

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5525157号  
(P5525157)

(45) 発行日 平成26年6月18日(2014.6.18)

(24) 登録日 平成26年4月18日(2014.4.18)

(51) Int.Cl.

F I

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 8 1

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 3 1

G 0 3 G 9/08 3 6 5

請求項の数 2 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2008-315573 (P2008-315573)	(73) 特許権者	596170170
(22) 出願日	平成20年12月11日(2008.12.11)		ゼロックス コーポレーション
(65) 公開番号	特開2009-145890 (P2009-145890A)		XEROX CORPORATION
(43) 公開日	平成21年7月2日(2009.7.2)		アメリカ合衆国、コネチカット州 068
審査請求日	平成23年12月9日(2011.12.9)		56、ノーウォーク、ビーオーボックス
(31) 優先権主張番号	11/956,878		4505、グローバー・アヴェニュー 4
(32) 優先日	平成19年12月14日(2007.12.14)		5
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100079049
前置審査			弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(72) 発明者	グエリノ ジー、 サクリバンテ
			カナダ国 エル6エイチ 4ティー7 オ
			ンタリオ州 オークビル エバーグリーン
			クレセント 349
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー組成物及びトナープロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トナー粒子を含有するトナー組成物であって、

前記トナー粒子が

105～170の形状係数 $SF1 \cdot a$ を有し、且つ

直径250nm未満の粒子サイズを有する半結晶性生分解性ポリエステル樹脂と、

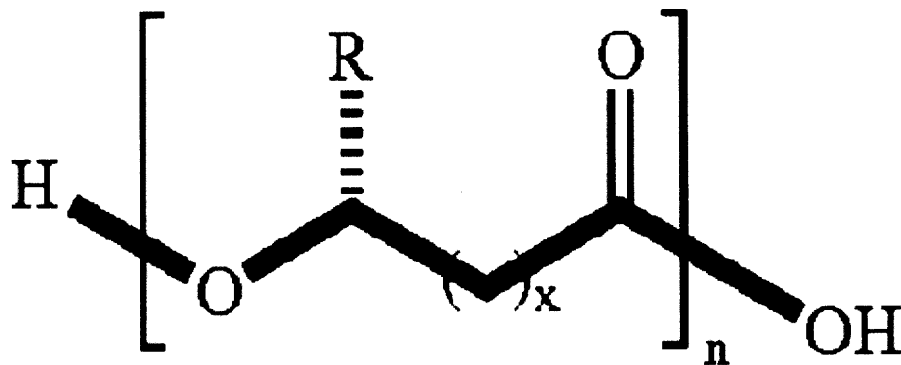
着色剤と、

ワックスと、

凝集剤と、を含むこと、及び

エマルジョン凝集により得られることを特徴とし、前記半結晶性生分解性ポリエステル樹脂が下記式で表されるポリヒドロキシアルカノエートであり、前記ポリヒドロキシアルカノエートは3 ヒドロキシブチレートのユニットと3 ヒドロキシバリレートのユニットとがランダムな配列で含まれるコポリエステルを少なくとも含んでおり、前記コポリエステルはアルカリゲネス・ユウトロファスを培養することによって得られるものである、前記トナー組成物であって、前記培養が、プロピオン酸とグルコースとの総量に対して12重量%のプロピオン酸を含有する供給溶液での培養を含む、トナー組成物：

## 【化 1】



10

(式中、Rは、独立して、H、又は炭素数が1～13である置換若しくは非置換のアルキル基を表し、Xは1～3であり、nは50～20000の範囲にある重合度を表す)。

## 【請求項2】

請求項1に記載のトナー組成物を作製するためのプロセスであって、

アルカリゲネス・ユウトロファスを培養し、3 ヒドロキシブチレートのユニットと3  
ヒドロキシバリレートのユニットとがランダムな配列で含まれる半結晶性生分解性コポリ  
エステル樹脂を得る工程であって、前記培養が、プロピオン酸とグルコースとの総量に  
対して12重量%のプロピオン酸を含有する供給溶液での培養を含む工程；

20

前記半結晶性生分解性コポリエステル樹脂エマルジョン、着色剤分散物、及びワックス  
を混合して混合物を形成する工程；

凝集剤を前記混合物に添加する工程；

有機酸又は無機酸を前記混合物に添加する工程；及び

前記混合物を加熱して、前記半結晶性生分解性コポリエステル樹脂、着色剤、並びにワ  
ックスの凝集及び合着を起こさせてトナー粒子を形成する工程を含む、前記プロセス。

## 【発明の詳細な説明】

30

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、エマルジョン凝集プロセス、並びに、エマルジョン凝集プロセスによって形  
成されるトナー組成物等、トナー組成物及びトナープロセス全般に関する。より詳細には  
、本発明は、生物由来のポリエステル樹脂を用いたエマルジョン凝集プロセス全般に関す  
る。

## 【背景技術】

## 【0002】

エマルジョン凝集トナーは、印刷及び/又はゼログラフィー画像の形成に用いられる。  
エマルジョン凝集法は、一般に、樹脂を、任意で必要に応じて溶媒と共に、水中で加熱す  
ることによって、又は、乳化重合により水中でラテックスを作製することによって、樹脂  
粒子のエマルジョンラテックスを形成することを含み、その粒子は、例えば、直径が約5  
～約500ナノメートルという小さい粒子径を有する。例えば、任意でさらに追加的な樹  
脂を含んでもよい、水中に分散した顔料などの着色剤分散物も別途形成される。着色剤分  
散物が、エマルジョンラテックス混合物に添加され、続いて凝集剤又は錯形成剤が添加さ  
れて、凝集トナー粒子が形成される。凝集トナー粒子は、加熱されて合着/融合すること  
が可能となり、それによって凝集融合トナー粒子が得られる。エマルジョン凝集トナーに  
ついて記載の米国特許としては、例えば、米国特許第5,370,963号、同第5,4  
18,108号、同第5,290,654号、同第5,278,020号、同第5,30  
8,734号、同第5,344,738号、同第5,403,693号、同第5,364

40

50

、 7 2 9 号、同第 5 , 3 4 6 , 7 9 7 号、同第 5 , 3 4 8 , 8 3 2 号、同第 5 , 4 0 5 , 7 2 8 号、同第 5 , 3 6 6 , 8 4 1 号、同第 5 , 4 9 6 , 6 7 6 号、同第 5 , 5 2 7 , 6 5 8 号、同第 5 , 5 8 5 , 2 1 5 号、同第 5 , 6 5 0 , 2 5 5 号、同第 5 , 6 5 0 , 2 5 6 号、同第 5 , 5 0 1 , 9 3 5 号、同第 5 , 7 2 3 , 2 5 3 号、同第 5 , 7 4 4 , 5 2 0 号、同第 5 , 7 6 3 , 1 3 3 号、同第 5 , 7 6 6 , 8 1 8 号、同第 5 , 7 4 7 , 2 1 5 号、同第 5 , 8 2 7 , 6 3 3 号、同第 5 , 8 5 3 , 9 4 4 号、同第 5 , 8 0 4 , 3 4 9 号、同第 5 , 8 4 0 , 4 6 2 号、及び同第 5 , 8 6 9 , 2 1 5 号が挙げられる。

#### 【 0 0 0 3 】

本技術分野において、2 種類の主要なエマルジョン凝集トナーが公知である。第一の主要なエマルジョン凝集トナーの種類としては、スチレンアクリレートなどのアクリレート系のトナー粒子を使用 / 形成するものが挙げられる。たとえば、米国特許第 6 , 1 2 0 , 9 6 7 号を参照のこと。

