

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-91025
(P2016-91025A)

(43) 公開日 平成28年5月23日(2016.5.23)

(51) Int.Cl.

G03G 9/087 (2006.01)

F 1

G03G 9/08

381

テーマコード(参考)

2H500

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2015-210874 (P2015-210874)
 (22) 出願日 平成27年10月27日 (2015.10.27)
 (31) 優先権主張番号 14/534,058
 (32) 優先日 平成26年11月5日 (2014.11.5)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 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、ピーオーボックス
 4505、グローバー・アヴェニュー 4
 5
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (72) 発明者 スティーブン・エム・マホウスキ
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 144
 45 イースト・ロチェスター ウエスト
 フィルパート・ストリート 229
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】連続乳化凝集(EA)技術を利用した従来型粒子を丸めるシステムおよび方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】効率的で内部構造に影響を与えず、エネルギー消費の削減を可能にする、球形状の従来型トナー粒子製造システムとその方法を提供する。

【解決手段】従来型トナー粒子を丸めるための連続法は、分散剤および/または液体をトナー粒子と混合することによりスラリーを形成し、ガラス転移温度を超える第一の温度に加熱して、融着トナー粒子スラリーを形成し、滞留時間の経過後、ガラス転移温度よりも低い第二の温度に融着粒子スラリーを急冷し、出口で回収することによる。トナー粒子の真円度は、約0.940~0.999で、加熱、急冷、および回収段階に必要な時間は、20分未満である。トナー粒子の新規な連続融着を実践するための装置は、流入通路、流入通路に連結された第一の熱交換器、第一の熱交換器に連結された滞留時間コイル、滞留時間コイルに連結された冷却装置、および、冷却装置に連結された流出通路を具備する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

従来型トナー粒子を丸めるための連続法であって、分散剤および／または液体（溶液）を、乾燥トナー粒子と混ぜ合わせることによって、従来型トナー粒子スラリーを形成し；第一の熱交換器において、前記従来型トナー粒子スラリーを、そのガラス転移温度を超える第一の温度に加熱して、融着トナー粒子スラリーを形成し；滞留時間の後、前記ガラス転移温度よりも低い第二の温度に前記融着トナー粒子スラリーを急冷し；前記急冷粒子スラリーを出口で回収するとともに、前記急冷トナー粒子スラリーにおける前記従来型トナー粒子の真円度は、およそ0.940から0.999であり、前記加熱、急冷、および回収段階に必要な時間は、20分未満であることを特徴とする、従来型トナー粒子を丸めるための連続法。10

【請求項 2】

前記従来型トナー粒子の内部構造が、前記従来型トナー粒子を丸めるための連続法によって、最小限にしか攪乱されない、請求項1に記載の連続法。

【請求項 3】

前記トナー粒子スラリーは、前記第一の熱交換器に入る前の開始温度が、常温から約65である、請求項1に記載の連続法。

【請求項 4】

前記トナー粒子スラリーは、予熱され、前記第一の熱交換器に入る前の開始温度が、T_gより約5度高い温度から、T_gより約30度高い温度までである、請求項1に記載の連続法。20

【請求項 5】

前記第一の温度が、約70から約110である、請求項1に記載の連続法。

【請求項 6】

前記急冷が、コイル、第二の熱交換器、または、冷却された受入タンクで起こる、請求項1に記載の連続法。

【請求項 7】

流入通路；前記流入通路に連結された第一の熱交換器；前記第一の熱交換器に連結された滞留時間コイル；前記滞留時間コイルに連結された冷却装置；および、前記冷却装置に連結された流出通路を備えたトナー粒子の連続融着のための装置であって、トナー粒子スラリーが、前記流入通路から前記第一の熱交換器および前記滞留時間コイルに移送されて融着トナー粒子スラリーとなり、かつ、前記融着トナー粒子スラリーは、前記冷却装置に移送されて前記急冷トナー粒子スラリーとなり、その後、前記流出通路へ移送され、前記急冷トナー粒子スラリーにおける、前記従来型トナー粒子の真円度は、およそ0.940から0.999であり、前記加熱、急冷、および回収段階に必要な時間は、20分未満であることを特徴とする、トナー粒子の連続融着のための装置。30

【請求項 8】

前記冷却装置は、第二の熱交換器、または、冷却された受入タンクである、請求項7に記載の装置。

【請求項 9】

さらに、再循環ループであって、熱エネルギーが、前記滞留時間コイルと前記冷却装置の間でとらえられ、前記熱エネルギーが、前記滞留時間コイルの上流の流体へ伝えられる再循環ループを含む、請求項7に記載の装置。40

【請求項 10】

前記再循環ループが、前記滞留時間コイルと前記冷却装置の間に設置された第三の熱交換器と、前記第一の熱交換器の上流に設置された第四の熱交換器を含むとともに、伝熱流体が、前記第三の熱交換器と前記第四の熱交換器の間のループを流れる、請求項9に記載の装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

【0001】

本開示は、概して、押し出し、粉碎、および分級後のトナー母粒子を、高生産性かつ低滞留時間型の熱交換器システムを用いて、迅速かつ効率的に丸めることに関する。

【背景技術】

【0002】

トナー組成物は、静電複写方式、電子写真方式、または、乾式複写方式の印刷または複写装置で用いられる。かかる装置では、導電層上に光伝導性絶縁層を含む結像部材またはプレートは、最初に光伝導性絶縁層の表面を均一に帯電させることにより結像される。プレートはその後、例えば、光である、活性化電磁放射線のパターンに露光され、光伝導性絶縁層の照射領域で選択的に電荷を消散させ、非照射領域で静電潜像を残す。静電潜像はその後、例えば現像剤組成物からの、しっかりと分割された検電トナー粒子を光伝導性絶縁層の表面に堆積させることによって可視画像を形成するため、現像されうる。得られた可視トナー画像は、紙等の適切な受容基材に転写されうる。

10

【0003】

ゼロックスは、そのトナー母粒子製品の製造において、2つの製造戦略、化学的トナー法（EAすなわち“乳化凝集”技術として知られる）および従来型の製造法を用いている。丸められたトナー粒子は、主として、EA化学的トナー法によって製造される。

【0004】

EA化学的トナー法では、原料は、水、界面活性剤、および、高負荷の均質化機器を用いて溶液に分散される。このEA化学的トナー法は、水を大量に消費し、多大な時間を必要とする。化学的凝集法は、目的の大きさまでトナー粒子を成長させるために用いられる。これらのトナー粒子は、その後バッチ法で丸められ、これは融合として知られている。この融合処理では、薬品スラリーの1回分は、容器または反応器で混合され、ラテックス樹脂のガラス転移温度（T_g）より高い温度に加熱される。この処理の目的は、丸い粒子を得ることである。丸い粒子は、形状係数0.97から1.0を有し、製品によって異なる。

20

【0005】

従来型のトナー粒子製造に関しては、この従来型トナー技術では、押し出しと物理的な粉碎処理によって、不規則な形状のトナー粒子を製造する。この方法では、押し出し機の材料は、物理的に粉碎され、分級されて、所望の粒度と分布を達成する。他のトナー粒子製造業者は、従来型で製造されたトナー粒子を、特殊な粉碎と混合処理によって表面改質するための方法を探索している。ゼロックスは、かかる従来型粒子を丸めるための機器、例えば、ホソカワサイクロミックスの使用の実現可能性を研究している。ホソカワサイクロミックスを用いたこの方法においては、この機器は、添加剤、熱、機械的せん断、および攪拌を用いて、丸い粒子を作ることを試みる。これは、極めて時間がかかり、非効率的で、大量のエネルギーを必要とする。従来型で製造されたトナー粒子を丸い粒子にするために改質する方法は、例えば、多数の時間、通常3時間超を要する。さらに、従来型で製造されたトナー粒子を丸い粒子にするために改質する方法は、従来型で製造されたトナー粒子の内部構造を損傷しうる。

30

【0006】

より効率的で、時間がはるかにかかりず、一貫したトナー製品が得られ、従来型トナー粒子の内部構造に影響を与えず、エネルギー消費の削減を可能にする、丸い粒子の製造を可能にする従来型トナー粒子法を提供することが望まれるであろう。

40

【0007】

同様に、磁気インク文字認識（MICR）用の乾式複写方式のトナーは、検査スキャナ（またはMICR読取機）に磁気的に符号化された文字列を読み取らせるため、いくらかの残留磁気と保磁力を必要とする。これらのトナーは、通常、マグネタイト（例えば、酸化鉄）をトナー粒子にドープすることによって得られる。マグネタイトは、典型的には針状で、0.1ミクロンから0.6ミクロンの範囲の比較的大きな寸法を有する。低保持性のマグネタイトの要求を実現するため、これら粒子の大量の添加（30から50%）が必

50

要とされる。ゼロックスでは、現在、従来の”バンパリー”法によって、または、押出し技術を用いてMICR粒子を製造している。そして、微粉碎および分級のようなエネルギーを大量に消費する方法が、粒子を必要な大きさに解体するために採用される。しかしながら、これらエネルギーを大量に消費する方法は、高コストにつながる。例えば、現在の磁性トナーは、通常、従来の手順で製造され、ここでは、マグネタイトは樹脂およびワックスと混合されかつ、押出されるか、または、機械的に破壊されるこの混合物の厚板を伴うバンパリー法によって製造される。

【0008】

長年にわたって、磁気EAトナーの製造が望まれている。EA MICRトナーは、この方法が水系であり、過度の加熱が少なく、従来の方法よりも環境に優しいことからほしい。このすべては、より低いトナーコストにつながる。

10

【0009】

MICRトナー粒子に求められる主なEA特性の一つは、高真円度のMICR粒子を作ることである。これは、従来のトナー法では達成するのが困難なことが証明されている。その理由は、針状マグネタイトの大きな粒度（すなわち、0.1から0.6ミクロン）が、ラテックス（粒度はおよそ0.2ミクロン）への取り込みを極めて困難にしているためである。これは、マグネタイトをEA粒子に取り込み、かつ、順調に凝集、その後融合されることへの課題につながる。より大きなマグネタイト粒度は、より良い摩擦および画像密度をもたらしうる。より高いマグネタイトの読み込みは、MICRトナーの可読性にも役立つ。しかしながら、この大きなマグネタイトのサイズ、添加量要求、および高密度は、これらのタイプの粒子が分散および安定化するのを困難にする。それ故、EAトナーへの組み込みは困難である。

