(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2010-531472
(P2010-531472A)
(43)公表日　平成22年9月24日(2010.9.24)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
G03G	***9/087***	***(2006.01)***	G03G	9/08	381	2H005
G03G	***9/097***	***(2006.01)***	G03G	9/08	331	
G03G	***9/08***	***(2006.01)***	G03G	9/08	344	
			G03G	9/08		

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 41 頁）

(21)出願番号　特願2010-514095 (P2010-514095)
(86)(22)出願日　平成20年6月20日 (2008.6.20)
(85)翻訳文提出日　平成22年2月23日 (2010.2.23)
(86)国際出願番号　PCT/GB2008/002105
(87)国際公開番号　WO2009/001044
(87)国際公開日　平成20年12月31日 (2008.12.31)
(31)優先権主張番号　0712582.6
(32)優先日　平成19年6月28日 (2007.6.28)
(33)優先権主張国　英国 (GB)
(31)優先権主張番号　0712581.8
(32)優先日　平成19年6月28日 (2007.6.28)
(33)優先権主張国　英国 (GB)

(71)出願人　506139635
フジフィルム・イメイジング・カラランツ・リミテッド
イギリス国マンチェスター　エム９　８ズィーエス，ブラックリー，ヘキサゴン・タワー，ピー・オー・ボックス　４２
(74)代理人　100140109
弁理士　小野　新次郎
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリエステル含有トナー、トナー製造方法及びその使用

(57)【要約】
結合剤樹脂及び着色剤を含むトナーの製造方法であって、該結合剤樹脂は、酸価が５ｍｇＫＯＨ／ｇより大きいポリエステル樹脂を含み、該製造方法は：自己分散したポリエステル樹脂粒子の水性分散物を提供すること、及び分散物のｐＨを変化させることによってポリエステル樹脂粒子を会合させること：を含む、該トナー製造方法。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
結合剤樹脂及び着色剤を含むトナーの製造方法であって、該結合剤樹脂は、酸価が５ｍｇＫＯＨ／ｇより大きいポリエステル樹脂を含み、該製造方法は、
自己分散したポリエステル樹脂粒子の水性分散物を提供すること、及び
分散物のｐＨを変化させることによってポリエステル樹脂粒子を会合させること
を含む、該トナー製造方法。
【請求項２】
自己分散したポリエステル樹脂粒子及びイオン界面活性剤によって安定化された着色剤粒子の水性分散物を提供することを含み、該方法が、分散物のｐＨを変化させることにより、ポリエステル樹脂粒子と着色剤粒子を会合させることを含む、請求項１記載の方法。
【請求項３】
着色剤粒子及びポリエステル樹脂粒子の水性分散物を、以下の工程：
（ａ）　５ｍｇＫＯＨ／ｇより大きい酸価を有する、自己分散したポリエステル樹脂粒子の分散物を提供する工程；
（ｂ）　イオン界面活性剤によって安定化された着色剤粒子の着色剤分散物を提供する工程；
（ｃ）　ポリエステル樹脂粒子分散物と着色剤分散物を混合する工程：
を含む方法によって製造する、請求項２記載に方法。
【請求項４】
５ｍｇＫＯＨ／ｇより大きい酸価を有するポリエステル樹脂、有機溶媒及び水を混合する工程；及び
有機溶媒を除去して、自己分散したポリエステル樹脂粒子の水性分散物を形成する工程：
を含むポリエステル分散方法によって、自己分散したポリエステル樹脂粒子を得ることを特徴とする、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
自己分散ポリエステル樹脂粒子の水性分散物が、重量で５００ｐｐｍより少ない量の残留有機溶媒を含む、請求項４に記載の方法。
【請求項６】
自己分散ポリエステル樹脂粒子、任意成分である着色剤粒子、並びに、ワックス粒子及び／又は非ポリエステル樹脂粒子を含む更なる粒子の水性分散物を提供すること；及び
その後に分散物のｐＨを変化させることによって粒子を会合させること：
を含む、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
ポリエステル樹脂粒子の水性分散物が更に電荷制御剤を含む、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
ｐＨ変化が、酸を含む会合剤によって行われる、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
結合剤樹脂のＴｇより低い温度で、会合した粒子を加熱及び／又は攪拌して、ゆるい凝集を形成させる工程を更に含む、請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
結合剤樹脂のＴｇより高く温度を上昇させ、凝集物を融着してトナー粒子を形成させる工程を更に含む、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
トナー粒子が、容量平均粒径４～１０μｍを有する、請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
トナー粒子を回収し、洗浄し、そして乾燥することを更に含む、請求項１０又は１１に

記載の方法。
【請求項１３】
乾燥後、１種類以上の表面添加剤とトナー粒子をブレンドすることを更に含む、請求項１２記載の方法。
【請求項１４】
ポリエステル樹脂の酸価が少なくとも１０ｍｇＫＯＨ／ｇである、請求項１～１３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１５】
ポリエステル樹脂の酸価が５０ｍｇＫＯＨ／ｇより大きくない、請求項１～１４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１６】
ポリエステル樹脂の酸価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇより大きくない、請求項１５に記載の方法。
【請求項１７】
ポリエステル樹脂粒子がカルボキシ基を有する、請求項１～１６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１８】
ポリエステル樹脂粒子の表面に存在するカルボキシ基が、ポリエステル樹脂粒子を会合する前に、塩基で中和されている、請求項１７に記載の方法。
【請求項１９】
ポリエステル樹脂がスルホン酸基又はスルホネート基を含まない、請求項１～１８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２０】
ポリエステル樹脂粒子の平均サイズが少なくとも３０ｎｍである、請求項１～１９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２１】
ポリエステル樹脂粒子の平均サイズが少なくとも４０ｎｍである、請求項２０記載の方法。
【請求項２２】
ポリエステル樹脂粒子の平均サイズが少なくとも４５ｎｍである、請求項２１記載の方法。
【請求項２３】
ポリエステル樹脂粒子の平均サイズが２００ｎｍより大きくない、請求項１～２２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２４】
ポリエステル樹脂粒子の平均サイズが１５０ｎｍより大きくない、請求２３に記載の方法。
【請求項２５】
請求項１～２４のいずれか一項に記載の方法によって入手することのできるトナー。
【請求項２６】
フロー式粒子画像分析装置によって測定したトナーの円形度が少なくとも０．９０である、請求項２５に記載の方法。
【請求項２７】
光伝導部材上に静電画像を形成する工程；
トナーで静電画像を現像し、トナー画像を形成する工程；
トナー画像を、必要に応じて１以上の中間転写部材を通して、支持体上に転写する工程；及び
更に、支持体上にトナー画像を固定する工程：
を含み、該トナーは請求項２５又は２６のいずれかに記載のトナーである、画像形成方法。

【請求項２８】
トナーを含むための少なくとも１つの容器を有すトナーカートリッジであって、該容器はトナーを含み、且つ、該トナーは請求項２５又は２６のいずれかに記載のトナーである、該トナーカートリッジ。
【請求項２９】
請求項１～２４のいずれか一項に記載の方法によって入手することのできるトナーの、電子写真における使用。
【請求項３０】
請求項１～２４のいずれか一項に記載の方法によって入手することのできるトナー粒子と磁気キャリヤー粒子の混合物を含む二成分現像剤。
【請求項３１】
請求項１～２４のいずれか一項に記載の方法によってトナーを製造すること；及び、
その後に該トナーを磁気キャリヤー粒子と混合すること：
を含む、二成分現像剤の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電子写真での使用に適したポリエステル樹脂含有トナー、該トナーの製造方法及び電子写真での該トナーの使用に関する。
【背景技術】
【０００２】
電子写真は、例えば、写真複写及びレーザー印刷のような、画像形成技術を含む。これらの技術では、静電潜像を、光伝導部品（例えばドラム）表面上に静電荷電を形成することによって、及び、光伝導部品の表面部分を光にさらすことによってその表面部分の静電荷電を部分的又は完全に放電することによって、作り出す。露光は、照明画像（写真複写）からもたらされる光により、又は光伝導部品を走査するレーザーにより、通常コンピューターからの指示の下（レーザー印刷）で行うことができる。いったん潜像が電荷で作り出されたならば、トナーを用いて、該潜像を現像し、光伝導部品上に可視トナー画像を形成させ、その後適当な支持体（例えば紙）上に転写することができ、支持体にトナーを固定すると、ハードコピー画像が得られる。印刷中、キャリヤー及び／又は電子写真装置の部分とトナー粒子間の摩擦により、トナー粒子が摩擦帯電荷電を得て、静電潜像を現像することを可能にする。トナーは、磁気キャリヤーを含まない、いわゆる「一成分」現像剤として用いられてよく、トナーを磁気キャリヤーと共に、いわゆる「二成分」現像剤として用いてもよい。
【０００３】
典型的には、トナーは、平均粒径１～５０μｍ、より通常は２～１５μｍのトナー粒子を含む。典型的には、トナー粒子は、結合剤樹脂、着色剤、ならびに、所望により、例えばトナーの能力を改善するために、ワックス、潤滑剤及び／又は電荷制御剤のようなその他の成分を含む。樹脂は、通常、加熱による支持体への樹脂の融着によって、トナーを支持体材に固定させるように作用をする。着色剤は、通常、顔料であり、トナーに必要とされる色を与える。また、トナーは、流動性及び電荷性などの性質を変えるために、典型的には、トナー粒子と混合された１以上の表面添加剤も含む。
【０００４】
好ましくは、トナーは、高い解像度及び高い画像密度を有し、かぶり、ゴースト、及びはん点のような有意な印刷上の欠陥をほとんど又は全く伴わない画像を形成する能力を持つ。更に、トナーは、数多くの要求を満たす必要がある。例えば、トナーは、望ましくは、可能な限り多くの以下の特徴；低温での支持体への定着性（例えば加熱融着ローラによる）；広範な定着温度及び／あるいは速度で、ならびに／又は広範なトナー印字密度での定着ローラーからの解離性；良好な貯蔵安定性；良好な印刷透明性；光伝導体による背景現像を殆ど又は全く伴わない良好なトナー静電荷電特性；（一成分装置においては）メー

タリングブレード(metering blade)及び/若しくは現像ローラー、又は（二成分装置においては）キャリヤービーズの薄膜化、又は光伝導体への薄膜化がほとんど、又は全く起こらないこと；光伝導体から支持体又は中間転写ベルトあるいはローラーへ、更に（用いられた）転写ベルトあるいはローラーから支持体への高い転写効率；機械的クリーニング装置を用いた、画像転写後に残存するトナー残さの有効なクリーニング；を保持する。

支持体上に永久画像を形成するために、トナー粒子を支持体上に融着又は固定することが好ましい。これは、放射加熱によって実施してよいが、一般に、少なくとも一方が加熱された２つのローラー間に非融着トナー画像を通過させることによって実施される。トナーは、固定プロセス中、融着ローラーに接着していないことが望ましい。通常の故障様式には、ペーパーラッピング（紙がローラーに巻き付く）及びオフセット（トナー画像が融着ローラーに転写され、その後、紙の異なる部分又は別の紙シートに再び転写される）が含まれる。これらの問題の一つの解決方法は、融着ローラーに剥離液、例えばシリコン油、を塗布することである。しかしながら、別の解決法は、いわゆる「オイルレス」融着での剥離性を改善するために、トナー内に剥離剤（例えばワックス）を含むことである。

オイルレス融着カラーシステムを確立する必要がある。高印字密度でも、剥離温度範囲が広く、適度に低い温度で定着できることが望ましい。好ましくは、印刷は、調整可能な光沢を有する良好な透明性を示す。トナーは、好ましくは通常の貯蔵条件下で過度の粘着(blocking)を示さず、好ましくは光伝導部品又はメータリングブレードの過度な薄膜化を導かない。トナーの剥離性は、トナーの樹脂成分の型及び／又は分子量分布ならびに所望による剥離剤の含有によって影響を受ける。

【０００５】

そのため、画像形成システムに適したトナーを得ること及びその製造方法は、多数の可能な成分及びパラメーターの慎重な選択を必要とする。

通常、トナーは、顔料、樹脂及びその他のトナー成分を溶融混練し、次に摩砕又は微粉砕し、トナーサイズの粒子を製造することにより、製造される。その後、許容可能な狭い粒径分布のトナー粒子を生成するために分級が必要である。

【０００６】

近年、トナーの化学的製造方法が注目されており、この方法では、適当な粒径が粉砕工程によって実現されるわけでなく、従って、分級工程の必要性が回避、又は縮小される。分級工程を回避又は縮小することによって、材料はほとんど無駄にならず、特に分級の目標粒径が減少するので、トナーを高収率で得ることができる。より小さい粒径のトナーは、高い印刷解像度、低いパイル高、トナーカートリッジからの良好な収率、より高速又は低温で融着、更に少ない紙のカールなど、多くの理由で興味深い。

【０００７】

トナーの化学的製造ルートのいくつかは、先行技術に例示されている。これらには、懸濁重合、溶液拡散法及び所謂凝集法が含まれる。凝集法は、他の特徴の中で、トナーの大きさ及び形状を良好に整え、トナー内への異なる成分の効率よい取り込みを可能にする。凝集方法には、いくつかの異なる方法が知られており、例えば、米国特許第４９９６１２７号、同第５,４１８,１０８号、同第５,０６６,５６０号及び同第４,９８３,４８８号ならびに国際公開ＷＯ９８／５０８２８号に記載されている。凝集法では、典型的には、分散させた樹脂粒子（及び好ましくは着色剤粒子及び所望により遊離剤のようなその他の成分）を会合させ、所望により、凝集粒子を融合及び／又は形成するために熱処理のような更なる処理を行った後、トナー粒子として有用なより大きい凝集粒子を形成させる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】米国特許第４９９６１２７号
【特許文献２】米国特許第５,４１８,１０８号
【特許文献３】米国特許第５,０６６,５６０号
【特許文献４】米国特許第４,９８３,４８８号

【特許文献５】国際公開ＷＯ９８／５０８２８号
【発明の概要】
【０００９】
しかしながら、可能な限り多くの上記の望ましいトナーの性質を改良する更なるトナー及びトナー製造方法を提供することが依然として望まれている。
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
本発明は、更にその詳細を以下に記載するが、結合樹脂がポリエステル樹脂を含むトナー及びその製造方法を提供する。
【課題を解決するための手段】
【００１１】
一つの態様では、本発明は、結合剤樹脂及び着色剤を含むトナーを製造する方法を提供し、該結合剤樹脂は、５ｍｇＫＯＨ／ｇより大きい酸価を有するポリエステル樹脂を含み、該方法は：自己分散したポリエステル樹脂粒子の水性分散物を提供すること；その後ポリエステル樹脂粒子を会合させること：を含む。
【００１２】
ポリエステル樹脂粒子は着色されていてよい、即ちポリエステル樹脂粒子は、１以上の顔料又は染料のような着色剤を含んでよい。そのような実施態様では、別に着色剤粒子を必要とせずに、ポリエステル樹脂粒子を会合させることができる。
【００１３】
だが、望ましくは、水性分散物は、更に着色剤粒子を含む。より好ましくは、着色剤粒子は、水性分散物中のイオン界面活性剤によって安定化される。そのような実施態様では、方法の会合工程は、ポリエステル樹脂粒子及び着色剤の会合を含む。
【００１４】
本発明の好ましい実施態様では、水性分散物は、着色剤粒子及びポリエステル樹脂粒子の水性分散物であり、以下の工程：
（ａ）自己分散したポリエステル樹脂粒子の分散物であって、該分散物は、好ましくは水性であり、該分散物中、ポリエステル樹脂粒子は５ｍｇＫＯＨ／ｇより大きい酸価を有する該分散物を提供する工程；
（ｂ）イオン界面活性剤で安定化された着色剤粒子の着色剤分散物であって、該分散物が好ましくは水性である、該着色剤分散物を提供する工程；及び
（ｃ）ポリエステル樹脂粒子分散物及び着色剤分散物を混合する工程：
を含む方法によって製造される。
【００１５】
実施態様では、本発明の方法は、混合工程（ｃ）の前に、１以上の更なる工程、例えば、非ポリエステル樹脂粒子分散物及び／又はワックス粒子のワックス分散物を提供し、その後工程（ｃ）で、該分散物を工程（ａ）及び（ｂ）から得られた他の分散物と共に混合することをふくんでよい。そのような分散物は、好ましくは水性である。そのような実施態様では、混合工程（ｃ）の後、非ポリエステル樹脂粒子及び／又はワックス粒子を着色剤及びポリエステル樹脂粒子と会合させる。更なる実施態様では、方法は、工程（ｃ）で電荷調整剤（ＣＣＡ）を分散物と混合することをふくんでよい。
【００１６】
本発明の好ましい実施態様では、ポリエステル樹脂粒子の分散物は、以下の工程：５ｍｇＫＯＨ／ｇより大きい酸価を有するポリエステル樹脂、有機溶媒、水及び所望により塩基を混合する工程；更に、有機溶媒を除去して自己分散したポリエステル樹脂粒子の水性分散物を形成する工程：を含むポリエステル分散法によって得られる。本発明のより好ましい実施態様では、ポリエステル樹脂粒子分散物を、以下の工程：有機溶媒中に５ｍｇＫＯＨ／ｇより大きい酸価（ＡＶ）を有するポリエステル樹脂粒子を提供（例えば溶解）し、有機相を形成する工程；水を含む水相を調製する工程；有機相と水相を混合する工程；更に、有機溶媒を除去し自己分散したポリエステル樹脂粒子の水性分散物を形成する工程

