

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6155202号
(P6155202)

(45) 発行日 平成29年6月28日 (2017. 6. 28)

(24) 登録日 平成29年6月9日 (2017. 6. 9)

(51) Int. Cl.		F I			
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	381
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	365
			G03G	9/08	368

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2014-1926 (P2014-1926)	(73) 特許権者	596170170
(22) 出願日	平成26年1月8日 (2014. 1. 8)		ゼロックス コーポレイション
(65) 公開番号	特開2014-137599 (P2014-137599A)		XEROX CORPORATION
(43) 公開日	平成26年7月28日 (2014. 7. 28)		アメリカ合衆国、コネチカット州 068
審査請求日	平成29年1月5日 (2017. 1. 5)		56、ノーウォーク、ビーオーボックス
(31) 優先権主張番号	13/741, 586		4505、グローバー・アヴェニュー 4
(32) 優先日	平成25年1月15日 (2013. 1. 15)		5
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	110001210
早期審査対象出願			特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
		(72) 発明者	ユーリン・ワン
			カナダ国 オンタリオ州 エル6エム 3
			シー2 オークビル ヘリテージ・ウェイ
			1409

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生物由来の安定化剤を用いたトナーの光沢の調節

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの樹脂と、凝集剤と、任意要素のワックスと、任意要素の着色剤と、任意要素のゲルラテックスと、安定化剤とを含み、

前記凝集剤は、ポリハロゲン化アルミニウム、ポリアルミニウムシリケート、塩化アルミニウム、亜硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムおよびカリウムアルミニウムサルフェートからなる群から選択される少なくとも一つを含み、

前記安定化剤は、グルコン酸、グルコン酸ナトリウム、グルコノ - - ラクトン、グルコン酸カルシウムおよびグルコン酸カリウムからなる群から選択される少なくとも一つを含む、

スラリー。

【請求項 2】

前記安定化剤をスラリーの固形重量を基準として少なくとも1パーセント（pph）の量で使用する、請求項1に記載のスラリー。

【請求項 3】

前記凝集剤は、硫酸アルミニウムを含む、請求項1または2に記載のスラリー。

【請求項 4】

前記安定化剤は、グルコン酸ナトリウムを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のスラリー。

【請求項 5】

さらにゲルラテックスを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のスラリー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

金属イオンをキレート化することなく、トナーの光沢レベルを調節するために用いられる、凝集するトナー粒子の成長を凍結させる生物由来の安定化剤；このトナーを含む現像剤；このトナーと現像剤とを含むデバイス；このトナーと現像剤とを含む画像形成デバイスの構成要素；この現像剤を含む画像形成デバイスなどが記載される。

【背景技術】

【0002】

融合した画像の光沢の制御（高い、低い、つや消し）は、トナーの設計によって達成することができる。2種類の主な手法は、架橋したゲルラテックスをトナー粒子に加えること、および／またはキレート化剤の量を調節することによって、またはイオン種によって架橋度を調節することである。しかし、例えば、低光沢トナーまたは低融点トナーを製造するとき、両手法とも制限がある。例えば、粒子の中にアルミニウムカチオンをもっと保持させるためにキレート化剤の量を減らすと、粒径および粒度分布の制御が困難になる。さらに、時に、凝集プロセスを止めるとき、pHを制御するためにキレート剤を使用する。このようなキレート剤の二重の作用によって、可能な場合、キレート剤の量および使用時間を精密に制御しない場合には、トナーの性質が悪化することがある。

【0003】

したがって、粒子の設計または製造にストレスを与えることなく、低光沢トナーまたは低融点トナー、またはその両方を製造する必要性が依然として存在する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本開示は、生物由来の安定化剤を使用して粒子の凝集を凍結させるトナープロセスを記載する。安定化剤は、例えば、金属イオンのキレート剤ではない。適切な安定化剤としては、ポリオールおよびポリヒドロキシ化有機酸および酸塩、例えば、グルコン酸およびその誘導体、例えば、グルコノ - ラクトン、グルコン酸ナトリウム、グルコン酸カルシウムおよびグルコン酸カリウムが挙げられる。トナーは、低融点トナーであってもよい。トナーは、低光沢トナーであってもよい。他の試薬、例えば、キレート剤またはゲル、またはその両方を用いて光沢を調節することができる。

【発明を実施するための形態】

【0005】

トナーを製造する乳化／凝集プロセスでは、例えば、pHを上げることによって凝集工程を終了させることができる。多くは、塩基またはバッファーを用いることによって達成される。バッファーがキレート剤を含むことは一般的ではなく、pHを維持するための緩衝化剤として役立たせることができるだけでなく、イオンを結合させることもでき、これも同様にpHに影響を与える場合がある。一般的なキレート剤はEDTAであり、したがって、粒子の成長を止めるためにpHを一般的に上げるため、EDTAを一般的に使用する。保持されるアルミニウムイオンがトナーの光沢に影響を及ぼすことがあり、EDTAがアルミニウムイオンに結合する能力があることも知られているため、EDTAはトナーの光沢に影響を及ぼす。

