

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6230387号
(P6230387)

(45) 発行日 平成29年11月15日 (2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日 (2017.10.27)

(51) Int. Cl.

F I

G03G 9/087 (2006.01)
 G03G 9/08 (2006.01)
 C08L 67/02 (2006.01)
 C08G 63/133 (2006.01)

G03G 9/08 331
 G03G 9/08 365
 G03G 9/08 381
 G03G 9/08 311
 C08L 67/02

請求項の数 16 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-246080 (P2013-246080)
 (22) 出願日 平成25年11月28日 (2013.11.28)
 (65) 公開番号 特開2014-118565 (P2014-118565A)
 (43) 公開日 平成26年6月30日 (2014.6.30)
 審査請求日 平成28年11月25日 (2016.11.25)
 (31) 優先権主張番号 13/718,606
 (32) 優先日 平成24年12月18日 (2012.12.18)
 (33) 優先権主張国 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
 56、ノーウォーク、ビーオーボックス
 4505、グローバー・アヴェニュー 4
 5
 (74) 代理人 110001210
 特許業務法人YKI国際特許事務所
 (72) 発明者 ジョーダン・エイチ・ウォスニック
 カナダ国 エム6イー 3ヴィ7 トロン
 ト デイ・アベニュー 29

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルトナー樹脂中のカルダノール誘導体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオールモノマーとポリ酸モノマーとから構成されたポリエステルポリマを含み、前記ポリオールモノマーは、カルダノール誘導体を含み、

前記カルダノール誘導体が、1 - O - (3 - ペンタデカトリエニルフェニル)グリセロール、および1 - O - (3 - ペンタデシルフェニル)グリセロールのうちの少なくとも1つである、ポリエステルトナー樹脂組成物。

【請求項 2】

前記ポリエステルポリマが、さらなるポリオールモノマーを含んで構成されたものである、請求項 1 に記載のトナー樹脂組成物。

【請求項 3】

前記ポリエステルポリマの数平均分子量 (M_n) が1,000 ~ 50,000である、請求項 1 に記載のトナー樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ポリエステルポリマの重量平均分子量 (M_w) が2,000 ~ 100,000である、請求項 1 に記載のトナー樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ポリエステルポリマの酸価が2 ~ 30である、請求項 1 に記載のトナー樹脂組成物。

【請求項 6】

10

20

少なくとも30モル%の前記カルダノール誘導体を含む、請求項1に記載のトナー樹脂組成物。

【請求項7】

アモルファス樹脂をさらに含む、請求項1に記載のトナー樹脂組成物。

【請求項8】

結晶性樹脂をさらに含む、請求項1に記載のトナー樹脂組成物。

【請求項9】

前記結晶性樹脂の融点が30～120である、請求項8に記載のトナー樹脂組成物。

【請求項10】

前記ポリエステルポリマーの分子量分布(Mw/Mn、PDI)が2～8である、請求項1に記載のトナー樹脂組成物。

【請求項11】

請求項1に記載のポリエステルトナー樹脂組成物を含むトナー粒子。

【請求項12】

少なくとも1種類のアモルファス樹脂、任意要素の結晶性樹脂、任意要素のワックス、任意要素の着色剤をさらに含む、請求項11に記載のトナー粒子。

【請求項13】

少なくとも2種類のアモルファス樹脂をさらに含む、請求項11に記載のトナー粒子。

【請求項14】

少なくとも1つの着色剤をさらに含む、請求項11に記載のトナー粒子。

【請求項15】

シェルを有する、請求項11に記載のトナー粒子。

【請求項16】

請求項11に記載のトナー粒子を含む現像剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

トナー粒子で使用するためのポリエステル樹脂を製造するために使用可能なポリヒドロキシル化カルダノール誘導体を含むポリエステル樹脂；このトナー粒子を含む現像剤；このトナー粒子と現像剤とを含むデバイス；このトナー粒子と現像剤とを含む画像形成デバイス成分；この現像剤を含む画像形成デバイスなどが記載されている。

【背景技術】

【0002】

環境および健康への関心が増すにつれて、健康のリスクを減らし、トナーの製造および使用に関連する石油系試薬にたよる割合を減らすために適切な試薬代替を見つけるという興味および/または必要性が存在する。次いで、環境および健康への悪影響が小さいトナーを使用することが望ましい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本開示は、画像形成デバイスのためのトナーで使用するためのポリエステルポリマーの製造で使用する、ポリヒドロキシル化カルダノール誘導体を含むポリエステル樹脂を提供する。

【0004】

いくつかの実施形態では、カルダノール誘導体を含むポリオールを含むポリエステルポリマー、例えば、グリセリンカーボネートと反応してポリヒドロキシル化カルダノール誘導体を生成するポリエステルポリマーを含むトナー樹脂が開示されている。この生成物は、例えば、Tgを下げる成分としてトナー樹脂に組み込むことが可能な芳香族性を有するジオールである。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0005】

カルダノールは、カシューナッツ耕作産業の副生成物としてのカシューナッツ殻液（CNSL）から大量に単離される、長鎖アルキルで置換されたフェノールである。例えば、カルダノールは、Queirozら、J Nat Prod 66(4)578-580(2003)で与えられるプロセスによって抽出することができる。カシューからカルダノールを得るプロセスは、インド国特許第78612号に与えられている。簡単に説明すると、ナッツを水に浸し、次いで、カシューナッツ殻油を含む大きな桶に170～185で漬け、カシューナッツ油を抽出する。CNSLを脱炭酸し、5mmHgを超えない減圧下、200～240で分別蒸留を行い、カルダノールを含有する蒸留物を得る