：を含むポリエステル分散法によって得る。
【００１７】
その他の態様では、本発明は、本発明の方法によって得ることのできるトナーを提供する。
更なるその他の態様では、本発明は、結合剤樹脂及び着色剤を含むトナーを提供し、該結合剤樹脂粒子は５ｍｇＫＯＨ／ｇより大きい酸価を有するポリエステル樹脂を含み、該トナーは分散物中の自己分散ポリエステル樹脂粒子を会合することを含む方法によって作られる。トナーは、好ましくは、分散物中の自己分散ポリエステル樹脂粒子及び着色剤粒子を会合することを含む方法によって作られる。
【００１８】
更なる態様では、本発明は、電子写真における本発明によるトナーの使用を提供する。
更なる態様では、本発明は、画像形成方法を提供し、該方法は：光伝導部材上に静電画像を形成する工程；トナーで静電画像を現像して、トナー画像を形成する工程；所望により１以上の中間転写部材を通して、支持体上にトナー画像を転写する工程；更に、支持体上にトナー画像を固定する工程を含み、該トナーは、本発明によるトナーである。
【００１９】
更なる態様では、本発明は、少なくとも一つのトナーを収容するチャンバを有するトナーカートリッジを提供し、該容器はトナーを収容し、該トナーは本発明によるトナーである。
【００２０】
本発明のその他の態様では、本発明による方法によって得ることのできるトナー粒子と磁気キャリヤー粒子の混合物を含む二成分現像剤が提供される。
本発明のその他の態様では、本発明による方法によるトナーを製造すること、その後該トナーを磁気キャリヤー粒子と混合することを含む二成分現像剤を製造する方法が提供される。
【発明を実施するための形態】
【００２１】
本発明の方法は、トナーを製造するための化学的な方法であって、特に凝集法である。
好都合なことに、本発明による方法は：トナーの平均粒径及び粒径分布の良好な制御；トナー形状（特に、形状は、望ましくは、実質上球形から実質上不規則まで提供されてよい）の良好な制御；及び／又はトナー内への成分の効率よい取り込み：を可能にするトナーの製造ルートを提供することが分かった。該方法は、過度な高温又はその他の高いエネルギー消費条件を伴わず行うことができる。更に、本発明の方法によって製造されたトナーは：広範な剥離温度帯を有する適度に低い固定温度；オフセットに対する良好な耐性；印刷での良好な透明性；印刷での調整可能な光沢；通常保存条件下での粘着(blocking)に対する良好な耐性、及び／又は光伝導部材あるいはメータリングブレードの薄膜化に対する耐性：を示してよい。
【００２２】
ポリエステルを含む本発明のトナーは、放射熱融着システム又は加熱ローラーを用いる融着システムを用いる電子写真装置での使用に適してよい。放射融着は、加熱ローラーというよりむしろ赤外線ランプを用いてトナーを軟化及び／又は融解し、支持体にトナーを固定する、融着（即ち固定化）である。また、本発明のトナーは、トナー及び磁気キャリヤーを含む二成分現像剤の部分としての使用にも適していてよい。結合剤樹脂中に本明細書に記載のポリエステル樹脂を用いることによって、保存安定性又は薄膜化の問題を生じさせた過度に低いガラス転移温度を有する樹脂を用いずに、低温定着をトナーで成し遂げてよい。本発明のトナーは、支持体への良好な接着性及び良好な光沢性を示してよい。ポリエステル樹脂は、良好な顔料湿潤性を示す傾向があり、スチレン-アクリル樹脂よりビニルオフセットに対してより耐性である（ビニルオフセットは、紙から書類入れとして用いられるプラスチックスリーブ又はカバーに印刷画像を転写できる現象である）。更に、ポリエステルを基材としたトナーの電荷性は、特に、電荷速度及び活性化条件下での(例

えばキャリヤーとの)安定性で、有利であってよい。

【００２３】

トナーは、結合剤樹脂中に、剥離剤（例えばワックス）及び／又はその他（即ち非ポリエステル）の樹脂成分をふくんでよい。従って、本発明の方法は、ポリエステル樹脂粒子及び任意成分である着色剤粒子を有する水性分散物中に存在する更なる粒子を会合することを含んでよい。更なる粒子には、ワックス粒子及び／又はその他（即ち非ポリエステル）の樹脂粒子を含んでいてよい。ポリエステル樹脂粒子、任意成分である着色剤粒子、及び、任意的に更なる樹脂を会合させる水性媒体はまた、以下に記載のような電荷調整剤（ＣＣＡ）のような別のトナー成分を含んでもよい。

【００２４】

用語「水性分散物」は、本明細書中では、分散物の液体媒体が主要成分として水（水が液体媒体の単一成分である好ましいケースを含む）、及びマイナー成分として有機溶媒（有機溶媒が含まれない好ましい場合を含む）を含む分散物を意味する。好ましくは、水性分散物は、実質上、有機溶媒を含まない。

【００２５】

水性分散物中の粒子は、本技術分野で既知の任意の適当な方法によって会合を生じさせてよい。

実施態様の一つの型では、例えば、会合は、粒子の水性分散物を加熱及び攪拌することによって生じさせてよい。そのような方法は、例えば米国特許第４,９９６,１２７号明細書に記載されている。

【００２６】

しかしながら、好ましい実施態様では、会合は、会合剤の付加によって生じさせる。

実施態様では、会合剤は、無機塩を含んでいてよく、その場合、会合法は「塩析」と呼ばれる。粒子を会合させる既知の塩析法には、例えば、米国特許第４９８３４８８号明細書に記載の塩析法が含まれる。粒子を会合させるための塩析法において、無機塩には、アルカリ金属塩（例えば塩化リチウム、ナトリウム又はカリウム等）、アルカリ土類金属塩（例えば塩化マグネシウム又はカルシウム等）、又はIIIＢ族金属塩（例えば塩化アルミニウム等）が含まれてよい。

【００２７】

その他の実施態様では、会合剤は、有機凝集剤（例えば、ポリエステル樹脂の酸性基と反対の極性のイオン界面活性剤）並びに水性分散物中の着色剤及び更なる粒子を安定化する任意のイオン界面活性剤を含んでいてよい。「対イオン」(“counter-ionic”)界面活性剤を用いるそのような方法は、例えば米国特許第５,４１８,１０８号明細書に記載されている。変形されたメカニズムでは、着色剤粒子は、自己分散したポリエステル樹脂粒子の酸性基と反対の極性（電荷符号）を有するイオン界面活性剤によって、着色剤分散物中で安定化され、その結果、着色剤及びポリエステル樹脂分散物を混合した場合、粒子の会合がイオン電荷の相互引力によって起こり得る。

【００２８】

最も好ましい実施態様では、会合剤は、酸又は塩基、好ましくは酸を含む。水性分散物中の粒子を会合させるそのような方法を、以後、「ｐＨスイッチ」法と呼ぶ。

会合がｐＨスイッチによって、例えば分散物のｐＨ変化、好ましくは塩基性ｐＨから酸性ｐＨへのｐＨ変化の影響によって起こる最も好ましい会合法では、好ましくは、会合剤は分散物のｐＨを変化させることができる酸である。これらの実施態様では、会合は（分散物の）ｐＨ変化によって起こり、ポリエステル樹脂粒子ならびに着色剤粒子及び任意の更なる粒子を安定化する任意のイオン界面活性剤の中和された酸性基を、イオン状態から非イオン状態に転換する。この場合、水性分散物中のポリエステル樹脂及びイオン界面活性剤上の酸性基は、可逆的にイオン化又は脱イオン化できる。即ちｐＨを調整することによってイオン型から非イオン型に（及びその逆に）転換できる基を含む（好ましいそのような基はカルボキシ基である）。イオン型は、分散物中の粒子の安定化を促進するが、非イオン型は、粒子をほとんど安定化せず、その結果粒子を会合させることができる。

特に好ましい実施態様では、ポリエステル樹脂及びイオン界面活性剤上の中和された酸性基は、カルボキシレート基を含み、水性分散物は、中性より高いｐＨ（例えば７～１０、好ましくは７～９）で提供され、後に、酸を加えることによってｐＨを（中性ｐＨより低く、好ましくは４より低いｐＨに）下げ、ポリエステル樹脂及びイオン界面活性剤の中和された酸性基を、より分散物を安定化するイオンカルボキシレート型からほとんど安定化しない非イオンカルボン酸型に変換することにより、会合を起こす。

【００２９】

ｐＨスイッチ法は、界面活性剤の非常に効率的な使用を可能にし、（例えば上記の「対イオン」会合法と比較して）界面活性剤の全体レベルを非常に低く保つことができる。最終トナー中に残留する界面活性剤は問題が多く、特に多湿の場合、特にトナーの荷電性に影響を及ぼすので、界面活性剤の全体レベルは低い方が有利である。更に、そのような方法は、例えば「塩析」会合法に必要とされ、後に洗浄除去されることが必要となる多量の塩を必要としない。ｐＨスイッチ型の方法では、会合を誘導する前に、結合剤樹脂、着色剤及び任意成分であるその他の成分の個々の成分を、特に充分混合することができ、そのことにより最終トナー内の成分分散の均一性が改善され、結果的にトナーの性質を改善することができる。また、ｐＨスイッチ法は、有機溶媒の不在下、即ち水を含むが有機溶媒を含まない液体媒体内で、実施することができる。

【００３０】

粒子を混合するための攪拌は、好ましくは会合工程の間中実施される。

会合工程は、好ましくは、結合剤樹脂のＴｇより低い温度で実施される。

好ましくは、本発明の方法は、好ましくは結合剤樹脂のＴｇより低い温度で、会合粒子を加熱及び／又は攪拌（好ましくは両方）する更なる工程を含む。好ましくは、そのような会合粒子の加熱及び／又は攪拌は、緩い（融着しない）凝集の原因となり、望ましい大きさを形性及び／又は望ましい大きさに成長する。会合粒子を加熱及び／又は攪拌する該工程を、本明細書中では、成長工程と呼ぶ。成長工程は、好ましくは、結合剤樹脂のＴｇより低く、約２５℃より低くない温度で実施される。成長工程は、好ましくは、結合剤樹脂のＴｇより５－２５℃低い範囲内の温度で実施される。凝集物は、ポリエステル樹脂粒子、任意成分である着色剤粒子及び任意成分である上記の更なる粒子（例えば、ワックス粒子及び／又は非ポリエステル樹脂粒子）を含む混合粒子である。好ましくは、凝集物は、粒径が１～２０μｍ、より好ましくは２～２０μｍである。ひとたび凝集物が望ましい粒径になったなら、更なる成長に対して凝集物を安定化してよい。凝集物の安定化は、例えば、更なる界面活性剤を加えることによって、及び／又はｐＨを変化させてイオン界面活性剤をそのイオン型に戻すことによって（例えば、粒子を会合させるために酸を用いた場合、安定化のために、ｐＨを高く戻す、即ち中性付近又は中性以上（例えば７～８）に変化させることによって）、達成することができる。ｐＨスイッチ法を会合のために用いた場合、ｐＨ変化によって更なる成長を安定化することが特に好ましい。ｐＨ変化による更なる成長の安定化は、ポリエステル樹脂及びイオン界面活性剤上の酸性基のイオン状態を、ほとんど安定化されない非イオン型（例えばカルボン酸型）から、分散をより安定化する元のイオン型（例えばカルボキシレート型）に変換することが好ましい。好ましい実施態様では、更なる（好ましくはイオン）界面活性剤の添加、及びｐＨの変化の両方が用いられる。

【００３１】

可能であれば、会合した非融着粒子を安定化するためにｐＨ変化を用いること、可能な限り少量の更なる界面活性剤を加えること（好ましくは加えないこと）が好ましい。

凝集物を、例えば、本技術分野で既知の方法によって回収してよく、トナー粒子と同様に有効であってよく、好ましくは、凝集物は、トナー粒子と同様にそれらの適性を改善するために以下に記載のような更なる処理を行ってもよい。

【００３２】

会合工程及び望ましい凝集物粒径を得るために加熱及び／又は攪拌する任意成分である成長工程の後に、融着工程で温度を結合剤樹脂のＴｇより高温に上昇させてよい。特に、

結合剤樹脂が結合剤樹脂の主要成分としてポリエステルを含む場合（例えば、結合剤樹脂がポリエステル樹脂のみを含む、即ち非ポリエステル樹脂を含まない場合）、融着は、好ましくは結合剤樹脂のＴｇより１５～４０℃高い温度で、より好ましくは結合剤樹脂のＴｇより２０～３５℃高い温度で、成し遂げられる。典型的には、ポリエステル樹脂の好ましいＴｇ値の観点から、融着温度は、８０～１００℃の範囲であってよい。非ポリエステル樹脂、特にビニル樹脂が更に存在する場合、融着温度は、前述の温度より高くてよい。例えば、融着温度が８０℃より高い、１００℃より高い範囲、例えば８０～１４０℃又は１００～１４０℃であってよい。融着工程は、凝集物の融着（即ち融合）を引き起こす。このように、そのようにして形成されたトナー粒子は、内部融着した凝集物を含む。融着は、トナー粒子を形成する個々の凝集物内及び／又は凝集物間での粒子の融着によって生じ得る。凝集物及び／又はトナー粒子は、典型的には、容量平均粒径が２～２０μｍ、より好ましくは４～１０μｍ、更により好ましくは５～９μｍである。Ｔｇより高温に加熱する融着工程の間、温度及び加熱時間を選択することを通じて、トナーの形状を調整することができる。

【００３３】

ある実施態様では、凝集物の融解は凝集物の形成と同時に生じてさせることができ、その場合、凝集物が成長する加熱及び／又は攪拌は、樹脂のＴｇより高温で実施される。しかしながら、凝集物形成後に融着工程を実施するための上記方法を用いることがより好ましい。

【００３４】

トナー粒子又は凝集物は、引き続き電子写真用トナーとして使用するために、好ましくは、例えばろ過によって回収される。融着後、好ましくは、トナー粒子の分散物を冷却し、その後トナー粒子を回収する。回収法には、フィルタープレスによるろ過のようなろ過が挙げられる。その後、回収されたトナーは、（例えば少なくともいくらかの界面活性剤を除去するために）必要に応じて洗浄されてよい、及び／又は必要に応じて本技術分野で既知の方法を用いて乾燥してもよい。洗浄工程には、例えば、水、又は希酸あるいは希塩基での洗浄が含まれてよい。乾燥には、例えば、熱及び／又は減圧（真空）による補助を伴う乾燥が含まれてよい。

【００３５】

トナー粒子、特に回収し乾燥されたトナー粒子を、本技術分野で既知であり及び／又は以下に詳細に記載する１以上の表面添加剤にブレンドしてよい。

分散ポリエステル樹脂粒子は自己分散する、即ち、該樹脂粒子を水性媒体中に分散させるために界面活性剤を必要としない。当然ながら、界面活性剤は、ポリエステル樹脂粒子と共に存在することも可能である。しかしながら、好ましくは、ポリエステル樹脂粒子は（トナー製造方法に用いられた任意のその他の成分とは分離されているが）、任意の界面活性剤を含まず、任意の界面活性剤によって安定化されない。ポリエステル樹脂粒子は、塩基で中和された場合には、樹脂が水性媒体中に分散することを可能にする酸性基を有する。しかしながら、分散物中に存在する任意の界面活性剤は、例えば着色剤粒子及び／又は任意の更なる粒子を分散するために、樹脂粒子の分散を更に促進してよい。

【００３６】

ポリエステル樹脂を加熱することによって水性媒体中に分散して、分散ポリエステル樹脂粒子を形成させてもよい。

好ましくは、ポリエステル樹脂は、５ｍｇＫＯＨ／ｇより大きい酸価（ＡＶ）を有するポリエステル樹脂、有機溶媒、水及び所望により塩基を混合し；更に有機溶媒を除去して、自己分散ポリエステル樹脂粒子の水性分散物を形成する：ことによって、水性媒体中に分散される。一つの実施態様では、ポリエステル樹脂粒子の分散物を、いかなる界面活性剤も存在しない状態で、より好ましくはいかなるイオン界面活性剤も存在しない状態で製造する。この方法では、ポリエステル樹脂粒子は、排他的に自己分散されている（自己分散されているのみである）。

【００３７】

好ましくは、ポリエステル樹脂を有機溶媒内に提供（例えば溶解）し、有機相を形成すること；水を含む水相を調製すること；有機相と水相を混合すること；更に、有機溶媒を除去してポリエステル樹脂粒子の水性分散物を残存させること：によって、ポリエステル樹脂を水性媒体中に分散する。水相中での有機相の混合は、分散物を混合する任意の適当な方法によって実施してよい。混合は、（例えば低せん断攪拌手段を用いる）低せん断エネルギー工程及び／又は（ローターステーター型ミキサーを用いる）高せん断エネルギー工程を用いて実施してよい。好ましくは、混合を、少なくとも一つの高せん断エネルギー工程を含む方法で行う。水－非混和性有機溶媒を用いる場合、有機相と水相の混合は、溶媒除去前に、水相中に有機相の分散小滴を生じる結果となってよい。

【００３８】

有機溶媒は、水-非混和性であっても、水-混和性であってもよい。任意の適当な既知の水混和性有機溶媒、例えばアルコール（例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール（ＩＰＡ）、ブタノール等）、ケトン（例えばアセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）等）、グリコール（例えばエチレングリコール、プロピレングリコール等）、エチレングリコールのアルキルエーテル（例えばｍｅｔｈｙｌ ｃｅｌｌｏｓｏｌｖｅ(登録商標)、ｅｔｈｙｌ ｃｅｌｌｏｓｏｌｖｅ(登録商標）、ｂｕｔｙｌ ｃｅｌｌｏｓｏｌｖｅ(登録商標）等)、ジエチレングリコールのアルキルエーテル（例えばｅｔｈｙｌ ｃａｒｂｉｔｏｌ(登録商標)、ｂｕｔｙｌ ｃａｒｂｉｔｏｌ(登録商標)等）、プロピレングリコールのアルキルエーテル及びエーテル（ジオキサン、テトラヒドロフラン等）等を用いてもよい。任意の適当な既知の水-非混和性有機溶媒を、ポリエステル樹脂溶解のために用いてよい。適当な水-非混和性有機溶媒には:酢酸アルキル（例えば酢酸エチル）、炭化水素（例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン等）、ハロゲン化炭化水素（例えば、塩化メチレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等）及びその他の既知の水非混和性有機溶媒：が含まれる。２以上の溶媒（即ち共溶媒）を用いてよい。

