

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号  
特開2023-18652  
(P2023-18652A)

(43)公開日 令和5年2月8日(2023.2.8)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード ( 参考 )	
C 0 8 F 220/28 (2006.01)		C 0 8 F 220/28		2 H 5 0 0	
G 0 3 G 9/097(2006.01)		G 0 3 G 9/097		3 7 2 4 J 0 0 2	
C 0 8 L 33/14 (2006.01)		G 0 3 G 9/097		3 6 5 4 J 1 0 0	
C 0 8 L 101/00 (2006.01)		C 0 8 L 33/14			
B 3 3 Y 80/00 (2015.01)		C 0 8 L 101/00			
審査請求		未請求	請求項の数	20	O L ( 全35頁 ) 最終頁に続く
(21)出願番号 特願2022-103413(P2022-103413)		(71)出願人 596170170			
(22)出願日 令和4年6月28日(2022.6.28)		ゼロックス コーポレーション			
(31)優先権主張番号 17/386,054		XEROX CORPORATION			
(32)優先日 令和3年7月27日(2021.7.27)		アメリカ合衆国 コネチカット州 0 6 8			
(33)優先権主張国・地域又は機関 米国(US)		5 1 - 1 0 5 6 ノーウォーク メリット			
		7 2 0 1			
		(74)代理人 100094569			
		弁理士 田中 伸一郎			
		(74)代理人 100109070			
		弁理士 須田 洋之			
		(74)代理人 100119013			
		弁理士 山崎 一夫			
		(74)代理人 100123777			
		弁理士 市川 さつき			
		(74)代理人 100111796			
		最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 有機添加剤及びそれを含有する組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】複数の有機添加剤粒子を含み得る組成物、有機添加剤粒子を含むトナー組成物及び積層造形組成物を提供する。

【解決手段】有機添加剤粒子は、ジオキサン/ジオキソランモノマー及びビニルモノマーを含む反応物の重合生成物を含み、ジオキサン/ジオキソランモノマーは、(メタ)アクリル酸と、ジオキサン部分を含むアルコールとのエステル、(メタ)アクリル酸と、ジオキソラン部分を含むアルコールとのエステル、又はそれらの両方である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

複数の有機添加剤粒子を含む組成物であって、前記粒子が、ジオキサン／ジオキソランモノマー及びビニルモノマーを含む反応物の重合生成物を含み、前記ジオキサン／ジオキソランモノマーが、(メタ)アクリル酸と、ジオキサン部分を含むアルコールとのエステル、(メタ)アクリル酸と、ジオキソラン部分を含むアルコールとのエステル、又はそれらの両方である、組成物。

## 【請求項 2】

前記ジオキサン部分を含む前記アルコール又は前記ジオキソラン部分を含む前記アルコールが、トリオールのアセタール、トリオールのケタール、又はトリオールのカーボネートである、請求項 1 に記載の組成物。

10

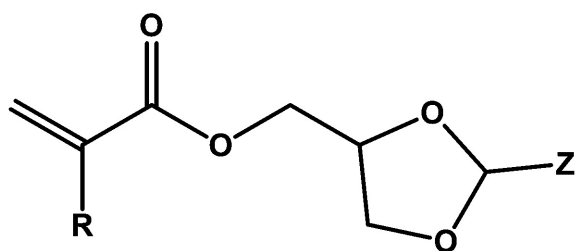
## 【請求項 3】

前記トリオールが、グリセロール又はトリメチロールプロパンである、請求項 2 に記載の組成物。

## 【請求項 4】

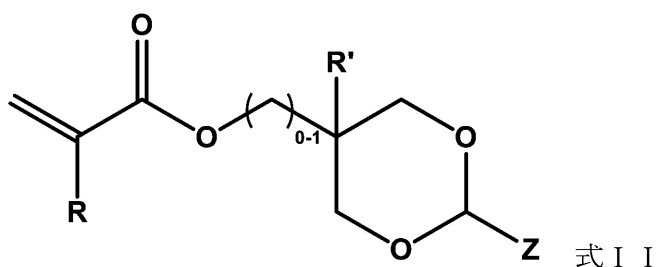
前記ジオキサン／ジオキソランモノマーが、式 I 又は式 II を有し、

## 【化 1】



式 I

20



式 II

30

式中、R は、水素及びメチルからなる群から選択され、R' は、水素及びエチルからなる群から選択され、Z は、水素、カルボニル基の酸素、アルキル基、アリール基、及びアルコキシ基からなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 5】

前記ジオキサン／ジオキソランモノマーが、グリセロールホルマール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンホルマール(メタ)アクリレート、イソプロピリデングリセロール(メタ)アクリレート、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

40

## 【請求項 6】

前記ジオキサン／ジオキソランモノマーが、グリセロールホルマール(メタ)アクリレートである、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 7】

前記ビニルモノマーが、脂肪族シクロ(メタ)アクリレートから選択される、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 8】

前記脂肪族シクロ(メタ)アクリレートが、少なくとも 50 重量パーセントの量で存在する、請求項 7 に記載の組成物。

50

## 【請求項 9】

前記ビニルモノマーが、シクロヘキシルメタクリレートである、請求項 7 に記載の組成物。

## 【請求項 10】

前記ビニルモノマーが、シクロヘキシルメタクリレートである、請求項 5 に記載の組成物。

## 【請求項 11】

前記ジオキサン/ジオキソランモノマーが、約 1 ~ 約 50 重量パーセントの量で存在し、前記ビニルモノマーが、最大約 85 重量パーセントの量で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

10

## 【請求項 12】

多官能ビニルモノマーと、フッ化ビニルモノマー、窒素含有基を含むビニルモノマー、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される追加のビニルモノマーと、を更に含む、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 13】

前記粒子が、約 20 nm ~ 約 500 nm の範囲の D<sub>50</sub> 粒径を有する、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 14】

前記組成物が、乾燥粉末の形態である、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 15】

20

トナー組成物であって、  
トナー粒子と、  
着色剤と、

複数の有機添加剤粒子であって、前記粒子は、ジオキサン/ジオキソランモノマーと、ビニルモノマーと、多官能ビニルモノマーと、フッ化ビニルモノマー、窒素含有基を含むビニルモノマー、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される追加のビニルモノマーと、を含む反応物の重合生成物を含み、前記ジオキサン/ジオキソランモノマーは、(メタ)アクリル酸と、ジオキサン部分を含むアルコールとのエステル、(メタ)アクリル酸と、ジオキソラン部分を含むアルコールとのエステル、又はそれらの両方である、複数の有機添加剤粒子と、

30

任意選択でワックスと、を含む、トナー組成物。

## 【請求項 16】

前記ジオキサン部分を含む前記アルコール又は前記ジオキソラン部分を含む前記アルコールが、トリオールのアセタール、トリオールのケタール、又はトリオールのカーボネートである、請求項 15 に記載のトナー組成物。

## 【請求項 17】

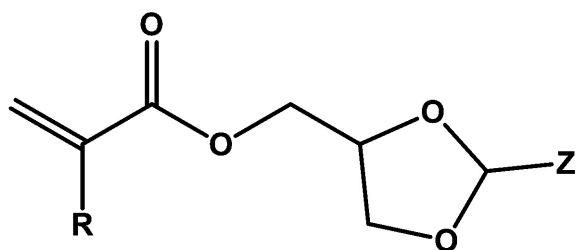
前記トリオールが、グリセロール又はトリメチロールプロパンである、請求項 16 に記載のトナー組成物。

## 【請求項 18】

前記ジオキサン/ジオキソランモノマーが、式 I 又は式 II を有し、

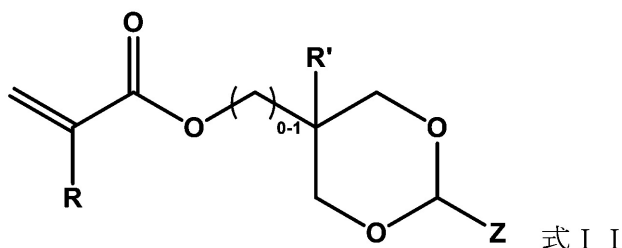
40

## 【化 2】



式 I

10



式 II

式中、R は、水素及びメチルからなる群から選択され、R' は、水素及びエチルからなる群から選択され、Z は、水素、カルボニル基の酸素、アルキル基、アリール基、及びアルコキシ基からなる群から選択される、請求項 15 に記載のトナー組成物。

20

## 【請求項 19】

前記ジオキサン/ジオキソランモノマーが、グリセロールホルマール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンホルマール(メタ)アクリレート、イソプロピリデングリセロール(メタ)アクリレート、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 15 に記載のトナー組成物。

## 【請求項 20】

ポリマー材料、金属材料、又はそれらの組み合わせと、複数の有機添加剤粒子と、を含む、積層造形組成物であって、前記粒子が、ジオキサン/ジオキソランモノマー及びビニルモノマーを含む反応物の重合生成物を含み、前記ジオキサン/ジオキソランモノマーが、(メタ)アクリル酸と、ジオキサン部分を含むアルコールとのエステル、(メタ)アクリル酸と、ジオキソラン部分を含むアルコールとのエステル、又はそれらの両方である、積層造形組成物。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【背景技術】

## 【0001】

添加剤は、トナー組成物及び積層造形組成物にそれらの特性を調整するために含まれることが多い。シリカ、並びに他の無機添加剤は、高温での流動、摩擦帯電付与性、及びトナードロッキングを改善するための添加剤として使用される。そのような目的のために、いくつかのポリマー添加剤も開発されている。しかしながら、そのような添加剤の特性は、ポリマー添加剤を形成するために使用されるモノマーの性質によっていくぶん制限されてきた。

40

## 【発明の概要】

## 【0002】

トナー組成物及び積層造形組成物を含む様々な組成物において使用され得る有機添加剤が提供される。有機添加剤は、ジオキサン/ジオキソランモノマーを使用して形成されるポリマー材料である。これらのモノマー中に存在するジオキサン/ジオキソラン部分は、有機添加剤を含む組成物に有用な特性を付与する。例えば、有機添加剤の実施形態は、帯電、凝集、及び湿度に対する感度などの他の特性に悪影響を及ぼすことなく、既存のポリマー添加剤と比較して、著しく改善されたドロッキング性能を有するトナー組成物を提供する。更に、有機添加剤の実施形態は、既存のポリマー添加剤と比較して、著しく改善

50

された熱安定性を示す。

【0003】

実施形態では、複数の有機添加剤粒子を含む組成物が提供され、その粒子は、ジオキサン/ジオキソランモノマー及びビニルコモモノマーを含む反応物の重合生成物を含み、ジオキサン/ジオキソランモノマーは、(メタ)アクリル酸と、ジオキサン部分を含むアルコールとのエステル、(メタ)アクリル酸と、ジオキソラン部分を含むアルコールとのエステル、又はそれらの両方である。

【0004】

トナー組成物もまた提供され、そのトナー組成物は、実施形態において、トナー粒子と、着色剤と、複数の有機添加剤粒子であって、その粒子は、ジオキサン/ジオキソランモノマーと、ビニルコモモノマーと、多官能ビニルモノマーと、フッ化ビニルモノマー、窒素含有基を含むビニルモノマー、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される追加のビニルモノマーと、を含む反応物の重合生成物を含み、そのジオキサン/ジオキソランモノマーは、(メタ)アクリル酸と、ジオキサン部分を含むアルコールとのエステル、(メタ)アクリル酸と、ジオキソラン部分を含むアルコールとのエステル、又はそれらの両方を含む、複数の有機添加剤粒子と、任意選択でワックスと、を含む。

10

【0005】

実施形態では、ポリマー材料、金属材料、又はそれらの組み合わせと、複数の有機添加剤粒子とを含む積層造形組成物もまた提供され、その粒子は、ジオキサン/ジオキソランモノマーと、ビニルコモモノマーと、を含み、そのジオキサン/ジオキソランモノマーは、(メタ)アクリル酸と、ジオキサン部分を含むアルコールとのエステル、(メタ)アクリル酸と、ジオキソラン部分を含むアルコールとのエステル、又はそれらの両方である。

20

【0006】

本開示の他の主要な特徴及び利点は、以下の図面、発明を実施するための形態、及び添付の特許請求の範囲を検討すると当業者には明らかとなるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0007】

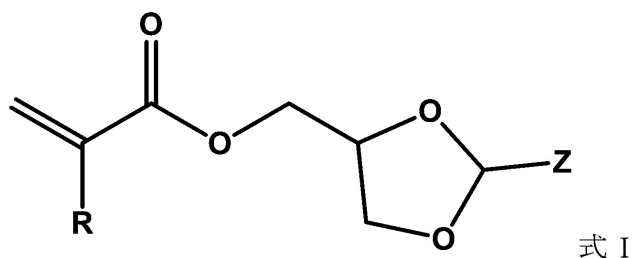
有機添加剤が提供され、その有機添加剤は、シリカ、チタニア、及びアルミナなどの無機添加剤、並びに他のタイプのポリマー添加剤に加えて、又はその代わりに、様々な組成物において使用され得る。有機添加剤は、小さな粒子の形態のポリマー材料である。有機添加剤は、様々なモノマーを重合することによって形成される。少なくとも1つのタイプのモノマーを使用して、有機添加剤のポリマー材料を形成し、その少なくとも1つのタイプのモノマーは、(メタ)アクリル酸と、ジオキサン部分を含むアルコール又はジオキソラン部分を含むアルコールとのエステルである。(例えば、「(メタ)アクリル酸」におけるような「(メタ)」の使用は、アクリル酸及びメタアクリル酸の両方を指す。)本開示において、このタイプのモノマーは、「ジオキサン/ジオキソランモノマー」と称され得る。ジオキサン/ジオキソランモノマーという句は、(メタ)アクリル酸と、ジオキサン部分を含むアルコールとのエステル、(メタ)アクリル酸と、ジオキソラン部分を含むアルコールとのエステル、又はそれらの両方であるモノマーを包含する。ジオキサン部分は、1, 3 - ジオキサン部分であり得、ジオキソラン部分は、1, 3 - ジオキソラン部分であり得る。ジオキサン/ジオキソラン部分を含むアルコールは、トリオール、トリオールのケタール、又はトリオールのカーボネートであり得る。例示的なトリオールとしては、グリセロール及びトリメチロールプロパンが挙げられる。トリオールは、非置換又は置換であり得る。「置換(substituted)」とは、炭素又は水素への1つ以上の結合が、非水素及び非炭素原子への結合によって置き換えられることを意味する。ジオキサン/ジオキソランモノマーは、以下に示される式I(ジオキサン)又はII(ジオキソラン)を有し得、式中、Rは、水素及びメチルから選択され、R'は、水素及びエチルから選択され、Zは、水素、カルボニル基の酸素、アルキル基、アリール基、及びアルコキシ基から選択される。モノマーのうちのいずれか又は両方のタイプのモノマーが、樹脂粒子に使用され得る。

