

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6138016号
(P6138016)

(45) 発行日 平成29年5月31日 (2017.5.31)

(24) 登録日 平成29年5月12日 (2017.5.12)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 63/695 (2006.01)
G O 3 G 9/087 (2006.01)C O 8 G 63/695
G O 3 G 9/08 3 3 1

請求項の数 16 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2013-206487 (P2013-206487)
(22) 出願日 平成25年10月1日 (2013.10.1)
(65) 公開番号 特開2014-80612 (P2014-80612A)
(43) 公開日 平成26年5月8日 (2014.5.8)
審査請求日 平成28年9月29日 (2016.9.29)
(31) 優先権主張番号 13/651, 452
(32) 優先日 平成24年10月14日 (2012.10.14)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 596170170
ゼロックス コーポレイション
XEROX CORPORATION
アメリカ合衆国、コネチカット州 068
56、ノーウォーク、ビーオーボックス
4505、グローバー・アヴェニュー 4
5
(74) 代理人 110001210
特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
(72) 発明者 ヴァレリー・ファルジア
カナダ国 エル6エイチ 7ヴィ8 オー
クビル リンドハースト・ドライブ 24
68

最終頁に続く

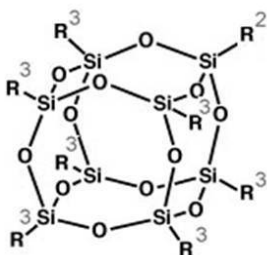
(54) 【発明の名称】 多面体オリゴマーであるシルセスキオキサンの特ナー樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トナー樹脂であって、アルコールモノマーおよび酸モノマーからなるポリエステルを含み、前記アルコールモノマーまたは前記酸モノマーは、以下の式の多面体オリゴマーであるシルセスキオキサン (POSS) モノマーを含み、

【化 1】



式中、 R^2 と R^3 は同じであってもよく、または異なってもよく、 R^2 および R^3 は、それぞれ、分岐していてもよい脂肪族アルキル基；分岐していてもよい不飽和アルキル基；芳香族であってもよい環状基；ハロゲン化物；ヒドロキシル基；酸基またはその塩；アミン；ニトリル；シアネート；およびアミド；またはこれらの組み合わせを含み、

R^2 と R^3 の少なくとも2つは、ヒドロキシル基、酸基またはその塩を含む、トナー樹脂

脂。

【請求項 2】

前記シルセスキオキサン (POSS) が、ポリオールを含む、請求項 1 に記載のトナー樹脂。

【請求項 3】

前記シルセスキオキサン (POSS) が、ポリ酸を含む、請求項 1 に記載のトナー樹脂。

【請求項 4】

前記樹脂が、さらに二酸、ポリ酸、またはそれらの塩を反応させて得られるものである、請求項 1 に記載のトナー樹脂。

10

【請求項 5】

前記樹脂が、さらにジオール、またはポリオールを反応させて得られるものである、請求項 1 に記載のトナー樹脂。

【請求項 6】

前記樹脂が、10 から 120 の T_g (°C) を有する、請求項 1 に記載のトナー樹脂。

【請求項 7】

前記樹脂が、90 から 150 の T_s (軟化温度) を有する、請求項 1 に記載のトナー樹脂。

【請求項 8】

前記樹脂が、1,000 から 50,000 の M_n および 2,000 から 100,000 の M_w を有する、請求項 1 に記載のトナー樹脂。

20

【請求項 9】

前記樹脂が、3 から 30 の間の酸価 (AV) を有する、請求項 1 に記載のトナー樹脂。

【請求項 10】

前記樹脂が、さらに無水トリメリット酸を反応させて得られるものである、請求項 1 に記載のトナー樹脂。

【請求項 11】

前記樹脂が、100 nm から 500 nm の間の粒径を有する、請求項 1 に記載のトナー樹脂。

30

【請求項 12】

任意の着色剤および任意のワックスを含む、請求項 1 に記載のトナー樹脂を含むトナー。

【請求項 13】

さらに結晶性樹脂を含む、請求項 12 に記載のトナー。

【請求項 14】

さらにアモルファス樹脂を含む、請求項 12 に記載のトナー。

【請求項 15】

150 未満の最低融合温度を有する、請求項 12 に記載のトナー。

【請求項 16】

着色剤を含む、請求項 12 に記載のトナー。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

トナー粒子を製造するのに使用可能な、多面体オリゴマーであるシルセスキオキサン部分を含むポリエステル樹脂が記載されている。

【背景技術】

【0002】

環境が健康に及ぼす影響への関心が高まっていく中で、トナーの製造および使用に関連する健康上のリスクを減らすために適切な代替試薬に関心が高まり、および/またはこの

50

ような代替試薬を見つける必要がある。

【 0 0 0 3 】

ひいては、環境および健康への悪影響が小さいトナーを使用することが望ましい。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

本開示は、画像形成デバイス用のトナーの製造に使用可能な、多面体オリゴマーであるシルセスキオキサン（POSS）部分を含むポリエステル樹脂を提供する。いくつかの実施形態では、POSSは、成長していく生成ポリマーの熱安定性および化学薬品安定性を高めるだろう。

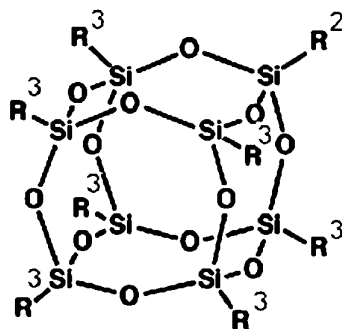
10

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 5 】

いくつかの実施形態では、式（I）に記載されるような一般式を有するPOSS部分を少なくとも含む反応生成物を含むトナー樹脂が開示されており、

【 化 1 】



式（I）

20

式中、 R^2 と R^3 は、同じであってもよく、または異なってもよく、 R^2 および R^3 は、それぞれ、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素であってもよく、直鎖または分枝鎖であってもよく、芳香族炭化水素、エポキシド基、ハロゲン化物、アルコール基、酸基、エステル基、アミン、ニトリル、シアネート、アミドおよびこれらの組み合わせであってもよい。

