - 4' - クロロ - 2, 4 - ジメトキシアセトアセトアニリド、P e r m a n e n t Y e l l o w F G L が挙げられる。着色したマグネタイト、例えば、M A P I C O B L A C K (商標)とシアン成分の混合物も顔料として選択されてもよい。顔料分散物は、アニオン系分散剤 / 界面活性剤または非イオン系分散剤 / 界面活性剤を用いて水性媒体に分散した顔料粒子を含み、分散剤 / 界面活性剤の量は、約0.5～約10重量%、または約1～約7重量%の範囲である。  
30  
40

#### 【0075】

トナー

本明細書に示されるトナー組成物は、例えば、米国特許第5, 5 9 3 , 8 0 7 号；第5, 2 9 0 , 6 5 4 号；第5, 3 0 8 , 7 3 4 号；第5, 3 7 0 , 9 6 3 号；第6, 1 2 0 , 9 6 7 号；第7, 0 2 9 , 8 1 7 号；第7, 7 3 6 , 8 3 2 号、第8, 4 6 6 , 2 5 4 号を含む多くの特許に記載されるような乳化凝集 / 融着法によって調製することができる  
50

。

## 【0076】

いくつかの実施形態において、トナー組成物は、任意の既知の乳化凝集プロセス、例えば、1種類の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とを含むエマルションを用い、任意要素の着色剤、任意要素のワックスおよび任意要素のトナー添加剤の混合物を凝集させ、これを凝集させ、次いで、凝集した混合物を融着させるプロセスによつて調製されてもよい。上述の樹脂混合物エマルションは、既知の転相プロセス、例えば、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を適切な溶媒に溶解し、次いで、安定剤と、場合により界面活性剤とを含有する水（例えば脱イオン水）を加えるプロセスによって調製されてもよい。

10

## 【0077】

本明細書に示されるトナープロセスのために選択される任意要素の適切な安定化剤の例としては、水酸化アンモニウム水溶液、水溶性アルカリ金属水酸化物、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、または水酸化バリウム；水酸化アンモニウム；アルカリ金属炭酸塩、例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素カリウム、炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸ベリリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムまたは炭酸セシウム、またはこれらの混合物が挙げられる。いくつかの実施形態において、特に望ましい安定化剤は、炭酸水素ナトリウムまたは水酸化アンモニウムである。安定化剤は、典型的には、例えば、着色剤、ワックスおよび樹脂混合物の約0.1重量%～約5重量%、例えば、約0.5重量%～約3重量%の量で存在する。このような塩を安定化剤として加える場合、いくつかの実施形態において、非相溶性の金属塩が組成物中に存在しないことが望ましいだろう。

20

## 【0078】

本明細書に開示されるトナープロセスに利用するのに適切な溶解する溶媒としては、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、塩素化溶媒、窒素を含有する溶媒、およびこれらの混合物が挙げられる。適切な溶媒の具体的な例としては、アセトン、酢酸メチル、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、酢酸エチル、N,Nジメチルホルムアミド、フタル酸ジオクチル、トルエン、キシレン、ベンゼン、ジメチルスルホキシド、これらの混合物などが挙げられる。アモルファスポリエステルと結晶性ポリエステルの樹脂混合物を、例えば、約40～約80、例えば、約50～約70または約60～約65の高温で溶媒に溶解してもよく、望ましい温度は、いくつかの実施形態において、ワックスとアモルファスポリエステルの混合物のガラス転移温度より低い。いくつかの実施形態において、樹脂混合物を、高温ではあるが、溶媒の沸点より低い温度（例えば、溶媒の沸点より約2～約15または約5～約10低い温度）で溶媒に溶解する。

30

## 【0079】

場合により、さらなる安定化剤（例えば、界面活性剤）を、開示される水性エマルション媒体に加え、樹脂混合物をさらに安定化してもよい。適切な界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤が挙げられる。いくつかの実施形態において、アニオン系界面活性剤および非イオン系界面活性剤の使用は、さらに、凝固剤存在下での凝集プロセスを安定化するのに役立つだろう。

40

## 【0080】

アニオン系界面活性剤の例としては、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）、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、アニオン系界面活性剤のN E O G E N（商標登録）ブランドが挙げられる。適切なアニオン系界面活性剤の一例は、第一工業製薬株式会社（日本）から入手可能なN E O G E N（登録商標）R-K、または主に分岐ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムからなるT a y c a C o r p o r a t i o n（日本）製のT A Y C A P O W E R（商標登録）B N 2 0 6 0、またはP i l o t

50

Chemical Company 製の Calfax (商標登録) DB - 45 (分岐した C 12 の安定化されたジスルホン化ジフェニルオキシド) である。

#### 【0081】

カチオン系界面活性剤の例としては、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、C<sub>12</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>17</sub>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、Alkaril Chemical Company から入手可能な MIRAPOL (登録商標) および ALKAQUAT (登録商標)、Kao Chemicals から入手可能な SANISOL (登録商標) (塩化ベンザルコニウム) などが挙げられる。適切なカチオン系界面活性剤の一例は、主に塩化ベンジルジメチルアルコニウムからなる Kao Corporation から入手可能な SANISOL (登録商標) B - 50 である。

