

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5580780号
(P5580780)

(45) 発行日 平成26年8月27日(2014.8.27)

(24) 登録日 平成26年7月18日(2014.7.18)

(51) Int.Cl.		F I			
CO8J	3/11	(2006.01)	CO8J	3/11	
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	381
			G03G	9/08	331

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-106386 (P2011-106386)	(73) 特許権者	596170170
(22) 出願日	平成23年5月11日 (2011.5.11)		ゼロックス コーポレーション
(65) 公開番号	特開2011-236425 (P2011-236425A)		XEROX CORPORATION
(43) 公開日	平成23年11月24日 (2011.11.24)		アメリカ合衆国、コネチカット州 068
審査請求日	平成26年5月9日 (2014.5.9)		56、ノーウォーク、ピーオーボックス
(31) 優先権主張番号	12/778, 431		4505、グローバー・アヴェニュー 4
(32) 優先日	平成22年5月12日 (2010.5.12)		5
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100092093
(31) 優先権主張番号	12/784, 802		弁理士 辻居 幸一
(32) 優先日	平成22年5月21日 (2010.5.21)	(74) 代理人	100082005
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 熊倉 禎男
早期審査対象出願		(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭
		(74) 代理人	100086771
			弁理士 西島 孝喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1種類の溶媒を用いた乳化による、ポリエステルラテックスを製造するためのプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1つのアモルファスポリエステル樹脂を有機溶媒と接触させ、樹脂の混合物を作ることと、

混合物を溶融混合することと、

溶融混合した混合物と中和剤とを接触させることと、

中和した混合物と脱イオン水とを接触させてエマルジョンを作ることと、

エマルジョンから有機溶媒を回収することと、

エマルジョンからラテックス粒子を連続的に回収することと、

ラテックス粒子を、第2アモルファスポリエステル樹脂と接触させ、トナー粒子を作ることと、ここで、ラテックス粒子は、着色剤と接触させられてもよく、ワックスと接触させられてもよく、

回収した有機溶媒を次の乳化プロセスに利用することと、

を含む、プロセス。

【請求項2】

中和剤が、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸カリウム、有機アミン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される水溶液の形態で加えられ、混合物のpHが約5～約12まで上がる、請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】

第2アモルファスポリエステル樹脂は、ラテックス粒子上にシェルを形成し、ラテックス粒子の約10重量%～約40重量%の量で存在する請求項1に記載のプロセス。

【請求項4】

前記利用することは、

少なくとも1つのアモルファスポリエステル樹脂を前記回収された有機溶媒と接触させ、樹脂の混合物を形成することと、

混合物を溶融混合することと、

溶融混合した混合物を中和剤と接触させることと、

中和した混合物を脱イオン水に接触させ、エマルジョンを作ることと、

エマルジョンからラテックス粒子を連続的に回収することと、

ラテックス粒子を、第2アモルファスポリエステル樹脂と接触させ、トナー粒子を作ることを含み、ここで、ラテックス粒子は、着色剤と接触させられてもよく、ワックスと接触させられてもよく、添加剤と接触させられてもよい、

請求項1に記載のプロセス。

【請求項5】

前記利用することにおける中和剤が、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸カリウム、有機アミン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される水溶液の形態で加えられ、混合物のpHが約5～約12まで上がる、請求項4に記載のプロセス。

【請求項6】

トナー粒子が約2μm～約12μmの粒径を有する

請求項4に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、トナーを製造するのに有用な樹脂エマルジョンを製造するためのプロセスに関する。より特定的には、結晶性ポリエステル樹脂を乳化するための、溶媒を用いたもっとも有効なプロセスを提供する。

【背景技術】

【0002】

トナーを調製するための多くのプロセスを、当業者は利用可能である。乳化凝集(EA)は、このような方法のひとつである。印刷画像および/またはゼログラフィック画像を作成するのに、乳化凝集トナーを使用してもよい。乳化凝集技術は、モノマーを加熱し、バッチ式または半連続式の乳化重合を行うことによってポリマーエマルジョンを作ることを含んでいてもよい。

【0003】

ポリエステルトナーは、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を利用して調製されている。これらのポリエステルをトナーに組み込むには、まずは、溶媒を含有するバッチ式プロセス(例えば、溶媒のフラッシングによる乳化および/または溶媒による転相乳化(PIE))によって調製したエマルジョンにポリエステルを配合する必要があり、両方とも、時間とエネルギーを消費する。両方の場合で、樹脂を溶解するのに、ケトンまたはアルコールのような有機溶媒を大量に使用し、その後、ラテックスを作るためにエネルギーを大量に消費する蒸留を必要とする場合がある。

【0004】

熱によって軟化した樹脂に、中和溶液、界面活性剤溶液、水を加えることによって、バッチプロセスまたは押出プロセスのいずれかで無溶媒ラテックスエマルジョンが作られている。しかし、特定の樹脂は、シャープな融点を示さず、100でも、エマルジョン生成とは逆に作用し得るようなかなりの粘性を示し、溶媒を用いずに処理するのが難しい場合がある。それに加え、特定の樹脂は、その組成のために、無溶媒プロセスで分子量の低

10

20

30

40

50

下が起こりやすい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、生成物の収率が高く、最適な粒径分布をもつトナー製品で用いるのに適したポリマーラテックス、特に、結晶性樹脂から作られるラテックスを調製するための、もっと効果的な溶媒を用いたプロセスを提供することは利点であろう。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示のプロセスは、少なくとも1つの結晶性ポリエステル樹脂と有機溶媒とを、溶媒と樹脂との比率が、約0.1:10~約20:10であるように接触させることと；上述の混合物を溶融混合することと；この溶融混合した混合物を中和剤と接触させることと；この中和した混合物と脱イオン水とを接触させてエマルションを作ることと；ラテックス粒子を連続的に回収することとを含む。

