

(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2017-37296

(P2017-37296A)

(43) 公開日 平成29年2月16日(2017.2.16)

(51) Int. Cl.			F I			テーマコード (参考)		
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	331	2H500		
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	311			
G03G	9/09	(2006.01)	G03G	9/08	365			
			G03G	9/08	361			
			G03G	9/08	381			
						審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 27 頁)		
(21) 出願番号 特願2016-145716 (P2016-145716)			(71) 出願人 596170170					
(22) 出願日 平成28年7月25日 (2016.7.25)			ゼロックス コーポレイション					
(31) 優先権主張番号 14/821,624			XEROX CORPORATION					
(32) 優先日 平成27年8月7日 (2015.8.7)			アメリカ合衆国、コネチカット州 068					
(33) 優先権主張国 米国 (US)			56、ノーウォーク、ビーオーボックス					
			4505、グローバー・アヴェニュー 4					
			5					
			(74) 代理人 110001210					
			特許業務法人YKI国際特許事務所					
			(72) 発明者 ゲリノ・ジー・サクリパンテ					
			カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ					
			4ティ7 オークビル エヴァーグリーン					
			・クレセント 349					
最終頁に続く								

(54) 【発明の名称】 トナー組成物およびプロセス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】固定温度が低く、融合自由度が広いポリエステル系トナーにおいて、さらに経済的なポリエステルを作製することが可能なトナー組成物及びプロセスを提供する。

【解決手段】アモルファスポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、着色剤およびワックスを含み、アモルファスポリエステル樹脂は、カルボン酸、ジカルボン酸、ベンゼントリカルボン酸、少なくとも1種類のビスフェノール、無水ドデシルコハク酸およびドデシルコハク酸の少なくとも1つからなる群から選択される成分のモノマーの触媒重合によって作られ、アモルファスポリエステル樹脂は、約8～約15.9重量%の前記成分を含む、トナー組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アモルファスポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、着色剤およびワックスで構成され、アモルファスポリエステル樹脂が、カルボン酸、ジカルボン酸、ベンゼントリカルボン酸、少なくとも 1 種類のビスフェノール、無水ドデシルコハク酸およびドデシルコハク酸の少なくとも 1 つからなる群から選択される成分のモノマーの触媒重合によって作られ、アモルファスポリエステル樹脂は、約 8 ～ 約 15 . 9 重量 % の前記成分を含む、トナー組成物。

【請求項 2】

前記無水ドデシルコハク酸および前記ドデシルコハク酸の少なくとも 1 つの前記成分は、約 8 ～ 約 13 重量 % の量で存在し、前記カルボン酸はテレフタル酸であり、前記ジカルボン酸はフマル酸であり、前記ベンゼントリカルボン酸はトリメリット酸である、請求項 1 に記載のトナー組成物。

10

【請求項 3】

前記無水ドデシルコハク酸および前記ドデシルコハク酸の少なくとも 1 つの前記成分は、約 9 . 5 ～ 約 12 . 8 重量 % の量で存在する、請求項 1 に記載のトナー組成物。

【請求項 4】

前記カルボン酸がテレフタル酸であり、前記ジカルボン酸がフマル酸であり、前記ベンゼントリカルボン酸がトリメリット酸であり、前記少なくとも 1 種類のビスフェノールが、1, 4 - ビス (2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル) ベンゼンの P - ビスフェノール A、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エタンの E - ビスフェノール A、およびこれらの混合物であり、前記無水ドデシルコハク酸が、約 9 . 5 ～ 約 12 . 8 重量 % の量で存在する、請求項 1 に記載のトナー組成物。

20

【請求項 5】

前記カルボン酸がテレフタル酸であり、前記ジカルボン酸がフマル酸であり、前記結晶性ポリエステルが、ポリ (1, 6 - ヘキシレン - 1, 12 - ドデカノエート) であり、前記成分が無水ドデシルコハク酸である、請求項 1 に記載のトナー組成物。

【請求項 6】

アモルファスポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル、ワックスおよび着色剤のコアと、前記コアを包み込み、アモルファスポリエステル樹脂、および場合によりワックスで構成される少なくとも 1 つのシェルとで構成され、前記コアと前記シェルのためのアモルファスポリエステルは、カルボン酸、ジカルボン酸、ベンゼントリカルボン酸、少なくとも 1 種類のビスフェノールおよび無水ドデシルコハク酸またはドデシルコハク酸のモノマーの触媒重合によって作られ、前記アモルファスポリエステル樹脂は、ゼロパーセント過剰の前記無水ドデシルコハク酸を含むか、または、前記アモルファスポリエステル樹脂は、ゼロパーセント過剰の前記ドデシルコハク酸を含み、前記アモルファスポリエステルは、16 重量 % 未満の前記ドデシルコハク酸を含むか、または、前記アモルファスポリエステル樹脂が、16 重量 % 未満の前記ドデシルコハク酸を含む、トナー組成物。

30

【請求項 7】

アモルファスポリエステル樹脂が、コポリ (プロポキシ化ビスフェノール A - コ - フマレート) - コポリ (プロポキシ化ビスフェノール A - コ - テレフタレート)、ターポリ (プロポキシ化ビスフェノール A - コ - ドデシルサクシネート) - ターポリ (プロポキシ化ビスフェノール A - コ - テレフタレート) - ターポリ - (プロポキシ化ビスフェノール A - コ - ドデシルサクシネート) であり、結晶性ポリエステルが、ポリ (1, 6 - ヘキシレン - 1, 12 - ドデカノエート) であり、着色剤が顔料であり、前記アモルファスポリエステル樹脂が、約 8 ～ 約 15 重量 % の前記無水ドデシルコハク酸を含むか、または、前記アモルファスポリエステル樹脂が、約 8 ～ 約 15 重量 % の前記ドデシルコハク酸を含む、請求項 6 に記載のトナー組成物。

40

【請求項 8】

前記トナーは、ブロッキング温度が約 52 ～ 約 55 であり、前記結晶性ポリエステ

50

ルが、ポリ(1,6-ヘキシレン-1,12-ドデカノエートであり、トナーが、乳化/凝集/融着プロセスによって調製される、請求項6に記載のトナー組成物。

【請求項9】

前記アモルファス樹脂が、約70～約80重量%の量で存在し、前記結晶性ポリエステル樹脂が、約5～約12重量%の量で存在し、前記ワックスが、約4～約9重量%の量で存在し、前記着色剤が、固形分の約3～約10重量%の量で存在し、前記結晶性ポリエステルは、ポリ(1,6-ヘキシレン-1,12-ドデカノエート)である、請求項6に記載のトナー組成物。

【請求項10】

アモルファスポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、着色剤およびワックスを混合し、アモルファスポリエステルは、カルボン酸、ジカルボン酸、ベンゼントリカルボン酸、少なくとも1種類のビスフェノール、無水ドデシルコハク酸およびドデシルコハク酸からなる群から選択される化合物のモノマーの触媒重合によって作られ、前記アモルファスポリエステル樹脂が、約8～約15.9重量%の前記化合物を含むことと、凝集させ、融着させてトナー粒子を作製することを含む、プロセス。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、一般的に、トナー組成物およびそのプロセスに関し、さらに具体的には、1種類のアモルファスポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル、着色剤、任意要素のワックスおよび任意要素の添加剤で構成され、アモルファスポリエステル樹脂が、例えば、カルボン酸、ジカルボン酸、ベンゼントリカルボン酸、少なくとも1種類のビスフェノール、無水ドデシルコハク酸およびドデシルコハク酸の少なくとも1つからなる群から選択される成分のモノマーの触媒重合によって作られ、アモルファスポリエステル樹脂は、約16重量%未満の無水ドデシルコハク酸を含む、経済的なトナーに関する。

20

【背景技術】

【0002】

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

30

【0003】

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

【0004】

これらの既知のトナーは、これらの意図した目的に適している場合があるが、例えば、固定温度の自由度およびブロッキング温度に関連する許容範囲の特徴および優れた特徴、例えば、約52～約60のブロッキング温度を有するトナーが依然として必要とされている。優れた光沢、向上した凝固特性およびブロッキング温度特徴、許容範囲の最低固定温度、優れたホットオフセット温度およびコールドオフセット温度を有し、望ましい粒径を有する、ポリエステルを含有するトナーも必要とされている。さらに、ゼログラフィ用のフューザーローラーに実質的に転写または裏移りしないトナー組成物が必要とされている(紙の固定温度より低い温度であるかどうか(コールドオフセット)、またはトナーの固定温度より高い温度でフューザーローラーにトナーが裏移りするかどうか(ホットオフセット)に依存して、ホットオフセットまたはコールドオフセットと呼ばれる)。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

50

さらに、経済的に調製することができ、例えば、ターポリ - (プロポキシ化ビスフェノール A - テレフタレート) ターポリ - (プロポキシ化ビスフェノール A - ドデセニルサクシネート) ターポリ - (プロポキシ化ビスフェノール A - フマレート) (比較例 A、表 1) と、ターポリ - (プロポキシ化ビスフェノール A - テレフタレート) ターポリ - (プロポキシ化ビスフェノール A - ドデセニルサクシネート) - ターポリ - (エトキシ化ビスフェノール A - テレフタレート) ターポリ - (エトキシ化ビスフェノール A - ドデセニルサクシネート) - ターポリ - (プロポキシ化ビスフェノール A - トリメリテート) - ターポリ - (エトキシ化ビスフェノール A - トリメリテート) (比較例 B) の 2 種類のアモルファスポリエステル樹脂の代わりに、選択された 1 種類のアモルファスポリエステル樹脂が存在するトナーが必要とされている。