【００３９】

水性分散物中に存在する残留有機溶媒の量は、好ましくは、２０００ｐｐｍより少なく（例えば１７５０ｐｐｍ）、より好ましくは１５００ｐｐｍより少なく（例えば１２５０ｐｐｍ）、更により好ましくは１０００ｐｐｍより少ない（例えば７５０ｐｐｍ）、なおより好ましくは５００ｐｐｍより少ない（例えば４００ｐｐｍ）、最も好ましくは３００ｐｐｍより少ない（例えば、２７５ｐｐｍ、１５０ｐｐｍ又は５０ｐｐｍ）である。ｐｐｍはすべて重量基準による。残留溶媒の量は、本技術分野で既知の方法によって、好ましくはヘッドスペース ・ガスクロマトグラフィー－マススペクトロメトリー（ＧＣ－ＭＳ）によって、測定できる。

【００４０】

ポリエステル樹脂が水性媒体中に粒子として分散することを可能にするために、塩基を用いて、ポリエステル樹脂の酸性基を中和する。塩基は、酸性基を中和する任意の適当な塩基、例えば（水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムを含む）金属塩及び水酸化アンモニウム等ならびにアミン（例えば有機アミン）であってよい。塩基は、有機相又は水相のいずれか（又は両方）中に提供されてよく、また、有機相及び水相を混合した後に加えられてもよいが、この場合、塩基を加えた後に更に混合を行う。好ましくは、塩基は水相中に提供される。

【００４１】

樹脂の酸価(ＡＶ)は、１ｇの樹脂の中和に必要な水酸化カリウム（ＫＯＨ）のミリグラム(ｍｇ)数である。ポリエステル樹脂(及びポリエステル樹脂粒子)のＡＶは、５ｍｇＫＯＨ／ｇより大きい。好ましくは、ＡＶは、８ｍｇＫＯＨ／ｇより小さくなく、より好ましくは１０ｍｇＫＯＨ／ｇより小さくなく、最も好ましくは１２ｍｇＫＯＨ／ｇより小さくない（例えば１５より小さくない）。また、好ましくは、ＡＶは５０より大きくなく、より好ましくは４０より大きくなく、最も好ましくは３５ｍｇＫＯＨ／ｇより大きくない。ＡＶが低すぎる場合、融着工程中、本明細書中に記載の方法で形成された凝集物の安定性

に影響する。更に、ＡＶが低すぎる場合、ポリエステル樹脂粒子の分散が充分に形成されない（安定化されない）場合がある。ＡＶが高すぎる場合、トナーは湿度に過度に感受性であり、該湿度はトナーの静電荷電に影響する。

【００４２】

実施態様では、ポリエステル樹脂のＡＶの好ましい範囲は、５～５０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、より好ましくは８～５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、更により好ましくは１０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇである。更により好ましくは、ＡＶ範囲は、１０－４０、なお更により好ましくは１２～４０、最も好ましくは１２～３５ｍｇＫＯＨ／ｇである。

【００４３】

正確を期すために、任意の粒子に対して本明細書中で明確に記されたＡＶは、粒子単独のＡＶであり、粒子と関連してよい任意の界面活性剤のいかなる寄与も含まない。

前記ＡＶを上昇させるポリエステル樹脂（今後はポリエステル樹脂粒子）の酸性基は、好ましくはポリエステル鎖の末端に存在する。即ち、ポリエステル樹脂は、酸性末端基、好ましくは以下により詳細に記載するようなカルボン酸末端基を有する。

１より多い種類のポリエステル樹脂を本発明の方法内で用いる実施態様では、少なくとも１つのポリエステルが要求されるＡＶを有すれば足りる。より一般的には、１以上の樹脂を本発明の方法に用いる場合、存在する全樹脂の全体ＡＶは、ポリエステル樹脂について上記したとおりである。

【００４４】

実施態様では、好ましくは、ポリエステル樹脂の酸性基は、下記のようなカルボン酸基が好ましく、粒子の会合前に、（塩基を用いて）中和され、その結果、会合前、酸性基は塩の形（例えば、－ＣＯＯ$^{-}$Ｍ$^{+}$、式中、Ｍ$^{+}$はアルカリ金属イオン（例えばＬｉ$^{+}$、Ｎａ$^{+}$、Ｋ$^{+}$）又はアンモニウムイオン）の形で存在する。中和は、ポリエステル樹脂粒子表面でのみ起こってよい。会合前に酸性基を中和するための塩基は、会合前の任意の好都合な工程で加えられてよい。例えば、塩基は、好ましくは、有機相を混合する水相内に含まれる。また、塩基の添加は、存在する任意の酸（例えばカルボキシ）官能性イオン界面活性剤が確実にその分散安定化イオン（例えばカルボキシレート）形となるように作用し得る。適当な塩基には、例えば、(水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムを含む)金属塩、水酸化アンモニウム等及びアミン(例えば有機アミン)が含まれる。従って、ポリエステル粒子を含む水性分散物のｐＨは、会合工程前、好ましくは、６～１０、より好ましくは７～１０、最も好ましくは７～９の範囲である。

【００４５】

ポリエステル樹脂は、好ましくは、カルボキシ官能性である。カルボキシ官能性とは、ポリエステル樹脂内の酸性基がカルボン酸基であることを意味する。好ましくは、ポリエステル樹脂粒子が分散物中で安定化されている場合、カルボン酸基は、中和されたカルボン酸塩型(例えばリチウム、ナトリウム又はカリウム塩型、特にナトリウム塩型)で存在する。これは、例えばポリエステル樹脂粒子の分散物が中性ｐＨ又はそれ以上である場合であってよい。

【００４６】

ポリエステル樹脂上の好ましいカルボン酸基は、ｐＨの適当な変化によって可逆的にイオン化でき、それ故、ｐＨスイッチによって起こる上記の特別な会合メカニズムを促進することができる。例えば、ポリエステル樹脂粒子を分散物中で安定化する場合、カルボン酸基は中和されたイオンカルボキシレート型で存在してよいが、会合工程では、酸を加えてｐＨを変化させることによって非イオンカルボン酸型に変換し、それによって粒子は不安定になり、会合が起こる。

【００４７】

本明細書中の好ましい選択肢を考慮して、特に好ましい実施態様では、ポリエステル樹脂粒子は、カルボキシ官能性ポリエステル樹脂粒子であり、それらの中和されたカルボキシ基によって水性分散物中で安定化されている。好ましくは、そのような実施態様では、着色剤粒子は、カルボキシ官能性イオン界面活性剤によって水性分散物中で安定化されて

いる。

【００４８】

好ましくは、本発明のポリエステルは、任意のスルホン酸(又はそのスルホン酸塩型)基（即ち－SO_3H基及びそのスルホン酸塩型、例えば－SO_3Na）を含まない。そのような基は、極性が高く、湿度に対して過度に感受性であるトナー荷電をもたらす可能性がある。本発明では、ポリエステル樹脂の分散は、そのような基を伴わなくても達成することができ、分散物中のポリエステル樹脂粒子は効率よく会合することができる。最も好ましくは、ポリエステル樹脂中の酸性基は、実質上カルボン酸基からなる。

【００４９】

ポリエステル樹脂粒子の平均サイズは、好ましくは少なくとも３０ｎｍ、より好ましくは少なくとも４０ｎｍ、最も好ましくは少なくとも４５ｎｍである。ポリエステル樹脂粒子の平均サイズは、好ましくは２００ｎｍより大きくなく、より好ましくは１５０ｎｍより大きくなく、更により好ましくは１４０ｎｍより大きくない。従って、ポリエステル樹脂粒子の平均サイズの好ましい範囲は、（好ましくなっていく順に）：３０～２００ｎｍ（特に３０～１５０ｎｍ）、４０～２００ｎｍ（特に４０～１５０ｎｍ）、４５～２００ｎｍ（特に４５～１５０ｎｍ）である。そのような場合、更により好ましくは、範囲の上限は１４０ｎｍである。本明細書中で特定したポリエステル樹脂粒子の平均サイズは、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ)によって測定された１００～５００、より好ましくは１００～３００粒子の平均サイズに基づいて計算された。ポリエステル樹脂粒子の粒径が小さすぎる場合、粒子会合後の液体媒体の粘性が後に高くなりすぎて、液体の攪拌によって問題が生じる。更に、ポリエステル樹脂粒子の粒径が小さすぎる場合、トナー分散物の粒径が大きくなりすぎる可能性がある。

【００５０】

ポリエステル樹脂のガラス遷移温度(Ｔｇ)は、好ましくは４５～７５℃の範囲、より好ましくは５０～７０℃の範囲、更により好ましくは５５～６５℃の範囲、最も好ましくは５７～６５℃の範囲である。Ｔｇが低すぎる場合、トナーの保存安定性が減少する可能性がある。Ｔｇが高すぎる場合、樹脂の溶融粘性が上がる可能性があり、固定温度及び適正な透明性を達成するに必要な温度が上昇するであろう。Ｔｇは、任意の適当な手段によって確認されてよいが、好ましい方法は、示差走査熱量測定(ＤＳＣ)である。

【００５１】

ポリエステル樹脂は、単一のポリエステル樹脂を含んでいてよいが、２以上のポリエステル樹脂のブレンドを含んでいてもよい。２以上のポリエステル樹脂のブレンドを用いる場合、樹脂は、同一又は好ましくは異なる分子量の樹脂であってよい。ポリエステル樹脂が、２以上の樹脂のブレンドを含む場合、会合前の分散物中のポリエステル樹脂粒子は、各々個々のポリエステル樹脂の粒子を別々に含んでいてよく、及び／又はポリエステル樹脂粒子がポリエステル樹脂のブレンドを含む粒子を含んでいてもよい。

【００５２】

ポリエステル樹脂粒子は、着色されていてよい、即ち着色剤を含んでいてよい。従って、ポリエステル樹脂粒子は、顔料化又は染料化されていてよい、即ち、顔料を含んでいてよく、あるいは染料を含んでいてもよい。着色したポリエステル樹脂粒子を用いる場合、粒子の水性分散物は、溶液分散法によって以下のやり方で生成させてよい。ポリエステル樹脂を、有機溶媒中に溶解する。一つの実施態様では、用いられた有機溶媒は、水と非混和性であり、樹脂を溶解し、及び／又は蒸留により比較的容易に除去され得る。適当な有機溶媒には、キシレン、酢酸エチル及び／又は塩化メチレンが含まれる。この溶液中に、着色剤（顔料又は染料のいずれか）を供給する。染料を用いる場合、該染料は、ポリエステル樹脂溶液中に簡単に溶解され、着色した液体溶液を生成する。顔料を用いる場合、該顔料は、好ましくは（イオン性又は非イオン性であってよい）１以上の適当な顔料分散剤と共に提供されてよい。次に、着色したポリエステル樹脂溶液を、界面活性剤を含む水中に分散させ、有機溶媒を蒸留により除去すると、ポリエステル樹脂と共に溶解又は分散した着色剤を含む着色(顔料化又は染料化)されたポリエステル樹脂粒子の水性分散物が残る

。

【００５３】

しかしながら、好ましくは、ポリエステル樹脂粒子は、着色されておらず、代わりの着色剤粒子を分散し、後にポリエステル樹脂粒子と会合させる。

ポリエステル樹脂の組成は制限されておらず、好適な組成物としては、任意の既知のポリエステル組成物、特にトナー内で使用するための組成物を挙げることができる。

【００５４】

好適なポリエステルは、典型的には、少なくとも１つ(好ましくは１又は２)の多官能性（例えば、二官能性、三官能性及びより高い多官能性）の酸、エステル又は無水物、及び少なくとも１つ(好ましくは１又は２)の多官能性（例えば、二官能性、三官能性及びより高い多官能性）のアルコールから作られる。より具体的には、ポリエステルは、少なくとも一つの多官能性カルボン酸、エステル又は無水物、及び少なくとも一つの多官能性アルコールから作られてよい。ポリエステル樹脂を製造するための方法及び反応条件は、本技術分野でよく知られている。溶解重合法及び溶液重合法を用いて、ポリエステルを製造できる。多官能性酸又はエステル又は無水物成分を、全ポリエステル樹脂の４５～５５重量％の量で用いてよく、また、多官能性アルコール成分を、全ポリエステル樹脂の４５～５５重量％の量で用いてよい。好ましくは、ポリエステル樹脂を作るために前記成分を、酸性基がポリエステル樹脂内に残り、それによって前記酸価(ＡＶ)が上昇し、好ましくはポリエステル鎖の末端に存在するような量で用いる。

【００５５】

好適な二官能性酸の例としては：フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸；のような芳香族ジカルボン酸：マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸を含む不飽和ジ-カルボン酸；マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸を含む飽和ジ-カルボン酸；のような脂肪族ジ-カルボン酸：１，２-シクロヘキサン二酸：１，３-シクロヘキサン二酸：１，４-シクロヘキサン二酸：無水コハク酸：無水グルタル酸：前述化合物の置換(特に、アルキル置換、とりわけ特にメチル置換)型：及び２以上の前記化合物の混合物：が含まれる。好適な二官能性エステルの例としては、前記の二官能性酸のエステル及び無水物、特にアルキルエステル、とりわけ特にそのメチルエステルが含まれる。好適な二官能性無水物のその他の例としては、前記の二官能性酸の無水物が含まれる。

【００５６】

好ましくは、ポリエステルは、少なくとも一つの芳香族ジカルボン酸又はエステル、特にイソフタル酸及び／若しくはテレフタル酸並びに／又はそのエステルから作られる。好適な三官能性又はそれより高い官能性の酸、エステル又は無水物の例としては、トリメリト酸及びピロメリト酸等並びにそのエステル及び無水物が含まれる。

【００５７】

好適な二官能性アルコールの例としては：エチレングリコール、１，２-プロピレングリコール、１，３-プロピレングリコール、１，２-ブチレングリコール、１，３-ブチレングリコール、１，４-ブチレングリコール、１，２-ペンチレングリコール、１，３-ペンチレングリコール、１，４-ペンチレングリコール、１，５-ペンチレングリコール、１，２-ヘキシレングリコール、１，３-ヘキシレングリコール、１，４-ヘキシレングリコール、１，５-ヘキシレングリコール、１，６-ヘキシレングリコール、ヘプチレングリコール、オクチレングリコール、デシレングリコール、ドデシレングリコールを含むアルキレングリコールのような脂肪族ジオール；２，２-ジメチルプロパンジオール；１，２-シクロヘキサンジオール；１，３-シクロヘキサンジオール；１，４-シクロヘキサンジオール；１，２-シクロヘキサンジメタノール、２-プロペンジオール；ビスフェノールＡ誘導体、特に、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドでアルコキシル化されたビスフェノールＡを含むアルコキシル化ビスフェノールＡ誘導体、例えばエトキシル化ビスフェノールＡ化合物及びプロポキシル化ビスフェノールＡ化合物のような芳香族ジオール；前記化合物の置換(特にアルキル置換、とりわけ特にメチル置換)された型ならびに２種類以上の前記化合物の混

合物：が含まれる。
【００５８】
好ましくは、ポリエステルは、少なくとも１つの脂肪族ジオール及び、必要に応じて少なくとも一つの芳香族ジオールより作られる。実施態様では、ポリエステルは、少なくとも１つの脂肪族ジオール及び少なくとも一つの芳香族ジオールから作られる。好ましい脂肪族ジオールは、エチレングリコール、１，３-プロピレングリコール及び２，２-ジメチルプロパンジオールである。好ましい芳香族ジオールは、ビスフェノールＡ誘導体、特にエトキシル化ビスフェノールＡ及びプロポキシル化ビスフェノールＡである。
好適な三官能性又はそれより高い官能性のアルコールの例としては、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びソルビトール等が含まれる。
【００５９】
ポリエステル樹脂は、線状であっても、分枝状及び／又は架橋されていてもよい。
好ましくは、ポリエステルは、実質上線状である。線状ポリエステルは、典型的には、二官能性酸、エステル又は無水物と二官能性アルコールとの間の反応を用いて製造される。
上記の観点から、実施態様では、ポリエステルは、少なくとも一つの(好ましくは芳香族)ジ-カルボン酸又はエステルを含む、少なくとも一つの多官能性カルボン酸又はエステル；及び少なくとも一つの脂肪族ジオールを含む少なくとも一つの多官能性アルコール：から作られてよい。
【００６０】
その他の実施態様では、ポリエステルは：少なくとも一つの(好ましくは芳香族)ジ-カルボン酸あるいはエステルを含む少なくとも一つの多官能性カルボン酸あるいはエステル、又は無水物；及び、少なくとも一つの脂肪族ジオール及び少なくとも一つの芳香族ジオールを含む少なくとも２つの多官能性アルコール：から作られてよい。
【００６１】
更なるその他の実施態様では、ポリエステルは、少なくとも１つ(好ましくは芳香族)のジ-カルボン酸あるいはエステルを含む少なくとも１つの多官能性カルボン酸あるいはエステル、又は無水物；ならびに、少なくとも一つの芳香族ジオールを含む少なくとも一つの多官能性アルコール：から作られてよい。
【００６２】
更なる実施態様では、ポリエステルは、少なくとも一つの脂肪族ジ-カルボン酸あるいはエステルを含む少なくとも一つの多官能性カルボン酸あるいはエステル又は無水物；及び、少なくとも一つの脂肪族ジオールを含む少なくとも一つの多官能性アルコール：から作られてよい。
【００６３】
更なる実施態様では、ポリエステルは：少なくとも一つの脂肪族ジ-カルボン酸あるいはエステルを含む少なくとも一つの多官能性カルボン酸あるいはエステル又は無水物；及び、少なくとも一つの芳香族ジオールを含む少なくとも一つの多官能性アルコール：から作られてよい。
【００６４】
前述の実施態様では、好ましい芳香族ジ-カルボン酸又はエステルは、イソフタル酸及びテレフタル酸から選択され：好ましい脂肪族ジ-カルボン酸又はエステルは、フマル酸であり；好ましい芳香族ジオールは、エトキシル化ビスフェノールＡ化合物及びプロポキシル化ビスフェノールＡ化合物から選択され；更に、好ましい脂肪族ジオールは、エチレングリコール、１，３-プロピレングリコール及び２，２-ジメチルプロパンジオールから選択される。
【００６５】
いずれの実施態様においても、(例えば分枝状及び／又は架橋化するために)必要に応じて、三官能性（又はより高い官能性）の酸、エステル又は無水物及び／又は三官能性（あるいはより高い官能性）アルコールをポリエステル組成物中に含んでいてもよい。
トナーとして有用な多数のポリエステル樹脂組成物及びそれらの製造方法は、先行技術に