10

【0006】

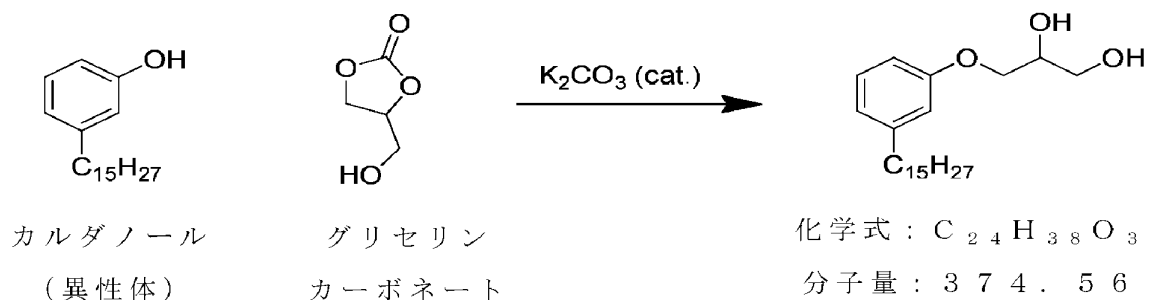
カルダノールは、飽和度がさまざまなC₁₅側鎖を含む多種類の化合物を含んでいてもよく、いずれかを本発明の主題を実践する際に使用することができる。

【0007】

複数の反応性ヒドロキシル基を提供するために、さらなるヒドロキシル基を導入する既知の材料および方法、例えば、芳香族性を有する置換ジオールを与える無溶媒条件でグリセリンカーボネートとの直接反応による誘導体化を実施し、カルダノールを処理することができる。

20

【化1】



【0008】

エステル化反応でのポリヒドロキシル化カルダノール誘導体とポリ酸モノマーの共重合によって、従来からある市販のポリエステルポリマー系トナーと似た特性を有するポリエステルポリマー樹脂が得られる。

【0009】

他の意味であるとして示されていない限り、本明細書および特許請求の範囲で使用される量および条件を表現するあらゆる数字などは、あらゆる場合に「約」という用語で修飾されていると理解すべきである。「約」は、述べられている値の20%以下の変動を示すことを意味する。本明細書で使用する場合、「等価」、「同様」、「本質的に」、「実質的に」、「おおよそ」、「～と合う」という用語またはこれらの文法的な変形語は、一般的に受け入れられる定義を有するか、または少なくとも「約」と同じ意味であると理解される。

40

【0010】

本明細書で使用する場合、「生物由来」は、全体的に、またはかなりの部分（例えば、樹脂の少なくとも約20%、少なくとも約30%、少なくとも約40%またはそれより多くから、約99重量%まで）の生物学的生成物または再生可能な国内の農業物質（植物、動物および海産物の物質を含む）または森林物質で構成される（食べ物または餌以外の）

50

市販製品または工業製品を意味する。一般的に、生物由来の材料は、生分解可能であり、つまり、実質的に、または完全に生分解可能であり、実質的には、生物学的な手段または環境的な手段によって、例えば、数日間、数週間、1年以上にわたる微生物、動物、植物などによる作用によって、物質の50%より多く、60%より多く、70%より多く、またはそれより多くが元々の分子から別の形態へと分解することを意味する。

【0011】

「ポリ酸」は、少なくとも2個の反応性酸性基（例えば、カルボン酸基）、少なくとも3個以上の酸性基を含むトナー用ポリエステルポリマーを形成するためのモノマーである。したがって、二酸、三酸などがポリ酸に包含される。

【0012】

「ポリオール」は、少なくとも2種類の反応性ヒドロキシル基（例えば、アルコール）、少なくとも3個以上のヒドロキシル基を含むトナー用ポリエステルポリマーを形成するためのモノマーである。したがって、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に包含される。

【0013】

上の樹脂は、モノマーとしてポリヒドロキシル化カルダノール誘導体を含む。組成物は、2形態以上または2種類以上のポリマー、例えば、2種類以上の異なるポリマー、例えば、異なるモノマーで構成される2種類以上の異なるポリエステルポリマーを含んでいてもよい。ポリマーは、交互コポリマー、ブロックコポリマー、グラフトコポリマー、分岐したコポリマー、架橋したコポリマーなどであってもよい。

【0014】

二官能試薬、三官能試薬などを使用してもよい。分岐を形成するか、またはさらなる分岐を形成するか、および/または架橋することができる少なくとも3個の官能基を含む1種類以上の試薬をポリマーまたは側鎖に組み込む。分岐剤を約0.01~約10モル%の量で使用してもよい。例えば、低融点を必要とする用途でポリエステル樹脂を使用してもよい。

【0015】

トナーまたはトナー粒子を形成するときに、1種類、2種類またはそれより多種類のポリマーを使用してもよい。2種以上のポリマーを使用する場合、ポリマーは、任意の適切な比率（例えば、重量比）であってもよく、例えば、2種類の異なるポリマーが、設計上の選択として、約1%（第1のポリマー）/99%（第2のポリマー）~約99%（第1のポリマー）/1%（第2のポリマー）、約10%（第1のポリマー）/90%（第2のポリマー）~約90%（第1のポリマー）/10%（第2のポリマー）などであってもよい。

【0016】

ポリマーは、固形分基準でトナー粒子の約65~約95重量%の量で存在してもよい。ポリマーは、少なくとも約30モル%、少なくとも約40モル%、少なくとも約50モル%またはそれ以上のカルダノール誘導体を含んでいてもよい。

【0017】

適切なポリエステル樹脂としては、例えば、スルホン酸化されたもの、スルホン酸化されていないもの、結晶性、アモルファス、これらの組み合わせなどが挙げられる。ポリエステル樹脂は、直鎖、分枝鎖、架橋、これらの組み合わせなどであってもよい。