30

【 0 0 0 6 】

いくつかの実施形態では、trans-シクロヘキサンジオールイソブチルポリ八面体オリゴマーシルセスキオキサンを含むトナー樹脂が開示される。

【 0 0 0 7 】

いくつかの実施形態では、POSS部分と芳香族酸（例えば、トリメリット酸）とを含む樹脂を含むトナーが開示されている。

【 0 0 0 8 】

いくつかの実施形態では、ジカルボン酸（例えば、ベンゼンジカルボン酸および/またはドデシル無水コハク酸）、ジオール（例えば、イソソルビド）と、任意要素の第1の触媒と、上述の式（I）に記載するような一般式を有するPOSSとを混合し、反応容器中で第1の混合物を作成することと；大気圧下、第1の混合物を約250℃まで加熱することと；副生成物である水を除去することと；得られたポリマー樹脂を容器から取り出すこととを含む、トナー樹脂を製造する方法が開示されている。

40

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 9 】

理論によって束縛されないが、POSS部分（例えば、trans-シクロヘキサンジオールイソブチルポリ八面体オリゴマーシルセスキオキサン）をポリエステルの側鎖または主鎖に組み込むと、ケイ素および酸素の内部骨格が硬くなるため、熱安定性および化学薬品安定性が向上する。したがって、trans-シクロヘキサンジオールイソブチルポリ八面体オリゴマーシルセスキオキサンおよび他のPOSSモノマーは、プラスチック中

50

のBPAモノマーの適切な代替物である。POSS部分は毒性がなく、生体適合性である。

【0010】

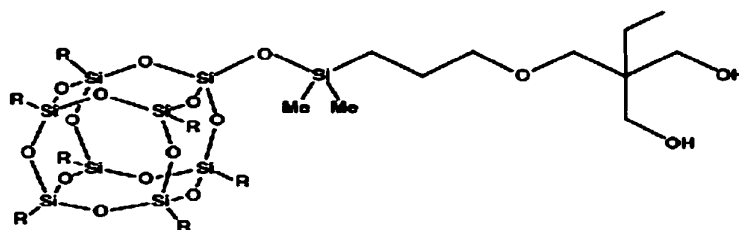
POSSは、一般的な組成が $R_1R_7Si_8O_{12}$ の球状のシリケート多面体分子である。POSSが与える利点は、POSSを多くのポリマーマトリックス（例えば、ポリノルボルネン、ポリ（4-メチルスチレン）、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、エポキシド、エテン-プロペンコポリマー、シロキサンポリマーおよびデンドリマー）に組み込むことができるという化学的な汎用性である。一般的なPOSS分子の一例（T8かご、面あたり8個の頂点を意味する）は、可能なR基とともに上に記載したとおりである。

10

【0011】

BPAの置き換えとして使用可能な市販の反応性POSS部分は、構造式（II）～（VII）で示される。

【化2】

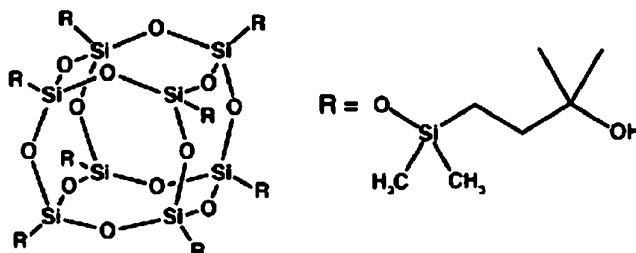


20

R=i-ブチル

式(II)：TMPジイソブチルPOSS(登録商標)

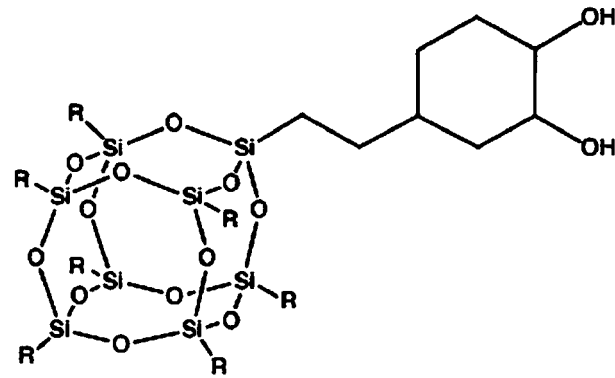
【化3】



30

式(III)：オクタ(3-ヒドロキシー-3-メチルブチルジメチルシロキシ)POSS(登録商標)

【化 4】

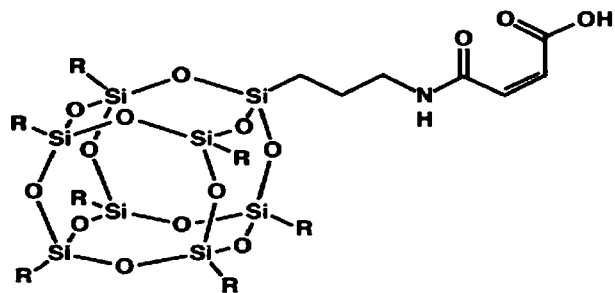


R=i-ブチル

式(IV)：Trans-シクロヘキサンジオールイソブチルPOSS(登録商標)

10

【化 5】

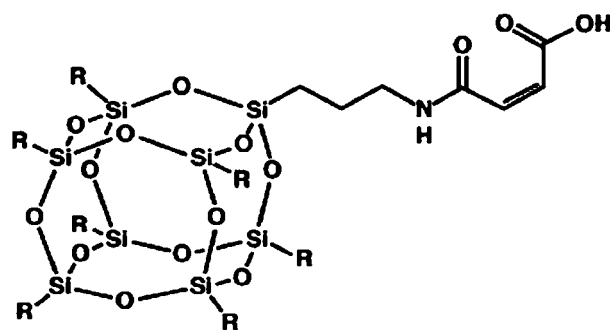


R=シクロヘキシル

式(V)：マイレン酸-シクロヘキシルPOSS(登録商標)