記載されており、本発明に利用してよく、例えば、米国特許第４,８０４,６２２号明細書、同第４,８６３,８２４号明細書及び同第５,５０３,９５４号明細書に記載されており、その内容を本明細書中に援用するものとする。

【００６６】

本明細書（請求の範囲を含む）中では、特に断らない限り、単数形への言及は、複数形(２以上)への言及を含む。例えば、任意の粒子を安定にするために「界面活性剤を」と記す場合、１より多くのイオン界面活性剤を該粒子安定化のために用いてよい。

【００６７】

本発明での使用に適したイオン界面活性剤は、既知のアニオン及びカチオン界面活性剤を含む。適当なアニオン界面活性剤の例としては：アルキルベンゼンスルホネート（例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）；アルキルスルホネート；アルキルエーテルスルホネート；スルホスクシネート；リン酸エステル；アルキルカルボキシレート、ならびに、例えばアルキルエトキシル化カルボキシレート、アルキルプロポキシル化カルボキシレート及びアルキルエトキシル化／プロポキシル化カルボキシレートを含むアルキル又はアリールアルコキシル化カルボキシレートを含む脂肪酸カルボキシレートのようなカルボキシ官能性界面活性剤：が挙げられる。好適なカチオン界面活性剤の例としては：第４級アンモニウム塩；塩化ベンズアルコニウム；エトキシル化アミン：が挙げられる。

【００６８】

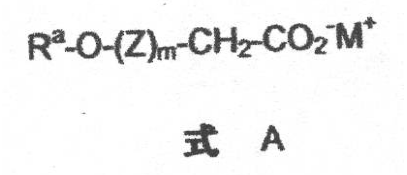
好ましいイオン界面活性剤は、アニオン界面活性剤である。より好ましくは、カルボキシ官能性界面活性剤、即ちカルボキシ基を有する界面活性剤である。好ましくは、イオン界面活性剤は、１以上のカルボキシ基を有し、その他のアニオン基（例えばスルホン酸又はホスホン酸基）を有さない。カルボキシ官能性界面活性剤は、可逆的にイオン化可能であり、それ故、上記のようなｐＨスイッチによって会合が起こる方法に好ましい。カルボキシ官能性界面活性剤には、例えば、(アルキルカルボキシレートを含む)脂肪酸カルボキシレート及びアルキル又はアリールアルコキシル化カルボキシレートが含まれる。脂肪酸カルボキシレートの例としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の塩が含まれる。最も好ましいのは、例えば、アルキルエトキシル化カルボキシレート、アルキルプロポキシル化カルボキシレート及びアルキルエトキシル化／プロポキシル化カルボキシレートのようなアルキルアルコキシル化カルボキシレートである。適当なアルキルアルコキシル化カルボキシレートは、花王株式会社製造の界面活性剤Ａｋｙｐｏ(登録商標)類及びサソール社製造の界面活性剤 Ｍａｒｌｏｗｅｔ(登録商標)類などが、 市販されている。

【００６９】

特に好ましいカルボキシ官能性イオン界面活性剤は、以下の式Ａで表されるアルキルアルコキシル化カルボキシレートである：

【００７０】

【化１】



式 Ａ

【００７１】

式中：

R^aは、置換されていてよいアルキル基を表し；

Ｚは、アルキレンオキシド基を表し；

ｍは、１～２０の整数であり；更に、

M^+は、一価のカチオン対イオンを表す。

【００７２】

置換されていてよいアルキル基R^aは、好ましくはC_{1-20}アルキル基、より好ましくは

C_{4-18}アルキル基、更により好ましくはC_{6-16}アルキル基であり、最も好ましくはC_{8-14}アルキル基である。好ましくは、R^aアルキル基は、置換されていない。
好ましくは、Ｚはエチレンオキシド(ＥＯ)又はプロピレンオキシド(ＰＯ)基を表す。Ｚはそれぞれ、同一のアルキレンオキシド基であってよく、例えば、ＺはそれぞれＥＯであってよく、また、ＺはそれぞれＰＯであってもよい。代わりに、Ｚはそれぞれ独立的にＥＯ又はＰＯを表してもよく、ＥＯ及びＰＯユニットが無秩序に-$(Z)_m$-鎖内に位置してもよい。

【００７３】

好ましくは、ｍは２～１６の整数であり、より好ましくは３～１２、最も好ましくは４～１０である。

好ましくは、M^+は、アルカリ金属カチオン又はアンモニウムカチオンを表す。より好ましくはM^+は、Li^+、Na^+、K^+又はNH_4^+（特にNa^+）を表す。

【００７４】

好ましい実施態様では、イオン界面活性剤は、好ましくは、上記の式Ａを有し、式中、R^aはC_{10-14}アルキル基、より好ましくはC_{12-14}アルキル基であり；Ｚはそれぞれ独立的にエチレンオキシド又はプロピレンオキシド基、より好ましくはエチレンオキシド基を表し；また、ｍは８～１２、好ましくは８～１０、特に１０である。

【００７５】

更に１以上の非イオン界面活性剤を用いて、方法に用いられる任意の粒子の安定化を更に促進してよい。好適な非イオン界面活性剤の例としては、アルキルエトキシレート；アルキルプロポキシレート；アルキルアリールエトキシレート；アルキルアリールプロポキシレート；及びエチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合体が含まれる。好適な市販の非イオン界面活性剤には、ノヴェオン社製の界面活性剤Ｓｏｌｓｐｅｒｓｅ(登録商標)が含まれる。

【００７６】

着色剤粒子及び好ましくは任意の更なる粒子を安定化するためのイオン界面活性剤は、好ましくは、可逆的にイオン化できるイオン界面活性剤である。好ましくは、ポリエステル樹脂粒子の酸性基と同一極性のイオン界面活性剤を用いる。より好ましくは、同一イオン界面活性剤を、着色剤粒子及び任意の更なる粒子を安定化するために用いる。用語「可逆的にイオン化できる界面活性剤」とは、界面活性剤を、そのイオン化状態から非イオン化（即ち中性）状態に、又はその逆に、変化させ得ることを意味する。イオン界面活性剤のイオン化状態の変化は、例えば、液体媒体のｐＨを変化させることによってもたらされてよい。好ましい可逆的にイオン化できるイオン界面活性剤としては、カルボキシ官能性界面活性剤、即ちカルボン酸基を有し、そのカルボン酸基が、ｐＨ変化によって、中性のプロトン化された酸状態とイオン化されたアニオンカルボキシレート状態の間を可逆的に転換できる該界面活性剤が含まれる。その他の好ましい可逆的にイオン化できるイオン界面活性剤には、アミン基を有し、そのアミン基がｐＨ変化によって、中性アミン状態とイオン化されたカチオンアンモニウム状態の間を可逆的に転換できる該界面活性剤が含まれる。最も好ましい可逆的にイオン化できるイオン界面活性剤は、例えば、上記のアルキルカルボキシレート及びアルキルアルコキシル化カルボキシレートのようなカルボキシ官能性界面活性剤である。好ましいカルボキシレート界面活性剤は上記の通りであり、これらは可逆的にイオン化可能である。水性分散物のｐＨを変化させることによって、イオン界面活性剤は、その分散を安定化するイオン状態から、それによって分散物中の樹脂粒子が会合を起こす原因となる非イオン状態にスイッチしてよい。

【００７７】

従って、ポリエステル樹脂粒子の分散物は、好ましくは、樹脂粒子上の中和カルボキシ基によって安定化され、着色剤分散物は、カルボキシ官能性イオン界面活性剤で安定化され、それによって、中和されたカルボキシ基として同一の極性を有する。ポリエステル樹脂及びイオン界面活性剤のカルボキシ基は、ｐＨ変化により、イオン型から非イオン型へ（及びその逆に）変換される能力を有す。即ち、可逆的にイオン化できる。

【００７８】
本明細書中の好ましい選択肢の観点から、特に好ましい実施態様では、結合剤樹脂及び着色剤を含むトナーを製造する方法が提供され、該結合剤樹脂はカルボキシ基を有し、酸価が１０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇである、ポリエステル樹脂を含み、該方法は：（ｉ）カルボキシ基を有し、酸価が１０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、平均サイズが３０～２００ｎｍである、自己分散するポリエステル樹脂粒子の水性分散物を提供し；（ii）カルボキシ官能性イオン界面活性剤によって安定化された着色剤粒子の水性着色剤分散物を提供し；（iii）ポリエステル樹脂粒子の水性分散物及び水性着色剤分散物を混合して、着色剤粒子及びポリエステル樹脂粒子の水性分散物を形成させ；（ｉｖ）分散物のｐＨを減少させることによって、ポリエステル樹脂のカルボキシ基及びカルボキシ官能性イオン界面活性剤のイオン化状態をイオン状態から非イオン状態に変えて、着色剤粒子とポリエステル樹脂粒子を会合させ；（ｖ）結合剤樹脂のＴｇより低い温度で会合した粒子を加熱し混合して、ゆるい凝集を形成させ；更に（ｖｉ）結合剤樹脂のＴｇより上に分散物の温度を上げて凝集物を融着してトナー粒子を形成する：ことを含む。

【００７９】
本明細書中の好ましい選択肢の観点から、もう一つの特に好ましい実施態様では、結合剤樹脂及び着色剤を含むトナーを製造するための方法が提供され、該結合剤樹脂は、カルボキシ基を有し、酸価が１０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇであるポリエステル樹脂を含み、該方法は：（ｉ）ポリエステル樹脂、有機溶媒及び水を混合する工程；ポリエステル樹脂を中和する工程；及び、有機溶媒を除去してポリエステル樹脂粒子の水性分散物を形成する工程：を含むポリエステル分散法によって、自己分散ポリエステル樹脂粒子の水性分散物を提供し、該ポリエステル樹脂粒子の平均サイズは３０～２００ｎｍであり；（ii）カルボキシ官能性イオン界面活性剤によって安定化された着色剤粒子の水性着色剤分散物を提供し；（iii）ポリエステル樹脂粒子の水性分散物と水性着色剤分散物を混合して着色剤粒子及びポリエステル樹脂粒子の水性分散物を形成させ；（ｉｖ）分散物のｐＨを下げることによって、ポリエステル樹脂とカルボキシ官能性イオン界面活性剤のカルボキシ基のイオン状態をイオン化状態から非イオン化状態に変えて、着色剤粒子とポリエステル樹脂粒子を会合させ；（ｖ）会合した粒子を、結合剤粒子のＴｇより低い温度で加熱及び／又は攪拌して、ゆるい凝集を形成させ；更に、（ｖｉ）結合剤樹脂のＴｇより高く分散物の温度を上げて、凝集物を融着してトナー粒子を形成させる：ことを含む。

【００８０】
本発明の更なる好ましい特徴をここに記載する。
トナーは結合剤樹脂及び着色剤を含み、ワックス及び／又はもう一つの（即ちポリエステルでない）樹脂成分を結合剤樹脂内に含んでいてよい。従って、本発明の方法は、ポリエステル樹脂粒子及び任意成分である着色剤粒子と共に更なる粒子を会合させることを含んでいてよい。更なる粒子は、ワックス粒子及び／又はその他の（即ちポリエステルでない）樹脂粒子を含んでいてよい。更なる粒子は、存在する場合、好ましくは少なくともワックス粒子を含む。ポリエステル樹脂粒子、任意成分である着色剤粒子及び、必要に応じて更なる粒子を会合させる水性媒体は、また、本明細書に記載のような電荷調整剤（ＣＣＡ）のようなその他のトナー成分を含んでいてもよい。

【００８１】
好ましい実施態様では、ポリエステル樹脂粒子及び着色剤粒子の水性分散物中では、着色剤粒子を、好ましくはイオン界面活性剤と共に分散する。
実施態様では、イオン界面活性剤と共にその中に分散された着色剤粒子を含む着色剤分散物が提供される。そのような実施態様では、本発明の方法は、ポリエステル樹脂粒子と着色剤粒子を会合させる前に、ポリエステル樹脂粒子の水性分散物と着色剤分散物を混合することを含む。

【００８２】
トナーが、ポリエステル樹脂粒子の水性分散物に加えて、ワックスを含む実施態様では、イオン界面活性剤と共にその中に分散された着色剤粒子を含む着色剤分散物が提供され

、また、その中に分散されたワックス粒子を含むワックス分散物が提供され、該ワックス粒子は自己分散していてよく、又はイオン界面活性剤と共に分散されてよい。そのような実施態様では、本発明の方法は、ポリエステル樹脂粒子の水性分散物、着色剤分散物及びワックス分散物を混合し、その後、ポリエステル樹脂粒子、着色剤粒子及びワックス粒子を会合させることを含む。

【００８３】

その他の実施態様では、ポリエステル樹脂粒子の水性分散物、任意成分である着色剤分散物及び、必要に応じてワックス分散物のほかに、好ましくは、イオン界面活性剤と共にその中に分散された非ポリエステル樹脂粒子を含む非ポリエステル樹脂分散物が提供される。そのような実施態様では、本発明の方法は、ポリエステル樹脂粒子の水性分散物、着色剤分散物、任意成分であるワックス分散物及び非ポリエステル樹脂粒子を含む分散物を混合し、その後、ポリエステル樹脂粒子、着色剤粒子、非ポリエステル樹脂粒子及び必要的なワックス粒子を会合させることを含む。

【００８４】

用語「着色剤粒子」は、本明細書中では、着色した任意の粒子を意味し、従って、着色剤粒子ならびに着色剤を含む粒子を含む。例えば、着色剤粒子は、限定するわけではないが、顔料粒子、顔料化(pigmented)樹脂粒子(即ちその中に顔料を含む樹脂粒子)のような顔料化粒子、又は染料化(dyed)樹脂粒子(即ちその中に染料を含む樹脂粒子)のような染料化粒子を含むが、本明細書中では、顔料化又は染料化したポリエステル樹脂粒子は、着色剤粒子としてよりむしろ本発明のポリエステル樹脂粒子として分類される。より好ましくは、着色剤粒子は、顔料粒子又は顔料化粒子（以後まとめて顔料様粒子と記す）である。

【００８５】

最も好ましくは、着色剤粒子は、顔料粒子を含む。正確を期すために、着色剤がポリエステル樹脂粒子内に含まれる場合、そのような着色されたポリエステル樹脂粒子は、本明細書中では、着色剤粒子と言うよりはむしろポリエステル樹脂粒子として分類される。着色剤粒子は、好ましくは、イオン界面活性剤によって水性分散物内で安定化されている。

【００８６】

好ましくは、着色剤分散物は、水中の分散物、即ち水性分散物である。着色剤分散物は、本技術分野で既知の方法によって、好ましくは、水性媒体中のイオン界面活性剤と共に着色剤を摩砕することによって製造されてよい。

【００８７】

代わりに、例えば着色剤粒子として顔料化又は染料化された樹脂粒子を用いる場合、着色剤粒子の水性分散物を、溶液分散法によって以下のように製造してよい。樹脂(非ポリエステル)を有機溶媒中に溶解する。好ましくは、用いられた有機溶媒は、水と非混和性であるべきであり、樹脂を溶解し、及び／又は蒸留により比較的簡単に除去できる。適当な有機溶媒は、キシレン、酢酸エチル及び／又は塩化メチレンを含む。この溶液に、顔料又は染料のいずれかの着色剤を加える。染料を用いる場合、該染料は樹脂溶液内に単純に溶解し、着色した液体溶液を生成する。顔料を用いる場合、好ましくは、(イオン又は非イオンであってよい)１以上の適当な顔料分散物と共に加えられてよい。その後、着色した樹脂溶液を、界面活性剤と共に水中に分散し、有機溶媒を蒸留により除去すると、樹脂内に溶解又は分散した着色剤を含む顔料化又は染料化された樹脂粒子の水性分散物が残る。

【００８８】

着色剤分散物は、分散物中の着色剤粒子を安定化するために、好ましくはイオン界面活性剤、より好ましくは上記のイオン界面活性剤を含む。必要に応じて、非イオン界面活性剤はまた、着色剤分散物内に取り込まれていてもよい。着色剤分散物用のイオン及び非イオン界面活性剤の例は、上記の通りである。

【００８９】

好ましくは、着色剤分散物は、イオン界面活性剤で安定化され、該イオン界面活性剤は

、ポリエステル樹脂の酸性基と同一の極性（より好ましくは同一のイオン官能基）を有し、ｐＨの変化によりイオン型から非イオン型へ（及びその逆に）変換される能力を有する。即ち可逆的にイオン化できる。また、好ましくは、着色剤分散物は、イオン界面活性剤で安定化され、該イオン界面活性剤は、任意成分であるワックス分散物及び、必要に応じて非ポリエステル樹脂粒子分散物内のイオン界面活性剤と同一の極性を有し(より好ましくは同一のイオン界面活性剤であり)、ｐＨ変化によってイオン型から非イオン型へ（及びその逆に）変換される能力を有する。即ち可逆的にイオン化できる。好ましい可逆的にイオン化できるイオン界面活性剤は、上記のとおりであり、例えばカルボキシ官能性イオン界面活性剤が挙げられる。このことは、特に、上記のとおり会合をｐＨスイッチ法によって起こす方法の好ましい実施態様にあてはまる。着色剤分散物用のイオン及び任意成分である非イオン界面活性剤の例は、所望によるワックス分散物及び所望による非ポリエステル樹脂粒子分散物用のそれと同一であり、本明細書中に記載されている。