10

【0006】

さらに、特定の量の無水ドデシルコハク酸 (DDSA) モノマーの使用から作製される 1 種類の経済性に基づくアモルファスポリエステルで構成され、融合、凝固 (ブロッキング)、トナー粒子の粒径、トナー粒子の形状、樹脂ガラス転移温度および摩擦帯電特徴といった優れた許容範囲の特徴を与えるために、可塑化または特定のポリエステル (例えば、ポリ (1, 6 - ヘキシレン - 1, 12 - ドデカノエート) の CPE 10 : 6 樹脂) との適合性を最適化することができ、所望な場合、少ない量のワックス成分を含み、CPE 10 : 6 樹脂が、ポリ (1, 6 - ヘキシレン - 1, 12 - ドデカノエート) であり、樹脂は、ドデカン二酸と 1, 6 - ヘキサジオールの反応によって作製することができる、トナー組成物が必要とされている。

20

【0007】

さらに、経済的なポリエステルを作製することが可能なトナーおよびプロセスが必要とされている。

【0008】

アモルファスポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、着色剤およびワックスのコアと、その上に、アモルファスポリエステル樹脂、ワックスおよび着色剤のシェルとを含み、コアおよびシェルのアモルファスポリエステル樹脂が、費用が高いモノマーである無水ドデシルコハク酸 (DDSA) を少量使用して作製することができるトナーも必要とされている。

30

【0009】

さらに、固定温度が低く (例えば、約 100 ~ 約 130)、融合自由度が広い (例えば、約 50 ~ 約 90) ポリエステル系トナーが必要とされている。

【0010】

別の必要性は、改良されたブロッキング温度、例えば、少なくとも約 52、例えば、約 52 ~ 約 59、約 52 ~ 約 55、および約 52 ~ 約 55 を有するトナーを提供することにある。

【0011】

さらに、一貫した小さな粒径 (例えば、平均直径で約 1 ~ 約 15 ミクロン) を有し、エネルギーを節約する適切な形状を有し、狭い粒径 GSD を有し、種々のコアシェル構造を有するトナーが必要とされている。

40

【0012】

これらの必要性および利点、ならびに他の必要性および利点は、いくつかの実施形態において、本明細書に開示するプロセスおよび組成物を用いて達成可能である。

【課題を解決するための手段】

【0013】

アモルファスポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、着色剤およびワックスで構成され、アモルファスポリエステルが、カルボン酸、ジカルボン酸、ベンゼントリカルボン酸、少なくとも 1 種類のビスフェノール、無水ドデシルコハク酸およびドデシルコハク酸の少なくとも 1 つからなる群から選択される成分のモノマーの触媒重合によって作られ、アモルファスポリエステル樹脂は、約 8 ~ 約 15.9 重量 % の前記成分を含む、トナー

50

ール A - トリメリテート) - ターポリ - (エトキシ化ビスフェノール A - トリメリテート) (比較例 B) の第 2 の樹脂との従来技術の混合物の置き換えとして選択されるアモルファスポリエステルの例としては、ポリ(プロポキシ化ビスフェノール コ - フマレート)、ポリ(エトキシ化ビスフェノール コ - フマレート)、ポリ(ブチルオキシ化ビスフェノール コ - フマレート)、ポリ(コ - プロポキシ化ビスフェノール コ - エトキシ化ビスフェノール コ - フマレート)、ポリ(1, 2 - プロピレンフマレート)、ポリ(プロポキシ化ビスフェノール コ - マレエート)、ポリ(エトキシ化ビスフェノール コ - マレエート)、ポリ(ブチルオキシ化ビスフェノール コ - マレエート)、ポリ(コ - プロポキシ化ビスフェノール コ - エトキシ化ビスフェノール コ - マレエート)、ポリ(1, 2 - プロピレンマレエート)、ポリ(プロポキシ化ビスフェノール コ - イタコネート)、ポリ(エトキシ化ビスフェノール コ - イタコネート)、ポリ(ブチルオキシ化ビスフェノール コ - イタコネート)、ポリ(コ - プロポキシ化ビスフェノール コ - エトキシ化ビスフェノール コ - イタコネート)、およびターポリ(プロポキシ化ビスフェノール A - テレフタレート) - ターポリ(プロポキシ化ビスフェノール A - ドデセニルサクシネート) - ターポリ(プロポキシ化ビスフェノール A - フマレート)、これらの混合物などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0020】

アモルファスポリエステル樹脂は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定する場合、数平均分子量(M_n)が、例えば、約 5,000 ~ 約 100,000、約 10,000 ~ 約 75,000 または約 5,000 ~ 約 50,000 であってもよい。アモルファスポリエステル樹脂の重量平均分子量(M_w)は、ポリスチレン標準を用いた GPC によって決定する場合、例えば、約 2,000 ~ 約 100,000、約 15,000 ~ 約 85,000、または約 5,000 ~ 約 80,000 であってもよい。アモルファスポリエステル樹脂の幅広い分子量分布(M_w / M_n)または多分散性は、例えば、約 2 ~ 約 8、約 2 ~ 約 6 および約 3 ~ 約 5 である。

【0021】

開示されるアモルファスポリエステル樹脂は、一般的に、重縮合触媒と、無水物、例えば、無水ドデシルコハク酸(DDSA)存在下、適切な有機ジオールと適切な有機二酸とを反応させることを含む重縮合プロセスによって調製することができる。一般的に、化学量論的に等モル比の有機ジオールと有機二酸が利用されるが、ある場合には、有機ジオールの沸点が、例えば、約 180 ~ 約 230 である場合には、約 0.2 ~ 1 モル当量だけ過剰量のジオール(例えば、エチレングリコールまたはプロピレングリコール)を利用し、重縮合プロセス中に蒸留によって除去してもよい。利用される触媒の量はさまざまであり、本明細書に開示するような量で選択されてもよく、さらに具体的には、例えば、アモルファスポリエステル樹脂の約 0.01 ~ 約 1 モル%、または約 0.1 ~ 約 0.75 モル%の量になるように選択されてもよい。

【0022】

アモルファスポリエステル樹脂の調製のために選択される有機二酸またはジエステルの例は、本明細書に示されるとおりであり、フマル酸、マレイン酸、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン酸、1, 2 - ドデカン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン - 2, 6 - ジカルボン酸、ナフタレン - 2, 7 - ジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、マロン酸およびメサコン酸、これらのジエステルまたは無水物が挙げられる。有機二酸は、例えば、アモルファスポリエステル樹脂の約 48 ~ 約 52 モル%、または約 1 ~ 10 モル%の量になるように選択される。

【0023】

ジオールの例としては、開示されるアモルファスポリエステル樹脂の調製のために利用され、反応混合物に含まれていてもよく、または反応混合物に加えられてもよい脂肪族ジオールを含み、ジオールは、例えば、アモルファスポリエステルの約 45 ~ 約 55 モル%、または約 48 ~ 約 52 モル%の量で選択されてもよく、約 2 ~ 約 36 個の炭素原子を含

み、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 - ペタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、エチレングリコールまたはプロピレングリコールのようなアルキレングリコール、プロポキシ化ビスフェノール A およびエトキシ化ビスフェノール A である。有機ジオールは、例えば、アモルファスポリエステル樹脂の約 48 ~ 約 52 モル%の量になるように選択される。

【0024】

本開示のいくつかの実施形態において、1 種類のアモルファスポリエステルは、以下の表 1 に例示されるような比較例 A および B のモノマーの組み合わせから、これらの置き換えとして調製することができ、無水ドデシルコハク酸 (DDSA) モノマーの量は、列挙される量の合計の約 50 % 未満であり、固形分を基準として、約 16 重量%未満、約 8 ~ 約 15 . 9 重量%、約 8 ~ 約 15 重量%、約 8 ~ 約 13 重量%、約 9 ~ 約 12 . 8 重量%、または約 9 . 5 ~ 約 12 . 8 重量%の無水ドデシルコハク酸モノマーが利用され、比較例 A のアモルファスポリエステル生成物は、ターポリ - (プロポキシ化ビスフェノール A - テレフタレート) ターポリ - (プロポキシ化ビスフェノール A - ドデセニルサクシネート) ターポリ - (プロポキシ化ビスフェノール A - フマレート) であり；比較例 B のアモルファスポリエステル生成物は、ターポリ - (プロポキシ化ビスフェノール A - テレフタレート) ターポリ - (プロポキシ化ビスフェノール A - ドデセニルサクシネート) - ターポリ - (エトキシ化ビスフェノール A - テレフタレート) ターポリ - (エトキシ化ビスフェノール A - ドデセニルサクシネート) - ターポリ - (プロポキシ化ビスフェノール A - トリメリテート) - ターポリ - (エトキシ化ビスフェノール A - トリメリテート) である。

【0025】

【表 1】

表 1

BPA は、ビスフェノール A である

モノマー	比較例の樹脂 A (重量%)	比較例の樹脂 B (重量%)
テレフタル酸	16 . 8	30
フマル酸	7 . 8	—
無水ドデシルコハク酸	11 . 1	21 . 5
トリメリット酸	—	4 . 7
プロポキシ化 BPA	64 . 3	3 . 5
エトキシ化 BPA	—	8 . 8

【0026】

(ビスフェノール)

多くのビスフェノールを、開示されるアモルファスポリエステル樹脂の調製のために選択することができ、その例は、アルコキシアルキル化ビスフェノール、プロポキシ化 BPA、エトキシ化 BPA、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニル - エタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、ビス - (4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2 - ビス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 2, 2 - ジクロロエチレン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 2, 2 - ジクロロエチレン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - イソプロピル - フェニル)プロパン、1, 3 - ビス(2 - (4 - ヒドロキ

