(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2014-119758
(P2014-119758A)
(43)公開日　平成26年6月30日(2014.6.30)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	381	2H500
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	331	4G004
B01J	2/10	(2006.01)	G03G	9/08	365	
			B01J	2/10	A	

審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2013-252911 (P2013-252911)
(22)出願日　平成25年12月6日 (2013.12.6)
(31)優先権主張番号　13/717,104
(32)優先日　平成24年12月17日 (2012.12.17)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　596170170
ゼロックス　コーポレイション
ＸＥＲＯＸ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ
アメリカ合衆国、コネチカット州　０６８５６、ノーウォーク、ピーオーボックス　４５０５、グローバー・アヴェニュー　４５
(74)代理人　110001210
特許業務法人ＹＫＩ国際特許事務所
(74)代理人　100093861
弁理士　大賀　眞司
(74)代理人　100129218
弁理士　百本　宏之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】トナーの継続生産

(57)【要約】　（修正有）
【課題】トナー粒子の生産のための継続および半継続エマルジョン凝集プロセスを提供する。
【解決手段】エマルジョン凝集によるトナー粒子の生産のためのプロセスが開示され、ラテックス材料を継続的または半継続的にリアクターシステム内に供給することであって、当該リアクターシステムは、凝集プロセスを促進するための少なくとも１つのリアクターと、温度吊上（ｒａｍｐ－ｕｐ）および合体プロセスを促進するための少なくとも１つのリアクターとを含み、当該ラテックス材料は、少なくとも１つのラテックス樹脂、任意で顔料、ワックス、任意でシェルラテックス樹脂、任意で凝集剤、またはこれらの組合せを含む。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
エマルジョン凝集によるトナー粒子の生産のためのプロセスであって：
ａ．粒子を形成するためのスラリー中のラテックス材料を継続的または半継続的にリアクターシステム内に供給することであって：
前記リアクターシステムは、凝集プロセスを促進するための少なくとも１つのリアクターと；
温度吊上プロセスおよび合体プロセスを促進するための少なくとも１つのリアクターと；を含み、前記ラテックス材料は、ラテックス樹脂、任意で顔料、任意でワックス、任意でシェルラテックス樹脂、任意で凝集剤、およびこれらの組合せからなる群から選択される、ラテックス材料を供給することと；
ｂ．前記スラリー中にて前記粒子を凝集することと；
ｃ．凝集粒子を含む前記スラリーの温度を吊り上げることと；
ｄ．凝集粒子を合体してトナー粒子を生産することと、を含み、
生じたトナー粒子は、バッチ法によって製造されるトナー粒子と比較して、強化された融合特性を具える、プロセス。
【請求項２】
合体は、約８０℃から約９０℃の温度で起こる、請求項１に記載のプロセス。
【請求項３】
約２０ｇ／Ｌ／ｈｒを超える空時収量（ＳＴＹ）で、少なくとも約１０ｇ／分の速度で、またはこれらの双方で、トナー粒子を生産する、請求項１に記載のプロセス。
【請求項４】
約４０分未満の滞留時間を含む、請求項１に記載のプロセス。
【請求項５】
温度吊上プロセスおよび合体プロセスを促進するための少なくとも１つのリアクター内でのラテックス材料の滞留時間が、約５分から約１５分である、請求項１に記載のプロセス。
【請求項６】
合体が、ｐＨを上げることによって、温度を下げることによって、またはこれらの双方によって、止められる、請求項１に記載のプロセス。
【請求項７】
約０から約５重量％の量のワックスを含み、バッチ法によって製造される前記トナー粒子は、約８％以上のワックスを含む、請求項１に記載のプロセス。
【請求項８】
以下を含むリアクターの連続部に沿って進むラテックス材料を加熱することと：
シェルラテックス樹脂を別個の第１連続リアクター部内に加え、前記部を約３５℃から約４５℃に加熱することと；
キレート剤を別個の第２連続リアクター部内に加え、ｐＨを前記部内で約７から約８．５に調整することと；
１つまたは複数のバッファを別個の第３連続リアクター部内に加え、前記部を約８０℃から約９０℃に加熱することと；をさらに含み、
各リアクター部の温度が、外部から施す冷却または加熱によって調節される、請求項１に記載のプロセス。
【請求項９】
ワックスが、少なくとも約８％以上のワックスを含む従来のトナーで見られるよりも、最大約１００％少ないワックスの量で存在する、請求項１に記載のプロセス。
【請求項１０】
バッチ法によって製造される少なくとも約８ｗｔ％以上のワックスを含む従来のトナーで見られるよりも、最大約１００％少ないワックスを含む低ワックスのトナーであって、前記従来のトナーの融合ラチチュードに匹敵するか、前記従来のトナーの融合ラチチュー