【００９０】

着色剤は、黒又は白を含む任意の色であってよい。着色剤は、顔料又は染料を含んでいてよい。好ましくは、着色剤は、顔料を含む。黒及び磁気顔料を含む、本技術分野で既知の任意の好適な顔料を用いることができる。顔料の化学的分類には、制限するつもりはないが、例えば、カーボンブラック、磁鉄鉱、銅フタロシアニン、キナクリドン、キサンテン、モノ-及びジ-アゾ顔料、ナフトール等が含まれる。例には、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １５：３；Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ ３１、５７、８１、１２２、１４６、１４７、１８４又は１８５;Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ １２、１３、１７、７４、８３、９３、１５０、１５１、１５５、１８０又は１８５が含まれる。フルカラー印刷では、通常、イエロー、マジェンタ、シアン及びブラックトナーが用いられる。しかしながら、スポットカラー又はカスタムカラー用の特別なトナーを作ることも可能である。

【００９１】

着色剤は、好ましくは、結合剤粒子、着色剤、所望によるワックス、任意成分であるＣＡ及び界面活性剤の全重量(本明細書中では固体全重量という)の１～１５重量％、より好ましくは１．５～１０重量％、最も好ましくは２～８重量％の量で存在する。用語「結合剤樹脂」は、本明細書中では、存在する樹脂成分すべて(即ちポリエステル樹脂及び存在する場合非ポリエステル樹脂)を意味する。これらの範囲は、有機、非磁気顔料に最も適用できる。例えば、磁鉄鉱を磁気増量剤／顔料として用いる場合、そのレベルは、典型的には、これらの範囲より高くなる。

【００９２】

好ましくは、本方法の一つの実施態様では、着色剤分散物は、イオン界面活性剤及び、必要に応じて非イオン界面活性剤と共に、粒径が適当に減少するまで、着色剤を摩砕することによって製造される。

【００９３】

好ましくは、着色剤粒子の容量平均サイズは、レーザー回析により測定されるが、５００ｎｍより小さく、より好ましくは３００ｎｍより小さく、更により好ましくは２００ｎｍより小さく、最も好ましくは１００ｎｍより小さい。好ましくは２０ｎｍより大きい。この目的のために適当な測定装置は、Ｃｏｕｌｔｅｒ(登録商標) ＬＳ２３０ レーザー回折粒度分析計（Ｌａｓｅｒ Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｓｉｚｅ Ａｎａｌｙｓｅｒ）である。

【００９４】

ある実施態様では、本発明のトナーは、剥離剤としてワックスを含んでいてよい。従って、本発明の方法は、ポリエステル樹脂粒子及び任意成分である着色剤粒子(及び、必要に応じて本明細書中に記載されたような更なる粒子)と、ワックス粒子を会合させることを含む。そのような実施態様では、好ましくはワックス分散物を本発明の方法に用いる。より好ましくは、ワックス分散物を調整し、その後、少なくともポリエステル樹脂粒子及び任意成分である着色剤粒子の水性分散物と混合する。ワックス分散物は、好ましくは水

中の分散物、即ち水性分散物である。ワックス分散物は、好ましくは、分散物中のワックス粒子を安定化するために、イオン界面活性剤と共にワックスを一緒に混合することによって製造される。あるいは、ワックスは、分散を促進するワックス上の酸性基又はその他の極性官能基によって自己分散され得る。

【００９５】

ワックス分散物がイオン界面活性剤で安定化される場合、界面活性剤は、好ましくは、着色剤分散物及び任意成分である非ポリエステル樹脂分散物に用いられたイオン界面活性剤と同一の極性を有し(より好ましくは同一界面活性剤であり)、ｐＨ変化によってイオン型から非イオン型に(及びその逆に)転換する能力を持つ。即ち可逆的にイオン化できる。好ましい可逆的にイオン化できるイオン界面活性剤は、上記の通りであり、例えばカルボキシ官能性イオン界面活性剤である。このことは、特に、会合が上記のようなｐＨスイッチ法によって起こる方法の好ましい実施態様にあてはまる。ワックス分散物用のイオン及び必要に応じて非イオン界面活性剤の例は、本明細書中に記載された着色剤分散物用のそれと同一である。

【００９６】

ワックスは、（示差走査熱量測定（ＤＳＣ）のピーク位置によって測定された）融点（ｍｐｔ）５０～１５０℃を有し、好ましくは５０～１３０℃、より好ましくは５０～１１０℃、特に６５～８５℃の融点を有する。融点（ｍｐｔ）が１５０℃を越えるならば、特に高濃度印刷を用いた場合、より低温での剥離性が劣る。ｍｐｔが５０℃を下回る場合、トナーの保存安定性が悪くなり、トナーは、光伝導部材又はメータリングブレードの薄膜化を示しやすい傾向を有する。

【００９７】

ワックスは、任意の適当なワックスをふくんでよい。例としては、炭化水素ワックス(例えば、ポリプロピレン；ポリエチレン、例えば、ベーカーペトロライト社製造の Ｐｏｌｙｗａｘ(登録商標) ４００、５００、６００、６５５、７２５、８５０、１０００、２０００及び３０００；パラフィンワックス及びＣＯ及びH_2から作られたワックス、特別にはサソール社製造の Ｐａｒａｆｌｉｎｔ(登録商標) Ｃ８０及びＨ１のようなＦｉｓｃｈｅｒ-Ｔｒｏｐｓｃｈワックス)；合成エステルワックス及びＣａｒｎａｕｂａ及びＭｏｎｔａｎワックスのような天然ワックスを含む、エステルワックス；アミドワックス；及びこれらの混合物：が含まれる。また、官能性ワックス、即ち官能基を有するワックス（例えば酸性モノマーを用いて作られた官能性ワックスような酸性官能性ワックス、例えばエチレン／アクリル酸共重合体、又はワックス上にグラフトされた酸性基を有するグラフトワックス）を用いてもよい。官能性ワックスを、ほとんど又は全くイオン性でない界面活性剤と共に分散させてよい。極性又は官能性ワックスは、ポリエステル樹脂との相溶性に関して好ましくあってよい。官能性ワックスは、また、非極性ワックス(例えば炭化水素ワックス)と組み合わせて用いられてよく、官能性ワックスが非極性ワックスとポリエステルの間の相溶性剤として作用してもよい。

【００９８】

ワックスの量は、存在する場合には、（上記の通り）固体全重量ベースで、好ましくは１～３０重量%、より好ましくは３～２０重量%、特に５～１５重量%である。ワックスレベルが高すぎると、保存安定性が減少し、薄膜化問題を招くであろう。トナーへのワックスの分散もまた重要な要素であり、ワックスが実質上トナーの表面に存在しないことが好ましい。

【００９９】

存在する場合、ワックス粒子の容量平均粒径は、分散物中で、レーザー回析によって測定したところ、好ましくは５０ｎｍ～２μｍ、より好ましくは１００～８００ｎｍ、更により好ましくは１５０～６００ｎｍ、特に２００～５００ｎｍの範囲である。トナー内への同等の一貫した取り込みが達成されるように、ワックス粒径を選択する。この目的に適した測定装置は、Ｃｏｕｌｔｅｒ(登録商標) ＬＳ２３０ レーザー回折粒度分析計である。

【０１００】
該方法は、剥離特性を改善するためのトナーへのワックスの取り込み、ならびに電荷制御剤（ＣＣＡ）のようなその他の成分の取り込みに大いに有用であってよい。ワックスは、いくつかの先行技術での方法と比較して、比較的大量にトナー内に取り込むことができる。
【０１０１】
結合剤樹脂は、ポリエステル樹脂を単独で、又は１以上のその他（即ち非-ポリエステル）の樹脂型(例えばビニル樹脂)との組み合わせで、含有することができ。ポリエステル樹脂は、好ましくは、トナーの結合剤樹脂の(唯一成分である場合を含み)主要成分である。いくつかの好ましい実施態様では、ポリエステル樹脂は、結合剤樹脂の唯一の成分である(即ち、結合剤樹脂は、実質上ポリエステル樹脂からなる)。しかしながら、いくつかのその他の実施態様では、ポリエステル樹脂は、トナーの結合剤樹脂の少数成分であってもよい。ポリエステル樹脂が結合剤樹脂の唯一の成分でない場合、非ポリエステル樹脂が結合剤樹脂の残部を構成する。
【０１０２】
従って、実施態様では、本発明の方法は、水性分散物中に非ポリエステル樹脂粒子を提供すること、及びそれらを、自己分散ポリエステル樹脂及び任意成分である着色剤粒子と会合させること、を含んでよい。好ましくは、そのような実施態様では、本発明の方法は、非ポリエステル樹脂粒子を含み、好ましくはイオン界面活性剤と共に分散された、非ポリエステル樹脂分散物を提供することを含んでよい。
【０１０３】
好ましくは、非ポリエステル樹脂分散物は、水中の非ポリエステル樹脂粒子分散物、即ち水性分散物である。非ポリエステル樹脂分散物は、好ましくはイオン界面活性剤、より好ましくは分散物の非ポリエステル樹脂粒子を安定化するためのイオン界面活性剤を含む。また、必要に応じて、非イオン界面活性剤は、樹脂分散物中に取り込まれていてもよい。好適な界面活性剤の例は上記の通りである。
【０１０４】
好ましくは、非ポリエステル樹脂分散物を、イオン界面活性剤で安定化するが、該イオン界面活性剤は、任意成分である着色剤分散物及び任意成分であるワックス分散物に用いられるイオン界面活性剤と同一の極性を有し（より好ましくは同一界面活性剤であり）、ｐＨ変化によりイオン型から非イオン型へ(及びその逆に)変換される能力を有する。即ち可逆的にイオン化可能である。好ましい可逆的にイオン化可能なイオン界面活性剤は、上記の通りであり、例えば、カルボキシ官能性イオン界面活性剤が挙げられる。このことは、会合が上記のようなｐＨスイッチ法によって起こる方法の好ましい実施態様に特にあてはまる。非ポリエステル樹脂分散物用のイオン及び任意成分である非イオン界面活性剤の例は、本明細書中に記載の着色剤及びワックス分散物用のそれと同一である。
【０１０５】
非ポリエステル樹脂を、本技術分野で既知の重合法によって、好ましくは(特にビニル樹脂製造及びとりわけ特にスチレン及び／又はアクリレート樹脂製造のために)乳化重合によって製造することができる。非ポリエステル樹脂分散物を、好ましくは、乳化重合によって製造する。非ポリエステル樹脂は、好ましくはビニル樹脂を含み、より好ましくは、ビニル樹脂はスチレン及び／又はアクリレート樹脂を含む。好ましい非ポリエステル樹脂は、（ｉ）スチレン又は置換スチレン(より好ましくはスチレン)、（ii）少なくとも一つのアクリルアクリレート又はメタクリレート、及び、必要に応じて（iii）酸性官能性又はヒドロキシ-官能性アクリレート又はメタクリレート(特にヒドロキシ官能性アクリレート又はメタクリレート)の共重合体を含む。
【０１０６】
非ポリエステル樹脂の分子量は、連鎖移動剤(例えばメルカプタン)を用いることによって、開始剤の濃度を調整することによって、及び／又は加熱時間によって、調節することができる。

【０１０７】
非ポリエステル樹脂は、単一の非ポリエステル樹脂を含んでいてよく、又は、２以上の非ポリエステル樹脂の組み合わせを含んでいてもよい。
非ポリエステル樹脂の成分又は各々の成分は、その分子量分布で単峰性又は二峰性であってよい。一つの好ましい実施態様では、非ポリエステル樹脂は、単峰性分子量分布の少なくとも一つの非ポリエステル樹脂を、二峰性分子量分布の少なくとも一つの非ポリエステル樹脂とあわせることによって提供される。単峰性分子量分布の樹脂とは、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）トレースが一つのピークのみを示す該樹脂を意味する。二峰性分子量分布の樹脂とは、ＧＰＣトレースが２つのピーク、又は一つのピークと一つのショルダーを示す該樹脂を意味する。

【０１０８】
非ポリエステル樹脂のガラス転移温度(Ｔｇ)は、好ましくは３０～１００℃、より好ましくは４５～７０℃、最も好ましくは５０～７０℃である。Ｔｇが低すぎると、トナーの保存安定性が減少するであろう。Ｔｇが高すぎると、樹脂の溶融粘性が増加し、固定化温度及び充分な透明性を達成するに必要な温度が高くなるであろう。

【０１０９】
非ポリエステル樹脂粒子は、乳化重合用の１種類以上の下記の好ましいモノマー：スチレン及び置換スチレン；アクリレート及びメタクリレートアルキルエステル(例えばブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート又はメタクリレート、オクチルアクリレート又はメタクリレート、ドデシルアクリレート又はメタクリレート等)：極性官能性；例えばヒドロキシ又はカルボン酸官能性、ヒドロキシ官能性が好ましい；を有するアクリレート又はメタクリレートエステル(特に２-ヒドロキシエチルアクリレート、２-ヒドロキシエチルメタクリレート、又はヒドロキシ-末端化ポリ(エチレンオキシド)アクリレートあるいはメタクリレート、又はヒドロキシ-末端化ポリ(プロピレンオキシド)アクリレートあるいはメタクリレート)；カルボン酸官能性を有するモノマーの例としては、アクリル酸及びβ-カルボキシエチルアクリレートが含まれる：エチレン、プロピレン、ブチレン、イソプレン及びブタジエンの様なビニル型モノマー；酢酸ビニルのようなビニルエステル：アクリロニトリル、マレイン酸無水物、ビニルエーテルのようなその他のモノマー：から作られた粒子を含んでいてよい。非-ポリエステル樹脂は、好ましくは、２種類以上の上記モノマーの共重合体を含む。

【０１１０】
好ましい非ポリエステル樹脂粒子には：（ｉ）スチレン又は置換スチレン(より好ましくはスチレン)、(ii)少なくとも一つのアルキルアクリレート又はメタクリレート、及び(iii)酸官能性又はヒドロキシ官能性アクリレート又はメタクリレート（特にヒドロキシ官能性アクリレート又はメタクリレート；の１つ以上の共重合体を含む非ポリエステル樹脂粒子：が含まれる。

【０１１１】
非ポリエステル樹脂は、(乳化重合で製造されない)１以上の以下の非ポリエステル樹脂：ポリウレタン、炭化水素ポリマー、シリコンポリマー、ポリアミド、エポキシ樹脂及びトナー製造に適した本技術分野で既知のその他の非ポリエステル樹脂：を含んでよい。
非ポリエステル樹脂粒子の平均サイズは、光子相関分光計(photon correlation spectroscopy)を用いて測定したところ、好ましくは２００ｎｍより小さく、より好ましくは１５０ｎｍより小さい。好ましくは５０ｎｍより大きい。非ポリエステル樹脂粒子の平均サイズは、例えば８０～１２０ｎｍの範囲にあってよい。

【０１１２】
本発明のトナーは、更に、トナーの電荷特性を強化するために、少なくとも一つの電荷制御剤（ＣＣＡ）を提供することを含んでいてよい。従って、本発明の方法は、会合する前に粒子と混合するために、更に少なくとも一つのＣＣＡを提供することを含んでいてよい。トナーでの使用に好適なＣＣＡのタイプは、本技術分野で既知である。例えば、ＣＣ

Ａは：金属アゾ錯体、フェノール性ポリマー及びカリキサレン、ニグロシン、第四級アンモニウム塩、アリールスルホン、ホウ素錯体（例えばＬＲ１４７(日本カーリット)）及びヒドロキシカルボン酸（特に芳香族ヒドロキシカルボン酸）の金属錯体：のような既知のＣＣＡ類から選択されてよい。好ましいＣＣＡは、ヒドロキシカルボン酸（特に芳香族ヒドロキシカルボン酸）の金属錯体である。芳香族ヒドロキシカルボン酸の好ましい金属錯体は、サリチル酸、ボン酸及びそのアルキル又はアリール置換誘導体の金属錯体から選択される（具体例としては、サリチル酸の金属錯体、ジ-tertブチルサリチル酸の金属錯体及びボン酸の金属錯体が含まれる）。金属錯体内の金属は、好ましくは遷移金属(例えばチタニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅あるいは亜鉛)、又はIIIＢ族金属(例えばアルミニウムあるいはガリウム)である。好ましい金属は、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅又は亜鉛(特にアルミニウム、亜鉛及びクロム)から選択される。金属錯体である市販のＣＣＡ製品には、Ｂｏｎｔｒｏｎ(登録商標) Ｅ８１、Ｅ８２、Ｅ８４及びＥ８８（オリエント化学工業株式会社）が含まれる。

【０１１３】

好ましいＣＣＡは、無色である。

ＣＣＡは、樹脂、着色剤及び／又はワックス分散物(好ましくは着色料分散物)の一つの成分として提供されてよく、また、ＣＣＡを別に、好ましくは溶液又はウェットケーキとして製造し、その後その他の分散物と共に、最も好ましくは分子の会合が起こる前に、混合してもよい。ＣＣＡは、好ましくは、着色剤分散物の成分として提供されるか、又は、溶液あるいはウェットケーキ(特にウェットケーキ)として製造される。溶液又はウェットケーキは、好ましくは水性である。