【0018】

混合物（例えば、アモルファスポリエステル樹脂および結晶性ポリエステル樹脂）が用いられる場合、結晶性ポリエステル樹脂とアモルファスポリエステル樹脂との比率は、約1:99~約30:70の範囲であってもよい。

【0019】

ポリエステル樹脂を、合成によって、例えば、ポリ酸基を含む試薬と、ポリヒドロキシル化カルダノール誘導体と場合により少なくとも1種類のさらなる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によって得てもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

ポリエステル樹脂を形成するために使用可能なさらなるポリオール为例としては、1，2 - プロパンジオール、1，3 - プロパンジオール、1，2 - ブタンジオール、1，3 - ブタンジオール、1，4 - ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、2，2 - ジメチルプロパンジオール、2，2，3 - トリメチルヘキサジオール、ヘプタンジオール、ドデカンジオール、1，4 - シクロヘキサジメタノール、1，3 - シクロヘキサジメタノール、キシレンジメタノール、シクロヘキサジオール、ジエチレングリコール、ビス（2 - ヒドロキシエチル）オキシド、ジブロピレングリコール、ジブチレングリコール、ビス（ヒドロキシアルキル）ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、およびこれらの組み合わせが挙げられる。有機ポリオールの量はさまざまであってもよく、例えば、樹脂の約40～約60モル%、約42～約55モル%、約45～約53モル%の量で存在してもよい。

10

【 0 0 2 1 】

使用可能なポリ酸またはポリエステルの例としては、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、フマル酸、トリメリット酸、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、cis - 1，4 - ジアセトキシ - 2 - ブテン、フマル酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、コハク酸、シクロヘキサン酸、無水コハク酸、ドデシルコハク酸、ドデシル無水コハク酸、グルタル酸、無水グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、ジメチルナフタレンジカルボキシレート、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジエチル、フタル酸ジメチル、無水フタル酸、フタル酸ジエチル、コハク酸ジメチル、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー二酸、フマル酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、ドデシルコハク酸ジメチルおよびこれらの組み合わせが挙げられる。

20

【 0 0 2 2 】

アモルファス（または結晶性）ポリエステル樹脂を形成するときに、重縮合触媒を使用してもよい。このような触媒を、ポリエステル樹脂を形成するための出発物質であるポリ酸試薬またはポリエステル試薬を基準として、例えば、約0.01モル%～約5モル%の量で使用してもよい。

【 0 0 2 3 】

使用可能なアモルファス樹脂の例としては、アルカリスルホン酸化ポリエステル樹脂、分岐したアルカリスルホン酸化ポリエステル樹脂、アルカリスルホン酸化ポリイミド樹脂、分岐したアルカリスルホン酸化ポリイミド樹脂が挙げられる。アルカリスルホン酸化ポリエステル樹脂、いくつかの実施形態では、例えば、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）の金属塩またはアルカリ塩が有用であろう。ここで、アルカリ金属は、例えば、ナトリウムイオン、リチウムイオンまたはカリウムイオンである。

30

40

【 0 0 2 4 】

不飽和アモルファスポリエステル樹脂をラテックス樹脂として使用してもよい。例示的な不飽和アモルファスポリエステル樹脂としては、限定されないが、ポリ（1，2 - プロピレンフマレート）、ポリ（1，2 - プロピレンイタコネート）およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

結晶性ポリエステル樹脂を形成するために、適切なポリオールとしては、炭素原子が約2～約36個の脂肪族ポリオール、例えば、1，2 - エタンジオール、1，3 - プロパン

50

ジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、2, 2 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオールなど；アルカリスルホ脂肪族ジオール、例えば、ソジオ 2 - スルホ - 1, 2 - エタンジオール、リチオ 2 - スルホ - 1, 2 - エタンジオール、ポタシオ 2 - スルホ - 1, 2 - エタンジオール、ソジオ 2 - スルホ - 1, 3 - プロパンジオール、リチオ 2 - スルホ - 1, 3 - プロパンジオール、ポタシオ 2 - スルホ - 1, 3 - プロパンジオール、これらの混合物などが挙げられ、これらの構造異性体を含む。

【0026】

結晶性樹脂を調製するためのポリ酸試薬またはポリエステル試薬の例としては、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、フマル酸、ドデカン二酸、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、cis - 1, 4 - ジアセトキシ - 2 - ブテン、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン - 2, 6 - ジカルボン酸、ナフタレン - 2, 7 - ジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、マロン酸、メサコン酸、これらのポリエステルまたは酸無水物；アルカリスルホ有機ポリ酸、例えば、ジメチル - 5 - スルホ - イソフタレート、ジアルキル - 5 - スルホ - イソフタレート - 4 - スルホ - 1, 8 - ナフタル酸無水物、4 - スルホ - フタル酸、ジメチル - 4 - スルホ - フタレート、ジアルキル - 4 - スルホ - フタレート、4 - スルホフェニル - 3, 5 - ジカルボメトキシベンゼン、6 - スルホ - 2 - ナフチル - 3, 5 - ジカルボメトキシベンゼン、スルホ - テレフタル酸、ジメチル - スルホ - テレフタレート、5 - スルホ - イソフタル酸、ジアルキル - スルホ - テレフタレート、スルホ - 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のナトリウム塩、リチウム塩またはカリウム塩、またはこれらの混合物が挙げられる。ポリ酸は、樹脂の約40～約60モル%、約42～約52モル%、約45～約50モル%の量になるように選択されてもよい。場合により、第2のポリ酸は、樹脂の約0.1～約10モル%の量で選択されてもよい。