20

【化 6】



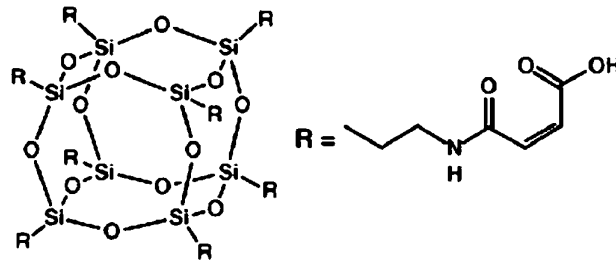
R=i-ブチル

式(VI)：マイレン酸-イソブチルPOSS(登録商標)

30

40

【化 7】



式(VII)：オクターマイレン酸POSS(登録商標)

10

【0012】

POSS分子の1つ以上の角にある基は、従来の有機変換を経て官能基で置換されていてもよい。POSSに接続する典型的な官能基としては、限定されないが、重合またはグラフト接合によってポリマー鎖または網目構造にPOSSを組み込む可能性を与えるメタクリレート、アクリレート、スチレン、ノルボルネン、アミン、エポキシ、アルコールおよびフェノールが挙げられる。

【0013】

他の意味であると示されていない限り、量および条件をあらわし、本明細書および特許請求の範囲で記載されるあらゆる数字は、すべての場合に、用語「約」で修正されていると理解すべきである。「約」は、記載されている値の20%を超えない変動を示すという意味である。また、本明細書では、「等価な」、「同様の」、「本質的に」、「実質的に」、「おおよそ」、「～と一致する」またはこれらの文法的な変形語は、一般的に受け入れられる定義を有するか、または少なくとも、「約」と同じ意味を有すると理解される。

20

【0014】

トナー粒子に望ましい特定のポリエステルポリマーに依存して、任意の多官能モノマーを使用してもよい。

【0015】

いくつかの実施形態では、二官能試薬、三官能試薬などを使用してもよい。少なくとも3個の官能基を含む1つ以上の試薬をポリマーに組み込むか、または分枝鎖に組み込み、分岐させ、さらに分岐および/または架橋させる。分岐剤を約0.01～約10モル%、約0.05～約8モル%、約0.1～約5モル%の量で使用してもよい。ポリエステル樹脂を、例えば低融点を必要とする用途で使用してもよい。

30

【0016】

トナーまたはトナー粒子を作成するのに1種類、2種類またはそれより多いポリマーを使用してもよい。2種以上のポリマーを使用する実施形態では、ポリマーは、任意の適切な比率（例えば、重量比）であってもよく、例えば、設計上の選択肢として、2種類の異なるポリマーが、約1%（第1のポリマー）/99%（第2のポリマー）～約99%（第1のポリマー）/1%（第2のポリマー）、約10%（第1のポリマー）/90%（第2のポリマー）～約90%（第1のポリマー）/10%（第2のポリマー）などであってもよい。

40

【0017】

ポリマーは、固形分基準でトナー粒子の約65～約95重量%、約75～約85重量%の量で存在してもよい。

【0018】

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

【0019】

50

混合物を使用する場合（例えば、アモルファスポリエステル樹脂および結晶性ポリエステル樹脂）、結晶性ポリエステル樹脂とアモルファスポリエステルの比率は、約 1 : 99 ~ 約 30 : 70、約 5 : 95 ~ 約 25 : 75、約 10 : 90 ~ 約 15 : 85 の範囲であつてもよい。

【0020】

ポリエステル樹脂は、例えば、ジカルボン酸基を含む試薬と、ジアルコールを含む別の試薬とが関与するエステル化反応によって合成的に得られてもよい。いくつかの実施形態では、アルコール試薬は、3 個以上のヒドロキシル基、4 個以上のヒドロキシル基、またはこれより多くのヒドロキシル基を含む。いくつかの実施形態では、酸は、3 個以上のカルボン酸基、4 個以上のカルボン酸基、またはこれより多いカルボン酸基を含む。3 個以上の官能基を含む試薬は、ポリマーの分岐および架橋を可能にするか、促進するか、または、可能にして促進する。いくつかの実施形態では、ポリマー骨格またはポリマー分枝鎖は、少なくとも 1 つのペンダント基または側鎖基を含む少なくとも 1 つのモノマー単位を含み、つまり、上述の単位を生じるモノマー反応剤は、少なくとも 3 個の官能基を含む。

【0021】

本明細書で与えられるように、ポリオールモノマー、ポリ酸 / ポリエステルモノマーまたはこれら両者の一部またはすべては、適切な官能基を有する POSS を含んでいてもよい。

【0022】

アモルファスポリエステル樹脂を調製するために使用可能な、POSS ではない二酸、ポリ酸、ジエステルまたはポリエステルの例としては、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、フマル酸、トリメリット酸、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、cis-1,4-ジアセトキシ-2-ブテン、フマル酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、コハク酸、シクロヘキサン酸、無水コハク酸、ドデシルコハク酸、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、ドデカン二酸、ナフタレンジカルボン酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジエチル、フタル酸ジメチル、無水フタル酸、フタル酸ジエチル、コハク酸ジメチル、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー二酸、フマル酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、ドデシルコハク酸ジメチル、およびこれらの組み合わせが挙げられる。二酸、ポリ酸、ジエステルまたはポリエステルの試薬は、例えば、樹脂の約 40 ~ 約 60 モル%、約 42 ~ 約 52 モル%、約 45 ~ 約 50 モル%の量で存在していてもよい。場合により、第 2 のポリ酸を樹脂の約 0.1 ~ 約 10 モル%の量で使用してもよい。

【0023】

ジオールまたはポリオールの量は、変わってもよく、例えば、樹脂の約 40 ~ 約 60 モル%、約 42 ~ 約 55 モル%、約 45 ~ 約 53 モル%の量で存在していてもよい。

【0024】

アモルファス（または結晶性）ポリエステル樹脂を作成する際に、重縮合触媒を使用してもよい。このような触媒を、例えば、ポリエステル樹脂を生成するのに用いられる出発物質のポリ酸またはポリエステルの試薬を基準として約 0.01 モル% ~ 約 5 モル%の量で使用してもよい。