ドよりも広い融合ラチチュードを具える、低ワックスのトナー。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、所望の特性のトナー粒子を生産するための一連の制御可能な連続または不連続タンク型リアクターを介するエマルジョン凝集（ＥＡ）プロセスに関するものである。
【背景技術】
【０００２】
樹脂を生産するためのバッチプロセスが、昇温状態のバッチリアクターにおいてバルク重縮合重合に従うことがある。重縮合反応に必要な時間は、バルク材料の伝熱、高い粘性、および質量移行の限界のために、長くなることがある。生じた樹脂はその後、冷却され、粉砕され、粉末にされてから、溶媒中に溶解される。溶解された樹脂は、例えば、相転換プロセスにさらされてよく、樹脂は水性相中に分散されてラテックスを調製する。溶媒はその後、蒸留法によって水性相から除去される。
【０００３】
このようなプロセスにおける溶媒の使用により、環境上の懸念が生じる。例えば、溶媒の濃度が十分に低く（５０ｐｐｍ未満）ない場合、大量の廃水処理および溶媒除去が必要とされることがある。
【０００４】
また、バッチプロセスが凝集および／または合体プロセスに利用される場合、個々のバッチプロセスはバルク量の材料の処理を必要とするので、各プロセスが、トナー粒子の形成において、次のプロセスへ移る前に完了するのに長い時間を費やすことがある。バッチ間の一貫性について、試薬の数および品質、反応ならびに条件のため、達成するのが困難となり得る。
【０００５】
ワックスがしばしばトナー中に含まれて、例えば、画像形成プロセス中の材料の移動に役立っている。しかしながら、材料の移動は、トナー表面の電荷に部分的に依存している。ワックスがトナー表面に存在する場合、トナー電荷に負の影響を及ぼすことがある。それゆえに、ワックス含量を減らしたトナーが有益である。
【０００６】
光沢が、融合器温度（運転速度（ｒｕｎ　ｒａｔｅ）ならびに環境条件および使用条件によって変わり得る変量）によって支配されることがある。これらの変量を克服するために、平坦な、および／または広い光沢対温度曲線が好まれる。なぜなら、このようなデータおよび特性により、融合器ロールまたはベルト温度の印刷画質に及ぼす変化が最小にされることが示されているからである。このような材料は、広い融合ラチチュードを有するものとして見なされている。
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本開示は、制御された半継続または継続エマルジョン凝集プロセスであって、所望の特性（強化された融合特性（より広い融合ラチチュード等）等）を有するトナー（より高濃度のワックスを含み、および／またはバッチプロセスのみによって製造した類似のトナーと比較して、より低いワックス量で得られ得る）を生産するためのプロセスを提供する。
【０００８】
エマルジョン凝集によるトナー粒子の生産のためのプロセスが開示され、ラテックス材料を継続的または半継続的にリアクターシステム内に供給することであって、当該リアクターシステムは、凝集プロセスを促進するための少なくとも１つのリアクターと、温度吊上（ｒａｍｐ－ｕｐ）および合体プロセスを促進するための少なくとも１つのリアクターとを含み、当該ラテックス材料は、少なくとも１つのラテックス樹脂、任意で顔料、ワックス、任意でシェルラテックス樹脂、任意で凝集剤、またはこれらの組合せを含む、ラテ

ックス材料を供給することと；ラテックス材料を凝集することと；ラテックス材料の温度を吊り上げることと；材料を合体してトナー粒子を生産することと、を含む。本プロセスは、バッチ法によって製造されるトナー粒子、または従来の量のワックス粒子を含むトナー粒子と比較して、より平坦な、および／またはより広い光沢対温度曲線プロフィールを示すトナー粒子を生産する。すなわち、生じたトナー粒子は、２倍多いワックスを含み、かつバッチ法によって製造されるトナー粒子と比較して、約２５％少ないワックスを用い、匹敵するか、より大きい（より広い）融合ラチチュードを示す。

【図面の簡単な説明】

【０００９】

【図１】図１は、融合器が２２０ｍｍ／ｓで稼動するＸｅｒｏｘ　７００複写機を用いた、光沢対融合温度のプロットを示す。画像は、標準的な２４＃紙上に提示した（１ｍｇ／ｃｍ^{2}のＴＭＡ）。コントロールトナーはバッチプロセスによって製造され、実験トナーは目的とする継続プロセスによって製造された。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

特に明記しない限り、明細書および特許請求の範囲において用いられる量および状態等を表す全ての数字は、全ての例において、用語「約」によって修飾されるものとして理解されるべきである。「約」は、述べられている値から２０％以下の変化量を示すことを意図している。また、本明細書中において使用される用語「等しい」、「類似の」、「本質的に」、「実質的に」、「近い」および「合致する」、またはこれらの文法的な変形も、一般的に許容可能な規定を有し、または少なくとも「約」と同じ意味を有するものであると理解されるべきである。

【００１１】

本明細書中で用いられる「平坦な」（その文法的な変形も含む）は、水平面に迫る曲線性を有する線を意味し、より大きな傾斜または傾きを含む円、楕円または放物線に迫る曲線性を有する別の線と比較して、傾斜または傾きが小さい。カルテシアン座標プロットにおいて、平坦な曲線とは、実質的にまたは実際に、Ｘ軸と平行するものである。実質的にとは、平行から約２０°以下であることを意味する。当該技術分野において知られるように、放物曲線は二次方程式$y=ax^2+bx+c$によって説明することができる。平坦な曲線とは、係数「ａ」の絶対値がゼロに迫るものであり、ａ＝０のとき、曲線は直線となることが知られている。それゆえに、曲線（２つのトナーの光沢対融合温度曲線等）を比較する場合、２つの曲線の二次方程式が導き出され、第１曲線の係数「ａ」の絶対値が第２曲線のその値よりも少ないまたは小さい場合、第１曲線は第２曲線よりも平坦である。

【００１２】

本明細書中で用いられる「広い」（その文法的な変形も含む）は、別の第２曲線と比較して点から点までの幅広がりが平均よりも大きいまたは多い第１曲線（すなわち、直線ではない）を意味する。より広い、より平坦な曲線とは、より狭い、より急な曲線よりも大きな変動（ｖａｒｉａｎｃｅ）を有する。それゆえに、前述のように求められるように、より広い曲線は、より平坦なものとして規定されてよい。曲線の幅もまた、曲線の頂点をｙ軸上に移動させ、２つのｘ切片にかかるユニットを合計することによって、計算されてよい。第２曲線よりも合計が大きな曲線は、第２曲線よりも広いといえる。その合計が同じであれば、ｙ軸上の絶対最大値によって表わされる曲線の頂点により、どちらの曲線がより平坦であるかを決定できる（すなわち、ｙ軸上の絶対値がより低い曲線がより平坦である）。