【0006】

しかし、2つの機能を発揮する1つの試薬を用いると、これらの2つの機能のための適切な終点を得ることに制限が生じてしまうことがある。

【0007】

トナーの光沢は、トナー粒子内に残っている金属イオン（例えば、 Al^{3+} ）の量によって影響を受けることがある。粒子に保持されている金属イオンが多いほど、トナーの光沢が低くなる。その目的が低光沢トナーまたは低融点トナー、または両方を製造すること

10

20

30

40

50

である場合、本開示は、しわが固定する最低融合温度（MFT）が高くなるという望ましくない影響を有する架橋性ゲル樹脂を加えるか、または、粒子の現像および粒子の集合の品質を制御することを困難にするキレート化剤の量を減らすことを必要とするような以前の方法を予測できないほど向上させる。目的の低光沢トナーは、約50 g u未満、約25 g u未満、約20 g u未満の光沢を有する標準的な紙の上に画像を製造するトナーである。

【0008】

本開示は、当該技術分野で既知の化学キレート化剤の代わりに、生分解性安定化剤または生物由来の安定化剤に置き換えることによって、凝集を停止するとき、化学キレート化剤（例えば、EDTA）の必要性がなくなることによって、これらの問題を予想できないほど克服する。ゲル樹脂の使用は任意であり、すなわち、トナーは、ゲル樹脂を含まなくてもよく、または、ある程度のゲル樹脂を含んでいてもよい。本開示では、反応スラリーのpHを、ほぼ3～約9、約4～約8に調節する。目的のプロセスの結果は、粗粒子（つまり、均一な集合中の望ましい大きさよりも大きい粒子）の量を制御しつつ、望ましい粒径を有する粒子であり、すなわち、得られる粒子集合の平均幾何標準偏差は、体積または数にかかわらず、約1.25未満、約1.24未満、約1.23未満、またはそれより小さく、粗粒子は、統計学的制限の範囲外である大きな粒径を有する。

【0009】

いくつかの実施形態では、本開示のトナー粒子内に残っている金属イオン（すなわち、バルクイオン含有量、例えば、 Al^{3+} ）の量は、例えば、誘導結合高周波プラズマ質量分析法（ICP-MS）によって決定する場合、少なくとも約100 ppm、少なくとも約200 ppm、少なくとも約250 ppm（パーミリオンの範囲）であってもよい。本開示のトナーは、光沢が、Gardner光沢単位（g u）によって測定する場合、約10 g u～約50 g u、約10 g u～約40 g u、約10 g u～約30 g uであってもよい。

【0010】

目的の安定化剤は、密な分布を有する適切な粒径の粒子を生じるトナーの光沢に影響を与えることなく、凝集を止めることができる。光沢は、既知の方法によって、当該技術分野で知られているように、例えば、キレート剤を導入すること、凝集剤の性質および量を調節すること、ゲルラテックスなどを用いること、およびこれらの組み合わせによって制御することができる。このように、粒子集合の粒径および分布に影響を及ぼすことなく、光沢を調節することができる。

【0011】

他の意味であると示されていない限り、本明細書および特許請求の範囲で使用される量および条件を表現するあらゆる数字などは、あらゆる場合に「約」という用語で修正されていると理解すべきである。「約」は、述べられている値の20%以下の変位を示すことを意味する。また、本明細書で使用する場合、「等価」、「同様」、「本質的に」、「実質的に」、「おおよそ」、「～と合う」という用語またはこれらの文法的な変形語は、一般的に、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」と同じ意味であると理解される。

【0012】

本明細書で使用する場合、「色素が過剰な」は、基材（例えば、紙）の上に印刷し、融合したとき、約1.4より大きな十分な画像反射光学密度を与えるように、単位面積質量（TMA）が低く、顔料保持量が高いトナーを意味し、このような画像保持量は、必要な画像密度を満たすために、1種類の色の層について測定されたTMA（単位mg/cm²）を、トナー粒子の体積直径（単位ミクロン）で割り算した比率が約0.075未満になるように選択される。

【0013】

本明細書で使用する場合、「低融点」は、トナーを記載するために使用するとき、低融点の結晶性樹脂または低融点のワックスまたは両者を含んでいてもよいトナーを意味する

10

20

30

40

50

。低融点トナーは、従来のトナーよりも、固定中に融点が高いトナーである。したがって、低融点トナーは、MFTの固定温度が約125 未満、約120 未満、約115 未満、約110 未満、またはこれらより低くてもよい。

【0014】

本明細書で使用する場合、「生物由来」の分子は、生物供給源（例えば、植物、動物または微生物）に由来する分子であるが、この分子は、*in vitro*で作られてもよい。このような分子は、一般的に、生分解性である。生物由来の分子は、人工に合成され、生きた微生物に由来しない分子である「化学」分子とは区別される。化学物質は、生物学的に相溶性であってもよく、つまり、実質的に有害な影響を与えることなく、生物学的物体または生きた物体の中で消化されるか、または置かれてもよい。しかし、この化学物質の*in vivo*での分解は遅いか、または存在しないことがあり、または、この化学物質が、生物学的物体または生きた物体に、または環境に悪い影響を与え得る別の化学種に変わる。一般的に、目的の生物由来の化合物は、生分解性である化合物であり、つまり、自然な化学反応、生物学的作用などによる元々の状態から別の状態への変化は、数分、数日、数時間、数週間などで起こるが、一般的に、1年よりは長くない。