10

#### 【 0 0 0 4 】

第二の主要なエマルジョン凝集トナー / プロセスの種類としては、スルホン化ポリエステルトナー粒子などのポリエステルを使用 / 形成するものが挙げられる。たとえば、米国特許第 5 , 9 1 6 , 7 2 5 号を参照のこと。スルホン化ポリエステルトナー粒子の例としては、ポリ ( 1 , 2 プロピレン 5 ナトリウムスルホイソフタレート )、ポリ ( ネオペンチレン 5 ナトリウムスルホイソフタレート )、ポリ ( ジエチレン 5 ナトリウムスルホイソフタレート )、コポリ ( 1 , 2 プロピレン 5 ナトリウムスルホイソフタレート ) コポリ ( 1 , 2 プロピレン テレフタレート フタレート )、コポリ ( 1 , 2 プロピレン ジエチレン 5 ナトリウムスルホイソフタレート ) コポリ ( 1 , 2 プロピレン ジエチレン テレフタレート フタレート )、コポリ ( エチレン ネオペンチレン 5 ナトリウムスルホイソフタレート ) コポリ ( エチレン ネオペンチレン テレフタレートフタレート )、及びコポリ ( プロポキシ化ビスフェノール A ) コポリ ( プロポキシ化ビスフェノール A 5 ナトリウムスルホイソフタレート ) が挙げられる。

20

#### 【 0 0 0 5 】

従来のトナー用ポリエステルは、ビスフェノール A 由来のものであるが、これは発癌物質 / 環境ホルモンであることが知られている。この化学物質の使用に対して社会的な規制が将来強化される可能性は非常に高いと考えられる。従って、代替物質としての非ビスフェノール A ポリエステルが求められている。本発明で開示される生分解性樹脂は、非常に適した代替物質であると考えられる。

30

#### 【 0 0 0 6 】

このような生分解性樹脂はいくつかの形態で市販されており、これらはまずサブミクロンの水性エマルジョンに調製される。多くの用途では、続いてこのエマルジョンを、最終的に使用する前に乾燥させるが、エマルジョン凝集の用途では、このエマルジョンは、コストのかかるポリエステル樹脂の乳化工程が不要であることから、特に有用である。

#### 【 0 0 0 7 】

本技術分野において、改善されたエマルジョン凝集トナー及びプロセスが求められている。本技術分野では、さらに、環境にやさしいエマルジョン凝集トナー及びプロセスも求められている。

40

【特許文献 1】米国特許第 5 , 3 7 0 , 9 6 3 号

【特許文献 2】米国特許第 5 , 4 1 8 , 1 0 8 号

【特許文献 3】米国特許第 5 , 2 9 0 , 6 5 4 号

【特許文献 4】米国特許第 5 , 2 7 8 , 0 2 0 号

【特許文献 5】米国特許第 5 , 3 0 8 , 7 3 4 号

【特許文献 6】米国特許第 5 , 3 4 4 , 7 3 8 号

【特許文献 7】米国特許第 5 , 4 0 3 , 6 9 3 号

【特許文献 8】米国特許第 5 , 3 6 4 , 7 2 9 号

【特許文献 9】米国特許第 5 , 3 4 6 , 7 9 7 号

50

【特許文献 10】米国特許第 5, 348, 832 号  
 【特許文献 11】米国特許第 5, 405, 728 号  
 【特許文献 12】米国特許第 5, 366, 841 号  
 【特許文献 13】米国特許第 5, 496, 676 号  
 【特許文献 14】米国特許第 5, 527, 658 号  
 【特許文献 15】米国特許第 5, 585, 215 号  
 【特許文献 16】米国特許第 5, 650, 255 号  
 【特許文献 17】米国特許第 5, 650, 256 号  
 【特許文献 18】米国特許第 5, 501, 935 号  
 【特許文献 19】米国特許第 5, 723, 253 号  
 【特許文献 20】米国特許第 5, 744, 520 号  
 【特許文献 21】米国特許第 5, 763, 133 号  
 【特許文献 22】米国特許第 5, 766, 818 号  
 【特許文献 23】米国特許第 5, 747, 215 号  
 【特許文献 24】米国特許第 5, 827, 633 号  
 【特許文献 25】米国特許第 5, 853, 944 号  
 【特許文献 26】米国特許第 5, 804, 349 号  
 【特許文献 27】米国特許第 5, 840, 462 号  
 【特許文献 28】米国特許第 5, 869, 215 号  
 【特許文献 29】米国特許第 6, 120, 967 号  
 【特許文献 30】米国特許第 5, 916, 725 号

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本願はエマルジョン凝集トナー組成物、及びトナー組成物を作製するためのエマルジョン凝集プロセスを提供する。

【課題を解決するための手段】

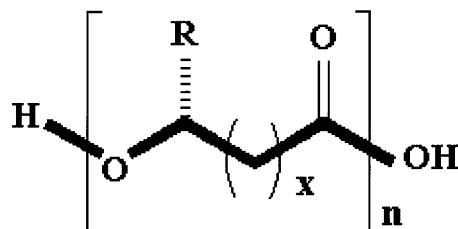
【0009】

本発明のある実施態様において、エマルジョン凝集トナー組成物は、1 種類若しくは 2 種類以上の半結晶性生分解性熱可塑性ポリエステル樹脂を含み、ここで、このトナー組成物はエマルジョン凝集プロセスによって作製される。ある態様では、エマルジョン凝集トナー組成物は、下記式を有する 1 種類若しくは 2 種類以上のポリヒドロキシアルカノエート (PHA) 樹脂を含有する。

30

【0010】

【化 1】



40

式中、R は、H、又は炭素数が 1 ~ 約 13 である置換若しくは非置換のアルキル基を表し、X は、1 ~ 約 3 である。

【0011】

ポリヒドロキシアルカノエートの例としては、ポリヒドロキシブチレート (PHB)、ポリヒドロキシバリレート (PHV)、及び、3-ヒドロキシブチレート (HB) のユニットと 3-ヒドロキシバリレート (HV) のユニットとがランダムな配列で含まれるコポリエステル (例えば、ベータ-ヒドロキシブチレート-ベータ-ヒドロキシバリレートコポリマーなど) が挙げられる。この樹脂としては、ポリヒドロキシアルカノエートのブレ

50

ンドも挙げることができる。この生分解性半結晶性ポリマー樹脂は、別の樹脂との混合物の形態であってもよい。

【 0 0 1 2 】

本発明のトナー組成物は、さらに着色剤、ワックス、及び凝集剤（例えば、一価金属、二価金属、又はポリイオン凝集剤など）を含むことができ、ここで、前記トナーはエマルジョン凝集プロセスによって作製され、凝集剤はトナー粒子中に取り込まれる。

【 0 0 1 3 】

エマルジョン凝集プロセスについても述べる。ある態様において、本発明のエマルジョン凝集プロセスは、樹脂粒子のエマルジョンラテックスを形成する工程を含み、ここでこの樹脂粒子は、本明細書で述べる１種類若しくは２種類以上のＰＨＡ樹脂（例えば、ポリヒドロキシブチレート（ＰＨＢ）、ポリヒドロキシバリレート（ＰＨＶ）、３ヒドロキシブチレート（ＨＢ）のユニットと３ヒドロキシバリレート（ＨＶ）のユニットとがランダムな配列で含まれるコポリエステル（例えばベータヒドロキシブチレートベータヒドロキシバリレートコポリマーなど）、及びこれらのブレンド等）である。エマルジョン凝集プロセスは、さらに、エマルジョン凝集トナーに用いられる１種類若しくは２種類以上の追加的成分（例えば、１種類若しくは２種類以上の着色剤／顔料、凝集剤、追加樹脂、及び／又はワックスなど）と組み合わせてトナー粒子を加熱し、合着／融合を可能として、凝集融合トナー粒子を得る工程を含む。

【 0 0 1 4 】

ある実施態様において本発明は、＜１＞トナー粒子を含有するエマルジョン凝集トナー組成物であって、前記トナー粒子が、半結晶性生分解性ポリエステル樹脂；着色剤；ワックス；及び凝集剤を含むこと、及び、エマルジョン凝集により得られるトナー組成物であることを特徴とする、前記エマルジョン凝集トナー組成物である。

【 0 0 1 5 】

またある実施態様において本発明は、＜２＞エマルジョン凝集トナーを作製するためのプロセスであって、半結晶性生分解性ポリエステル樹脂エマルジョン、着色剤分散物、及びワックスを混合して混合物を形成する工程；凝集剤を前記混合物に添加する工程；有機酸又は無機酸を前記混合物に添加する工程；及び前記混合物を加熱して、前記半結晶性生分解性ポリエステル樹脂、着色剤、並びにワックスの凝集及び合着を起こさせてトナー粒子を形成する工程を含み、さらに、この混合物を冷却してトナー粒子を単離する工程を含んでいてもよい、前記プロセスである。