シフェニル) - 2 - プロピル) ベンゼン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、1, 4 - ビス(2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル) ベンゼン、5, 5' - (1 - メチルエチリデン) - ビス[1, 1' - (ビスフェニル) - 2 - オール] プロパン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサン、1, 4 - ビス(2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル) ベンゼンである P - ビスフェノール A、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) エタンである E - ビスフェノール A、これらの混合物などであり、少なくとも 1 種類のビスフェノールは、例えば、1 ~ 約 5 種類のビスフェノール、2 ~ 約 4 種類のビスフェノール、1 ~ 約 2 種類のビスフェノール、1 種類のビスフェノールである。

【0027】

10

(結晶性ポリエステル)

多くの結晶性ポリエステルが、適切な既知の結晶性ポリエステルを含め、開示されるトナー組成物のために選択されてもよい。開示されるトナーのために選択可能な結晶性ポリエステルの具体例は、ポリ(1, 6 - ヘキシレン - 1, 12 - ドデカノエート)(名称 10:6)、ポリ(1, 2 - プロピレン - ジエチレン - テレフタレート)、ポリ(エチレン - テレフタレート)、ポリ(プロピレン - テレフタレート)、ポリ(ブチレン - テレフタレート)、ポリ(ペンチレン - テレフタレート)、ポリ(ヘキサレン - テレフタレート)、ポリ(ヘブチレン - テレフタレート)、ポリ(オクチレン - テレフタレート)、ポリ(エチレン - セバケート)、ポリ(プロピレン - セバケート)(8:3)、ポリ(ブチレン - セバケート)(8:4)、ポリ(ノニレン - セバケート)(8:9)、ポリ(エチレン - アジペート)(4:2)、ポリ(プロピレン - アジペート)(4:3)、ポリ(ブチレン - アジペート)(4:4)、ポリ(ペンチレン - アジペート)(4:4)、ポリ(ヘキシレン - アジペート)(4:6)、ポリ(ヘブチレン - アジペート)(4:7)、ポリ(オクチレン - アジペート)(1:8)、ポリ(エチレン - グルタレート)(1:2)、ポリ(プロピレン - グルタレート)(1:3)、ポリ(ブチレン - グルタレート)(1:4)、ポリ(ペンチレン - グルタレート)(1:5)、ポリ(ヘキサレン - グルタレート)(1:6)、ポリ(ヘブチレン - グルタレート)(1:7)、ポリ(オクチレン - グルタレート)(1:8)、ポリ(エチレン - ピメレート)(3:2)、ポリ(プロピレン - ピメレート)(3:3)、ポリ(ブチレン - ピメレート)(3:4)、ポリ(ペンチレン - ピメレート)(3:5)、ポリ(ヘキサレン - ピメレート)(3:6)、ポリ(ヘブタデン - ピメレート)(3:7)、ポリ(1, 2 - プロピレンイタコネート)、ポリ(エチレン - サクシネート)(2:2)、ポリ(プロピレン - サクシネート)(2:3)、ポリ(ブチレン - サクシネート)(2:4)、ポリ(ペンチレン - サクシネート)(3:5)、ポリ(ヘキシレン - サクシネート)(3:6)、ポリ(オクチレン - サクシネート)(3:8)、ポリ(デシレン - デカノエート)(8:10)、ポリ(エチレン - デカノエート)(8:2)、ポリ(エチレン - ドデカノエート)(10:2)、ポリ(ノニレン - デカノエート)(10:9)、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)、場合により、これらの混合物などである。開示されるトナーのために選択される具体的な結晶性ポリエステルは、CPE 10:6、ポリ(1, 6 - ヘキシレン - 1, 12 - ドデカノエート)であり、ドデカン二酸と 1, 6 - ヘキサジオールの反応によって作られ、さらに具体的には、結晶性ポリエステルは、以下の繰り返す式 / 構造のポリ(1, 6 - ヘキシレン - 1, 12 - ドデカノエート)である。

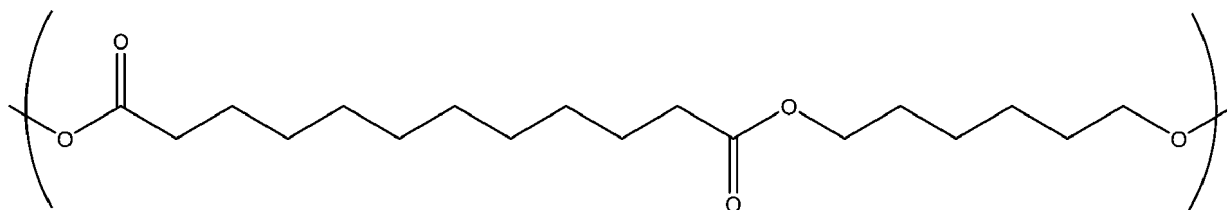
20

30

40

【0028】

【化 1】



【 0 0 2 9 】

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

10

【 0 0 3 0 】

開示される結晶性ポリエステル樹脂は、重縮合触媒存在下、適切な有機ジオールと適切な有機二酸を反応させることによる重縮合プロセスによって調製することができる。一般的に、化学量論的に等モル比の有機ジオールと有機二酸が利用されるが、ある場合には、有機ジオールの沸点が約 180～約 230 である場合、約 0.2～1 モル当量の過剰量のジオール（例えば、エチレングリコールまたはプロピレングリコール）を利用し、重縮合プロセス中に蒸留によって除去してもよい。利用される触媒の量はさまざまであり、例えば、結晶性ポリエステルの約 0.01～約 1 モル%、または約 0.1～約 0.75 モル%の量になるように選択されてもよい。

20

【 0 0 3 1 】

結晶性ポリエステル樹脂を調製するために選択される有機二酸またはジエステルの例は、本明細書に示されるとおりであり、フマル酸、マレイン酸、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン酸、1,2-ドデカン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、マロン酸およびメサコン酸、これらのジエステルまたは無水物が挙げられる。有機二酸は、例えば、結晶性ポリエステルの約 48～約 52 モル%の量になるように選択される。

30

【 0 0 3 2 】

例えば、反応混合物に含まれていてもよく、または反応混合物に加えられてもよい結晶性ポリエステルの約 1～約 10 モル%、または約 3～約 7 モル%の量で選択され、約 2～約 36 個の炭素原子を含む脂肪族ジオールを含む有機ジオールの例は、1,2-エタングリコール、1,3-プロパングリコール、1,4-ブタングリコール、1,5-ペンタングリコール、1,6-ヘキサングリコール、1,7-ヘプタングリコール、1,8-オクタングリコール、1,9-ノナングリコール、1,10-デカングリコール、1,12-ドデカングリコール、エチレングリコールまたはプロピレングリコールのようなアルキレングリコールなどである。有機ジオールは、種々の有効な量で、例えば、結晶性ポリエステルの約 48～約 52 モル%になるように選択されてもよい。

40

【 0 0 3 3 】

アモルファスポリエステルおよび結晶性ポリエステルの調製のために利用される適切な重縮合触媒の例としては、チタン酸テトラアルキル、ジアルキルスズオキシド、例えば、ジブチルスズオキシド、テトラアルキルスズ、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジアルキルスズオキシド水酸化物、例えば、ブチルスズオキシド水酸化物、アルミニウムアルコキシド、アルキル亜鉛、ジアルキル亜鉛、酸化亜鉛、酸化第一スズ、酢酸亜鉛、チタンイソプロポキシド、FASCAT（登録商標）4100 として入手可能なブチルスズ酸、

50

またはこれらの混合物またはこれらの混合物が挙げられ、触媒は、例えば、ポリエステル樹脂を作製するために使用される出発物質の二酸またはジエステルを基準として、例えば、約 0.01 モル% ~ 約 5 モル%、約 0.1 ~ 約 0.8 モル%、約 0.2 ~ 約 0.6 モル%、またはさらに具体的には、約 0.2 モル% の量で選択される。

【0034】

本明細書に開示されるトナー組成物について、アモルファスポリエステル樹脂の量は、本明細書に示されるとおりであってもよく、例えば、約 70 ~ 約 90 重量%、約 75 ~ 約 85 重量%、または約 70 ~ 約 80 重量%であってもよく、結晶性ポリエステルの量は、例えば、約 4 ~ 約 15 重量%、約 5 ~ 約 12 重量%、または約 7 ~ 約 10 重量%であり、ワックス、着色剤およびトナー添加剤の量は、本明細書に開示されるとおりである。

10

【0035】

(ワックス)

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

【0036】

トナー中またはトナー表面に含まれる任意要素のワックスの例としては、ポリオレフィン、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンなど、例えば、Allied Chemical および Baker Petrolite Corporation から市販されているもの；Michaelman Inc. および Daniels Products Company から入手可能なワックスエマルジョン；Eastman Chemical Products, Inc. から市販の EPOLENE N-15 (商標)；三洋化成工業株式会社から入手可能な低重量平均分子量ポリプロピレン VISCOL 550-P (商標)；ワックス分散物として IGI Chemicals から入手可能な OMNOVA D1509 (登録商標)、および同様の材料が挙げられる。開示されるトナーのために選択可能な官能基化されたワックスの例としては、アミン、アミド、例えば、Micro Powder Inc. から入手可能な AQUA SUPERSLIP 6550 (商標)、SUPERSLIP 6530 (商標)、フッ素化ワックス、例えば、Micro Powder Inc. から入手可能な POLYFLUO 190 (商標)、POLYFLUO 200 (商標)、POLYFLUO 523XF (商標)、AQUA POLYFLUO 411 (商標)、AQUA POLYSILK 19 (商標)、POLYSILK 14 (商標)；混合してフッ素化したアミドワックス、例えば、これも Micro Powder Inc. から入手可能な MICROSPERSION 19 (商標)；イミド、エステル、四級アミン、カルボン酸またはアクリルポリマーエマルジョン、例えば、JONCRYL 74 (商標)、89 (商標)、130 (商標)、537 (商標) および 538 (商標) (すべて SC Johnson Wax から入手可能)、Allied Chemical、Petrolite Corporation および SC Johnson Wax から入手可能な塩素化されたポリプロピレンおよびポリエチレンが挙げられる。これらの多くの開示されたワックスは、場合により、フラクション化または蒸留され、粘度および/または温度の基準を満たす特定の留分または部分を与えてもよく、粘度は、例えば、約 10,000 cps であり、温度は、約 100 である。