【0027】

具体的な結晶性樹脂としては、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(ヘキシレン - アジペート)、ポリ(オクチレン - アジペート)、ポリ(エチレン - サクシネート)、ポリ(プロピレン - サクシネート)、ポリ(ブチレン - サクシネート)、ポリ(ペンチレン - サクシネート)、ポリ(ヘキシレン - サクシネート)、ポリ(オクチレン - サクシネート)、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(ペンチレン - セバケート)、ポリ(ヘキシレン - セバケート)、ポリ(オクチレン - セバケート)、ポリ(デシレン - セバケート)、ポリ(デシレン - デカノエート)、ポリ(エチレン - デカノエート)、ポリ(エチレン - ドデカンジオエート)、ポリ(ノニレン - セバケート)、ポリ(ノニレン - ドデカンジオエート)、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 - ドデカンジオエート)、コポリ(エチレン - フマレート) - コポリ(エチレン - ドデカンジオエート)、コポリ(2, 2 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオール - デカノエート) - 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 - 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(

10

20

30

40

50

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 - サクシネート)、アルカリコポリ (5 - スルホイソフタロイル) - コポリ (プロピレン - サクシネート)、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 - サクシネート)、アルカリコポリ (5 - スルホイソフタロイル) - コポリ (ペンチレン - サクシネート)、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 - サクシネート)、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 - サクシネート)、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 - アジペートノニレン - デカノエート)、ポリ (オクチレン - アジペート) などが挙げられ、ここで、アルカリは、ナトリウム、リチウムまたはカリウムのような金属である。ポリアミドの例としては、ポリ (エチレン - アジボアミド)、ポリ (プロピレン - アジボアミド)、ポリ (ブチレン - アジボアミド)、ポリ (ペンチレン - アジボアミド)、ポリ (ヘキシレン - アジボアミド)、ポリ (オクチレン - アジボアミド)、ポリ (エチレン - スクシンイミド)、ポリ (プロピレン - セバカミド) が挙げられる。ポリイミドの例としては、ポリ (エチレン - アジボイミド)、ポリ (プロピレン - アジボイミド)、ポリ (ブチレン - アジボイミド)、ポリ (ペンチレン - アジボイミド)、ポリ (ヘキシレン - アジボイミド)、ポリ (オクチレン - アジボイミド)、ポリ (エチレン - スクシンイミド)、ポリ (プロピレン - スクシンイミド)、ポリ (ブチレン - スクシンイミド) が挙げられる。

【0028】

適切な結晶性樹脂としては、エチレングリコールと、ドデカン二酸およびフマル酸モノマーの混合物とから作られる樹脂を挙げることができる。

【0029】

トナーを形成するときに利用可能な他の適切な樹脂またはポリマーの例としては、限定されないが、ポリ (スチレン - ブタジエン)、ポリ (メチルスチレン - ブタジエン)、ポリ (メタクリル酸メチル - ブタジエン)、ポリ (メタクリル酸エチル - ブタジエン)、ポリ (メタクリル酸プロピル - ブタジエン)、ポリ (メタクリル酸ブチル - ブタジエン)、ポリ (アクリル酸メチル - ブタジエン)、ポリ (アクリル酸エチル - ブタジエン)、ポリ (アクリル酸プロピル - ブタジエン)、ポリ (アクリル酸ブチル - ブタジエン)、ポリ (スチレン - イソプレン)、ポリ (メチルスチレン - イソプレン)、ポリ (メタクリル酸メチル - イソプレン)、ポリ (メタクリル酸エチル - イソプレン)、ポリ (メタクリル酸プロピル - イソプレン)、ポリ (メタクリル酸ブチル - イソプレン)、ポリ (アクリル酸メチル - イソプレン)、ポリ (アクリル酸エチル - イソプレン)、ポリ (アクリル酸プロピル - イソプレン)、ポリ (アクリル酸ブチル - イソプレン) ; ポリ (スチレン - アクリル酸プロピル)、ポリ (スチレン - アクリル酸ブチル)、ポリ (スチレン - ブタジエン - アクリル酸)、ポリ (スチレン - ブタジエン - メタクリル酸)、ポリ (スチレン - ブタジエン - アクリロニトリル - アクリル酸)、ポリ (スチレン - アクリル酸ブチル - アクリル酸)、ポリ (スチレン - アクリル酸ブチル - メタクリル酸)、ポリ (スチレン - アクリル酸ブチル - アクリロニトリル)、ポリ (スチレン - アクリル酸ブチル - アクリロニトリル - アクリル酸)、およびこれらの組み合わせを挙げることができ、1つ以上の成分であるモ

ノマーの一部またはすべてがPSSモノマーを含む。ポリマーは、例えば、ブロックコポリマー、ランダムコポリマーまたは交互コポリマーであってもよい。

【0030】

結晶性樹脂は、例えば、トナー成分の約1～約85重量%の量で存在していてもよい。結晶性樹脂は、約30～約120の融点を有していてもよい。結晶性樹脂は、数平均分子量(M_n)が、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって測定する場合、約1,000～約50,000であってもよく、重量平均分子量(M_w)は、GPCによって決定する場合、例えば、約2,000～約100,000であってもよい。結晶性樹脂の分子量分布(M_w/M_n またはPDI)は、約2～約6であってもよい。

【0031】

ポリエステル反応に縮合触媒を使用してもよい。

【0032】

このような触媒を、反応混合物中の出発物質であるポリ酸、ポリオールまたはポリエステル試薬の量を基準として、例えば、約0.01モル%～約5モル%の量で使用してもよい。