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明により、エマルジョン凝集トナー組成物、及びトナー組成物を作製するためのエマルジョン凝集プロセスが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 7 】

本発明のトナーは、少なくとも半結晶性生分解性ポリマー樹脂から成るトナー粒子から成る。トナー組成物は、さらに、ワックス、顔料若しくは着色剤を含み、さらに任意で凝集剤を含んでいてもよい。トナー粒子は、コロイダルシリカ（流動化剤として）など、その他の公知の任意の添加剤を含んでもよい。

【 0 0 1 8 】

本発明のトナーのために選択される半結晶性生分解性ポリマー樹脂としては、下記式を有するポリヒドロキシアлкаノエートが挙げられる。

【 0 0 1 9 】

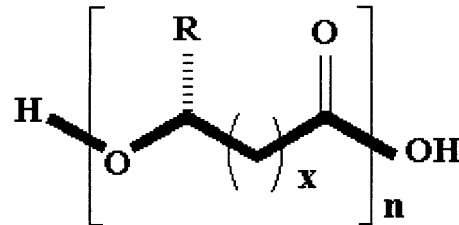
10

20

30

40

## 【化 2】



式中、Rは、独立して、H、又は炭素数が1～約13である置換若しくは非置換のアルキル基を表し、Xは、1～約3であり、nは、約50～約20000の範囲にある重合度を表す。式中、Rは、例えば、シリル基；ニトロ基；シアノ基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、及びアスタチンなどのハロゲン原子；一級、二級、及び三級アミンを含むアミノ基；ヒドロキシ基；アルコキシ基（例えば1～約10個の炭素原子を含むアルコキシ基、1～約20個の炭素原子を含むアルコキシ基など）；アリールオキシ基（例えば約6～約10個の炭素原子を含むアリールオキシ基、約6～約20個の炭素原子を含むアリールオキシ基など）；アルキルチオ基（例えば1～約10個の炭素原子を含むアルキルチオ基、1～約20個の炭素原子を含むアルキルチオ基など）；アリールチオ基（例えば約6～約10個の炭素原子を含むアリールチオ基、約6～約20個の炭素原子を含むアリールチオ基など）；アルデヒド基；ケトン基；エステル基；アミド基；カルボン酸基；及びスルホン酸基などの基で置換されていてもよい。

## 【0020】

ポリヒドロキシアルカノエート樹脂は、本技術分野で公知であり、その例としては、ポリヒドロキシブチレート（PHB）、ポリヒドロキシバリレート（PHV）、ランダムに配列された3ヒドロキシブチレート（HB）のユニットと3ヒドロキシバリレート（HV）のユニットとを含むコポリエステル（例えばベータヒドロキシブチレートベータヒドロキシバリレートコポリマーなど）、並びにこれらのブレンドが挙げられる。ポリヒドロキシアルカノエート樹脂は、例えば、米国特許第5,004,664号及びLenz et al. に記載されている。

## 【0021】

ポリヒドロキシアルカノエート樹脂は、適切でないかなる入手源からも得ることが可能であり、入手源としては例えば、米国特許第5,004,664号に記載の合成プロセス、及びこの樹脂を産生することができる微生物からの樹脂の単離などが挙げられる。ポリヒドロキシアルカノエート樹脂を産生することができる微生物の例としては、Lenz et al.、日本特許出願公開平574492号、日本特許公報平615604号、日本特許公報平714352号、及び日本特許公報平819227号、日本特許出願公開平9191893号、並びに日本特許出願公開平593049号及び日本特許出願公開平7265065号に記載の、アルカリゲネス・ユウトロファス（*Alcaligenes eutrophus*）、メチロバクテリウム属菌株（*Methylobacterium* sp.）、パラコッカス属菌株（*Paracoccus* sp.）、アルカリゲネス属菌株（*Alcaligenes* sp.）、シュドモナス属菌株（*Pseudomonas* sp.）、コモナス・アシドボランス（*Comamonas acidovorans*）、及びエロモナス・カビエ（*Aeromonas caviae*）が挙げられる。米国特許第6,645,743号；米国特許第6,635,782号；米国特許第6,649,381号；米国特許第6,777,153号；米国特許第6,855,472号；米国特許第6,858,367号；米国特許第6,908,720号；米国特許第6,908,721号；米国特許第7,045,321号に記載のポリヒドロキシアルカノエート樹脂も参照のこと。

## 【0022】

ある特定の態様では、ポリヒドロキシアルカノエートは、アルカリゲネス・ユウトロファスから得られる。このバクテリアは、最大1ミクロンまでの様々な粒子サイズのビーズ

状の樹脂を産生することが示されている。さらに、Wu, Corrinna, 1997, Sci. News. "Weight Control for bacterial plastics," p. 23 25, vol. 151:2に開示されるように、樹脂の大きさは、直径で約250nm未満から制御することができる。

【0023】

ある態様では、本明細書で述べるポリヒドロキシアルカノエート樹脂は、直径で約250nm未満の粒子径を有しており、例えば約50～約250ナノメートル(nm)の範囲内(50～250nmの範囲を含む)である。約250nm未満の範囲(例えば、約50～約250nmの範囲)にある粒子径を有するポリヒドロキシアルカノエート樹脂は、エマルジョン凝集プロセスに直接適用して、所望の範囲の大きさの樹脂を得るための有機溶媒を使用する必要なくトナーを作製することができることから、エマルジョン凝集プロセスに特に適している。有機溶媒の使用を回避することで、より環境に優しいプロセスとなる。

10

【0024】

従って、ある態様において、エマルジョン凝集プロセスは、樹脂粒子のエマルジョンラテックスを形成する工程を含み、ここでこの樹脂粒子は、本明細書で述べる、粒子径が直径で約50～250nmである1種類若しくは2種類以上のポリヒドロキシアルカノエート樹脂である。トナー粒子が、エマルジョン凝集トナーに用いられる追加的成分(例えば、1種類若しくは2種類以上の着色剤、凝集剤、追加樹脂、及び/又はワックス)と組み合わせ合わせて加熱されることで合着/融合が可能となり、それにより凝集融合トナー粒子が得られる。ある態様では、エマルジョン凝集プロセスは、樹脂の所望の粒子径を得るための有機溶媒を使用せずに実施される。

20

【0025】

本明細書で述べるポリヒドロキシアルカノエート樹脂は、合成プロセス及び/又は微生物源からの生合成プロセスなど、適切でないかなる入手源又はプロセスからも得ることができる。一つの態様では、ポリヒドロキシアルカノエート樹脂は、ポリヒドロキシアルカノエート樹脂を産生することができる微生物(例えばバクテリア)を培養(ferment)し、その微生物からエマルジョン凝集トナー/プロセスに使用するためのポリヒドロキシアルカノエート樹脂を単離することにより、生合成的に調製される。別の態様では、ポリヒドロキシアルカノエート樹脂は微生物から得られ、当該ポリヒドロキシアルカノエート樹脂の粒子径は約250nm未満(例えば約50～約250nmの範囲内)である。適切な微生物源としては、例えば、アルカリゲネス・ユウトロファスが挙げられる。別の態様では、粒子径が約50～約250nmの範囲である本明細書で述べるポリヒドロキシアルカノエート樹脂を有するエマルジョン凝集トナー組成物が開示され、ここでポリヒドロキシアルカノエート樹脂はバクテリアであるアルカリゲネス・ユウトロファスから得られる。

30

【0026】

別の態様では、エマルジョン凝集プロセスは、樹脂粒子のエマルジョンラテックスを形成する工程を含み、この樹脂粒子は、粒子径が直径約50～約250nmである本明細書で述べるポリヒドロキシアルカノエート樹脂であり、ここで、樹脂粒子はバクテリアから、特にアルカリゲネス・ユウトロファスというバクテリアから得られる。このようなトナー粒子は、エマルジョン凝集トナーに用いる追加的成分(1種類若しくは2種類以上の着色剤、凝集剤、追加樹脂、及び/又はワックスなど)と組み合わせ合わせて加熱されて合着/融合が可能となり、それにより凝集融合トナー粒子が得られる。