#### 【0082】

非イオン系界面活性剤の例としては、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 (Rhône-Poulenc Inc. から IGEPAL CA - 210 (登録商標) 、 IGEPAL CA - 520 (登録商標) 、 IGEPAL CO - 890 (登録商標) 、 IGEPAL CG - 720 (登録商標) 、 IGEPAL CO - 290 (登録商標) 、 ANTAROX 890 (登録商標) および ANTAROX 897 (登録商標) として入手可能) などが挙げられる。適切な非イオン系界面活性剤の一例は、主にアルキルフェノールエトキシレートからなる Rhône-Poulenc Inc. から入手可能な ANTAROX (登録商標) 897 である。

#### 【0083】

従って、着色剤と、場合により凝集剤 (例えば、硫酸アルミニウム) を含むワックスの存在下、例えば、約 3 ~ 約 5 の pH で、ホモジナイザを用い、結晶性ポリエステル樹脂エマルションとアモルファスポリエステル樹脂エマルションの混合物の混合および凝集を行うことができる。得られたブレンドの温度を約 40 ~ 約 65 、または約 35 ~ 約 45

までゆっくり上げ、例えば、直径が約 2 ~ 約 15 ミクロン、または約 3 ミクロン ~ 約 5 ミクロンの凝集した粒子を得るために、この温度に約 3 時間 ~ 約 9 時間 (例えば、約 6 時間) 維持し、その後、開示されるアモルファスポリエステルエマルションと、場合により、ワックスエマルションとを加えてシェルを作成してもよく、凝集した粒子の粒径が約 4 ミクロン ~ 約 7 ミクロンまで大きくなり、次いで、場合によりワックスエマルションを用い、場合により、第 2 のシェルのためのさらなるアモルファスポリエステルエマルションを加えてもよい。次いで、最終的な凝集した粒子混合物を水酸化ナトリウム水溶液またはバッファー溶液で、例えば、約 8 ~ 約 9 の pH に中和してもよい。次いで、凝集した粒子を約 50 ~ 約 90 まで加熱し、粒子を融着させ、粒径が平均体積径で例えば約 1 ~ 約 15 ミクロン、または約 5 ~ 約 7 ミクロン、FPIA SYMEX 分析機または走査型電子顕微鏡 (SEM) および画像分析 (IA) で測定した場合、例えば約 105 ~ 約 170 、約 110 ~ 約 160 、または約 115 ~ 約 130 の優れた形状因子を有するトナーコンポジットにしてもよい。

#### 【0084】

さらに、乳化 / 凝集 / 融着プロセスに関し、凝集の後に、凝集物を本明細書に示すように融着させる。開示される得られた凝集混合物を、アモルファス樹脂の T<sub>g</sub> より約 5 ~

10

20

30

40

50

約 30 高い温度まで加熱することによって融着を行ってもよい。一般的に、凝集した混合物を約 50 ~ 約 95 、または約 75 ~ 約 90 の温度まで加熱してもよい。いくつかの実施形態において、凝集した混合物を毎分約 200 ~ 約 750 回転で回転するブレードを有するアジテータによって攪拌し、粒子を融着させてもよく、融着を例えれば約 3 ~ 約 9 時間行ってもよい。

#### 【 0085 】

場合により、融着中、得られた混合物の pH を調節することによって粒子を制御してもよい。一般的に、粒径を制御するために、例えば、水酸化ナトリウムのような塩基を用い、混合物の pH を約 5 ~ 約 8 に調節してもよい。

#### 【 0086 】

融着の後、混合物を室温（約 25 ）まで冷却してもよく、生成したトナー粒子を水で洗浄し、次いで乾燥させてもよい。凍結乾燥を含む任意の適切な方法によって乾燥を行ってもよく、通常、 - 約 80 の温度で約 72 時間行われる。

#### 【 0087 】

凝集および融着の後、トナー粒子は、いくつかの実施形態において、 Coulter Counter によって決定される場合、平均粒子直径が本明細書に示されるとおりであり、約 1 ~ 約 15 ミクロン、約 4 ~ 約 15 ミクロン、または約 6 ~ 約 11 ミクロン、例えば、約 7 ミクロンである。トナー粒子の体積幾何粒度分布 ( GSD<sub>v</sub> ) は、 Coulter Counter によって決定される場合、約 1.20 ~ 約 1.35 の範囲、いくつかの実施形態において、約 1.25 未満であってもよい。

#### 【 0088 】

さらに、本開示のいくつかの実施形態において、プレトナー混合物は、着色剤と、場合により、ワックスおよび他のトナー成分、安定化剤、界面活性剤と、開示された結晶性ポリエステルおよび開示されたアモルファスポリエステルの両方を合わせてエマルションにするか、または複数のエマルションにすることによって調製されてもよい。いくつかの実施形態において、プレトナー混合物の pH を、酸（例えば、酢酸、硝酸など）によって約 2.5 ~ 約 4 に調節してもよい。さらに、いくつかの実施形態において、プレトナー混合物を、場合により均質化してもよい。プレトナー混合物を均質化するとき、例えば、毎分約 600 ~ 約 4,000 回転で、例えば、 TKA ULTRA TURRAX T50 ブローブホモジナイザを用いて混合することによって均質化を行ってもよい。