10

【0015】

本明細書で使用する場合、「～非存在下」およびその等価な句は、ある化合物または方法が、ある試薬または工程を含まないか、または必要としないことを意味する。したがって、この句は、悪い状況を積極的に引用して「必要としない」、「含まない」などを意味すると解釈される。

20

【0016】

目的のトナー粒子は、当該技術分野で知られているように、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリエステル樹脂などを含んでいてもよい。

【0017】

トナー組成物は、2つ以上の形態または種類のポリマー、例えば、2種類以上の異なるポリマー、例えば、異なるモノマーで構成される2種類以上の異なるポリエステルポリマーを含むことができる。ポリマーは、交互コポリマー、ブロックコポリマー、グラフトコポリマー、分岐したコポリマー、架橋したコポリマーなどであってもよい。

【0018】

トナー粒子は、他の任意要素の試薬、例えば、界面活性剤、ワックス、シェルなどを含んでいてもよい。トナー組成物は、場合により、本明細書に教示する樹脂を含んでいてもよいトナー粒子の担体として役立つ不活性粒子を含んでいてもよい。例えば、特定の機能に役立つように、不活性粒子を改変することができる。したがって、その表面を誘導体化してもよく、または、望ましい目的のために、例えば、電荷を保有するため、または磁場を有するように、粒子を製造することができる。

30

【0019】

トナーまたはトナー粒子を作成するときに、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、設計上の選択肢として、例えば、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。例えば、トナーは、設計上の選択肢として、アモルファスポリエステル樹脂と結晶性樹脂という2つの形態を相対的な量で含んでいてもよい。

40

【0020】

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。

【0021】

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が挙げられる。ポリエ

50

ステル樹脂は、直鎖、分枝鎖、架橋したもの、これらの組み合わせなどであってもよい。

【 0 0 2 2 】

混合物（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）が用いられる場合、結晶性ポリエステル樹脂とアモルファスポリエステル樹脂との比率は、約 1 : 99 ~ 約 50 : 50、約 5 : 95 ~ 約 40 : 60、いくつかの実施形態では、約 5 : 95 ~ 約 35 : 65 の範囲であってもよい。

【 0 0 2 3 】

ポリエステル樹脂を、合成によって、例えば、カルボン酸基を含む試薬と、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得てもよい。アルコール試薬は、2 個以上のヒドロキシル基、3 個以上のヒドロキシル基を含んでいてもよい。酸は、2 個以上のカルボン酸基、3 個以上のカルボン酸基を含んでいてもよい。3 個以上の官能基を含む試薬によって、ポリマーの分岐および架橋が可能になり、促進されるかまたは可能になり、促進される。

【 0 0 2 4 】

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ときに、重縮合触媒を、ポリエステル樹脂を生成するのに用いられる出発物質であるポリ酸試薬またはポリエステル試薬およびその量を基準として、例えば、約 0.01 モル% ~ 約 5 モル% の量で使用してもよい。

【 0 0 2 5 】

いくつかの実施形態では、樹脂は、架橋可能な樹脂または架橋した樹脂であってもよい（本明細書でゲルラテックスとしても知られている）。架橋可能な樹脂は、架橋可能な 1 つ以上の基（例えば、C = C 結合）またはペンダント基または側基（例えば、カルボン酸基）を含む樹脂である。樹脂を、例えば、開始剤を用いた遊離ラジカル重合によって架橋することができる。

【 0 0 2 6 】

2 種類のアモルファスポリエステル樹脂を利用する場合、アモルファスポリエステル樹脂の 1 つは、高分子量（H MW）であってもよく、第 2 のアモルファスポリエステル樹脂は、低分子量（L MW）であってもよい。

【 0 0 2 7 】

H MW アモルファス樹脂は、例えば、重量平均分子量（ M_w ）が、ポリスチレン標準を用いたゲル透過クロマトグラフィー（GPC）を用いて決定する場合、約 55,000 より大きく、例えば、約 55,000 ~ 約 150,000 であってもよい。

【 0 0 2 8 】

H MW アモルファスポリエステル樹脂は、酸価が約 8 ~ 約 20 mg KOH / グラム、約 11 ~ 約 15 mg KOH / グラムであってもよい。H MW アモルファスポリエステル樹脂は、多くの商業的な供給源から入手可能であり、種々の融点を有していてもよく、例えば、約 30 ~ 約 140、約 75 ~ 約 130 であってもよい。

【 0 0 2 9 】

L MW アモルファスポリエステル樹脂は、例えば、 M_w が、ポリスチレン標準を用いた GPC によって決定される場合、50,000 以下、約 2,000 ~ 約 50,000、約 3,000 ~ 約 40,000 であってもよい。L MW アモルファスポリエステル樹脂は、商業的な供給源から入手可能であり、酸価が、約 8 ~ 約 20 mg KOH / グラム、約 10 ~ 約 14 mg KOH / グラムであってもよい。L MW アモルファス樹脂は、開始 T_g が、例えば、示差走査熱量測定（DSC）によって測定される場合、約 40 ~ 約 80、約 50 ~ 約 70 であってもよい。