【０１１４】

加えて、又は代わりに、ＣＣＡを外部からトナーに加えてもよく、この場合、好適な高速ブレンダー、例えば、Ｎａｒａ Ｈｙｂｒｉｄｉｓｅｒ又はＨｅｎｓｃｈｅｌブレンダー、を用いてよい。ＣＣＡを外部から加える場合、好ましくは乾燥トナーに加える。ＣＣＡの量は、存在する場合、好ましくは、(以上に定義したように)固体全重量ベースで、０.１～１０重量%、より好ましくは０.５～５重量%、特に１～４重量%である。代わりに、実施態様では、本発明のトナーは、ＣＣＡフリーであってもよい(即ちＣＣＡを含まなくてもよい)。特別には、本発明のポリエステルを用いて、ＣＣＡの使用を回避してもよい。

【０１１５】

本発明の範囲及び請求の範囲クレイム内、実施態様では、ポリエステル樹脂分散物、任意成分である着色剤分散物、任意成分であるワックス分散物及び任意成分である非ポリエステル樹脂分散物は、後に混合される別々の分散物である。しかしながら、任意の２以上のポリエステル樹脂粒子、着色剤粒子、所望によるワックス粒子及び任意成分である非ポリエステル樹脂を、同一分散物中で調製してもよい。例えば、ある実施態様では、ポリエステル樹脂粒子を着色剤及び／又はワックス粒子（特に着色剤粒子）のいずれか又は両方に加えて分散物中で調製してよく、その結果、ポリエステル樹脂、着色剤及び／又はワックス分散物(即ちこれらの任意の２つを含む)が一つの同一分散物であってもよい。また、非ポリエステル樹脂粒子ならびに着色剤あるいはワックス粒子の一つ又は両方を一つの分散物内に調製し、その結果、非ポリエステル樹脂、着色料及び／又はワックス分散物が一つの同一の分散物であることができる。また、着色剤及びワックス粒子を一つの分散物内に調製し、その結果、着色剤及びワックス分散物が一つの同一の分散物となることも可能である。

【０１１６】

好ましくは、本発明の方法での分散物はそれぞれ、水中の分散物である、即ち水性分散物である。

分散物を一緒に混合することは、分散物を混合する任意の慣用的な方法で実施することができる。混合は、（例えば低せん断攪拌手段を用いる）低せん断エネルギー工程及び／

又は（例えばローターステーター型ミキサーを用いる）高せん断エネルギー工程を含んでよい。混合した分散物を、粒子を会合させる前に、例えば粒子混合物の均一性を促進するために、結合剤樹脂のガラス転移温度(Ｔｇ)より低い温度に加熱してよい。

【０１１７】

トナー粒子、特に回収及び乾燥したトナー粒子を、１以上の表面添加剤とブレンドし、本技術分野で知られているように、トナーの粉末流動特性を改善する、又は摩擦電気あるいはその他の特性を適合させてもよい。典型的な表面添加剤には、限定するつもりはないが、無機酸化物、炭化物、窒化物及びチタン酸塩が含まれる(酸化物が好ましい)。無機酸化物には、シリカならびにチタニア及びアルミナのような金属酸化物が含まれる。シリカ、チタニア及びアルミナが好ましい。シリカは最も好ましい。有機添加剤には、重合ビーズ(例えばアクリル又はフルオロポリマービーズ)及び金属ステアリン酸(例えばステアリン酸亜鉛)が含まれる。誘電化添加剤粒子を用いてもよく、酸化スズをベースにした該粒子（例えば酸化アンチモンスズ又は酸化インジウムスズを含む該粒子）が含まれる。

表面添加剤はそれぞれ、非ブレンドトナー（即ち、表面添加剤を加える前のトナー）の重量ベースで、０.１５～５.０重量％、好ましくは０.２～３.０重量％、より好ましくは０.２５～２.０重量％で用いられてよい。用いられた表面添加剤の総レベルは、非ブレンドトナー重量ベースで、約０.１～約１０重量％、好ましくは約０.５～５重量％であってよい。好ましくは、表面添加剤は、０.５～５重量％(より好ましくは１～４重量％、最も好ましくは１～３重量％)の量のシリカを含む。

【０１１８】

添加剤は、トナーとブレンドすることによって、例えばＨｅｎｓｃｈｅｌブレンダー、Ｎａｒａ Ｈｙｂｒｉｄｉｓｅｒ又はＣｙｃｌｏｍｉｘ ブレンダー(ホソカワ社製)を用いることによって、加えられてよい。

【０１１９】

上記の表面添加剤の粒子は、シリカ、チタニア及びアルミナを含み、好ましくは、例えば、シラン及び／又はシリコンポリマーとの反応によって、疎水的に作ることができる。疎水化基の例としては、アルキルハロシラン、アリールハロシラン、アルキルアルコキシシラン(例えばブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン及びオクチルトリメトキシシラン)、アリールアルコキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ジメチルポリシロキサン及びオクタメチルシクロテトラシロキサンが含まれる。その他の疎水化基には、アミン又はアンモニウム基を含むそれらの基が含まれる。疎水化基の混合物(例えばシリコンとシラン基、又はアルキルシランとアミノアルキルシランの混合物)を用いることができる。

【０１２０】

疎水性シリカの例としては、日本アエロジル社、デグサ社、ワッカー・ケミー社及びカボット社から市販されている疎水性シリカが含まれる。具体例としては、ジメチルジクロロシランとの反応によって作られた疎水性シリカ(例えば、デグサ社製のＡｅｒｏｓｉｌ(登録商標)Ｒ９７２、Ｒ９７４及びＲ９７６)；ジメチルポリシロキサンとの反応によって作られた疎水性シリカ(例えば、デグサ社製のＡｅｒｏｓｉｌ(登録商標) ＲＹ５０、ＮＹ５０、ＲＹ２００、ＲＹ２００Ｓ及びＲ２０２)；ヘキサメチルジシラザンとの反応によって作られた疎水性シリカ(例えば、デグサ社製のＡｅｒｏｓｉｌ(登録商標)ＲＸ５０、ＮＡＸ５０、ＲＸ２００、ＲＸ３００、Ｒ８１２及びＲ８１２Ｓ)；アルキルシランとの反応によって作られる疎水性シリカ(例えば、デグサ社製のＡｅｒｏｓｉｌ(登録商標) Ｒ８０５及びＲ８１６)及びオクタメチルシクロテトラシロキサンとの反応によって作られたそれら(例えば、デグサ社製のＡｅｒｏｓｉｌ(登録商標) Ｒ１０４及びＲ１０６)が含まれる。

【０１２１】

好適な表面添加剤（特にシリカ）の平均一次粒径は、典型的には、５～２００ｎｍ、好ましくは、７～５０ｎｍである。添加剤（特にシリカ）のＢＥＴ表面積は、１０～３５０m^2／ｇ、好ましくは３０～３００m^2／ｇであってよい。異なる粒径及び／又は表面積を

持つ添加剤（特にシリカ）の組み合わせを用いてもよい。

【０１２２】

単一のブレンド工程で異なるサイズの添加剤をブレンドすることが可能であるが、別々のブレンド工程でそれらをブレンドすることが好ましい場合もある。この場合、より大きい添加剤を、より小さい添加剤の前又は後にブレンドしてよい。２工程でのブレンドを用いることが更に好ましいが、少なくとも一工程では、異なる粒径の添加剤の混合物を用いる。例えば、低粒径の添加剤を第一工程で、異なる粒径の添加剤混合物を第二工程で用いてよい。

【０１２３】

チタニアを用いる場合、例えば、アルキルシラン及び／又はシリコンポリマーと反応することによって疎水化されたグレードを用いることが好ましい。チタニアは、結晶及び／又は無定形であってよい。結晶である場合は、ルチルあるいはアナターゼ構造、又は２つの混合物からなってよい。例としては、日本アエロジル社製Ｔ８０５又はＮＫＴ９０、及びチタン工業社製ＳＴＴ-３０Ａが含まれる。

【０１２４】

親水性又は疎水性グレードのアルミナを用いてもよい。例としては、デグサ社製Ａｌｕｍｉｎｉｕｍ Ｏｘｉｄｅが挙げられる。

シリカとチタニアの組み合わせ、又はシリカ、チタニア及びアルミナの組み合わせを用いると好ましい場合もしばしばある。上記のように、大きいシリカ及び小さいシリカの組み合わせを、チタニア、アルミナと共に、又はチタニアとアルミナのブレンドと共に用いることができる。また、シリカを単独で用いることが好ましい場合もある。その場合、上記のように、大きいシリカ及び小さいシリカの組み合わせを用いることができる。

表面添加剤の好ましい配合物には、以下のリストの該添加剤が含まれる：

疎水化シリカ；

大粒径及び小粒径シリカの組み合わせであり、シリカは必要に応じて疎水化されていてよい；

疎水化シリカ、ならびに、疎水化チタニア及び親水性あるいは疎水化アルミナの一方又は両方；

上記のような大粒径及び小粒径シリカの組み合わせ；ならびに、

疎水化チタニア及び親水性あるいは疎水化アルミナの一方又は両方。

ポリマービーズ又はステアリン酸亜鉛を用いると、トナーの転写効率又はクリーニング効率を改良することができる。電荷制御剤（ＣＣＡｓ）を外部配合物(即ち表面添加剤配合物)中に加え、トナーの電荷レベル又は電荷速度を調整してもよい。

【０１２５】

本発明による方法は、狭い粒径分布を有するトナーの製造に適している。

トナーは、トナー粒子を含む。トナーの粒径分布は、GSD_n及びGSD_v値で測定することができる（ＧＳＤ＝Ｇｅｏｍｅｔｒｉｃ Ｓｉｚｅ Ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ）。

【０１２６】

GSD_n値は、以下の式で定義される：

$$GSD_n = D_{50} / D_{15.9}$$

式中、D_{50}は、トナー粒子の数の５０％が該値より小さいサイズを有する粒径であり、$D_{15.9}$は、トナー粒子数の１５．９％が該値より小さいサイズを有する粒径である。

GSD_v値は、以下の式で定義される：

$$GSD_v = D_{84.1} / D_{50}$$

式中、$D_{84.1}$は、トナー粒子容量の８４．１％が該値より小さいサイズを有する粒径であり、D_{50}は、トナー粒子容量の５０％が該値より小さいサイズを有する粒径である。

【０１２７】

ＧＳＤ値が低いことは多くの用途に好ましい可能性がある。低ＧＳＤは、とりわけ、トナーが、画像品質の改善及びより高い解像度を導くより均一な荷電分散を有してよいこと、更により低い薄膜化傾向を有することを提供する。

【０１２８】
トナーの容量平均粒径は、好ましくは２～２０μｍ、より好ましくは４～１０μｍ、最も好ましくは５～９μｍの範囲である。
好ましくは、容量平均粒径及び粒径分布（GSD_n及びGSD_v）は、５０μｍ又は１００μｍ孔を有するＣｏｕｌｔｅｒ（登録商標）カウンターを用いて測定した大きさを指す。例えば、Ｃｏｕｌｔｅｒ（登録商標）Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ III装置を用いてよい。Ｃｏｕｌｔｅｒ（登録商標）カウンター測定は、本方法の融着工程後、製造されたトナー粒子の分布を分析することによって、本発明で都合良く得ることができる。
【０１２９】
本発明のトナーは、好ましくは、以下に定義するように、フロー式粒子画像分析装置（Ｆｌｏｗ Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｉｍａｇｅ Ａｎａｌｙｓｅｒ）で測定したところ、トナー粒子平均円形度が少なくとも０.９０、より好ましくは少なくとも０.９３である。平均円形度は、好ましくは最大で０.９９である。
【０１３０】
フロー式粒子画像分析装置（Ｓｙｓｍｅｘ ＦＰＩＡ）を用いて測定した円形度は、以下の比率で定義される：

Ｌｏ／Ｌ

式中、Ｌｏは、粒子と等価な領域の円の円周であり、Ｌは、粒子自身の周囲の長さである。
【０１３１】
更に好ましくは、トナー粒子の形状因子ＳＦ１は、以下に定義するように、多くて１６５、より好ましくは多くて１５５である。
更に好ましくは、トナー粒子の形状因子ＳＦ２は、以下に定義するように、多くて１５５、より好ましくは多くて１４５である。
【０１３２】
トナーの形状因子ＳＦ１及びＳＦ２は、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）によって作り出された像の画像分析によって測定することができる。
形状因子ＳＦ１は：
$SF1 = (ML)^2 / A \times \pi / 4 \times 100$（式中、ＭＬはトナーの最大長であり、Ａは投影領域である。）と定義される。
【０１３３】
形状因子ＳＦ２は：
$SF2 = P^2 / A \times 1 / 4\pi \times 100$（式中、Ｐはトナー粒子の周囲長であり、Ａは投影領域である。）と定義される。
おおよそ１００の粒子の平均をとって、トナーの形状因子（ＳＦ１及びＳＦ２）を明らかにする。
【０１３４】
融合（融着）工程後のトナーの平滑度もまた、例えば、ＢＥＴ法によって、トナーの表面積を測定することによって、評価することができる。非ブレンドトナーのＢＥＴ表面積（即ち表面添加剤を含まない）は、０.５－１.５m^2／ｇの範囲であることが好ましい。
【０１３５】
上記の形状特性を有するトナーは、光伝導体から支持体（又は中間転写ベルトあるいはローラー）への転写効率が高い、ある場合には１００％に近い転写効率であることが分かった。
【０１３６】
トナーを、機械クリーニング装置を用いていないプリンター又はコピー機用に設計する場合、実質的な球形が得られるまで（例えば平均円形度が少なくとも０.９８である該球形が得られるまで）融着工程でトナーを融着（融合）することが好ましい。しかし、機械クリーニング装置を用いて画像転写後に光伝導体から残留トナーを除去するプリンター及びコピー機で使用するために、トナーを設計する場合には、平滑であるが非球形の形状を

選択することが好ましく、その平均円形度は０．９０－０．９９、好ましくは０．９３－０．９８、より好ましくは０．９４－０．９８、更により好ましくは０．９４－０．９６の範囲である。平滑だが非球形の場合、ＳＦ１は１１０～１５０が特に好ましく、ＳＦ２は１１０～１４５が特に好ましい。

【０１３７】

トナーを得るために本発明の方法にワックスを用いる場合、ワックスは、平均直径が２μｍ以下、好ましくは１．５μｍ以下のドメインでトナー内に存在し得る。任意のワックスドメインの平均サイズが２μｍより大きいならば、印刷されたフィルムの透明性が減少する可能性があり、保存安定性も減少する可能性がある。ドメインサイズの値は、好ましくは、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）によってトナー断面を分析することによって測定される値である。代わりに、ワックスが効率よく分散される場合は特に、ワックスはＴＥＭによって全く見えない可能性がある。好ましくは、ワックスは実質上トナーの表面には存在しない。

【０１３８】

トナーは、一成分現像剤として、又は二成分現像剤として単独で用いることができる。後者の場合、トナーを、適当な（磁気）キャリヤービーズと混合する。

好都合なことに、トナーは、剥離油を塗布しない加熱定着ローラーによって低温で支持体に固定化することができてよく、更に、広範な定着温度及び速度で、並びに広範なトナー印字密度で、定着ローラーから剥離することができてよい。また、トナーは、放射熱によって支持体へ固定化される能力を有してもよい。その上、好ましくは、本発明のトナーは、光伝導体（例えばＯＰＣ）の背景現像を導かず、好ましくはメタリングブレード又は現像ローラー（一成分装置）あるいはキャリヤービーズ（二成分装置）、又は光伝導体の薄膜化を招かない。

【０１３９】

好ましくは、本発明のトナーを用いる印刷のヘーズ値は、定着温度であまり変化しない。ヘーズは、分光光度計、例えば Ｍｉｎｏｌｔａ ＣＭ－３６００ｄ、次に ＡＳＴＭ Ｄ １００３ を用いて評価されてよい。好ましくは、印字密度１．０ｍｇ／ｃｍ^{2}でのヘーズは、４０より低く、好ましくは３０より低く、定着温度１３０℃と１６０℃での値の比率は、好ましくは多くとも１．５、より好ましくは１．３、最も好ましくは１．２である。

【０１４０】

本方法は、１以上の次の能力：加熱定着ローラーによって低温で支持体に固定化する能力；広範な定着温度及び速度で、更に広範なトナー印字密度で、定着ローラーから剥離する能力；良好な保存安定性、印刷透明性、トナー電荷特性を有し、光伝導体の背景現像をもたらさない能力；メタリングブレード又は現像ローラー（一成分装置）あるいはキャリヤービーズ（二成分装置）、又は光伝導体の薄膜化を招かない能力；光伝導体から支持体又は中間転写ベルト又はローラーへの、更に転写ベルト又は（用いられた）ローラーから支持体への高い転写効率を有する能力；機械クリーニング装置を用いる画像転写の後に残る任意の残留トナーの効率的なクリーニングを可能にする能力：を有することができるトナーを製造できる。

【０１４１】

本発明のトナーは、特に、１以上の以下のハードウェア条件に当てはまる場合の電子写真装置又は方法での使用に適している可能性がある。

ｉ）　装置が現像ローラー及びメタリングブレードを含む（すなわち、トナーが一成分トナーである）こと。

ｉｉ）　装置が光伝導体から廃棄トナーを機械的に除去するためのクリーニング装置を含むこと。

ｉｉｉ）　光伝導体を接触荷電手段によって荷電すること。

ｉｖ）　接触現像が起こる、又は接触現像部材が存在すること。

ｖ）　オイルレス定着ローラーを用いること。

ｖｉ）　上記装置が、一列に並んだ機械を含む、４色プリンター又はコピー機であること

。

【０１４２】

好ましくは、本発明は、多くの要求を同時に満足させるトナーを提供する。トナーは、一成分又は二成分電子写真装置での使用に特に有用である可能性があり、高解像度の画像の形成；広範囲の定着温度及び印字密度でのオイルレス定着ローラーからの剥離；広範囲の定着温度及び印字密度でのＯＨＰスライドの高い透明性；高い転写効率及び光伝導体からの任意の残留トナーを洗浄する能力、及び長い印刷工程を通してメタリングブレード、現像ローラー及び光伝導体の薄膜化を招かないこと：を示すことができる。