20

【0010】

さらに、マグネタイトの添加量と真円度は、通常反比例する。高マグネタイト濃度は、粒子形成に使用可能なラテックスの量を減じる可能性があり、粒子を球状化するために十分な樹脂をその表面に確保することは、一番の関心事の一つである。球状の形状を実現することは、EAトナーの機械性能を改良する。別の問題は、要求されるマグネタイトの添加量が、受け入れがたい粒子形態と、起伏のある表面構造をもたらす可能性があり、これが、トナー添加物の混合に負の影響を与える。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本開示は、迅速かつ効率的にトナー母粒子を丸めるための新規な方法に関する。この方法は、ゼロックスの従来のトナー法の一部として、トナー母粒子を押し出し、粉碎、および分級した後に行われる。本方法は、高生産性かつ低滞留時間型の熱交換器システムを利用する。この新しい方法は、粒子を迅速に球状化しつつ、均一性を高めることによって、従来型で生産された粒子をよりEAに近づける連続法である。これは、最終的には、既存のトナー用の機械やその部分組立品における流れや転写効率等の、または新製品での使用のためのトナー特性を改良する。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の典型的な実施の形態において、従来型トナー粒子を丸めるための連続法は、分散剤および／または液体を、乾燥トナー粒子と混ぜ合わることによって従来型トナー粒子スラリーを形成し、この従来型トナー粒子スラリーをそのガラス転移温度を超える第一の温度に加熱して、融着トナー粒子スラリーを形成し、滞留時間の経過後、前記ガラス転移温度よりも低い第二の温度にこの融着トナー粒子スラリーを急冷し、この急冷粒子スラリーを出口で回収することを具備し、この急冷トナー粒子スラリーにおける従来型トナー粒子の真円度は、およそ0.940から0.999であり、前記加熱、急冷、および回収段階に必要な時間は、20分未満である。さらに、本発明の連続法は、前記従来型トナー粒子の内部構造の攪乱を最小限にする。本発明の連続法はまた、MICRトナー粒子に適

50

用することも可能である。

【0013】

本発明の実施の形態において、加熱、急冷、および回収段階に必要な時間は、20分未満である。本発明の実施の形態において、滞留時間は、約10秒から15分である。本発明の実施の形態において、第二の熱交換器で融着トナースラリーの急冷に先だってとらえられた熱エネルギーは、トナー粒子スラリーのその後の流れでの融着に先立って、トナー粒子スラリーに伝達される。

【0014】

トナー粒子の新規な連続融着を実践するための装置は、流入通路、流入通路に連結された第一の熱交換器、第一の熱交換器に連結された滞留時間コイル、滞留時間コイルに連結された冷却装置、および、冷却装置に連結された流出通路を具備し、トナー粒子スラリーは、流入通路から第一の熱交換器と滞留時間コイルに移されて融着トナー粒子スラリーとなり、融着トナー粒子スラリーは、冷却装置に移されて急冷トナー粒子スラリーとなり、その後、流出通路に移され、ここで、急冷トナー粒子スラリーの従来型トナー粒子の真円度は、おおよそ0.940から0.999であり、加熱、急冷、および回収段階に必要な時間は、20分未満である。さらに、本発明の連続法は、従来型トナー粒子の内部構造の攪乱を最小限にする。

【0015】

プリントヘッドでのインクジェット不全を視覚的に検出可能にする、インクジェット印刷装置の上記の態様とその他の特徴は、以下の記述において添付の図面と関連させて説明する。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、本開示の方法を実践するために適した第一の典型的な装置を説明する概略図である。

【図2】図2は、本開示の方法を実践するために適した第二の典型的な装置を説明する概略図を示す。

【図3】図3は、本開示の方法を実践するために適した第三の典型的な装置を説明する概略図を示す。

【図4A】図4Aは、従来技術についての、真円度の結果を示す表と粒子の写真である。

【図4B】図4Bは、トナー粒子が、本発明の連続融着処理にかけられた後の真円度の結果を示す表と粒子の写真である。

【図4C】図4Cは、トナー粒子が、本発明の連続融着処理にかけられた後の真円度の結果を示す表と粒子の写真である。

【図5A】図5Aは、未融着の粒子の光学顕微鏡写真である。

【図5B】図5Bは、融着後の急冷粒子の光学顕微鏡写真である。

【図5C】図5Cは、未融着の粒子のSEM像である。

【図5D】図5Dは、融着後の急冷粒子のSEM像である。

【図6A】図6Aは、異なる倍率における未融着の粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図6B】図6Bは、異なる倍率における融着後の急冷粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図6C】図6Cは、異なる倍率における未融着の粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図6D】図6Dは、異なる倍率における融着後の急冷粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図6E】図6Eは、異なる倍率における未融着の粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図6F】図6Fは、異なる倍率における融着後の急冷粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

10

20

30

40

50

【図 7 A】図 7 A は、本発明の実施の形態に従う、注入口における最初のトナー粒子の、異なる倍率における透過型電子顕微鏡写真である。

【図 7 B】図 7 B は、本発明の実施の形態に従う、出口における融着後の急冷トナー粒子の、異なる倍率における透過型電子顕微鏡写真である。

【図 7 C】図 7 C は、本発明の実施の形態に従う、注入口における最初のトナー粒子の、異なる倍率における透過型電子顕微鏡写真である。

【図 7 D】図 7 D は、本発明の実施の形態に従う、出口における融着後の急冷トナー粒子の、異なる倍率における透過型電子顕微鏡写真である。

【図 7 E】図 7 E は、本発明の実施の形態に従う、注入口における最初のトナー粒子の、異なる倍率における透過型電子顕微鏡写真である。

【図 7 F】図 7 F は、本発明の実施の形態に従う、出口における融着後の急冷トナー粒子の、異なる倍率における透過型電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本書に開示されたシステムと方法のための環境、および前記システムと方法の詳細の概略的把握のため、図面を参照する。図面においては、全般にわたって、同種の参照番号は、同種の要素を指定するために使用されている。ここで、置き換え可能に使用されてもよい”印刷装置”と”画像装置”という単語は、デジタル複写機、製本機械、ファクシミリ装置、多機能機等の、あらゆる目的のためのプリント出力機能を行うあらゆる装置を包含する。さらに、印刷装置とは、媒体上に材料を構成して画像を形成し、この媒体が、回収または次の印刷装置によるさらなる印刷のために、この印刷装置を出る前に、この画像を固定および／または硬化させる装置である。

【0018】

トナー製造

実施の形態において、本開示のトナーは、当業者の知識の範囲内の方法と装置を用いた溶融混合によって形成されうる。例えば、トナー材料の溶融混合は、上記成分の粒子を物理的に混ぜ合わせ、またはブレンドし、その後、例えば、押し出し機またはバンパリー／二段圧延装置で溶融混合することによって達成されうる。適温を前記押し出し機または同様の装置に適用することができ、例えば、約 65 から約 200 、実施の形態において、約 80 から約 120 である。

【0019】

樹脂（類）、ワックス、もしあれば、着色剤、およびその他の添加剤を含むトナーの成分は、トナー押出し物が所望の着色剤と添加剤の組成を有するように混合されうる。実施の形態では、このトナー押出し物は、その後、当業者の知識の範囲内の方法、例えば造粒機、フィッツミル、ピンミル、グラインダー、分類器、添加剤混合機、選別機、それらの組合せ、および同様のものによる方法を用いて、ここでは時々”造粒”と言うが、ペレットまたは粗粉碎形状に分けられうる。ここで、”造粒”とは、トナー押出し物をペレット、粗粉碎形状、または粗粒子にするために使用されうる、当業者の知識の範囲内の任意の方法を含んでよく、また、”ペレット”は、ペレット形状、粗粉碎形状、粗粒子、または、任意の他の同様の形状に分けられたトナー押出し物を含む。

【0020】

樹脂

任意の適切な樹脂が、本開示のトナーの形成において使用されうる。かかる樹脂は、同様に、任意の適切なモノマーからなりうる。任意の採用モノマーは、使用される特定のポリマーに応じて選択されうる。

【0021】

実施の形態において、前記樹脂は、例えば、スチレンアクリレート系樹脂、スチレンブタジエン系樹脂、スチレンメタクリレート系樹脂、および、より具体的には、ポリ（スチレン-アクリル酸アルキル）、ポリ（スチレン-1,3-ジエン）、ポリ（スチレン-メタクリル酸アルキル）、ポリ（スチレン-アクリル酸アルキル-アクリル酸）、ポリ（ス

チレン - 1, 3 - ジエン - アクリル酸)、ポリ(スチレン - メタクリル酸アルキル - アクリル酸)、ポリ(メタクリル酸アルキル - アクリル酸アルキル)、ポリ(メタクリル酸アルキル - アクリル酸アリール)、ポリ(メタクリル酸アリール - アクリル酸アルキル)、ポリ(メタクリル酸アルキル - アクリル酸)、ポリ(スチレン - アクリル酸アルキル - アクリロニトリル - アクリル酸)、ポリ(スチレン - 1, 3 - ジエン - アクリロニトリル - アクリル酸)、ポリ(アクリル酸アルキル - アクリロニトリル - アクリル酸)、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 - イソブレン)、ポリ(メチルスチレン - イソブレン)、ポリ(メタクリル酸メチル - イソブレン)、ポリ(メタクリル酸エチル - イソブレン)、ポリ(メタクリル酸プロピル - イソブレン)、ポリ(メタクリル酸ブチル - イソブレン)、ポリ(アクリル酸メチル - イソブレン)、ポリ(アクリル酸エチル - イソブレン)、ポリ(アクリル酸プロピル - イソブレン)、ポリ(アクリル酸ブチル - イソブレン)、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 - 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)、ポリ(スチレン - ブタジエン)、ポリ(スチレン - メタクリル酸ブチル)、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 - メタクリル酸ブチル - アクリル酸)、ポリ(メタクリル酸ブチル - アクリル酸)、ポリ(アクリロニトリル - アクリル酸ブチル - アクリル酸)、およびそれらの組合せを含むポリマー樹脂でよい。前記ポリマーは、ブロック、ランダム、または交互共重合体であつてよい。