20

30

40

【0037】

いくつかの実施形態において、ワックスは、例えば、粒子直径が約 100 ナノメートル ~ 約 500 ナノメートル、または約 100 ナノメートル ~ 約 300 ナノメートルのワックス、水、アニオン系界面活性剤またはポリマー系安定化剤、場合により、非イオン系界面活性剤を含む分散物の形態である。いくつかの実施形態において、ワックスは、ポリエチレンワックス粒子、例えば、POLYWAX (登録商標) 655、または POLYWAX (登録商標) 725、POLYWAX (登録商標) 850、POLYWAX (登録商標) 500 (POLYWAX (登録商標) ワックスは、Baker Petrolite から

50

市販される)を含み、例えば、X 1 2 1 4、X 1 2 4 0、X 1 2 4 2、X 1 2 4 4 などと呼ばれる市販のPOLYWAX(登録商標)655の蒸留部分であるが、POLYWAX(登録商標)655の留分に限定されないフラクション化/蒸留されたワックスを含む。粘度の上限が約10,000cpsであり、温度の上限が約100である粘度/温度の基準を満たす特定の留分を与えるワックスを使用してもよい。これらのワックスは、粒子直径が約100~約500ナノメートルの範囲であってもよいが、これらの直径または粒径に限定されない。他のワックスの例としては、Shell(SMDA)から入手可能なFT-100ワックス、Nippon Seiroから入手可能なFNP0092が挙げられる。

【0038】

ワックスを分散させるために使用される界面活性剤は、アニオン系界面活性剤、例えば、第一工業製薬から市販されるNEOGEN RK(登録商標)またはTayca Corporationから市販されるTAYCAPOWER(登録商標)BN2060、またはDuPontから入手可能なDOWFAX(登録商標)であってもよい。

【0039】

トナーワックスの量は、いくつかの実施形態において、トナーの固形分を基準として、約0.1~約20重量%、約0.5~約15重量%、約1~約12重量%、約1~約10重量%、約2~約8重量%、約4~約9重量%、約1~約5重量%、約1~約4重量%、または約1~約3重量%である。得られるトナーの費用は、トナー表面に、またはトナーおよびトナー表面の両方に、トナーに少ない量(例えば、固形分を基準として約4.5~約9重量%)のワックスを加えることによって減らすことができる。

【0040】

(着色剤)

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

【0041】

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

【0042】

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

【0043】

選択可能な具体的なトナー着色剤としては、PALIOGEN VIOLET 5100(商標)および5890(商標)(BASF)、NORMANDY MAGENTA RD-2400(商標)(Paul Ulrich)、PERMANENT VIOLET VT2645(商標)(Paul Ulrich)、HELIOGEN GREEN L8730(商標)(BASF)、ARGYLE GREEN XP-111-S(商標)(Paul Ulrich)、BRILLIANT GREEN TONER GR

10

20

30

40

50

0991 (商標) (Paul Ulrich)、LITHOL SCARLET D3700 (商標) (BASF)、TOLUIDINE RED (商標) (Aldrich)、Scarlet for THERMOPLAST NSD RED (商標) (Aldrich)、LITHOL RUBINE TONER (商標) (Paul Ulrich)、LITHOL SCARLET 4440 (商標)、NBD 3700 (商標) (BASF)、BON RED C (商標) (Dominion Color)、ROYAL BRILLIANT RED RD-8192 (商標) (Paul Ulrich)、ORACET PINK RF (商標) (Ciba Geigy)、PALIOGEN RED 3340 (商標) および 3871K (商標) (BASF)、LITHOL FAST SCARLET L4300 (商標) (BASF)、HELIOGEN BLUE D6840 (商標)、D7080 (商標)、K7090 (商標)、K6910 (商標) および L7020 (商標) (BASF)、SUDAN BLUE OS (商標) (BASF)、NEOPEN BLUE FF4012 (商標) (BASF)、PV FAST BLUE B2G01 (商標) (American Hoechst)、IRGALITE BLUE BCA (商標) (Ciba Geigy)、PALIOGEN BLUE 6470 (商標) (BASF)、SUDAN II (商標)、III (商標) および IV (商標) (Matheson, Coleman, Bell)、SUDAN ORANGE (商標) (Aldrich)、SUDAN ORANGE 220 (商標) (BASF)、PALIOGEN ORANGE 3040 (商標) (BASF)、ORTHO ORANGE OR 2673 (商標) (Paul Ulrich)、PALIOGEN YELLOW 152 (商標) および 1560 (商標) (BASF)、LITHOL FAST YELLOW 0991K (商標) (BASF)、PALIOTOL YELLOW 1840 (商標) (BASF)、NOVAPERM YELLOW FGL (商標) (Hoechst)、PERMANERIT YELLOW YE 0305 (商標) (Paul Ulrich)、LUMOGEN YELLOW D0790 (商標) (BASF)、SUCCO-GELB 1250 (商標) (BASF)、SUCCO-YELLOW D1355 (商標) (BASF)、SUCCO FAST YELLOW D1165 (商標)、D1355 (商標) および D1351 (商標) (BASF)、HOSTAPERM PINK E (商標) (Hoechst)、FANAL PINK D4830 (商標) (BASF)、CINQUASIA MAGENTA (商標) (DuPont)、PALIOGEN BLACK L9984 (商標) (BASF)、PIGMENT BLACK K801 (商標) (BASF) および カーボンブラック、例えば、REGAL (登録商標) 330 (Cabot)、CARBON BLACK 5250 (商標) および 5750 (商標) (Columbian Chemicals) など、またはこれらの混合物が挙げられる。

【0044】

着色剤の例としては、水系分散物中に存在する顔料、例えば、Sun Chemical から市販されるもの、例えば、SUNSPERSE BHD 6011 (商標) (Blue 15 Type)、SUNSPERSE BHD 9312 (商標) (Pigment Blue 15)、SUNSPERSE BHD 6000 (商標) (Pigment Blue 15:3 74160)、SUNSPERSE GHD 9600 (商標) および GHD 6004 (商標) (Pigment Green 7 74260)、SUNSPERSE QHD 6040 (商標) (Pigment Red 122)、SUNSPERSE RHD 9668 (商標) (Pigment Red 185)、SUNSPERSE RHD 9365 (商標) および 9504 (商標) (Pigment Red 57)、SUNSPERSE YHD 6005 (商標) (Pigment Yellow 83)、FLEXIVERSE YFD 4249 (商標) (Pigment Yellow 17)、SUNSPERSE YHD 6020 (商標) および 6045 (商標) (Pigment Yellow 74)、SUNSPERSE YHD 600 (商標) および 9604 (商標) (Pigment Yellow 14)

、FLEXIVERSE LFD 4343 (商標) および LFD 9736 (商標) (Pigment Black 7)、これらの混合物などが挙げられる。本明細書に開示されるトナー組成物のために選択可能な水系着色剤分散物としては、Clariant から市販されるもの、例えば、HOSTAFINE Yellow GR (商標)、HOSTAFINE Black T (商標) および Black TS (商標)、HOSTAFINE Blue B2G (商標)、HOSTAFINE Rubine F6B (商標) およびマゼンタ乾燥顔料、例えば、Toner Magenta 6BVP2213 および Toner Magenta EO2 が挙げられ、これらの顔料を水および/または界面活性剤に分散させてもよい。

【0045】

選択され、水を含むウェットケーキまたは濃縮された形態で入手可能なトナー顔料の例を、ホモジナイザを利用して水に簡単に分散させることができ、または単に攪拌することによって、ボールミルによる粉砕、アトライタによる粉砕またはメディアミルによる粉砕によって分散させることができる。他の場合には、顔料は、乾燥形態でのみ入手可能であるため、水への分散は、例えば、M-110 マイクロフルイダイザーまたは Ul t i m i z e r を用いて微粒化し、場合により、上述のイオン系界面活性剤または非イオン系界面活性剤のような任意要素の分散剤を添加しつつ、マイクロフルイダイザーのチャンバに顔料分散物を約 1 ~ 約 10 回通すことによって、または例えば、Branson 700 超音波発生装置を用いた超音波処理によって、またはホモジナイザによって、ボールミルによる粉砕、アトライタによる粉砕またはメディアミルによる粉砕によって行われる。

【0046】

さらに、具体的な着色剤の例は、マグネタイト、例えば、Mobay マグネタイト MO8029 (商標)、MO8960 (商標)；Columbian マグネタイト；MAPICO BLACKS (商標) および表面処理されたマグネタイト；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)；Magnox マグネタイト TMB-100 (商標)、または TMB-104 (商標) など、またはこれらの混合物である。