【0025】

結晶性ポリエステル樹脂を作成する場合、適切なポリオールとしては、炭素原子が約 2 ~ 約 36 個の脂肪族ポリオールが挙げられる（これらの構造異性体を含む）。

【0026】

結晶性樹脂を調製するためのポリ酸またはポリエステルの試薬の例としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチルなどが挙げられる。ポリ酸は、約 40 ~ 約 60 モル%、約 42 ~ 約 52 モル%、約 45 ~ 約 50 モル%の量になるように選択されてもよい。場合により、第 2 のポリ酸は、樹脂の約 0.1 ~ 約 10 モル%の量になるように選択

10

20

30

40

50

されてもよい。

【 0 0 2 7 】

トナーを作成するときに利用可能な他の適切な樹脂またはポリマーの例としては、限定されないが、スチレンおよびアクリレートおよびこれらの組み合わせが挙げられ、成分の 1 種類以上のモノマーの一部またはすべてが P O S S モノマーを含む。ポリマーは、例えば、ブロックコポリマー、ランダムコポリマーまたは交互コポリマーであってもよい。

【 0 0 2 8 】

結晶性樹脂は、例えば、トナー成分の約 1 ~ 約 8 5 重量 %、約 2 ~ 約 5 0 重量 %、約 5 ~ 約 1 5 重量 % の量で存在していてもよい。結晶性樹脂は、例えば、融点 (M P) が約 3 0 ~ 約 1 2 0 、約 5 0 ~ 約 9 0 、約 6 0 ~ 約 8 0 であってもよい。結晶性樹脂は、数平均分子量 (M_n) が、ゲル透過クロマトグラフィー (G P C) で測定する場合、例えば、約 1 , 0 0 0 ~ 約 5 0 , 0 0 0、約 2 , 0 0 0 ~ 約 2 5 , 0 0 0 であってもよく、重量平均分子量 (M_w) は、G P C によって決定する場合、約 2 , 0 0 0 ~ 約 1 0 0 , 0 0 0、約 3 , 0 0 0 ~ 約 8 0 , 0 0 0 であってもよい。分子量分布 (M_w / M_n) は、約 2 ~ 約 6、約 3 ~ 約 4 であってもよい。

【 0 0 2 9 】

適切な多面体オリゴマーであるシルセスキオキサンは、適切な官能基を含むものであり、例えば、T M P ジイソブチル P O S S (登録商標)、t r a n s - シクロヘキサジオールイソブチル P O S S (登録商標)、1 , 2 - プロパンジオールイソブチル P O S S (登録商標)、オクタ (3 - ヒドロキシ - 3 - メチルブチルジメチルシロキシ) P O S S (登録商標)、アミノプロピルイソブチル P O S S (登録商標)、アミノプロピルイソオクチル P O S S (登録商標)、アミノエチルアミノプロピルイソブチル P O S S (登録商標)、オクタアミノフェニル P O S S (登録商標)、N - フェニルアミノプロピル P O S S (登録商標)、N - メチルアミノプロピルイソブチル P O S S (登録商標)、オクタアンモニウム P O S S (登録商標)、p - アミノフェニルシクロヘキシル P O S S (登録商標)、m - アミノフェニルシクロヘキシル P O S S (登録商標)、p - アミノフェニルイソブチル P O S S (登録商標)、m - アミノフェニルイソブチル P O S S (登録商標)、マレイン酸 - シクロヘキシル P O S S (登録商標)、マレイン酸 - イソブチル P O S S (登録商標)、オクタ - マレイン酸 P O S S (登録商標)、エポキシシクロヘキシルイソブチル P O S S (登録商標)、エポキシシクロヘキシル P O S S (登録商標)、グリシジル P O S S (登録商標)、グリシジリエチル P O S S (登録商標)、グリシジルイソブチル P O S S (登録商標)、グリシジルイソオクチル P O S S (登録商標)、トリグリシジルシクロヘキシル P O S S (登録商標)、トリグリシジルイソブチル P O S S (登録商標)、オクタエポキシシクロヘキシルジメチルシリル P O S S (登録商標)、オクタグリシジルのジメチルシリル P O S S (登録商標)、トリフルオロプロピル P O S S (登録商標)、トリフルオロプロピルイソブチル P O S S (登録商標)、クロロベンジルイソブチル P O S S (登録商標)、クロロベンジリエチルイソブチル P O S S (登録商標)、クロロプロピルイソブチル P O S S (登録商標)、アクタキス (ジブromoエチル) P O S S (登録商標)、マレイミドシクロヘキシル P O S S (登録商標)、マレイミドイソブチル P O S S (登録商標)、アクリロイソブチル P O S S (登録商標)、メタクリルイソブチル P O S S (登録商標)、メタクリレートシクロヘキシル P O S S (登録商標)、メタクリレートイソブチル P O S S (登録商標)、メタクリレートエチル P O S S (登録商標)、メタクリルエチル P O S S (登録商標)、メタクリレートイソオクチル P O S S (登録商標)、メタクリルイソオクチル P O S S (登録商標)、メタクリルフェニル P O S S (登録商標)、メタクリル P O S S (登録商標)、アクリロ P O S S (登録商標)、ドデカフェニル P O S S (登録商標)、イソオクチル P O S S (登録商標)、フェニルイソブチル P O S S (登録商標)、フェニルイソオクチル P O S S (登録商標)、イソオクチルフェニル P O S S (登録商標)、オクタイソブチル P O S S (登録商標)、オクタメチル P O S S (登録商標)、オクタフェニル P O S S (登録商標)、オクタ T M A P O S S (登録商標)、オクタトリメチルシロキシ P O S S (登録商標)、シアノプロピルイソブチル P O S S (