#### 【 0089 】

プレトナー混合物の調製後、凝集混合物は、凝集剤（凝固剤）をプレトナー混合物に加えることによって作られる。凝集剤は、一般的に、二価カチオンまたは多価カチオンを含有する材料の水溶液で構成される。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、フッ化物またはヨウ化物、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 ( PAS S ) 、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、シュウ酸カルシウム、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において、アモルファスポリエステルを含有するエマルションのガラス転移温度 ( T<sub>g</sub> ) より低い温度で凝集剤をプレトナー混合物に加えてよい。ある実施形態において、凝集剤を、トナーの重量に対し、約 0.05 ~ 約 3 パーツパーアンドレッド ( pph ) 、約 1 ~ 約 10 pph の量で加えてよい。凝集剤を、約 0 ~ 約 60 分間かけてプレトナー混合物に加えてよく、均質化を維持しつつ、または維持せずに凝集を行ってもよい。

#### 【 0090 】

さらに具体的には、いくつかの実施形態において、本開示のトナーは、( i ) 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、水および界面活性剤の混合物を含有するラテックスエマルションを作成するか、または準備し、着色剤、水およびイオン系界面

10

20

30

40

50

活性剤、または非イオン系界面活性剤を含有する着色剤分散物を作成するか、または準備し；( i i )このラテックスエマルションと、着色剤分散物および任意要素の添加剤（例えば、ワックス）をブレンドし；( i i i )得られたブレンドに、多価金属イオン凝固剤、金属イオン凝固剤、多価金属ハロゲン化物凝固剤、金属ハロゲン化物凝固剤またはこれらの混合物を含む凝固剤を加え；( i v )得られた混合物を、アモルファスポリエステル樹脂のガラス転移温度( $T_g$ )以下の温度まで加熱することによって凝集させてコアを作成し；( v )場合により、アモルファスポリエステル樹脂エマルションおよび場合によりワックスエマルションから構成されるさらなるラテックスをシェルに加え；( v i )水酸化ナトリウム溶液を入れ、混合物の pH を約 4 まで上げ、その後、封鎖剤を加え、凝集したトナーから制御した様式で凝固剤の金属を部分的に除去し；( v i i )約 7 ~ 約 9 の pH で、( v i )の得られた混合物を、アモルファス樹脂混合物の  $T_g$  (ガラス転移温度) 以上の温度まで加熱し；( v i i i )樹脂および着色剤の融合または融着が開始するまで加熱工程を維持し；( i x )上の( v i i i )の混合物の pH を、約 6 ~ 約 7 . 5 の pH になるように変えることによって、融合または融着を促進し、アモルファスポリエステル、結晶性ポリエステル、ワックスおよび着色剤で構成されるトナー粒子を得て；( x )場合により、トナーを単離することによる、乳化 / 凝集 / 融着によって調製することができる。  
10

#### 【 0 0 9 1 】

上に開示した具体的なトナーの乳化 / 凝集 / 融着プロセスにおいて、粒子の凝集および融着の制御を補助するために、凝集剤を、所望の場合、所定の時間をかけて、選択した樹脂を含有する混合物に計量しつつ加えてもよい。例えば、凝集剤を、一実施形態において、少なくとも約 5 分 ~ 約 2 4 0 分、約 5 ~ 約 2 0 0 分、約 1 0 ~ 約 1 0 0 分、約 1 5 ~ 約 5 0 分、または約 5 ~ 約 3 0 分かけて、樹脂を含有する混合物に計量しつつ加えてもよい。混合物を約 5 0 r p m (毎分の回転数) ~ 約 1 , 0 0 0 r p m 、または約 1 0 0 r p m ~ 約 5 0 0 r p m の攪拌状態に維持しつつ、凝集剤または添加剤の添加を行うこともできるが、混合速度は、これらの範囲からはずれていってもよく、アモルファスポリエステル樹脂のガラス転移温度より低い温度（例えば、約 1 0 0 、約 1 0 ~ 約 5 0 、または約 3 5 ~ 約 4 5 ）で行うこともできるが、温度は、これらの範囲からはずれていってもよい。  
20

#### 【 0 0 9 2 】

生成した粒子を、所定の望ましい粒径が得られるまで凝集させてもよく、所望の粒径または所定の粒径に達するまで、粒径を成長プロセス中に監視する。成長プロセス中に組成物サンプルを取り出し、例えば、Coulter Counter を用いて分析し、平均粒径を決定し、測定してもよい。従って、高温に維持することによって、または、例えば、約 3 5 ~ 約 1 0 0 （しかし、温度は、これらの範囲をはずれていってもよい）、または約 3 5 ~ 約 4 5 まで温度をゆっくりと上げ、攪拌を維持しつつ、得られた混合物をこの温度に、例えば、約 0 . 5 時間 ~ 約 6 時間、いくつかの実施形態において、約 1 時間 ~ 約 5 時間（しかし、これらの範囲からはずれた時間を使用してもよい）維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。所定の望ましい粒径に達したら、成長プロセスを止める。  
40

#### 【 0 0 9 3 】

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、一実施形態において、約 6 ~ 約 1 0 、別の実施形態において、約 6 . 2 ~ 約 7 の値に調節してもよいが、これらの範囲からはずれた pH を使用してもよい。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）させてもよい。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）を含んでいてもよい。具体的な実施形態において、pH を上述の望ましい値に調節しやすくするために、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）を加えてもよい。具体的な実施形態において、塩基を混合物の約 2 ~ 約 2 5 重量%、さらに具体的な実施形態において、混合物の約  
50