30

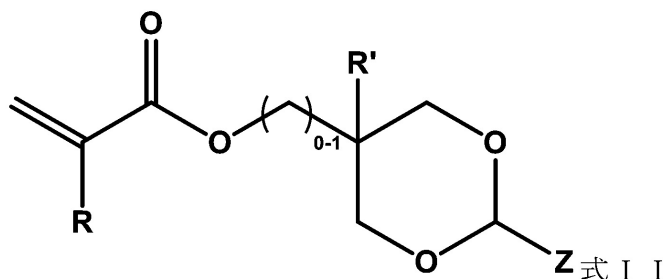
40

50

## 【化 1】



10



## 【 0 0 0 8 】

カルボニル基は、C = O 基を指し、すなわち、Z は、二重結合を介して炭素に共有結合されている O であり、それによって 5 又は 6 員環の 2 つの酸素間にカルボニル基を形成する。アルキル基は、直鎖又は分岐鎖であり得る。アルキル基は、1 ~ 20 個の炭素有し得る。これは、1 ~ 18 個の炭素及び 1 ~ 10 個の炭素、例えば、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は 10 個の炭素有することを含む。アルキル基は、置換又は非置換であり得る。アリール基は、1 つの芳香環、例えば、ベンゼンを有する単環であり得、又は 1 つ以上の縮合環を有する多環であり得る。アリール基は、アルキル基に関して上記したように非置換であっても置換されていてもよいが、置換アリール基はまた、水素への結合が上記の非置換又は置換アルキル基への結合によって置き換えられるアリール基も包含する。アルコキシ基は - O - アルキル基を指す。

20

## 【 0 0 0 9 】

例示的なジオキサン / ジオキソランモノマーとしては、グリセロールホルマール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレート、及びイソプロピリデングリセロール（メタ）アクリレートが挙げられる。ジオキサン / ジオキソランモノマーの異なるタイプの組み合わせの単一タイプが使用され得る。しかしながら、実施形態では、ジオキサン / ジオキソランモノマーは、グリセロールホルマール（メタ）アクリレートである。本開示において、「グリセロールホルマール（メタ）アクリレート」という名称（並びに、この段落に記載の他のジオキサン / ジオキソランモノマーの名称）は、ジオキサン異性体、ジオキソラン異性体、又はそれらの両方のいずれかを指す。すなわち、すべての可能性は、それらの名称によって包含される。

30

## 【 0 0 1 0 】

ビニルモノマーはまた、有機添加剤のポリマー材料を形成するためにも使用される。ビニルモノマーは、比較的高い C / O 比を有するものである。C / O 比は、3 ~ 8、4 ~ 7、又は 5 ~ 6 であり得る。ビニルモノマーは、脂肪族シクロ（メタ）アクリレートであり得る。例示的な脂肪族シクロ（メタ）アクリレートとしては、以下のシクロヘキシルメタアクリレート、シクロプロピルアクリレート、シクロブチルアクリレート、シクロペンチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロプロピルメタアクリレート、シクロブチルメタアクリレート、シクロペンチルメタアクリレート、イソボルニルメタアクリレート、イソボルニルアクリレート、ベンジルメタアクリレート、及びフェニルメタアクリレートが挙げられる。これらのビニルモノマーの異なるタイプの単一タイプ又は組み合わせが使用され得る。シクロ（メタ）アクリレートの脂肪族基は、3 個以上の炭素、4 個以上の炭素、5 個以上の炭素、又は 3 ~ 8 個の炭素有し得る。

40

50

## 【0011】

多官能ビニルモノマー、すなわち、2つ以上のビニル重合性基（例えば、2、3、4）を含む多官能ビニルモノマーを使用して、有機添加剤のポリマー材料を形成することができるが、実施形態では、多官能ビニルモノマーは必要ではない。多官能ビニルモノマーは、有機添加剤内の架橋を達成する。2つ以上のビニル基を含む多官能ビニルモノマーを使用することができる。例示的な多官能ビニルモノマーとしては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリ（エチレングリコール）ジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリ（プロピレングリコール）ジアクリレート、ポリ（プロピレングリコール）ジアクリレート、2,2'-ビス（4-（アクリルオキシ/ジエトキシ）フェニル）プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス（4-（メタクリルオキシ/ジエトキシ）フェニル）プロパン、2,2'-ビス（4-（メタクリルオキシ/ポリエトキシ）フェニル）プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びジビニルエーテルが挙げられる。他の例示的な多官能ビニルモノマーとしては、ビスフェノールAエトキシレートジアクリレート、ビスフェノールAエトキシレートジメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノールAエトキシレートジアクリレート、メチル2-（トリフルオロメチル）アクリレート、10-デカンジオールジメタクリレート、1,10-デカンジオールジメタクリレート、1,4-フェニレンジメタクリレート、ピロメリト酸二無水物ジメタクリレート、ピロメリト酸二無水物グリセロールジメタクリレート、ジ（トリメチロールプロパン）テトラアクリレート、ジウレタンジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、グリセロール1,3-ジグリセロールジアクリレート、グリセロールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールプロポキシレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレート（1 EO/OH）メチルエーテルジアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリアクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシレートトリアクリレート、1,4シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、1,4-ビス（4-ビニルフェノキシ）ブタン、及びジビニルスルホンが挙げられる。異なるタイプの多官能ビニルモノマーの単一のタイプ又は組み合わせを使用することができる。

## 【0012】

追加のビニルモノマーを使用して、有機添加剤のポリマー材料を形成することができる。しかしながら、多官能ビニルモノマーとは対照的に、追加のビニルモノマーは、単一の重合性ビニル基を有する単官能性であり得る。追加のビニルモノマーは、アクリルモノマー、例えば、アクリレート、アクリルアミド及びメタクリルアミド、アクリル酸、アクリロニトリル、ビスフェノールアクリル、フッ化アクリル、及びメタクリレート；ビニル重合性基以外によって官能化されたスチレン及びスチレンモノマー；及びビニルエステル並びにビニルエーテルから選択され得る。

## 【0013】

特定の例示的な追加のビニルモノマーとしては、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、3-（アクリルアミド）フェニルボロン酸、（3-アクリルアミドプロピル）トリメチルアンモニウムクロリド、3-O-アクリロイル-1,2:5,6-ビス-O-イソプロピ

リデン - D - グルコフラノース、N - アクリロイル - L - バリン、アルキルアクリルアミ  
 ド、2 - アミノエチルメタクリルアミドヒドロクロリド、N - (3 - アミノプロピル)メ  
 タクリルアミドヒドロクロリド、N, N - ジエチルアクリルアミド、N, N - ジエチルメ  
 タクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N - [3 - (ジメチルアミノ)プロ  
 ピル]メタクリルアミド、N, N' - ヘキサメチレンビス(メタクリルアミド)、N - ヒ  
 ドロキシエチルアクリルアミド、N - (ヒドロキシメチル)アクリルアミド、(4 - ヒド  
 ロキシフェニル)メタクリルアミド、2 - ヒドロキシプロピルメタクリルアミド、N - (イ  
 ソブトキシメチル)アクリルアミド、N - イソプロピルアクリルアミド、N - イソプロピ  
 ルアクリルアミド、N - イソプロピルメタクリルアミド、メタクリルアミド、N - (3 -  
 メトキシプロピル)アクリルアミド、N - フェニルアクリルアミド、N - (トリフェニル  
 メチル)メタクリルアミド、N - [トリス(ヒドロキシメチル)メチル]アクリルアミド  
 、4 - アセトキシフェネチルアクリレート、6 - アセチルチオヘキシルメタクリレート、  
 アクリル酸無水物、アクリルオキシエチルチオカルバモイルローダミン B、塩化アクリロ  
 イル、4 - アクリロイルモルホリン、[2 - (アクリロイロキシ)エチル]トリメチルアン  
 モニウムクロリド、2 - (4 - ベンゾイル - 3 - ヒドロキシフェノキシ)エチルアクリ  
 レート、ベンゾイルアクリレート、ベンゾイル 2 - プロピルアクリレート、ブチルアクリ  
 レート、tert - ブチルアクリレート、2 - [[ (ブチルアミノ)カルボニル]オキシ]  
 エチルアクリレート、tert - ブチル 2 - プロモアクリレート、2 - カルボキシエチ  
 ルアクリレート、2 - クロロエチルアクリレート、2 - (ジエチルアミノ)エチルアクリ  
 レート、ジ(エチレングリコール)エチルエーテルアクリレート、2 - (ジメチルアミノ)  
 エチルアクリレート、3 - (ジメチルアミノ)プロピルアクリレート、エチルアクリレ  
 ート、2 - エチルアクリロイルクロリド、エチル 2 - (プロモメチル)アクリレート、エ  
 チル cis - ( - シアノ)アクリレート、エチレングリコールジシクロペンテニルエー  
 テルアクリレート、エチレングリコールメチルエーテルアクリレート、エチレングリコ  
 ールフェニルエーテルアクリレート、エチル 2 - エチルアクリレート、2 - エチルヘキシル  
 アクリレート、エチル 2 - プロピルアクリレート、ヘキシルアクリレート、4 - ヒドロキ  
 シブチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート 96%、2 - ヒドロキシ - 3  
 - フェノキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、イソボルニルア  
 クリレート、イソブチルアクリレート、(2 - イソブチル - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキ  
 ソラン - 4 - イル)メチルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリ  
 レート、ラウリルアクリレート、メチル 2 - アセトアミドアクリレート、メチルアクリレ  
 ート、メチル - プロモアクリレート、メチル 2 - (プロモメチル)アクリレート、メチ  
 ル 2 - (クロロメチル)アクリレート、オクタデシルアクリレート、ペンタプロモベンジ  
 ルアクリレート、ペンタプロモフェニルアクリレート、ペンタフルオロフェニルアクリレ  
 ート、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート、ポリ(プロピレングリ  
 コール)アクリレート、エポキシ化アクリレート、3 - スルホプロピルアクリレート、テ  
 トラヒドロフルフリルアクリレート、2 - テトラヒドロピラニルアクリレート、3, 5,  
 5 - トリメチルヘキシルアクリレート、10 - ウンデセニルアクリレート、4 - アセトキ  
 シフェネチルアクリレート、6 - アセチルチオヘキシルメタクリレート、アクリル酸無水  
 物、アクリルオキシエチルチオカルバモイルローダミン B、4 - アクリロイルモルホリン  
 97%、[2 - (アクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロリド、2 -  
 (4 - ベンゾイル - 3 - ヒドロキシフェノキシ)エチルアクリレート、ベンジルアクリレ  
 ート、ベンジル 2 - プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、tert - ブチルアク  
 リレート、2 - [[ (ブチルアミノ)カルボニル]オキシ]エチルアクリレート、tert  
 - ブチル 2 - プロモアクリレート、2 - カルボキシエチルアクリレート、2 - クロロエ  
 チルアクリレート、2 - (ジエチルアミノ)エチルアクリレート、ジ(エチレングリコ  
 ール)エチルエーテルアクリレート、2 - (ジメチルアミノ)エチルアクリレート、3 - (ジ  
 メチルアミノ)プロピルアクリレート、エチルアクリレート、2 - エチルアクリロイル  
 クロリド、エチル 2 - (プロモメチル)アクリレート、エチル cis - ( - シアノ)ア  
 クリレート、エチレングリコールジシクロペンテニル、エチレングリコールメチルエーテ

10

20

30

40

50



ルアクリレート、エチレングリコールフェニルエーテルアクリレート、エチル 2 - エチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、エチル 2 - プロピルアクリレート、ヘキシルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、イソブチルアクリレート、( 2 - イソブチル - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 4 - イル ) メチルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチル 2 - アセトアミドアクリレート、メチルアクリレート、メチル - プロモアクリレート、メチル 2 - ( プロモメチル ) アクリレート、メチル 2 - ( クロロメチル ) アクリレート、メチル 3 - ヒドロキシ - 2 - メチレンブチラート、オクタデシルアクリレート、ペンタプロモベンジルアクリレート、ペンタプロモフェニルアクリレート、3 - スルホプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2 - テトラヒドロピラニルアクリレート、3 , 5 , 5 - トリメチルヘキシルアクリレート、10 - ウンデセニルアクリレート、アクリル酸、アクリロニトリル、フェニル 2 - ( 2 - プロモイソブチルオキシ ) エチルメタクリレート、2 - ( t e r t - ブチルアミノ ) エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、t e r t - ブチルメタクリレート、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、3 , 3 ' - ジエトキシプロピルメタクリレート、2 - ( ジエチルアミノ ) エチルメタクリレート、ジエチレングリコールブチルエーテルメタクリレート、ジ ( エチレングリコール ) メチルエーテルメタクリレート、2 - ( ジイソプロピルアミノ ) エチルメタクリレート、2 - ( ジメチルアミノ ) エチルメタクリレート、2 - エトキシエチルメタクリレート、エチレングリコールジシクロペンテニルエーテルメタクリレート、エチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、エチレングリコールフェニルエーテルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、エチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、グリコシルオキシエチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - { 3 - [ 2 , 4 , 6 , 8 - テトラメチル - 4 , 6 , 8 - トリス ( プロピルグリシジルエーテル ) - 2 - シクロテトラシロキサニル ] プロボキシ } プロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2 - イソシアナトエチルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、メタクリル酸 N - ヒドロキシスクシンイミドエステル、4 - メタクリロキシエチルトリメリト酸無水物、メチルメタクリレート、2 - ( メチルチオ ) エチルメタクリレート、モノ - 2 , 2 - N - モルホリノエチルメタクリレート、1 - ナフチルメタクリレート、ペンタプロモフェニルメタクリレート、リン酸 2 - ヒドロキシエチルメタクリレートエステル、ポリ ( エチレングリコール ) ベヘニルエーテルアクリレート、ポリ ( エチレングリコール ) 2 , 4 , 6 - トリス ( 1 - フェニルエチル ) フェニルエーテルメタクリレート、ポリ ( プロピレングリコール ) メタクリレート、2 - [ 2 - ( 3 - プロパ - 1 - エン - 2 - イルフェニル ) プロパン - 2 - イルカルバモイルオキシ ] エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、1 - ピレンメチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、3 - スルホプロピルメタクリレート、T E M P O メタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、トリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、ビニルメタクリレート、3 - ( アクリロイルオキシ ) - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートが挙げられる。

#### 【 0 0 1 4 】

他の特定の例示的な追加のビニルモノマーには、4 - アセトキシスチレン、4 - ベンズヒドリルスチレン、4 - ベンジルオキシ - 3 - メトキシスチレン、2 - プロモスチレン、3 - プロモスチレン、4 - プロモスチレン、 - プロモスチレン、4 - t e r t - ブトキシスチレン、4 - t e r t - ブチルスチレン、2 - クロロスチレン、3 - クロロスチレン、4 - クロロスチレン、2 , 6 - ジクロロスチレン、3 , 4 - ジメトキシスチレン、2 , 4 - ジメチルスチレン、2 , 5 - ジメチルスチレン、N , N - ジメチルピニルベンジルアミン、4 - ( ジフェニルホスフィン ) スチレン、4 - エトキシスチレン、4 - [ N - ( メチルアミノエチル ) アミノメチル ] スチレン、3 - メチルスチレン、4 - メチルスチレ