【0022】

別の実施の形態では、本開示のトナーを形成するために使用される樹脂は、ポリエステル樹脂でよい。かかるポリエステル樹脂は、非晶性樹脂、結晶性樹脂、および/またはそれらの組合せでよい。別の実施の形態では、前記樹脂を形成するために使用されるポリマーは、米国特許第6,593,049号明細書および米国特許第6,756,176号明細書に記載の樹脂を含むポリエステル樹脂でよい。適切な樹脂は、米国特許第6,830,860号明細書に記載の非晶性ポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂の混合物もまた含みうる。

【0023】

実施の形態において、適切な非晶性樹脂は、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリブチレン、ポリイソブチレン、エチレン - プロピレンコポリマー、エチレン - 酢酸ビニルコポリマー、ポリプロピレン、それらの組合せ、等を含む。使用されうる非晶性樹脂の例としては、アルカリスルホン化ポリエステル樹脂、分岐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、および分岐アルカリスルホン化ポリイミド樹脂が挙げられる。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 - 5 - スルホイソフタレート)、コポリ(プロポキシル化ビスフェノールA - フマレート) - コポリ(プロポキル化ビスフェノールA - 5 - スルホイソフタレート)、コポリ(エトキシル化ビスフェノールA - フマレート) - コポリ(エトキシル化ビスフ

10

20

30

40

50

エノールA - 5 - スルホイソフタレート)、およびコポリ(エトキシル化ビスフェノールA - マレート) - コポリ(エトキシル化ビスフェノールA - 5 - スルホイソフタレート)の金属またはアルカリ塩等のアルカリスルホン化ポリエステル樹脂が実施の形態において有用であってよく、ここでアルカリ金属は、例えば、ナトリウム、リチウム、またはカリウムイオンである。

【0024】

実施の形態において、不飽和非晶性ポリエステル樹脂が樹脂として使用されうる。かかる樹脂の例としては、米国特許第6,063,827号明細書に記載のものが挙げられる。典型的な不飽和非晶性ポリエステル樹脂としては、これに限定されないが、ポリ(プロポキシル化ビスフェノール-c o - フマレート)、ポリ(エトキシル化ビスフェノール-c o - フマレート)、ポリ(ブチロキシル化ビスフェノール-c o - フマレート)、ポリ(c o - プロポキシル化ビスフェノール-c o - エトキシル化ビスフェノール-c o - フマレート)、ポリ(1,2-プロピレンフマレート)、ポリ(プロポキシル化ビスフェノール-c o - マレート)、ポリ(エトキシル化ビスフェノール-c o - マレート)、ポリ(ブチロキシル化ビスフェノール-c o - マレート)、ポリ(c o - プロポキシル化ビスフェノール-c o - エトキシル化ビスフェノール-c o - マレート)、ポリ(1,2-プロピレンマレート)、ポリ(プロポキシル化ビスフェノール-c o - イタコネート)、ポリ(エトキシル化ビスフェノール-c o - イタコネート)、ポリ(ブチロキシル化ビスフェノール-c o - イタコネート)、ポリ(c o - プロポキシル化ビスフェノール-c o - エトキシル化ビスフェノール-c o - イタコネート)、ポリ(1,2-プロピレンイタコネート)、およびそれらの組合せが挙げられる。

【0025】

ビニル二塩基酸またはビニルジエステルを含む、非晶性ポリエステルの製造に使用される二塩基酸あるいはジエステルの例としては、ジカルボン酸やジエステルが挙げられ、例えば、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、フマル酸、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、シス-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、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、コハク酸、無水コハク酸、ドデシルコハク酸、ドデシルコハク酸無水物、グルタル酸、無水グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、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、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、およびこれらの組合せ等である。前記有機二塩基酸またはジエステルは、例えば、樹脂の約40から約60モル%、実施の形態において、樹脂の約42から約52モル%、実施の形態において、樹脂の約45から約50モル%の量存在しうる。

【0026】

前記非晶性ポリエステルの生成において使用されうるジオールの例としては、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、ヘキサンジオール、2,2ジメチルプロパンジオール、2,2,3トリメチルヘキサンジオール、ヘブタンジオール、ドデカンジオール、ビス(ヒドロキシエチル)ビスフェノールA、ビス(2ヒドロキシプロピル)ビスフェノールA、1,4シクロヘキサンジメタノール、1,3シクロヘキサンジメタノール、キシレンジメタノール、シクロヘキサンジオール、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、ジプロピレングリコール、ジブチレングリコール、およびこれらの組合せが挙げられる。選択された有機ジオールの量は可変で、例えば、樹脂の約40から約60モル%、実施の形態において、樹脂の約42から約55モル%、実施の形態において、樹脂の約45から約53モル%の量存在しうる。

【0027】

実施の形態において、適切なポリエステル樹脂は、下記式(I) # # S T R 0 0 0 0 1 # # のポリ(プロポキシル化ビスフェノールA-c o - フマレート)樹脂等の非晶性ポリ

10

20

30

40

50

エステルでよく、 m は約5～約1000であってよい。かかる樹脂とそれらの製造方法の例としては、米国特許第6,063,827号明細書に開示されたものが挙げられる。

【0028】

いくつかの実施の形態において、前記非晶性樹脂は、架橋されてもよい。一例が米国特許第6,359,105号明細書に記載されている。例えば、架橋は、非晶性樹脂を、ここでは実施の形態において開始剤とも言う、架橋剤と組み合わせることによって実践される。適切な架橋剤の例としては、これに限定されないが、例えば、有機過酸化物およびアゾ化合物等の、フリーラジカルまたは熱開始剤が挙げられる。

【0029】

実施の形態において、本開示のトナーを形成するために使用される非晶性樹脂は、1以上のバイオ系非晶性ポリエステル樹脂の、任意に上記の別の非晶性樹脂との組合せであってよい。ここで、バイオ系樹脂とは、石油化学製品の代わりに植物油等の生物学的資源由来の、樹脂または樹脂処方である。環境影響が少ない再生可能ポリマーとして、それらの主な利点は、それらが、限りある資源である石油化学製品への依存を減らすということであり、それらは、大気から炭素を隔離する。バイオ樹脂は、実施の形態において、例えば、樹脂の少なくとも一部が、動物、植物、それらの組合せ等の天然生物学的材料由来である樹脂を含む。実施の形態において、前記樹脂の少なくとも一部は、天然トリグリセリド植物油（例えば、菜種油、大豆油、ヒマワリ油）または、カシューナッツ殻液（C N S L）等のフェノール系植物油、それらの組合せ等の材料由来でよい。適切なバイオ系非晶性樹脂は、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリイソブチレート、およびポリオレフィン、それらの組合せ等を含む。いくつかの実施の形態では、前記バイオ系樹脂は、生分解性である。

【0030】

使用されうる非晶性バイオ系ポリマー樹脂の例としては、米国特許第5,959,066号明細書、米国特許第6,025,061号明細書、米国特許第6,063,464号明細書、ならびに米国特許第6,107,447号明細書、および、米国特許出願公開第2008/0145775号明細書ならびに米国特許出願公開第2007/0015075号明細書に記載されているように、大豆油の脂肪ダイマー酸、脂肪ダイマーニ塩基酸、または脂肪ダイマージオール、D-イソソルビド、および/または、L-チロシンおよびグルタミン酸等のアミノ酸を含むモノマー由来のポリエステルが挙げられる。実施の形態において、先の何れかの組合せも使用されうる。適切な非晶性バイオ系樹脂は、Advanced Image Resources (AIR) より、BIOREZ (商標) 13062およびBIOREZ (商標) 15062の商品名で市販のものを含む。実施の形態において、使用されうる適切な非晶性バイオ系ポリマー樹脂は、大豆油ダイマー酸、イソソルビド（トウモロコシデンプンから得られる）を含んでいてもよく、この非晶性バイオ系ポリマー樹脂の残りがテレフタル酸ジメチル (DMT) であってよい。別の適切なバイオ系ポリマー樹脂は、D-イソソルビド約43.8重量%、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸約42.7重量%、および大豆油ダイマー酸約13.4重量%を含みうる。

【0031】

実施の形態において、適切な非晶性バイオ系樹脂は、ガラス転移温度が約45から約70、実施の形態において約50から約65、重量平均分子量 (M_w) が約2,000から約200,000、実施の形態において約5,000から約100,000、グルバーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した数平均分子量 (M_n) が約1,000から約10,000、実施の形態において約2,000から約8,000、分子量分布 (M_w / M_n) が約2から約20、実施の形態において約3から約15、および約130における粘度が約10 Pa · S から約100000 Pa · S、実施の形態において約50 Pa · S から約10000 Pa · S を有しうる。

【0032】

前記バイオ系ポリマー樹脂は、酸価約7 mg KOH / g から約50 mg KOH / g、実施の形態において、約9 mg KOH / g から約48 mg KOH / g、実施の形態において

10

20

30

40

50

、約9.4mg KOH / gを有しうる。

【0033】

使用される場合には、前記非晶性バイオ系樹脂は、例えば、トナー粒子を形成するために用いられる成分の約1から約95重量%、実施の形態において、トナー粒子を形成するために用いられる成分の約5から約50重量%の量存在しうる。実施の形態において、前記非晶性バイオ系ポリエステル樹脂は、粒度が直径約50nmから約250nm、実施の形態において、直径約75nmから225nmを有しうる。

【0034】

実施の形態において、適切なラテックス樹脂粒子は、上記BIOREZ(商標)樹脂等の1以上の非晶性バイオ系樹脂を、任意に上記非晶性樹脂の1以上との組合せで、任意に下記結晶性樹脂との組合せで含みうる。

10

【0035】

上記のように、前記非晶性樹脂は、結晶性樹脂と組み合わせてもよい。前記結晶性樹脂は、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、またはエチレン-プロピレンコポリマー等、ポリイソブチレート、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、それらの組合せ、等でよい。実施の形態において、前記結晶性樹脂は、スルホン化されていてもよい。