4 ~ 約 10 重量 % の量で加えてもよいが、これらの範囲からはずれた量を使用してもよい。

#### 【 0 0 9 4 】

望ましい粒径になるまで凝集させた後、望ましい最終形状になるまで粒子を融着させて もよく、融着は、例えば、得られた混合物を約 55 ~ 約 100 、約 75 ~ 約 90 、約 65 ~ 約 75 、または約 75 の任意の望ましい温度または有効な温度まで加熱することによって行われてもよいが、これらの範囲からはずれた温度を使用してもよく、可塑化を防ぐか、または最低限にするために、結晶性樹脂の融点より低い温度であってもよい。融着のために、開示される温度より高い温度または低い温度を使用してもよく、この温度は、選択されるトナー成分（例えば、樹脂および樹脂混合物、ワックスおよび着色剤）に関連していてもよいことを注記しておく。

#### 【 0 0 9 5 】

任意の望ましい時間または有効な時間、例えば、約 0 . 1 時間 ~ 約 10 時間、約 0 . 5 時間 ~ 約 8 時間、または約 4 時間以下の時間、融着を進め、行ってもよいが、これらの範囲からはずれた時間を使用してもよい。

#### 【 0 0 9 6 】

融着の後、開示した混合物を室温（典型的には、約 20 ~ 約 25 ）まで冷却してもよい（しかし、この範囲からはずれる温度を使用してもよい）。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、個々のトナー成分が入った反応器の周囲にある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。例えば、凍結乾燥を含め、任意の適切な乾燥方法によって乾燥を行い、比較的狭い粒度分布を有し、下側数比率幾何標準偏差（GSDn）が約 1 . 15 ~ 約 1 . 40 、約 1 . 18 ~ 約 1 . 25 、約 1 . 20 ~ 約 1 . 35 、または 1 . 25 ~ 約 1 . 35 と狭いトナー粒子を得てもよい。

#### 【 0 0 9 7 】

本開示に従って調製されたトナー粒子は、いくつかの実施形態において、本明細書に開示される体積平均直径（「体積平均粒子径」または「D<sub>50v</sub>」とも呼ばれる）を有していてもよく、さらに具体的には、体積平均直径が、約 1 ~ 約 25 、約 1 ~ 約 15 、約 1 ~ 約 10 、または約 2 ~ 約 5 ミクロンであってもよい。D<sub>50v</sub> 、 GSDv および GSDn は、製造業者の指示に従って操作された Beckman Coulter Multisizer 3 のような測定装置を用いることによって決定することができる。代表的なサンプリングは、以下のように行ってもよい。少量のトナーサンプル（約 1 g ）を得て、25 マイクロメートルのふるいで濾過し、次いで、等張性溶液に入れ、濃度約 10 % を得て、次いで、このサンプルを Beckman Coulter Multisizer 3 で操作する。

#### 【 0 0 9 8 】

さらに、本明細書に開示されるトナーは、低温溶融特性を有していてもよく、従って、これらのトナーは、低温溶融トナーまたは超低温溶融トナーであってもよい。開示される低温溶融トナーは、約 80 ~ 約 130 、約 90 ~ 約 120 の融点を示し、一方、開示される超低温溶融トナーは、約 50 ~ 約 100 、約 55 ~ 約 90 の融点を示す。

#### 【 0 0 9 9 】

いくつかの実施形態において、本発明のトナープロセスは、(a) ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせから誘導されるポリエステルを含む第 1 のアモルファスポリエステル樹脂であって、第 1 のアモルファスポリエステルは、有機ジオール、有機二塩基酸、およびドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせのモノマーの触媒重合によって作られ、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせが、第 1 のアモルファスポリエステル中に、第 1 のアモルファスポリエステルの合計重量を基準として、約 5 ~ 約 15 重

10

20

30

40

50

量%の量で存在する、第1のアモルファスポリエステル樹脂と；(b)ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせから誘導されるポリエステルと、ポリ酸成分またはポリオール成分から誘導される分岐剤とを含む第2のアモルファスポリエステル樹脂であって、第2のアモルファスポリエステルは、有機ジオール、有機二塩基酸、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせおよび／または分岐剤のモノマーの触媒重合によって作られ、ドデセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸無水物、またはこれらの組み合わせが、第2のアモルファスポリエステル中に、第2のアモルファスポリエステルの合計重量を基準として約5～約15重量%の量で存在する、第2のアモルファスポリエステル樹脂と；(c)結晶性ポリエステル樹脂と；(d)ワックスと；(e)任意要素の着色剤とを混合することと、凝集させることと、融着させ、トナー粒子を生成することとを含む。