【００１３】

本明細書中で用いられる「曲線プロフィール」は、対象物が、種々の試験された特徴について、滑らかで継続的な直線性からのずれを示す程度を表わす線グラフを意味する。

【００１４】

本明細書中で用いられる言回し「融合特性の強化」は、当該技術分野において知られるような、既知のトナー融合特性（ホットオフセット、コールドオフセット、融合ラチチュ

ード等）が、同じ試薬を含んでいるが独占的にバッチ法によって製造されるトナーに対して改善されていることを指すものである。融合特性の強化はまた、バッチ法によって製造されたトナーと匹敵する（すなわち、少なくともほぼ同じ）性能を有するが、試薬、試薬量またはそれらの双方を変更しているトナーを述べるものでもある。それゆえに、従来のトナーにおいて通常見られるよりも少ないワックスを含むが、ほぼ同じまたは改善された融合性能を有するトナーが、融合特性の強化されたトナーである。

【００１５】

本開示は、空時収量（ＳＴＹ）が約５０ｇ／Ｌ／ｈｒを超える、約７５ｇ／Ｌ／ｈｒを超える、約１５０ｇ／Ｌ／ｈｒを超える、またはそれ以上であるＥＡトナー粒子の半継続および継続生産プロセスを提供する。本明細書中で用いられる空時収量は、用いられる総リアクター容積あたり、総リアクター容積における総滞留時間あたりで形成される産物Ｐの質量を表わすものである。以下の式が、空時収量を決定するために適用される；$\Sigma_p = m_p / Vt$（式中、m_pは乾燥トナー（産物）の質量であり、Ｖは総リアクター容積であり、ｔは総リアクター滞留時間である）。ＳＴＹは、現在のバッチＥＡプロセス（約９ｇ／Ｌ／ｈｒの空時収量を有する）に対して少なくとも約５倍の改善、少なくとも約１０倍の改善、少なくとも約１５倍の改善があり得る。提案されるプロセスは、コンパクトな規模のために、必要とする労働力および設備投資はより低くなり、ＥＡトナー粒子を生産する全体の費用は下がる。

【００１６】

本開示のプロセスは、ＥＡプロセスの種々のステップのための一連のタンク型リアクターに基づいている。各リアクターは、トナー粒子の達成に関連する、粒子サイズ、粒度分布、真円度およびその他のこのような因子に及ぼす所望の効果を得るように、特定の条件設定下で稼動するように設定される。また、高スループットＥＡにおける最近の進歩が組み合わされて、ＥＡプロセスの速度を上げている（例えば塩基の代わりにバッファを使用する等）。

【００１７】

一般に、本開示によれば、複数の容器を含むリアクターシステムが提供され、各容器は、スターラー、インペラおよび温度制御を備えている。別個の容器（継続的に、または半継続的に、別個のリアクターとして機能する）は、前記（複数の）容器と流体連通する別個の移送ポンプを用いてよく、約１０ｇ／分から約４００ｇ／分、またはこれ以上の合体最終トナースラリーを製造し得、滞留時間は約５分、１０分等である。それゆえに、粒子は少なくとも約１０ｇ／分、少なくとも約２０ｇ／分、少なくとも約３０ｇ／分またはこれを超える速度で生産され得る。実施形態において、リアクターシステムは、リアクターあたり約５分または約１０分の滞留時間の下で、約４０ｇ／分のトナースラリーを生産した。リアクターのサイズは、反応中に必要な原材料の量を減らすと同時に、サンプリングを可能にするのに十分な大きさがあるように選択されてよい。より大きなリアクターが、所望の粒子成長および粒度分布を得るように流体混合プロフィールおよび温度範囲を適切に調整して、用いられてよい。

【００１８】

凝集ステップが、第１容器中のバッチプロセスにおいて完了し（すなわち、少なくとも１つのラテックスの均質化であり、必要に応じて試薬（界面活性剤、ワックス、顔料、凝集剤、二次的シェルラテックス添加剤、塩基添加剤およびキレート添加剤等）を伴い、粒子をフリーズする）、生じたスラリーが、第１容器と第２容器との間で流体連通する移送ポンプを介して、または重力によって、継続温度吊上げ用および合体用の第２容器に移される。

【００１９】

凝集が、約３０℃から約４５℃、約３２℃から約４２℃、約３４℃から約４０℃のスラリー温度で起こってよいが、これらの範囲外の温度が設計上の選択として用いられてよい。

【００２０】

均質化スラリーは、前記第１容器と流体連通するポンプを介して第２容器へ移され、シェルラテックスがシェルを形成するために第２容器に加えられ、その後、塩基およびキレート剤と共に、スラリー中の粒子の成長をフリーズさせるために加えられる。スラリーのｐＨは、約７から約８．５、約７．２から約８．３、約７．４から約８．１に上げられてよいが、これらの範囲外のｐＨが設計上の選択として用いられてよい。

【００２１】

継続プロセスは、シェルラテックス樹脂を別個の第１連続リアクター部内に加え、前記部を約３５℃から約４５℃、約３７℃から約４３℃、約３９℃から約４１℃に加熱することと；塩基またはバッファおよびキレート剤を別個の第２連続リアクター部内に加え、前記部を約４０℃から約５０℃、約４２℃から約４８℃、約４４℃から約４６℃に加熱して凝集をフリーズすることと；１つまたは複数のバッファを別個の第３連続リアクター部内に加え、前記部を約８５℃に加熱して合体を起こすことと、を含み、各リアクター部の温度は外部から施す冷却または加熱によって調節される。

【００２２】

スラリーはその後、直列した１つまたは複数の連続容器へ、第２容器および１つまたは複数の連続容器の近端部と流体連通するポンプを介して移され、継続的な吊上げおよび合体が進む。合体が起こる温度は、約８０℃から約９０℃、約８２℃から約８９℃、約８４℃から約８８℃であってよいが、これらの範囲外の温度が設計上の選択として用いられてよい。吊上げおよび合体は約５分から約１５分で起こってよいが、この範囲外の時間が用いられてよい。