40

【0027】

別の態様では、エマルジョン凝集プロセスは、樹脂粒子のエマルジョンラテックスを形成する工程を含み、ここでこの樹脂粒子は、本明細書で述べる1種類若しくは2種類以上のポリヒドロキシアルカノエート樹脂を含む。ある態様では、ポリヒドロキシアルカノエート樹脂トナー組成物を作製するプロセスは、本明細書で述べる1種類若しくは2種類以上のポリヒドロキシアルカノエート樹脂をワックス、着色剤、及び凝集剤と混合してトナーの大きさの凝集物を得る工程を含んでおり、さらに、任意で、形成された凝集物に追加

50

樹脂を添加し、それにより、厚さが約 0.1 ~ 約 2 若しくは約 0.1 ~ 約 5 ミクロン（例えば、約 0.3 ~ 約 0.8 マイクロメートル）である殻部（shell）を、形成された凝集物上に形成する工程を含んでいてもよく、殻部で被覆された凝集物を加熱してトナーを形成する工程を含んでいてもよく、また、トナーを単離する工程を含んでいてもよい。ある態様では、加熱工程は、実質的に架橋していない樹脂をガラス転移点より低い温度で加熱する第一の加熱工程と、実質的に架橋していない樹脂のガラス転移点より高い温度で加熱する第二の加熱工程とを含む。

#### 【0028】

別の態様では、本発明は、トナーを作製するプロセスを提供し、当該プロセスは、本明細書で述べる 1 種類若しくは 2 種類以上のポリヒドロキシアルカノエート樹脂、着色剤分散物、及びワックスを混合して混合物を形成する工程と、該混合物に凝集剤を添加する工程と、有機若しくは無機酸を該混合物に添加する工程と、この混合物を加熱して、前記ポリマー樹脂及びその混合物、凝集剤、並びにワックスを凝集及び合着させてトナー粒子を形成する工程とを含み、さらに任意で、その混合物を冷却してトナー粒子を単離する工程を含んでいてもよい。

#### 【0029】

本技術分野で公知の市販されているポリヒドロキシアルカノエート樹脂としては、BIOPOL (Imperial Chemical Industries, Ltd. (ICI)) (イギリス) より入手可能)、及び、固体若しくはエマルジョンの形態である Mirrel シリーズの製品 (Metaboli x より入手可能) が挙げられる。

#### 【0030】

ポリヒドロキシアルカノエート樹脂は、トナー中に種々の有効量で存在することができ、例えば、約 5 重量パーセント ~ 約 95 重量パーセント、約 70 重量パーセント ~ 約 95 重量パーセント、若しくは約 80 重量パーセント ~ 約 90 重量パーセントなどの範囲にある。ここで示した範囲以外の、他の量も選択することができる。他の樹脂（例えば、PHA ではない樹脂）を用いる場合は、ポリヒドロキシアルカノエート樹脂の量を変化させてもよい。

#### 【0031】

ポリヒドロキシアルカノエート樹脂は、別の樹脂との混合物の形態であってもよい。別の樹脂としては、ポリエステル及び/又はその誘導体などが挙げられ、その例としてはポリエステル樹脂及び分岐鎖ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、分岐鎖ポリイミド樹脂、ポリ(スチレン アクリレート)樹脂、架橋ポリ(スチレン アクリレート)樹脂、ポリ(スチレン メタクリレート)樹脂、架橋ポリ(スチレン メタクリレート)樹脂、ポリ(スチレン ブタジエン)樹脂、架橋ポリ(スチレン ブタジエン)樹脂、アルカリスルホン化ポリエステル樹脂、分岐鎖アルカリスルホン化ポリエステル樹脂、アルカリスルホン化ポリイミド樹脂、分岐鎖アルカリスルホン化ポリイミド樹脂、アルカリスルホン化ポリ(スチレン アクリレート)樹脂、架橋アルカリスルホン化ポリ(スチレン アクリレート)樹脂、ポリ(スチレン メタクリレート)樹脂、架橋アルカリスルホン化ポリ(スチレン メタクリレート)樹脂、アルカリスルホン化ポリ(スチレン ブタジエン)樹脂、及び架橋アルカリスルホン化ポリ(スチレン ブタジエン)樹脂などが挙げられる。例えば、ある態様では、特に望ましい樹脂は、微生物培養 (fermentation) によって作られた生分解性半結晶性ポリエステル樹脂である。

#### 【0032】

ポリマー樹脂の例示としては、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、ポリヘキサレンテレフタレート、ポリヘプタジエンテレフタレート、ポリオクタレンテレフタレート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンセバケート、ポリブチレンセバケート、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、ポリペンチレンアジペート、ポリヘキサレンアジペート、ポリヘプタジエンアジペート、ポリオクタレンアジペート、ポリエチレングルタレート、ポリプロピレングルタレート、ポリブチレング



ルタレート、ポリペンチレングルタレート、ポリヘキサレングルタレート、ポリヘプタジエングルタレート、ポリオクタレングルタレート、ポリエチレンピメレート、ポリプロピレンピメレート、ポリブチレンピメレート、ポリペンチレンピメレート、ポリヘキサレンピメレート、ポリヘプタジエニピメレート、ポリ（プロポキシ化ビスフェノールフマレート）、ポリ（プロポキシ化ビスフェノールスクシネート）、ポリ（プロポキシ化ビスフェノールアジペート）、ポリ（プロポキシ化ビスフェノールグルタレート）、SPAR（商標）（Dixie Chemicals）、BECKOSOL（商標）（Reichhold Chemical Inc.）、ARAKOTE（商標）（Ciba Geigy Corporation）、HETRON（商標）（Ashland Chemical）、PARAPLEX（商標）（Rohm & Hass）、POLYLITE（商標）（Reichhold Chemical Inc.）、PLASTHALL（商標）（Rohm & Hass）、CYGAL（商標）（American Cyanamide）、ARMCO（商標）（Armco Composites）、ARPOL（商標）（Ashland Chemical）、CELANEX（商標）（Celanese Eng）、RYNITE（商標）（DuPont）、STYPOL（商標）（Freeman Chemical Corporation）、及びこれらの混合物などの、種々のポリエステルが挙げられる。この樹脂にはさらに、カルボン酸化、スルホン化など、そして特に、ナトリウムスルホン化などによって、官能基を付すこともできる。

#### 【0033】

本発明の実施態様において、ラテックスポリマーは、結晶性、アモルファス、又はこれらの混合物のいずれでもよい。従って、例えば、トナー粒子は、結晶性ラテックスポリマーから成っていてもよく、アモルファスラテックスポリマーから成っていてもよく、又は、1種類若しくは2種類以上のラテックスポリマーが結晶性であり、1種類若しくは2種類以上のラテックスポリマーがアモルファスである、2若しくは3種類以上のラテックスポリマーの混合物から成っていてもよい。

#### 【0034】

結晶性樹脂は、数多くの入手源から入手可能であり、有機ジオールと有機二価酸とを重縮合触媒の存在下で反応させる重縮合プロセスによって作製することができる。一般に、化学量論的に等モルの有機ジオールと有機二価酸とが用いられるが、場合によっては、有機ジオールの沸点が約180～約230である場合、過剰のジオールを用い、重縮合プロセスの間にそれを除去してもよい。使用される触媒の量は様々であり、例えば、樹脂に対して約0.01～約1モルパーセントの量を選択することができる。さらに、有機二価酸の代わりに、有機ジエステルを選択してもよく、この場合、副生物としてアルコールが生成する。

#### 【0035】

結晶性ポリエステル樹脂の作製のために選択される有機二価酸又はジエステルの例としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、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、及びメサコン酸、これらのジエステル若しくは無水物；並びに、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-ナフタレンジカルボン酸無水物、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、又はこれらの混合物の、ナトリウム、リチウム、若しくはカリウム