【0047】

トナー中に合計固形分の 1 ~ 約 40 重量%、1 ~ 約 20 重量%、または約 3 ~ 約 10 重量%の量で存在する顔料の具体的なさらなる例としては、フタロシアニン HELIOGEN 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) (Paul Ulrich & Company, Inc. から入手可能)、PIGMENT VIOLET 1 (商標)、PIGMENT RED 48 (商標)、LEMON CHROME YELLOW DC C 1026 (商標)、E.D.TOLUIDINE RED (商標) および BON RED C (商標) (Dominion Color Corporation, Ltd.、トロント、オンタリオから入手可能)、Hoechst 製の NOVAPERM YELLOW FGL (商標)、HOSTAPERM PINK E (商標)、E.I. DuPont de Nemours & Company から入手可能な CINQUASIA MAGENTA (商標) などが挙げられる。マゼンタの例としては、例えば、Color Index で CI 60710 として特定される 2,9-ジメチル-置換キナクリドンおよびアントラキノン染料、Color Index で CI 26050 として特定されるジアゾ染料である CI Dispersed Red 15、CI Solvent Red 19 など、またはこれらの混合物が挙げられる。シアンンの具体例としては、銅テトラ (オクタデシルスルホンアミド) フタロシアニン、Color Index で CI 74160 として特定される x-銅フタロシアニン顔料、CI Pigment Blue

、Color IndexでCI 69810として特定されるAnthra-threne Blue、Special Blue X-2137など、またはこれらの混合物が挙げられる。選択可能なイエローの具体例としては、ジアリーリドイエロー3、3-ジクロロベンジデンアセトアセトアニリド、Color IndexでCI 12700として特定されるモノアゾ顔料、CI Solvent Yellow 16、Color IndexでForon Yellow SE/GLNとして特定されるニトロフェニルアミンスルホンアミド、CI Dispersed Yellow 33、2,5-ジメトキシ-4-スルホンアニリドフェニルアゾ-4'-クロロ-2,4-ジメトキシアセトアセトアニリド、Permanent Yellow FGLが挙げられる。着色したマグネタイト、例えば、MAPICO BLACK（商標）とシアン成分の混合物も顔料として選択されてもよい。顔料分散物は、アニオン系分散剤/界面活性剤または非イオン系分散剤/界面活性剤を用いて水性媒体に分散した顔料粒子を含み、分散剤/界面活性剤の量は、約0.5～約10重量%、または約1～約7重量%の範囲である。

10

【0048】

（トナー組成物）

本明細書に示されるトナー組成物は、例えば、米国特許第5,593,807号；第5,290,654号；第5,308,734号；第5,370,963号；第6,120,967号；第7,029,817号；第7,736,832号、第8,466,254号を含む多くの特許に記載されるような乳化凝集/融着法によって調製することができる。

20

【0049】

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

【0050】

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

30

40

【0051】

本明細書に開示されるトナープロセスに利用するのに適切な溶解する溶媒としては、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、塩素化溶媒、窒素を含有する溶媒、およびこれらの混合物が挙げられる。適切な溶媒の具体的な例としては、アセトン、酢酸メチル、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、N,Nジメチルホルムアミド、フタル酸ジオクチル、トルエン、キシレン、ベンゼン、ジメチルスルホキシド、これらの混合物などが挙げられる。アモルファスポリエステルと結晶性ポリエステルの樹脂混合物を、例えば、約40～約80、例えば、約50～約70または

50

約 60 ~ 約 65 の高温で溶媒に溶解してもよく、望ましい温度は、いくつかの実施形態において、ワックスとアモルファスポリエステル混合物のガラス転移温度より低い。いくつかの実施形態において、樹脂混合物を、高温ではあるが、溶媒の沸点より低い温度（例えば、溶媒の沸点より約 2 ~ 約 15 または約 5 ~ 約 10 低い温度）で溶媒に溶解する。

【0052】

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

10

【0053】

アニオン系界面活性剤の例としては、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレン硫酸ナトリウム、ジアルキルベンゼンアルキル、サルフェートおよびスルホネート、アビエチン酸、アニオン系界面活性剤の NEOGEN（登録商標）ブランドが挙げられる。適切なアニオン系界面活性剤の一例は、第一工業製薬株式会社（日本）から入手可能な NEOGEN（登録商標）R-K、または主に分岐ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムからなる Tayca Corporation（日本）製の TAYCA POWER（登録商標）BN2060 である。

20

【0054】

カチオン系界面活性剤の例としては、ジアルキルベンゼンアルキルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムブロミド、ベンザルコニウムクロリド、セチルピリジニウムブロミド、C₁₂, C₁₅, C₁₇ トリメチルアンモニウムブロミド、四級化ポリオキシエチルアルキルアミンのハロゲン化物塩、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、Alkaryl Chemical Company から入手可能な MIRAPOL（登録商標）および ALKAQUAT（登録商標）、Kao Chemicals から入手可能な SANISOL（登録商標）（塩化ベンザルコニウム）などが挙げられる。適切なカチオン系界面活性剤の一例は、主に塩化ベンジルジメチルアルコニウムからなる Kao Corporation から入手可能な SANISOL（登録商標）B-50 である。

30

【0055】

非イオン系界面活性剤の例としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、メタロース、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ジアルキルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール（Rhône-Poulenc Inc. から IGEPAL CA-210（登録商標）、IGEPAL CA-520（登録商標）、IGEPAL CA-720（登録商標）、IGEPAL CO-890（登録商標）、IGEPAL CG-720（登録商標）、IGEPAL CO-290（登録商標）、ANTAROX 890（登録商標）および ANTAROX 897（登録商標）として入手可能）などが挙げられる。適切な非イオン系界面活性剤の一例は、主にアルキルフェノールエトキシレートからなる Rhône-Poulenc Inc. から入手可能な ANTAROX（登録商標）897 である。

40

【0056】

従って、着色剤と、場合により凝集剤（例えば、硫酸アルミニウム）を含むワックスの存在下、例えば、約 3 ~ 約 5 の pH で、ホモジナイザを用い、結晶性ポリエステル樹脂エマルジョンとアモルファスポリエステル樹脂エマルジョンの混合物の混合および凝集を行

50

うことができる。得られたブレンドの温度を約 40 ~ 約 65 、または約 35 ~ 約 45 までゆっくり上げ、例えば、直径が約 2 ~ 約 15 ミクロン、または約 3 ミクロン ~ 約 5 ミクロンの凝集した粒子を得るために、この温度に約 3 時間 ~ 約 9 時間（例えば、約 6 時間）維持し、その後、アモルファスポリエステルエマルジョンと、場合により、ワックスエマルジョンとを加えてシェルを作製してもよく、凝集した粒子の粒径が約 4 ミクロン ~ 約 7 ミクロンまで大きくなり、次いで、場合によりワックスエマルジョンを用い、場合により、第 2 のシェルのためのさらなるアモルファスポリエステルエマルジョンを加えてもよい。次いで、最終的な凝集した粒子混合物を水酸化ナトリウム水溶液またはバッファー溶液で、例えば、約 8 ~ 約 9 の pH に中和してもよい。次いで、凝集した粒子を約 50 ~ 約 90 まで加熱し、粒子を融着させ、粒径が平均体積径で例えば約 1 ~ 約 15 ミクロン、または約 5 ~ 約 7 ミクロン、F P I A S Y S M E X 分析機または走査型電子顕微鏡（S E M）および画像分析（I A）で測定した場合、形状因子が例えば約 105 ~ 約 170、約 110 ~ 約 160、または約 115 ~ 約 130 のトナーコンボジットにしてもよい。

10

20

30

40

50

【0057】

さらに、乳化 / 凝集 / 融着プロセスに関し、凝集の後に、凝集物を本明細書に示すように融着させる。得られた凝集混合物を、アモルファス樹脂の Tg より約 5 ~ 約 30 高い温度まで加熱することによって融着を行ってもよい。一般的に、凝集した混合物を約 50 ~ 約 95 、または約 75 ~ 約 90 の温度まで加熱してもよい。いくつかの実施形態において、凝集した混合物を毎分約 200 ~ 約 750 回転で回転するブレードを有するアジテータによって攪拌し、粒子を融着させてもよく、融着を例えば約 3 ~ 約 9 時間行ってもよい。

【0058】

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

【0059】

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

【0060】

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

【0061】

さらに、本開示のいくつかの実施形態において、プレトナー混合物は、着色剤と、場合により、ワックスおよび他のトナー成分、安定化剤、界面活性剤と、結晶性ポリエステルおよび開示されたアモルファスポリエステルの両方を合わせてエマルジョンにするか、または複数のエマルジョンにすることによって調製されてもよい。いくつかの実施形態において、プレトナー混合物の pH を、酸（例えば、酢酸、硝酸など）によって約 2.5 ~ 約 4 に調節してもよい。さらに、いくつかの実施形態において、プレトナー混合物を、場合により均質化してもよい。プレトナー混合物を均質化するとき、例えば、毎分約 600 ~ 約 4,000 回転で、例えば、T K A U L T R A T U R R A X T 50 プロープホモジナイザを用いて混合することによって均質化を行ってもよい。

【0062】

プレトナー混合物の調製後、凝集混合物は、凝集剤（凝固剤）をプレトナー混合物に加えることによって作られる。凝集剤は、一般的に、二価カチオン材料または多価カチオン

材料の水溶液で構成される。凝集剤は、例えば、ポリハロゲン化アルミニウム、例えば、ポリ塩化アルミニウム（PAC）、または対応する臭化物、フッ化物またはヨウ化物、ポリアルミニウムシリケート、例えば、ポリアルミニウムスルホシリケート（PASS）、および塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、臭化マグネシウム、塩化銅、硫酸銅およびこれらの組み合わせを含む水溶性金属塩であってもよい。いくつかの実施形態において、アモルファスポリエステルを含有するエマルジョンのガラス転移温度（ T_g ）より低い温度で凝集剤をプレトナー混合物に加えてもよい。ある実施形態において、凝集剤を、トナーの重量