ン、 - メチルスチレン、 3 - ニトロスチレン、 2 , 4 , 6 - トリメチルスチレンが含まれる。

# 【 0 0 1 5 】

他の特定の例示的な追加のビニルモノマーには、 4 - ビニル安息香酸ナトリウム、 3 - ビニルアニリン、 4 - ビニルアニリン、 9 - ビニルアントラセン、 4 - ビニルベンゾシクロブテン、 3 - ビニル安息香酸、 4 - ビニル安息香酸、 ビニルベンジルクロリド、 4 - ビニルベンジルクロリド、 4 - ビニルベンジル (トリフェニル) ホスホニウムクロリド、 4 - ビニルビフェニル、 2 - ビニルナフタレン、 ビニルアセタート、 ビニルベンゾエート、 4 - t e r t - ブチルビニルベンゾエート、 ビニルクロロホルマート、 ビニルシンナメート、 ビニルデカノエート、 ビニルネオデカノエート、 ビニルネオノナノエート、 ビニル 10  
 ビバレート、 ビニルプロピオナート、 ビニルステアレート、 ビニルバレラート、 1 , 4 - ブタンジオールジビニルエーテル、 1 , 4 - ブタンジオールビニルエーテル、 ブチルビニルエーテル、 t e r t - ブチルビニルエーテル、 2 - クロロエチルビニルエーテル、 1 , 4 - シクロヘキサジメタノールビニルエーテル、 シクロヘキシルビニルエーテル、 ジ (エチレングリコール) ジビニルエーテル、 ジ (エチレングリコール) ビニルエーテル、 ジエチルビニルオルトホルマート、 ドデシルビニルエーテル、 エチレングリコールビニルエーテル、 2 - エチルヘキシルビニルエーテル、 エチルビニルエーテル、 イソブチルビニルエーテル、 フェニルビニルエーテル、 プロピルビニルエーテル、 N - エチル - 2 - ビニルカルバゾール、 エチルビニルスルフィド、 N - メチル - N - ビニルアセトアミド、 9 - ビニルアントラセン、 9 - ビニルカルバゾール、 N - ビニルホルムアミド、 2 - ビニルナフ 20  
 タレン、 ビニルホスホン酸、 N - ビニルフタルイミド、 2 - ビニルピリジン、 4 - ビニルピリジン、 1 - ビニル - 2 - ピロリジノン、 ビニルスルホン酸が含まれる。

# 【 0 0 1 6 】

フッ化ビニルモノマーはまた、 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 - ドデカフルオロヘブチルアクリレート、 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 9 , 9 , 1 0 , 1 0 , 1 1 , 1 1 , 1 2 , 1 2 , 1 2 - ヘニコサフルオロデシルアクリレート、 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 9 , 9 , 1 0 , 1 0 , 1 0 - ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ヘプタフルオロブチルアクリレート、 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ヘプタフルオロブチルメタクリレート、 2 , 2 , 3 , 4 , 4 , 4 - ヘキサフルオロブチルアクリレート、 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 - オクタフルオロペンチルアクリレート、 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 - オクタフルオロペンチルメタクリレート、 ペンタフルオロフェニルアクリレート、 2 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロピルアクリレート、 2 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロピルメタクリレート、 1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペンタフルオロデシルアクリレート、 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピルメタクリレート、 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 8 - トリデカフルオロオクチルアクリレート、 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 8 - トリデカフルオロオクチルメタクリレート、 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、 メチル 2 - (トリフルオロメチル) アクリレート、 2 - [ 3 - ( 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - ヒドロキシフェニル ] 40  
 エチルメタクリレート、 ペンタフルオロフェニルメタクリレート、 2 - [ ( 1 ' , 1 ' , 1 ' - トリフルオロ - 2 ' - (トリフルオロメチル) - 2 ' - ヒドロキシ) プロピル ] - 3 - ノルボルニルメタクリレート、 2 , 6 - ジフルオロスチレン、 2 - フルオロスチレン、 3 - フルオロスチレン、 4 - フルオロスチレン、 ペンタフルオロフェニル 4 - ビニルベンゾエート、 2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタフルオロスチレン、 2 - (トリフルオロメチル) スチレン、 3 - (トリフルオロメチル) スチレン、 4 - (トリフルオロメチル) スチレン、 ビニルアセタートを含む、追加のビニルモノマーとして使用され得る。

# 【 0 0 1 7 】

追加のビニルモノマーは、上記に開示されたそのようなモノマーを含む、窒素含有基を含み得る。例えば、窒素含有基を含む追加のビニルモノマーは、ジメチルアミノエチル 50

メタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジブロピルアミノエチルメタクリレート、ジイソブロピルアミノエチルメタクリレート又はジブチルアミノエチルメタクリレートであり得る。

【0018】

追加のビニルモノマーは、有機添加剤のポリマー材料を形成する際に使用される場合、単一のタイプ又は異なるタイプの組み合わせであり得る。

【0019】

ジオキサン/ジオキソランモノマー、ビニルモノマー、多官能ビニルモノマー（存在する場合）、追加のビニルモノマー（存在する場合）、及びそれらの組み合わせのタイプの選択は、少なくとも部分的には、有機添加剤の所望の特性に依存する。モノマーの相対量の選択（以下に記載）はまた、有機添加剤の所望の特性に依存する。有利なことに、有機添加剤は、無機添加剤と比較して、より大きな程度の化学的多様性を提供し、したがって、より広範囲な特性をもたらす。更に、ジオキサン/ジオキソラン部分は、既存のポリマー添加剤と比較して、有利な特性を提供する。

10

【0020】

実施形態では、ある特定のモノマーは、樹脂粒子を形成する際に除外される場合がある。除外されるモノマーとしては、ビニル-イミダゾリウムモノマー、ウレタン（メタ）アクリレートモノマー、及びシリルエステルモノマー、例えば、（メタ）アクリル酸トリイソプロピルシリルエステルのうちの1つ以上を挙げることができる。

【0021】

一般に、シードエマルジョン重合を使用して、選択されたモノマーから有機添加剤を形成する。この技術は、選択されたモノマー、溶媒、開始剤（このエマルジョンに含まれる又は別個のステップで別々に添加される）、及び任意選択で界面活性剤を含むエマルジョンの使用を含む。一定量のエマルジョン（例えば、エマルジョンの総量の0.5%~10%）を、モノマー間の重合反応を誘導して、有機添加剤が構成されるポリマー材料からなっているシード粒子を形成する条件に曝露する。次いで、追加量のエマルジョン（例えば、残量）を、重合反応を更に誘導し、シード粒子を所望の径に成長させる条件下に供給する。エマルジョン重合は、任意の好適な反応器で、任意の好適な条件を使用して、行うことができる。例示的な条件を、以下の実施例で説明する。しかしながら、得られる有機添加剤の特性を調整するために、例えば、異なる混合速度、反応時間、反応温度などのこれらの条件における変化が包含される。

20

30

【0022】

エマルジョン重合は、有機添加剤ラテックス、すなわち、溶媒中に分散された粒子として有機添加剤を提供する。更なる処理ステップを使用して、例えば、有機添加剤粒子を溶媒から回収し得る。これらの処理ステップとしては、例えば、濾過、乾燥、遠心分離、噴霧乾燥、凍結乾燥などが挙げられる。次いで、以下に更に記載したように、回収された有機添加剤粒子は、任意の所望の組成物、例えば、トナー組成物、積層造形組成物などに添加することができる。

【0023】

回収された有機添加剤粒子は、乾燥粉末と記載することができる。そのような組成物は、本有機添加剤粒子それら自体によって提供されるもの以外の樹脂/ポリマーを有していない（すなわち、含んでいない）と記載され得る。これは、ポリウレタン、ポリウレタン（メタ）アクリレート、ポリ（メタ）アクリレート（有機添加剤粒子それら自体以外）、ポリエステル、シリルエステルコポリマー、シリル（メタ）アクリレートポリマー、又はそれらの組み合わせを有していないことを含む。

40

【0024】

有機添加剤粒子を構成する樹脂/ポリマーは既に重合されているため、組成物自体は、一般に硬化性ではなく、したがって開始剤を有しない（すなわち、含まない）。これは、ポリマー鎖に組み込まれ得る少量の未反応開始剤又は反応した開始剤の存在を排除するものではない。同様に、有機添加剤組成物は、モノマーを有していない（すなわち、モノ

50

マーを含んでいない)と記載され得る。

【0025】

実施形態では、有機添加剤組成物はまた、メドトミジンなどの殺菌剤/殺生物剤を有していない(すなわち、含んでいない)と記載され得る。

【0026】

水は、一般に、エマルション中の溶媒として使用されるが、アセトン、酢酸エチル、メタノール、及びそれらの組み合わせなどの他の溶媒が含まれていてもよい。

【0027】

開始剤は、重合反応を促進するためにエマルション重合プロセスで使用される。それは、例えば、モノマーの総重量の0.1~8重量パーセント、又は0.2~5重量パーセントの量でエマルション中に存在し得る(又は添加され得る)。異なるタイプの開始剤の単一のタイプ又は組み合わせを使用することができる。

【0028】

好適な開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム及び過硫酸カリウムなどの水溶性開始剤が挙げられる。他の水溶性開始剤は、アゾアミジン化合物、例えば、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[N-(4-アミノフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]テトラヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-メチル-N(フェニルメチル)プロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-2-プロベニルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1H-1,3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド及び2,2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}ジヒドロクロリドを含む。レドックス開始剤を使用してもよい。

【0029】

界面活性剤は、一般に、エマルションで使用されるが、実施形態では、界面活性剤は必要ない。アニオン性、カチオン性、又は非イオン性界面活性剤を使用することができる。それらは、例えば、モノマーの総重量の0.01~15重量パーセント又は0.1~10重量パーセントの量で、エマルション中に存在し得る。異なるタイプの界面活性剤の単一のタイプ又は組み合わせを使用することができる。

【0030】

アニオン性界面活性剤は、ナトリウムラウリルスルファート(sodium lauryl sulfate、SLS)としても知られるナトリウムドデシルスルファート(sodium dodecyl sulfate、SDS)、ナトリウムドデシルベンゼンスルホナート、ナトリウムドデシルナフタレンスルファート、ジアルキルベンゼンアルキルスルファート、及びスルホナートなどの、スルファート及びスルホナートと、アルドリッチから入手可能なアビエチン酸、第一工業製薬株式会社から入手されるNEOGEN(商標)、NEOGEN SC(商標)などの酸と、を含む。他の好適なアニオン性界面活性剤は、ダウケミカル社製のDOWFAX(商標)2A1、アルキルジフォニルオキシドジスルホナート、及び/又は分岐ナトリウムドデシルベンゼンスルホナートであるテイカ株式会社(日本)製のTAYCA POWER BN2060を含む。

【0031】

10

20

30

40

50

カチオン性界面活性剤の例としては、アンモニウム、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド、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、塩化ベンザルコニウム及びC<sub>12</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>17</sub>トリメチルアンモニウムブロミド、これらの組み合わせなどが挙げられる。他のカチオン性界面活性剤としては、セチルピリジニウムブロミド、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及びALK AQUAT、Kao Chemicalsから入手可能なSANISOL（塩化ベンザルコニウム）が挙げられる。好適なカチオン性界面活性剤には、Kao Corp.から入手可能なSANISOL B-50が挙げられ、これは主にベンジルジメチルアルコニウムクロリドである。

#### 【0032】

非イオン性界面活性剤としては、アルコール、酸及びエーテルが挙げられる。例えば、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及びジアルキルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノールが使用されてもよい。Rhône-Poulencから市販されている界面活性剤、例えば、IGEPAAL CA-210（商標）、IGEPAAL CA-520（商標）、IGEPAAL CA-720（商標）、IGEPAAL CO-890（商標）、IGEPAAL CO-720（商標）、IGEPAAL CO-290（商標）、IGEPAAL CA-210（商標）、ANTAROX 890（商標）及びANTAROX 897（商標）が使用されてもよい。

#### 【0033】

上記のエマルション重合技術によって形成される有機添加剤は、それらの組成物を特徴とし得る。上記のように、有機添加剤のポリマー材料は、モノマーの様々な組み合わせ間の重合反応の結果であり、重合生成物を形成する。明確にするために、ポリマー材料／有機添加剤の組成物は、重合されるモノマーを参照し、これらのモノマーの化学形態が、概して重合反応の結果として変化していることを認識することによって特定され得る。重合生成物、したがって有機添加剤は、上記のエマルション中に存在する他の成分を含み得る。例えば、開始剤（又はその一部、例えば、スルフェート基）は、ポリマー鎖の最初に組み込まれ得る。界面活性剤は、ポリマー鎖と絡み合っており、例えば、強い非共有結合のために有機添加剤粒子内に埋め込まれ得る。

#### 【0034】

実施形態では、有機添加剤は、ジオキサン／ジオキソランモノマー、ビニルモノマー（例えば、脂肪族シクロ（メタ）アクリレートモノマー）、及び任意選択で、多官能ビニルモノマー、追加のビニルモノマー、並びに開始剤のうちの1つ以上を含む反応物の重合生成物を含む（又はからなる）。本明細書に記載のジオキサン／ジオキソランモノマー、ビニルモノマー、多官能ビニルモノマー、追加のビニルモノマー、及び開始剤のうちのいずれかが、使用され得る。

#### 【0035】

特定の例示的な組成物を使用する場合、有機添加剤粒子の組成物はまた、架橋されたポリ〔（グリセロールホルマル（メタ）アクリレート）-ran-（シクロヘキシルメタクリレート）-ran-（ジメチルアミノエチルメタクリレート）〕とも同定され得る。この説明では、重合反応から生じる異なる化学部分は、括弧内の対応するモノマーを参照することによって同定され、「ran」は、異なるモノマーのコポリマーへのランダムな組み込みを指す。この説明の使用は、各コポリマーの開始及び終了時の開始剤（又はそ

の一部)の存在、並びに多官能モノマーを介した架橋を包含する。

【0036】

ある特定のモノマーが有機添加剤粒子を形成することから除外される実施形態では、そのようなモノマーは、有機添加剤粒子のポリマーマトリックスを形成する重合反応に参与しない。したがって、これらの実施形態では、有機添加剤粒子の組成物は、ビニル-イミダゾリウムモノマー、ウレタン含有モノマー(すなわち、ウレタン基を含むモノマー)、及び(メタ)アクリル酸トリイソプロピルシリルエステルなどのシリルエステルモノマーのうちの1つ以上を有しない(すなわち、含まない)と記載することができる。

【0037】

上記の段落で参照された実施形態のいずれかにおいて、ジオキサン/ジオキソランモノマーは、モノマーの総重量の1~50重量パーセントの量で存在し得る。これは、例えば、5~40重量パーセント及び10~30重量パーセントを含む。2つ以上のタイプのジオキサン/ジオキソランモノマーが使用される場合、これらの値はジオキサン/ジオキソランモノマーの総量を指す。他のモノマー(例えば、ビニルコモモノマー、多官能ビニルモノマー、及び/又は追加のビニルモノマー)は、モノマーの総重量の50~99重量パーセントの量で存在し得る。これらの実施形態のうちのいずれかにおいて、ビニルコモモノマーは、モノマーの総重量の50~99重量パーセントの量で存在し得る。これは、例えば、60~90重量パーセント及び70~90重量パーセントを含む。2つ以上のタイプのビニルコモモノマーが使用される場合、これらの値は、ビニルコモモノマーの総量を指す。これらの実施形態のうちのいずれかにおいて、多官能ビニルモノマーは、存在する場合、モノマーの総重量の最大40重量パーセントの量であり得る。これは、例えば、8~40重量パーセント及び10~30重量パーセントを含む。1つのタイプの多官能ビニルモノマーが使用される場合、これらの値は、多官能ビニルモノマーの総量を指す。これらの実施形態のうちのいずれかにおいて、追加のビニルモノマーは、存在する場合、モノマーの総重量の最大35重量パーセントの量であり得る。これは、例えば、最大20重量パーセント、0.5~10重量パーセントを含む。2つ以上のタイプの追加のビニルモノマーが使用される場合、これらの値は、追加のビニルモノマーの総量を指す。上記のように、開始剤及び任意選択で界面活性剤の量も存在し得る。

【0038】

上記段落で参照される実施形態のいずれにおいても、以下の変形例のうちの1つ以上を使用することができる。グリセロールホルムメタクリレートは、ジオキサン/ジオキソランモノマー(又はジオキサン/ジオキソランモノマーのうちの1つ)として使用され得る。シクロヘキシルメタクリレートは、ビニルコモモノマー(又はビニルコモモノマーのうちの1つ)として使用され得る。ジビニルベンゼンは、多官能ビニルモノマー(又は多官能ビニルモノマーのうちの1つ)として使用され得る。窒素含有基を含むモノマーは、追加のビニルモノマー(又は追加のビニルモノマーのうちの1つ)として、モノマーの総重量の0.1~1.5重量パーセントの量で存在し得る。窒素含有基を含むモノマーは、ジメチルアミノエチルメタクリレートであり得る。