## 【0100】

## トナー添加剤

開示されるトナー組成物のために、任意の適切な表面添加剤が選択されてもよい。添加剤の例は、表面処理されたフュームドシリカ、例えば、粒径が8ナノメートルであり、ヘキサメチルジシランで表面処理された、Cabosil Corporationから得られるTS-530（商標登録）；Degussa/Nippon Aerosil Corporationから得られた、HMDSでコーティングされたNAX50（商標登録）シリカ；Cabot Corporationから得られた、DTMSでコーティングされたフュームドシリカの二酸化ケイ素コアL90で構成されたDTMS（商標登録）シリカ；Wacker Chemieから得られた、アミノ官能基化された有機ポリシロキサンでコーティングされたH2050EP（商標登録）；金属酸化物、例えば、TiO<sub>2</sub>、例えば、粒径が16ナノメートルであり、デシリルシランで表面処理された、Tayca Corporationから入手可能なMT-3103（商標登録）；Tayca Corporationから得られた、DTMSでコーティングされた結晶性二酸化チタンコアMT500Bから構成されたSMT5103（商標登録）；Degussa Chemicalsから得ることができる、表面処理されていないP-25（商標登録）；代替的な金属酸化物、例えば、酸化アルミニウム、および潤滑剤として、例えば、ステアレートまたは長鎖アルコール、例えば、UNILIN 700（商標登録）などである。一般的に、トナーの流動性、摩擦電気の向上、混合制御、現像安定性および転写安定性の向上、トナーのブロッキング温度の上昇のために、トナー表面にシリカを塗布する。相対湿度（RH）安定性の向上、摩擦制御、現像安定性および転写安定性の向上のために、TiO<sub>2</sub>を塗布する。

## 【0101】

表面添加剤である二酸化ケイ素および酸化チタンは、さらに具体的には、例えば、一次粒径が約30ナノメートルより大きく、または少なくとも40ナノメートルであるべきであり、一次粒径は、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）によって測定されるか、または、気体吸収、または BET 表面積の測定値から計算され（球状粒子であると仮定する）、この表面添加剤は、トナーの合計被覆率が、例えば、約140～約200%の理論表面積被覆率（SAC）になるようにトナー表面に塗布され、理論SAC（以下、SACと呼ぶ）は、すべてのトナー粒子が球状であり、標準的なCoulter Counter方法で測定されるトナーの体積平均直径と等しい直径を有し、添加剤粒子が、六方最密構造で一次粒子としてトナー表面に分布すると仮定して計算される。添加剤の量および大きさに関連する別の測定法は、シリカおよびチタニア粒子それぞれについて、「SAC × Size」の合計（表面積被覆率と、ナノメートルでの添加剤の一次粒径との掛け算）などがあり、すべての添加剤は、さらに具体的には、合計SAC × Sizeの範囲が、例えば、約4,500～約7,200であるべきである。チタニア粒子に対するシリカの比率は、一般的に、約50%シリカ/50%チタニア～約85%シリカ/15%チタニアである（重量パーセント基準で）。

## 【0102】

10

20

30

40

50

ステアリン酸カルシウムおよびステアリン酸亜鉛も、トナーと単体粒子との接触数を増やすことによって、主にトナーの潤滑特性、現像剤の導電性および静電帯電の向上、トナー電荷の上昇および電荷の安定性を主に与えるトナー添加剤として選択することもできる。ステアリン酸塩の例は、SYNPRO(商標登録)、Calcium Stearate 392AおよびSYNPRO(商標登録)、Calcium Stearate NF VegetableまたはZinc Stearate-Lである。いくつかの実施形態において、トナーは、例えば、約0.1～約5重量%のチタニア、約0.1～約8重量%のシリカと、場合により、約0.1～約4重量%のステアリン酸カルシウムまたはステアリン酸亜鉛を含有する。

## 【0103】

10

## シェルの作成

場合により、任意の適切な組成物または望ましい組成物または本明細書に記載されるものを含む樹脂の組み合わせを含め、任意の適切な組成物または望ましい組成物の少なくとも1つのシェルを選択してもよい。いくつかの実施形態において、アモルファスポリエステル樹脂および任意要素のワックス樹脂の任意要素の少なくとも1つのシェルを、任意の望ましい方法または効果的な方法によって、コアの形態で得られた凝集したトナー粒子に塗布してもよい。例えば、シェル樹脂は、開示されるアモルファスポリエステルを含むエマルションの形態であるか、またはアモルファスポリエステル、ワックスおよび界面活性剤を含むエマルションの形態であってもよい。シェル樹脂が、生成した凝集物の80%～100%の上にシェルを形成するように、生成した凝集粒子をシェル樹脂エマルションと合わせてもよい。

20

## 【0104】

いくつかの実施形態において、トナーは、コアと、その上に配置されたシェルとを含み、コアは、結晶性樹脂、アモルファス樹脂、着色剤およびワックスを含み、シェルは、アモルファス樹脂を含む。いくつかの実施形態において、本発明のトナーは、コアと、その上に配置されたシェルとを含み、コアは、結晶性樹脂、本明細書に記載される第1のアモルファスポリエステル樹脂および第2のアモルファスポリエステル樹脂、着色剤およびワックスを含み、シェルは、第1のアモルファスポリエステル、第2のアモルファスポリエステルの少なくとも1つ、または第1のアモルファスポリエステルおよび第2のアモルファスポリエステルの組み合わせを含む。

30

## 【0105】

## 現像剤組成物

本明細書に示されるトナーと、担体粒子とから構成される現像剤組成物も本開示に含まれる。いくつかの実施形態において、現像剤組成物は、担体粒子と混合して2成分現像剤組成物を作成する、開示されたトナー粒子を含む。ある実施形態において、現像剤組成物中のトナーの濃度は、現像剤組成物の合計重量の約1重量%～約25重量%、例えば、約2重量%～約15重量%の範囲であってもよい。

## 【0106】

40

開示されるトナー組成物と混合するのに適した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、例えば、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、二酸化ケイ素などが挙げられる。選択される担体粒子を、コーティングと共に、またはコーティングを用いずに使用してもよく、コーティングは、一般的に、フルオロポリマー、例えば、ポリフッ化ビニリデン樹脂；スチレンのターポリマー；メタクリル酸メチル；シラン、例えば、トリエトキシシラン；テトラフルオロエチレン；他の既知のコーティングなどで構成される。