【００２３】

ラテックス材料がラテックススラリーとして継続的に供給され、凝集、吊上げおよび合体が、順番に直列して組み立てられているリアクター容器を含むリアクターシステムにおいて得られる。例えば、リアクターシステムは、前記ラテックス材料の均質化のための少なくとも１つのリアクター、凝集プロセスを促進するための少なくとも１つのリアクター、ならびに温度吊上プロセスおよび合体プロセスを促進するための少なくとも１つのリアクターを含んでよく、ラテックス材料の均質化がシステムの１つまたは複数の部で起こってよく；ラテックス材料の凝集が、均質化部とは別であってよいシステムの１つまたは複数の部で起こり；ラテックス材料の温度のより高い温度への吊上げが、均質化部および凝集部とは別であるシステムの１つまたは複数の部で起こり；トナー粒子を生産するための材料の合体が、均質化部、凝集部および吊上部とは別の１つまたは複数の部で起こり、または吊上げおよび合体が、均質化部および凝集部とは別の同一部で起こってよい。

【００２４】

継続プロセスは、シェルラテックス樹脂を別個の第１連続リアクター部内に加え、前記部を加熱することと；バッファおよび／またはキレート剤を別個の第２連続リアクター部内に加え、前記部を加熱して粒子成長をフリーズすることと；１つまたは複数のバッファを別個の第３連続リアクター部内に加え、前記部を合体のために加熱することと、を含み、各リアクター部の温度は外部から施す冷却または加熱によって調節される。

【００２５】

別個のリアクターが、温度制御バスに浸されて、リアクター内部のトナースラリーの温度が制御されてよい。例えば、二重壁のリアクターまたは抵抗加熱が加熱および冷却に用いられて、所望の温度が達成されてもよい。リアクター内のスラリーが、例えば、マルチチャネルぜん動ポンプを用いて、リアクター内およびリアクター外へポンプ輸送されてよい。例えば、シェルラテックスは、ぜん動ポンプを用いて、別個のリアクター内へポンプ輸送されてよく、一方で、塩基、キレート化剤およびバッファは、必要に応じて各リアクター内へポンプ輸送されて、種々のＥＡプロセスステップが達成されてよい。

【００２６】

凝集ステップ後に得られる粒子サイズのトレースが、わずか約２から約５分（約５分未満、約１０分未満等）後に、定常状態に達してよい。吊上げおよび合体の後に得られるトナー産物は、既知の方法によって急冷されてよい（蒸留水（ＤＩＷ）の角氷で満たしたビ

ーカー中で産物を撹拌する等）。

【００２７】

半継続的な実施形態において、ラテックススラリーにおける粒子凝集が、不連続容器においてフリーズされてから、吊上ステップおよび合体ステップが適用される（これら後者のステップは継続的である）。

【００２８】

継続的な実施形態において、全てのステップが、一連の連続容器（すなわち、部）で行われ、均質化、シェルの追加、粒子のフリーズおよび合体プロセスが、別個の部で実行され、原材料は、例えば、約２０分未満、約３０分未満、約３５分未満またはこれ以上の滞留時間内で継続的に凝集および合体されて、トナー粒子（約４、約５、約６のD_{50}、約１．２、約１．３、約１．４のＧＳＤｖ、約１．２、約１．３、約１．４のＧＳＤｎ、および少なくとも約０．９５、少なくとも約０．９６、少なくとも約０．９７の真円度を有する）が生産されてよい。実施形態において、真円度は、Ｓｙｓｍｅｘ製のＦＰＩＡ－２１００装置またはＦＰＩＡ３０００装置を用いて測定されてよい。粒子は、約０．９５０から約０．９８５、約０．９６５から約０．９７５の真円度を有する。

【００２９】

本明細書中で開示されるプロセス、装置および製剤は、少なくとも約２０ｇ／Ｌ／ｈの、少なくとも約３０ｇ／Ｌ／ｈの、少なくとも約４０ｇ／Ｌ／ｈｒの、約１００ｇ／Ｌ／ｈを超える、約２００ｇ／Ｌ／ｈを超える、またはこれ以上のトナー粒子のＳＴＹを実現する。これは、バッチプロセスについて現在または従来のＳＴＹである約９ｇ／Ｌ／Ｈよりも多く、バッチプロセスの約５倍を超える増加、約１０倍を超える増加、約２０倍を超える増加、またはこれ以上であり；材料滞留時間が約１７時間から約２０分未満、約３０分未満、約４０分未満に短くなるように、ＥＡプロセスを促進し；バッチプロセスによって製造される、より多い量のワックス（例えば約８％以上のワックス）を有する従来のトナーで見られるよりも、最大約２５％少ないワックス、最大約４０％少ないワックス、最大約６０％少ないワックス、最大約８０％少ないワックス、最大約１００％少ないワックスのトナーを生産しつつも、融合特性等の特性を少しも減退させず；装置サイズならびに他の資本費用、操作費用および人件費を下げることで、トナー費用をより安くする。「最大約２５％少ないワックス」とは、バッチ生産されるトナー中のワックス量として８％を用いている場合、目的とするトナーが最大６％のワックスを含むことを意味し、他の量についてもそのようになる。

【００３０】

当然、当業者は、直列構造の複数のリアクターを用いることを検討し、リアクターのサイズを変え、各リアクターの温度を変え、および／または滞留時間を変えて、本明細書中で記載される実施形態の結果を設計上の選択として達成してよい。

【００３１】

前述の記載により、そのようなトナーを形成するために利用される特定のトナー成分および材料（例えば、特定の樹脂、着色剤、ワックス、界面活性剤、塩基、バッファその他）が識別されたが、トナー粒子を形成する際の使用に適した任意の成分および／または材料が、本明細書中で記載される本開示のシステムおよびプロセスと共に利用されてよいことが理解される。本開示のシステムによりトナー粒子を形成するために利用されてよい例示的な成分および材料を、以下に述べる。

【００３２】

任意の樹脂が、本開示のラテックスエマルジョンを形成する際に利用されてよい。実施形態において、樹脂は、アモルファス樹脂、結晶性樹脂および／またはこれらの組合せであってよい。適切な樹脂として、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の混合物を挙げてもよい。