【0039】

有機添加剤は、それらの径及び形態を特徴とし得る。上記のように、それらは粒子状である。いくつかの粒子が楕円形、卵形又は不規則な形状を有し得るため、それらは概して球形であるが、これは完全に球形を意味しない。有機添加剤粒径は、 $D_{50}$  粒径として報告され得、これは、試料の50%(体積基準で)を構成する粒子が、当該値未満の直径を有するというケースの、この直径値を指す。実施形態では、有機添加剤は、20nm~500nm、25nm~200nm、40nm~150nm、又は40nm~100nmの範囲の $D_{50}$  粒径を有する。 $D_{50}$  粒径は、Nano trac 252 機器を使用して測定することができる。この器具は、レーザー光散乱技術を使用し、運動(ブラウン運動)中のそれぞれの粒子から生成されたドップラー偏移光が測定される。これらの偏移によって生成される信号は、粒子の径に比例する。信号は、粒径及び粒度分布に数学的に変換される。分析は、外部プローブを使用して、又はプローブを固定試料チャンバに挿入する

10

20

30

40

50

ことによって実施され得る。光散乱技術については、Microtracから入手した商標名NIST Traceable Reference Material for Nanotracer Particle Size Analyzersの下で、15mm～150mmの範囲内の直径を有するNISTポリスチレンナノスフェア対照試料を使用することができる。

#### 【0040】

有機添加剤は、それらの熱安定性によって特徴付けられ得る。熱安定性は、有機添加剤の分解の開始温度によって定量化され得る。この開始温度は、以下の実施例に記載される熱重量分析器を使用して測定することができる。実施形態では、開始温度は、少なくとも290、少なくとも295、少なくとも300、又は290～360の範囲である。

10

#### 【0041】

上記のように、有機添加剤は、様々な組成物、例えば、シリカ、チタニア、又はアルミナなどの無機添加剤を一般に含む組成物で使用され得る。例示的なそのような組成物は、トナー及び積層造形組成物を含み、それらの各々は、以下で更に説明される。有機添加剤は、混合、ブレンド、噴霧、浸漬などを含む様々な技術を使用して、有機添加剤（又は有機添加剤ラテックス）を、所望の組成物と／上に／中に、含ませることができる。実施形態では、有機添加剤は、その上にコーティング、層、又はフィルムを形成することを含む、所望の組成物の粒子の表面上に吸着される。使用される有機添加剤の量は、一般に、組成物のための所望の特性に依存する。しかしながら、実施形態では、有機添加剤は、所望の組成物の総重量の0.1～10重量パーセントの範囲の量で使用される。これは、例えば、0.1～5重量パーセント及び0.1～2重量パーセントを含む。

20

#### 【0042】

トナー

#### 【0043】

有機添加剤は、トナー粒子を含むトナー組成物（トナー）において使用され得る。そのようなトナー組成物では、有機添加剤粒子は、トナー粒子の外面上に吸着され得る。トナー粒子は、樹脂から形成され、樹脂のタイプは特に限定されない。ポリエステル樹脂及びスチレン-アクリレート樹脂を含む例示的な樹脂を以下に記載する。単一のタイプ又は異なるタイプの樹脂の組み合わせを使用することができる。

30

#### 【0044】

結晶性樹脂

#### 【0045】

本明細書における樹脂は、任意選択な触媒の存在下でジオールと二酸（又はジエステル）とを反応させることによって形成されるポリエステル樹脂であってもよい。結晶性ポリエステルを形成するための好適な有機ジオールとしては、それらの構造異性体を含め、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、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、これらの組み合わせなどの、約2～約36個の炭素原子を有する脂肪族ジオールが挙げられる。脂肪族ジオールは、例えば、樹脂の約40～約60モルパーセント、樹脂の約42～約55モルパーセント、又は樹脂の約45～約53モルパーセントの量で選択され得、第2のジオールは、樹脂の約0～約10モルパーセント、又は樹脂の約1～約4モルパーセントの量で選択され得る。

40

#### 【0046】

結晶性樹脂の調製のために選択されるビニル二酸又はビニルジエステルを含む有機二酸又はジエステルの例としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、ジメチルフマラート、ジメチルイタコネート、シス,1,4-ジアセトキシ-2-ブテン、ジエチルフマラート、ジエチルマレエー

50

ト、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン - 2 , 6 - ジカルボン酸、ナフタレン - 2 , 7 - ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マロン酸及びメサコン酸、これらのジエステル又は無水物が挙げられる。有機二酸は、例えば、樹脂の約 40 ~ 約 60 モルパーセント、樹脂の約 42 ~ 約 52 モルパーセント、又は樹脂の約 45 ~ 約 50 モルパーセントの量で選択され得、第 2 の二酸は、樹脂の約 0 ~ 約 10 モルパーセントの量で選択され得る。

#### 【 0 0 4 7 】

結晶性（並びに非結晶性）ポリエステルを形成するのに利用され得る重縮合触媒としては、テトラアルキルチタネート、ジブチルスズオキシドなどのジアルキルスズオキシド、ジブチルスズジラウレートなどのテトラアルキルスズ、及びブチルスズオキシド水酸化物などのジアルキ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、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。このような触媒は、例えば、ポリエステル樹脂を生成するために使用される出発二酸又はジエステルに基づいて、約 0 . 0 1 モルパーセント ~ 約 5 モルパーセントの量で利用されてもよい。

10

#### 【 0 0 4 8 】

結晶性樹脂の例としては、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、ポリイソブチレート、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、これらの混合物などが挙げられる。特定の結晶性樹脂は、ポリ（エチレン - アジペート）、ポリ（プロピレン - アジペート）、ポリ（ブチレン - アジペート）、ポリ（ペンチレン - アジペート）、ポリ（ヘキシレン - アジペート）、ポリ（オクチレン - アジペート）、ポリ（エチレン - サクシネート）、ポリ（プロピレン - サクシネート）、ポリ（ブチレン - サクシネート）、ポリ（ペンチレン - サクシネート）、ポリ（ヘキシレン - サクシネート）、ポリ（オクチレン - サクシネート）、ポリ（エチレン - セバケート）、ポリ（プロピレン - セバケート）、ポリ（ブチレン - セバケート）、ポリ（ペンチレン - セバケート）、ポリ（ヘキシレン - セバケート）、ポリ（オクチレン - セバケート）、ポリ（デシレン - セバケート）、ポリ（デシレン - デカノエート）、ポリ（エチレン - デカノエート）、ポリ（エチレン - ドデカノエート）、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）、コポリ（2 , 2 - ジメチルプロパン - 1 , 3 - ジオール - デカノエート） - コポリ（ノニレン - デカノエート）、ポリ（オクチレン - アジペート）、及びこれらの混合物などの、ポリエステル系であってもよい。ポリアミドの例としては、ポリ（エチレン - アジパミド）、ポリ（プロピレン - アジパミド）、ポリ（ブチレン - アジパミド）、ポリ（ペンチレン - アジパミド）、ポリ（ヘキシレン - アジパミド）、ポリ（オクチレン - アジパミド）、ポリ（エチレン - スクシンイミド）、ポリ（プロピレン - セバカミド）、及びこれらの混合物が挙げられる。ポリイミドの例としては、ポリ（エチレン - アジピミド）、ポリ（プロピレン - アジピミド）、ポリ（ブチレン - アジピミド）、ポリ（ペンチレン - アジピミド）、ポリ（ヘキシレン - アジピミド）、ポリ（オクチレン - アジピミド）、ポリ（エチレン - スクシンイミド）、ポリ（プロピレン - スクシンイミド）、ポリ（ブチレンス - クシンイミド）、及びこれらの混合物が挙げられる。

20

30

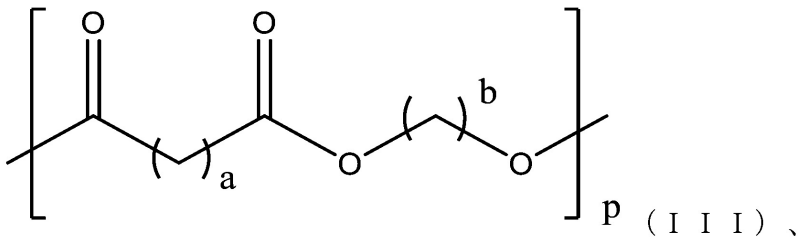
40

#### 【 0 0 4 9 】

実施形態では、結晶性ポリエステル樹脂は、以下の式（ I I I ）を有する。



## 【化 2】



a 及び b の各々は、1 ~ 12、2 ~ 12、又は 4 ~ 12 の範囲としてよく、更に、p は、10 ~ 100、20 ~ 80、又は 30 ~ 60 の範囲としてもよい。実施形態では、結 10  
晶性ポリエステル樹脂は、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-ヘキサジオールとの反応によって生成され得る。

## 【0050】

上記のように、開示された結晶性ポリエステル樹脂は、重縮合触媒の存在下で、好適 10  
な有機ジオールと好適な有機二酸/ジエステルとを反応させることによる重縮合プロセスによって調製され得る。有機ジオールと有機二酸との化学量論的等モル比を利用し得るが、有機ジオールの沸点が約180 ~ 約230 である場合には、約0.2 ~ 1モル当量のエチレングリコール又はプロピレングリコールなどの過剰量のジオールを利用し、蒸留 20  
によって重縮合プロセス中に除去することができる。利用される触媒の量は様々であってもよく、例えば、結晶性ポリエステル樹脂の約0.01 ~ 約1又は約0.1 ~ 約0.75  
モルパーセントなどの量で選択することができる。

## 【0051】

結晶性樹脂又は結晶性樹脂の組み合わせは、例えば、トナーの約1重量% ~ 約85重 量%、トナーの約5重量% ~ 約50重量%、又はトナーの約10重量% ~ 約35重量%の 量で存在し得る。

## 【0052】

結晶性樹脂は、種々の融点を有してよく、例えば、約30 ~ 約120、約50 30  
~ 約90、又は約60 ~ 約80 とすることができる。結晶性樹脂は、ゲル透過クロマトグラフィ(gel permeation chromatography、GPC)によって測定される際、例えば、約1,000 ~ 約50,000、約2,000 ~ 約25,000、又は約5,000 ~ 約20,000の数平均分子量(number average molecular weight、Mn)、及びGPCによって決定される際、約2,000 ~ 約100,000、約3,000 ~ 約80,000、又は約10,000 ~ 約30,000の重量平均分子量(weight average molecular weight、Mw)を有し得る。結晶性樹脂の分子量分布(Mw/Mn)は、例えば、約2 ~ 約6、約3 ~ 約5、又は約2 ~ 約4であってもよい。

## 【0053】

非結晶性樹脂

## 【0054】

樹脂は、任意選択な触媒の存在下で、ジオールと二酸又はジエステルとを反応させる 40  
ことによって形成される非結晶性ポリエステル樹脂であり得る。非結晶性ポリエステルの調製のために利用されるビニル二酸又はビニルジエステルを含む二酸又はジエステルの例としては、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、フマル酸、トリメリット酸、ジメチルフマレート、ジメチルイタコネート、シス、1,4-ジアセトキシ-2-ブテン、ジエチルフマレート、ジエチルマレエート、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、無水ドデシルコハク酸、グルタル酸、無水グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ドデカンジ二酸、ジメチルテレフタレート、ジエチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、ジエチルイソフタレート、ジメチルフタレート、無水フタル酸、ジエチルフタレート、ジメチルサクシネート、ジメチルフマレート、ジメチルマレエート、ジメチルグルタレート、ジメチルアジベート、ジメチルドデシルサクシネート、及びこれらの組み合わせなどの、ジカルボン酸又はジエ 50

ステルが挙げられる。有機二酸又はジエステルは、例えば、樹脂の約 40 ~ 約 60 モルパーセント、樹脂の約 42 ~ 約 52 モルパーセント、樹脂の約 45 ~ 約 50 モルパーセントの量で存在してもよい。

【0055】

非結晶性ポリエステルの生成に利用され得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、ヘキサジオール、2, 2 - ジメチルプロパンジオール、2, 2, 3 - トリメチルヘキサジオール、ヘプタンジオール、ドデカンジオール、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 - シクロヘキサジメタノール、1, 3 - シクロヘキサジメタノール、キシレンジメタノール、シクロヘキサジオール、ジエチレングリコール、ビス(2 - ヒドロキシエチル)オキシド、ジプロピレングリコール、ジブチレン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。選択される有機ジオールの量は様々であってもよく、有機ジオールは、例えば、樹脂の約 40 ~ 約 60 モルパーセント、樹脂の約 42 ~ 約 55 モルパーセント、又は樹脂の約 45 ~ 約 53 モルパーセントの量で存在してもよい。

10

【0056】

好適な非結晶性樹脂の例としては、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、ポリイソブチレート、エチレン - プロピレンコポリマー、エチレン - ビニルアセテートコポリマー、ポリプロピレンなど、及びこれらの混合物が挙げられる。

20

【0057】

不飽和非結晶性ポリエステル樹脂が樹脂として利用されてよい。このような樹脂の例としては、米国特許第 6, 063, 827 号に開示されるものが挙げられ、その開示は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。例示的な不飽和非結晶質ポリエステル樹脂としては、限定するものではないが、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)、ポリ(1, 2 - プロピレンイタコネート)、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

30

【0058】

好適なポリエステル樹脂は、ポリ(プロポキシ化ビスフェノール A コフマレート)樹脂などの非結晶性ポリエステルであってもよい。そのような樹脂及びそれらの製造のためのプロセスの例としては、米国特許第 6, 063, 827 号に開示されるものが挙げられ、その開示の全容が、参照により本明細書に組み込まれる。

40

【0059】

好適なポリエステル樹脂としては、非結晶性酸性ポリエステル樹脂が挙げられる。非結晶性酸ポリエステル樹脂は、プロポキシ化ビスフェノール A、エトキシ化ビスフェノール A、テレフタル酸、フマル酸、及びドデセニルコハク酸無水物の任意の組み合わせ、例えばポリ(プロポキシ化ビスフェノール - コ - テレフタレート - フマレート - ドデセニルスクシネート)の系統としてもよい。使用し得る別の非結晶性酸ポリエステル樹脂は、ポリ(プロポキシレート - エトキシ化ビスフェノール - コ - テレフタレート - ドデセニルコハク酸 - トリメリト酸無水物)である。

50

## 【 0 0 6 0 】

樹脂として利用され得る直鎖状プロポキシ化ビスフェノール A フマレート樹脂の例は、Resana S/A Industriais Quimicas (サンパウロ、ブラジル) から商品名 SPAMII で入手可能である。利用され得る、市販されている、他のプロポキシ化ビスフェノール A フマレート樹脂としては、Kao Corporation, Japan からの GTUF 及び FPESL-2、並びに Reichhold, Research Triangle Park, N.C. からの EM181635 などが挙げられる。

## 【 0 0 6 1 】

非結晶性樹脂又は非結晶性樹脂の組み合わせは、例えば、トナーの約 5 ~ 約 95 重量 %、トナーの約 30 ~ 約 90 重量 %、又はトナーの約 35 ~ 約 85 重量 % の量で存在してもよい。