10

【0007】

プロセスは、少なくとも1つの結晶性ポリエステル樹脂と、イソプロパノール、メタノール、エタノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、およびこれらの組み合わせから選択される有機溶媒とを、有機溶媒と樹脂との比率が、約0.1:10~約20:10であるように接触させ、樹脂混合物を作ることと；上述の混合物を溶融混合することと；この溶融混合した混合物を中和剤と接触させることと；この中和した混合物と脱イオン水とを接触させてエマルションを作ることと；このエマルションからラテックス粒子を連続的に回収することと；ラテックス粒子と、場合により着色剤と、場合によりワックスと、アモルファスポリエステル樹脂とを接触させ、トナー粒子を作ることとを含む。

20

【0008】

また、本開示のプロセスは、少なくとも1つの結晶性ポリエステル樹脂と、イソプロパノール、メタノール、エタノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、およびこれらの組み合わせから選択される有機溶媒とを接触させて樹脂混合物を作ることと；少なくとも1つの結晶性ポリエステル樹脂と、以前の乳化プロセスからリサイクルした有機溶媒とを接触させ、樹脂混合物を作ることと；上述の混合物を溶融混合することと；この溶融混合した混合物を中和剤と接触させることと；この中和した混合物と脱イオン水とを接触させ、エマルションを作ることと；樹脂混合物から有機溶媒を回収することと；エマルションからラテックス粒子を連続的に回収することと；ラテックス粒子と、場合により着色剤と、場合によりワックスと、場合により添加剤と、アモルファスポリエステル樹脂とを接触させ、トナー粒子を作ることとを含む。

30

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本開示の実施例1にしたがって製造されたラテックスの粒径分布を示すグラフである。

【図2】本開示の実施例2にしたがって製造されたラテックスの粒径分布を示すグラフである。

40

【図3】本開示の実施例3にしたがって製造されたラテックスの粒径分布を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本開示によって、トナーを作るのに利用可能なポリエステルラテックスを高収率で作るための、溶媒を用いたプロセスが得られる。

【0011】

少なくとも2種類の溶媒、実施形態では、メチルエチルケトン(MEK)およびイソプロパノール(IPA)を結晶性ポリエステル樹脂に加えると、溶媒プロセスで、結晶性ポ

50

リエステル樹脂を乳化させることができる。溶媒を用いないと、結晶性樹脂は無溶媒の同じ実験条件では乳化しない。安定化して粒子を形成させ、鎖末端の必要な再配向を可能にするために溶媒を加えると、界面活性剤を用いずに安定なラテックスの形成が導かれる。しかし、2種類の溶媒を使用すると、溶媒のリサイクルが困難になり、多くの処理費用がかさみ、蒸留時間が大きく延びる。

【0012】

したがって、溶媒の分離およびリサイクルを単純化し、プロセスの費用を減らし、蒸留時間を短くするような、結晶性樹脂とともに用いるためのリサイクル可能な1種類の溶媒を用いたPIEプロセスが望ましい。

【0013】

本開示によれば、1種類の溶媒系を用いて結晶性ポリエステル樹脂を乳化し、その後のPIEで溶媒を回収し、リサイクルするための新しい配合物およびプロセスが与えられる。したがって、実施形態では、このプロセスおよび配合物は、PIEプロセスで生成する溶媒廃棄物の量を少なくとも約50%に収める。

【0014】

実施形態では、本開示によって、少なくとも1つの結晶性ポリエステル樹脂と有機溶媒とを、有機溶媒と樹脂との比率が、約0.1~約10であるように接触させることと；上述の混合物を溶融混合することと；この溶融混合した混合物を中和剤と接触させることと；この中和した混合物と脱イオン水とを接触させてエマルションを作ることと；ラテックス粒子を連続的に回収することとを含むプロセスが得られる。

【0015】

実施形態では、本開示によって、少なくとも1つの結晶性ポリエステル樹脂と、イソプロパノール、メタノール、エタノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、およびこれらの組み合わせであってもよい有機溶媒とを接触させて樹脂混合物を作ることと；上述の混合物を溶融混合することと；この溶融混合した混合物を中和剤と接触させることと；この中和した混合物と脱イオン水とを接触させ、水中油エマルションを作ることと；ラテックス粒子を連続的に回収することと；このラテックス粒子と、場合により着色剤と、場合によりワックスと、アモルファスポリエステル樹脂とを接触させ、ラテックス粒子表面にシェルを形成させ、これによってトナー粒子を作ることとを含むプロセスが得られる。

【0016】

実施形態では、本開示によって、少なくとも1つの結晶性ポリエステル樹脂と、以前の乳化プロセスからリサイクルした、イソプロパノール、メタノール、エタノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、およびこれらの組み合わせであってもよい有機溶媒とを接触させ、樹脂混合物を作ることと；上述の混合物を溶融混合することと；この溶融混合した混合物を中和剤と接触させることと；この中和した混合物と脱イオン水とを接触させ、水中油エマルションを作ることと；樹脂混合物から有機溶媒を回収することと；ラテックス粒子を連続的に回収することと；ラテックス粒子と、場合により着色剤と、場合によりワックスと、アモルファスポリエステル樹脂とを接触させ、ラテックス粒子表面にシェルを形成させ、これによってトナー粒子を作ることとを含むプロセスが得られる。