## 【0107】

記載されるトナーを、ロールによる融合を使用する画像現像デバイス（例えば、ゼログラフィー画像形成システム）と共に使用する用途において、担体コアは、重量平均分子量が300,000～350,000のポリメタクリル酸メチル(PMMA)ポリマー、例えば、Sokenから市販されるもので少なくとも部分的にコーティングされていてもよ

50

い。P M M Aは、一般的に接触によってトナーに負電荷を付与する正電荷を有するポリマーである。コーティングは、いくつかの実施形態において、コーティング重量が担体の約0.1重量%～約5重量%、または約0.5重量%～約2重量%である。得られるコポリマーが適切な粒径を保持するように、P M M Aを、場合により、任意の望ましいコモノマーと共に重合してもよい。共重合に適切なコモノマーは、モノアルキルアミンまたはジアルキルアミン、例えば、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジイソプロピルアミノエチルメタクリレート、tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、およびこれらの混合物などを含んでいてもよい。機械的な衝突および/または静電引力によって、ポリマーコーティングが担体コアに接着するまで、担体コアを、コーティングされた担体粒子の重量を基準として約0.05重量%～約10重量%のポリマー、例えば、約0.05重量%～約3重量%のポリマーと混合することによって、担体粒子を調製してもよい。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、静電力ーテン処理を使用し、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、担体コア粒子に融合する。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する。

#### 【0108】

担体粒子を、任意の適切な組み合わせでトナー粒子と混合してもよく、例えば、約1～約5重量部のトナー粒子を、約10～約300重量部のトナー粒子と混合する。

#### 【0109】

開示されるトナー組成物は、既知の電荷添加剤、例えば、アルキルピリジニウムハロゲン化物、硫酸水素塩、他の既知の電荷制御添加剤などを有効な量で、例えば、約0.1～約10重量%、または1～約5重量%の量で含んでいてもよい。洗浄または乾燥の後にトナー組成物に加えることができる表面添加剤としては、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、これらの混合物などを含め、本明細書に開示されるものが挙げられ、添加剤は、通常、約0.1～約2重量%の量で存在する。米国特許第3,590,000号、第3,720,617号、第3,655,374号、第3,983,045号を参照。具体的な適切な添加剤の例としては、約0.1～約2%の量のステアリン酸亜鉛およびDegussaから入手可能なAEROSIL R972(商標登録)が挙げられ、凝集プロセス中に加えてもよく、生成したトナー生成物にブレンドしてもよい。

#### 【0110】

さらに、本開示は、本明細書に記載されるトナー組成物を光伝導体に塗布し、現像された画像を、紙のような適切な基材に転写し、トナー組成物を熱および圧力にさらすことによって基材にトナー組成物を融合することを含む、潜在ゼログラフィー画像を現像する方法を提供する。

#### 【0111】

ここで、具体的な実施形態を詳細に記載する。これらの例は、具体例であることを意図しており、ここに示される材料、条件または処理パラメータに限定されない。すべての部は、特に示されていない限り、固形分重量によるパーセントであり、粒径は、Beckman Coulterから入手可能なMultisizer 3(商標登録)Coulter Counterを用いて測定された。GSDvは、累積的な割合が84%になる粒径を、累積的な割合が50%になる粒径で割ったものとして計算される。GSDnは、累積的な割合が50%になる粒径を、累積的な割合が16%になる粒径で割ったものとして計算される。

#### 【0112】

以下の例のために、凝固を種々の温度で(51、52、53、54、55)測定し、次いで、温度に対して凝固値をプロットしてもよい。凝固が20%の凝固率となる温度を、トナーのブロッキング温度と考える。

#### 【0113】

10

20

30

40

50

凝固とは、調製したトナーを特定の温度（例えば、51）のオーブン内に維持した後、ふるいを通って流れないとトナーの割合を指す。次いで、温度を51から52、次いで53などに上げてもよく、凝固値をこれらそれぞれの温度で測定することができる。次いで、（それぞれの温度での）凝固値を温度に対してプロットし、凝固値が約20%である温度をブロッキング温度であると決定した。

#### 【0114】

さらに具体的には、本明細書に示すように調製した平均粒径が約5～約8ミクロンのトナー20グラムを、約2～約4%の表面添加剤（例えば、シリカおよび／またはチタニア）とブレンドし、このブレンドを106ミクロンのふるいによってふるい分けした。それぞれのトナーサンプル10グラムを別個のアルミニウム計量皿に入れ、このサンプルを、種々の温度（51、52、53、54、55、56、57）、50%RHのベンチトップ環境チャンバに24時間入れて平衡状態にした。24時間後、トナーサンプルを取り出し、測定前の30分間、空気中で冷却した。