## 【 0 0 6 2 】

非結晶性樹脂は、約 30 ~ 約 80、約 35 ~ 約 70、又は約 40 ~ 約 65 のガラス転移温度を有し得る。ガラス転移温度は、示差走査熱量測定 (differential scanning calorimetry、DSC) を使用して測定され得る。非結晶性樹脂は、GPC によって測定するとき、例えば、約 1,000 ~ 約 50,000、約 2,000 ~ 約 25,000、又は約 1,000 ~ 約 10,000 の  $M_n$ 、GPC によって測定するとき、例えば、約 2,000 ~ 約 100,000、約 5,000 ~ 約 90,000、約 10,000 ~ 約 90,000、約 10,000 ~ 約 30,000、又は約 70,000 ~ 約 100,000 の  $M_w$  を有し得る。

## 【 0 0 6 3 】

1 つ、2 つ、又はそれ以上の樹脂が本発明のトナーで使用され得る。2 種以上の樹脂が使用される場合、樹脂は、例えば、約 1 % (第 1 の樹脂) / 99 % (第 2 の樹脂) ~ 約 99 % (第 1 の樹脂) / 1 % (第 2 の樹脂)、約 10 % (第 1 の樹脂) / 90 % (第 2 の樹脂) ~ 約 90 % (第 1 の樹脂) / 10 % (第 2 の樹脂) など任意の好適な比率 (例えば、重量比) であってよい。樹脂が非結晶性樹脂と結晶性樹脂との組み合わせを含む場合、樹脂は、例えば、約 1 % (結晶性樹脂) / 99 % (非結晶性樹脂) ~ 約 99 % (結晶性樹脂) / 1 % (非結晶性樹脂)、又は約 10 % (結晶性樹脂) / 90 % (非結晶性樹脂) ~ 約 90 % (結晶性樹脂) / 10 % (非結晶性樹脂) の重量比であってよい。いくつかの実施形態では、樹脂の重量比は、約 80 重量 % ~ 約 60 重量 % の非結晶性樹脂及び約 20 重量 % ~ 約 40 重量 % の結晶性樹脂である。このような実施形態では、非結晶性樹脂は、非結晶性樹脂の組み合わせ、例えば、2 種類の非結晶性樹脂の組み合わせであり得る。

## 【 0 0 6 4 】

他の樹脂

## 【 0 0 6 5 】

トナー粒子は、ポリエステル樹脂に限定されない。スチレン、アクリレート、メタクリレート、ブタジエン、イソプレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアルキル若しくはトリアルキルアクリルアミド又はメタクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、及びビニル-N-メチルピリジニウムクロリドなどのモノマーの様々な組み合わせから形成される樹脂などの他の樹脂が使用され得る。メタクリレートとしては、例えば、ベータ-カルボキシエチルアクリレート (-CEA) 及び 2-カルボキシエチルメタクリレートが挙げられる。米国特許第 6,841,329 号及び米国特許第 7,413,842 号に開示されているものなどの他の樹脂が使用され得、それらの各々は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。これらの参考文献はまた、そのような樹脂を形成するための例示的なプロセスも提供する。

## 【 0 0 6 6 】

例示的な樹脂としては、スチレンアクリレート、スチレンブタジエン、スチレンメタクリレート、より具体的には、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート)、ポリ(スチレ

ン - 1 , 3 - ジエン ) 、 ポリ ( スチレン - アルキルメタクリレート ) 、 ポリ ( スチレン - アルキルアクリレート - 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 - アルキルメタクリレート - アクリル酸 ) 、 ポリ ( アルキルメタクリレート - アルキルアクリレート ) 、 ポリ ( アルキルメタクリレート - アリールアクリレート ) 、 ポリ ( アリールメタクリレート - アルキルアクリレート ) 、 ポリ ( アルキルメタクリレート - アクリル酸 ) 、 ポリ ( スチレン - アルキルアクリレート - 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 ( アルキルアクリレート - 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 ( メチルメタクリレート - ブタジエン ) 、 ポリ ( エチルメタクリレート - ブタジエン ) 、 ポリ ( プロピルメタクリレート - ブタジエン ) 、 ポリ ( ブチルメタクリレート - ブタジエン ) 、 ポリ ( メチルアクリレート - ブタジエン ) 、 ポリ ( エチルアクリレート - ブタジエン ) 、 ポリ ( プロピルアクリレート - ブタジエン ) 、 ポリ ( ブチルアクリレート - ブタジエン ) 、 ポリ ( スチレン - イソプレン ) 、 ポリ ( メチルスチレン - イソプレン ) 、 ポリ ( メチルメタクリレート - イソプレン ) 、 ポリ ( エチルメタクリレート - イソプレン ) 、 ポリ ( プロピルメタクリレート - イソプレン ) 、 ポリ ( ブチルメタクリレート - イソプレン ) 、 ポリ ( メチルアクリレート - イソプレン ) 、 ポリ ( エチルアクリレート - イソプレン ) 、 ポリ ( プロピルアクリレート - イソプレン ) 、 ポリ ( ブチルアクリレート - イソプレン ) 、 ポリ ( スチレン - プロピルアクリレート ) 、 ポリ ( スチレン - ブチルアクリレート ) 、 ポリ ( スチレン - ブタジエン - アクリル酸 ) 、 ポリ ( スチレン - ブタジエン - メタクリル酸 ) 、 ポリ ( スチレン - ブタジエン - アクリロニトリル - アクリル酸 ) 、 ポリ ( スチレン - ブチルアクリレート - アクリル酸 ) 、 ポリ ( スチレン - ブチルアクリレート - メタクリル酸 ) 、 ポリ ( スチレン - ブチルアクリレート - アクリロニトリル ) 、 ポリ ( スチレン - ブチルアクリレート - 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 - イソプレン ) 、 ポリ ( スチレン - ブチルメタクリレート ) 、 ポリ ( スチレン - ブチルメタクリレート - アクリル酸 ) 、 ポリ ( ブチルメタクリレート - ブチルアクリレート ) 、 ポリ ( ブチルメタクリレート - アクリル酸 ) 、 ポリ ( アクリロニトリル - ブチルアクリレート - アクリル酸 ) 、 ポリ ( スチレン - ブチルアクリレート - ベータ - カルボキシエチルアクリレート ) など、及びそれらの組み合わせが挙げられる。ポリマーは、ブロック、ランダム、又は交互コポリマーであってもよい。この段落で使用される「アルキル」という用語は、約 1 ~ 約 12 個の炭素原子、約 1 ~ 約 10 個の炭素、又は約 1 ~ 約 6 個の炭素を含有し得る。この段落に記載される樹脂では、各モノマーの様々な相対量が所望に応じて使用され得る。

#### 【 0 0 6 7 】

ポリエステル樹脂に関する上記の説明と同様に、1つ、2つ、又はそれ以上の樹脂を、トナー粒子を形成する際に利用することができる。2つ以上の樹脂が使用される実施形態では、樹脂は、例えば、約 1 % ( 第 1 の樹脂 ) / 99 % ( 第 2 の樹脂 ) ~ 約 99 % ( 第 1 の樹脂 ) / 1 % ( 第 2 の樹脂 ) 、実施形態では約 4 % ( 第 1 の樹脂 ) / 96 % ( 第 2 の樹脂 ) ~ 約 96 % ( 第 1 の樹脂 ) / 4 % ( 第 2 の樹脂 ) 、又は約 50 % ( 第 1 の樹脂 ) / 50 % ( 第 2 の樹脂 ) などの任意の好適な比 ( 例えば、重量比 ) であり得るが、これらの範囲外の重量比を利用してもよい。

#### 【 0 0 6 8 】

着色剤

#### 【 0 0 6 9 】

様々な着色剤がトナーに含まれ得る。「着色剤」という用語は、例えば、顔料、染料、それらの混合物、例えば、染料の混合物、顔料の混合物、染料と顔料との混合物などが挙げられる。着色剤は、例えば、トナーの約 0.1 重量 % ~ 約 35 重量 % 、トナーの約 1 重量 % ~ 約 20 重量 % 、又はトナーの約 5 重量 % ~ 約 15 重量 % の量で、トナー中に存在し得る。

#### 【 0 0 7 0 】

着色剤としては、REGAL 330 ( 登録商標 ) ( Cabot ) 、 Carbon

10

20

30

40

50

Black 5250及び5750(Columbian Chemicals)、Sunsperse Carbon Black LHD 9303(Sun Chemicals)などのカーボンブラック; MobayマグネタイトMO8029(商標)、MO8060(商標)などのマグネタイト; Columbianマグネタイト; MAPICO BLACKS(商標)及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)、又はTMB-104(商標)などが挙げられる。着色剤としては、シアン、マゼンタ、黄色、赤色、緑色、茶色、青色、又はそれらの混合物の着色剤を有する顔料が挙げられる。顔料は、一般に、水系顔料分散体として使用される。

#### 【0071】

一般に、好適な着色剤としては、Paliogen Violet 5100及び5890(BASF)、Normandy Magenta RD-2400(Paul Uhlich)、Permanent Violet VT2645(Paul Uhlich)、Heliogen Green L8730(BASF)、Argyle Green XP-111-S(Paul Uhlich)、Brilliant Green Toner GR 0991(Paul Uhlich)、Lithol Scarlet D3700(BASF)、Toluidine Red(Aldrich)、Scarlet for Thermoplast NSD PS PA(Ugine Kuhlmann of Canada)、Lithol Rubine Toner(Paul Uhlich)、Lithol Scarlet 4440(BASF)、NBD 3700(BASF)、Bon Red C(Dominion Color)、Royal Brilliant Red RD-8192(Paul Uhlich)、Oracet Pink RF(Ciba Geigy)、Paliogen Red 3340及び3871 K(BASF)、Lithol Fast Scarlet L4300(BASF)、Heliogen Blue D6840、D7080、K7090、K6910、及びL7020(BASF)、Sudan Blue OS(BASF)、Neopen Blue FF4012(BASF)、PV Fast Blue B2G01(American Hoechst)、Irgalite Blue BCA(Ciba Geigy)、Paliogen Blue 6470(BASF)、Sudan II、III、及びIV(Matheson, Coleman, Bell)、Sudan Orange(Aldrich)、Sudan Orange 220(BASF)、Paliogen Orange 3040(BASF)、Ortho Orange OR 2673(Paul Uhlich)、Paliogen Yellow 152及び1560(BASF)、Lithol Fast Yellow 0991 K(BASF)、Paliotol Yellow 1840(BASF)、Novaperm Yellow FGL(Hoechst)、Permerit Yellow YE 0305(Paul Uhlich)、Lumogen Yellow D0790(BASF)、Sunsperse Yellow YH D 6001(Sun Chemicals)、Suco-Gelb 1250(BASF)、Suco-Yellow D1355(BASF)、Suco Fast Yellow D1165、D1355及びD1351(BASF)、Hostaperm Pink E(商標)(Hoechst)、Fanal Pink D4830(BASF)、Cinquasia Magenta(商標)(DuPont)、Paliogen Black L9984(BASF)、Pigment Black K801(BASF)、Levanyl Black A-SF(Miles, Bayer)、それらの組み合わせなどが挙げられる。

#### 【0072】

他の好適な水系着色剤分散体としては、Clariantから市販されているもの、例えば、Hostafine Yellow GR、Hostafine Black T及びBlack TS、Hostafine Blue B2G、Hostafine Rubine F6B、並びにToner Magenta 6BVP2213及びToner Magenta EO2などのマゼンタ乾燥顔料が挙げられる。

#### 【0073】

顔料の具体例としては、Sunsperse BHD 6011X (Blue 15 Type)、Sunsperse BHD 9312X (Pigment Blue 15 74160)、Sunsperse BHD 6000X (Pigment Blue 15:3 74160)、Sunsperse GHD 9600X及びGHD 6004X (Pigment Green 7 74260)、Sunsperse QHD 6040X (Pigment Red 122 73915)、Sunsperse RHD 9668X (Pigment Red 185 12516)、Sunsperse RHD 9365X及び9504X (Pigment Red 57 15850:1、Sunsperse YHD 6005X (Pigment Yellow 83 21108)、Flexiverse YFD 4249 (Pigment Yellow 17 21105)、Sunsperse YHD 6020X及び6045X (Pigment Yellow 74 11741)、Sunsperse YHD 600X及び9604X (Pigment Yellow 14 21095)、Flexiverse LFD 4343及びLFD 9736 (Pigment Black 7 77226)、Aquaton、これらの組み合わせなどのSun Chemicals、HelioGen Blueから入手可能な水系顔料分散体、Paul Ulrich & Company、Inc. から入手可能な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)、Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontarioから入手可能なPigment Violet 1 (商標)、Pigment Red 48 (商標)、Lemon Chrome Yellow DCC 1026 (商標)、E.D. Toluidine Red (商標)及びBon Red C (商標)、Novaperm Yellow FGL (商標)などが挙げられる。マゼンタの例は、CI 60710、CI Dispersed Red 15としてカラーインデックスで識別される2,9-ジメチル置換キナクリドン及びアントラキノン染料、CI 26050、CI Solvent Red 19としてカラーインデックスで識別されるジアゾ染料などである。シアン類の例示的な例としては、銅テトラ (オクタデシルスルホンアミド) フタロシアニン、CI 74160、CI Pigment Blue、Pigment Blue 15:3としてカラーインデックスで列挙されるx-銅フタロシアニン顔料、及びCI 69810、Special Blue X-2137としてカラーインデックスで識別されるAnthrathrene Blueなどが挙げられる。黄色の例示的な例は、ジアリールイリド黄色3,3-ジクロロベンズアニリド、CI 12700、CI Solvent Yellow 16としてカラーインデックスで識別されるモノアゾ顔料、Foron Yellow SE/GLN、CI Dispersed Yellow 33としてカラーインデックスで識別されるニトロフェニルアミンスルホンアミド、2,5-ジメトキシ-4-スルホニリドフェニルアゾ-4'-クロロ-2,5-ジメトキシアセトアセトアニリド、及びPermanent Yellow FGLである。

#### 【0074】

ワックス

#### 【0075】

任意選択で、ワックスが、本トナーに含まれてもよい。ワックスが含まれる場合、ワックスは、例えば、トナーの約1重量%～約25重量%、又はトナーの約5重量%～約25重量%