【0017】

実施形態では、本開示によって、少なくとも1つの結晶性ポリエステル樹脂、場合により塩析されている、リサイクルした有機溶媒、中和剤、脱イオン水、場合により着色剤と、場合によりトナー添加剤とを含むトナーが高収率で得られる。

【0018】

本開示のラテックスエマルションを作るのに、任意の樹脂を利用してもよい。実施形態では、樹脂は、アモルファス樹脂、結晶性樹脂、および/またはこれらの組み合わせであってもよい。実施形態では、樹脂は、酸価が、約1mg KOH/gポリマー~約200mg KOH/gポリマー、実施形態では、約5mg KOH/gポリマー~約50mg

10

20

30

40

50

KOH/g ポリマーの酸基を有する結晶性ポリエステル樹脂であってもよい。さらなる実施形態では、樹脂は、米国特許第6,593,049号および第6,756,176号に記載されている樹脂を含むポリエステル樹脂であってもよい。また、適切な樹脂としては、米国特許第6,830,860号に記載されているような、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の混合物を挙げることができる。

【0019】

実施形態では、樹脂は、場合により触媒存在下で、ジオールと二塩基酸とを反応させることによって作られるポリエステル樹脂であってもよい。

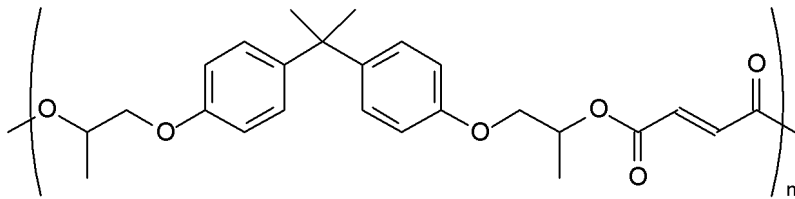
【0020】

実施形態では、上述のように、不飽和アモルファスポリエステル樹脂をラテックス樹脂として利用してもよい。

【0021】

実施形態では、適切なポリエステル樹脂は、アモルファスポリエステル、例えば、以下の式(I)

【化1】



(I)

を有するポリ(プロポキシ化ビスフェノールA-co-フマレート)樹脂であってもよく、式中、mは、約5~約1000であってもよい。

【0022】

アモルファス樹脂は、例えば、トナー成分の約5~約95重量%、実施形態では、約30~約80重量%の量で存在していてもよい。実施形態では、ラテックスで利用されるアモルファス樹脂またはアモルファス樹脂の組み合わせは、ガラス転移点が、約30~約80、実施形態では、約35~約70であってもよい。さらなる実施形態では、ラテックスで利用される混合樹脂は、溶融粘度が、約130で約10~約1,000,000 Pa·S、実施形態では、約50~約100,000 Pa·Sであってもよい。

【0023】

1種類、2種類、またはそれ以上の樹脂を用いてもよい。

【0024】

実施形態では、樹脂は、酸基を有していてもよく、実施形態では、酸基は、樹脂の末端に存在していてもよい。

【0025】

樹脂を溶解するために、任意の適切な有機溶媒(例えば、アルコール、エステル、エーテル、ケトン、アミン、これらの組み合わせなど)を、例えば、樹脂の約0.1重量%~約100重量%、実施形態では、約2重量%~約50重量%、他の実施形態では、約5重量%~約35重量%の量で使用してもよい。

【0026】

実施形態では、溶媒と樹脂との比率は、約0.1:10~約20:10、他の実施形態では、約1.0:10~約5:10であってもよい。

【0027】

10

20

30

40

50

実施形態では、有機溶媒は、水に混和しない場合があり、沸点は、約30 ~ 約150
であってもよい。

【0028】

実施形態では、樹脂を弱塩基または中和剤と混合してもよい。実施形態では、樹脂の酸基を中和するために中和剤を用いてもよく、そのため、本明細書の中和剤は、「塩基性中和剤」とも呼ばれることがある。

【0029】

実施形態では、本開示によって作られるエマルションは、少量の水を含んでいてもよく、実施形態では、脱イオン水(DIW)を、樹脂が溶解または軟化する温度である約20 ~ 約120、実施形態では、約30 ~ 約100で、約30% ~ 約95%、実施形態では、約30% ~ 約60%の量で含んでいてもよい。

10

【0030】

上述のように、酸基を有する樹脂に塩基性中和剤を加えてもよい。塩基性中和剤を加え、酸基を含む樹脂を含むエマルションのpHを、約5 ~ 約12、実施形態では、約6 ~ 約11まで上げててもよい。酸基の中和によって、実施形態では、エマルションの形成が促進される場合がある。

【0031】

実施形態では、本開示のプロセスは、場合により、溶解混合の前または溶解混合中に、高温で樹脂に界面活性剤を加えることを含んでいてもよい。実施形態では、樹脂を高温で溶解混合する前に、界面活性剤を加えてもよい。

20

【0032】

界面活性剤が利用される場合、樹脂エマルションは、1種類、2種類またはそれ以上の界面活性剤を含んでいてもよい。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から選択されてもよい。アニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤は、用語「イオン系界面活性剤」に包含される。実施形態では、界面活性剤は、固体として加えられてもよく、または、約5重量% ~ 約100重量%(純粋な界面活性剤)の濃度で、実施形態では、約10重量% ~ 約95重量%の濃度で液体として加えられてもよい。実施形態では、樹脂の約0.01重量% ~ 約20重量%、実施形態では、約0.1重量% ~ 約16重量%、他の実施形態では、約1重量% ~ 約14重量%の量で存在するように界面活性剤を利用しててもよい。