の塩などのアルカリスルホ 有機二価酸が挙げられる。有機二価酸は、例えば、樹脂に対して約 40 ~ 約 50 モルパーセントの量で選択され、アルカリスルホ有機二価酸は、樹脂に対して約 1 ~ 約 10 モルパーセントの量で選択することができる。第三のラテックス分岐鎖アモルファス樹脂として、アルカリスルホン化ポリエステル樹脂を選択することができる。適切なアルカリスルホン化ポリエステル樹脂の例としては、コポリ（エチレン テレフタレート） コポリ（エチレン 5 スルホ イソフタレート）、コポリ（プロピレン テレフタレート） コポリ（プロピレン 5 スルホ イソフタレート）、コポリ（ジエチレン テレフタレート） コポリ（ジエチレン 5 スルホ イソフタレート）、コポリ（プロピレン ジエチレン テレフタレート） コポリ（プロピレン ジエチレン 5 スルホ イソフタレート）、コポリ（プロピレン ブチレン テレフタレート） コポリ（プロピレン ブチレン 5 スルホ イソフタレート）、コポリ（プロポキシ化ビスフェノール A フマレート） コポリ（プロポキシ化ビスフェノール A 5 スルホ イソフタレート）、コポリ（エチレンオキシド付加ビスフェノール A フマレート） コポリ（エチレンオキシド付加ビスフェノール A 5 スルホ イソフタレート）、及びコポリ（エチレンオキシド付加ビスフェノール A マリエート） コポリ（エチレンオキシド付加ビスフェノール A 5 スルホ イソフタレート）の金属塩若しくはアルカリ塩が挙げられ、ここで、アルカリ金属は、例えば、ナトリウム、リチウム、又はカリウムイオンである。

#### 【 0 0 3 6 】

結晶性ポリエステル樹脂の例としては、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（エチレン アジペート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（プロピレン アジペート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（ブチレン アジペート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（ペンチレン アジペート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（オクチレン アジペート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（エチレン アジペート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（プロピレン アジペート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（ブチレン アジペート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（ペンチレン アジペート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（ヘキシレン アジペート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（オクチレン アジペート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（エチレン スクシネート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（ブチレン スクシネート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（ヘキシレン スクシネート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（オクチレン スクシネート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（エチレン セバケート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（プロピレン セバケート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（ブチレン セバケート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（ペンチレン セバケート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（ヘキシレン セバケート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（オクチレン セバケート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（エチレン アジペート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（プロピレン アジペート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（ブチレン アジペート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（ペンチレン アジペート）、アルカリコポリ（5 スルホ イソフタロイル） コポリ（ヘキシレン アジペート）、ポリ（オクチレン アジペート）が挙げられ、ここでアルカリとしては、ナトリウム、リチウム、又はカリウムの金属などが挙げられる。態様では、アルカリ金属はリチウムである。

#### 【 0 0 3 7 】

ポリエステル樹脂ラテックス又はエマルジョンは、適切ないかなる方法で作製してもよ

10

20

30

40

50

い。例えば、ラテックス又はエマルジョンは、樹脂を取ってこれを融点まで加熱し、そしてその樹脂を、界面活性剤を含有する水相に分散させることによって作製することができる。サブミクロンの樹脂粒子を得るべく、この分散工程を、アルティマイザー ( u l t i m i z e r )、又は高速ホモジナイザーなどの様々な分散装置によって実施することが可能である。ポリエステル樹脂ラテックス又はエマルジョンを作製するその他の方法としては、樹脂を溶媒中へ溶解し、そこへ加熱水を添加して溶媒をフラッシュ蒸発させる方法が挙げられる。溶媒が蒸発する間のエマルジョンの形成を補助するために、外添分散物 ( e x t e r n a l d i s p e r s i o n ) を使用することもできる。その他の手段又は方法で作製されたポリエステル樹脂エマルジョンも、トナー組成物の作製に用いることができる。

10

#### 【 0 0 3 8 】

ラテックスポリマーバインダーに加えて、本発明のトナーは、通常はワックス分散物として提供されるワックスをさらに含んでもよく、ここでこのワックス分散物は、単一種類のワックスでもよく、2若しくは3種類以上の好ましくは異なるワックスの混合物でもよい。単一種類のワックスをトナー配合物へ添加することで、例えば、トナー粒子形状、トナー粒子表面上のワックスの存在及び量、帯電特性及び/若しくは融着特性、光沢、ストリップ性、及びオフセット性などの、トナーの特定の性質を向上させることができる。または、複数のワックスを組み合わせて添加することにより、トナー組成物に複数の性質を付与することができる

ワックス分散物を使用する場合、当該ワックス分散物は、エマルジョン凝集トナー組成物に従来から用いられる種々のワックスのいずれであってもよい。適切なワックスの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン/アミド、ポリエチレンテトラフルオロエチレン、及びポリエチレンテトラフルオロエチレン/アミドが挙げられる。その他の例としては、例えば、ポリオレフィンワックス(例えば、直鎖ポリエチレンワックス、分岐鎖ポリエチレンワックスを含むポリエチレンワックス、並びに、直鎖ポリプロピレンワックス、分岐鎖ポリプロピレンワックスを含むポリプロピレンワックスなど)；パラフィンワックス；フィッシュアトロップスワックス ( F i s c h e r T r o p s c h w a x ) ；アミンワックス；シリコンワックス；メルカプトワックス；ポリエステルワックス；ウレタンワックス；修飾ポリオレフィンワックス(カルボン酸末端ポリエチレンワックス、又はカルボン酸末端ポリプロピレンワックスなど)；脂肪族極性アミド官能化ワックス ( a l i p h a t i c p o l a r a m i d e f u n c t i o n a l i z e d w a x ) などのアミドワックス；ヒドロキシル化不飽和脂肪酸のエステルから成る脂肪族ワックス；高酸 ( h i g h a c i d ) モンタンワックスなどの高酸ワックス ( h i g h a c i d w a x ) ；及び、原油の蒸留から得られるワックスなどのマイクロクリスタリンワックスなどが挙げられる。ここで「高酸ワックス」とは、酸の含有率が高いワックス物質を意味する。本発明の実施態様において、ワックスは結晶性ワックスであることが好ましいが、必要に応じて結晶性または非結晶性であってもよい。「結晶性ポリマーワックス」とは、ワックス物質が、ポリマー鎖の規則正しい配列を、結晶融点転移温度 ( c r y s t a l l i n e m e l t i n g p o i n t t r a n s i t i o n t e m p e r a t u r e : T m ) で特徴付けることができるポリマーマトリックス内に有することを意味する。結晶融解温度は、ポリマーサンプルの結晶ドメインの融解温度である。これは、ポリマー鎖がポリマー内のアモルファス領域へ流動を開始する温度であるガラス転移温度 ( T g ) とは対照的である。

20

30

40

#### 【 0 0 3 9 】

ワックスをトナーへ含有させるためには、ワックスが、1種類若しくは2種類以上の水を溶媒とする、固体ワックスの水性エマルジョン又は分散物の形態であることが望ましく、ここで、固体ワックスの粒子径は、通常、約100～約300nmの範囲である。

#### 【 0 0 4 0 】

トナーはさらに、少なくとも1種類の顔料又は着色剤を含む。例えば、本発明で用いる着色剤又は顔料としては、顔料、染料、顔料と染料の混合物、顔料の混合物、及び染料の混合物などが挙げられる。本明細書で用いる「着色剤」という用語の範囲には、特定の顔

50

料又はその他の着色剤成分が指定されていない限り、このような着色剤、染料、顔料、及び混合物が包含される。ある態様では、着色剤は、顔料、染料、これらの混合物、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、組成物の総重量に対して約1重量パーセント～約25重量パーセントの量含む。その他の有用な着色剤が、本願開示に基づいて容易に明らかになるであろうことは理解されよう。

#### 【0041】

カーボンブラック、シアン、マゼンタ、及び/又はイエローの着色剤などの着色剤は、所望の色をトナーに付与するのに十分な量含有される。一般に、顔料又は染料は、固形分質量でトナー粒子に対して約1重量%～約35重量%の範囲（例えば、約5重量%～約25重量%、又は約5～15重量%）で用いられる。しかし、ある態様においては、これらの範囲外の量も用いることができる。