【００３３】

樹脂は、任意で触媒の存在下で、ジオールを二酸と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よい。脂肪族ジオールは、約４０から約６０モルパーセントの

量で選択されてよく、必要に応じて第２ジオールが、約０から約１０モルパーセントの量で選択されてよい。

【００３４】

二酸は、約４０から約６０モルパーセントの量で用いられてよく、第２二酸は樹脂の約０から約１０モルパーセントの量で選択されてよい。

【００３５】

結晶性樹脂は、例えば、トナー成分の約１から約５０重量％の量で存在してよい。結晶性樹脂は、約３０℃から約１２０℃の融点を有してよい。結晶性樹脂は、数平均分子量（Ｍｎ）が、ゲル透過クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって測定されて、約１，０００から約５０，０００であってよく、重量平均分子量（Ｍｗ）が、ＧＰＣによって測定されて、約２，０００から約１００，０００であってよい。結晶性樹脂の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、約２から約６であってよい。

【００３６】

重縮合触媒が、結晶性またはアモルファスポリエステルを形成する際に用いられてよい。このような触媒は、出発二酸またはジエステルに基づいて、約０．０１モルパーセントから約５モルパーセントの量で使用されてよい。

【００３７】

不飽和アモルファスポリエステル樹脂が、ラテックス樹脂として用いられてよい。

【００３８】

適切な結晶性樹脂として、エチレングリコール、およびドデカン二酸とフマル酸のコモノマーの混合物で形成される樹脂を挙げてよい。

【００３９】

アモルファス樹脂は、トナー成分の約３０から約９０重量パーセントの量で存在してよい。ラテックスにおいて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合せは、約３０℃から約８０℃のガラス転移温度（Ｔｇ）を有してよい。ラテックスにおいて利用される組み合わせた樹脂は、約１３０℃にて約１０から約１，０００，０００Ｐａ＊Ｓの溶融粘度を有してよい。

【００４０】

１つ、または２つ以上の樹脂が用いられてよい。２つ以上の樹脂が用いられる場合、樹脂は任意の適切な比率（例えば、重量比）であってよく、例えば、約１％（第１樹脂）／９９％（第２樹脂）から約９９％（第１）／１％（第２）である。樹脂がアモルファス樹脂および結晶性樹脂を含む場合、２つの樹脂の重量比は、約９９％（アモルファス樹脂）：１％（結晶性樹脂）から約１％（アモルファス樹脂）：９９％（結晶性樹脂）であってよい。

【００４１】

２つのアモルファスポリエステル樹脂が利用される場合、アモルファスポリエステル樹脂の１つは高分子量（ＨＭＷ）であってよく、第２アモルファスポリエステル樹脂は低分子量（ＬＭＷ）であってよい。本明細書中で用いられる高分子量アモルファス樹脂は、ＧＰＣによって測定されて、例えば、約５５，０００を超える（例えば約５５，０００から約１５０，０００）M_wを有してよい。

【００４２】

ＬＭＷアモルファスポリエステル樹脂は、ＧＰＣによって測定されて、例えば、５０，０００以下（例えば約２，０００から約５０，０００）のM_wを有する。ＬＭＷアモルファスポリエステル樹脂（商業的源から入手可能である）は、約８から約２０ｍｇＫＯＨ／グラムの酸価を有してよい。ＬＭＷアモルファス樹脂は、例えば差動走査熱量計（ＤＳＣ）によって測定されて、約４０℃から約８０℃の開始点（ｏｎｓｅｔ）T_gを有してよい。

【００４３】

樹脂は、酸基を有してよい（実施形態において、樹脂の末端に存在してよい）。存在してよい酸基として、カルボン酸基等が挙げられる。カルボン酸基の数は、樹脂を形成する

のに利用される材料および反応条件を調節することによって、制御されてよい。
【００４４】
実施形態において、樹脂は、樹脂の約２ｍｇＫＯＨ／ｇから樹脂の約２００ｍｇＫＯＨ／ｇの酸価を有するポリエステル樹脂であってよい。
【００４５】
当該技術分野において知られているような他の樹脂（イソプレン、スチレン、アクリレート等）が用いられてよい。
【００４６】
着色剤、ワックス、およびトナー組成物を形成するのに利用されてよい他の添加剤が、分散系中にあってよく、界面活性剤を含む。さらに、トナー粒子がエマルジョン凝集方法（樹脂、およびトナーの他の成分が、１つまたは複数の界面活性剤中に置かれ、エマルジョンが形成され、トナー粒子が凝集し、合体し、必要に応じて洗浄および乾燥され、回収される）によって形成されてよい。
【００４７】
１つ、または２つ以上の界面活性剤が用いられてよい。界面活性剤は、イオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤から選択されてよい。陰イオン界面活性剤および陽イオン界面活性剤が、用語「イオン性界面活性剤」に包含される。実施形態において、界面活性剤は、トナー組成物の約０．０１重量％から約５重量％の量で存在するように用いられてよい。
【００４８】
種々の既知の染料、顔料、染料の混合物、顔料の混合物、染料および顔料の混合物等が、トナー中に含まれてよい。着色剤は、例えば、トナーの約０から約３５重量パーセントの量でトナー中に含まれてよい。
【００４９】
本開示のトナーはまた、ワックスを含んでよく、当該ワックスは、１種類のワックス、または２種類以上の異なるワックスの混合物であってよい。１種類のワックスが、トナー製剤に加えられて、例えば、特定のトナー特性（トナー粒子形状、トナー粒子表面上のワックスの存在および量、電荷および／または融合特性、光沢、ストリッピング、オフセット特性等）を改善してよい。代わりに、ワックスの組合せが加えられて、トナー組成物に複数の特性を付与してよい。
【００５０】
適切なワックスは、例えば、サブミクロンのワックス粒子（容積平均直径において約５０から約５００ｎｍ、約１００から約４００ｎｍのサイズ範囲）を含み、水およびイオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤またはこれらの混合物の水性相中に懸濁される。イオン性界面活性剤または非イオン性界面活性剤は、ワックスの約０．５から約１０重量パーセント、約１から約５重量パーセントの量で存在してよい。
【００５１】
ワックス分散系として、例えば、天然の植物蝋、天然の動物蝋、ミネラルワックスおよび／または合成蝋が挙げられる。天然の植物蝋の例として、カルナウバ蝋、キャンデリラ蝋、和蝋およびベーベリ蝋が挙げられる。天然の動物蝋の例として、蜜蝋、ピューニックワックス（ｐｕｎｉｃ　ｗａｘ）、ラノリン、ラックワックス（ｌａｃ　ｗａｘ）、セラック蝋および鯨蝋が挙げられる。ミネラルワックスとして、例えば、パラフィン蝋、微結晶ワックス、モンタン蝋、オゾケライトワックス、セレシン蝋、ペトロラタムワックスおよび石油蝋が挙げられる。本開示の合成蝋として、例えば、フィッシャー－トロプシュワックス、アクリレートワックス、脂肪酸アミドワックス、シリコーンワックス、ポリテトラフルオロエチレンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスおよびこれらの混合物が挙げられる。
【００５２】
ポリプロピレンワックスおよびポリエチレンワックスの例として、Ａｌｌｉｅｄ　ＣｈｅｍｉｃａｌおよびＢａｋｅｒ　Ｐｅｔｒｏｌｉｔｅから市販されているもの、Ｍｉｃｈ