【0036】

前記結晶性樹脂は、有機ジオールと有機二塩基酸を重縮合触媒の存在下で反応させる、重縮合法で製造されうる。

20

【0037】

有機ジオールの例としては、1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール等の、炭素数約2から約8の脂肪族ジオール；ナトリウム2-スルホ-1,2-エタンジオール、リチウム2-スルホ-1,2-エタンジオール、カリウム2-スルホ-1,2-エタンジオール、ナトリウム2-スルホ-1,3-プロパンジオール、カリウム2-スルホ-1,3-プロパンジオール等のアルカリスルホ脂肪族ジオール、それらの混合物、等が挙げられる。前記脂肪族ジオールは、樹脂の約45から約50モル%、実施の形態において、樹脂の約47から約49モル%の量存在してもよく、前記アルカリスルホ脂肪族ジオールは、樹脂の約1から約10モル%、実施の形態において、樹脂の約2から約8モル%の量存在することができる。

30

【0038】

前記結晶性樹脂の製造に適する有機二塩基酸また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、スペリン酸、アゼライン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マロン酸、およびメサコン酸；それらのジエステルまたは無水物；および、アルカリスルホ有機二塩基酸、例えば、ナトリウム、リチウム、またはカリウム塩である、5-スルホイソフタル酸ジメチル、5-スルホイソフタル酸ジアルキル、4-スルホ-1,8-ナフタル酸無水物、4-スルホフタル酸、4-スルホフタル酸ジメチル、4-スルホフタル酸ジアルキル、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、スルホテレフタル酸ジメチル、5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸ジアルキル、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-スルホヘキサンジオール、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、またはそれらの組合せが挙げられる。前記有機二塩基酸は、例えば、樹脂の約40から約50モル%、実施の形態において、樹脂の約42から約48モル%の量存在してもよく、前記アルカリスルホ脂肪族二塩基酸は、樹脂の約1から約10モル%、実施の形態において、樹脂の約2から約8モル%の量存在することができる。

40

50

できる。

【0039】

実施の形態において、前記結晶性ポリエステル材料は、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、およびそれらの組合せ等のアルコールと、フマル酸、コハク酸、シュウ酸、アジピン酸、およびそれらの組合せ等のジカルボン酸を含むモノマー系に由来してもよい。例えば、実施の形態において、前記結晶性ポリエステルは、1,4-ブタンジオール、アジピン酸、およびフマル酸に由来してもよい。

【0040】

実施の形態において、有機ジオールと有機二塩基酸の化学量論的等モル比が利用されうる。しかしながら、場合によっては、有機ジオールの沸点が約180から約230の場合に、過剰量のジオールを使用して、重縮合過程で除去してもよい。

10

【0041】

前記結晶性または非晶性ポリエステルの製造のために適切な重縮合触媒は、テトラアルキルチタネート、ジブチル錫オキシド等のジアルキル錫オキシド、ジブチル錫ジラウレート等のテトラアルキル錫、ブチル錫オキシドヒドロキシド等のアルキル錫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、酸化第一錫、あるいはそれらの組合せを含む。触媒は、例えば、ポリエステル樹脂を生成するために使用される原料二塩基酸またはジエステルに基づいて約0.01モル%から約5モル%、実施の形態において、ポリエステル樹脂を生成するために使用される原料二塩基酸またはジエステルに基づいて、樹脂の約0.5から約4モル%の量使用されうる。

20

【0042】

使用される触媒の量は変わることがあり、例えば、樹脂の約0.01から約1モル%の量で選択可能である。さらに、有機二塩基酸の代わりに、前記過程中でアルコール副産物を生成する有機ジエステルもまた選択することができる。

【0043】

適切な結晶性樹脂は、実施の形態においては、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-スクシネート)、ポリ(プロピレン-スクシネート)、ポリ(ブチレン-スクシネート)、ポリ(ペンチレン-スクシネート)、ポリ(ヘキシレン-スクシネート)、ポリ(オクチレン-スクシネート)、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-ドデカノエート)、ポリ(ノニレン-セバケート)、ポリ(ノニレン-デカノエート)、コポリ(エチレン-フマレート)、コポリ(エチレン-セバケート)、コポリ(エチレン-フマレート)、コポリ(エチレン-デカノエート)、コポリ(エチレン-フマレート)、コポリ(エチレン-ドデカノエート)、およびそれらの組合せを含む。

30

【0044】

実施の形態において、前記結晶性樹脂は、炭素数約8未満、実施の形態において、炭素数約2から約8、実施の形態において、炭素数約4から約6の炭素鎖を有するモノマーに基づく、短鎖長ポリエステルでよい。かかる樹脂は、例えば、花王株式会社(日本)から市販されている、1,4-ブタンジオール、フマル酸、およびアジピン酸の独自のブレンド、C P E S - A 3 C を含む。

40

【0045】

前記結晶性樹脂は、例えば、トナー成分の約5から約50重量%、実施の形態において、トナー成分の約10から約35重量%の量存在しうる。前記結晶性樹脂は、様々な融点、例えば、約70から約150、実施の形態において、約80から約140を有しうる。前記結晶性樹脂は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(G P C)で測定した数平均分子量(M_n)が、例えば、約1,000から約50,000、実施の形態に

50

おいて約2,000から約25,000、かつ、ポリスチレン標準を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)が、例えば、約2,000から約100,000、実施の形態において、約3,000から約80,000を有し、前記結晶性樹脂の分子量分布(M_w / M_n)は、例えば、約1から約6、実施の形態において約2から約4でありうる。

【0046】

1または2以上の樹脂が使用されうる。実施の形態において、2以上の樹脂が使用される場合、前記樹脂は、任意の適切な比(例えば、重量比)、例えば、約1%(第一の樹脂) / 99%(第二の樹脂)から約99%(第一の樹脂) / 1%(第二の樹脂)、実施の形態において、約4%(第一の樹脂) / 96%(第二の樹脂)から約96%(第一の樹脂) / 4%(第二の樹脂)でよい。前記樹脂が非晶性樹脂、結晶性樹脂、およびバイオ系非晶性樹脂を含む場合、前記3つの樹脂の重量比は、約97%(非晶性樹脂) : 2%(結晶性樹脂) : 1%(バイオ系非晶性樹脂)から約92%(非晶性樹脂) : 4%(結晶性樹脂) : 4%(バイオ系非晶性樹脂)でよい。

10

【0047】

実施の形態において、前記樹脂は、縮合重合法で形成されうる。別の実施の形態では、前記樹脂は、乳化重合法で形成されてもよい。

【0048】

着色剤

添加される着色剤として、染料、顔料、染料混合物、顔料混合物、染料と顔料の混合物、等の様々な既知の適切な着色剤が前記トナーに含まれうる。

20

【0049】

適切な着色剤の例として、REGAL 330(登録商標)のようなカーボンブラック;マグネタイト類、例えば、MobayマグネタイトMO8029(商標)、MO8060(商標);Columbianマグネタイト;MAPICO BLACKS(商標)および表面処理マグネタイト;PfizerマグネタイトCB4799(商標)、CB5300(商標)、CB5600(商標)、MCX6369(商標);Bayerマグネタイト、BAYFERROX 8600(商標)、8610(商標);Northern Pigmentsマグネタイト、NP-604(商標)、NP-608(商標);MagonoxマグネタイトTMB-100(商標)またはTMB-104(商標);等に言及できる。着色顔料としては、シアン、マゼンタ、黄、赤、緑、茶、青、またはそれらの混合物が選択されうる。通常、シアン、マゼンタ、または黄色顔料または染料またはそれらの混合物が使われる。前記顔料または顔料類は、通常水系顔料分散体として使用される。

30

【0050】

具体的な顔料の例としては、SUN Chemicals製SUNS PERSE 6000、FLEXIVERSE、およびAQUATONE水系顔料分散体、Paul Uhlich & Company, Inc.より入手可能なHELIOPEN BLUE L6900(商標)、D6840(商標)、D7080(商標)、D7020(商標)、PYLAM OIL BLUE(商標)、PYLAM OIL YELLOW(商標)、PIGMENT BLUE 1(商標)、オンタリオ州トロントDominion Color Corporation, Ltd.より入手可能なPIGMENT VIOLET 1(商標)、PIGMENT RED 48(商標)、LEMON CHROME YELLOW DCC 1026(商標)、E.D.TOLUIDINE RED(商標)、およびBON RED C(商標)、Hoechst製NOVOPERM YELLOW FGL(商標)、HOSTAPERM PINK E(商標)、および、E.I. DuPont de Nemours & Companyより入手可能なCINQUASIA MAGENTA(商標)等が挙げられる。通常、選択されうる着色剤は、黒、シアン、マゼンタ、または黄、およびそれらの混合物である。マゼンタの例としては、2,9-ジメチル置換キナクリドン、およびC.I.60710としてカラーインデックスに識別されるアントラキノン染料C.I. Disperse Red 15、C.I. 2