10

#### 【0042】

本発明のトナーは、一価金属凝集剤、二価金属凝集剤、又はポリイオン凝集剤などの凝集剤も含み得る。上述のように、本技術分野において種々の凝集剤が公知である。本明細書で用いる「ポリイオン凝集剤」とは、塩又は酸化物である凝集剤（例えば、原子価が少なくとも3、望ましくは少なくとも4又は5である金属種から形成される金属塩又は金属酸化物など）を意味する。適切な凝集剤としては、例えば、フッ化ポリアルミニウム及び塩化ポリアルミニウム（PAC）などのハロゲン化ポリアルミニウム、ポリアルミニウムスルホシリケート（PASS）などのポリアルミニウムシリケート、水酸化ポリアルミニウム、及びリン酸ポリアルミニウムなどのアルミニウム系凝集剤が挙げられる。その他の適切な凝集剤としては、テトラアルキルチタネート、ジアルキルスズオキシド、テトラアルキルスズオキシドヒドロキシド、ジアルキルスズオキシドヒドロキシド、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、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドヒドロキシド、及びテトラアルキルスズなどが挙げられるが、これらに限定されない。凝集剤がポリイオン凝集剤である場合は、所望するいかなる数のポリイオン原子が凝集剤に存在してもよい。例えば、ある態様における適切なポリアルミニウム化合物中には、約2～約13個（例えば、約3～約8個など）のアルミニウムイオンが存在する。

20

#### 【0043】

このような凝集剤は、粒子を凝集させる間にトナー粒子へ含有させることができる。そのようにして、凝集剤は、外部添加剤を除いた乾燥重量基準で、トナー粒子に対して0～約5重量%（例えば、0～約3重量%など）の量でトナー粒子中に存在することができる。

30

#### 【0044】

さらに、トナーをエマルジョン凝集の手順で作製する際、1種類若しくは2種類以上の界面活性剤をそのプロセスで使用してもよい。適切な界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、及び非イオン性界面活性剤が挙げられる。ある態様では、凝集剤の存在下での凝集プロセスの安定化を補助するために、アニオン性界面活性剤、及び非イオン性界面活性剤の使用が好ましい。使用しない場合には、凝集が不安定化することがある。

40

#### 【0045】

アニオン性界面活性剤としては、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硫酸及びスルホン酸、アビチン酸（abittic acid）、及びアニオン性界面活性剤であるNEOGENシリーズが挙げられる。適切なアニオン性界面活性剤の例としては、第一工業製薬株式会社から入手可能なNEOGEN RK、又はテイカ株式会社（日本）より入手可能な、主に分岐鎖型のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムから成るTAYCA POWER BN2060が挙げられる。

#### 【0046】

50

カチオン性界面活性剤の例としては、塩化ジアルキルベンゼンアルキルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化アルキルベンジルメチルアンモニウム、臭化アルキルベンジルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、臭化セチルピリジニウム、炭素数12, 15、または17の臭化トリメチルアンモニウム、四級ポリオキシエチルアルキルアミンのハライド塩、塩化ドデシルベンジルトリエチルアンモニウム、Alkaryl Chemical Companyから入手可能なMIRAPOL及びALK AQUAT、及びKao Chemicalsより入手可能なSANISOL（塩化ベンザルコニウム）などが挙げられる。適切なカチオン性界面活性剤の例としては、花王株式会社より入手可能なSANISOL B 50が挙げられ、これは主に塩化ベンジルジメチルアルコニウムから成る。

10

#### 【0047】

非イオン性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(methalose)、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)エタノールが挙げられ、これらはRhône-Poulenc Inc.より、IGEPA L CA 210、IGEPA L CA 520、IGEPA L CA 720、IGEPA L CO 890、IGEPA L CO 720、IGEPA L CO 290、IGEPA L CA 210、ANTAROX 890、及びANTAROX 897として入手可能である。適切な非イオン性界面活性剤の例としては、Rhône-Poulenc Inc.より入手可能なANTAROX 897が挙げられ、これは主にアルキルフェノールエトキシレートから成る。

20

#### 【0048】

pHを上昇させて凝集粒子をイオン化して安定化させ、凝集物のサイズが大きくなることを防ぐために用いる塩基の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、及び水酸化セシウムなどから選択することができるものが挙げられる。

#### 【0049】

使用可能な酸の例としては、硝酸、硫酸、塩酸、酢酸、クエン酸、トリフルオロ酢酸、コハク酸、及びサリチル酸などが挙げられ、これらの酸は、ある態様において、水に対して約0.5～約10重量パーセントの範囲、又は水に対して約0.7～約5重量パーセントの範囲で希釈された形で用いられる。

30

#### 【0050】

エマルジョン凝集トナー粒子の形成には、適切なエマルジョン凝集の手順のいかなるものも制限なく使用することができる。これらの手順は、典型的には、基本的なプロセス段階として、ポリマーバインダー、1種類若しくは2種類以上の着色剤、1種類若しくは2種類以上のワックス、1種類若しくは2種類以上の界面活性剤、任意で用い得る凝集剤、及び任意で用い得る1種類若しくは2種類以上の追加的な添加剤を含むエマルジョンを凝集させて凝集物を形成する工程と、続いてその凝集物を合着又は融合させる工程と、次に得られたエマルジョン凝集トナー粒子を回収する工程であって、さらに任意で、該回収されたトナー粒子を洗浄する及び/又は乾燥させることを含み得る該工程と、を少なくとも含む。

40

#### 【0051】

例えば、トナー作製のためのエマルジョン凝集/合着プロセスは、数多くのゼロックス社の特許に示されており、その例としては米国特許第5,290,654号、同第5,278,020号、同第5,308,734号、同第5,370,963号、同第5,344,738号、同第5,403,693号、同第5,418,108号、同第5,364,729号、及び同第5,346,797号などが挙げられる。さらに、米国特許第5,

50

348, 832号; 同第5, 405, 728号; 同第5, 366, 841号; 同第5, 496, 676号; 同第5, 527, 658号; 同第5, 585, 215号; 同第5, 650, 255号; 同第5, 650, 256号; 同第5, 501, 935号; 同第5, 723, 253号; 同第5, 744, 520号; 同第5, 763, 133号; 同第5, 766, 818号; 同第5, 747, 215号; 同第5, 827, 633号; 同第5, 853, 944号; 同第5, 804, 349号; 同第5, 840, 462号; 同第5, 869, 215号; 同第5, 863, 698号; 同第5, 902, 710号; 同第5, 910, 387号; 同第5, 916, 725号; 同第5, 919, 595号; 同第5, 925, 488号; 及び同第5, 977, 210号も挙げられる。さらに、ゼロックス社の特許である、米国特許第6, 627, 373号; 同第6, 656, 657号; 同第6, 617, 092号; 同第6, 638, 677号; 同第6, 576, 389号; 同第6, 664, 017号; 同第6, 656, 658号; 及び同第6, 673, 505号も挙げられる。前述の各米国特許の適切な成分及びプロセスを、各実施態様における本特許の組成物及びプロセスについて選択することができる。

10

#### 【0052】

ある態様では、トナープロセスには、ワックス及び着色剤分散物の存在下、ポリマーラテックスを混合し、ポリトロンなどで高速混合しながらトナー粒子を形成する工程が含まれ、この高速混合の際に、任意でさらに凝集剤を添加してもよい。得られた混合物は、例えばpHが約2.0~約3.0であり、これをポリマー樹脂のTgより低い温度まで加熱することで凝集させ、トナーの大きさの凝集物を得る。形成した凝集物に、任意で、追加的なラテックスを添加して、当該凝集物上に殻部を形成してもよい。続いて、例えば水酸化ナトリウム溶液をpHが約7.0となるまで添加することなどにより、混合物のpHを変化させる。次に、混合物の温度を、樹脂のTgよりも高い温度(例えば約95℃)まで上昇させる。約30分後、混合物のpHを、さらなる加熱によって凝集物が含着又は融合して複合粒子を形成するのに十分な値(例えば約4.5)まで低下させる。融合粒子は、所望の形状が得られるまで、Sysmex FPIA 2100 analyzerなどによりその形状係数又は真円度を測定することができる。

20

#### 【0053】

この混合物を室温(約20℃~約25℃)まで冷却する。任意で、洗浄して界面活性剤を除去してもよい。また任意で、続いて、トナーを乾燥させてもよい。

30

#### 【0054】

さらに、トナー粒子径を制御して、トナー中の微小粒子と粗大粒子の両方の量を制限することが望ましい。ある態様では、トナー粒子は非常に狭い粒子径分布を有し、その下方数比GSD(lower number ratio geometric standard deviation)が約1.15~約1.30、又は約1.25未満である。本発明のトナー粒子は、体積による上方GSD(upper geometric standard deviation)が約1.15~約1.30の範囲(例えば約1.18~約1.22、又は1.25未満など)となるような粒子径を有することもできる。本発明のトナー粒子のこのようなGSD値は、トナー粒子が非常に狭い粒子径分布を有するように作製されることを示している。