ｅｌｍａｎ Ｉｎｃ．およびＤａｎｉｅｌｓ Ｐｒｏｄｕｃｔｓ Ｃｏ．から入手可能なワックスエマルジョン、Ｅａｓｔｍａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｐｒｏｄｕｃｔｓ，Ｉｎｃ．から市販されているＥＰＯＬＥＮＥ Ｎ－１５、Ｖｉｓｃｏｌ ５５０－Ｐ（Ｓａｎｙｏ Ｋａｓｅｌ Ｋ．Ｋ．から入手可能な低重量平均分子量ポリプロピレン）ならびに類似の材料が挙げられる。実施形態において、市販のポリエチレンワックスが約１，０００から約１，５００、約１，２５０から約１，４００のＭｗを有し、市販のポリプロピレンワックスが約４，０００から約５，０００、実施形態において約４，２５０から約４，７５０の分子量を有する。

【００５３】

実施形態において、ワックスは官能化されていてよい。ワックスを官能化するために加えられる基の例として、アミン類、アミド類、イミド類、エステル類、第四級アミン類および／またはカルボン酸類が挙げられる。実施形態において、官能化されたワックスは、アクリルポリマーエマルジョン（例えば、Ｊｏｎｃｒｙｌ ７４、８９、１３０、５３７および５３８であり、全てＪｏｈｎｓｏｎ Ｄｉｖｅｒｓｅｙ，Ｉｎｃから入手可能である）、または塩素化ポリプロピレンおよびポリエチレン（Ａｌｌｉｅｄ Ｃｈｅｍｉｃａｌ、Ｐｅｔｒｏｌｉｔｅ ＣｏｒｐｏｒａｔｉｏｎおよびＪｏｈｎｓｏｎ Ｄｉｖｅｒｓｅｙ，Ｉｎｃから市販されている）であってよい。

【００５４】

ワックスは、トナーの約０から約５重量％、約１から約４重量％、約２から約３重量％の量で存在してよい。目的とするトナーは、バッチプロセスによって製造される従来のトナーで見られる（トナーの約８から約１１重量％のワックス（すなわち、約８％以上の、約９％以上の、約１０％以上の、またはこれを超えるワックス）であり得る）よりも少なくとも約４０％少ない、少なくとも約５０％少ない、少なくとも約６０％少ない濃度のワックス、またはこれらよりも少ないワックスを含んでよい。

【００５５】

バッファが、溶媒としてのＤＩＷによる溶液中に、酸、塩類、塩基、有機化合物およびこれらの組合せを含んでよい。

【００５６】

適切な酸として、有機酸および／または無機酸が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００５７】

適切な塩類または塩基として、脂肪酸または芳香族酸の金属塩類および塩基を含むが、これらに限定されるものではない。

【００５８】

適切な有機化合物として、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン（Ｔｒｉｓ）、トリシン、ビシン、グリシン、ＨＥＰＥＳ、トリエチルアミン塩酸塩、３－（Ｎ－モルホリノ）プロパンスルホン酸（ＭＯＰＳ）、これらの組合せ等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００５９】

適切なバッファ系として、酸および有機化合物（Ｔｒｉｓおよび塩酸等）の組合せを挙げてよい。

【００６０】

バッファ系を形成する際に利用される酸および有機化合物、ならびにバッファ溶液を形成する際に利用されるＤＩＷの量は、用いられる酸、用いられる有機化合物およびトナー粒子の組成に応じて変えてよい。前述のように、バッファ系は酸および有機化合物の双方を含んでよい。このような場合、バッファ系における酸の量は、バッファ系の約１重量％から約４０重量％、約２重量％から約３０重量％であってよい。バッファ系における有機化合物の量は、バッファ系の約１０重量％から約５０重量％、約３０重量％から約４０重量％であってよい。

【００６１】

酸および／または有機化合物の量は、バッファのｐＨが約７から約１２、約７から約９、約８から約９になるような量であってよい。

【００６２】

バッファは、前述のトナースラリーに、最終トナースラリーのｐＨが約６から約９、約７から約８になるように、加えられてよい。

【００６３】

適切な酸として、脂肪酸および／または芳香族酸、これらの組合せ等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。バッファ系を形成するのに利用されてよい適切な塩類として、脂肪酸または芳香族酸の金属塩類、これらの組合せの金属塩類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００６４】