0 重量 % の量で存在し得る。

【 0 0 7 6 】

ワックスが使用される場合、ワックスは、エマルション凝集トナーに使用されている様々なワックスのいずれかを含み得る。選択され得るワックスとしては、例えば、約 5 0 0 ~ 約 2 0 , 0 0 0、又は約 1 , 0 0 0 ~ 約 1 0 , 0 0 0 の平均分子量を有するワックスが挙げられる。使用され得るワックスとしては、例えば、Allied Chemical and Petrolite Corporation から市販されているような、直鎖状ポリエチレンワックスと分枝状ポリエチレンワックスを含むポリエチレン、直鎖状ポリプロピレンワックスと分枝状ポリプロピレンワックスを含むポリプロピレン、ポリメチレンワックス、ポリエチレン / アミド、ポリエチレンテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテトラフルオロエチレン / アミド、及びポリブテンワックスなどのポリオレフィン、例えば、Baker Petrolite から市販されているような POLY WAX ( 商標 ) ポリエチレンワックス、Michaelman, Inc. 及び Daniels Products Company から入手可能なワックスエマルション、Eastman Chemical Products, Inc. から市販されている EPOLENE N - 1 5 ( 商標 )、並びに Sanyo Kasei K. K. から入手可能な低重量平均分子量ポリプロピレンの VISCOL 5 5 0 - 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、ウルシワックス、及びホホバオイルなどの植物系ワックス、蜜蝋などの動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレジン、パラフィンワックス、粗油の蒸留に由来するワックスなどの微結晶ワックス、シリコーンワックス、メルカプトワックス、ポリエステルワックス、ウレタンワックス、などのミネラル系ワックス及び石油系ワックス、変性ポリオレフィンワックス ( カルボン酸末端ポリエチレンワックス又はカルボン酸末端ポリプロピレンワックスなど )、Fischer-Tropsch ワックス、ステアシルステアレート及びベヘニルベヘネートなどの高級脂肪酸及び高級アルコールから得られるエステルワックス、ステアリン酸ブチル、オレイン酸プロピル、グリセリドモノステアレート、グリセリジステアレート、及びペンタエリスリトールテトラベヘネートなどの高級脂肪酸及び一価又は多価低級アルコールから得られるエステルワックス、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、及びトリグリセリルテトラステアレートなどの高級脂肪酸及び多価アルコールマルチマーから得られるエステルワックス、ソルビタンモノステアレートなどのソルビタン高級脂肪酸エステルワックス、並びにコレステリルステアレートなどのコレステロール高級脂肪酸エステルワックスが挙げられる。使用し得る官能化ワックスの例としては、例えば、アミン、アミド、例えば、Micro Powder Inc. から入手可能な AQUA SUPERSLIP 6 5 5 0 ( 商標 )、SUPERSLIP 6 5 3 0 ( 商標 )、フッ化ワックス、例えば、Micro Powder Inc. から入手可能な POLYFLUO 1 9 0 ( 商標 )、POLYFLUO 2 0 0 ( 商標 )、POLYSILK 1 9 ( 商標 )、POLYSILK 1 4 ( 商標 )、脂肪族極性アミド官能化ワックスなどの混合フッ化アミドワックス、ヒドロキシ化不飽和脂肪酸のエステル、例えば、これもまた Micro Powder Inc. から入手可能な MICROSPERSSION 1 9 ( 商標 )、イミド、エステル、四級アミン、カルボン酸又はアクリルポリマーエマルション、例えば、いずれも SC Johnson wax から入手可能な JONCRYL 7 4 ( 商標 )、8 9 ( 商標 )、1 3 0 ( 商標 )、5 3 7 ( 商標 )、及び 5 3 8 ( 商標 )、並びに Allied Chemical and Petrolite Corporation 及び SC Johnson Wax から入手可能な塩素化ポリプロピレン及びポリエチレンが挙げられる。前述のワックスの混合物及び組み合わせもまた、使用され得る。ワックスは、例えば、定着機ロール剥離剤として含まれてもよい。実施形態では、ワックスは、結晶性又は非結晶性であってもよい。

【 0 0 7 7 】

トナー調製プロセス

【 0 0 7 8 】

本トナーを形成するために、上記の樹脂のいずれかをラテックスとして提供することができ、それは次いで、原料として利用されて、例えば、エマルション凝集 (emulsion aggregation、E A) 及び合一プロセスを使用することによって、トナーを形成し得る。そのようなプロセスは、樹脂を含むラテックスと、着色剤と、任意選択でワックスとの混合物を凝集させることと、次いで混合物を合一させることと、を含み得る。着色剤及びワックスは、別々の水性分散液として混合物に提供され得る。

【0079】

次に、混合物が均質化されてもよく、毎分約600～約6,000回転で混合することによって達成されてもよい。均質化は、例えば、IKA ULTRA TURRAX T50ブローホモジナイザを含む任意の好適な手段によって達成してもよい。

10

【0080】

凝集剤は、混合物に添加されてもよい。任意の好適な凝集剤を利用してもよい。好適な凝集剤としては、例えば、二価カチオン又は多価カチオン材料の水溶液が挙げられる。凝集剤は、例えば、ポリ塩化アルミニウム (polyaluminum chloride、PAC) などのポリアルミニウムハライド、又は対応する臭化物、フッ化物、若しくはヨウ化物などの無機カチオン性凝集剤、ポリアルミニウムスルホシリケート (polyaluminum sulfosilicate、PASS) などのポリアルミニウムシリケート、又は塩化アルミニウム、亜硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、オキシ酸カルシウム、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、及び硫酸銅を含む水溶性金属塩、又はこれらの組み合わせであってもよい。凝集剤は、樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) 未満の温度で混合物に添加され得る。凝集剤は、均質化下で混合物に添加されてもよい。

20

【0081】

凝集剤は、樹脂の総量の約0重量%～約10重量%、樹脂の総量の約0.2重量%～約8重量%、又は樹脂の総量の約0.5重量%～約5重量%の量で混合物に添加されてもよい。

【0082】

混合物の粒子を、所定の所望の粒径が得られるまで凝集してもよい。所定の所望の径とは、形成前に決定される際に得られる所望の粒径を指し、粒径は、そのような粒径に達するまで成長プロセス中に監視される。試料は、成長プロセス中に採取され、体積平均粒径について、例えば、Coulter Counterで分析してもよい。したがって、凝集は、高温を保持すること、又は温度を、例えば、実施形態では約30 から約100、実施形態では約30 から約80、又は実施形態では約30 から約50 にゆっくりと上昇させることによって進行し得る。温度は、凝集粒子を提供するために、攪拌しながら、約0.5時間～約6時間、又は実施形態では約1時間～約5時間の期間保持され得る。所定の所望の粒径に達したら、シェルを添加してもよい。シェルの適用前の粒子の体積平均粒径は、例えば、約3マイクロメートル ( $\mu\text{m}$ )～約10  $\mu\text{m}$ 、実施形態では約4  $\mu\text{m}$ ～約10  $\mu\text{m}$ 、又は約6  $\mu\text{m}$ ～約9  $\mu\text{m}$ であってもよい。

30

【0083】

シェル樹脂

40

【0084】

実施形態では、凝集後であるが合体前に、凝集粒子に樹脂コーティングを適用して、その上にシェルを形成し得る。上述した任意の樹脂をシェルに利用してもよい。

【0085】

シェルは、上記したようにラテックスの形態でシェル樹脂を使用することによって、凝集粒子に適用され得る。そのようなラテックスは、凝集粒子上にコーティングを形成するのに十分な条件下で凝集粒子と組み合わせられてもよい。例えば、凝集粒子上のシェルの形成は、約30 ～約80、又は約35 ～約70 の温度まで加熱している間に起こり得る。シェルの形成は、約5分～約10時間、又は約10分～約5時間の期間にわたっ

50



て行われてもよい。

【0086】

トナー粒子の所望の径が達成されると、混合物のpHは、pH制御剤、例えば、塩基を用いて、約3～約10、又は実施形態では約5～約9の値に調整されてもよい。pHの調整は、トナー成長を停止させる凍結に利用されてもよい。トナー成長を停止するために利用される塩基としては、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のアルカリ金属水酸化物などの任意の好適な塩基を挙げることができる。実施形態では、上記の所望の値にpHを調整するのを助けるために、エチレンジアミン四酢酸(ethylene diamine tetraacetic acid、EDTA)などのキレート剤を添加してもよい。他のキレート剤が使用されてもよい。

10

【0087】

実施形態では、コアシェルトナー粒子の径(合体前)は、約3 $\mu$ m～約10 $\mu$ m、約4 $\mu$ m～約10 $\mu$ m、又は約6 $\mu$ m～約9 $\mu$ mであってもよい。

【0088】

合体

【0089】

所望の粒径への凝集及び任意選択なシェルの適用に続いて、粒子は次に所望の最終形状に合体されてもよく、その合体は、例えば、約45～約99、約55～約99、又は約60～約98の温度に混合物を加熱する(この温度は、トナー粒子を形成するために利用される樹脂のガラス転移温度以上であってもよい)。加熱は継続してもよく、又は混合物のpHは、所望の円形度に達するように一定時間にわたって調節(例えば、低減)されてもよい。その時間は、約1時間～約5時間、又は約2時間～約4時間であってもよい。合体中に様々な緩衝剤を使用し得る。合体の総期間は、約1～約9時間、約1～約8時間、又は約1～約5時間としてもよい。攪拌は、合体中において、例えば、約20rpm～約1000rpm、又は約30rpm～約800rpmが利用され得る。

20

【0090】

凝集及び/又は合体後、混合物を室温まで冷却してもよい。冷却は、所望に応じて急速であっても遅くてもよい。好適な冷却プロセスは、反応器の周囲のジャケットに冷水を導入することを含んでもよい。冷却後、所望のサイズのふるいでトナー粒子を篩分けし、濾過し、水で洗浄し、次いで乾燥させてもよい。乾燥は、例えば凍結乾燥を含む任意の好適な乾燥プロセスによって達成されてもよい。

30

【0091】

例えば、米国特許第6,841,329号及び米国特許第7,413,842号に記載されている他のトナー調製プロセスを使用してもよく、それらの各々は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0092】

他の添加剤

【0093】

上記のように、本有機添加剤はまた、トナーにも含まれ、それらは、シリカ、チタニア、及びアルミナなどの上記の特定の表面添加剤に加えて、又はそれらと交換して使用され得る。有機添加剤のトナー粒子への適用は、上記したように行われ得る。

40

【0094】

しかしながら、実施形態では、トナーはまた、他の任意選択な添加剤も含有し得る。例えば、トナーは、正電荷又は負電荷制御剤を含んでもよい。酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化スズ、チタン酸ストロンチウム、それらの混合物などの金属酸化物、AEROSIL(登録商標)、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、及びステアリン酸マグネシウム、これらの混合物などの脂肪酸の金属塩及び金属塩、UNILIN 700などの長鎖アルコール、並びにそれらの混合物を含む表面添加剤もまた使用され得る。これらの表面添加剤は、トナーの約0.1重量%～約5重量%、又はトナーの約0.25重量%～約3重量%の量で存在してもよい。

50

## 【 0 0 9 5 】

トナー特性

## 【 0 0 9 6 】

実施形態では、外部表面添加剤 / 本有機添加剤を除いた乾燥トナー粒子は、以下の特性のうちの1つ以上を示す：

## 【 0 0 9 7 】

( 1 ) 約 2 . 0  $\mu\text{m}$  ~ 約 2 4 . 0  $\mu\text{m}$ 、約 2 . 5  $\mu\text{m}$  ~ 約 1 0 . 0  $\mu\text{m}$ 、又は約 3 . 0  $\mu\text{m}$  ~ 約 9 . 0  $\mu\text{m}$  の体積平均粒径、

## 【 0 0 9 8 】

( 2 ) 約 1 . 0 5 ~ 約 1 . 3 0、約 1 . 1 0 ~ 約 1 . 2 5、又は約 1 . 1 0 ~ 約 1 . 2 0 の数平均幾何学的粒度分布 ( Number Average Geometric Size Distribution、G S D n ) 及び / 又は体積平均幾何学的粒度分布 ( Volume Average Geometric Size Distribution、G S D v )、

## 【 0 0 9 9 】

( 3 ) 約 0 . 9 2 ~ 約 1 . 0 0、約 0 . 9 5 ~ 約 0 . 9 9、又は約 0 . 9 6 ~ 約 0 . 9 8 の円形度。

## 【 0 1 0 0 】

トナーは、様々な相対湿度 ( relative humidity、R H ) 条件下で、例えば、2 1 . 1 / 1 0 % R H の低湿度ゾーン ( J ゾーン ) 及び約 2 8 / 8 5 % R H の高湿度ゾーン ( A ゾーン ) で優れた帯電特性を有し得る。実施形態では、外部表面添加剤 / 本有機添加剤を含むトナー粒子は、以下の特性のうちの1つ以上を示す：

## 【 0 1 0 1 】

( 4 ) 約 4 mm ~ 約 1 0 mm、約 5 mm ~ 約 9 mm、又は約 6 mm ~ 約 8 mm の A ゾーン電荷対直径比 ( Q / D )、

## 【 0 1 0 2 】

( 5 ) 約 1 5  $\mu\text{C} / \text{g}$  ~ 約 4 0  $\mu\text{C} / \text{g}$ 、約 2 0  $\mu\text{C} / \text{g}$  ~ 約 3 5  $\mu\text{C} / \text{g}$ 、又は約 2 5  $\mu\text{C} / \text{g}$  ~ 約 3 0  $\mu\text{C} / \text{g}$  の A ゾーン電荷質量比 ( Q / M )、

## 【 0 1 0 3 】

( 6 ) 約 9 mm ~ 約 1 5 mm、約 1 0 mm ~ 約 1 4 mm、又は約 1 1 mm ~ 約 1 3 mm の J ゾーン電荷対直径比 ( Q / D )、

## 【 0 1 0 4 】

( 7 ) 約 4 0  $\mu\text{C} / \text{g}$  ~ 約 6 5  $\mu\text{C} / \text{g}$ 、約 4 5  $\mu\text{C} / \text{g}$  ~ 約 6 0  $\mu\text{C} / \text{g}$ 、又は約 5 0  $\mu\text{C} / \text{g}$  ~ 約 5 5  $\mu\text{C} / \text{g}$  の J ゾーン電荷質量比 ( Q / M )。

## 【 0 1 0 5 】

これらの特性は、以下の実施例に記載する技法に従って測定されてよい。

## 【 0 1 0 6 】

実施形態では、外部表面添加剤 / 本有機添加剤を含むトナー粒子は、以下の特性のうちの1つ以上を示す：

## 【 0 1 0 7 】

( 8 ) 約 5 0 パーセント ~ 約 9 8 パーセント、約 6 0 パーセント ~ 約 9 0 パーセント、又は約 7 0 パーセント ~ 約 8 0 パーセントの範囲の 2 4 時間後の A ゾーンにおける電荷保持、

## 【 0 1 0 8 】

( 9 ) 約 6 5 パーセント ~ 約 9 0 パーセント、約 7 0 パーセント ~ 約 8 5 パーセント、又は約 7 5 パーセント ~ 約 8 0 パーセントの範囲の 7 日後の A ゾーンにおける電荷保持、

## 【 0 1 0 9 】

( 1 0 ) 約 1 5 パーセント ~ 約 7 0 パーセント、約 2 5 パーセント ~ 約 6 0 パーセント、又は約 3 5 パーセント ~ 約 5 0 パーセントの範囲の凝集度、

## 【 0 1 1 0 】

( 1 1 ) 約 5 0 . 0 を超える、約 5 1 . 0 を超える、又は約 5 0 . 0 ~ 約 5 5 . 0 の範囲、又は約 5 1 . 0 ~ 約 5 3 . 0 のブロック温度の開始。

【 0 1 1 1 】

これらの特性は、以下の実施例に記載の技術に従って、及び以下の実施例に記載の表面添加剤を使用して、測定され得る。

【 0 1 1 2 】

現像剤及び担体

【 0 1 1 3 】

トナーは、現像剤組成物に配合されてもよい。現像剤組成物は、トナーを、鋼、フェライトなどのコーティングされた担体を含む既知の担体粒子と混合することによって調製することができる。このような担体としては、米国特許第 4 , 9 3 7 , 1 6 6 号及び同第 4 , 9 3 5 , 3 2 6 号に開示されているものが挙げられ、これらのそれぞれの開示全体は、参照により本明細書に組み込まれる。トナーは、約 1 重量% ~ 約 1 5 % 重量%、約 2 重量% ~ 約 8 重量%、又は約 4 重量% ~ 約 6 重量%の量で担体内に存在してもよい。担体粒子はまた、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate、P M M A ) などのポリマーコーティングを有するコアも含むことができ、その中に導電性カーボンブラックのような導電性成分が分散されている。担体コーティングとしては、メチルシルセスキオキサンなどのシリコーン樹脂、ポリフッ化ビニリデンなどのフルオロポリマー、ポリフッ化ビニリデン及びアクリルなどの摩擦帯電列で近接していない樹脂の混合物、アクリルなどの熱硬化性樹脂、これらの組み合わせ、及び他の既知成分が挙げられる。