10

#### 【0115】

冷却したそれぞれのトナーサンプルを、上の計量皿から、ふるいスタックの上部に置いた1,000ミクロンふるいに移した（上部（A）1,000ミクロン、底部（B）106ミクロン）。重量の差を測定し、差は、ふるいスタックに移動したトナーの重量（m）を与える。トナーサンプルが入ったふるいスタックを、Hosokawaフローテスター装置のホルダに置いた。このテスターを、1ミリメートルの振幅を有する振動によって90分間動かした。流動試験時間が終わったら、それぞれのふるいに残ったトナーの重量を測定し、熱凝固率%を、 $100 * (A + B) / m$ を用いて計算した。ここで、Aは、1,000ミクロンふるいに残ったトナーの質量であり、Bは、106ミクロンふるいに残ったトナーの質量であり、mは、積み重ねられた一連のふるいの上部に置かれたトナーの合計質量である。次いで、それぞれの温度で得られた凝固を温度に対してプロットし、このプロットからの20%の凝固が内挿（または外挿）される点が、ブロッキング温度に対応した。

20

#### 【実施例】

#### 【0116】

本開示の種々の態様をさらに定義するために以下の実施例を提示する。これらの実施例は、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。さらに、特に示されていない限り、部およびパーセントは、重量基準である。

30

#### 【0117】

##### 実施例1

9.5重量%のドデセニルコハク酸で構成される低分子量の分岐していないアモルファスポリエステルを以下のように調製した。

#### 【0118】

2リットルのBuchi反応器にメカニカルスターラー、蒸留装置および底部ドレイン弁を取り付け、これにテレフタル酸（16.8重量%）、ドデセニルコハク酸（9.5重量%）、プロポキシル化ビスフェノールA（71.8重量%）、ブチルスズ酸（2グラム）を投入し、その後、窒素下、3時間かけて225まで加熱し、さらに5時間維持した。次いで、反応圧を5mmHgまで下げ、225にさらに5時間維持し、その後、大気圧で、反応温度を190まで下げた。これに、フマル酸（7.8重量%）、ヒドロキノン（3グラム）を加え、温度を200まで上げ、さらに3時間維持した。次いで、得られたポリエステル樹脂を底部ドレイン弁から金属皿に取り出し、室温まで冷却した。得られた熱特性を表1に列挙する。次いで、転相乳化によるエマルションを標準的な手順によって調製し、固体分約40%の水性分散物を得た。例えば、転相乳化の記載について、米国特許公開第2015/0168858号を参照。

40

#### 【0119】

##### 実施例2～4

高分子量の分岐したアモルファス樹脂を、トリメリット酸（分岐剤）を表1に列挙した

50

種々の量で加えた以外は、実施例 1 の手順および組成物を用いて調製した。次いで、転相乳化によるエマルションを標準的な手順によって調製し、固形分約 40 % の水性分散物を得た。

### 【0120】

#### 比較例 5

21.5 重量% のドデセニルコハク酸および 4.7 % のトリメリット酸で構成される分岐したアモルファスポリエステル樹脂を以下のように調製した。

### 【0121】

2 リットルの B u c h i 反応器にメカニカルスターラー、蒸留装置および底部ドレン弁を取り付け、これにテレフタル酸（30 重量%）、ドデセニルコハク酸（21.5 重量%）、プロポキシル化ビスフェノール A（27.8 重量%）、エトキシル化ビスフェノール A（6.9 重量%）、トリメリット酸（4.7 重量%）、ブチルスズ酸（2 グラム）を投入し、窒素下、3 時間かけて 225 まで加熱し、さらに 5 時間維持した。次いで、反応圧を 5 mmHg まで下げ、225 にさらに 10 時間維持し、その後、樹脂を底部ドレン弁から金属皿に取り出し、室温まで冷却した。得られた熱特性を表 1 に列挙する。次いで、転相乳化によるエマルションを標準的な手順によって調製し、固形分約 40 % の水性分散物を得た。  
10

### 【0122】

#### 【表 1】

20

表 1

樹脂／実施例	トリメリット酸の重量%	A V	T g (°C)	T s	M n (P S E)	M w (P S E)
実施例 1	0	12.3	60.1	114.5	5,500	21,000
実施例 2	0.2	9.9	59.7	123	6,600	36,100
実施例 3	1	14.7	63.3	129	10,700	58,400
実施例 4	2.5	12.6	62.3	127.2	8,200	49,300
比較例 5	4.7	12	55	126	16,000	80,000

### 【0123】

#### 実施例 6

1,6 - ヘキサンジオールおよび 1,12 - ドデカン二酸から誘導される結晶性ポリエステルであるポリ (1,6 - ヘキシレン - 1,12 - ドデカノエート) を以下のように調製した。  
30

### 【0124】

2 リットルの B u c h i 反応器にメカニカルスターラー、蒸留装置および底部ドレン弁を取り付け、これに 1,6 - ヘキサンジオール（412 グラム）、1,12 - ドデカン二酸（800 グラム）、過酸化チタン（IV）（1 グラム）を投入した。混合物を窒素下、3 時間かけて 225 まで加熱し、さらに 5 時間維持し、その後、材料を金属皿に取り出し、室温まで冷却した。結晶性樹脂であるポリ (1,6 - ヘキシレン - 1,12 - ドデカノエート) は、融点 74 、結晶化温度 58 、酸価 11mg の KOH / g 、数平均分子量 12,500 グラム / モルおよび重量平均分子量 23,400 グラム / モルを示した。次いで、転相乳化によるエマルションを標準的な手順によって調製し、固形分約 40 % の水性分散物を得た。  
40