適切なバッファ系として、酸および塩類（酢酸ナトリウムおよび酢酸等）の組合せを挙げてよい。

【００６５】

バッファが、溶媒としてのＤＩＷによる溶液であってよい。

【００６６】

バッファ系を形成する際に利用される酸および塩類、ならびにバッファ溶液を形成する際のＤＩＷの量は、用いられる酸、用いられる塩およびトナー粒子の組成に応じて変えてよい。バッファ系は酸および塩の双方を含んでよい。このような場合、バッファ系における酸の量は、バッファ系の約１重量％から約４０重量％、約２重量％から約３０重量％であってよい。バッファ系における塩の量は、バッファ系の約１０重量％から約５０重量％、バッファ系の約３０重量％からバッファ系の約４０重量％であってよい。

【００６７】

バッファ系における酸および／または塩の量は、バッファ系のｐＨが約３から約７、約４から約６になるような量であってよい。バッファ系は、前述のトナースラリーに、トナースラリーのｐＨが約４から約７、約５から約６．５になるように加えられてよい。

【００６８】

任意の合体プロセスについて、混合物のｐＨが、例えば、酸または酸性バッファによって下げられてよい。適切な酸として、硝酸、硫酸、塩酸、クエン酸または酢酸が挙げられる。加えられる酸の量は、混合物の約４から約３０重量％、約５から約１５重量パーセントであってよい。

【００６９】

合体後、混合物は室温（ＲＴ）（約２０℃から約２５℃等）に冷却されてよい。冷却は、所望されるように、急速に行ってもゆっくり行ってもよい。冷却後、トナー粒子は必要に応じて水で洗浄された後に乾燥されてよい。

【００７０】

本開示のトナーを製造するためのエマルジョン凝集プロセスは、少なくとも凝固剤（一価金属凝固剤、二価金属凝固剤、ポリイオン凝固剤等）を用いてよい。

【００７１】

このような凝固剤が、トナー粒子内に粒子凝集中に組み込まれてよい。従って、凝固剤は、外部添加剤を除いて、および乾燥重量基準で、０から約５パーセントの量でトナー粒子中に存在してよい。

【００７２】

キレート化剤が、トナー混合物に粒子凝集中に加えられてよい。適切なキレート化剤の例として、アンモニア、ジアミン、トリアミンまたはテトラミンに基づくキレートを含むが、これらに限定されるものではない。適切なキレート化剤として、例えば、有機酸（エチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）等）が挙げられる。

【００７３】

加えられる封鎖剤の量は、約０．２５パーセント（ｐｐｈ）から約４ｐｐｈであってよい。例えば、トナーの約０．５重量ｐｐｈの封鎖剤を加えることにより、約４０から約６

０パーセントのアルミニウムイオンが抽出され得、約１ｐｐｈの封鎖剤の使用により、約９５から約１００パーセントのアルミニウムが抽出され得る。

【００７４】

トナー粒子は、約１μｍから約２０μｍ、約２μｍから約１５μｍ、約３μｍから約７μｍのサイズを有してよい。

【００７５】

本開示に従うトナーは、プリンタ、コピー機等を含む種々の画像形成装置に用いられてよい。生じたトナーは、優れた画像解像度、許容可能なシグナル対ノイズ比、および画像均一性を有する高品質の着色画像を提供する。

【００７６】

現像剤組成物が、本明細書中で開示されるプロセスにより得られたトナーを、既知の担体粒子（コーティングされた担体を含む）と混合することによって、調製されてよい。

【００７７】

目的とするプロセスおよび装置によって製造される目的とするトナーは、融合特性を強化することができる。トナーは、広い融合ラチチュードを有することができる。トナーは、トナー特性を減退させることなく、ワックス含量を減らすことができる。

【００７８】

部およびパーセントは、特に明記しない限り重量によるものである。本明細書中で用いられる「室温」（ＲＴ）は、約２０℃から約３０℃の温度を指す。

【実施例】

【００７９】

実施例１

シアン供給ポリエステルＥＡトナースラリーを、大きなＰ４の２つのファンインペラを備える４Ｌのガラス製ケトル中で調製した（４８６．０ｇの乾燥理論トナー）。２つのアモルファスエマルジョン（３４０ｇのＬＭＷ樹脂１（M_w＝１９，４００、T_g開始点＝６０℃）および３７１ｇのＨＭＷ樹脂２（M_w＝８６，０００、T_g開始点＝５６℃）（それぞれ２％の界面活性剤（Ｄｏｗｆａｘ　２Ａ１）を含む））、９５ｇの結晶性エマルジョン（M_w＝２３，３００、M_n＝１０，５００、Ｔｍ＝７１℃）（２％の界面活性剤（Ｄｏｗｆａｘ　２Ａ１）を含む）、１４９ｇのワックス（ＩＧＩ，Ｔｏｒｏｎｔｏ，ＣＡ）、１８４４ｇのＤＩ水、および１７１ｇのシアン顔料（ＰＢ　１５：３分散系）をケトル中で混合し、その後、０．３Ｍの硝酸を用いてｐＨを４．２に調整する。続いて、１００ｇのＤＩ水と混合した８．７ｇの硫酸アルミニウムからなる凝固剤を加えながら、スラリーを合計５分間、３０００から４０００ｒｐｍにて均質化する。スラリーを３４０ｒｐｍで混合するように設定し、４６℃のバッチ温度まで加熱する。凝集中、コアにおけるのと同じアモルファスエマルジョンで構成されるシェル（１８８ｇの樹脂１および２０５ｇの樹脂２（双方とも２％のＤｏｗｆａｘ　２Ａ１を含む））を、ｐＨを硝酸で３．３に調整し、バッチに加えた。続いて、バッチ混合を３８０ｒｐｍに上げて、目標とする粒子サイズを達成する。目標の粒子サイズにて、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）およびＥＤＴＡを用いてｐＨを７．８に調整し、凝集プロセスをフリーズする。