【0033】

一般的に、当該技術分野で知られているように、ポリ酸およびポリオールを、場合により、触媒とともに一緒に混合し、例えば、約180以上、約190以上、約200以上などの高温でインキュベートし(嫌気的に行ってもよい)、平衡状態に達するまでエステル化を行い、一般的に、エステル化反応でのエステル結合生成から生じる水またはアルコール(例えばメタノール)を生成する。重合を促進するために、減圧下で反応を行ってもよい。既知の方法を実施することによって生成物を集め、既知の方法を実施することによって再び乾燥させ、粒状物を得てもよい。

【0034】

上の樹脂は、架橋可能な樹脂であってもよい。架橋可能な樹脂は、例えば、架橋可能な基または複数の基(例えば、C=C結合)またはペンダント基または側鎖基(例えば、カルボン酸基)を含む樹脂である。この樹脂は、例えば、開始剤を用いた遊離ラジカル重合によって架橋されていてもよい。

【0035】

適切な開始剤としては、過酸化物、アゾ化合物、アルキルペルオキシエステル、これらの組み合わせなどが挙げられる。使用する開始剤の量は、架橋度に比例し、したがって、ポリエステル材料のゲル含有量に比例する。使用する開始剤の量は、例えば、ポリエステル樹脂の約0.01～約10重量%の範囲であってもよい。

【0036】

画像形成デバイスで使用するのに適したポリヒドロキシ化カルダノール誘導体を含むポリエステル樹脂は、1つ以上の特性、例えば、 T_g (開始)が約10～約120、約20～約110、約30～約100; T_s が約90～約150、約100～約140、約110～約130; 酸価(AV)が約2～約10、約3～約9、約4～約8; PDIが約2～約8、約3～約7、約4～約6; M_n が約1000～約50,000、約2000～約45,000、約3000～約40,000; M_w が約2000～約100,000、約3000～約95,000、約4000～約90,000である。

【0037】

カラー顔料、例えば、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、オレンジ、グリーン、ブラウン、ブルー、またはこれらの混合物を使用してもよい。さらなる1種類の顔料または複数の顔料を水系顔料分散物として使用してもよい。

【0038】

着色剤、例えば、カーボンブラック、シアン、マゼンタおよび/またはイエローの着色剤を、トナーに望ましい色を付与するのに十分な量で組み込んでよい。一般的に、顔料または染料を、固体基準でトナー粒子の約2%～約35重量%の範囲の量で使用してもよ

10

20

30

40

50

い。

【0039】

トナー組成物は、界面活性剤を含む分散剤の状態であってもよい。ポリマーおよびトナーの他の成分を組み合わせる乳化凝集方法は、エマルジョンを形成するために1種類以上の界面活性剤を使用してもよい。

【0040】

1種類、2種類またはそれ以上の界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤は、イオン系界面活性剤および非イオン系界面活性剤、またはこれらの組み合わせから選択されてもよい。アニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤は、用語「イオン系界面活性剤」に包含される。

10

【0041】

上の界面活性剤を、トナーを形成する組成物の約0.01重量%～約5重量%の量で使用してもよい。

【0042】

本開示のトナーは、場合によりワックスを含んでいてもよく、ワックスは、1種類のワックスであってもよく、2種類以上の異なるワックスの混合物であってもよい（以下、「ワックス」として特定する）。

【0043】

トナー粒子を形成するための樹脂を形成する組成物と、ワックスとを組み合わせてもよい。ワックスが含まれる場合、ワックスは、例えば、トナー粒子の約1重量%～約25重量%の量で存在していてもよい。

20

【0044】

選択可能なワックスとしては、例えば、Mwが約500～約20,000のワックスが挙げられる。

【0045】

凝集因子は、無機カチオン性凝固剤、例えば、ポリ塩化アルミニウム（PAC）、ポリアルミニウムスルホシリケート（PASS）、硫酸アルミニウム、硫酸亜鉛、硫酸マグネシウム、マグネシウムの塩化物、一価、二価、三価のハロゲン化物を含む他の金属ハロゲン化物であってもよい。

【0046】

凝集因子は、例えば、トナー中の合計固形分を基準として約0～約10重量%の量でエマルジョン中に存在していてもよい。

30

【0047】

凝集プロセスから金属錯化イオン（例えば、アルミニウム）を封鎖または抽出するために、金属イオン封鎖剤またはキレート化剤が、凝集が終了した後に導入されてもよい。したがって、凝集が終了した後に使用される金属イオン封鎖剤、キレート化剤または錯化剤は、有機錯化成分、例えば、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）を含んでいてもよい。

【0048】

トナー粒子を、二酸化ケイ素またはシリカ（ SiO_2 ）、チタニアまたは二酸化チタン（ TiO_2 ）および/または酸化セリウムのいずれか1つ以上の添加剤と混合してもよい。

40

【0049】

外部添加剤として、ステアリン酸亜鉛をさらに使用してもよい。ステアリン酸カルシウムおよびステアリン酸マグネシウムは、同様の機能を付与するだろう。

【0050】

担体粒子としては、トナー粒子と反対の極性を有する電荷を摩擦電気によって得ることができる担体粒子が挙げられる。

【0051】

トナー粒子は、当業者の技術常識の範囲内にある任意の方法によって調製されてもよく、例えば、任意の乳化/凝集（EA）法を、目的の多角形オリゴマーシルセスキオキサン

50

を含むポリエステル樹脂とともに用いてもよい。しかし、目的の多角形オリゴマーシルセスキオキサンを含むポリエステル樹脂を使用する場合、トナー粒子を調製する任意の適切な方法、例えば、懸濁およびカプセル化のプロセスのような化学プロセス、従来の顆粒化方法（例えば、ジェット粉碎）、材料の厚板をペレット化すること、他の機械的プロセス、ナノ粒子またはマイクロ粒子を製造する任意のプロセスなどを用いてもよい。