30

【0033】

上述のように、本発明のプロセスは、少なくとも1つの結晶性樹脂と、有機溶媒と、場合により界面活性剤と、中和剤とを含む混合物を高温で溶解混合することを含み、プロセス中で利用される有機溶媒は、その後を使用するためにリサイクルされてもよく、および/または、利用される有機溶媒は、ラテックスエマルションを作るための以前の乳化プロセスからリサイクルされた有機溶媒である。実施形態では、溶解混合する前に樹脂を予備混合してもよい。

【0034】

ラテックスを作るときに、2種類以上の樹脂を利用しててもよい。上述のように、樹脂は、結晶性樹脂であってもよい。実施形態では、樹脂は、結晶性樹脂であってもよく、高温は、結晶性樹脂が結晶化する温度よりも高い温度であってもよい。さらなる実施形態では、樹脂は、アモルファス樹脂と結晶性樹脂の混合物であってもよく、上述の温度は、この混合物のガラス転移点よりも高い温度であってもよい。

40

【0035】

したがって、実施形態では、本開示のプロセスは、少なくとも1つの樹脂と有機溶媒とを接触させて樹脂混合物を作ることと、この樹脂混合物を高温まで加熱することと、この混合物を攪拌することと、中和剤を加え、樹脂の酸基を中和することと、転相が起こって、転相したラテックスエマルションが得られるまで、この混合物に水を滴下することと、このラテックスを蒸留し、ラテックスから水溶媒混合物を蒸留物の状態で除去することと、高品質ラテックスを製造することと、上述の蒸留物中の水から溶媒を分離することと、

50

場合により、水相に塩を加え、有機相からさらに水を抽出することと、回収された有機溶媒相を第2の転相乳化で再使用することとを含んでいてもよい。実施形態では、リサイクルされた有機溶媒、場合により塩析された有機溶媒を利用し、P I Eプロセス中の有機溶媒の約75%～約100%を置き換える。転相プロセスでは、結晶性ポリエステル樹脂を、濃度が溶媒中の樹脂の約1重量%～約99重量%、実施形態では、約50重量%～約85重量%の、水に混和性である低沸点有機溶媒（例えば、イソプロパノール）、または本明細書で上に記載した任意の他の溶媒に溶解してもよい。実施形態では、有機溶媒と樹脂との比率は、約0.1:10～約20:10、実施形態では、約1:10～約5:10であってもよい。次いで、樹脂混合物を、約25～約90、実施形態では、約30～約85の温度まで加熱する。加熱は、一定温度に維持する必要はなく、さまざまに変えてもよい。例えば、加熱は、所望の温度に達するまで、ゆっくりと上げてよく、徐々に上げてよい。

【0036】

以前の従来技術のプロセスによれば、分散工程および溶媒留去工程を必要とする2溶媒P I Eプロセスを用いて、結晶性ポリエステルラテックスおよび/またはアモルファスポリエステルラテックスを得てもよい。このプロセスでは、均一な有機相を得るために、ポリエステル樹脂を、2種類の有機溶媒（例えば、MEKおよびIPA）を組み合わせたものに溶解してもよい。所定量の塩基溶液（例えば、水酸化アンモニウム）をこの有機相に加え、ポリエステル鎖の酸末端基を中和した後、脱イオン水（DIW）を加え、転相によって、ポリエステル粒子の均一な水分散物を作る。この段階で、有機溶媒は、ポリエステル粒子と水相の両方に残留している。減圧蒸留によって、溶媒を留去する。得られた蒸留物は、MEK/IPA/DIWの混合物を含んでおり、難易度の高い共溶媒回収問題が生じる。この混合物の分離およびリサイクルは困難な場合があり、蒸留物の廃棄にも費用がかさむ場合がある。この2溶媒P I Eプロセスでは、樹脂に対する溶媒（MEK+IPA）の比率が約7～約10のものを利用する。

【0037】

本開示によれば、ラテックスを作るのに1種類の溶媒を用いてもよい。表1は、従来のプロセスと、本明細書に開示されている1種類の溶媒を用いた系（本明細書では、「1種類の溶媒を用いたP I Eプロセス」と称される）とを比較している。

【表1】

表1：2つの配合物および費用の比較

	従来のP I Eプロセス	1種類の溶媒を用いたP I Eプロセス	1種類の溶媒を用いたP I Eプロセス
P I E配合物			
結晶性樹脂 (kg)	10.0	10.0	10.0
MEK (kg)	6.0	0	0
IPA (kg)	1.25	4.0	3.2
溶媒収支			
必要な溶媒の合計 (kg)	7.25	4.0	3.2
溶媒の費用(\$/樹脂kg)	1.43	.74	.59
費用節約分		-46.6%	-57.3%
収率の増加分		+7.14	+9.29

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

実施形態では、本開示のプロセスで利用可能な中和剤としては、本明細書で上に記載した薬剤が挙げられる。実施形態では、場合により利用される界面活性剤は、適切に樹脂を中和し、粗大粒子の含有量が低い高品質ラテックスを導くための、上述の任意の界面活性剤であってもよい。

【 0 0 3 9 】

実施形態では、熔融混合する前、熔融混合中、またはその後に、樹脂組成物の1つ以上の原料に界面活性剤を加えてもよい。実施形態では、中和剤を加える前、加えている間、または加えた後に、界面活性剤を加えてもよい。実施形態では、中和剤を加える前に界面活性剤を加えてもよい。実施形態では、熔融混合の前に、予備混合した混合物に界面活性剤を加えてもよい。