10

20

30

40

50

登録商標)、ノルボルネニルエチルエチルPOSS(登録商標)、ノルボルネニルエチルイソブチルPOSS(登録商標)、ノルボルネニルエチルジシラノイソブチルPOSS(登録商標)、トリスノルボルネニルイソブチルPOSS(登録商標)、アリルイソブチルPOSS(登録商標)、モノビニルイソブチルPOSS(登録商標)、オクタシクロヘキセニルジメチルシリルPOSS(登録商標)、オクタビニルPOSS(登録商標)、オクタビニルジメチルシリルPOSS(登録商標)、オクタシランPOSS(登録商標)、オクタヒドロPOSS(登録商標)、トリシラノールシクロヘキシルPOSS(登録商標)、トリシラノールシクロペンチルPOSS(登録商標)、diシラノールイソブチルPOSS(登録商標)、トリシラノールエチルPOSS(登録商標)、テトラシラノールフェニルPOSS(登録商標)、トリススルホン酸エチルPOSS(登録商標)、トリススルホン酸イソブチルPOSS(登録商標)、メルカプトプロピルイソブチルPOSS(登録商標)、メルカプトプロピルイソオクチルPOSS(登録商標)、およびこれらの組み合わせから選択されてもよく、すべて、Hybrid Plastics(ハッティズバーグ、MS)から入手可能である。

【0030】

このようなPOSS化合物を、標準試薬および化学薬品を実施する1個以上の官能基(例えば、ヒドロキシル、カルボン酸、その塩など)を含むように修飾してもよい。

【0031】

ポリエステル反応に縮合触媒を使用してもよい。

【0032】

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

【0033】

一般的に、当該技術分野で知られているように、目的のPOSS部分を含む樹脂を含むポリ酸/ポリエステルを、場合により触媒と一緒に混合し、高温(例えば、約180以上、約190以上、約200以上など)でインキュベートし、このインキュベートは嫌気的に行ってもよく、平衡状態になるまでエステル化を行うことができ、一般的に、エステル化反応でエステル結合の生成から水またはアルコール(例えば、メタノール)を生じる。この反応は、重合を促進するために減圧下で行われてもよい。既知の方法を行うことによって生成物を集め、再び既知の方法を行うことによって乾燥させ、粒状物を得てもよい。

【0034】

いくつかの実施形態では、樹脂は、架橋可能な樹脂であってもよい。架橋可能な樹脂は、例えば、C=C結合またはペンダント基または側鎖(例えば、カルボン酸基)のような架橋可能な1個以上の基を含む樹脂である。樹脂は、例えば、開始剤を用いた遊離ラジカル重合によって架橋していてもよい。

【0035】

使用する開始剤の量は、架橋度に比例し、したがって、ポリエステル材料のゲル含有量に比例する。使用する開始剤の量は、例えば、ポリエステル樹脂の約0.01~約10重量%、約0.1~約5重量%の範囲であってもよい。架橋の際に、開始剤が実質的にすべて消費されることが望ましい。架橋は、高温で行われてもよく、その場合、反応は、例えば、非常に速く、例えば、10分未満、例えば、約20秒~約2分の残存時間で起こってもよい。

【0036】

画像形成デバイスで使用するのに適したPOSSを含むポリエステル樹脂は、例えば、 T_g (onset)(また、本明細書では T_g (on)とも特定される)が約10~約120、約20~約110、約30~約100; T_g が約90~約150、約100~約140、約110~約130; 酸価(AV)が約10~約30、約3~約25、約4~約20; M_N が約2,000~約100,000、約3,000~

10

20

30

40

50

約 90,000、約 4,000 ~ 約 80,000 ; 粒径が約 100 ~ 約 500 nm、約 100 ~ 約 450 nm、約 120 ~ 約 400 nm ; M_w が約 1,000 ~ 約 50,000、約 2,000 ~ 約 45,000、約 3,000 ~ 約 40,000 といった 1 つ以上の性質を有するものである。

【0037】

シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、オレンジ、グリーン、ブラウン、ブルーまたはこれらの混合物のような着色顔料を使用してもよい。さらなる 1 種類以上の顔料を水系顔料分散物として使用してもよい。

【0038】

着色剤、例えば、カーボンブラック、シアン、マゼンタおよび / またはイエローの着色剤を、トナーに望ましい色を付与するのに十分な量で組み込まれてもよい。一般的に、顔料または染料は、トナー粒子の固形分を基準として、約 2 重量% ~ 約 35 重量%、約 5 重量% ~ 約 25 重量%、約 5 重量% ~ 約 15 重量% の量で使用されてもよい。

10

【0039】

いくつかの実施形態では、2 種類以上の着色剤がトナー粒子に存在していてもよい。例えば、2 種類の着色剤がトナー粒子に存在していてもよく、例えば、第 1 の着色剤がブルーであり、固形分基準でトナー粒子の約 2 重量% ~ 約 10 重量%、約 3 重量% ~ 約 8 重量%、約 5 重量% ~ 約 10 重量% の範囲で存在していてもよく、第 2 の着色剤がブラックであり、固形分基準でトナー粒子の約 5 重量% ~ 約 20 重量%、約 6 重量% ~ 約 15 重量%、約 10 重量% ~ 約 20 重量% の範囲で存在していてもよい。

20

【0040】

トナー組成物は、界面活性剤を含む分散剤の状態であってもよい。乳化凝集方法は、エマルションを作成するために、1 種類以上の界面活性剤を用いてもよい。

【0041】

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

【0042】

界面活性剤または複数の界面活性剤の合計量は、トナーを形成する組成物の 0.01 重量% ~ 5 重量%、約 0.75 重量% ~ 約 4 重量%、約 1 重量% ~ 約 3 重量% の量で利用されてもよい。

30

【0043】

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

【0044】

トナー粒子を作成するために、ワックスを、樹脂を形成する組成物と合わせてもよい。ワックスが含まれる場合、ワックスは、例えば、トナー粒子の約 1 重量% ~ 約 25 重量%、約 5 重量% ~ 約 20 重量% の量で存在していてもよい。

40

【0045】

凝集因子は、無機カチオン性凝固剤や、一価および二価のハロゲン化物を含む他の金属ハロゲン化物であってもよい。

【0046】

凝集因子は、例えば、トナーの合計固形分を基準として、約 0 ~ 約 10 重量%、約 0.05 ~ 約 5 重量% の量でエマルション中に存在していてもよい。

【0047】

いくつかの実施形態では、凝集が終わった後、金属錯化イオン (例えば、アルミニウム) を凝集プロセスから捕捉または抽出するために、封鎖剤またはキレート化剤を導入してもよい。したがって、凝集が終了した後に用いられる封鎖剤、キレート剤または錯化剤は