40

50

6050としてカラーインデックスに識別されるジアゾ染料C.I.Solvent Red 19等が挙げられる。シアンの具体例としては、テトラ(オクタデシルスルホニアミド)フタロシアニン銅、C.I.74160としてカラーインデックスに記載されるX-銅フタロシアニン顔料C.I.Pigment Blue、Pigment Blue 15:3、および、C.I.69810としてカラーインデックスに識別されるAnthrathrone Blue, Special Blue X-2137等が挙げられる。黄の具体例は、ジアリライドイエロー-3, 3'-ジクロロベンジジンアセトアセトアニリド、C.I.12700としてカラーインデックスに識別されるモノアゾ顔料C.I.Solvent Yellow 16、Foron Yellow SE/GLNとしてカラーインデックスに識別されるニトロフェニルアミンスルホニアミドC.I.Disperse Yellow 33、2,5ジメトキシ-4-スルホアニリドフェニルアゾ-4'-クロロ-2,5-ジメトキシフェニルアセトアセトアニリド、および、Permanent Yellow FGLである。MAPICO BLACK(商標)とシアン成分の混合物等の着色マグネタイトもまた着色剤として選択されうる。その他の既知の着色剤、例えば、Levanyl Black A-SF(Miles, Bayer)およびSunperse Carbon Black LHD 9303(Sun Chemicals)、および、有色色素、例えば、Neopen Blue(BASF)、Sudan Blue OS(BASF)、PV Fast Blue B2G01(American Hoechst)、Sunperse Blue BHD 6000(Sun Chemicals)、Irgalite Blue BCA(Ciba-Geigy)、Paliogen Blue 6470(BASF)、Sudan III(Matheson, Coleman, Bell)、Sudan II(Matheson, Coleman, Bell)、Sudan IV(Matheson, Coleman, Bell)、Sudan Orange G(Aldrich)、Sudan Orange 220(BASF)、Paliogen Orange 3040(BASF)、Ortho Orange OR 2673(Paul Uhlich)、Paliogen Yellow 152、1560(BASF)、Lithol Fast Yellow 0991K(BASF)、Paliotol Yellow 1840(BASF)、Neopen Yellow(BASF)、Novoperm Yellow FG 1(Hoechst)、Permanent Yellow YE 0305(Paul Uhlich)、Lumogen Yellow D0790(BASF)、Sunperse Yellow YHD 6001(Sun Chemicals)、Suco-Gelb L1250(BASF)、Suco-Yellow D1355(BASF)、Hostaperm Pink E(American Hoechst)、Fanal Pink D4830(BASF)、Cinquasia Magenta(DuPont)、Lithol Scarlet D3700(BASF)、Toluidine Red(Aldrich)、Scarlet for Thermoplast NSD PS PA(Ugine Kuhlmann of Canada)、E.D.Toluidine Red(Aldrich)、Lithol Rubine Toner(Paul Uhlich)、Lithol Scarlet 4440(BASF)、Bon Red C(Dominion Color Company)、Royal Brilliant Red RD-8192(Paul Uhlich)、Oracet Pink RF(Ciba-Geigy)、Paliogen Red 3871K(BASF)、Paliogen Red 3340(BASF)、Lithol Fast Scarlet L4300(BASF)、それらの組合せ、等も選択されうる。

【0051】

ワックス

任意に、ワックスは、前記樹脂と任意成分の着色剤とともにトナー粒子の形成に組み合わせられてもよい。含まれるとき、前記ワックスは、例えば、トナー粒子の約1重量%か

10

20

30

40

50

ら約25重量%、実施の形態において、トナー粒子の約5重量%から約20重量%の量存在しうる。

【0052】

選択されうるワックスは、例えば、重量平均分子量約200から約20,000、実施の形態において、約400から約5,000を有するワックスを含む。使用されうるワックスに含まれるのは、例えば、ポリオレフィンであり、Allied Chemical and Petroleum Corporationから市販されているようなポリエチレン、ポリプロピレン、およびポリブテンワックス等、例えば、Baker PetroleumのPOLYWAX(商標)ポリエチレンワックス、Michaelman, Inc.およびDaniels Products Companyから入手可能なワックスエマルション、Eastman Chemical Products, Inc.より市販のEPOLENE N-15(商標)、および、三洋化成株式会社より入手可能な低重量平均分子量ポリプロピレンVISCOL 550-P(商標)；カルナバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木蠅、およびホホバ油等の植物由来ワックス；蜜蠅等の動物系ワックス；鉱物系ワックスおよび石油系ワックス、例えば、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、およびフィッシャートロブシュワックス等；ステアリン酸ステアリルおよびベヘン酸ベヘニル等の、高級脂肪酸と高級アルコールから得られたエステルワックス；高級脂肪酸と一価または多価低級アルコールから得られたエステルワックス、例えば、ステアリン酸ブチル、オレイン酸プロピル、モノステアリン酸グリセリド、ジステアリン酸グリセリド、およびペンタエリスリトールテトラベヘネート等；高級脂肪酸と多価アルコール多量体から得られたエステルワックス、例えば、ジエチレングリコールモノステアレート、ジプロピレングリコールジステアレート、ジグリセリルジステアレート、およびトリグリセリルテトラステアレート等；ソルビタンモノステアレート等のソルビタン高級脂肪酸エステルワックス、および、ステアリン酸コレステリル等のコレステロール高級脂肪酸エステルワックスである。使用されうる官能化ワックスの例として挙げられるのは、例えば、アミン類、アミド類、例えば、Micro Powder Inc.より入手可能なAQUA SUPERSLIP 6550(商標)、SUPERSLIP 6530(商標)、フッ素化ワックス、例えば、Micro Powder Inc.より入手可能なPOLYFLUO 190(商標)、POLYFLUO 200(商標)、POLYSILK 19(商標)、POLYSILK 14(商標)、混合フッ素化、アミドワックス、例えば、Micro Powder Inc.から同様に入手可能なMICROSPERSION 19(商標)、イミド類、エステル類、4級アミン類、カルボン酸類、またはアクリルポリマーエマルション、例えば、すべてSC Johnson Waxより入手可能なJONCRYL 74(商標)、89(商標)、130(商標)、537(商標)、および538(商標)、および、Allied Chemical and Petroleum CorporationおよびSC Johnson Waxより入手可能な塩素化ポリプロピレンおよびポリエチレンである。上記のワックスの混合物と組合せもまた実施の形態において用いられる。ワックスは、例えば、定着ロールの離型剤として含まれうる。

【0053】

添加剤

本発明の実施の形態において、前記トナー粒子は、所望または必要に応じて、その他の任意成分の添加剤を含みうる。例えば、前記トナーは、任意の既知の電荷添加剤を約0.1から約10重量%、実施の形態において、トナーの約0.5から約7重量%の量含んでもよい。かかる電荷添加剤の例としては、ハロゲン化アルキルピリジニウム類、重硫酸塩類、米国特許第3,944,493号明細書、米国特許第4,007,293号明細書、米国特許第4,079,014号明細書、米国特許第4,394,430号明細書、および米国特許第4,560,635号明細書の電荷制御剤、アルミニウム錯体のような負電荷増大添加剤、等が挙げられる。さらに、前記トナー粒子は、トナー粒子の表面に存在し

10

20

30

40

50

うる流動助剤を含む、外添粒子と混合されてもよい。これらの添加剤の例として挙げられるのは、金属酸化物、例えば、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化錫、それらの混合物等；コロイド状および非晶性シリカ類、例えば、A E R O S I L (登録商標)、金属塩類、およびステアリン酸亜鉛を含めて脂肪酸金属塩類、酸化アルミニウム、酸化セリウム、およびそれらの混合物である。これら外部添加剤の各々は、トナーの約0.1重量%から約5重量%、実施の形態において、トナーの約0.25重量%から約3重量%の量存在しうる。適切な添加剤は、米国特許第3,590,000号明細書、米国特許第6,214,507号明細書、および米国特許第7,452,646号明細書に開示されたものを含む。

【0054】

トナー粒子

10

上記のトナー製造後に得られるトナー粒子は、以下の特性を有しうる：1) 平均体積粒径が約5ミクロンから約15ミクロン、実施の形態において、約5.5ミクロンから約12ミクロン；2) 数平均幾何サイズ分布(G S D n)および/または体積平均幾何サイズ分布(G S D v)が約1.0から約1.7、実施の形態において、約1.1から約1.6；3) ガラス転移温度が約30から約65、実施の形態において、約35から約51。

【0055】

前記トナー粒子の特性は、任意の適切な技術と装置で測定されうる。体積平均粒子径(D_{50v})、G S D v、およびG S D nは、メーカーの取扱説明書に従って操作される、ベックマンコールターマルチサイザー3等の計測器を用いて、測定されうる。代表的な試料採取は、次のようにして起こりうる：少量のトナー試料、約1gをとて25マイクロメーターの篩にかけてもよく、その後等張液に入れて約10%濃度とし、この試料をベックマンコールターマルチサイザー3で測定する。

20

【0056】

本発明の実施の形態において、本発明は、上述の方法を用いて形成されたトナー粒子を使用しうる。例えば、本発明は、押し出し、粉碎、および粒度仕様に分級されたシアンiG en母粒子であるトナー(Genetc 410-4323)を使用しうる。本開示によれば、前記トナー粒子は粉碎にかけられた後、下記の本発明の連続融着処理にかけられ、所望の真球度の粒子を得る。

30

【0057】

本発明は、MICRトナー粒子(例えば、Nuvera MICR粒子)等のトナー粒子に利用される。MICRトナー粒子は、押し出し、粉碎、および分級された後、濡らされてから、本発明の連続融着処理にかけられる。これは、より平滑な表面カプセル化をもたらし、より高濃度のマグネタイトの十分な組み込みを可能にする。

40

【0058】

トナー粒子の湿潤化

本発明の実施の形態において、乾燥トナー粒子は、トナー粒子スラリーを形成するために液体で濡らされてもよい。例えば、前記液体は、蒸留水、水酸化ナトリウム溶液等でよい。乾燥トナー粒子は、混合容器等の適切な反応器に入れられてもよい。従来技術の範囲内の混合容器が使用されうる。前記液体と前記乾燥トナー粒子は、前記混合容器で特定の時間混合されうる。この混合でトナー粒子スラリーが得られる。前記混合は、高速すなわち速い攪拌機速度で行われていてもよい。例えば、トナー粒子は、第一の量の液体と混合されうる。

【0059】

一実施形態において、前記液体は、水酸化ナトリウム溶液(pH9)3700グラムと、10%Ca1fax水溶液100グラムからなっていた。最終的にはこの液体は、iGenトナー粒子5重量%とCa1fax0.25重量%の分散体4リットルである。前記トナー粒子は、実験室用ミキサーで混合された。本発明の実施の形態において、追加の液体を、より良い性能のため、pHを上げるために加えた。例えば、一実験では、NaOHをさらに40グラム加えてpHを上げた。前記トナー粒子スラリーには、粗大物質(すな

50

わち、20ミクロンを超える)がなかった。本発明の実施の形態では、上記の混合は、2日間行われた。

【0060】

連続融着処理

図1は、本開示の連続融着処理の実践に用いることのできる装置100の様々な構成要素を説明する概略図である。図1は、本開示の方法を実践するために適切な第一の典型的な装置を説明する概略図である。この装置は、スラリーを加熱するための第一の熱交換器、滞留時間コイル、および、スラリーを急冷するための第二の熱交換器を具備する。図1に示すように、この装置は、注入口102、出口104、第一の熱交換器110、滞留時間コイル120、および第二の熱交換器130を具備する。前記熱交換器類は、流体が流れうる最初の、または第一の側と第二の側を有しうる。各側は、注入口と出口を有しうる。前記熱交換器類は、標準管形熱交換器、らせん状熱交換器、板状熱交換器、またはその他の熱交換装置でよい。本発明の実施の形態において、前記装置100は、貯蔵タンク170、ポンプ180、および受入タンク190をも具備しうる。