【 0 1 1 4 】

トナー用途

【 0 1 1 5 】

本発明のトナーは、様々な電子写真式プロセスで、様々な電子写真式プリンタ ( x e r o g r a p h i c p r i n t e r ) と共に使用し得る。電子写真式イメージングプロセスには、例えば、帯電構成要素、イメージング構成要素、光導電性構成要素、現像構成要素、転写構成要素、及び定着構成要素を含む電子写真式プリンタで画像を調製することが含まれる。実施形態では、現像構成要素は、担体を本明細書に記載のいずれかのトナーと混合することによって調製される現像剤を含んでもよい。電子写真式プリンタは、高速プリンタ、白黒高速プリンタ、カラープリンタなどを含んでもよい。画像がトナー / 現像剤で形成されると、画像はその後、紙などの画像受容媒体に転写され得る。定着機ロール部材は、熱及び圧力を使用することによって、トナーを画像受容媒体に定着させるために使用され得る。

【 0 1 1 6 】

本開示において、「トナー」及び「トナー組成物」という句は、電子写真式プリンタで使用され、一緒に画像を形成するように構成された組成物を指す。したがって、樹脂、着色剤、存在する有機添加剤、及び任意選択のワックス及び他のものに加えて、トナーは、所望の電子写真式プリンタを使用してオブジェクトを形成するために、そのような組成物において一般に使用される任意の他の成分を含み得る。有機添加剤粒子及びそれらのラテックスに関して上で参照した任意の他の除外したものは、トナー組成物の実施形態に適用し得ることに留意されたい。

【 0 1 1 7 】

積層造形組成物

【 0 1 1 8 】

有機添加剤はまた、積層造形組成物にも使用され得る。積層造形 ( 3 D 印刷としても知られる ) は、オブジェクトを表すデジタルデータに基づいてオブジェクトを作製するためのいくつかの技術を指す。デジタルデータは一連の二次元 ( two-dimensional、2 D ) 断面に分解され、オブジェクトは層ごとに作製される。積層造形組成物のタイプ ( 例えば、ポリマー、金属、それらの組み合わせ )、及び使用されるその形態 ( 例えば、粉末、ペレット、ワイヤ、液体 ) に基づくいくつかの積層造形技術がある。実施形態では、積層造形組成物は、ポリマー材料 ( 本有機添加剤とは異なる )、金属材料、又はそれらの組み

10

20

30

40

50

合わせを含む。実施形態では、ポリマー材料又は金属材料又はそれらの組み合わせは、粉末の形態である。そのような組成物では、有機添加剤粒子は、粉末粒子の外部表面上に吸着され得る。そのような積層造形組成物への本有機添加剤の添加は、上で説明されている。

#### 【0119】

実施形態では、積層造形組成物は、ポリマー材料を含む。例示的なポリマー材料としては、ポリアミド (polyamide、P A)、ポリエチレン (polyethylene、P E)、ポリプロピレン (polypropylene、P P)、ポリアルカノエート、ポリエステル、ポリアリールエーテルケトン (polyaryl ether ketone、P A E K)、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリスチレン - アクリレート、ポリウレタン (polyurethane、P U)、熱可塑性ポリウレタン (thermoplastic polyurethane、T P U)、ポリエーテルブロックアミド (polyether block amide、P E B A)、ポリアルキルシロキサン、フッ化ポリマー、ペルフルオロポリエーテル (perfluoropolyether、P F P E) アクリレート、及び P F P E メタクリレート、並びにそれらのコポリマーが挙げられる。他の例示的なポリマー材料としては、ポリアミド 12 (polyamide 12、P A 1 2)、ポリアミド 11 (polyamide 11、P A 1 1)、ポリアミド 6 (polyamide 6、P A 6)、ポリアミド 6, 12 (polyamide 6,12、P A 6, 12)、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリヒドロキシブチレート (polyhydroxybutyrate、P H B)、ポリヒドロキシバレレート (polyhydroxyvalerate、P H V)、ポリ乳酸 (polylactic acid、P L A)、ポリエーテルエーテルケトン (polyether ether ketone、P E E K)、ポリエーテルケトン (polyether ketone、P E K K) ; ポリオキシメチレン (polyoxymethylene、P O M)、ポリメチルメタクリレート (P M M A)、ポリスチレン (polystyrene、P S)、高衝撃ポリスチレン (high-impact polystyrene、H I P S)、ポリアクリレート、及びポリスチレン - アクリレート、ポリウレタン (polyurethane、P U)、ポリアクリロニトリル - ブタジエン - スチレン (acrylonitrile butadiene styrene、A B S)、ポリビニルアルコール (polyvinyl alcohol、P V A)、ポリジメチルシロキサン (polydimethylsiloxane、P D M S)、ポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoroethylene、P T F E)、ポリフッ化ビニル (polyvinyl fluoride、P V F)、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride、P V D F)、及びそれらの組み合わせが挙げられる。

#### 【0120】

実施形態では、積層造形組成物は、熱可塑性ポリマーを含む。上記の段落に列記されている任意の熱可塑性ポリマーに加えて、熱可塑性ポリマーの他の例としては、ポリアミド (例えば、ナイロン - 6、ナイロン - 12 など)、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエチレン、又はポリブチレンテレフタレート、グリコール変性ポリエチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ乳酸、及び他のポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、アクリロニトリルブタジエンスチレン (A B S)、ポリフェニレンスルフィド、ビニルポリマー、ポリアリールエーテル、ポリアリールスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアリールエーテルケトン (P A E K)、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエステル、ポリエーテルブロック及びポリアミドブロック (P E B A 又はポリエーテルブロックアミド) を含むコポリマー、移植又は未移植熱可塑性ポリオレフィン、官能化又は非官能化エチレン / ビニルモノマーポリマー、官能化又は非官能化エチレン / ビニルモノマーポリマー、官能化又は非官能化エチレン / アルキル (メタ) アクリレート、官能化又は非官能化 (メタ) アクリル酸ポリマー、官能化又は非官能化エチレン / ビニルモノマー / アルキル (メタ) アクリレートターポリマー、エチレン / ビニルモノマー / カルボニルターポリマー、エチレン / アルキル (メタ) アクリレート / カルボニルターポリマー、メチルメタクリレート - ブタジエン - スチレン (M B S) 型コア - シェルポリマー、ポリスチレン - ブ

ロック - ポリブタジエン - ブロック - ポリ (メチルメタクリレート) (S B M) ブロックターポリマー、塩素化又はクロロスルホン化ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、フェノール樹脂、ポリ (エチレン / 酢酸ビニル)、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレンブロックコポリマー、ポリアクリロニトリル、シリコンなど、並びにそれらの任意の組み合わせが挙げられる。前述のうちの 1 つ以上を含むコポリマーもまた、使用され得る。前述のポリマーのいずれも、熱可塑性エラストマーであってもよく、結晶性「硬質」セグメント及び非結晶性「軟質」セグメントを含んでもよい。

#### 【 0 1 2 1 】

熱可塑性ポリマーの特に好適な例としては、ナイロン - 6 又はナイロン - 1 2 などのポリアミド、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリ乳酸、ポリウレタン、ポリ (アリーレンエーテル)、ポリアリーレンエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリ (アリーレンスルホン)、ポリエチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレート又はグリコール変性変異体などのポリエステル、及びそれらの任意の組み合わせが挙げられる。

#### 【 0 1 2 2 】

好適なポリアミドのより具体的な例としては、ポリカプロアミド (ナイロン 6、ポリアミド 6、又は P A 6)、ポリ (ヘキサメチレンスクシンアミド) (ナイロン 4 6、ポリアミド 4 6、又は P A 4 6)、ポリヘキサメチレンアジパミド (ナイロン 6 6、ポリアミド 6 6、又は P A 6 6)、ポリペンタメチレンアジパミド (ナイロン 5 6、ポリアミド 5 6、又は P A 5 6)、ポリヘキサメチレンセバカミド (ナイロン 6 1 0、ポリアミド 6 1 0、又は P A 6 1 0)、ポリウンデカアミド (ナイロン 1 1、ポリアミド 1 1、又は P A 1 1)、ポリドデカアミド (ナイロン 1 2、ポリアミド 1 2、又は P A 1 2)、及びポリヘキサメチレンテレフタルアミド (ナイロン 6 T、ポリアミド 6 T、又は P A 6 T)、ナイロン 1 0 . 1 0 (ポリアミド 1 0 . 1 0 又は P A 1 0 . 1 0)、ナイロン 1 0 . 1 2 (ポリアミド 1 0 . 1 2 又は P A 1 0 . 1 2)、ナイロン 1 0 . 1 4 (ポリアミド 1 0 . 1 4 又は P A 1 0 . 1 4)、ナイロン 1 0 . 1 8 (ポリアミド 1 0 . 1 8 又は P A 1 0 . 1 8)、ナイロン 6 . 1 0 (ポリアミド 6 . 1 0 又は P A 6 . 1 0)、ナイロン 6 . 1 8 (ポリアミド 6 . 1 8 又は P A 6 . 1 8)、ナイロン 6 . 1 2 (ポリアミド 6 . 1 2 又は P A 6 . 1 2)、ナイロン 6 . 1 4 (ポリアミド 6 . 1 4 又は P A 6 . 1 4)、半芳香族ポリアミドなど、並びにそれらの任意の組み合わせが挙げられ得る。コポリアミドも使用され得る。好適なコポリアミドの例としては、P A 1 1 / 1 0 . 1 0、P A 6 / 1 1、P A 6 . 6 / 6、P A 1 1 / 1 2、P A 1 0 . 1 0 / 1 0 . 1 2、P A 1 0 . 1 0 / 1 0 . 1 4、P A 1 1 / 1 0 . 3 6、P A 1 1 / 6 . 3 6、P A 1 0 . 1 0 / 1 0 . 3 6 など、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。エラストマーである可能性のある、ポリエステルアミド、ポリエーテルエステルアミド、ポリカーボネート - エステルアミド、及びポリエーテル - ブロック - アミドも使用され得る。

#### 【 0 1 2 3 】

好適なポリウレタンの例としては、ポリエーテルポリウレタン、ポリエステルポリウレタン、混合ポリエーテル及びポリエステルポリウレタンなど、並びにこれらの任意の組み合わせが挙げられる。好適なポリウレタンとしては、イソシアネート、ポリオール、及び鎖延長剤の縮合によって調製されるエラストマー性ポリウレタンが挙げられ得、ポリオールは、ポリマー鎖に可撓性を付与し、典型的にはソフトセグメントを構成する。好適なポリウレタンの例としては、ポリ [ 4 , 4 ' - メチレンビス (フェニルイソシアネート) - a l t - 1 , 4 - ブタンジオール / ジ (プロピレングリコール) / ポリカプロラクトン ]、E L A S T O L L A N (登録商標) 1 1 9 0 A (B A S F から入手可能なポリエーテルポリウレタンエラストマー) など、及びそれらの任意の組み合わせが挙げられる。

#### 【 0 1 2 4 】

好適なポリエステルは、二酸及びジオールから形成される縮合反応生成物、又は乳酸などのヒドロキシ酸の自己縮合反応生成物である。グリコール変性ポリエチレンテレフタレート又はグリコール変性ポリブチレンテレフタレートなどのグリコール変性ポリエステ

10

20

30

40

50

ルは、特に好適であり得る。グリコール変性は、ポリマー鎖の光透過性及び可撓性などの望ましい利益をもたらすことができる。

#### 【 0 1 2 5 】

好適な熱可塑性ポリマーは、エラストマー系又は非エラストマー系であり得る。前述の熱可塑性ポリマーの例のいくつかは、ポリマーの特定の組成物に応じてエラストマー系又は非エラストマー系であり得る。例えば、エチレンとプロピレンとのコポリマーであるポリエチレンは、エラストマー系であってもよく、又はポリマー中に存在するプロピレンの量に依存しなくてもよい。

#### 【 0 1 2 6 】

エラストマー熱可塑性ポリマーは、概して、スチレン系ブロックコポリマー、熱可塑性ポリオレフィンエラストマー、熱可塑性加硫ゴム（エラストマー合金とも称される）、熱可塑性ポリウレタン、熱可塑性コポリエステル、及び熱可塑性ポリアミド（典型的にはポリアミドを含むブロックコポリマー）の6つのクラスの中の1つのクラス内に入る。エラストマー熱可塑性ポリマーの具体例は、「熱可塑性エラストマーのハンドブック」（Handbook of Thermoplastic Elastomers）第2版 B. M. Walker and C. で見出すことができる。P. Rader, eds., Van Nostrand Reinhold, New York, 1988に見出すことができる。好適なエラストマー熱可塑性ポリマーの例としては、エラストマー性ポリアミド、ポリウレタン、ポリエーテルブロック及びポリアミドブロック（PEBA又はポリエーテルブロックアミド）を含むコポリマー、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン（MBS）型コア-シェルポリマー、ポリスチレン-ブロック-ポリブタジエン-ブロック-ポリ（メチルメタクリレート）（SBM）ブロックターポリマー、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレンブロックコポリマー、及びポリアクリロニトリル）、シリコーンなどが挙げられる。弾性スチレン系ブロックコポリマーとしては、イソブレン、イソブチレン、ブチレン、エチレン/ブチレン、エチレン-プロピレン、及びエチレン-エチレン/プロピレンの群から選択される少なくとも1つのブロックが挙げられ得る。より具体的な弾性スチレン系ブロックコポリマーの例としては、ポリ（スチレン-エチレン/ブチレン）、ポリ（スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン）、ポリ（スチレン-エチレン/プロピレン）、スチレン-エチレン/プロピレン-スチレン）、ポリ（スチレン-エチレン/プロピレン-スチレン-エチレン-プロピレン）、ポリ（スチレン-ブタジエン-スチレン）、ポリ（スチレン-ブチレン-ブタジエン-スチレン）など、及びこれらの任意の組み合わせが挙げられる。

#### 【 0 1 2 7 】

実施形態では、ポリマー材料は、非ポリマー材料と、例えば、ガラスビーズ、鉱物充填剤、顔料、カーボンブラック、炭素繊維、難燃剤、セラミック粒子、シリカ粒子、アルミナ粒子、チタニア粒子、及び金属粒子と組み合わせることができる。金属に関して、これらは、金属、金属合金、又はそれらの組み合わせであり得る。例示的な金属及び金属合金としては、アルミニウム及びアルミニウム合金、ステンレス鋼、工具鋼、チタン及びチタン合金、銅及び銅合金、真鍮、コバルトクロム（コバルトクロミウムとしても知られる）合金、ニッケル鉄合金、ニッケルクロミウム超合金、貴金属、例えば、金、白金、パラジウム、銀、タンタル、レニウム、及びニオブが挙げられる。他の例示的な金属/金属合金としては、316L（低炭素）、17-4PH、ホットワーク、及びマルエージング鋼を含むステンレス鋼金属粉末；AlSi10Mg及びAlSi12のような低密度アルミニウム合金；AlSi7Mg0.6、6061及び7075系アルミニウム合金；ASTM F75 CoCrを含むコバルトクロム合金；チタン合金、例えば、Ti6Al4V及びTi6Al4V（ELI）（Ti6Al4Vは、6パーセントのアルミニウム及び4パーセントのバナジウムであるチタン合金）；グレード1～4で入手可能な非合金の市販のチタン；Inconel（登録商標）718及びInconel（登録商標）625のようなニッケルクロミウム超合金；Invar（登録商標）としても知られている米国のFeNi36又は64FeNiなどのニッケル鉄合金；ニッケル鉄コバルト合金、例えば