【００８０】

供給スラリーを、以降の全ての継続実験のために、条件（温度４６℃、１６０ｒｐｍ、ｐＨ７．８）にて保持する。開始時、粒子は５．６５４のＤ５０、１．２０１のＧＳＤｖ、および１．２２のＧＳＤｎを有した。続いて、供給スラリーを、吊上および合体リアクター内に４０ｇ／分にて継続的にポンプ輸送した。スラリーが継続リアクターの単一部を通過するにつれ、スラリーは８５℃に加熱され、リアクター内で５．１分の総滞留時間を過ごした後に、継続リアクターを出た。リアクター内のスラリーのｐＨを、酢酸／酢酸ナトリウムバッファーの添加（１．１ｇ／分の速度で継続的に内部にポンプ輸送した）によって６．０に調整した。温度およびｐＨにより、トナー粒子の球状化が進んだ。出てきた粒子の粒子サイズトレースは、継続リアクターを通過したことでは本質的に変化しなかった。リアクターを出たトナーは、０．９７５の真円度を有し、これは、規格を満たすのに

必要な数値（例えば、０．９５０以上）よりも高かった。

【００８１】

実施例２

実施例１の試薬を用いたが、トナー試薬を５℃で混合し、凝集および合体用の２００ｍｌの継続リアクター内に導入して、全プロセスを継続した点が異なる。リアクター内へのスラリーの導入後、スラリー温度を３５℃に上げて、粒子成長を可能にした。シェル樹脂を噴射ポートを介してスラリーに加え、スラリーの温度を４０℃に上げた。スラリーのｐＨを約３に維持した。所望の粒子サイズが達成されると、スラリーの温度を４５℃に上げて、ｐＨをＮａＯＨおよびＥＤＴＡにより約７．８に上げた。続いて、スラリーのｐＨを酢酸ナトリウム／酢酸バッファで約６．３に調整し、温度を８５℃に上げた。リアクター内での総滞留時間は３５分であった。

【００８２】

実施例３

実施例２のトナーと、同じ試薬で製造したが、２リットルのリアクター内でのバッチプロセシングによってのみ生産したトナーとを比較した。融合器温度の関数としての融合光沢曲線により、実施例２のトナーは、同様のベンチ規模で製造されたバッチトナーよりも広い融合ラチチュードおよびより平坦な光沢曲線プロフィールを有することが明らかとなった（図１）。融合ラチチュードの改善は２０℃より大きく、ホットオフセットは観察されない。

【００８３】

実施例４

実施例１と同じ試薬および方法で行ったが、ワックスの量を５０％減らし、７５グラムのワックス（ＩＧＩ，Ｔｏｒｏｎｔｏ，ＣＡ）にした点が異なる。

【００８４】

リアクターを出たトナーは０．９５０の真円度を有し、商業的なバッチトナーに匹敵した。粒子サイズおよび分布は、バッチによって生産されるトナーで観察されるものと実質的に同じであった。継続トナーを、融合温度に関連する光沢およびクリーズ領域について、商業的なバッチトナーと比較した。２つのトナーの性能は、継続トナーがコントロールバッチトナーの半分の量のワックスしか含まなかったにもかかわらず、実質的に同じであった。

【００８５】

継続リアクターによって生産されるトナーがより広い融合ラチチュードを有することから、新種の低ワックスのトナーが開発されることとなった。それゆえに、トナーは、約３から約５％のワックス含量で設計されても、バッチフォーマットにおいて類似のベンチ規模で生産した約８から約１０％のワックスを有するトナーよりも広い融合ラチチュードを有することができ、かつ約８から約１０％のワックスを含む生産規模トナーの融合ラチチュードに匹敵することができる。新規トナーの低ワックス含量にもかかわらず、融合ラチチュードは、２倍多いワックスを含む従来のバッチトナーのものに匹敵するか、それよりも優れている。

【図１】

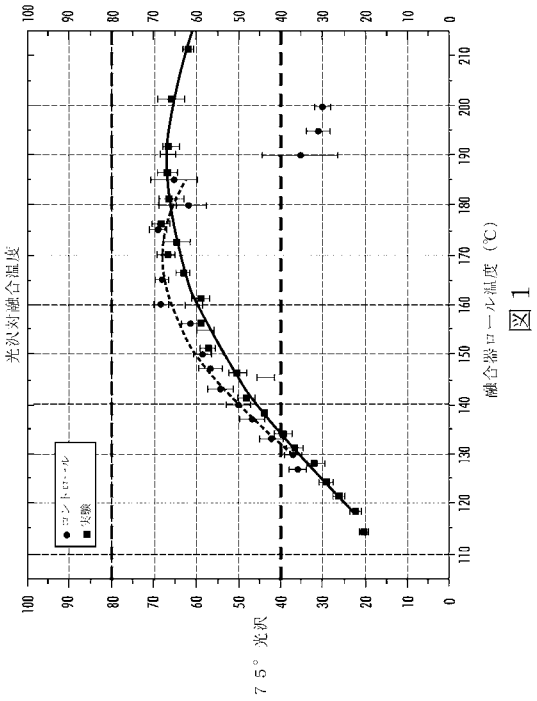


図１

フロントページの続き

(72)発明者　サンティアゴ・フォーシェ
カナダ国　エル６ダブリュ　５エイチ２　オークビル　エルダーウッド・トレイル　２１９
(72)発明者　キンバリー・ディー・ノセッラ
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
(72)発明者　メラニー・デイヴィス
カナダ国　エル８エル　３ワイ５　ハミルトン　ウッド・ストリート・イースト　７３
(72)発明者　エドワード・グラハム・ザルツ
カナダ国　エル５ジェイ　４ビー２　ミシサガ　インヴァーハウス・ドライブ　９１５

Ｆターム(参考) 2H500 AA01 AA08 BA11 BA30 BA32 CA06 CA30 CA41 EA13B EA42C
4G004 AA01 GA00 NA04