【0052】

乳化／凝集プロセスに関連する実施形態では、樹脂を溶媒に溶解してもよく、乳化媒体（例えば、水、例えば、場合により安定化剤を含み、場合により界面活性剤を含む脱イオン水）に混合してもよい。適切な安定化剤の例としては、種々の水溶性アルカリ金属水酸化物が挙げられる。安定化剤を使用する場合、安定化剤は、樹脂の約0.1重量％～約5重量％、約0.5重量％～約3重量％の量で存在していてもよい。

10

【0053】

乳化の後、樹脂、顔料、任意要素のワックス、任意の他の望ましい添加剤のエマルジョン混合物を、場合により上述の界面活性剤を用いて凝集させ、次いで、場合により、この凝集混合物を融着させることによってトナー組成物を調製してもよい。任意要素のワックスまたは他の材料（場合により、界面活性剤を含む分散物の状態であってもよい）を、樹脂を形成する材料および顔料を含むエマルジョン（必要な試薬を含む2種類以上のエマルジョンの混合物であってもよい）に加えることによって、混合物を調製してもよい。得られる混合物のpHを、酸（例えば、酢酸、硝酸など）を用いて調節してもよい。いくつかの実施形態では、混合物のpHを約2～約4.5に調節してもよい。

20

【0054】

上の混合物を調製した後、多くは、初期の重合反応から得た小さな（多くはナノメートルの大きさの）粒子から、もっと大きな（多くはマイクロメートルの大きさの）粒子または凝集物を形成することが望ましい。凝集因子を混合物に加えてもよい。適切な凝集因子としては、例えば、二価カチオン、多価カチオンまたはこれらを含む化合物の水溶液が挙げられる。

【0055】

凝集因子を、樹脂またはポリマーのガラス転移点（ T_g ）より低い温度で混合物に加えてもよい。

【0056】

凝集因子を、トナーを形成するための混合物の成分に、反応混合物の約0.1パーセント（pph）～約1pphの量で加えてもよい。

30

【0057】

粒子の凝集を制御するために、凝集因子を混合物に時間をかけて計量しつつ加えてもよい。例えば、凝集因子を約5～約240分かけて混合物に徐々に量を増やしつつ加えてもよい。

【0058】

約50rpm～約1,000rpmの攪拌条件、樹脂またはポリマーの T_g より低い温度（約20～約90）の条件で混合物を維持しつつ、凝集因子を添加してもよい。

【0059】

所定の望ましい粒径が得られるまで、粒子を凝集させてもよい。成長プロセス中に、粒径を監視してもよい。例えば、成長プロセス中にサンプルを採取し、例えば、平均粒径の場合、COULTER COUNTERで分析してもよい。したがって、所望の凝集した粒子を得るために、攪拌を維持しつつ、例えば、混合物を高温に維持することによって、または、例えば、約40～約100の温度までゆっくりと上げ、混合物をこの温度に約0.5時間～約6時間維持することによって、凝集を進めてもよい。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

【0060】

トナー粒子の特徴は、任意の適切な技術および装置によって決定されてもよい。容積平均粒径および幾何標準偏差は、例えば、製造業者の指示にしたがって操作されたBeck

50

man Coulter MULTISIZER 3のような装置を用いて測定されてもよい。

【0061】

凝集粒子は、粒径が約7 μm 未満、約3 μm ～約7 μm 、約5 μm ～約6 μm であってもよい。

【0062】

所望の粒径になるまで凝集させ、場合によりシェルを塗布した後、粒子が所望の最終形状（例えば、円形）になるまで融着させ、例えば、形状および粒径の不規則性を修正し、融着は、例えば、混合物を約45～約100の温度（トナー粒子を形成するために用いられる樹脂の T_g 以上の温度であってもよい）まで加熱することによって達成されるか、および/または、例えば、約1000 rpmから約100 rpmまで攪拌を遅くすることによって達成される。融着を約0.01～約9時間かけて行ってもよい。

10

【0063】

凝集および/または融着の後、混合物を室温（RT）（例えば、約20～約25）まで冷却してもよい。所望な場合、すばやく冷却してもよく、またはゆっくりと冷却してもよい。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。

【0064】

場合により、融着剤を使用してもよい。適切な融着剤の例としては、限定されないが、安息香酸アルキルエステル、エステルアルコール、グリコール/エーテル型の溶媒、長鎖脂肪族アルコール、芳香族アルコール、これらの混合物などが挙げられる。

20

【0065】

融着または融合工程の前に任意の望ましい量または適切な量で融着剤を加えてもよい。例えば、融着剤を反応媒体中の固体含有量を基準として約0.01～約10重量%の量で加えてもよい。

【0066】

融着を約0.01～約9時間かけて行ってもよい。

【0067】

凝集の後、一般的に、融着の前に、凝集粒子に樹脂コーティングを塗布し、凝集粒子の上にシェルを形成してもよい。本明細書に記載する任意の樹脂または当該技術分野で既知の任意の樹脂をシェルとして使用してもよい。

30

【0068】

凝集粒子の上へのシェルの形成は、温度を約30～約80まで加熱しつつ行ってもよい。シェルの形成を約5分～約10時間かけて行ってもよい。

【0069】

シェルは、トナー成分の約1重量%～約80重量%の量で存在していてもよい。

【0070】

トナー粒子または凝集物が望ましい最終粒径に達したら、塩基を用い、混合物のpHを約6～約10の値に調節してもよい。pHの調節を利用し、トナー粒子の成長を凍結させ（すなわち、止め）てもよい。トナー粒子の成長を止めるために用いられる塩基は、例えば、アルカリ金属水酸化物であってもよい。望ましい値までpHを調節しやすくするためにEDTAを加えてもよい。