【 0 0 3 0 】

結晶性樹脂は、トナー構成要素の約 1 ~ 85 重量%、約 5 ~ 約 35 重量% の量で存在していてもよい。結晶性樹脂は、種々の融点を有していてもよく、例えば、約 30 ~ 約 120、約 60 ~ 約 80 であってもよい。結晶性樹脂は、GPC によって測定する場合、数平均分子量（ M_n ）が、約 1,000 ~ 約 50,000、約 2,000 ~ 約 25,000、

10

20

30

40

50

000であってもよく、 M_w が、ポリスチレン標準を用いたGPCによって決定する場合、約2,000～約100,000、約3,000～約80,000であってもよい。結晶性樹脂の分子量分布(M_w/M_n)は、約2～約6、約3～約4であってもよい。

【0031】

一般的に、当該技術分野で知られているように、ポリ酸/ポリエステルおよびポリオール試薬を、場合により触媒とともに一緒に混合し、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(嫌気的に行ってもよい)、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が生成して生じる水またはアルコール(例えば、メタノール)を生成する。この反応は、重合を促進するために減圧下で行うことができる。

10

【0032】

分岐剤を、樹脂の約0.01～約10モル%、樹脂の約0.1～約5モル%の量で使用してもよい。

【0033】

ここで、本明細書には、画像形成で使用するのに適したポリエステル樹脂が開示され、このポリエステル樹脂は、重合の前に関連する試薬の混合物(重合しているか否かにかかわらず、例えば、ポリ酸/ポリエステル試薬、ポリオール試薬)を含んでいてもよい。いくつかの実施形態では、ポリエステル樹脂を製造し、処理してポリマー試薬を作成し、これを乾燥させ、流動可能な粒子(例えば、ベレット、粉末など)を作成してもよい。次いで、このポリマー試薬を、例えば、トナー粒子を製造するのに適した他の試薬(例えば、着色剤および/またはワックス)とともに組み込み、既知の様式で処理し、トナー粒子を製造してもよい。

20

【0034】

ポリエステル樹脂は、例えば、 T_g (開始)が少なくとも約40、少なくとも約55; T_s が少なくとも約100、少なくとも約115; 酸価(AV)が少なくとも約5、少なくとも約10; M_w が少なくとも約5000、少なくとも約100,000であるなどの1種類以上の特性を有していてもよい。

【0035】

カラー顔料、例えば、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。

30

【0036】

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んでよい。一般的に、顔料または染料を、固体基準でトナー粒子の約2重量%～約35重量%、約5重量%～約15重量%の量で使用してもよい。

【0037】

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中に存在していてもよい。

【0038】

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。ポリマーおよびトナーの他の成分を組み合わせる乳化凝集方法は、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使用してもよい。

40

【0039】

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。

【0040】

上の界面活性剤または界面活性剤の合計量は、トナーを形成する組成物の約0.01重量%～約5重量%、トナーを形成する組成物の約1重量%～約3重量%の量で使用しても

50

よい。

【0041】

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」として特定する）。

【0042】

トナー粒子を作成するための樹脂を形成する組成物と、ワックスとを組み合わせてもよい。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%、トナー粒子の約5重量%～約20重量%の量で存在していてもよい。

【0043】

選択可能なワックスとしては、例えば、 M_w が約500～約20,000、約1,000～約10,000のワックスが挙げられる。

【0044】

低融点用途では、低い融点を有する（例えば、約125 未満、約120 未満、約115 未満、約110 未満、またはこれより低い）ワックスを選択することができる。

【0045】

凝集因子または凝集剤は、無機カチオン性凝固剤、例えば、ポリ塩化アルミニウム（PAC）、ポリアルミニウムスルホシリケート（PASS）、硫酸アルミニウム、硫酸亜鉛、硫酸マグネシウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ベリリウム、アルミニウム、ナトリウムの塩化物、一価、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、トナー中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%の量でエマルジョン中に存在していてもよい。

【0047】

粒子の凝集および成長を止めるために凝集を終了させる前、終了させている間、または終了させた後に、生物由来の安定化剤を導入する。生物由来の安定化剤は、例えば、本明細書に教示されるか、または当該技術分野で既知のポリオール、または、ポリヒドロキシ化有機酸または酸塩、例えば、アルドペントース、アルドヘキソースなどを含む。目的の安定化剤は、例えば、金属イオンをキレート化しない。したがって、光沢を制御するために、他の試薬または手段を用い、例えば、トナーの金属イオン含有量を制御する。

【0048】

適切なポリオールは、例えば、砂糖、糖類、オリゴ糖、多糖、ポリヒドロキシ酸、糖アルコール、このようなポリマーの一部などから選択されてもよい。例としては、アドニトール、アラビトール、ソルビトール、マンニトール、ガラクトース、ガラクトクトール、ラクトース、フルクトース、グルコン酸、ラクトビオン酸、イソマルトース、イノシトール、ラクチトール、キシリトール、マルチトール、1-メチル-グルコピラノシド、1-メチル-ガラクトピラノシド、1-メチル-マンノピラノシド、エリトリトール、ジグリセロール、ポリグリセロール、スクロース、グルコース、アミロース、ニストース、ケストース、トレハロース、ラフィノース、ゲンチアノース、これらの組み合わせなどが挙げられる。また、グリコーゲン、デンプン、セルロース、鉍質除去されたキチンまたは未変性キチン、デキストリン、ゼラチン、デキストロースまたは他のこのような多糖、これらの断片を使用してもよい。これらの化合物は、一般的に市販されているか、または、既知の方法を実施し、天然の供給源（例えば、甲殻類の殻、植物など）から得てもよい。