40

#### 【0055】

形状係数は、トナーが最適な機械的性能を達成可能であることと関連する制御プロセスパラメータでもある。トナー粒子は、約105~約170(例えば約110~約160)の形状係数 $SF1^*a$ を有し得る。走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、SEMによるトナーの形状係数解析を明らかにし、画像解析(IA)試験を行う。平均的な粒子形状は、形状係数( $SF1^*a$ )の式： $SF1^*a = 100 \cdot d^2 / (4A)$ を用いて定量化され、ここで、Aは粒子面積であり、dはその主軸の長さである。完全な円形又は球形の粒子は、形状係数がちょうど100となる。形状係数 $SF1^*a$ は、粒子形状が不規則、又は引き伸ばされた形となって表面積が増加するほど、大きくなる。形状係数SFの測定に加えて、粒子の真円度を測定するための別の尺度も通常的によく用いられている。これは、

50

より速く粒子形状を定量化する方法である。使用する機器は、S y s m e x 製の F P I A 2 1 0 0 である。完全に円形の球体の場合、真円度は 1 . 0 0 0 となる。トナー粒子は約 0 . 9 2 0 ~ 0 . 9 9 0 ( 例えば約 0 . 9 4 0 ~ 約 0 . 9 7 5 ) の真円度を有し得る。

【 0 0 5 6 】

上記に加え、本発明のトナー粒子はさらに、以下に示すレオロジー特性及び流動特性を有する。まず、トナー粒子は、本技術分野で公知のゲル浸透クロマトグラフィー ( G P C ) で測定される、以下に示す分子量を有し得る。トナー粒子のバインダーは、約 1 5 0 0 0 ダルトン ~ 9 0 0 0 0 ダルトンの重量平均分子量 ( M w ) を有し得る。

【 0 0 5 7 】

ある態様においてトナー粒子は、約 1 7 0 0 0 ~ 約 6 0 0 0 0 ダルトンの範囲の重量平均分子量 ( M w ) 、約 9 0 0 0 ~ 約 1 8 0 0 0 ダルトンの数平均分子量 ( M n ) 、及び約 2 . 1 ~ 約 1 0 の M W D を有する。M W D とは、トナー粒子の M n に対する M w の比であり、ポリマーの多分散性または幅の尺度である。シアン及びイエローのトナーの場合、ある態様においてトナー粒子は、約 2 2 0 0 0 ~ 約 3 8 0 0 0 ダルトンの重量平均分子量 ( M w ) 、約 9 0 0 0 ~ 約 1 3 0 0 0 ダルトンの数平均分子量 ( M n ) 、及び約 2 . 2 ~ 約 1 0 の M W D を示し得る。ブラック及びマゼンタの場合、ある態様においてトナー粒子は、約 2 2 0 0 0 ~ 約 3 8 0 0 0 ダルトンの重量平均分子量 ( M w ) 、約 9 0 0 0 ~ 約 1 3 0 0 0 ダルトンの数平均分子量 ( M n ) 、及び約 2 . 2 ~ 約 1 0 の M W D を示し得る。

【 0 0 5 8 】

さらに、トナーは、所望に応じて、ラテックスバインダーの分子量と、エマルジョン凝集の手順に従って得られたトナー粒子の分子量との間に、特定の関係を有していてもよい。本技術分野で理解されるように、バインダーは処理の間に架橋し、その架橋の度合いはその当該処理の間に制御することができる。この関係が最も良く表れるのはバインダーの分子ピーク値についてである。分子ピークは、重要平均分子量の最大ピークを表す値である。本開示では、バインダーは約 2 2 0 0 0 ~ 約 3 0 0 0 0 ダルトンの範囲 ( 例えば約 2 2 5 0 0 ~ 約 2 9 0 0 0 ダルトン ) 内に分子ピーク ( M p ) を有し得る。このようなバインダーから作製されたトナー粒子も、約 2 3 0 0 0 ~ 約 3 2 0 0 0 ( 例えば約 2 3 5 0 0 ~ 約 3 1 5 0 0 ダルトン ) という高い分子ピークを示し、このことは、分子ピークが、着色剤などの別の成分ではなく、バインダーの性質によってもたらされていることを示している。

【 0 0 5 9 】

トナー粒子は、形成後、外部添加剤とブレンドされてもよい。実施態様では、適切でないかなる表面添加剤を用いてもよい。最も適した表面添加剤としては、外部表面添加剤として、S i O<sub>2</sub>、酸化金属 ( 例えば T i O<sub>2</sub>、酸化アルミニウムなど ) 、並びに潤滑剤 ( 例えば脂肪酸の金属塩 ( ステアリン酸亜鉛 ( Z n S t ) 、ステアリン酸カルシウムなど ) 、又は長鎖アルコール ( U N I L I N 7 0 0 など ) ) のうちの 1 種類若しくは 2 種類以上が挙げられる。一般に、トナーの流動性、摩擦性の向上、混合制御、現像及び転写安定性の改善、並びにトナーブロッキング温度の高温化の観点から、シリカをトナー表面に付着させる。相対湿度 ( R H ) 安定性、摩擦性の制御、並びに現像及び転写安定性の改善の観点からは、T i O<sub>2</sub>をトナー表面に付着させる。任意で、本発明のトナーの外部添加剤としてステアリン酸亜鉛を使用してもよく、このステアリン酸亜鉛は潤滑性を付与する。ステアリン酸亜鉛は、現像剤の導電性及び摩擦性を向上させるが、この向上効果は両方ともその潤滑剤としての性質による。さらに、ステアリン酸亜鉛は、トナーとキャリア粒子との間の接触回数を増加させることにより、トナーの帯電性及び帯電安定性を高めることを可能にする。ステアリン酸カルシウム及びステアリン酸マグネシウムも同様の機能を提供する。ある態様では、F e r r o C o r p o r a t i o n から入手される Z i n c S t e a r a t e L という市販のステアリン酸亜鉛を使用することができる。外部表面添加剤は、被覆されているものを用いても、被覆されていないものを用いてもよい。

【 0 0 6 0 】

ある態様では、トナーは、例えば、約 0 . 1 ~ 約 5 重量パーセントのチタニア、約 0 .

10

20

30

40

50

1 ~ 約 8 重量パーセントのシリカ、及び約 0 . 1 ~ 約 4 重量パーセントのステアリン酸亜鉛を含有する。

【 0 0 6 1 】

本発明のトナー粒子を、任意で、トナー粒子をキャリア粒子と混合することにより、現像剤組成物を形成することができる。本開示に従って作製されたトナー組成物と混合するために選択することができるキャリア粒子の例としては、摩擦電気によってトナー粒子とは逆の極性に帯電することが可能な粒子が挙げられる。従って、ある態様では、正に帯電したトナー粒子が付着してキャリア粒子を取り囲むようにするために、負に帯電するキャリア粒子を選択することができる。そのようなキャリア粒子の例としては、鉄、鉄合金、鋼鉄、ニッケル、鉄フェライト（ストロンチウム、マグネシウム、マンガン、銅、亜鉛などを含有させたフェライトをその範囲に含む）、並びにマグネタイトなどが挙げられる。さらに、米国特許第 3 , 8 4 7 , 6 0 4 号に開示されているニッケルベリーキャリア（nickel berry carrier）をキャリア粒子として選択することができ、これは、こぶ状のニッケルビーズから成り、くぼみ部及び突出部の繰り返しを有する構造である表面を特徴とし、それによって比較的外部面積の大きな粒子となっている。その他のキャリアとしては、米国特許第 4 , 9 3 7 , 1 6 6 号及び同第 4 , 9 3 5 , 3 2 6 号に開示されているものが挙げられる。