10

【 0 0 4 0 】

熔融混合温度は、約 25 ~ 約 100 、実施形態では、約 50 ~ 約 90 、他の実施形態では、約 55 ~ 約 80 であってもよい。

【 0 0 4 1 】

樹脂と、中和剤と、場合により界面活性剤とを熔融混合したら、次いで、この混合物を水と接触させ、ラテックスエマルジョンを作ってもよい。固形分が約 5% ~ 約 50%、実施形態では、約 10% ~ 45% のラテックスを作るために、水を加えてもよい。水温が高いと分解プロセスが促進される場合があるが、ラテックスを室温程度の低い温度で作ることもできる。他の実施形態では、水の温度は、約 40 ~ 約 110 、実施形態では、約 50 ~ 約 90 であってもよい。

20

【 0 0 4 2 】

実施形態では、連続的な転相したエマルジョンが作られてもよい。転相は、樹脂組成物の熔融原料を含む液滴を含む分散相と、界面活性剤および/または水組成物を含む連続相とを含む転相したエマルジョンが作られるように、アルカリ水溶液または塩基性薬剤、場合により界面活性剤、および/または水組成物を加え続けることによって達成されてもよい。

【 0 0 4 3 】

熔融混合は、実施形態では、当業者が利用可能な任意の手段を利用して行ってもよい。例えば、熔融混合は、錨型の羽を有するインペラ、押出機（すなわち、二軸型押出機、H a a k e ミキサーのような混練機、バッチ式反応器、または粘性材料を十分に混合して、ほぼ均質の混合物を作ることが可能な任意の他のデバイス）を備えるガラス製ケトル中で行ってもよい。

30

【 0 0 4 4 】

攪拌は、必須ではないが、ラテックスの形成を促進するために利用してもよい。任意の適切な攪拌デバイスを利用してもよい。実施形態では、攪拌は、毎分約 10 回転 (r p m) ~ 約 5,000 r p m、実施形態では、約 20 r p m ~ 約 2,000 r p m、実施形態では、約 50 r p m ~ 約 1,000 r p m の速度であってもよい。攪拌は、一定速度である必要はなく、変動してもよい。例えば、混合物の加熱によって均一さが増すにつれて、攪拌速度を上げてもよい。実施形態では、転相したエマルジョンを作るのにホモジナイザ（すなわち、高剪断力デバイス）を利用してもよいが、他の実施形態では、本開示のプロセスを、ホモジナイザを用いずに行ってもよい。ホモジナイザを利用する場合、ホモジナイザを約 3,000 r p m ~ 約 10,000 r p m の速度で操作してもよい。

40

【 0 0 4 5 】

転相点は、エマルジョンの成分、加熱温度、攪拌速度などによって変わる場合があるが、塩基性中和剤、場合により界面活性剤、および/または水を、得られる樹脂が、エマルジョンの約 5 重量% ~ 約 70 重量%、実施形態では、約 20 重量% ~ 約 65 重量%、他の実施形態では、約 30 重量% ~ 約 60 重量% の量で存在するように加えると、転相が起こ

50

る場合がある。

【0046】

転相させた後、転相したエマルジョンを希釈するために、さらなる界面活性剤、水、および/またはアルカリ水溶液を場合により加えてもよいが、必須ではない。転相させた後、転相したエマルジョンを室温まで、例えば、約20 ~ 約25 まで冷却してもよい。

【0047】

実施形態では、有機溶媒を攪拌しながらの蒸留は、平均直径が、例えば、約50 nm ~ 約500 nm、実施形態では、約120 nm ~ 約250 nmの樹脂エマルジョン粒子が得られるように行ってもよい。上述のように、本開示から得た蒸留物を、次の転相乳化プロセスで使用するために利用してもよく、および/またはリサイクルしてもよい。

10

【0048】

実施形態では、例えば、本開示のプロセスから得た蒸留物は、イソプロパノール (IPA) および水を含んでいてもよい。実施形態では、IPA - 水混合物の分離は、塩効果を用いた蒸留と呼ばれるプロセスによって高まる場合がある。このプロセスでは、塩 (例えば、塩化ナトリウム) を加え、有機相から水相へと水と抽出し、これによって、有機相中の水の平衡溶解度を下げてもよい。

【0049】

実施形態では、本開示によって、結晶性ポリエステル樹脂を1種類の溶媒を用いた転相乳化によってラテックスにして、ラテックスから溶媒を回収し、溶媒を再使用またはリサイクルするための配合物およびプロセスが得られる。このプロセスおよび配合物は、特定の温度で樹脂を1種類の溶媒 (例えば、IPA) に溶解する工程と、上述の樹脂溶液に塩基水溶液を加えることによって酸基を中和する工程と、上述の混合物に、あらかじめ加熱した脱イオン水または室温の脱イオン水を加えることによって乳化する工程と、その後、減圧蒸留段階によって溶媒を除去する工程と、重力分離法によって、蒸留物中の水相から溶媒を分離する工程と、リサイクルした溶媒を用いて上述の工程を繰り返す工程とを含む。

20

【0050】

溶媒、中和剤の濃度、プロセスパラメータ (すなわち、反応器の温度、減圧度、処理時間) を調節することによって、結晶性ポリエステルエマルジョンの望ましい性質 (すなわち、粒径および低い残留溶媒濃度) を達成することができる。

30

【0051】

PIEを用いてポリエステルラテックスエマルジョンを製造するための本開示のプロセスは、廃棄生成物をなくすか、または最小限にし、このプロセスでたった1種類の溶媒を用いるため、溶媒のリサイクルを容易にする。