、 F e r n i c o 1 と組成が同一のニッケルコバルト第一鉄合金である K o v a r (登録商標) が挙げられる。

【 0 1 2 8 】

上記の金属及び金属合金のいずれも、積層造形組成物において単独で(すなわち、ポリマー材料なし)使用され得る。

【 0 1 2 9 】

上述のトナーと同様に、積層造形組成物はまた、そのセクションに記載した量で、上記の「他の添加剤」において記載されているものを含む追加の添加剤も含み得る。

【 0 1 3 0 】

本有機添加剤を含む積層造形組成物を、任意の積層造形システムにおいて使用して、任意の積層造形技術、例えば、レーザービーム溶融、選択的レーザー焼結などを行うことができる。

【 0 1 3 1 】

本開示において、「積層造形組成物」という句は、積層造形システムにおいて使用してオブジェクトを形成するために使用するように構成される組成物を指す。したがって、ポリマー材料、金属材料、存在する有機添加剤、及び任意選択の他の添加剤に加えて、積層造形組成物は、所望の積層造形システムを使用してオブジェクトを形成するために、そのような組成物において一般的に使用される任意の他の成分を含み得る。有機添加剤粒子及びそれらのラテックスに関して上で参照した任意の他の除外したものは、積層造形組成物の実施形態に適用し得ることに留意されたい。

【 0 1 3 2 】

本開示では、トナー組成物及び積層造形組成物は、開始剤を含まないものとして記載される場合がある。これは、有機添加剤粒子からの少量の未使用の開始剤、又は有機添加剤粒子のポリマー鎖に組み込まれ得る使用された開始剤の存在を排除するものではない。

【 実施例 】

【 0 1 3 3 】

以下の実施例は、本開示の様々なタイプを更に定義するために提示される。実施例は例示的なものにすぎず、本開示の範囲を限定することを意図するものではない。また、別途記載のない限り、割合及び百分率は重量による。本明細書で使用される場合、「室温」は、約 20 ~ 約 25 の温度を指す。

【 0 1 3 4 】

実施例 1 : 15 % グリセロールホルマールメタクリレートを含む有機添加剤ラテックスの合成

【 0 1 3 5 】

2 つの H E 3 型インペラを備えた 2 L のビュッヒ反応器において、ラウリル硫酸ナトリウム ( S L S ) 界面活性剤 ( 30 % 固体 ) 3 . 75 g を、 816 g の脱イオン水 ( D I W ) に添加した。反応中に窒素流を通過させることにより、反応器を脱酸素状態にした。反応器を 77 まで昇温し、 r p m を 350 に設定した。別個に、2 つの P 4 インペラを備えた 1 L のガラス容器で、 48 g のグリセロールホルマールメタクリレート、 190 g のシクロヘキシルメタクリレート ( C H M A )、 80 g のジビニルベンゼン ( D V B )、 2 . 57 g のジメチルアミノエチルメタクリレート ( D M A E M A )、 9 . 18 g の S L S 界面活性剤 ( 30 % 固体 ) 及び 416 g の D I W を、一緒に ( 450 r p m で ) 混合することによって、モノマーエマルジョンを調製した。モノマーエマルジョンから一定量 ( 37 . 2 g ) のシードを取り出し、 77 の 2 L 反応器にポンプ注入した。 D I W 34 . 3 g 中の過硫酸アンモニウム 1 . 22 g から調製された反応開始剤溶液を、シードエマルジョン添加後 20 分かけて添加した。残りのモノマーエマルジョンを 120 分かけて反応器に供給した。モノマーエマルジョンを半分添加したところで、反応器内の r p m を 450 r p m に上げた。モノマー供給の終わりに、ラテックス、 77 で 1 時間、続いて 87 までの 2 時間の昇温及び 87 で 2 時間保持の後処理プロトコルを使用して、エマルジョン重合工程の終わりに残留モノマーを減少させた。同様に、反応器の r p m を更に 53

0 に上げた。84 nm の粒径を有する 20 % パーセント固体を含有する生成ラテックスが得られた。最終ラテックスは、91 ppm の残留 CHMA と、GC (ガスクロマトグラフィー) によって測定した際に、使用した全ての残留モノマーの検出不可能な量と、を含有していた。

#### 【0136】

有機添加剤ラテックスを、それぞれ 190 及び 64 の入口温度及び出口温度を使用して、Yamato 噴霧乾燥機で噴霧乾燥させた。最終含水量は < 0.5 % であった。その最終乾燥有機添加剤を、TGA (熱重量分析) にかけた。ガスとして空気を使用して運転した TA Instrument Q5000 IR システムを使用した。およそ 10 ~ 15 mg の試料を TGA パンに量り入れ、パンを機器に入れた。キャリアーガスとして 100 % 空気を使用して、試料を 35 で平衡化し、次いで毎分 5 で 400 に加熱した。この温度プロファイルの間、試料の重量損失を温度の関数としてプロットし、一次導関数を取得して、特定の終点を決定する。報告データは、150 での重量損失率及び分解の開始温度を含む。この場合、有機添加剤の測定された分解の開始温度は 298 であった。

#### 【0137】

比較例 1 : グリセロールホルマールメタクリレートを含んでいない有機添加剤ラテックスの合成

#### 【0138】

2 つの P4 タイプインペラ及び凝縮器を備えた 300 ガロン反応器において、0.942 kg の SLS 界面活性剤 (30 % 固体) を、444 kg の脱イオン水 (deionized water、DIW) に添加した。反応中に窒素流を通過させることにより、反応器を脱酸素状態にし、凝縮器を使用した。反応器を 77 まで昇温し、rpm を 59 に設定した。別個に、1 つの P4 型インペラを備えた 100 ガロン反応器で、126 kg の CHMA、42.45 kg の DVB、1.358 kg の DMAEMA、5.92 kg の SLS 界面活性剤 (30 % 固体) 及び 221.1 kg の DIW を、一緒に (28 rpm で) 混合することによって、モノマーエマルションを調製した。モノマーエマルションから 0.369 kg のシードを取り出し、77 の 300 ガロン反応器にポンプ注入した。DIW 7.045 kg 中の過硫酸アンモニウム 0.645 kg から調製された反応開始剤溶液を、シードエマルション添加後 15 分かけて添加した。残りのモノマーエマルションを、120 分かけて 300 ガロン反応器に供給した。モノマーエマルションを半分添加したところで、反応器の rpm を 66 rpm に上げた。モノマー供給の終わりに、凝縮器をオフにした。ラテックスは、77 で 1 時間の後処理プロトコルを受け、続いて 87 まで 2 時間昇温させ、87 で 1 時間保持して、エマルション重合工程の終わりに残留モノマーを減少させた。また、後処理プロトコル中、0.1 重量 % の NaOH 溶液を用いてラテックスの pH を 30 分ごとに 6.0 に調整した。結果として、粒径 98 nm で 20 % の固体を含有するラテックスを得て、25 マイクロメートルのフィルタバッグに通して濾過した。最終ラテックスは、194 ppm の残留 CHMA と、GC (ガスクロマトグラフィー) によって測定した際に、使用した全ての残留モノマーの検出不可能な量と、を含有していた。

#### 【0139】

ラテックスを、それぞれ 190 及び 64 の入口温度及び出口温度を使用して、Yamato 噴霧乾燥機で噴霧乾燥させた。最終含水量は < 0.5 % であった。最終乾燥比較有機添加剤を、TGA (熱重量分析) にかけた。分解の開始温度を 270 ~ 285 で測定した。

#### 【0140】

比較例 1 の有機添加剤と比較して、実施例 1 の有機添加剤の熱安定性の著しい増加は、グリセロールホルマールメタクリレートの化学構造とシクロヘキシルメタクリレートの化学構造の類似性、及びシクロヘキシルメタクリレートと比較して、使用されるグリセロールホルマールメタクリレートが比較的少量であることを考えると、特に驚くべきことである。

10

20

30

40

50



## 【0141】

実施例2：トナー組成物

## 【0142】

10 LのHenschel (Reliance) ミキサーで、標準的なXerox 700親シアントナーを、添加剤パッケージとブレンドした。しかしながら、添加剤パッケージでは、大添加剤シリカX24を、実施例1の有機添加剤の1.05pph又は比較例1の有機添加剤で置き換えた。開発者は、5pphのトナー及び30gのXerox 700キャリアーで調製した。

## 【0143】

トナー帯電。トナー帯電を、21.1 / 10%相対湿度の低湿度ゾーン (Jゾーン) において3日間試料を状態調節し、別の試料で約28 / 85%相対湿度の高湿度ゾーン (Aゾーン) において3日間状態調節することによって、収集した。現像剤を、Turbulaミキサー内で60分間帯電させた。 10

## 【0144】

トナー電荷をQ/Dの形態で測定し、電荷対直径の比を測定した。Q/Dは、100 V/cmの電界を有する電荷スペクトログラフを用いて測定され、トナー荷電分布の中間点として視覚的に測定した。電荷は、ゼロラインからの変位のミリメートル値で報告された (mm変位は、0.092を乗算することによって、フェムトクーロン/ミクロン (fC/μm) に変換することができる)。 20

## 【0145】

トナーの電荷はまた、空気流で吹き飛ばすこと (ブローオフ) によってトナーを除去した後、現像剤を含有するファラデーケージ上の電荷を測定する全ブローオフ電荷法によって決定される電荷質量比 (Q/M) としても測定された。ブローオフの前後のケージの重さを計ることで、ケージに収集された全電荷を、ブローオフによって除去されたトナーの質量で除算して、Q/M比を得る。

## 【0146】

トナー電荷保持。現像剤試料 (トナー、添加剤、キャリアー) を、28 / 85% RHのAゾーン環境で3日間状態調節して、完全に平衡化した。現像剤は、Turbulaミキサーで試料を2分間攪拌することによって帯電させた。試料の単位質量当たりの電荷を、上記した摩擦帯電ブローオフ法を使用して測定した。次いで、現像剤試料を、アイドル位置でAゾーンチャンバに戻した。24時間及び7日後に、単位質量当たりの電荷の測定を再度繰り返した。電荷保持は、初期電荷のパーセンテージとして、24時間及び7日の電荷から計算した。 30

## 【0147】

トナーブロッキング。トナーブロッキングは、室温を超える高温でトナー凝集を測定することによって判定した。トナーブロッキングの測定は、以下のようにして完了した。2グラムの現像剤試料を開放皿に計量し、特定の高温及び50%の相対湿度の環境チャンバ中で状態調節した。約17時間後、現像剤試料を取り出し、周囲条件で約30分間順応させた。各再順応現像剤試料を、積み重ねた2つの予め秤量したメッシュふるい (次のように積み重ねた：上に1000 μm、下に106 μm) を通してふるい分けすることによって測定した。ふるいを、約1mmの振幅で約90秒間、Hosokawaフロー試験機を用いて振動させる。振動完了後、ふるいを再秤量し、両方のふるい上に残っているトナーの総量から、開始重量の百分率として、トナーブロッキングを計算した。したがって、2グラムの現像剤試料では、Aが上の1000 μmのふるいに残った現像剤の重量で、Bが下の106 μmのふるいに残った現像剤の重量であるとき、トナーブロッキング率は、 $\text{ブロッキング}\% = 50 (A + B)$  で算出される。測定されたトナー凝集が温度と共に急速に上昇し始める温度として定義される開始ブロッキング温度も測定した。 40

## 【0148】

【表 1】

表 1. 帯電、ブロッキング、及び凝集の結果。

	Aゾーン		Jゾーン		RH比		電荷保持		ブロッキング 開始温度 (°C)	結合力
	Az Q/d	Az Q/m	Jz Q/d	Jz Q/m	添加剤 RH Q/d	添加剤 RH Q/m	24時間 CM	7日 CM		
比較例1の 有機添加剤を 有するトナー	5.8	33	10.4	59	0.55	0.56	95	83	50.0	41
実施例1の 有機添加剤を 有するトナー	6.0	31	10.9	54	0.55	0.57	95	85	51.3	65

10

表 1. 帯電、ブロッキング、及び凝集の結果。

## 【0149】

上記表 1 に示されるように、実施例 1 の有機添加剤を含むトナーの帯電性能は、比較例 1 の有機添加剤を使用したものとほぼ同一であった。しかしながら、ブロッキング性能は、実施例 1 の有機添加剤を含むトナーについて、1.3 著しく改善された。これは、グリセロールホルマルメタクリレートの化学構造とシクロヘキシルメタクリレートの化学構造の類似性、及びシクロヘキシルメタクリレートと比較して、使用されるグリセロールホルマルメタクリレートが比較的少量であることを考えると、特に驚くべきことである。

20

## 【0150】

「例示的な」という語は、例、事例、又は例示としての役割を果たすことを意味するために本明細書で使用される。「例示的な」として本明細書で記載される任意の態様又は設計は、必ずしも他の態様又は設計に比べて好ましい又は有利であると解釈されない。更に、本開示の目的のために、特に指定がない限り、「a」又は「an」は、「1つ以上」を意味する。

## 【0151】

既に含まれていない場合、本開示におけるパラメータのすべての数値は、およそを意味する「約」という用語によって進められる。これは、当業者に理解されるような関連パラメータの測定に固有の変動を包含する。これはまた、開示された数値及び開示された数値を四捨五入した値の正確な値も包含する。

30

## 【0152】

本開示の例示的な実施形態の前述の説明は、例示及び説明の目的のために提示される。網羅的であること、又は本開示を開示される正確な形態に限定することを意図するものではなく、上記の教示に照らして修正及び変形が可能であるか、又は本開示の実施から取得されてもよい。本開示の原理を説明するために、及び本開示の実用的な用途として、当業者が様々な実施形態において本開示を利用することを可能にするために、かつ企図される特定の用途に適した様々な修正を用いて、実施形態が選択及び記載される。本開示の範囲は、本明細書に添付の特許請求の範囲及びそれらの等価物によって定義されることが意図される。

40

## フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
<b>B 3 3 Y 70/00 (2020.01)</b>	B 3 3 Y 80/00	
	B 3 3 Y 70/00	
(74)代理人	弁理士 服部 博信	
	100123766	
	弁理士 松田 七重	
(72)発明者	カレン・エー．・モファット	
	カナダ オンタリオ州 N 3 R 7 P 8 ブランフォード , ロイヤル オーク ドライブ 8 5	
(72)発明者	セペール・エム．・テフラニ	
	カナダ オンタリオ州 M 2 N 7 L 7 ノース ヨーク , バールズ アヴェニュー 1 2 0 7 - 3 5	
(72)発明者	キンバリー・ディー．・ノセラ	
	カナダ オンタリオ州 L 9 G 4 Z 7 アンカスター , アンダーソン コート 8 5	
(72)発明者	レイサ・ロドリゲス・ディアス	
	カナダ オンタリオ州 L 7 N 2 C 3 バーリントン , ウォーカーズ ライン 1 9 8	
(72)発明者	リチャード・ピー．・エヌ．・ヴェレジン	
	カナダ オンタリオ州 L 5 L 5 T 6 ミシサガ , ドーバー クレセント 3 2 1 8	
(72)発明者	クォン・ヴォン	
	カナダ オンタリオ州 L 9 C 3 H 5 ハミルトン , アマンダ ストリート 4 5	
F ターム (参考)	2H500 AA08 AA10 CA04 CA11 CA18 EA41D EA52D	
	4J002 AA00X BG07W CF00X FD096 GF00 GQ00	
	4J100 AB16R AL08P AL08Q AL08S BA31S BC04Q BC59P CA03 CA06 DA22	
	FA03 FA20 JA09	