【0049】

適切な有機酸としては、例えば、任意の数の骨格炭素残基（例えば、4個以上の炭素、5個以上の炭素、6個以上の炭素、またはそれより多い数の炭素）を有していてもよいカルボン酸、ジカルボン酸などが挙げられる。適切なこのようなカルボン酸としては、例えば、アルドペントース、アルドヘキソース、アルドヘプトースなど、およびこれらの塩、例えば、クエン酸、シュウ酸、安息香酸、グルクロン酸、メリト酸、酒石酸、これらの異

10

20

30

40

50

性体などが挙げられる。したがって、一例は、グルコン酸またはその任意の誘導体であり、限定されないが、グルコン酸、グルコン酸ナトリウム、グルコノ - - ラクトン、グルコン酸カルシウム、グルコン酸カリウムが挙げられる。

【0050】

エマルションに対し、エマルションの固形重量を基準として少なくとも約1パーセントハンドレッド (pph)、少なくとも約2 pph、少なくとも約3 pph、少なくとも4 pph、少なくとも5 pph、またはそれより多い量の安定剤を加える。

【0051】

トナー粒子を、二酸化ケイ素またはシリカ (SiO_2)、チタニアまたは二酸化チタン (TiO_2) および/または酸化セリウムのうち1つ以上と混合してもよい。また、ステアリン酸亜鉛を外部添加剤として使用してもよい。ステアリン酸カルシウムおよびステアリン酸マグネシウムは、同様の機能を与えるだろう。

10

【0052】

生成したトナー粒子、凝集物または融着した粒子に、任意要素のシェルを塗布してもよい。コアに適していると上に述べたものを含め、任意のポリマーをシェルに使用してもよい。当業者の技術の範囲内にある任意の方法によって、シェルポリマーを粒子または凝集物に塗布してもよい。

【0053】

アモルファスポリエステル樹脂を用い、粒子または凝集物の上にシェルを作成し、コア - シェル構造を有するトナー粒子または凝集物を作成してもよい。LMWアモルファスポリエステル樹脂を用い、粒子または凝集物の上にシェルを作成してもよい。

20

【0054】

シェルポリマーは、トナー粒子または凝集物の約1重量% ~ 約60重量%、約10重量% ~ 約50重量%の量で存在していてもよい。

【0055】

当業者の常識の範囲内にある任意の方法によって、トナー粒子を調製してもよく、例えば、任意の乳化/凝集 (EA) 法を、ポリエステル樹脂とともに用いてもよい。しかし、懸濁およびカプセル化のプロセス、従来の顆粒化法 (例えば、ジェットミルによる粉碎) ; 材料スラブのペレット化; 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のような化学プロセスを含む、トナー粒子を調製する任意の適切な方法を用いてもよい。

30

【0056】

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、脱イオン水のような水)、場合により、界面活性剤に混合してもよい。

【0057】

乳化の後、1種類以上の樹脂 (例えば、アモルファス樹脂)、任意要素のワックス、任意要素の凝集剤、任意要素の着色剤、任意の他の望ましい添加剤のエマルションまたはスラリーの状態にした混合物を、場合により上述の界面活性剤を用いて凝集させ、次いで、場合により、この凝集混合物を融着させることによってトナー組成物を調製してもよい。必要な試薬を含む2つ以上のエマルションの混合物であってもよい任意要素の着色剤を加えることによって、混合物を調製してもよい。

40

【0058】

少なくとも1つの樹脂、例えば、アモルファス樹脂、任意要素のワックス、任意要素の着色剤、任意要素の凝集剤、他の試薬を含む上の混合物またはスラリーを調製した後、多くは、初期の重合反応から得た小さな粒子 (多くはナノメートル程度の大きさである) から、もっと大きな粒子または凝集物 (多くは、マイクロメートル程度の大きさである) 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、二価のカチオン、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。

【0059】

50

凝集因子は、上に提示したように、例えば、ポリハロゲン化アルミニウム、例えば、ポリ塩化アルミニウム（PAC）または対応する臭化物、フッ化物またはヨウ化物；ポリアルミニウムシリケート、例えば、ポリアルミニウムスルホシリケート（PASS）；また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、カリウムアルミニウムサルフェート、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、臭化マグネシウム、塩化銅、硫酸銅を含む水溶性塩、またはこれらの組み合わせであってもよい。

【0060】

混合物の構成要素に、例えば、反応混合物の約0.1pph～約5pph、約0.2pph～約2pphの量で凝集因子を加え、トナーを作成してもよい。

10

【0061】

粒子の凝集を制御するために、凝集因子を時間をかけて混合物に秤量しつつ加えてもよい。例えば、凝集因子を混合物に約5～約240分、約30～約200分かけて段階的に加えてもよい。