【0052】

水系媒体に乳化した樹脂粒子は、粒径がサブミクロンであってもよく、例えば、約1 μm以下、実施形態では、約500 nm以下、例えば、約10 nm ~ 約500 nm、実施形態では、約50 nm ~ 約400 nm、他の実施形態では、約100 nm ~ 約300 nm、ある実施形態では、約200 nmであってもよい。水と樹脂との比率、中和比率、溶媒濃度、溶媒組成を変えることによって、粒径を調節することができる。

40

【0053】

本開示のラテックスの粒径分布は、約30 nm ~ 約500 nm、実施形態では、約125 nm ~ 約400 nmであってもよい。

【0054】

本開示のラテックスの粗大粒子の含有量は、約0.01重量% ~ 約5重量%、実施形態では、約0.1重量% ~ 約3重量%であってもよい。本開示のラテックスの固形分は、約10重量% ~ 約50重量%、実施形態では、約20重量% ~ 約40重量%であってもよい。

【0055】

PIEを用いてポリエステルラテックスエマルジョンを製造するための本開示のプロセ

50

スは、廃棄生成物をなくすか、または最小限にし、もっと効率的に溶媒を蒸去し、溶媒を回収し、溶媒のリサイクルを可能にしつつ、ラテックスを製造する。

【0056】

次いで、結晶性ポリエステル樹脂を用い、乳化凝集による超低温溶融プロセスに適した粒子を製造するために、本開示のラテックスエマルジョンを利用してよい。

【0057】

樹脂混合物を水と接触させてエマルジョンを作り、上述のように、この混合物から溶媒を除去したら、次いで、当業者が利用可能な任意の方法によって、得られたラテックスを利用してトナーを作ってもよい。ラテックスエマルジョンを、着色剤（場合により分散物の形態で）および他の添加剤と接触させ、適切なプロセス（実施形態では、乳化凝集および融着プロセス）によって超低温溶融トナーを作ってもよい。

10

【0058】

実施形態では、着色剤、ワックス、他の添加剤を含むトナー組成物のさらなる任意成分を、本開示のラテックスエマルジョンを作るために樹脂を溶融混合する前、溶融混合している間、またはその後に加えてもよい。ラテックスエマルジョンを作る前、作っている最中、またはその後、さらなる原料を加えてもよい。さらなる実施形態では、界面活性剤を加える前に着色剤を加えてもよい。

【0059】

加えられる着色剤としては、種々の既知の適切な着色剤（例えば、染料、顔料、染料混合物、顔料混合物、染料と顔料の混合物など）が、トナーに含まれてもよい。実施形態では、着色剤は、トナー中に、例えば、トナーの約0.1～約35重量%、または約1～約15重量%、または約3～約10重量%の量で含まれていてもよいが、着色剤の量は、これらの範囲から外れていてもよい。

20

【0060】

実施形態では、着色剤は、顔料、染料、これらの組み合わせ、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、これらの組み合わせを、トナーに望ましい色を付与するのに十分な量で含んでもよい。他の有用な着色剤は、本開示に基づいて容易に明らかになると理解すべきである。

【0061】

実施形態では、顔料または着色剤は、トナー粒子の固形分を基準として、約1重量%～約35重量%、実施形態では、約5重量%～約25重量%の量で使用されてもよい。しかし、実施形態では、これらの範囲から外れる量を用いてもよい。

30

【0062】

場合により、トナー粒子を作るときに、ワックスを樹脂および着色剤と組み合わせてもよい。ワックスは、ワックス分散物の状態で与えられてもよく、1種類のワックスを含んでも、2種類以上の異なるワックスの混合物を含んでもよい。例えば、特定のトナー特性（例えば、トナー粒子の形状、トナー粒子表面にワックスが存在すること、およびその量、電荷および/または溶融特性、光沢、はぎ取り、オフセット特性など）を高めるために、1種類のワックスをトナー配合物に加えてもよい。または、トナー組成物に複数の特性を与えるために、ワックスの組み合わせを加えてもよい。

40

【0063】

ワックスが含まれる場合、ワックスは、トナー粒子の例えば約1重量%～約25重量%、実施形態では、約5重量%～約20重量%の量で存在してもよいが、ワックスの量は、これらの範囲から外れていてもよい。

【0064】

ワックス分散物が使用される場合、ワックス分散物は、乳化凝集トナー組成物で以前から使用されている種々の任意のワックスを含んでもよい。選択してもよいワックスとしては、例えば、平均分子量が、約500～約20,000、実施形態では、約1,000～約10,000のワックスが挙げられる。

【0065】

50

実施形態では、固体ワックスの1つ以上の水系エマルジョンまたは水系分散物の形態でワックスをトナーに組み込んでよく、この場合、固体ワックスの粒径は、約100nm～約300nmの範囲であってもよい。

【0066】

トナー粒子を、当業者が利用可能な任意の方法で調製してもよい。トナー粒子製造に関連する実施形態を、乳化凝集プロセスに関して以下に記載するが、米国特許第5,290,654号および第5,302,486号に開示されている懸濁プロセスおよびカプセル化プロセスのような化学プロセスを含め、トナー粒子を調製する任意の適切な方法を使用してもよい。実施形態では、トナー組成物およびトナー粒子を、小さな粒径の樹脂粒子を凝集させて適切な粒径のトナーにし、融着させ、最終的なトナー粒子の形状および形態にするような、凝集、融着プロセスによって調製してもよい。