【０１４３】

本発明の方法により得ることのできるトナー粒子を、二成分現像剤内で用いることができる。現像剤中で、トナー粒子を磁気キャリヤー粒子と混合する。

磁気キャリヤー粒子は、特に制限するつもりはないが、本技術分野で既知の該キャリヤーを用いてよい。磁気キャリヤー粒子は、例えば、表面が酸化されていてもされていなくてもよい鉄粉末；磁気フェライト及び／又は磁気粒子：のような入手可能な、及び／又は一般的に知られている磁気キャリヤー粒子を含んでいてよい。キャリヤー粒子は、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム及び／又は希土類金属のようなその他の金属との合金、混合酸化物又はドープであってよい。その他のキャリヤーは、その中に分散された磁気物質を有する結合樹脂を含む磁気物質－分散樹脂キャリヤーを含んでよい。

【０１４４】

好ましくは、磁気キャリヤー粒子は、少なくとも鉄を含む。より好ましくは、磁気キャリヤー粒子は、磁鉄鉱粒子及び／又は磁気フェライト粒子を含む。そのようなフェライトは、例えば、リチウム（Ｌｉ）、カルシウム（Ｃａ）、マグネシウム（Ｍｇ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、亜鉛（Ｚｎ）、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（Ｍｎ）、クロム（Ｃｒ）、ストロンチウム（Ｓｒ）及び／又は希土類元素等から選択された１以上のその他の元素を含んでいてよく、又は含んでいなくてもよい。そのようなその他の磁気フェライトの例としては、ＣｕＺｎフェライト、ＣｕＺｎＭｇフェライト、ＣｕＭｇフェライト、ＬｉＭｇＣａフェライト、ＭｎＭｇフェライト、ＭｎＭｇＳｒフェライト、Ｍｇフェライト、Ｍｎフェライト及びＳｒフェライト等が含まれる。

【０１４５】

磁気キャリヤー粒子は、本技術分野で既知のように、磁気物質が例えば樹脂（例えばシリコン又は樹脂を含むフッ素）のような有機物質で処理される（例えば表面コートされる）コアを構成する、構造を含んでいてよい。磁気物質コアは、例えば、所望により、例えばリチウム、カルシウム、マグネシウム、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム及び／又は希土類元素等から選択された１以上のその他の元素を含む、上記のような磁気キャリヤー粒子、好ましくは磁鉄鉱又は磁気フェライト用の任意の物質を含んでいてよい。コーティング樹脂の例としては、フッ素含有樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フッ素アクリル樹脂、アクリル-スチレン樹脂、シリコン樹脂又は修飾シリコン樹脂(例えばシリコン-アクリル樹脂)が含まれる。とりわけ、より共通のコーティングは、シリコン樹脂、アクリル樹脂、シリコン-アクリル樹脂及びフッ素含有樹脂である。

【０１４６】

磁気キャリヤー粒子は、平均粒径が、２０～４００μｍ、好ましくは２０～２００μｍ、より好ましくは３０～１５０μｍ、特別には３０～１００μｍであってよい。サイズは、上記のＣｏｕｌｔｅｒ（登録商標）計数法を用いて測定されてよい。

【０１４７】

二成分現像剤は、好ましくは、本発明による方法によってトナーを製造し、その後該トナーを磁気キャリヤー粒子と混合することを含む方法によって製造される。

トナー粒子及びキャリヤー粒子を、現像剤中のトナー粒子含量（即ちトナー濃度）が、好ましくは（全現像剤重量、即ちトナー粒子＋キャリヤー粒子重量ベースで）１～２０重

量％、より好ましくは２～１５重量％、更により好ましくは３～１２重量％であるように、一緒に混合してよい。

【０１４８】

磁気キャリヤーとトナーを混合する前に、トナーを、上記の１以上の表面添加剤とブレンドすることが好ましい。上記のように、トナー粒子を、好ましくは、表面添加剤とブレンドする前に、回収し乾燥する。

【０１４９】

二成分現像剤は、現像剤を含む少なくとも一つの容器を有する現像剤カートリッジ内に存在してよい。

好ましくは、カートリッジは更に、二成分現像剤に更なるトナーを供給するためのトナー供給手段を有する。トナー供給手段は、例えばトナーカートリッジ又はボトルであってよい。カートリッジは、現像装置、例えばコピー機及び／又はプリンターで使用するためのものである。操作中、二成分現像剤を使用する現像装置用に、キャリヤーを含む二成分現像剤が収容されている現像剤カートリッジ容器には、動作濃度のトナーを存在させる。トナー画像を形成することによりトナーを消費するので、更なる（即ち新たな）トナーを、適当なトナー供給手段（例えばカートリッジ又はボトル）によって供給し、現像剤中のトナー動作濃度を維持する。フレッシュトナーを、典型的には、現像剤から消費される速度で、再利用されるカートリッジを用いて加える。

【０１５０】

好都合なことに、本発明の方法によって製造されたトナー粒子は、キャリヤー粒子と接触させることによって効率よく充填することができ、その結果、静電潜像の効率よい現像が可能になる。特に、上記の二成分現像剤は、活性化中トナー粒子上に好ましい摩擦電荷による迅速な現像を提供する。更に、トナー上の摩擦帯電は、活性化中ずっと、比較邸安定な値を維持する傾向にある。トナーの摩擦電荷は、例えば、Ｅｐｐｉｎｇ(登録商標)ｑ／ｍメーターを用いて、容易に測定することができる。

【０１５１】

本明細書の記載及びクレイムを通して、用語「含む」("comprise" 及び "contain")及び該用語の変形「含む」(例えば、“comprising”、”comprise”)は、「含むが、限定されない」ことを意味し、その他の成分及び／又は工程を除外するつもりはない（また、除外していない）。

【０１５２】

文脈が明らかに別の意味内容を示していない限り、本明細書中の用語の複数形は単数形を含むと解釈されるべきであり、その逆も同様である。

本発明の以下の実施態様を、本発明の範囲内に入るように変形できることは明らかであろう。本明細書に開示された個々の特徴は、別に記載しない限り、同一、等価又は類似の目的を提供する代わりの特徴で置き換えられてもよい。このように、特段の断りのない限り、開示された個々の特徴は、一連の等価又は類似の特徴の一つの例であるにすぎない。少なくともいくつかのその様な特徴及び／又は工程が互いに排他的である組み合わせを除いて、本明細書中に開示された全特徴を任意の組み合わせで結びつけてよい。特に、本発明の好ましい特徴は、本発明の全態様に適用でき、任意の組み合わせで用いられてよい。同様に、必須でない組み合わせに記載された特徴は、（組み合わせずに）別々に用いられてよい。

【０１５３】

上記の、特に好ましい実施態様の特徴の多くは、それ自身で発明であり、本発明の実施態様の部分であるのみではないことが分かるであろう。現在請求されている任意の発明に加えて、又はそれに代えて、独立的保護をこれらの特徴に求めることもできる。

本明細書中に含まれる文献、行為、材料、装置及び製品等の任意の議論は、単に、本発明に関する前後関係を提供する目的のためだけに提供される。任意のあるいはすべてのこれらの事項が先行技術の部分を形成すること、又は、この特許明細書の優先日あるいは出願日より前に存在するような本発明に関連する領域で共通の常識を構成すること、を示唆

したり指摘したりするものではない。

【０１５４】

本発明は、ここで、以下の実施例によって説明され、該実施例は本発明の範囲を制限するものではない。％又は部はすべて、別に記載しない限り、重量による％又は部である。

【実施例】

【０１５５】

実施例

１．　ポリエステル分散物の粒径測定法

ポリエステル分散物の樹脂粒子の平均粒径を、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて測定した。平均（即ち数平均）粒径を、２９０～５００粒子の測定から計算した。

【０１５６】

２．　　ポリエステル

２．１．　ポリエステル１

カルボン酸末端基の部分を有するポリエステルを得、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によってその特徴を調べた。ＧＰＣでは、数平均分子量がＭｎ＝２，７００であり、重量平均分子量がＭｗ＝７，７００であった。示差走査熱量測定（ＤＳＣ）で測定したガラス転移温度（Ｔｇ）は、６４℃であった。ポリエステルの酸価（ＡＶ）は３３ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

【０１５７】

２．２．　ポリエステル２

カルボン酸末端基の部分を有するポリエステルを得た。ＧＰＣによる特徴は、Ｍｎ＝３，３００、Ｍｗ＝１０，３００を示した。ＤＳＣによって測定したＴｇは、６１℃であった。ポリエステルの酸価（ＡＶ）は、２３ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

【０１５８】

２．３．　ポリエステル３

カルボン酸末端基の部分を有するポリエステルを得た。ＧＰＣによる特徴は、Ｍｎ＝２，７００、Ｍｗ＝８，５００を示した。ＤＳＣによって測定したＴｇは、６０℃であった。ポリエステルの酸価（ＡＶ）は、２ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

【０１５９】

３．　　ポリエステル分散物

３．１．　ポリエステル１を含む水性ポリエステル分散物Ａ

ポリエステル１（３２．５ｇ）及びジクロロメタン（９７．５ｇ）をフラスコに加え、混合して、ポリエステルを溶解した。次に、水酸化ナトリウム希溶液（ｐＨ１２．１、１３０ｇ）を加え、混合を続け、分散物を形成させた。更に、０．５Ｍ水酸化ナトリウム溶液（１４．０ｇ）を加えることによって、分散物のｐＨを調製した。その後、分散物を４回、Ｍｉｃｒｏｆｌｕｉｄｉｚｅｒ（登録商標）　Ｍ１１０－Ｔを通過させた。その後、一回通過するごとにｐＨを測定し、必要があれば水酸化ナトリウム溶液で６．０より高い値に調整した。

分散物を数回、上記の方法と同じ手順で製造し、混合した。その後、ジクロロメタン溶媒をＲｏｔａｖａｐｏｒを用いて減圧下で除去し、次に分散物を、１０μｍメッシュを通してろ過した。最終分散物（水性ポリエステル分散物Ａ）は、固体含量３０．５重量％であった。

【０１６０】

ヘッドスペースガスクロマトグラフィー－マススペクトロメトリー（ＧＣ－ＭＳ）による分析では、分散物中のジクロロメタンの残留レベルが（重量で）７０ｐｐｍであることを示した。ＴＥＭによる乾燥分散物の分析は、分散物の粒子の平均粒径が４９ｎｍであることを示した。

【０１６１】

３．２．　ポリエステル２を含む水性ポリエステル分散物Ｂ

ポリエステル２の分散物を、３．１．に記載したポリエステル１分散物と正確に同一の

方法で、ポリエステル１の代わりにポリエステル２を用いて製造した。得られた分散物を混合した。混合した最終ポリエステル２分散物は、固体含量２８．９％を有し、これを水性ポリエステル分散物Ｂとする。

【０１６２】

ヘッドスペースＧＣ－ＭＳ分析は、分散物中のジクロロメタン残留レベルが４０ｐｐｍ（重量）であることを示した。ＴＥＭによる乾燥分散物の分析は、分散物の平均粒径が７９ｎｍであることを示した。

【０１６３】

３．３．　ポリエステル３を含む水性ポリエステル分散物Ｃ

ポリエステル３の分散物を、３．１．に記載したポリエステル１分散物と正確に同一の方法で、ポリエステル１の代わりにポリエステル３を用いて製造した。得られた分散物を混合した。混合した最終ポリエステル３分散物は、固体含量３０．３重量％を有し、これを水性ポリエステル分散物Ｃとする。

【０１６４】

ヘッドスペースＧＣ－ＭＳ分析は、分散物中のジクロロメタン残留レベルが５１ｐｐｍ（重量）であることを示した。ＴＥＭによる乾燥分散物の分析は、分散物の平均粒径が１０９ｎｍであることを示した。

【０１６５】

３．４．　ポリエステル４を含む水性ポリエステル分散物Ｄ

水性ポリエステル分散物Ｄを、カルボン酸末端基部分を有するポリエステル樹脂から製造した。ＧＰＣによる特徴は、数平均分子量Ｍｎ＝４，０００、重量平均分子量Ｍｗ＝１６，９００を示した。示差走査熱量測定法（ｄｓｃ）で測定したガラス遷移温度（Ｔｇ）は、６３℃であった。ポリエステルの酸価（ＡＶ）は、１０ｍｇＫＯＨ／ｇと測定された。

ＴＥＭによる乾燥分散物の分析は、分散物の平均粒径が５４ｎｍであることを示した。

【０１６６】

３．５．　ポリエステル５を含む水性ポリエステル分散物Ｅ

水性ポリエステル分散物Ｅを、カルボン酸末端基部分を有するポリエステル樹脂から製造した。ＧＰＣによる特徴は、数平均分子量Ｍｎ＝４，５００、重量平均分子量Ｍｗ＝１８，７００を示した。示差走査熱量測定法（ｄｓｃ）で測定したガラス遷移温度（Ｔｇ）は、６５℃であった。ポリエステルの酸価（ＡＶ）は、１０ｍｇＫＯＨ／ｇと測定された。

ＴＥＭによる乾燥分散物の分析は、分散物の平均粒径が６５ｎｍであることを示した。

【０１６７】

３．６．　ポリエステル６を含む水性ポリエステル分散物Ｆ

水性ポリエステル分散物Ｆを、カルボン酸末端基部分を有するポリエステル樹脂から製造した。水性ポリエステル分散物Ｆに用いられた樹脂の分子量は、水性ポリエステル分散物Ｄ及びＥで用いられた樹脂のそれより高い。ＧＰＣによる特徴は、数平均分子量Ｍｎ＝５，９００、重量平均分子量Ｍｗ＝３３，３００を示した。示差走査熱量測定法（ｄｓｃ）で測定したガラス遷移温度（Ｔｇ）は、６５℃であった。ポリエステルの酸価（ＡＶ）は、６ｍｇＫＯＨ／ｇと測定された。

ＴＥＭによる乾燥分散物の分析は、分散物の平均粒径が６０ｎｍであることを示した。

【０１６８】

４．　顔料分散物

４．１．　顔料分散物１の製造

Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ１５：３の分散物を、以下の通り製造した。顔料（１００部）、Ａｋｙｐｏ（登録商標） ＲＬＭ１００（１０部の活性界面活性剤）及びＳｏｌｓｐｅｒｓｅ（登録商標） ２７，０００（１０部）の混合物を、ビーズミルを用いて水中で摩砕した。Ｓｏｌｓｐｅｒｓｅ（登録商標） ２７，０００は、ノヴェオン社製の非イオン界面活性剤である。このようにして、界面活性剤を含む全固体含量３０．２重量％の

顔料分散物１を製造した。

【０１６９】

４．２．　顔料分散物２の製造

Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ１５：３の分散物を、以下の通り製造した。顔料（１００部）、Ａｋｙｐｏ（登録商標）　ＲＬＭ１００（１０部の活性界面活性剤）及びＳｏｌｓｐｅｒｓｅ（登録商標）　２７,０００（１０部）の混合物を、ビーズミルを用いて水中で摩砕した。このようにして、界面活性剤を含む全固体含量３０．４重量％の顔料分散物２を製造した。

【０１７０】

４．３．　顔料／ＣＣＡ分散物３の製造

Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ１５：３及びＣＣＡ　Ｂｏｎｔｒｏｎ（登録商標）　Ｅ８８（オリエント社製）の分散物を、以下の通り製造した。顔料（７５部）、Ｂｏｎｔｒｏｎ（登録商標）　Ｅ８８（２５部）、Ａｋｙｐｏ（登録商標）　ＲＬＭ１００（１０部の活性界面活性剤）及びＳｏｌｓｐｅｒｓｅ（登録商標）　２７,０００（１０部）の混合物を、ビーズミルを用いて水中で摩砕した。このようにして、界面活性剤を含む全固体含量３１．７重量％の顔料／ＣＣＡ分散物３を製造した。

【０１７１】

５．　ワックス分散物

５．１．　ワックス分散物１

カルナウバワックス分散物を、水中で以下の通り製造した。カルナウバワックスを、Ａｋｙｐｏ（登録商標）　ＲＬＭ１００（花王）界面活性剤と共に、水中で溶融分散した。界面活性剤を含む分散物の全固体は、２５．３重量％であった。

【０１７２】

５．２．　ワックス分散物２

８０重量部のＰａｒａｆｌｉｎｔ（登録商標）　Ｃ８０（Ｆｉｓｃｈｅｒ-Ｔｒｏｐｓｃｈワックス）及び２０重量部のカルナウバワックスを含むワックス混合物を、界面活性剤としてＡｋｙｐｏ（登録商標）　ＲＬＭ１００（Ｋａｏ）と共に、水中で溶融分散した。Ａｋｙｐｏ（登録商標）　界面活性剤は、分散物の全固体含量（ワックス及び界面活性剤）ベースで２０重量％の量で用いた。分散物の全固体含量は、界面活性剤を含み、２５．９重量％であった。

【０１７３】

６．　トナーの製造

６．１．　実施例１－水性ポリエステル分散物Ａを含むトナーの製造

水性ポリエステル分散物Ａ（３０８．９ｇ）、顔料分散物１（２４．３ｇ）及び脱イオン水（６１８．２ｇ）を、かくはん機及びコンデンサーを装備したガラス容器に加え、混合物を形成させた。温度制御は、容器のジャケットに加熱水を通過させることによって行った。混合物を攪拌し、ジャケット温度を３５℃に上げた。その後、混合物を、高速せん断ミキサーを通して循環し、容器内に戻した。その間、高速せん断ミキサーには４％硫酸（４８．８ｇ）を３分以上かけて加え、ポリエステルと顔料粒子を会合させるために、ｐＨを約２まで下げた。酸添加の完了後、循環及び高速せん断混合を更に一分続けた。その後、温度を２５分以上かけて４６℃に上昇させ、望ましいサイズの凝集粒子を形成させた。