50

、エチレンジアミン四酢酸 (E D T A)、グルコナール、ヒドロキシル - 2 , 2 ' イミノジコハク酸 (H I D S)、ジカルボキシルメチルグルタミン酸 (G L D A)、メチルグリシジル二酢酸 (M G D A)、ヒドロキシジエチルイミノ二酢酸 (H I D A)、クエン酸カリウム、クエン酸ナトリウムなどのような有機錯化成分を含んでもよい。

【 0 0 4 8 】

トナー粒子を、1 種類以上の添加剤 (例えば、二酸化ケイ素またはシリカ (S i O ₂)、チタニアまたは二酸化チタン (T i O ₂) および / または酸化セリウム) と混合してもよい。

【 0 0 4 9 】

また、外部添加剤としてステアリン酸亜鉛を使用してもよい。ステアリン酸カルシウムとステアリン酸マグネシウムは、同様の機能を与えてもよい。

【 0 0 5 0 】

トナー粒子は、当業者の技術常識の範囲内にある任意の方法によって調製されてもよく、例えば、任意の乳化 / 凝集方法を、目的の多面体オリゴマーであるシルセスキオキサンを含むポリエステル樹脂とともに用いてもよい。しかし、目的の多面体オリゴマーであるシルセスキオキサンを含むポリエステル樹脂を使用する場合、トナー粒子を調製する任意の適切な方法、例えば、懸濁およびカプセル化のプロセスのような化学プロセス、従来の顆粒化方法 (例えば、ジェット粉碎)、材料の厚板をペレット化すること、他の機械的プロセス、ナノ粒子またはマイクロ粒子を製造する任意のプロセスなどを用いてもよい。

【 0 0 5 1 】

乳化 / 凝集プロセスに関連する実施形態では、樹脂を溶媒に溶解してもよく、乳化媒体 (例えば、水、例えば、場合により安定化剤を含み、場合により界面活性剤を含む、脱イオン水) に混合してもよい。適切な安定化剤の例としては、さまざまな水溶性アルカリ金属水酸化物が挙げられる。安定化剤を用いる場合、安定化剤は、樹脂の約 0 . 1 重量 % ~ 約 5 重量 %、約 0 . 5 重量 % ~ 約 3 重量 % の量で存在してもよい。安定化剤を周囲温度で混合物に加えてもよく、添加前に混合物の温度まで加熱していてもよい。

【 0 0 5 2 】

例示する E A プロセスに関連する実施形態では、乳化の後、トナー組成物を、樹脂、顔料、任意要素のワックス、エマルジョン中の任意の他の望ましい添加剤の混合物を、場合により上述の界面活性剤とともに凝集させ、次いで、場合により、凝集物混合物を融着させることによって調製してもよい。場合により、ワックスまたは他の材料 (場合により、界面活性剤を含む分散物の状態であってもよい) を、樹脂を形成する材料および顔料を含むエマルジョン (必要な試薬を含む 2 種類以上のエマルジョンの混合物であってもよい) に加えることによって、混合物を調製してもよい。得られた混合物の pH を、酸 (例えば、酢酸、硝酸など) によって調節してもよい。いくつかの実施形態では、混合物の pH を約 2 ~ 約 4 . 5 になるように調節してもよい。

【 0 0 5 3 】

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

【 0 0 5 4 】

樹脂またはポリマーのガラス転移温度 (T _g) よりも低い温度で、凝集因子を混合物に加えてもよい。

【 0 0 5 5 】

例えば、約 0 . 1 パーツパーハンドレッド (p p h) ~ 約 1 p p h、約 0 . 2 5 p p h ~ 約 0 . 7 5 p p h の量で、凝集因子を混合物の成分に加え、トナーを作成してもよい。

【 0 0 5 6 】

粒子の凝集を制御するために、凝集因子を長時間にわたって混合物に計量しつつ加えて

10

20

30

40

50

もよい。

【0057】

所定の望ましい粒径が得られるまで、粒子を凝集させてもよい。成長プロセス中に粒径を監視してもよい。例えば、成長プロセス中にサンプルを採取し、例えば、C O U L T E R C O U N T E R を用い、平均粒径を分析してもよい。このように、混合物を例えば高温に維持するか、または、例えば約40～約100の温度までゆっくりと上げ、攪拌を維持しながらこの温度で混合物を約0.5時間～約6時間、約1時間～約5時間保持することによって凝集を進め、望ましい凝集粒子を得てもよい。所定の望ましい粒径に達したら、成長プロセスを止める。

【0058】

トナー粒子または凝集物の望ましい最終粒径が達成されたら、混合物のpHを、塩基を用いて約5～約10、約6～約9の値に調節してもよい。トナーの成長を凍結させる（すなわち、停止する）ためにpHの調節を利用してもよい。トナー粒子の成長を止めるのに利用される塩基としては、例えば、アルカリ金属水酸化物であってもよい。いくつかの実施形態では、pHを所望な値に調節しやすくするために、EDTAを加えてもよい。塩基を混合物の約2～約25重量%、約4～約10重量%の量で加えてもよい。

【0059】

トナー粒子の特性を任意の適切な技術および装置によって決定してもよい。容積平均粒径および幾何標準偏差を、例えば、製造業者の指示にしたがって操作されるB e c k m a n C o u l t e r M U L T I S I Z E R 3のような装置を用いて測定してもよい。

【0060】

凝集粒子は、粒径が約3μm未満、約2μm～約3μm、約2.5μm～約2.9μmであってもよい。

【0061】

所望の粒径になるまで凝集させ、場合により任意のシェルを塗布した後、次いで粒子が所望の最終形状（例えば、円形）になるまで融着させ、形状および粒径の不規則性を正してもよく、融着は、例えば、混合物を約45～約100、約55～約99の温度（この温度は、トナー粒子を形成させるのに利用される樹脂のガラス転移点以上の温度であってもよく、または樹脂の融点より低い温度であってもよい）まで加熱し、および/または、例えば、約1,000rpmから約100rpmまで、約800rpmから約200rpmまで攪拌を遅くすることによって行われてもよい。