【0062】

凝集因子の添加は、混合物を約600～約4,000rpmで混合しながら均質化している間に行ってもよい。均質化は、任意の適切な手段によって、例えば、IKA ULTRA TURRAX T50プローブホモジナイザーによって、樹脂またはポリマー樹脂の T_g より低い温度で、約0～約60、約1～約50の温度で行われてもよい。凝集因子を添加した後の粒子の成長および成形は、任意の適切な条件で行われてもよい。

20

【0063】

さらに、凝集因子の添加は、混合物を攪拌状態で維持しながら、いくつかの実施形態では、約50rpm～約1,000rpm、約100rpm～約500rpmで行ってもよい。

【0064】

エマルションのpHは、設計上の選択肢として、約3～約9、約4～約8の範囲で変わってもよい。

【0065】

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、平均粒径の場合、Coulter Counterで分析してもよい。このような凝集は、攪拌を維持しつつ、高温に維持することによって、または、例えば、約40～約100の温度までゆっくりと上げ、混合物をこの温度に約0.5時間～約6時間、約1～約5時間維持し、凝集粒子を得ることによって行ってもよい。所定の望ましい粒径に達したら、成長プロセスを止める。所望の粒径が得られる前、または得られたときに、目的の安定化剤をエマルションに加える。

30

【0066】

トナー粒子または凝集物が望ましい最終粒径に到達したら、塩基を用いて混合物のpHを約6～約12、約6～約10の値になるまで調節してもよい。pHの調節を利用し、トナー粒子の成長を凍結させ（すなわち、止め）てもよい。トナー粒子の成長を止めるために用いられる塩基は、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であってもよい。pHを望ましい値まで調節しやすくするために、目的の安定化剤を加える。塩基を、混合物の約2～約25重量%、混合物の約4～約10重量%の量で加えてもよい。

40

【0067】

トナー粒子の特徴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、Beckman Coulter MultiSizer 3のような装置を用いて測定してもよい。

【0068】

50

凝集した粒子は、粒径が約 $5.5 \mu\text{m}$ 未満、約 $4.0 \mu\text{m}$ ~ 約 $5.0 \mu\text{m}$ 、約 $4.5 \mu\text{m}$ ~ 約 $5.0 \mu\text{m}$ であってもよい。

【0069】

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（例えば、球形）になるまで融着させてもよく、例えば、形状および粒径の不規則性を修正するために、融着は、例えば、混合物を約 30°C ~ 約 100°C 、約 40°C ~ 約 80°C 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 T_g 以上の温度であってもよい）まで加熱し、および/または、例えば、約 $1,000 \text{ rpm}$ から約 $10,000 \text{ rpm}$ まで、または約 800 rpm から約 $2,000 \text{ rpm}$ まで攪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、または約 0.1 ~ 約 4 時間かけて

10

【0070】

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°C ~ 約 25°C 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く、または、トナーを冷水に入れ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。

【0071】

融着は、約 0.01 ~ 約 9 時間、約 0.5 ~ 約 4 時間で進められ、達成されてもよい。

20

【0072】

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。

【0073】

電荷促進分子を使用し、トナー粒子に正または負の電荷を付与してもよい。

【0074】

このような促進分子は、約 0.1 ~ 約 10 重量%、または約 1 ~ 約 3 重量%の量で存在していてもよい。

【0075】

例えば、洗浄または乾燥の後に、本開示のトナー組成物に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、脂肪酸の金属塩、コロイド状シリカ、金属酸化物、酸化アルミニウム、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、 SiO_2 、これらの混合物などの1種類以上が挙げられる。

30

【0076】

表面添加剤をトナーの約 0.1 ~ 約 $10 \text{ wt}\%$ 、約 0.5 ~ 約 $7 \text{ wt}\%$ の量で使用してもよい。

【0077】

他の表面添加剤としては、潤滑剤、例えば、脂肪酸の金属塩（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が挙げられる。添加剤は、トナーの約 0.05 ~ 約 5% 、約 0.1 ~ 約 2% の量で存在していてもよく、凝集中、または生成したトナー生成物にブレンドしている間に、添加剤を加えてもよい。

40

【0078】

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 $-5 \mu\text{C/g}$ ~ 約 $-90 \mu\text{C/g}$ 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 $-15 \mu\text{C/g}$ ~ 約 $-80 \mu\text{C/g}$ であってもよい。

【0079】

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）体積平均径（「体積平均粒径」とも呼ばれる）が、約 2.5 ~ 約 $20 \mu\text{m}$ 、約 2.75 ~ 約 $10 \mu\text{m}$ 、約 3 ~ 約 $7.5 \mu\text{m}$ であり、（2）数平均幾何粒度分布（ GSD_n ）および/または体積平均幾何粒度分布（ GSD_v ）が、約 1.25 未満、約 1.2 未満、約 1.1

50

5未満、約1.1未満であり、(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した場合)、約0.94～約0.985、約0.95～約0.97である。

【0080】

このようにして作成したトナー粒子を、2成分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達成するために、異なる割合のトナーおよび担体を使用してもよい。