10

【0061】

トナー粒子スラリーは、貯蔵タンク170から第一の熱交換器110へ供給されうる。または、バッチ凝集法で、トナー粒子スラリーを直接第一の熱交換器110へ移してもよい。運転に先立って、トナー粒子スラリーは、約35から60の範囲の温度に熱してもよい。これは、トナー粒子スラリーの予備加熱と称してもよい。運転前のトナー粒子スラリーは、pHが2.5から6.5の範囲であってよい。

20

【0062】

本発明の実施の形態において、トナー粒子スラリーは、貯蔵タンク170から引出され、注入口102を通って第一の熱交換器110に移る。第一の熱交換器において、このトナー粒子スラリーは、トナー粒子のガラス転移温度よりも高い第一の温度にさらに加熱される。いくつかの実施の形態では、前記第一の温度は、70から約110であり、より限定的には、80からおよそ96である。ライン112は、トナー粒子スラリーを加熱するために用いられる熱二次流体を表し、ライン114は、第一の熱交換器110を出る、冷却された二次流体を表している。本発明の実施の形態において、前記熱二次流体は、温度が90から120の範囲でよい。

30

【0063】

本発明の実施の形態において、トナー粒子スラリーの投入流量は、240ml/分である。別の実施の形態では、トナー粒子スラリーの流量は、360ml/分である。本発明において、トナー粒子スラリーの流量は、200から600ml/分に及ぶ。

【0064】

本発明の別の実施の形態では、最終的なトナー粒子スラリーは、粒子を連続的に融着させるための熱交換器システム(例えば、第一の熱交換器110)へトナースラリーを導入する前に、凝集容器にてバッチ法で、樹脂のガラス転移温度より高い温度に予備加熱されてもよい。言い換えれば、別の容器(例えば、前記凝集容器)を用いて、トナースラリーを、第一の熱交換器110へ引き込む前に予備加熱する。熱交換器システムへスラリーを添加する前に、凝集容器にてスラリーを予備加熱することで、予備加熱段階を行うための反応設備の追加の部品の必要がなくなる。これによって、前記熱二次流体の第一の熱交換器110への導入の必要もなくなる。

40

【0065】

融着は、高温で生じる。加熱されたトナースラリーは、pH2.5から7.0を有する。すでに加熱されたトナー粒子スラリーは、この第一の温度を有しており、続いて、第一の熱交換器と搬送パイプ(第一の熱交換器110と滞留時間コイル120の間)で費やされた時間に加えて、凝集粒子が凝縮および融着するための局部的な融着滞留時間を要しうる。前記局部的な融着時間は、約10秒から10分でよく、約10秒から約10分を含み、約15秒から5分、または、約30秒から2分でもよい。この時間は、従来技術で2時間から3時間であった従来型トナー粒子を丸めるための時間からの顕著な改善である。

50

【0066】

前記融着滞留時間とは、トナー粒子スラリーが目的の温度で滞在する時間を言う。本発明の実施の形態では、図1に示すように、融着滞留時間は、加熱されたトナー粒子スラリーを滞留時間コイル120を通して流すことによって得られる。滞留時間コイル120は、内部容積124を囲む筐体122を具備しうる。滞留時間コイル120は、大径の管であってもよいし、より小径の比較的長い管であってもよい。局部的な融着滞留時間を増やすための多数の方法がある。搬送パイプの長さを増加させてもよい。別の方法として、あるいはそれに加えて、滞留時間コイル120の長さを増加させてもよい。これらの手法のどちらも、局部的な融着滞留時間を増加させる。

【0067】

滞留時間コイル120において、融着トナースラリーが形成される。融着トナー粒子の真円度は、融着トナースラリーのpH、流量、および温度を調整することによって制御されうる。より高い(所望の)真円度は、より高い温度、より低い流量、および/または、より低いpHで達成される。より高い真円度を達成する要因は、温度、流量、低pHの可能性があり、多数の異なる組合せが可能である。本発明のいくつかの実施の形態では、混合要素(すなわち、静的または回転)は滞留時間コイル120には存在しない。実施の形態では、滞留時間コイル120には、可動部がない。いくつかの実施の形態では、滞留時間コイル内での滞留時間の変動は、融着処理の出口における平均真円度分布の変動につながるため、流れのパターンは、栓流特性を有するべきである。

10

【0068】

本発明の別の実施の形態では、第一の熱交換器は、特大であってよく、それ故、融着が第一の熱交換器100で起こりうる。滞留時間コイル120は、あってもなくてもよい。滞留時間コイル120は、必要でないこともあり、これは、第一の熱交換器内で、高温の第一の温度が得られるように、第一の熱交換器が特大の場合でありうる。図2は、本開示の方法を実践するために適切な第二の典型的な装置を説明する概略図を示す。この装置200は、スラリーを加熱するための特大の熱交換器110、スラリーを急冷するための第二の熱交換器130を具備し、滞留時間コイル120を具備してもよい。滞留時間コイル120は、この実施の形態では、必要な態様ではないため、点線で示されている。図2では、第一の熱交換器110が図1より大きなサイズを有するものとして示されている。

20

【0069】

滞留時間コイル120または第一の熱交換器110(滞留時間コイル120がない実施の形態で)内に滞留後、融着トナースラリーは急冷される。急冷されると、温度がガラス転移温度未満の第二の温度に下げられることを意味する。本発明の実施の形態では、前記第二の温度、すなわち急冷温度は、40未満である。図1と図2に示されるように、この急冷融着粒子スラリーは、その後出口104から前記装置を出る。前記融着粒子スラリーは、その後、受入タンク190へ送られてもよい。本発明の実施の形態では、前記融着粒子スラリーは、ポンプ装置180を利用して、受入タンク190へ移送されてもよい。

30

【0070】

図1と図2に示されるように、急冷は第二の熱交換器130で起こる。本発明のその他の実施の形態では、その他の装置が使用されうる。本発明の別の実施の形態では、融着トナー粒子の温度をガラス転移温度未満に下げうる滞留時間コイルを使用してもよい。本発明の実施の形態では、冷却された受入タンク(例えば、ジャケット付CSTR)もまた、融着トナー粒子スラリーを急冷するために使用されうる。図1に示されるように、ライン132は、融着粒子スラリーを急冷するために用いられる冷二次流体を表し、ライン134は、第二の熱交換器130を出る、温められた二次流体を表している。前記冷二次流体は、エチレングリコールと水でよい。前記二次流体は、0から60の範囲の温度を有しうる。

40

【0071】

急冷融着粒子スラリーは、平均径約3ミクロンから約25ミクロンの範囲、より具体的

50

な実施の形態では、約4ミクロンから約15ミクロンの径を有しうる融着粒子を含む。前記急冷融着トナー粒子スラリーは、GSDvおよび/またはGSDn値約1.15から1.30を有しうる。

【0072】

前記急冷融着トナー粒子スラリーにおける粒子は、平均真円度0.930から約0.995を有しうる。これは、従来型トナー粒子の従来の粒子真円度0.92から0.93からの顕著な改善である。前記急冷融着トナー粒子スラリーは、固形分約10から20重量%、溶剤約80から90重量%を含む。本発明の実施の形態では、溶剤は水でよい。加えて、これらの真円度を得る(これは粒子を丸めることを表す)ための時間は顕著に減少される。初めに論じたように、出願第14/057504号“Continuous Toner Coalescence Processes for EA particles”に概説された連続融着処理は、EA粒子を丸めるためのサイクル時間の削減と、エネルギー消費の削減をもたらした。本発明の、従来型、またはMICRトナー粒子のための連続融着処理では、従来型、またはMICRトナー粒子は、要求された真円度形状(0.92から0.98)と、従来技術の長い処理時間(例えば、3から4、5時間)と比べてより短い処理時間(30秒から20分)を有する。さらに、本発明の連続融着処理は、従来型トナー粒子の内部構造の攪乱を最小限にする。

10

【0073】

前記スラリーは、加圧移動を利用して移送または、システムから引出すことができる。具体的には、図1のシステムに示されるように、流量は、前記システム装置の出口104を越えて配置されたポンプ180によって制御される。ポンプ180は、このシステムの入り口側に置くことで、非融着トナースラリーの操作を増やすため、貯蔵タンク170と注入口102の間よりもむしろ、このシステムの出口に配置される。非融着トナースラリーの操作は、入ってくるトナー粒子スラリーの粒度と粒度分布を劣化しうる。このシステムは、圧力約5psiから約50psiで運転されてもよく、これは、ポンプ180によって動かされる。

20

【0074】

本発明の実施の形態では、最初のトナー粒子スラリーが融着に先だって予備加熱段階で予備加熱された場合、粒度分布の劣化は、前記予備加熱によって軽減されうる。前記予備加熱は、前記粒子を部分的に互いに融着させうるため、ポンプのせん断作用に対してより弾力的になりうる。

30

【0075】

本発明の実施の形態では、100を超える温度が1以上の熱交換器で使用されると、前記融着システムは、水圧より高い圧力に加圧されてもよく、これは、前記トナースラリーの水性成分の沸点を抑えるという結果をもたらす。本発明の実施の形態では、このシステムの熱交換器の1以上および/またはシステム全体の圧力は、所定の温度で所定の圧力に維持されうる。前記所定の圧力は、水の蒸気圧(所定の温度における)より約1%から約800%高くてよく、例えば、水の蒸気圧(所定の温度における)より約1%から約220%、約5%から約10%、約10%から約30%、あるいは約15%から25%高い等である。本発明の実施の形態では、所定温度に対しては、このシステムの熱交換器の1以上および/またはシステム全体の圧力は、水の蒸気圧より約10%高くてよい。それ故、100の水の蒸気圧は、1気圧であるので、この熱交換器システムの圧力は、1気圧より大きいであろうことに留意されたい。

40

【0076】

実施の形態では、このシステムの圧力は、背圧調節器、ぜん動ポンプ、ギアポンプ、または、プログレッシブキャビティポンプを通して放出させることによって所定の圧力に維持されうる。このシステムは、背圧調節ダイヤフラム弁または、粒子を運ぶ水性スラリーの背圧調節を容易にする任意の他の手段であって、大気放出を可能にする手段を通して放出することによって所定の圧力を維持しうる。