【0062】

凝集および/または融着の後、混合物を室温（RT）まで、例えば、約20～約25まで冷却してもよい。冷却は、所望な場合、迅速であってもゆっくりであってもよい。適切な冷却方法は、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、次いで乾燥してもよい。乾燥は、例えば、凍結乾燥を含む、乾燥に適した任意の方法によって行ってもよい。

【0063】

凝集の後で一般的に融着の前に、凝集した粒子に樹脂コーティングを塗布し、粒子の上にシェルを作成してもよい。本明細書に記載の任意の樹脂または当該技術分野で知られている任意の樹脂をシェルとして使用してもよい。

【0064】

当業者の技術常識内に含まれる任意の方法によって、凝集粒子にシェル樹脂を塗布してもよい。

【0065】

凝集した粒子表面でのシェルの形成は、約30～約80、約35～約70の温度に加熱しつつ行ってもよい。シェルの形成は、約5分～約10時間、約10分～約5時間行ってもよい。

【0066】

シェルは、トナー成分の約1重量%～約80重量%、約10重量%～約40重量%、約

10

20

30

40

50

20重量%～約35重量%の量で存在していてもよい。

【0067】

トナーは、任意の既知の電荷添加剤を、トナーの約0.1～約10重量%、約0.5～約7重量%の量で含んでいてもよい。

【0068】

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

【0069】

このような高める分子は、約0.1～約10重量%、約1～約3重量%の量で存在していてもよい。

【0070】

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

【0071】

表面添加剤を、トナーの約0.1～約10重量%、約0.5～約7重量%の量で使用してもよい。

【0072】

他の表面添加剤としては、潤滑剤、例えば、脂肪酸金属塩（例えば、ステアリン酸亜鉛またはステアリン酸カルシウム）または長鎖アルコール、例えば、Baker Petr 20
o l i t e から入手可能なUNILIN 700およびDegussaから入手可能なA
E R O S I L R 9 7 2（登録商標）が挙げられる。添加剤は、トナーの約0.05～約
5重量%、約0.1～約2重量%の量で存在していてもよく、添加剤を凝集中に加えても
よく、または、作成したトナー生成物にブレンドしてもよい。

【0073】

トナーの光沢は、粒子に保持されている金属イオン（例えば、 Al^{3+} ）の量によって
影響を受けることがある。保持されている金属イオンの量を、さらに、キレート剤（例
えば、EDTA）を加えることによって調節してもよい。いくつかの実施形態では、本開示
のトナー粒子に保持されている触媒（例えば、 Al^{3+} ）の量は、約0.1pph～約1
pph、約0.25pph～約0.8pphであってもよい。本開示のトナーの光沢レベ
ルは、Gardner gloss units (gu)によって測定される場合、光沢
が約20gu～約100gu、約50gu～約95gu、約60gu～約90guであ
ってもよい。

【0074】

トナーは、極端な相対湿度（RH）条件にさらされたとき、適切な電荷特性を有してい
てもよい。低湿度ゾーン（Cゾーン）は、約10、15%RHであってもよく、一方、
高湿度ゾーン（Aゾーン）は、約28、85%RHであってもよい。

【0075】

また、本開示のトナーは、元のトナーの電荷質量比（ q/m ）が約 $-5\mu C/g$ ～約
 $-90\mu C/g$ であってもよく、表面添加剤をブレンドした後の最終的なトナーの電荷は、
約 $-15\mu C/g$ ～約 $-80\mu C/g$ であってもよい。

【0076】

乾燥トナー粒子は、外部表面添加剤を除き、以下の特徴を有していてもよい。（1）容
積平均直径（「容積平均粒径」とも呼ばれる）が約2.5～約20 μm 、約2.75～約
10 μm 、約3～約7.5 μm ；（2）数平均幾何標準偏差（GSDn）および/または
容積平均幾何標準偏差（GSDv）が約1.18～約1.30、約1.21～約1.24
；（3）真円度が約0.9～約1.0（例えば、Sysmex FPIA 2100分析
機を用いて測定）、約0.95～約0.985、約0.96～約0.98。トナーは、最
低融合温度が約150未満、約140未満、約130未満であってもよい。

【0077】

10

20

30

40

50

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

【0078】

トナー粒子と混合する担体粒子の例としては、トナー粒子と反対の極性を有する電荷を摩擦電気から得ることが可能な粒子が挙げられる。

【0079】

いくつかの実施形態では、担体粒子は、表面にコーティングを有するコアを備えていてもよく、コーティングは、帯電列に近接していないポリマーまたはポリマー混合物から作られてもよく、例えば、本明細書に教示されるもの、または当該技術分野で既知のものであってもよい。

【0080】

担体コアと、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%、約0.01～約3重量%のポリマーとを、ポリマーの担体コアへの接着性が得られるまで混合することによって、例えば、機械的な衝撃および/または静電引力によって混合することによって、担体粒子を調製してもよい。

【0081】

いくつかの実施形態では、適切な担体は、例えば、アクリル酸メチルおよびカーボンプラックを含むポリマー混合物約0.5重量%～約10重量%、約0.7重量%～約5重量%でコーティングされた、粒径が約25～約100 μm、約50～約75 μmの鋼鉄コアであってもよい。

【0082】

実施例は、単なる説明であることを意図しており、本開示の範囲を限定することを意図していない。部および割合は、他の意味であると示されていない限り、重量基準である。

【0083】

樹脂1は、テレフタル酸(TA)、trans-シクロヘキサジオールイソブチルPOSS(POSS)、イソソルビド(IS)、ドデシル無水コハク酸(DSA)、Fascat 4100(登録商標)触媒から構築され、これをParr反応器に入れ、エステル交換のために反応器の温度を245～255℃まで上げ、副生成物として水を含むオリゴマーを得た。反応を周囲圧力で約1～2時間行った。