40

【0071】

トナーは、任意の既知の電荷添加剤を、トナーの約0.1～約10重量%の量で含んでもよい。このような電荷添加剤の例としては、アルキルピリジニウムハロゲン化物、硫酸水素塩、負電荷を高める添加剤、例えば、アルミニウム錯体などが挙げられる。

【0072】

トナー粒子に正電荷または負電荷のいずれかを付与するために、電荷を高める分子を使用してもよい。

【0073】

50

このような電荷を高める分子は、約 0.1 ~ 約 10 重量%の量で存在していてもよい。

【0074】

本開示のトナー組成物に、例えば、洗浄または乾燥の後に表面添加剤を加えてもよい。このような表面添加剤の例としては、例えば、金属塩、脂肪酸金属塩、コロイド状シリカ、金属酸化物などのうち、1つ以上が挙げられる。

【0075】

表面添加剤を、トナーの約 0.1 ~ 約 10 重量%の量で使用してもよい。

【0076】

他の表面添加剤としては、潤滑剤、例えば、脂肪酸金属塩（例えば、ステアリン酸亜鉛またはステアリン酸カルシウム）または長鎖アルコールが挙げられる。

10

【0077】

トナーの光沢は、粒子内に残っている金属イオン（例えば、 Al^{3+} ）の量によって影響を受けることがある。残っている金属イオンの量を、キレート化剤（例えば EDTA）を加えることによってさらに調節してもよい。本開示のトナー粒子内に残っている触媒（例えば、 Al^{3+} ）の量は、約 0.1 pph ~ 約 1 pph であってもよい。本開示のトナーの光沢は、Gardner 光沢単位 (gu) によって測定される場合、光沢が約 20 gu ~ 約 100 gu であってもよい。

【0078】

また、本開示のトナーは、元のトナーの電荷質量比 (q/m) が約 $-5 \mu C/g$ ~ 約 $-90 \mu C/g$ であってもよく、表面添加剤をブレンドした後の最終的なトナーの電荷は、

20

【0079】

トナーの他の望ましい特徴としては、貯蔵安定性、粒径の一体性、基材または受け入れ部材に対する高速での融合、感光体から画像が十分に剥離すること、書類の裏移りがないこと、小さな粒径の粒子の使用などが挙げられ、このような特徴は、適切な試薬または適切な添加剤またはこれらを両方とも含むことによって得られてもよく、および/または特定のプロトコルを用いてトナーを調製することによって得られてもよい。

【0080】

乾燥トナー粒子は、外部表面添加剤を除き、以下の特徴を有していてもよい。(1) 体積平均径（「体積平均粒径」とも呼ばれる）が、約 2.5 ~ 約 20 μm 、約 2.75 ~ 約 10 μm 、約 3 ~ 約 7.5 μm ；(2) 数平均幾何粒度分布 (GSD_n) および/または体積平均幾何粒度分布 (GSD_v) が、約 1.18 ~ 約 1.30、約 1.21 ~ 約 1.24；(3) 真円度が約 0.9 ~ 約 1.0（例えば、Sysmex FPIA 2100 分析機で測定）、約 0.95 ~ 約 0.985、約 0.96 ~ 約 0.98。

30

【0081】

このようにして形成したトナー粒子を、現像剤組成物に配合してもよい。例えば、トナー粒子を担体粒子と混合し、2成分現像剤組成物を得てもよい。現像剤中のトナーの濃度は、現像剤の合計重量の約 1 重量% ~ 約 25 重量%、約 2 重量% ~ 約 15 重量%であってもよく、現像剤組成物の残りは担体である。しかし、異なる割合のトナーおよび担体を使用し、望ましい特徴を有する現像剤組成物を達成してもよい。

40

【0082】

トナー粒子と混合するための担体粒子の例としては、トナー粒子と反対の極性を有する電荷を摩擦電気によって得ることが可能な粒子が挙げられる。

【0083】

いくつかの実施形態では、担体粒子は、コアと、その上にコーティングを備えていてもよく、コーティングは、帯電列に近い位置にはないポリマーまたはポリマー混合物（本明細書に教示されているもの、または当該技術分野で既知のもの）から作られてもよい。

【0084】

例えば、カスケードロールによる混合、タンブリング、粉碎、振とう、静電粉末雲噴霧、流動床による混合、静電ディスク処理、静電カーテン処理、これらの組み合わせなどの

50

種々の有効で適切な手段を用い、担体コア表面にポリマーを塗布してもよい。次いで、担体コア粒子とポリマーの混合物を加熱し、ポリマーを溶融し、担体コアに融合してもよい。次いで、コーティングされた担体粒子を冷却した後、望ましい粒子に分級してもよい。

【0085】

担体コアとポリマーとを、コーティングされた担体粒子を基準として約0.05～約10重量%、約0.01～約3重量%の量で、例えば、機械的な衝撃および/または静電引力によって担体コアへの接着が得られるまで混合することによって担体粒子を調製してもよい。

【0086】

静電印刷プロセスまたは電子写真プロセスでトナーまたは現像剤を利用することができる。いくつかの実施形態では、例えば、磁気ブラシによる現像、単成分のジャンピング現像、ハイブリッドスカベンジレスによる現像(HSD)などの任意の既知の種類の画像現像システムを画像現像デバイスに用いてもよい。これらの現像システムおよび類似の現像システムは、当業者の常識の範囲内である。

【0087】

部およびパーセンテージは、他の意味であると示されていない限り、重量基準である。

【実施例】

【0088】

(実施例1 カルダノールおよびグリセリンカーボネートからの1-O-(3-ペンタデカトリエニルフェニル)グリセロールの合成)