10

【0067】

実施形態では、トナー組成物を、乳化凝集プロセス（場合により、着色剤と、場合により、ワックスと、任意の他の望ましい添加剤または必要な添加剤と、上述の樹脂を含むエマルジョンとの混合物を、場合により、上述のような界面活性剤中で凝集させ、次いで、凝集した混合物を融着することを含むプロセス）によって調製してもよい。着色剤と、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、エマルジョン（樹脂を含む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。実施形態では、混合物のpHは、約2～約5になるように調節されてもよい。さらに、実施形態では、混合物を均質化にしてもよい。混合物を均質化する場合、この均質化は、毎分約600～約6,000回転で混合することによって行われてもよい。均質化は、任意の適切な手段（例えば、IKA ULTRA TURRAX T50プローブホモジナイザを含む）によって行われてもよい。

20

【0068】

上述の混合物を調製した後、この混合物に凝集剤を加えてもよい。任意の適切な凝集剤を利用してトナーを作ってもよい。凝集剤が多価イオン凝集剤である場合、凝集剤は、任意の所望な数の多価イオン原子を有していてもよい。例えば、実施形態では、適切なポリアルミニウム化合物は、化合物中に約2～約13個、他の実施形態では、約3～約8個のアルミニウムイオンを有している。

30

【0069】

トナーを作るために利用される混合物に、例えば、混合物中の樹脂の約0%～約10重量%、実施形態では、約0.2%～約8重量%、実施形態では、約0.5%～約5重量%の量で凝集剤を加えてもよい。この量は、凝集させるのに十分な量の薬剤を与える量であるべきである。

【0070】

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。所定の望ましい粒径とは、作る前に決定されるような、得られるべき望ましい粒径、および、このような粒径に達するまで成長プロセス中にモニタリングされる粒径を指す。成長プロセス中にサンプルを採取し、例えば、Coulter Counterを用い、平均粒径を分析してもよい。このように、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、この温度で、攪拌しつつ、混合物を約0.5時間～約6時間、実施形態では、約1時間～約5時間保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。

40

【0071】

凝集剤を加えた後、粒子の成長および成形を任意の適切な条件下で行ってもよい。例えば、成長および成形を、凝集が融着とは別個に起こる条件で行ってもよい。凝集段階および融着段階を別個に行うために、凝集プロセスを、例えば、約40～約90、実施形態では、約45～約80の高温で、剪断条件で行ってもよく、この温度は、上述のよ

50

うな樹脂のガラス転移点より低い温度であってもよい。

【0072】

トナー粒子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3～約10、実施形態では、約5～約9のpH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。トナーの成長を止めるのに利用される塩基としては、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）を挙げることができる。実施形態では、pHを上述の所望な値に調節するために、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）を加えてもよい。

【0073】

実施形態では、トナー粒子の最終粒径は、約2 μ m～約12 μ m、実施形態では、約3 μ m～約10 μ mであってもよい。

【0074】

実施形態では、凝集が終わってから融着の前に、凝集した粒子に樹脂をコーティングし、粒子表面にシェルを形成させてもよい。実施形態では、コアは、上述のように、結晶性樹脂を含んでいてもよい。上述の樹脂をシェルとして利用してもよい。実施形態では、上述のポリエステルアモルファス樹脂ラテックスがシェルに含まれていてもよい。実施形態では、上述のポリエステルアモルファス樹脂ラテックスを、異なる樹脂と組み合わせ、次いで、樹脂コーティングとして粒子に加え、シェルを形成させてもよい。

【0075】

シェルの樹脂を、当業者が利用可能な任意の方法によって、凝集した粒子に塗布してもよい。実施形態では、シェルを形成させるのに利用される樹脂は、上述の任意の界面活性剤を含むエマルションの状態であってもよい。樹脂と、場合により、溶媒を用いた結晶性ポリエステル樹脂ラテックスを上述のNaOHで中和したものとを含むエマルションを、凝集した粒子の表面にシェルが形成されるように、上述の凝集した粒子と組み合わせてもよい。

【0076】

凝集した粒子表面でのシェルの形成は、約30～約80、実施形態では、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、実施形態では、約10分～約5時間行ってもよい。

【0077】

シェルは、ラテックス粒子の約1重量%～約80重量%、実施形態では、約10重量%～約40重量%、さらにそれ以外の実施形態では、約20重量%～約35重量%の量で存在していてもよい。

【0078】

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、粒子が所望の最終形状になるまで融着させてもよく、融着は、例えば、混合物を約45～約100、実施形態では、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より高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、実施形態では、約800rpmから約200rpmまで撹拌を遅くすることによって行われてもよい。融着は、約0.01～約9時間、実施形態では、約0.1～約4時間で達成されてもよい。

【0079】

凝集および/または融着の後、混合物を室温まで、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。

【0080】

実施形態では、トナー粒子は、所望な場合または必要な場合、場合により、他の添加剤

10

20

30

40

50

も含んでいてもよい。例えば、トナーは、正電荷制御剤または負電荷制御剤を、例えば、トナーの約0.1～約10重量%、実施形態では、約1～約3重量%の量で含んでいてもよい。

【0081】

一般的に、トナーの流動性、摩擦の向上、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を高くするために、シリカをトナー表面に塗布してもよい。相対湿度(RH)安定性を高め、摩擦を制御し、現像安定性および転写安定性を高めるために、TiO₂を塗布してもよい。潤滑特性、現像剤の導電性、摩擦の向上、トナーとキャリア粒子との接触点を増やすことによって、トナーの電荷量を増やし、電荷を安定にするために、場合により、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、および/またはステアリン酸マグネシウムを外部添加剤として使用してもよい。実施形態では、Ferro Corporationから得られる、Zinc Stearate Lとして知られる市販のステアリン酸亜鉛を用いてもよい。外部表面添加剤をコーティングとともに用いてもよいし、コーティングを含まない状態で用いてもよい。