【0084】

連続して水を除去すると、この反応の平衡が生成物を生成する方向に移動する。この反応が修了するまで、この反応を減圧下、215～225℃で継続し、ヒドロキシ化されたポリエステルを得た。

【0085】

次いで、無水トリメリット酸(TMA)およびFascat 4201(登録商標)触媒を上記の反応器に入れ、ポリマーの酸官能基化のために、その温度を185～205℃まで下げた。この反応から、酸末端基を有する樹脂と、副生成物として水が生成した。この工程を周囲圧力下で約2時間行った。次いで、このポリマーを反応器から取り出した。

【0086】

重縮合反応の終了は、軟化点(SP)の分析を用いて決定され、この場合、ポリエステルサンプルを反応器から周期的に取り出し、重合の終点を調べた。SP分析中は、この反応および副生成物である水の除去を止めた(サンプルあたり約20～30分)。SPは、FP80 Central ProcessorおよびFP83 Dropping CellからなるMETTLER FP800 THERMOSYSTEMを用いて決定した。反応器から得た約0.5gの砕いたサンプルをペレット状にし、Dropping Cellに110℃で置いた。この温度は、目標のSPに到達するまで、1℃/分で上昇するようにプログラムされていた。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

樹脂 2 および 3 を樹脂 1 と同様の様式で合成し、この場合、エステル交換および重縮合の後に T M A を加える以外は、すべての反応剤が P a a r 反応器に前もって加えられた。樹脂 2 は、テレフタル酸ジメチル (D M T) を含んでいた。樹脂 3 は、ジメチルナフタレン - 2 , 6 - ジカルボキシレート (N D C) および 1 , 2 - プロピレングリコール (P P G) を含んでいた。

【 0 0 8 8 】

表 1 は、市販の B P A を含有するコントロール樹脂と比較して、P O S S モノマーを用いて製造した 3 種類の樹脂の組成および分析した性質を示す。

表 1 . B P A を含有する樹脂と比較して、合成した B P A を含まない樹脂の実験的な配合および性質

【表 1】

樹脂 I D	モノマー (m o l / 当量)								T s (° C)	T g (o n) (° C)	A V	M n	M w
	I S	D S A	D M T	T A	N D C	P P G	P O S S	T M A					
1	0 . 3 5	0 . 1 5		0 . 3 0			0 . 1 5	0 . 0 5	1 4 1 . 0	3 1 . 8	1 9 . 7	1 4 0 0	2 3 7 0
2		0 . 1 5	0 . 4 0				0 . 4 0	0 . 0 5	< 1 0 0	1 3 . 9	5 . 0	2 4 8 6	4 7 1 0
3					0 . 4 0	0 . 2 0	0 . 3 5	0 . 0 5	9 6 . 3	6 5 . 7	1 3 . 9	2 0 8 0	5 7 8 0
コントロール 1	B P A を含有する樹脂								1 2 9 . 0	5 6 . 7	1 2 . 7	5 6 0 0	5 3 3 0 0
コントロール 2	B P A を含有する樹脂								1 1 8 . 0	5 9 . 5	1 4 . 7	5 0 0 0	1 9 4 0 0

【 0 0 8 9 】

樹脂の全体的な剛性および T g を高めるために、I S を樹脂 1 に使用し、一方、樹脂 2 は、T A の代わりに、処理を向上させるのに役立つ D M T を含んでおり (D M T の方が M P が低いことに起因して)、メチルエチルケトン (M E K) / イソプロピルアルコール (I P A) 転相乳化 (P I E) 溶媒を用いたときの溶解性の問題に役立つものは P O S S しも含んでいなかった (I S なし)。樹脂 3 は単純化され、N D C、P P G、P O S S および T M A を含んでいた。

【 0 0 9 0 】

これらの樹脂は、B P A を含有する市販の樹脂と同様の性質を有していた。樹脂 1 の乳化から、 $407\text{ nm} \pm 0.466$ の粒子が得られた。樹脂 1 のレオロジーは、低温から高温への良好な粘度遷移を示し、従来の E A トナーのアモルファス樹脂に特徴的な性質を示した。

【 0 0 9 1 】

オーバーヘッドミキサーを備える 2 リットルのガラス反応器に、樹脂 1、2 または 3、場合により、アモルファスオリゴマー性樹脂 ($M_w = 19,400$ 、 T_g 開始 = 60°C)、結晶性ポリエステル ($M_w 23,300$ 、 $M_n = 10,500$ 、 $T_m = 71^\circ\text{C}$)、ポリメチレンワックスエマルジョンおよびシアン顔料 P B 15 : 3 を加える。0 . 3 M HNO_3 溶液を用いてトナー反応スラリーの pH を 3 . 2 に調節した後、均質化しつつ、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を加える。250 r p m で凝集させるため、混合物を加熱する。コア粒子の容積平均粒径が約 $5\text{ }\mu\text{m}$ になり、G S D 容積が約 1 . 2 になるまで、C o u n t e r C o u n t e r を用いて粒径を監視する。次いで、さらなるアモルファスオリゴマー性樹脂を加えてシェルを作成し、平均粒径が約 $6\text{ }\mu\text{m}$ であり、G S D 容積が 1 . 2 であるコア - シェル粒子を得る。その後、反応スラリーの pH を 4 重量 % の N a O H によって上げ、トナーの成長を凍結させるため、E D T A を加える。凍結させた後、反応混合物を加熱し、融着のために pH を下げる。融着させた後、トナーの反応を止め、最終粒径が約 $6\text{ }\mu\text{m}$ であり、G S D 容積が 1 . 2 であり、真円度が約 0 . 9 6 5 である。このトナースラリーを室温まで冷却し、ふるい ($25\text{ }\mu\text{m}$) および濾過によって分離し、次いで、洗浄した後、凍結乾燥させる。トナー粒子を通常のパラメーターについて試験し、上述の B P A を含有する樹脂に匹敵することがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 キンバリー・ノセツラ

カナダ国 エル５エム ７ジェイ９ ミシサガ サン・マルタン・ミューズ ４８２１

審査官 大久保 智之

(56)参考文献 特開２０１０－１４５９９５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

C 0 8 G 6 3 / 0 0