10

【 0 0 6 2 】

選択されたキャリア粒子は、被覆された状態で用いられても、被覆されていない状態で用いられてもよい。この被覆は、一般に、アクリル系及びメタクリル系ポリマー（例えばチルメタクリレートなど）、フルオロポリマー、モノアルキルアミン若しくはジアルキルアミン、フルオロポリマー、ポリオレフィンまたはポリスチレンを含むアクリル系及びメタクリル系コポリマー（例えばポリフッ化ビニリデン樹脂）、スチレンとメチルメタクリレートとシラン（トリエトキシシランなど）を含むターポリマー、テトラフルオロエチレンなど、並びにその他の公知の被覆剤などから成る。

20

【 0 0 6 3 】

キャリア粒子は、種々の適切な組み合わせでトナー粒子と混合することができる。トナー濃度は、通常、トナーが約 2 重量% ~ 約 1 0 重量%、キャリアが約 9 0 重量% ~ 約 9 8 重量%であるが、異なるトナー及びキャリアのパーセントを用いて、所望の特徴を有する現像剤組成物を得てもよい。

30

【 0 0 6 4 】

本発明のトナーは、静電写真（電子写真をその範囲に含む）画像法に用いることができる。例えば、本発明のトナー又は現像剤を、摩擦電気などによって帯電させ、感光体又はイオノグラフィック受像体（ionographic receiver）などの画像形成部材上の逆の極性に帯電した潜像上へ付着させ得る。得られたトナー画像は、次に、直接に、又は中間移送部材を経て、紙又は透明シートなどの支持体へ転写される。トナー画像は、続いて、例えば加熱融着ローラーなどによって熱及び/又は圧力を付与することによって支持体へ融着させることができる。

【 0 0 6 5 】

本発明のトナーは、ゼログラフィック以外の用途を含む、トナーによって画像を形成するための適切ないかなる手順にも使用可能と考えられる。

40

【 実施例 】

【 0 0 6 6 】

以下に実施例を示すが、これは、本開示を実施する際に使用可能な種々の組成物及び条件を説明するためのものである。特に断りにない限り、比率はすべて重量基準である。上述の本開示に従い、そして以下で指摘するように、本開示が多くの種類の組成物を用いて実施可能であり、多くの異なる用途を有し得ることは、明瞭であろう。

実施例 1

ランダムに配列された 3 ヒドロキシブチレート（HB）のユニットと 3 ヒドロキシバリレート（HV）のユニットとを含むコポリエステル（以下 P（HB co HV）と

50



称する)のポリヒドロキシアルカノエトラテックスエマルジョンを得るための本方法には、栄養素を制限した条件下で2種類の炭素源と共に供給されるバクテリア(特にアルカリゲネス・ユウトロファス)の培養工程(fermentation)(Ramsay et al., 1990; Ryu et al., 1997; Shimizu et al., 1999)が含まれる。種培養物を、10 g/Lのグルコース、1 g/Lの $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、0.2 g/Lの $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、1.5 g/Lの $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、9 g/Lの $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、及び1 mL/Lの微量元素溶液(10 g/Lの $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、2.25 g/Lの $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、1 g/Lの $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.5 g/Lの $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、2 g/Lの $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.23 g/Lの $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.1 g/Lの $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 、及び10 mL/Lの35% HCl)を含有する富栄養培地中でインキュベートし攪拌する。指数的に増殖する細胞をこの容器から回収し、流加培養法のためのバイオリアクターへ播種する。最初の攪拌速度及び通気流速は、各々、300 rpm及び2 L/minである。培養の間、攪拌と通気により、溶存酸素濃度を飽和状態の40%よりも高く維持する。種培養物と同様に、温度及びpHは、このバクテリアが好む範囲である34 及び6.8に各々厳密に制御する。pHは、2 NのHCl溶液及び28%の $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液で維持する。リアクターの培地は、種培養物に用いたものと類似のもの(20 g/Lのグルコース、4 g/Lの $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、1.2 g/Lの $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、1.7 g/Lのクエン酸、及び10 mL/Lの微量元素溶液)であるが、富栄養状態ではなく、リン酸が制限されており、細胞の乾燥重量が特定の値となるよう計算された量(5.5 g/Lの $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )が最初に添加されている。栄養素が制限された時点で、グルコース132 g/L及びプロピオン酸18 g/Lを含む供給溶液を、流速35 mL/hでリアクター内に供給する。細胞はこれに应答して、P(HB co HV)を蓄積する。供給溶液中のプロピオン酸に対するグルコースの比を調節することが、得られるコポリエステル内のHB:HVの組成を制御する一つの方法であることを注記する。この培養工程(fermentation)が完了した時点で、コポリエステルを回収する。

#### 【0067】

完全に溶媒を用いない回収手順を発酵槽内で行うが、これには、バイオマスを溶解し、続いてる過によって最終生成物であるラテックスを得る工程が含まれる(de Koning & Witholt, 1997; de Koning et al., 1997)。これは、酵素消化法として知られる方法である。反応器の温度を殺菌温度である121 まで上昇させて細胞を死滅させる。続いて55 まで急冷する。pHを8.5に調節して維持し、過剰のプロテアーゼ(アルカラゼ)、EDTA、及びSDSを添加する。30分後、0.1  $\mu\text{m}$ のフィルターを有する殺菌再循環ループ(sterile recirculation loop)を接続し、ダイアフィルトレーションを開始する。体積を一定に維持するために、得られるる過液に応じて水を添加し、加圧空気によりる過液出口部で定期的にバックフラッシングを行う。ダイアフィルトレーションのプロセスは、分光光度法によってモニターする。る過液は、最初は黄色であり、350 nmでの吸収を示す。る過液の吸収が無視し得る値となったら、水の供給を停止する。ダイアフィルトレーションは、濃縮液が300 g/Lに濃縮されるまで、一般的に用いられるる過法となる。再循環ループから、平均粒子径230 nmを有する粒子のラテックスを回収する。エマルジョンを、固形分20%に調節する。

#### 【0068】

得られたラテックスを用いて、P(HB co HV)を唯一の樹脂として用いたエマルジョン凝集トナーを作製する。均質化後、トナー成長前の反応容器内の所望の全体の固形分は、11.50%である。半結晶性コアラテックスを、最終乾燥トナーにおいてP(HB co HV)が77.5重量%となるように量り分ける。ミリポア水を3 Lのガラス反応容器に添加する。内容物を攪拌しながら、アニオン性界面活性剤(Dowfax)、シアン顔料の水分散液(固形分14.54%)、及び結晶性ポリエステルワックスのエマルジョン(固体ワックス粒子径200 nm、固形分30.80%)を滴下する。Dowfax、顔料、及びワックスは、コア樹脂に対する界面活性剤の比が2.22 pphとな

り、最終乾燥トナーの顔料が12.5重量%、ワックスが10.0重量%となるように添加する。pHは、0.3Mの $\text{HNO}_3$ を用いて3.7に調節し、4000rpmで均質化する間に凝集剤(28%の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液)を添加する。凝集剤は、トナーに対するアルミニウムの比が0.44pphとなるように添加する。この混合物を40℃に加熱して凝集を起こさせる。トナー粒子の粒子径が7 $\mu\text{m}$ に達し、数GS及び体積GSDが共に1.20となった時点で、1Mの $\text{NaOH}$ を用いて混合物のpHを7.0に固定する。さらに温度を100℃まで上昇させて合着を起こさせる。真円度及び形状係数が、各々所望の値である0.958及び1.35となった時点で混合物を急冷する。これは、混合物をバケツ半分の氷へ注ぎ入れることによって実施される。エマルジョン凝集トナー粒子を、各々60分ずつ脱イオン水で4回洗浄し、2日間凍結乾燥して回収する。乾燥トナーの水分量、Mw、Mn、及びMWDは、各々、0.50%、30000ダルトン、11000ダルトン、及び6.1である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 チェー - 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 グウィン イー・マッケイニー - ラネン

カナダ国 エル7エヌ 2ズィー9 オンタリオ州 バーリントン ウッドビュー ロード 58  
1

審査官 野田 定文

(56)参考文献 特開2002-278154(JP,A)

米国特許第07001702(US,B1)

特開2006-323125(JP,A)

特開2004-177554(JP,A)

特開2007-121462(JP,A)

特開2007-279652(JP,A)

特開2002-327046(JP,A)

特開2006-285150(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/00 - 9/113