10

【0082】

これらの外部添加剤は、それぞれ、トナーの約0.1重量%～約5重量%、実施形態では、約0.25重量%～3重量%の量で存在していてもよいが、添加剤の量は、これらの範囲から外れていてもよい。実施形態では、トナーは、例えば、約0.1重量%～約5重量%のチタニアと、約0.1重量%～約8重量%のシリカと、約0.1重量%～約4重量%のステアリン酸亜鉛を含んでいてもよい。

20

また、本発明は以下のものを提供する。

〔1〕

少なくとも1つの結晶性ポリエステル樹脂と有機溶媒とを、溶媒と樹脂との比率が、約0.1:10～約20:10であるように接触させることと；

前記混合物を溶融混合することと；

前記溶融混合した混合物と中和剤とを接触させることと；

前記中和した混合物と脱イオン水とを接触させてエマルションを作ることと；

ラテックス粒子を連続的に回収することを含む、プロセス。

〔2〕

前記中和剤が、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸カリウム、有機アミン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される水溶液または固体の形態で加えられ、前記樹脂混合物のpHが約5～約12まで上がる、前記〔1〕に記載のプロセス。

30

〔3〕

少なくとも1つの結晶性ポリエステル樹脂と、イソプロパノール、メタノール、エタノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される有機溶媒とを、有機溶媒と樹脂との比率が、約0.1:10～約20:10であるように接触させることと；

前記混合物を溶融混合することと；

前記溶融混合した混合物と中和剤とを接触させることと；

前記中和した混合物と脱イオン水とを接触させてエマルションを作ることと；

前記エマルションからラテックス粒子を連続的に回収することと；

前記ラテックス粒子を、場合により着色剤と、場合によりワックスと、アモルファスポリエステル樹脂と接触させ、トナー粒子を作ることを含む、プロセス。

40

〔4〕

少なくとも1つの結晶性ポリエステル樹脂と、イソプロパノール、メタノール、エタノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される有機溶媒とを接触させ、樹脂混合物を作ることと；

少なくとも1つの結晶性ポリエステル樹脂と、以前の乳化プロセスからリサイクルした有

50

機溶媒とを接触させ、樹脂混合物を作ることと；
前記混合物を溶融混合することと；
前記溶融混合した混合物と中和剤とを接触させることと；
前記中和した混合物と脱イオン水とを接触させてエマルジョンを作ることと；
前記有機溶媒を前記樹脂混合物から回収することと；
前記エマルジョンからラテックス粒子を連続的に回収することと；
前記ラテックス粒子を、場合により着色剤と、場合によりワックスと、場合により添加剤と、アモルファスポリエステル樹脂と接触させ、トナー粒子を作ることを含む、プロセス。

【図 1】

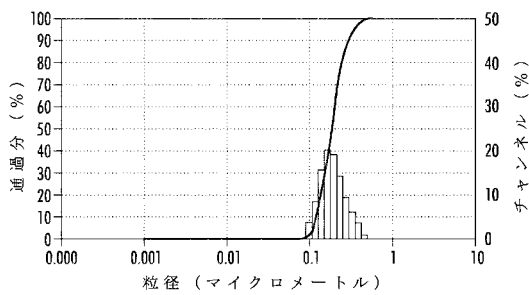


図 1

【図 3】

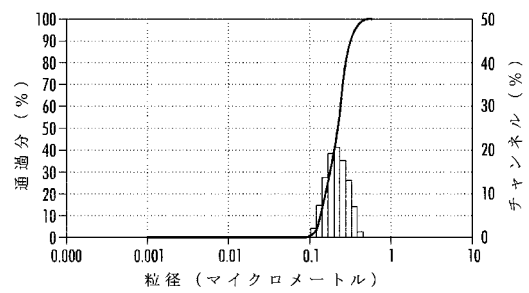


図 3

【図 2】

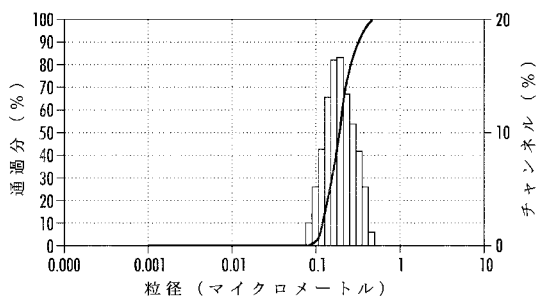


図 2

フロントページの続き

- (74)代理人 100109070
弁理士 須田 洋之
- (74)代理人 100109335
弁理士 上杉 浩
- (72)発明者 サンティアゴ・フォーシェ
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 5ダブリュ2 オークヴィル エルダーウッド・トレイル 219
- (72)発明者 キンバリー・ディー・ノセツラ
カナダ国 オンタリオ州 エル5エム 7ジェイ9 ミシソーガ サン・マルタン・ミューズ 4821
- (72)発明者 シンガン・エス・キウ
カナダ国 オンタリオ州 エム9ピー 3ジェイ5 トロント デキャリー・サークル 29-95
- (72)発明者 デイヴィッド・アール・カーセバ
カナダ国 オンタリオ州 エル9エー 5ケイ3 ハミルトン クリーラー・ドライヴ 401
- (72)発明者 シャオヤン・オウ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580 ウェブスター ハリス・ロード 1208

審査官 村松 宏紀

- (56)参考文献 特開2007-171359(JP,A)
特開2010-72215(JP,A)
特開2010-121059(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 3/00-3/28; 99/00
G03G 9/00-9/113; 9/16