【0081】

トナー粒子と混合するために利用可能な担体粒子の例としては、トナー粒子と反対の極性の電荷を摩擦電気によって得ることができる粒子が挙げられる。

【0082】

担体粒子は、コアと、その上にコーティングを備えていてもよく、コーティングは、帯電列に近い位置にはないポリマーまたはポリマー混合物(本明細書に教示されているもの、または当該技術分野で既知のもの)から作られてもよい。

【0083】

担体粒子は、担体コアとポリマーとを、例えば、機械的な衝撃および/または電気的な引力によって担体コアに対して接着するまで、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%の量で混合することによって、調製されてもよい。

【0084】

静電写真プロセスまたは電子写真プロセスにトナーまたは現像剤を利用してもよい。例えば、磁気ブラシによる現像、単成分のジャンピング現像、ハイブリッドスカベンジレスによる現像(HSD)などの任意の既知の種類の画像現像システムを画像現像デバイスに用いてもよい。これらの現像システムおよび同様の現像システムは、当業者の範囲内である。

【0085】

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。

【実施例】

【0086】

(比較例1 - キレート化剤もゲルラテックスもなし)

2リットルのガラス反応器にオーバーヘッドミキサーを取り付け、これに85.44gのLMWアモルファス樹脂($M_w = 19,400$ 、開始 $T_g = 60$ 、固形分35%)エマルジョン(36.4wt%)、88.05gのHMWアモルファス樹脂($M_w = 86,000$ 、開始 $T_g = 56$ 、固形分35%)エマルジョン(35.25wt%)、23.64gの結晶性樹脂($M_w = 23,300$ 、 $M_n = 10,500$ 、 $T_m = 71$ 、固形分35%)エマルジョン(35.17wt%)、36.99gのIGIワックス分散物(29.93wt%)、41.80gのシアン顔料PB15:3(17.21wt%)を加えた。別個に、均質化させつつ、2.15gの $Al_2(SO_4)_3$ (27.85wt%)を凝集剤として加えた。混合物を38.5℃まで加熱し、200rpmで撹拌しつつ、粒子を凝集させた。コア粒子が、体積平均粒径が $5.42\mu m$ 、幾何学的な粒度分布(GSD)容積(GSD_v)が1.21、GSD数(GSD_n)が1.27になるまで、粒径をCOLTHER COUNTERを用いて監視し、次いで、上述のLMW樹脂エマルジョン47.17gおよびHMW樹脂エマルジョン48.62gの混合物をシェル材料として加え、平均粒径が $5.83\mu m$ 、GSD_vが1.20、GSD_nが1.25のコア-シェル構造を有する粒子を得た。その後、反応スラリーのpHを、4wt% NaOH用液を用いて9.24まで上げ、トナーの成長を凍結させた。凍結させた後、pHを8.2より大きい値に維持しつつ、反応混合物を85℃まで加熱した。トナー粒子は、平均粒径が $6.34\mu m$ 、GSD_vが1.21、GSD_nが1.29である。85℃で約30分間維持した

10

20

30

40

50

後、融着のために、44分かけ、 pH 5.7の酢酸/酢酸ナトリウム (HAc/NaAc) バッファー溶液を用い、 pH を7.6まで段階的に下げた。融着させた後にトナーを急冷し、最終粒径が $7.34\text{ }\mu\text{m}$ 、 GSD_v が1.31、 GSD_n が1.39のものを得た。次いで、トナースラリーを室温まで冷却し、ふるい ($25\text{ }\mu\text{m}$) によって分離し、濾過し、次いで、洗浄し、凍結乾燥させた。

【0087】

最終的な粒径は大きく、粒度分布は広がった。キレート化剤を用いないと、 pH を融着のために下げると粒子がくっつく。

【0088】

(比較例2 - キレート化剤を含まず、11.0pphのゲルラテックス)

比較例1の材料および方法を実施したが、他の反応剤の量を減らして44.35gのステレンゲルラテックス (24.81wt%) を導入し、83.36gのLMWエマルジョン (37wt%)、78.55gのHMWエマルジョン (38.5wt%)、27.28gの結晶性樹脂エマルジョン (35.60wt%)、42.53gのIGIワックス分散物 (30.37wt%)、48.77gのシアン顔料PB15:3 (17.21wt%) を導入した。混合物を380rpmで攪拌しつつ、39 まで加熱した。粒子の粒径が $4.63\text{ }\mu\text{m}$ に達し、 GSD_v が1.25になったら、54.03gおよび50.91gのアモルファス樹脂エマルジョンの混合物をシェル材料として加え、平均粒径が $6.02\text{ }\mu\text{m}$ 、 GSD_v が1.20のコア-シェル構造の粒子を得た。凍結させた後、反応混合物を95 まで加熱し、融着のために、供給ポンプを用いて pH 5.7の HAc/NaAc バッファー溶液を95 で約31分かけて加え、 pH を6.35まで下げた。最終的な粒径は、 $6.15\text{ }\mu\text{m}$ であり、 GSD_v は1.24、真円度は0.969であった。

【0089】

(実施例1 キレート剤またはゲルラテックスを含まない、0.86pphのグルコン酸ナトリウム)