【0077】

50

図3は、本開示の方法を実践するために適切な第三の典型的な装置を説明する概略図を示す。本装置は、図1および図2に記載された装置またはシステムに第三と第四の熱交換器を追加している。第三の熱交換器140および第四の熱交換器160は、融着後に存在する熱エネルギーを再循環するためのループを形成し、流れを遡って凝集スラリーを加熱する。トナー粒子スラリーは、まず第四の熱交換器160を通過するが、加熱された帰還流体はまだ形成されていないため、加熱も冷却も起こらない。このトナー粒子スラリーは、その後、トナー粒子スラリーが融着トナー粒子スラリーになる（図1と図2に関して上述のように）第一の熱交換器110および滞留時間コイル120に入る。この融着トナー粒子スラリーは、融着トナー粒子スラリーが、第二の熱交換器130で急冷される前に、前記融着トナー粒子スラリーを冷却する第三の熱交換器140を通過する。流体は、前記第三の熱交換器を流れ、かつ、第三の熱交換器140の熱エネルギーをとらえる。前記流体は、ライン144を通って第四の熱交換器160へ移動し、そこでこの熱エネルギーは入ってくる凝集粒子スラリーに移される。これまで論じたように、最初は、ライン144を通って流れる加熱された流体は形成されていないため、第四の熱交換器160は入ってくる凝集粒子スラリーを、加熱できない。加熱された流体は、その後、第四の熱交換器160をライン143経由で出て、第三の熱交換器140へ経路142を経由して戻る（ポンプ182を利用して）。熱損失のため、この再循環ループ140/144/160/143/142を移動するエネルギーは、約70から約110の第一の温度まで、凝集粒子スラリーで融着の開始を引き起こすには不十分である。むしろ、融着は第一の熱交換器110で始まる。しかしながら、前記帰還流体は、最初のトナー粒子スラリーを予熱する。前記ループに存在するこの伝熱液体は、グリコールまたは高い吸熱能を有する別の油でよい。

10

20

30

【0078】

本開示の連続融着法は、サイクル時間を削減し、洗浄のための中断時間を削減し、かつ、収量を増加させる。さらに、スラリーを加熱するのに使われるエネルギーを部分的に回収することが可能で、全体のエネルギー消費を削減し、かつ効率を上げる。

【0079】

以下の実施例で、本開示をさらに詳しく説明する。これら実施例は、具体例に過ぎず、本開示を、ここで説明するこれらの材料、条件、または処理パラメータに限定するものではない。

【実施例】

【0080】

最初のトナー粒子スラリーの製造

本発明の方法を用い、トナー粒子を液体に分散させ、連続融着処理に通し、そしてこの粒子を、真円度0.970から1.000の球状に形状修正した。

【0081】

この実験では、シアンiGen母トナー粒子（Gen ct 410-4323）を周知の方法で得た。このiGenトナー粒子を、pH9の水酸化ナトリウム溶液3700グラムと混合し、さらに10%Ca1fax水溶液100グラムとも混合した。最終的にはこの組合せは、4リットルの分散体（これは、iGen 5重量%とCa1fax 0.25重量%であった）である。この粉体は、小型の実験室用ミキサーを用いて、1時間で容易に濡れた。混合後のpHは3.9であった。pHを上げるため、0.40N NaOH 32gをこの溶液に加えた。pHは、最初6.9まで上がったが、時間とともに緩衝化され下がった。実験の直前、pHは5.2であった。この溶液は、ロータ・ステータ方式の均質化を利用して混ぜ合わせ、得られた懸濁液には、粗粒子（20ミクロン超の）は見られなかった。この懸濁液は、本発明の連続融着トナー処理に通される前に、混合のために高速の攪拌機速度を利用して2日間維持した。これが、最初の粒子スラリーであった。運転の直前、このトナー粒子スラリーは、49の一定温度に維持した。

40

【0082】

運転の前に、毎分20ミリリットルの流量を開始して流し始めた。前記最初のトナース

50

ラリーをガラス転移温度より高い温度に加熱するために利用された、最初の加熱された液体は、サーミノールであり、102で循環した。これにより、第一の熱交換器から出る99の出口温度を確保した。それ故、加熱されたトナー粒子スラリーは温度が99であった。この加熱されたトナー粒子スラリーは、その後滞留時間コイルで融着させた。融着後、この融着トナー粒子スラリーを急冷した。この全過程で、第一の熱交換器に入ってから3分を要した。この出口材料を、球状化の程度を測定するため、およびあらゆる表面変化に注目するためのSymex 3000を含む多数の異なる手段を用いて評価した。

【0083】

図4Aは、本発明の連続融着前の、真円度の結果を示す表と粒子の写真である。図4B(240ミリリットル/分)および図4C(360ミリリットル/分)は、トナー粒子が本発明の連続融着処理にかけられた後の真円度の結果を示す表と粒子の写真である。図4Bおよび図4Cに示されるように、この従来型トナーの写真は、本発明の連続融着処理前の従来型トナー粒子(平均真円度0.942)(参照番号410)(図4A)より高い真円度(平均真円度0.972)(参照番号420(図4B)および430(図4C))の従来型トナー粒子を示している。

【0084】

図5Aは、本発明の連続融着処理前の従来型トナー粒子の光学顕微鏡写真であり、図5Bは、本発明の連続融着処理後の光学顕微鏡写真である。図5Aでは、従来型トナー粒子(510)は、ギザギザで凹凸があり、図5Bに示される従来型トナー粒子520より円形でない。

【0085】

図6A、6C、および6Eは、本発明の連続融着処理の適用前の、従来型トナー粒子(それぞれ、610、630、および650)の、6000倍、10000倍、および30000倍の走査型電子顕微鏡写真である。図6B、6D、および6Fは、本発明の連続融着処理後の、従来型トナー粒子(それぞれ、620、640、および660)の、同倍率での走査型電子顕微鏡写真である。図6B、6D、および6Fの従来型トナー粒子は、図6A、6C、および6Eの粒子より丸い。

【0086】

図7A、7C、および7Eは、本発明の装置の注入口における最初の従来型トナー粒子710、720、および730の、700,000倍、350万倍、および1200万倍の3枚の走査型透過電子顕微鏡写真である。図7B、7D、および7Fは、本発明の連続融着処理後の、本発明の装置の出口における、従来型トナー粒子740、750、および760の、同倍率での3枚の走査型透過電子顕微鏡写真である。これら走査型透過電子顕微鏡写真は、本発明の連続融着処理後の、従来型トナー粒子の真円度を示している。これらの写真(特に、図7B、7D、および7F)は、本発明の連続融着処理の結果、従来型トナー粒子の内部構造が損傷されていないか、または、損傷が最小限であることを示している。