10

に対し、約 0.05 ～ 約 3 パーツパーハンドレッド（pph）、約 1 ～ 約 10 pph の量で加えてもよい。凝集剤を、約 0 ～ 約 60 分間かけてプレトナー混合物に加えてもよく、均質化を維持しつつ、または維持せずに凝集を行ってもよい。

【0063】

さらに具体的には、いくつかの実施形態において、本開示のトナーは、（i）アモルファスポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、水および界面活性剤の混合物を含有するラテックスエマルジョンを作製するか、または準備し、着色剤、水およびイオン系界面活性剤、または非イオン系界面活性剤を含有する着色剤分散物を作製するか、または準備し；（ii）このラテックスエマルジョンと、着色剤分散物および任意要素の添加剤（例えば、ワックス）をブレンドし；（iii）得られたブレンドに、多価金属イオン凝固剤、金属イオン凝固剤、多価金属ハロゲン化物凝固剤、金属ハロゲン化物凝固剤またはこれらの混合物を含む凝固剤を加え；（iv）得られた混合物を、アモルファスポリエステル樹脂のガラス転移温度（ T_g ）以下の温度まで加熱することによって凝集させてコアを作製し；（v）場合により、アモルファスポリエステル樹脂エマルジョンおよび場合によりワックスエマルジョンから構成されるさらなるラテックスを加え、シェルを得て；（vi）水酸化ナトリウム溶液を入れ、混合物の pH を約 4 まで上げ、その後、封鎖剤を加え、凝集したトナーから制御した様式で凝固剤の金属を部分的に除去し；（vii）約 7 ～ 約 9 の pH で、（vi）の得られた混合物を、アモルファス樹脂混合物の T_g 以上の温度まで加熱し；（viii）樹脂および着色剤の融合または融着が開始するまで加熱工程を維持し；（ix）上の（viii）の混合物の pH を、約 6 ～ 約 7.5 の pH になるように

20

30

変えることによって、融合または融着を促進し、アモルファスポリエステル、結晶性ポリエステル、ワックスおよび着色剤で構成されるトナー粒子を得て；（x）場合により、トナーを単離することによる、乳化／凝集／融着によって調製することができる。

【0064】

上に開示した具体的なトナーの乳化／凝集／融着プロセスにおいて、粒子の凝集および融着の制御を補助するために、凝集剤を、所望な場合、所定の時間をかけて、樹脂を含有する混合物に計量しつつ加えてもよい。例えば、凝集剤を、一実施形態において、少なくとも約 5 分～約 240 分、約 5 ～ 約 200 分、約 10 ～ 約 100 分、約 15 ～ 約 50 分、または約 5 ～ 約 30 分かけて、樹脂を含有する混合物に計量しつつ加えてもよい。混合物を約 50 rpm（毎分の回転数）～約 1,000 rpm、または約 100 rpm～約 500 rpm の攪拌状態に維持しつつ、凝集剤または添加剤の添加を行うこともできるが、混合速度は、これらの範囲からはずれていてもよく、アモルファスポリエステル樹脂のガラス転移温度より低い温度（例えば、約 100、約 10 ～ 約 50、または約 35 ～ 約 45）で行うこともできるが、温度は、これらの範囲からはずれていてもよい。

40

【0065】

生成した粒子を、所定の望ましい粒径が得られるまで凝集させてもよく、所望の粒径または所定の粒径に達するまで、粒径を成長プロセス中に監視する。成長プロセス中に組成物サンプルを取り出し、例えば、コールターカウンターを用いて分析し、平均粒径を決定し、測定してもよい。従って、高温に維持することによって、または、例えば、約 35 ～ 約 100（しかし、温度は、これらの範囲をはずれていてもよい）、または約 35

50

～約45 まで温度をゆっくりと上げ、攪拌を維持しつつ、得られた混合物をこの温度に、例えば、約0.5時間～約6時間、いくつかの実施形態において、約1時間～約5時間（しかし、これらの範囲からはずれた時間を使用してもよい）維持することによって凝集を進め、凝集した粒子を得てもよい。所定の望ましい粒径に達したら、成長プロセスを止める。

【0066】

トナー粒子の望ましい最終粒径が達成されたら、塩基を用い、混合物のpHを、一実施形態において、約6～約10、別の実施形態において、約6.2～約7の値に調節してもよいが、これらの範囲からはずれたpHを使用してもよい。pHの調節を利用し、トナー粒子の成長を凍結（すなわち、停止）させてもよい。トナー粒子の成長を停止させるために用いられる塩基は、任意の適切な塩基（例えば、アルカリ金属水酸化物、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、これらの組み合わせなど）を含んでいてもよい。具体的な実施形態において、pHを上述の望ましい値に調節しやすくするために、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）を加えてもよい。具体的な実施形態において、塩基を混合物の約2～約25重量%、さらに具体的な実施形態において、混合物の約4～約10重量%の量で加えてもよいが、これらの範囲からはずれた量を使用してもよい。

10

【0067】

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

20

【0068】

任意の望ましい時間または有効な時間、例えば、約0.1時間～約10時間、約0.5時間～約8時間、または約4時間以下の時間、融着を進め、行ってもよいが、これらの範囲からはずれた時間を使用してもよい。

30

【0069】

融着の後、開示した混合物を室温（典型的には、約20～約25）まで冷却してもよい（しかし、この範囲からはずれる温度を使用してもよい）。所望な場合、迅速に冷却してもよく、またはゆっくりと冷却してもよい。適切な冷却方法は、個々のトナー成分が入った反応器の周囲にあるジャケットに冷水を導入することを含んでいてもよい。冷却した後、トナー粒子を、場合により、水で洗浄し、その後、乾燥させてもよい。例えば、凍結乾燥を含め、任意の適切な乾燥方法によって乾燥を行い、比較的狭い粒度分布を有し、下側数比率幾何標準偏差（GSD_n）が約1.15～約1.40、約1.18～約1.25、約1.20～約1.35、または1.25～約1.35と狭いトナー粒子を得てもよい。

40

【0070】

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

50

で操作する。

【0071】

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

【0072】

(トナー添加剤)

開示されるトナー組成物のために、任意の適切な表面添加剤が選択されてもよい。添加剤の例は、表面処理されたフュームドシリカ、例えば、粒径が8ナノメートルであり、ヘキサメチルジシランで表面処理された、Cabosil Corporationから得られるTS-530(登録商標); DeGussa/Nippon Aerosil Corporationから得られた、HMDSでコーティングされたNAX50(登録商標)シリカ; Cabot Corporationから得られた、DTMSでコーティングされたフュームドシリカの二酸化ケイ素コアL90で構成されたDTMS(登録商標)シリカ; Wacker Chemieから得られた、アミノ官能基化された有機ポリシロキサンでコーティングされたH2050EP(登録商標); 金属酸化物、例えば、TiO₂、例えば、粒径が16ナノメートルであり、デシルシランで表面処理された、Tayca Corporationから入手可能なMT-3103(登録商標); Tayca Corporationから得られた、DTMSでコーティングされた結晶性二酸化チタンコアMT500Bから構成されたSMT5103(登録商標); Degussa Chemicalsから得ることができる、表面処理されていないP-25(登録商標); 代替的な金属酸化物、例えば、酸化アルミニウム、および潤滑剤として、例えば、ステアレートまたは長鎖アルコール、例えば、UNXLIN 700(登録商標)などが挙げられる。一般的に、トナーの流動性、摩擦電気の向上、混合制御、現像安定性および転写安定性の向上、トナーのブロッキング温度の上昇のために、トナー表面にシリカを塗布する。相対湿度(RH)安定性の向上、摩擦制御、現像安定性および転写安定性の向上のために、TiO₂を塗布する。

【0073】

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

【0074】

ステアリン酸カルシウムおよびステアリン酸亜鉛も、トナーと単体粒子との接触数を増やすことによって、主にトナーの潤滑特性、現像剤の導電性および静電帯電の向上、トナー電荷の上昇および電荷の安定性を主に与えるトナー添加剤として選択することもできる。ステアリン酸塩の例は、SYNPRO(登録商標)、Calcium Stearate 392AおよびSYNPRO(登録商標)、Calcium Stearate N

10

20

30

40

50

F VegetableまたはZinc Stearate-Lである。いくつかの実施形態において、トナーは、例えば、約0.1～約5重量%のチタニア、約0.1～約8重量%のシリカと、場合により、約0.1～約4重量%のステアリン酸カルシウムまたはステアリン酸亜鉛を含有する。

【0075】

(シェルの作製)

場合により、アモルファスポリエステル樹脂および任意要素のワックス樹脂の任意要素の少なくとも1つのシェルの、任意の望ましい方法または効果的な方法によって、コアの形態で得られた凝集したトナー粒子に塗布してもよい。例えば、シェル樹脂は、開示されるアモルファスポリエステル、ワックスおよび界面活性剤を含むエマルジョンの形態であつてもよい。シェル樹脂が、生成した凝集物の80%～100%の上にシェルを形成するように、生成した凝集粒子をシェル樹脂エマルジョンと合わせてもよい。

10

【0076】

(現像剤組成物)