250ml丸底フラスコに磁気攪拌棒を取り付け、窒素をパージし、これにカルダノール(100.8グラム)、グリセリンカーボネート(42.48グラム)、炭酸カリウム(0.161グラム)を加えた。この混合物を4時間で185℃まで加熱し、その後、生成物をアルミニウム皿に注ぎ、室温まで冷却し、粘性液体を得た。この構造を¹H NMRおよび¹³C NMRによって確認した。

【0089】

(実施例2 3-ペンタデシルフェノールおよびグリセリンカーボネートからの1-O-(3-ペンタデシルフェニル)グリセロールの合成)

250ml丸底フラスコに磁気攪拌棒を取り付け、窒素をパージし、これにカルダノール(101.5グラム)、グリセリンカーボネート(42.5グラム)、炭酸カリウム(0.16グラム)を加えた。この混合物を4時間で185℃まで加熱し、その後、生成物をアルミニウム皿に注ぎ、室温まで冷却し、融点が66℃(DSC)の粘性液体を得た。この構造を¹H NMRおよび¹³C NMRによって確認した。

【0090】

(実施例3 1-O-(3-ペンタデシルフェニル)グリセロール、アビエチン酸、グリセリンカーボネート、イソフタル酸、1,6-ヘキサンジオールから誘導されるバイオ樹脂の合成)

1リットルのParr反応器にメカニカルアジテーター、蒸留装置、底部ドレイン弁を取り付け、これにアビエチン酸(302.4グラム)、グリセリンカーボネート(132.2グラム)、2-メチルイミダゾール触媒(0.4グラム)を加えた。この混合物を18時間で165℃まで加熱した。次いで、この混合物に実施例2の1-O-(3-ペンタデシルフェニル)グリセロール(79グラム)、ヘキサンジオール(48グラム)、イソフタル酸(247グラム)、およびFASCAT 4100(0.75グラム)を加えた。この混合物を3時間かけて205℃まで加熱し、次いで、軟化点112℃が達成されるまで、3時間かけて220℃まで加熱した。次いで、生成物を取り出し、112.1℃のTs、17g KOH/eqの酸価を得た。GPCから、Mnが2,403、Mwが45,364であることがわかった。粘度は、市販の超低融点樹脂の粘度に匹敵するものであった。

【0091】

(実施例4 1-O-(3-ペンタデカトリエニルフェニル)グリセロール、アビエチ

10

20

30

40

50

ン酸、グリセリンカーボネート、イソフタル酸、1,6-ヘキサンジオールから誘導されるバイオ樹脂の合成)

1リットルのParr反応器にメカニカルアジテーター、蒸留装置、底部ドレイン弁を取り付け、これにアピエチン酸(302.4グラム)、グリセリンカーボネート(132.2グラム)、2-メチルイミダゾール触媒(0.4グラム)を加えた。この混合物を18時間で165℃まで加熱した。次いで、この混合物に実施例1の1-O-(3-ペンタデカトリエニルフェニル)グリセロール(79グラム)、ヘキサンジオール(48グラム)、イソフタル酸(247グラム)、FASCAT 4100(0.75グラム)を加えた。この混合物を3時間かけて205℃まで加熱し、次いで、軟化点112℃が達成されるまで、3時間かけて220℃まで加熱した。次いで、生成物を取り出し、116.4℃のTs、25g KOH/eqの酸価を得た。GPCから、Mnが2,005、Mwが61,683であることがわかった。

10

【0092】

(実施例5 1-O-(3-ペンタデシルフェニル)グリセロールを含有する樹脂からのポリエステルトナーの調製)

0.1モルの1-O-(3-ペンタデシルフェニル)グリセロール、6.8%の市販の結晶性樹脂、9%のIGIワックス、5.5%のPigment Blue 15:3を含む実施例3の樹脂からトナーを製造した。粒径が6.02 μm、GSDv/nが1.21/1.24のトナーが得られた。

【0093】

20

元々のトナーまたは添加剤とブレンドした後のトナーと比較すると、AゾーンおよびJゾーンでのトナーは、市販のトナーに匹敵する電荷を有していた。トナーは、しわの定着が142、熱オフセットが185であり、これも2種類の市販トナーの特性と匹敵していた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 63/133

- (72)発明者 ゲリノ・ジー・サクリバンテ
カナダ国 エル6エイチ 4ティ7 オークビル エヴァーグリーン・クレセント 349
- (72)発明者 ケ・チョウ
カナダ国 エル6エイチ 0シー6 オークビル テイラーウッド・ドライブ 2394
- (72)発明者 エドワード・ジー・ザルツ
カナダ国 エル5ジェイ 4ビー2 ミシサガ インヴァーハウス・ドライブ 915 ユニット
85
- (72)発明者 マイケル・エス・ホーキンス
カナダ国 エヌ1エス 3エル5 ケンブリッジ ヒルクレスト・ドライブ 14

審査官 大木 みのり

- (56)参考文献 特開2012-107009(JP,A)
特開昭63-023953(JP,A)
特開昭63-023970(JP,A)
英国特許出願公告第01279257(GB,A)
特開2012-230357(JP,A)
米国特許出願公開第2012/0276477(US,A1)
特開2012-133356(JP,A)
米国特許出願公開第2012/0156607(US,A1)
特開2012-177917(JP,A)
米国特許出願公開第2012/0219894(US,A1)
特開2010-072476(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 G 6 3 / 0 0 - 6 4 / 4 2
G 0 3 G 9 / 0 0 - 9 / 1 0
G 0 3 G 9 / 1 6
CAplus/REGISTRY(STN)