【０１７４】

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの水溶液（１０重量％、２５．０ｇ）を攪拌した混合物に加え、次に、０．５Ｍ 水酸化ナトリウム水溶液（６４．５ｇ）によって、ｐＨを７．６に上げた。次に、温度を４５分以上かけて９１℃に上げ、更に１０５分間この値に保ち、トナー粒子を融着させた。

【０１７５】

５０μｍ孔を取り付けたＣｏｕｌｔｅｒ　Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ　IIIを用いて分析した結果、容量平均粒径は９．０μｍ、粒径分布ＧＳＤｖ＝１．２８であった。光学顕微鏡を用いた目視では、粒子が均一の大きさであり、わずかに不規則な形状であることが分かった

。

【０１７６】

６．２．　実施例２－水性ポリエステル分散物Ｂを含むトナーの製造

水性ポリエステル分散物Ｂ（２６０．３ｇ）、顔料分散物１（１９．４ｇ）及び脱イオン水（４８３．５ｇ）を、かくはん機及びコンデンサーを装備したガラス容器に加え、混合物を形成させた。温度制御は、容器のジャケットに加熱水を通過させることによって行った。混合物を攪拌し、ジャケット温度を３５℃に上げた。その後、混合物を、高速せん断ミキサーを通して循環し、容器内に戻した。その間、高速せん断ミキサーには４％硫酸（３７．２ｇ）を３分以上かけて加え、ポリエステルと顔料粒子を会合させるために、ｐＨを約２まで下げた。酸添加の完了後、循環及び高速せん断混合を更に一分続けた。その後、温度を２０分以上かけて４４℃に上昇させ、この温度を更に３０分間保ち、望ましいサイズの凝集粒子を形成させた。

【０１７７】

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの水溶液（１０重量％、２０．１ｇ）を攪拌した混合物に加え、次に、０．５Ｍ 水酸化ナトリウム水溶液（６９．５ｇ）によって、ｐＨを７．４に上げた。次に、温度を３５分以上かけて９１℃に上げ、更に１００分間この値に保ち、トナー粒子を融着させた。

【０１７８】

５０μｍ孔を取り付けたＣｏｕｌｔｅｒ Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ IIIを用いて分析した結果、容量平均粒径は９．６μｍ、粒径分布ＧＳＤｖ＝１．３５であった。光学顕微鏡を用いた目視では、粒子が均一の大きさであり、不規則な形状であることが分かった。

【０１７９】

６．３．　実施例３－水性ポリエステル分散物Ｄを含むトナーの製造

水性ポリエステル分散物Ｄ（９２２ｇ）、顔料分散物１（７２．８ｇ）及び脱イオン水（８７５ｇ）を、かくはん機及びコンデンサーを装備したガラス容器に加え、混合物を形成させた。温度制御は、容器のジャケットに加熱水を通過させることによって行った。混合物を攪拌し、ジャケット温度を３１℃に上げた。その後、混合物を、高速せん断ミキサーを通して循環し、容器内に戻した。その間、高速せん断ミキサーには２％硫酸（１３０ｇ）を４分以上かけて加え、ポリエステルと顔料粒子を会合させるために、ｐＨを３．４まで下げた。酸添加の完了後、循環及び高速せん断混合を更に一分続けた。その後、温度を３９分以上かけて４８℃に上昇させ、この温度を更に１４５分間保ち、望ましいサイズの凝集粒子を形成させた。

【０１８０】

水酸化ナトリウム水溶液（０．５Ｍ、８５ｇ）を攪拌混合物に加え、ｐＨを７．０に上げた。次に、温度を５２分以上かけて９２℃に上げ、トナー粒子を融着させた。

５０μｍ孔を取り付けたＣｏｕｌｔｅｒ Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ IIIを用いて分析した結果、容量平均粒径は７．５μｍ、粒径分布ＧＳＤｖ＝１．２６であった。光学顕微鏡を用いた目視では、粒子が均一の大きさであり、不規則な形状であることが分かった。

【０１８１】

６．４．　実施例４－水性ポリエステル分散物Ｄ及びワックス分散物１を含むトナーの製造

水性ポリエステル分散物Ｄ（８７４．８ｇ）、顔料分散物１（７２．８ｇ）及びワックス分散物１（６８．２ｇ）及び脱イオン水（８５４ｇ）を、かくはん機及びコンデンサーを装備したガラス容器に加え、混合物を形成させた。温度制御は、容器のジャケットに加熱水を通過させることによって行った。混合物を攪拌し、ジャケット温度を３１℃に上げた。その後、混合物を、高速せん断ミキサーを通して循環し、容器内に戻した。その間、高速せん断ミキサーには２％硫酸（１３０ｇ）を４分以上かけて加え、ポリエステルと顔料粒子を会合させるために、ｐＨを４．５まで下げた。酸添加の完了後、循環及び高速せん断混合を更に一分続けた。その後、温度を２５分以上かけて４６℃に上昇させ、この温度を更に１５０分間保ち、望ましいサイズの凝集粒子を形成させた。

【０１８２】
水酸化ナトリウム水溶液（０．５Ｍ、５９ｇ）を攪拌混合物に加え、ｐＨを７．０に上げた。次に、温度を５０分以上かけて９２℃に上げ、トナー粒子を融着させた。
５０μｍ孔を取り付けたＣｏｕｌｔｅｒ Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ IIIを用いて分析した結果、容量平均粒径は６．６μｍ、粒径分布ＧＳＤｖ＝１．１９であった。光学顕微鏡を用いた目視では、粒子が均一の大きさであり、不規則な形状であることが分かった。
【０１８３】
６．５．　実施例５－水性ポリエステル分散物Ｅ及びワックス分散物２を含むトナーの製造
水性ポリエステル分散物Ｅ（８９２．５ｇ）、顔料分散物１（７２．３ｇ）及びワックス分散物２（３５．６ｇ）及び脱イオン水（８７０ｇ）を、かくはん機及びコンデンサーを装備したガラス容器に加え、混合物を形成させた。温度制御は、容器のジャケットに加熱水を通過させることによって行った。混合物を攪拌し、ジャケット温度を３１℃に上げた。その後、混合物を、高速せん断ミキサーを通して循環し、容器内に戻した。その間、高速せん断ミキサーには２％硫酸（１３０ｇ）を４分以上かけて加え、ポリエステルと顔料粒子を会合させるために、ｐＨを３．７まで下げた。酸添加の完了後、循環及び高速せん断混合を更に一分続けた。その後、温度を１３０分以上かけて４８℃に上昇させ、更に６５分間、４８－５０℃に保ち、望ましいサイズの凝集粒子を形成させた。
水酸化ナトリウム水溶液（０．５Ｍ、６５．４ｇ）を攪拌混合物に加え、ｐＨを７．０に上げた。次に、温度を４０分以上かけて９０℃に上げ、更に１５分間９０℃に保ち、トナー粒子を融着させた。
【０１８４】
５０μｍ孔を取り付けたＣｏｕｌｔｅｒ Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ IIIを用いる分析の結果、容量平均粒径は７．１μｍ、粒径分布 ＧＳＤｖ＝１．２４であった。光学顕微鏡を用いた目視では、粒子が均一の大きさであり、不規則な形状であることが分かった。
【０１８５】
６．６．　実施例６－水性ポリエステル分散物Ｅ及びＣＣＡを含むトナーの製造
水性ポリエステル分散物Ｅ（９０２ｇ）、顔料／ＣＣＡ分散物３（９１．８ｇ）及び脱イオン水（９０２ｇ）を、かくはん機及びコンデンサーを装備したガラス容器に加え、混合物を形成させた。温度制御は、容器のジャケットに加熱水を通過させることによって行った。混合物を攪拌し、ジャケット温度を３１℃に上げた。その後、混合物を、高速せん断ミキサーを通して循環し、容器内に戻した。その間、高速せん断ミキサーには２％硫酸（１３０ｇ）を３分以上かけて加え、ポリエステルと顔料粒子を会合させるために、ｐＨを４．２まで下げた。酸添加の完了後、循環及び高速せん断混合を更に一分続けた。その後、温度を３０分以上かけて４９℃に上昇させ、この温度を更に１４０分間保ち、望ましいサイズの凝集粒子を形成させた。
【０１８６】
水酸化ナトリウム水溶液（０．５Ｍ、６５ｇ）を攪拌混合物に加え、ｐＨを７．０に上げた。次に、温度を４０分以上かけて９１℃に上げ、トナー粒子を融着させた。
５０μｍ孔を取り付けたＣｏｕｌｔｅｒ Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ IIIを用いて分析した結果、容量平均粒径は７．４μｍ、粒径分布 ＧＳＤｖ＝１．２２であった。光学顕微鏡を用いた目視では、粒子が均一の大きさであり、平滑で非球形であることが分かった。
【０１８７】
６．７．　実施例７－（異なる分子量を有する）水性ポリエステル分散物Ｄ及びＦを含むトナーの製造
水性ポリエステル分散物Ｄ（４７１．２ｇ）、ポリエステル分散物Ｆ（１１９．１ｇ）、顔料分散物１（５１．１ｇ）、ワックス分散物１（８９．９ｇ）及び脱イオン水（１２８０ｇ）を、かくはん機及びコンデンサーを装備したガラス容器に加え、混合物を形成させた。温度制御は、容器のジャケットに加熱水を通過させることによって行った。混合物を攪拌し、ジャケット温度を３５℃に上げた。その後、混合物を、高速せん断ミキサーを通し

て循環し、容器内に戻した。その間、高速せん断ミキサーには４％硫酸（９１．０ｇ）を３分以上かけて加え、ポリエステルと顔料粒子を会合させるために、ｐＨをおおよそ２まで下げた。酸添加の完了後、循環及び高速せん断混合を更に一分続けた。その後、温度を２０分以上かけて４７℃に上昇させ、この温度を更に６０分間保ち、望ましいサイズの凝集粒子を形成させた。

【０１８８】

水酸化ナトリウム水溶液（０．５Ｍ、１２０．４ｇ）を攪拌混合物に加え、ｐＨを７．５に上げた。次に、温度を７５分以上かけて９３℃に上げ、トナー粒子を融着させた。

５０μｍ孔を取り付けたＣｏｕｌｔｅｒ Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ IIIを用いる分析の結果、容量平均粒径は６．５μｍ、粒径分布 ＧＳＤｖ＝１．２０であった。光学顕微鏡を用いた目視では、粒子が均一の大きさであり、平滑な非球形であることが分かった。

【０１８９】

５．８．　比較例－５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満の酸価を有する水性ポリエステル分散物Ｃを含むトナー

水性ポリエステル分散物Ｃ（２４８．５ｇ）、顔料分散物２（１９．３ｇ）及び脱イオン水（５１４．９ｇ）を、かくはん機及びコンデンサーを装備したガラス容器に加え、混合物を形成させた。温度制御は、容器のジャケットに加熱水を通過させることによって行った。混合物を攪拌し、ジャケット温度を３５℃に上げた。その後、混合物を、高速せん断ミキサーを通して循環し、容器内に戻した。その間、高速せん断ミキサーには４％硫酸（１８．２ｇ）を３分以上かけて加え、ポリエステルと顔料粒子を会合させるために、ｐＨをおおよそ２まで下げた。酸添加の完了後、循環及び高速せん断混合を更に一分続けた。望ましいサイズの凝集粒子を形成させるために、その後、温度を３５℃に８５分間保った。

【０１９０】

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液（１０重量％、２０．０ｇ）を攪拌混合物に加え、次に０．５Ｍ水酸化ナトリウム水溶液（２４．６ｇ）を加え、ｐＨを７．８に上げた。この時点で、５０μｍ孔を取り付けたＣｏｕｌｔｅｒ Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ IIIを用いて非融着粒子を分析した結果、容量平均粒径は６．１μｍ、粒径分布 ＧＳＤｖ＝１．２４であった。次にこの温度を６０分以上かけて９１℃に上げたが、この時点で、制御できない分散物の凝析が起こった。

【手続補正書】

【提出日】平成22年3月3日(2010.3.3)

【手続補正１】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項１】

結合剤樹脂及び着色剤を含むトナーの製造方法であって、該結合剤樹脂は、酸価が５ｍｇＫＯＨ／ｇより大きいポリエステル樹脂を含み、該製造方法は、

中和された自己分散したポリエステル樹脂粒子及びイオン界面活性剤によって安定化された着色剤粒子の分散物を提供すること、ここで、該ポリエステル樹脂上の酸基及び分散物中のイオン界面活性剤は可逆的にイオン化又は脱イオン化することができる；

分散物のｐＨを変化させて、該ポリエステルの酸基を中和し且つイオン界面活性剤をイオン状態から非イオン状態へ変換することにより、該ポリエステル樹脂粒子及び着色剤粒子を会合させること

を含む、該トナー製造方法。

【請求項２】

５ｍｇＫＯＨ／ｇより大きい酸価を有するポリエステル樹脂、有機溶媒及び水を混合す

る工程；及び
有機溶媒を除去して、自己分散したポリエステル樹脂粒子の水性分散物を形成する工程：
を含むポリエステル分散方法によって、自己分散したポリエステル樹脂粒子を得ることを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
自己分散ポリエステル樹脂粒子の水性分散物が、５００重量ｐｐｍより少ない量の残留有機溶媒を含む、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
ポリエステル樹脂粒子がカルボキシ官能性である、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
ポリエステル樹脂がスルホン酸基又はスルホネート基を含まない、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
ポリエステル樹脂粒子の平均サイズが４０～１５０ｎｍである、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
ポリエステル樹脂は、異なる分子量を有する２種類以上のポリエステル樹脂のブレンドを含んでいる、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
ポリエステル樹脂の酸価が１０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇである、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
イオン界面活性剤がカルボキシ官能性界面活性剤である、請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
イオン界面活性剤が、脂肪酸カルボキシレート、アルキルアリールアルコキシル化カルボキシレート、又はアリールアルコキシル化カルボキシレートである、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
更なる粒子をポリエステル樹脂粒子に会合させることを含み、ここで、該更なる粒子は、ワックス、電荷制御剤、及び非ポリエステル樹脂から選択されることを特徴とする、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
ポリエステル樹脂上の中和された酸基及びイオン界面活性剤がカルボキシレート基を含んでいること、水性分散物が７～１０のｐHで提供されること、及び、会合が、酸を添加してｐHを４未満に低下させてポリエステル上の中和された酸基及びイオン界面活性剤を分散安定性のより高いイオン性カルボキシレート型から分散安定のより低い非イオン性カルボキシン酸型に変換することによって生じること、を特徴とする、請求項１～１１のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１３】
結合剤樹脂のＴｇより低い温度で会合した粒子を加熱し及び/又は攪拌して、ゆるい凝集を形成させる工程、及び
分散物の温度を結合剤樹脂のＴｇより高く上昇させて凝集物を融着してトナー粒子を形成する工程
を含む、請求項１～１２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１４】
トナー粒子を回収、洗浄、及び乾燥すること、並びに、乾燥後、トナー粒子を１種類以上の表面添加物とブレンドすることを含む、請求項１３に記載の方法。

【請求項１５】
更に、該トナー粒子を磁気キャリヤー粒子と混合し、二成分現像剤を生成させることを含む、請求項１４に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2008/002105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G03G9/08 G03G9/087

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 316 578 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS [JP]) 4 June 2003 (2003-06-04) abstract claims 1,9 examples 1,5 paragraphs [0018], [0079]	1-31
X	US 6 203 957 B1 (NOMURA MINORU [JP] ET AL) 20 March 2001 (2001-03-20) abstract column 3, line 55 - column 4, line 2 column 10, lines 14-22 column 10, lines 31-44 column 11, lines 5-22	1-31
A	EP 0 928 995 A (XEROX CORP [US]) 14 July 1999 (1999-07-14) abstract	1-31

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 October 2008	10/10/2008

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Weiss, Felix

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/GB2008/002105

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1316578 A	04-06-2003	CN 1439664 A	03-09-2003
		KR 20030045605 A	11-06-2003
		US 2003124448 A1	03-07-2003
US 6203957 B1	20-03-2001	NONE	
EP 0928995 A	14-07-1999	DE 69920064 D1	21-10-2004
		DE 69920064 T2	27-01-2005
		JP 4138120 B2	20-08-2008
		JP 11258851 A	24-09-1999
		US 5916725 A	29-06-1999

フロントページの続き

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

(74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
(74)代理人 100139642
弁理士 相馬 貴昌
(72)発明者 モリス, ダニエル・パトリック
イギリス国マンチェスター エム９ ８ズィーエス, ブラックリー, ヘキサゴン・タワー, ピー・オー・ボックス ４２
(72)発明者 モーガン, ジョン・ディラン
イギリス国マンチェスター エム９ ８ズィーエス, ブラックリー, ヘキサゴン・ハウス, ピー・オー・ボックス ４２
(72)発明者 エドワーズ, マーティン・ラッセル
イギリス国マンチェスター エム９ ８ズィーエス, ブラックリー, ヘキサゴン・タワー, ピー・オー・ボックス ４２
(72)発明者 ロドリゲス－バズケズ, ミゲル・アンジェル
イギリス国マンチェスター エム９ ８ズィーエス, ブラックリー, ヘキサゴン・タワー, ピー・オー・ボックス ４２
(72)発明者 ナワズ, モハメッド
イギリス国マンチェスター エム９ ８ズィーエス, ブラックリー, ヘキサゴン・タワー, ピー・オー・ボックス ４２
(72)発明者 メハムード, ズーニア
イギリス国マンチェスター エム９ ８ズィーエス, ブラックリー, ヘキサゴン・タワー, ピー・オー・ボックス ４２

Ｆターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB03 CA08 DA01 EA05 EA10