### 【0125】

#### 実施例 7

4.5 % のワックスを含むトナー。2 リットルのガラス反応器にオーバーヘッドミキサーを取り付け、これに実施例 1 のアモルファスポリエステルエマルション 128 グラム、実施例 2 の分岐したアモルファスポリエステル樹脂エマルション 122 グラム、実施例 6 の結晶性ポリエステルエマルション 30 グラム、I G I から得たポリエチレンワックス分散物 4.5 重量% グラム、5.5 重量% の N i p e x (登録商標) 35 カーボンブラック顔料、0.9 グラムの D o w f a x (登録商標) 界面活性剤、390 グラムの脱イオン水  
50

を合わせ、スラリーを作成した。このスラリーに0.3Mの硝酸を用い、pHを4.5に調節した。次いで、毎分3,000~4,000回転(RPM)で均質化しつつ、このスラリーに、2.7グラムの硫酸アルミニウムを33グラムの脱イオン水と混合したものを加えた。この反応器を260RPMに設定し、47まで加熱し、トナー粒子を凝集させた。粒径が4.5マイクロメートルに達したら、46グラムの実施例1のアモルファスピリエステルで構成されるシェルコーティングを加え、0.3Mの硝酸を用い、すべてのpHを6に調節した。粒径が4.8~5.0マイクロメートルに達したら、実施例1のアモルファスピリエステルエマルジョン46グラム、実施例5の分岐したアモルファスピリエステル43グラムからなる第2のシェルコーティングを加え、0.3Mの硝酸を用い、すべてのpHを6に調節した。反応物をさらに53まで加熱した。トナーの粒径が5.6~6.5マイクロメートルに達したら、4%のNaOH溶液を用い、スラリーのpHを4.5に調節することによって凍結を開始した。反応器のRPMを240まで下げた後、pHが8.1に達するまで、5.77グラムのキレート化剤(VERSEN E(商標)100)およびさらなるNaOH溶液を加えた。反応温度を85まで上げた。温度が85(融着温度)に達するまで、スラリーのpHを8.1以上に維持した。融着温度になったら、pH5.7のバッファーを用いてスラリーのpHを7.3まで下げ、80分間融着させ、Malvern Instruments(登録商標)から入手可能なSysmex(登録商標)FPIA 3000 Flow Particle Image Analysis(FPIA)装置によって測定される場合、粒子の真円度は0.970~0.980であった。次いで、スラリーを360グラムの脱イオン水で急冷した。最終的な粒径は5.77マイクロメートル、GSDvが1.22、真円度は0.971であった。次いで、トナーを洗浄し、凍結乾燥させた。

## 【0126】

## 実施例8、9、10、11

実施例7のように、但し、ブロッキングおよび融合(光沢/自由度)を最適化するために、分岐していない樹脂および分岐した樹脂を種々の比率で含む表2に示される樹脂組成を有する実施例8、9、10、11のトナーを調製した。実施例8、9、10、11のトナーは、4.5%のポリエチレンワックスおよび6.8重量%の実施例6の結晶性樹脂、5.5重量%のNipex(登録商標)35カーボンブラック顔料を含んでいた。

## 【0127】

## 【表2】

表2

実施例	樹脂：分岐した樹脂の比率	分岐した樹脂	トナー (粒径、GSDv/GSDn/真円度)	ブロッキング (℃)
7	70:30	実施例2	5.77μm(1.22/1.22/0.971)	53
8	100:0	—	5.77μm(1.20/1.21/0.971)	54
9	80:20	実施例3	5.95μm(1.23/1.24/0.973)	53
10	80:20	実施例4	5.71μm(1.21/1.22/0.965)	54
11	80:20	実施例5	5.71μm(1.17/1.19/0.970)	50

## 【0128】

9.5重量%のドデセニルコハク酸から誘導される分岐していない樹脂と分岐した樹脂とを含む実施例7~10のトナーは、53~54の許容され得るブロッキングを示した。21.5重量%のドデセニルコハク酸から誘導される分岐していない樹脂と分岐した樹脂とを含む実施例11のトナーは、50の許容することができないブロッキングを示した。

## 【0129】

実施例7~11のトナーの融合性能は、ベンチマークであるXerox(登録商標)800トナーと同様であった。

## 【0130】

【表3】

表3

実施例	光沢温度 (°C)				ビーム光沢 G <sub>max</sub>
	T (G <sub>30</sub> )	T (G <sub>40</sub> )	T (G <sub>50</sub> )	T (G <sub>60</sub> )	
Xerox (登録商標) 800	125	133	142	155	65.2
実施例7	126	132	139	146	77.1
実施例9	126	133	140	147	77.0

【0131】

10

【表4】

表4

実施例	COT (°C)	斑 (°C)	HOT (°C) 220mm/s	シワ発生温度 (°C)	
				T (C <sub>80</sub> )	T (C <sub>40</sub> )
Xerox (登録商標) 800	123	190	195	123	126
実施例7	113	190	200	116	120
実施例9	110	190	195	115	121

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 キンバリ－・ディ－・ノセッラ  
カナダ国 オンタリオ州 エル5エム 7ジェイ9 ミシサガ サン・マルタン・ミューズ 48  
21

(72)発明者 ジョン・ローレンス・パウラク  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14625 ロチェスター フォールブルック・サークル 2  
1

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2008-298993(JP,A)  
特開2010-231068(JP,A)  
特開2010-185999(JP,A)  
特開2012-189998(JP,A)  
特開2011-069998(JP,A)  
特開2010-230990(JP,A)  
特開2011-150257(JP,A)  
特開2017-083774(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/08 - 9/097