10

20

30

【図 1】

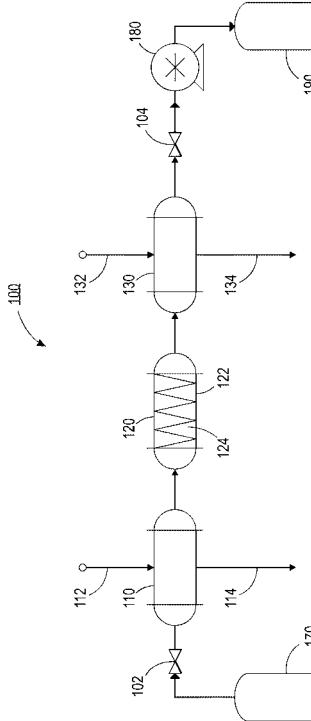


図 1

【図 2】

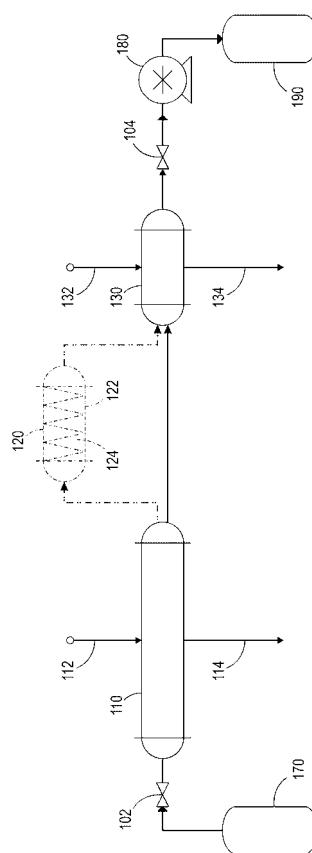


図 2

【図 3】

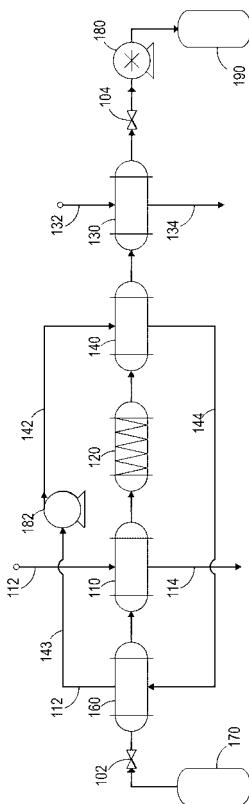


図 3

【図 4 A】

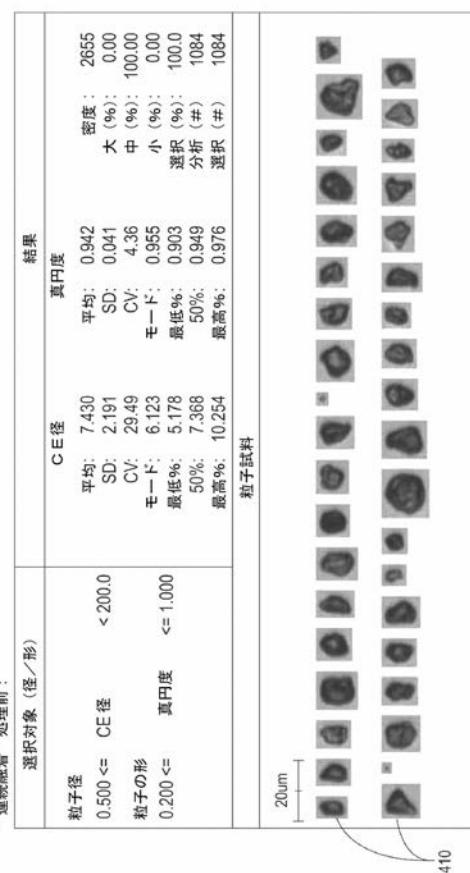


図 4 A

【図 4 B】

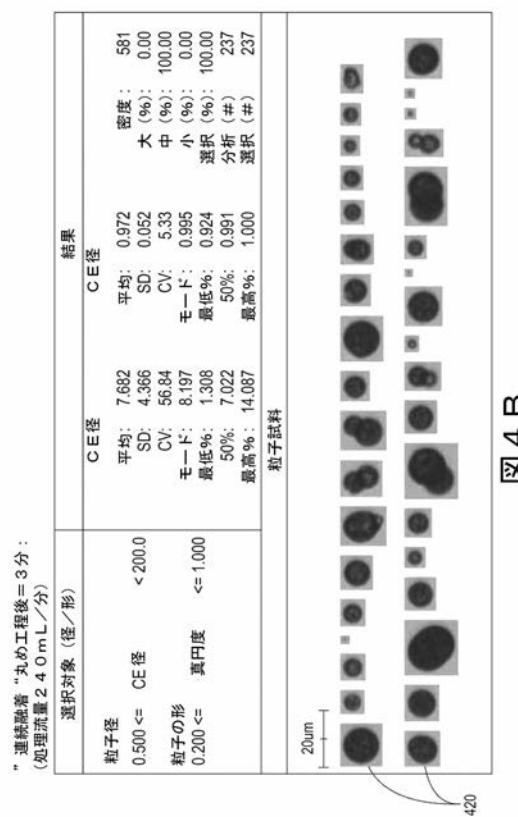


図 4 B

【図 4 C】

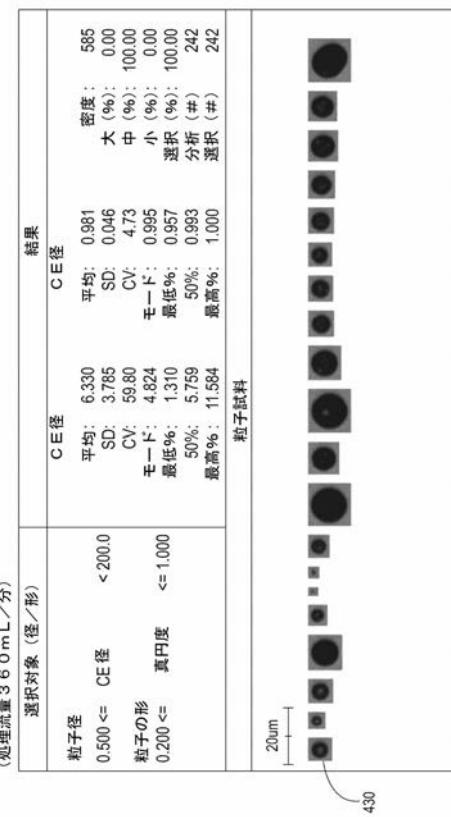


図 4 C

【図 5 A】

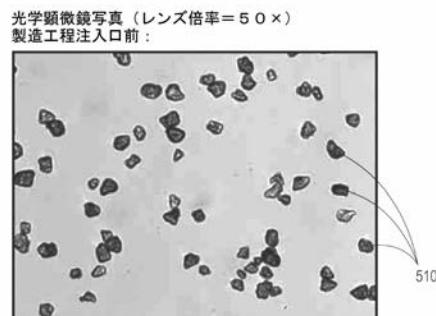


図 5 A

【図 5 C】



図 5 C

【図 5 B】

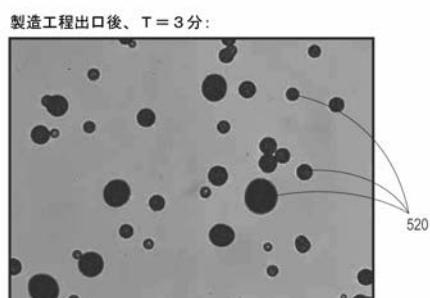


図 5 B

【図 5 D】

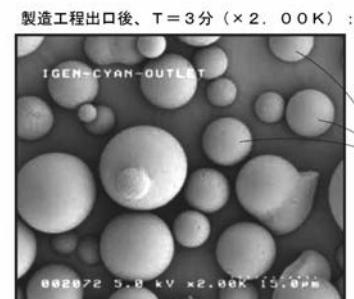


図 5 D

【図 6 A】



図 6 A

【図 6 B】

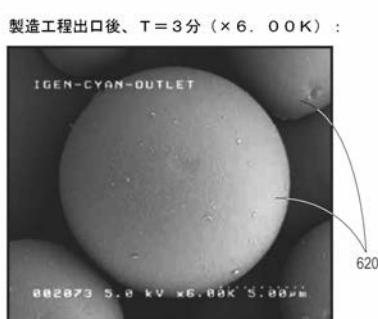


図 6 B

【図 6 C】

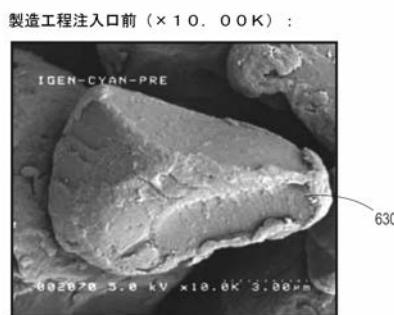


図 6 C

【図 6 D】

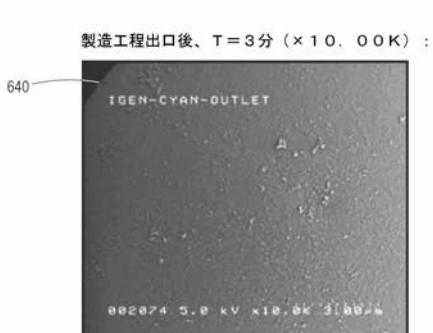


図 6 D

【図 6 E】

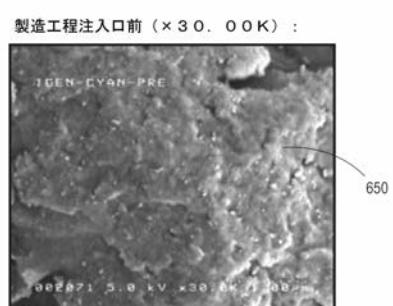


図 6 E

【図 7 A】

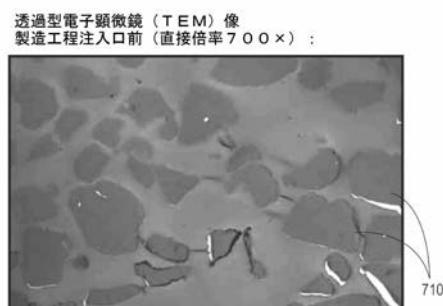


図 7 A

【図 6 F】

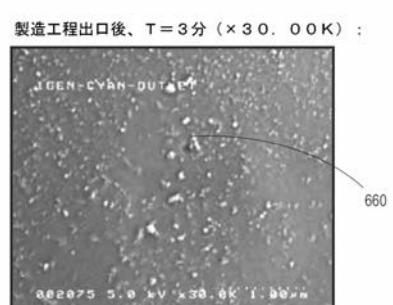


図 6 F

製造工程出口後、T = 3分 (直接倍率 700 \times) :

図 7 B

【図 7 B】

【図 7 C】

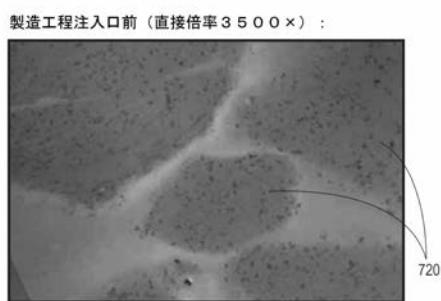


図 7 C

【図 7 E】

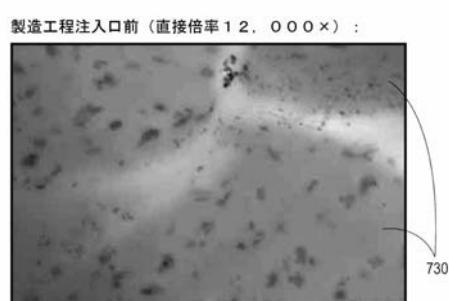


図 7 E

【図 7 D】

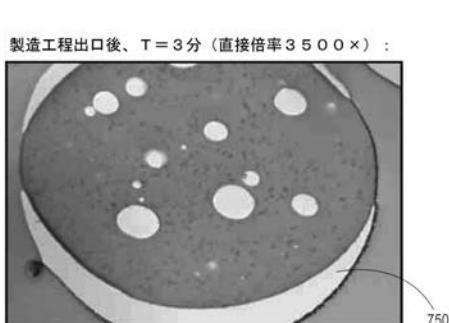


図 7 D

【図 7 F】

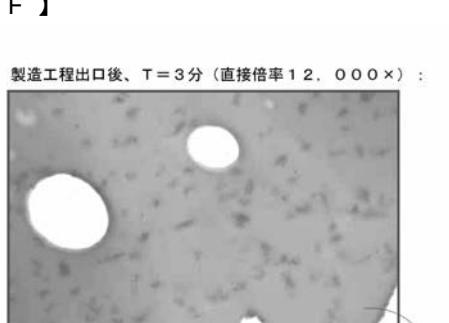


図 7 F

フロントページの続き

(72)発明者 エリック・ジョセフ・ヤング
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580 ウェブスター サミットヴィル・ドライブ 11
04

(72)発明者 リンダ・ジャン
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580 ウェブスター ルソー・ドライブ 1020

(72)発明者 エリック・デイビッド・ゴッドシャル
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14502 マセドン パークサイド・トレイル 448

(72)発明者 ブライアン・ジェイ・マリオン
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14519 オンタリオ センテニアル・ドライブ 1186

(72)発明者 チー・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

F ターム(参考) 2H500 BA03 BA14 BA31 EA12A EA57A