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

20

【0077】

開示されるトナー組成物と混合するのに適した担体粒子の例としては、トナー粒子とは反対の極性の電荷を静電的に与えることができる粒子、例えば、顆粒状ジルコン、顆粒状ケイ素、ガラス、鋼鉄、ニッケル、フェライト、鉄フェライト、二酸化ケイ素などが挙げられる。選択される担体粒子を、コーティングと共に、またはコーティングを用いずにしてもよく、コーティングは、一般的に、フルオロポリマー、例えば、ポリフッ化ビニリデン樹脂；スチレンのターポリマー；メタクリル酸メチル；シラン、例えば、トリエトキシシラン；テトラフルオロエチレン；他の既知のコーティングなどで構成される。

30

【0078】

記載されるトナーを、ロールによる融合を使用する画像現像デバイス（例えば、ゼログラフィー画像形成システム）と共に使用する用途において、担体コアは、重量平均分子量が300,000～350,000のポリメタクリル酸メチル（PMMA）ポリマー、例えば、Sokenから市販されるもので少なくとも部分的にコーティングされていてもよい。PMMAは、一般的に接触によってトナーに負電荷を付与する正電荷を有するポリマーである。コーティングは、いくつかの実施形態において、コーティング重量が担体の約0.1～約5重量%、または約0.5～約2重量%である。得られるコポリマーが適切な粒径を保持するように、PMMAを、場合により、任意の望ましいモノマーと共重合してもよい。共重合に適切なモノマーは、モノアルキルアミンまたはジアルキルアミン、例えば、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジイソプロピルアミノエチルメタクリレート、tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、およびこれらの混合物などを含んでいてもよい。機械的な衝突および/または静電引力によって、ポリマーコーティングが担体コアに接着するまで、担体コアを、コーティングされた担体粒子の重量を基準として約0.05～約10重量%のポリマー、例えば、約0.05～約3重量%のポリマーと混合することによって、担体粒子を調製してもよい。種々の有効で適切な手段、例えば、カスケードロール混合、タンブリング、粉碎、振とう、静電粉末雲噴霧、流動床混合、静電ディスク処理、静電カーテン処理を使用し、担体コア表面にポリマーを塗布してもよい。次いで、担体コア粒子およびポリマーの混合物を加熱し、ポリマーを溶融し、担体コア粒子に融合する。次いで、コーティングされた担体粒子を冷却し、その後、望ましい粒径になるように分級する。

40

【0079】

担体粒子を、任意の適切な組み合わせでトナー粒子と混合してもよく、例えば、約1～

50

約 5 重量部のトナー粒子を、約 10 ~ 約 300 重量部のトナー粒子と混合する。

【0080】

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

10

【0081】

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

【実施例】

【0082】

ここで、具体的な実施形態を詳細に記載する。これらの例は、具体例であることを意図しており、ここに示される材料、条件または処理パラメータに限定されない。すべての部は、他の意味であると示されていない限り、固形分重量によるパーセントであり、粒径は、Beckman Coulter から入手可能な Multisizer 3 (登録商標) コールターカウンターを用いて測定された。

20

【0083】

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

【0084】

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

30

【0085】

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

40

【0086】

冷却したそれぞれのトナーサンプルを、上の計量皿から、ふるいスタックの上部に置いた 1,000 ミクロンふるいに移した (上部 (A) 1,000 ミクロン、底部 (B) 106 ミクロン)。重量の差を測定し、差は、ふるいスタックに移動したトナーの重量 (m) を与える。トナーサンプルが入ったふるいスタックを、Hosokawa フローテスター装置のホルダに置いた。このテスターを、1 ミリメートルの振幅を有する振動によって 90 分間動かした。流動試験時間が終わったら、それぞれのふるいに残ったトナーの重量を測定し、熱凝固率 %を、 $100 * (A + B) / m$ を用いて計算した。ここで、A は、1,

50

000ミクロンふるいに残ったトナーの質量であり、Bは、106ミクロンふるいに残ったトナーの質量であり、mは、積み重ねられた一連のふるいの上部に置かれたトナーの合計質量である。次いで、それぞれの温度で得られた凝固を温度に対してプロットし、このプロットからの20%の凝固が内挿（または外挿）される点が、ブロッキング温度に対応した。

【0087】

（実施例I）

窒素下、1リットルのBuchii反応器にメカニカルスターラー、底部ドレイン弁および蒸留装置を取り付け、プロポキシ化ビスフェノールA（433.8グラム、53.2重量%）、テレフタル酸（109.4グラム、23.4重量%）、無水ドデセニルコハク酸（DDSA）（100.5グラム、16重量%）、無水トリメリット酸（9.5グラム、2.33重量%）および触媒FASCAT（登録商標）4100、ブチルスズ酸（2.5グラム）を投入し、その後、2～3時間かけて230℃まで加熱し、230℃～235℃にさらに8時間維持した。この間に、蒸留受け器に水を集めた。次いで、得られた混合物を225℃で加熱し、減圧状態を6時間適用し（2～3ミリメートル-Hg）、その後、4.19ミリグラム/グラムKOHの酸価、軟化点101.4℃を得た。次いで、得られた混合物を190℃で加熱し、次いで、フマル酸（16.7グラム、3.9重量%）およびヒドロキノン（0.5グラム）を加え、次いで、3時間かけて203℃まで加熱し、その後、軟化点が120.2℃、酸価が14.2ミリグラム/グラムKOHになるまで、減圧状態をさらに3時間適用した。次いで、ターポリ-（プロポキシ化ビスフェノールA-テレフタレート）-ターポリ-（プロポキシ化ビスフェノールA-ドデセニルサクシネート）-ターポリ-（プロポキシ化ビスフェノールA-フマレート）-（プロポキシ化ビスフェノールA-トリメリテート）の反応生成物を容器に入れ、室温（例えば、約25℃）まで冷却した。

【0088】

100グラムのこの樹脂を100グラムのメチルエチルケトンおよび3グラムのイソプロパノールに溶解することによって、上のように調製したアモルファスポリエステル樹脂のエマルジョンを調製した。次いで、得られた混合物を、攪拌しつつ、40℃まで加熱し、この混合物に、5.5グラムの水酸化アンモニウム（10%の水溶液）を滴下し、その後、200グラムの水を30分かけて滴下した。次いで、得られた分散物を80℃まで加熱し、メチルエチルケトンを蒸留によって除去し、固形分が60.4%のアモルファスポリエステル樹脂の水分散物を得た。アモルファスポリエステルエマルジョンの粒子は、電子顕微鏡によって粒子直径が155ナノメートルであると測定された。

【0089】

（実施例II～IV）

表2に示される量のDDSAを用い、上の実施例Iのプロセスを繰り返すことによって、ターポリ-（プロポキシ化ビスフェノールA-テレフタレート）-ターポリ-（プロポキシ化ビスフェノールA-ドデセニルサクシネート）-ターポリ-（プロポキシ化ビスフェノールA-フマレート）-（プロポキシ化ビスフェノールA-トリメリテート）の実施例II～IVの生成物を個々に調製した。

【0090】

比較例の樹脂AおよびBは、Kao Corporationから入手可能であり、比較例の樹脂Aは、ターポリ-（プロポキシ化ビスフェノールA-テレフタレート）ターポリ-（プロポキシ化ビスフェノールA-ドデセニルサクシネート）ターポリ-（プロポキシ化ビスフェノールA-フマレート）であり、比較例の樹脂Bは、ターポリ-（プロポキシ化ビスフェノールA-テレフタレート）ターポリ-（プロポキシ化ビスフェノールA-ドデセニルサクシネート）-ターポリ-（エトキシ化ビスフェノールA-テレフタレート）ターポリ-（エトキシ化ビスフェノールA-ドデセニルサクシネート）-ターポリ-（プロポキシ化ビスフェノールA-トリメリテート）-ターポリ-（エトキシ化ビスフェノールA-トリメリテート）である。

【0091】

一種類の樹脂特性についての表2において、 T_g は、0 ～ 150 の温度範囲、10 / 分の加熱速度で、窒素流下、T A Instruments Q1000 示差走査熱量測定計を用いることによって測定されるガラス転移温度である。酸価 (AV) は、THF に溶解した 0.5 グラムの樹脂試験材料を用い、2 ～ 3 滴のフェノールフタレインを指示薬として加え、メタノール中の 0.1 N の水酸化カリウム (KOH) を滴定剤として用いる ASTM D 974 法によって測定された。軟化点 (T_s) は、Mettler Toledo FP83HT 滴点装置によって測定され、100 の初期温度、10 / 分の加熱速度で測定された。樹脂平均体積粒径は、コールターカウンターによって測定された。 M_n および M_w は、千単位の数平均分子量および重量平均分子量であり (4.3 は、4,300 に等しい)、それぞれ、GPC によって決定された。

10

【0092】

【表2】

表2

樹脂	DDSA	特性				
		T_g	V	T_s	M_n	M_w
	重量%	℃	mg KOH/g	℃	/1000g/ モル	/1000g/ モル
比較例の樹脂A	21.5	59.2	11.4	116	4.3	16.1
比較例の樹脂B	11.1	56.4	12.2	128	7.2	63.4
1:1の比率の比較例の樹脂AおよびB	16.3	58-60	10-15	120-124	5.5-6.5	25-40
実施例I	16	60.5	14.2	120.2	7.1	25.9
実施例II	16	59.7	12.7	120.2	6.3	29.0
実施例III	12.8	61.9	13.6	121.5	6.6	28.7
実施例IV	9.5	61.1	10.2	119.8	5.9	27.4

20

【0093】

(実施例V)

結晶性樹脂CPE 10:9を含むエマルションを以下のように調製した。

【0094】

30

DIC Chemicals から得られる結晶性ポリエステル樹脂ポリ (1,9-ノニレン-サクシネート) の水性エマルションを、100 グラムのこの樹脂を酢酸エチル (600 グラム) に溶解することによって調製した。次いで、得られた混合物を、2 グラムの炭酸水素ナトリウムを含む 1 リットルの水に加え、4,000 rpm で 20 分間均質化し、その後、80 ～ 85 まで加熱し、酢酸エチルを留去した。得られた水性結晶性ポリエステルエマルションは、固形分の含有量が 32.4 重量%であり、155 ナノメートルの粒径を示した。

【0095】

(実施例VI)

結晶性ポリエステルCPE 10:6を含むエマルションを以下のように調製した。

40

【0096】

DIC Chemicals から得られる結晶性ポリエステル樹脂ポリ (1,6-ヘキシレン-サクシネート) の水性エマルションを、100 グラムのこの樹脂を酢酸エチル (600 グラム) に溶解することによって調製した。次いで、得られた混合物を、2 グラムの炭酸水素ナトリウムを含む 1 リットルの水に加え、4,000 rpm で 20 分間均質化し、その後、80 ～ 85 まで加熱し、酢酸エチルを留去した。得られた水性結晶性ポリエステルエマルションは、固形分の含有量が 35 重量%であり、150 ナノメートルの粒径を示した。

【0097】

(実施例VII)

50

(9 重量 % のワックスを用いたトナーの調製)

2 リットルのガラス反応器にオーバーヘッドミキサーを取り付け、固形分が 60 . 4 グラムの上の実施例 I のアモルファス樹脂を含む 100 グラムのエマルションと、固形分が 8 . 64 グラムの上の実施例 V の結晶性樹脂エマルションを含む 25 グラムのエマルションと、36 . 12 グラムの I G I C h e m i c a l s 製の O M N O V A D 1509 (登録商標) として得られたワックス分散ポリプロピレン (固形分が 30 . 65 重量 %) と、40 . 21 グラムのシアン顔料 P B 15 : 3 (17 . 89 重量 %) を加えた。別個に、均質にしつつ、2 . 15 グラムの $Al_2(SO_4)_3$ (27 . 85 重量 %) をフロック形成剤として加えた。得られた混合物を約 40 まで加熱し、マグネチックスターラーで 250 r p m (毎分の回転数) に攪拌しつつ、混合物粒子を凝集させた。コア粒子が、約 4 . 6 μm (ミクロン) の体積平均粒径になるまで粒径をコールターカウンターで監視し、次いで、固形分が 33 . 6 グラムの上の調製したアモルファス樹脂エマルションをシェル材料として加え、平均粒径が約 5 . 6 ミクロンのコア - シェル構造の粒子を得た。その後、得られる凝集粒子の pH を、4 重量 % の水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液を加えることによって 8 . 5 まで上げ、その後、4 . 62 グラムの EDTA (39 重量 %) を加え、トナー粒子の成長を凍結させた。凍結させた後、反応混合物を 85 まで加熱し、融着させ、最終的なトナー粒子の粒径が平均体積直径で約 6 ミクロン、真円度が、M a l v e r n I n s t r u m e n t s から入手可能な S y s m e x F P I A 3000 分析機によって測定される場合、約 0 . 970 が得られる。次いで、得られた融着粒子を室温 (約 25) まで冷却し、ふるい分け (25 ミリメートル) によって分離し、濾過し、次いで、水で洗浄し、凍結乾燥させ、最終的なトナー粒子を得た。

【 0098 】

(実施例 V I I I ~ X I I I)

アモルファス樹脂、結晶性樹脂、DDSA およびワックスの量および特性が、以下の表 3 に引用されるとおりであることを除き、上の実施例 V I I のプロセスを繰り返すことによって、トナーを調製した。

【 0099 】

【 表 3 】

表 3

トナー	アモルファス樹脂	結晶性樹脂	DDSA 重量 %	ワックス (%)	粒径 (μm)	GSD (v/n)	真円度
実施例 V I I	実施例 I	実施例 V	16	9	6.02	1.22/1.25	0.968
実施例 V I I I	実施例 I	実施例 V I	16	9	6.08	1.24/1.25	0.971
実施例 I X	実施例 I I I	実施例 V I	12.8	9	6.08	1.24/1.25	0.969
実施例 X	実施例 I V	実施例 V I	9.5	9	6.02	1.27/1.25	0.969
実施例 X I	実施例 I I	実施例 V I	16	4.5	5.96	1.22/1.24	0.970
実施例 X I I	実施例 I I I	実施例 V I	12.8	4.5	6.15	1.23/1.28	0.965
実施例 X I I I	実施例 I V	実施例 V I	9.5	4.5	6.55	1.30/1.28	0.970

【 0100 】

(トナーの凝固 (ブロッキング))

以下の表 4 のトナーブロッキング性能結果は、本明細書に開示されるように決定され、コントロールトナーは、1 種類のアモルファス樹脂 (16 重量 % の DDSA) と、結晶性ポリエステル C P E 10 : 9 で構成され、示されるブロッキング温度を有し、一方、16 重量 % の DDSA 樹脂と費用が安い結晶性ポリエステル樹脂 C P E 10 : 6 を両方とも含むトナーは、ワックスが 9 重量 % および 4 . 5 重量 % の場合に、ブロッキング温度が悪

く、費用が安い結晶性ポリエステルCPE 10:6を用いると、アモルファス樹脂の可塑性が高すぎ、および/またはCPE 10:6がアモルファス樹脂から再結晶化することができなかった。1種類のアモルファス樹脂を利用し、DDSA含有量を少なくすると(12.8重量%および9.5重量%)、費用が安いCPE 10:6結晶性樹脂を含むトナーは、改良された凝固性(ブロッキング)を有することがわかり、このことは、ワックスが9重量%および4.5重量%の両方の場合で可塑化が最適であることを示している。少ない量のDDSAで構成されるアモルファス樹脂は、例えば、比較例のアモルファス樹脂Bの費用と比較して、約0.20~0.25ドル/Kgで費用も安くなると予想される。

【0101】

【表4】

10

表4
トナーのブロッキング性能

トナー	結晶性樹脂	DDSA (%)	凝固 (%)			ブロッキング (℃)
			51.9℃	53℃	54℃	
実施例 VII	CPE 10:9	16	10.6、9.6	13.8、12.2	17.2、22.1	53.7
実施例 VII I	CPE 10:6	16	91.5、83.1			<51.9
実施例 IX	CPE 10:6	12.8	11.5、12.2	14.6、13.6	23.2、23.7	54.0
実施例 X	CPE 10:6	9.5	13.3、10.9	22.4、25.9	83.3、78.9	52.7
実施例 XI	CPE 10:6	16	58.9、53.9			<51.9
実施例 XI I	CPE 10:6	12.8	10.8、15.2	28.3、35.2	67.5、76.5	52.5
実施例 XI I I	CPE 10:6	9.5	12.2、9.7	31.5、28.3	70.7、62.3	52.5

20

【0102】

表4の実施例VIIのトナーは、アモルファス樹脂が、16重量%のDDSAで構成され、結晶性ポリエステルCPE 10:9を含み、53.7の良好なブロッキング温度を有していた。実施例VII IおよびXIのトナーの場合、ブロッキング温度は、<51.9で比較的悪かった。実施例IX、X、XI IおよびXI I Iのトナーは、費用が安いCPE 10:6樹脂が利用され、アモルファス樹脂が、9.5重量%または12.8重量%のDDSAで構成され、ブロッキング温度は、52.5以上で非常に優れていた。これらの結果から、例えば、費用が安い結晶性ポリエステルCPE 10:6樹脂を、明記した他の成分(例えば、ワックス)およびDDSA含有量が16重量%未満、例えば、9.5~12.8重量%のアモルファスポリエステル樹脂と共に含むトナーは、優れたブロッキング温度を有していた。

30

【0103】

以下の表5のトナーの融合特性は、無水ドデシルコハク酸およびドデシルコハク酸の少なくとも1つからなる群から選択される成分を含まない市販の同様のXerox 7000トナーと比較して、良好なコールドオフセットおよびホットオフセット、しわMFTおよび光沢を示し、アモルファスポリエステル樹脂は、約8~約15.9重量%のこの成分またはそのプロセスを含む。

40

【0104】

アモルファスポリエステル樹脂 M_n / M_w の最適化によって、光沢レベルを上げることができると考えられる。

【0105】

【表 5】

表 5

トナー	しわMFT ℃	コールドオフセット ℃	ホットオフセット ℃	光沢50 ℃
XEROX 7000	124	120	205	121
実施例VII	113	110	210	133
実施例VIII	114	110	205	135
実施例IX	115	115	210	136
実施例X	115	110	210	137
実施例XI	114	110	210	130
実施例XII	119	115	210	140
実施例XIII	120	115	210	131

フロントページの続き

(72)発明者 ケ・チョウ

カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 0シー6 オークビル テイラーウッド・ドライブ 2
3 9 4

(72)発明者 マイケル・エス・ホーキンス

カナダ国 オンタリオ州 エヌ1エス 3エル5 ケンブリッジ ヒルクレスト・ドライブ 1 4

(72)発明者 エドワード・ジー・ザルツ

カナダ国 オンタリオ州 エル5ジェイ 4ビー2 ミシサガ インヴァーハウス・ドライブ 9
1 5 ユニット ナンバー 8 5

Fターム(参考) 2H500 AA01 AA06 AA08 BA11 CA06 EA11A EA39B EA41B EA42B EA42C
EA44B EA60A