わずかに改変しつつ、比較例1と本質的に同じ材料および方法を使用した。反応器に、101.77gのLMWエマルジョン (34.88wt%)、104.35gのHMWエマルジョン (34.02wt%)、27.22gの結晶性エマルジョン (34.9wt%)、42.21gのIGIワックス分散物 (29.93wt%)、48.77gのシアン顔料PB15:3 (15.8wt%) を加えた。40、250rpmで凝集させた。粒径は $5.04\text{ }\mu\text{m}$ であり、 GSD_v は1.21であり、 GSD_n は1.22であった。56.19gおよび57.61gのアモルファス樹脂の混合物をシェル材料として加えたとき、平均粒径が $5.65\text{ }\mu\text{m}$ 、 GSD_v が1.20、 GSD_n が1.22のコア-シェル構造の粒子を得た。その後、4wt% NaOH 溶液を用いて反応スラリーの pH を4.0まで上げ、次いで、12.0gのグルコン酸ナトリウムを用いた。凍結させた後、 pH を7.8より高い値に維持しつつ、反応混合物を85 まで加熱した。トナー粒子は、平均粒径が $5.65\text{ }\mu\text{m}$ 、 GSD_v が1.19、 GSD_n が1.19であった。85 で約10分間維持した後、 pH 5.7の HAc/NaAc バッファーを用い、80分かけて段階的に pH を7.0まで下げた。融着の後にトナーを急冷し、最終粒径が $6.14\text{ }\mu\text{m}$ 、 GSD_v が1.21、 GSD_n が1.22を得た。最終的な粒子の真円度は0.963であった。したがって、化学キレート剤またはゲルラテックスを使用することなく、粒径の小さな粒子の非常に均一な集合が得られた。

【0090】

(実施例2 3.43pphのグルコン酸ナトリウム、EDTAまたはゲルラテックスを含まない)

実施例1と同じ材料および方法を実施した。粒子は $4.58\text{ }\mu\text{m}$ に達し、 GSD_v が1.22になったら、シェル樹脂を加え、 $6.61\text{ }\mu\text{m}$ の粒子を得て、 GSD_v が1.21、 GSD_n が1.27であった。凝集および融着の後、 GSD_v は1.22であり、真円度は0.949であった。ここでもまた、化学キレート剤またはゲルラテックスを使用することなく、均一な粒子の集合が得られた。

【 0 0 9 1 】

(実施例 3)

2 種類の実験例トナー（実施例 1 と実施例 2 ）と 2 種類のコントロールトナー（比較例 1 と比較例 2 ）の残留バルクアルミニウム含有量を、I C P M S によって既知の材料および方法を実施することによって決定した。

【 0 0 9 2 】

2 種類のコントロールトナーのアルミニウムイオン含有量（比較例 1 は理論値であり、比較例 2 は実際の値であった）は、化学キレート剤またはゲルラテックスを使用することなく製造された 2 種類の実験例トナーと実質的に同じであった。したがって、もっと高濃度のアルミニウムを含むトナーは、密に分布する小さな粒子として製造することができる。比較例 2 のトナーは、ゲルラテックスを含む。したがって、このトナーは、受け入れられないほど高いしわ固定 M F T を有すると予想され、低融点トナーには適していない。

10

【 0 0 9 3 】

(実施例 4)

実施例 2 のトナーについて、融合評価を行い、グルコン酸ナトリウムを安定化剤として使い、キレート化剤またはゲルラテックスを用いないトナーの初期融合性能を決定した。

【 0 0 9 4 】

C o l o r X p r e s s i o n s + 紙の上で融合させたサンプル（1 分あたり 9 0 印刷物）を用い、市販の融合固定機を用いて粒子の融合性能（光沢、しわ、熱オフセット）を集めた。実施例 2 のシアントナーは、低光沢の印刷物を与えた。光沢は、E D T A を用いずに製造されたサンプルトナーの光沢に匹敵するものであった。このサンプルのしわ固定 M F T は、市販のトナーと同等であった。実施例 2 のシアントナーを用いた印刷物では、光沢のむら、または熱オフセットの兆候はなかった。

20

【 0 0 9 5 】

(実施例 5)

実施例 2 のシアントナーについて帯電評価を行った。標準的なプロセスを用いて製造された（例えば、キレート化剤および / またはゲルラテックスを用いて製造された）市販のトナーに匹敵する良好なベンチ帯電性能が観察された。

フロントページの続き

- (72)発明者 ケ・チョウ
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 0シー6 オークビル テイラーウッド・ドライブ 2
394
- (72)発明者 タイ・ヒー・ナグ
カナダ国 オンタリオ州 エル5エル 5エイチ9 ミシサガ コールドストリーム・ロード 3
205
- (72)発明者 エドワード・グラハム・ザルツ
カナダ国 オンタリオ州 エル5ジェイ 4ビー2 ミシサガ インヴァーハウス・ドライブ 9
15
- (72)発明者 クォン・フォン
カナダ国 オンタリオ州 エル9シー 3エイチ5 ハミルトン アマンダ・ストリート 45
- (72)発明者 シガン・チウ
カナダ国 オンタリオ州 エム9ビー 3ジェー6 トロント デカリ・サークル 29-95

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2011-065144(JP,A)
特開2011-008244(JP,A)
特開2008-020806(JP,A)
特開2010-275614(JP,A)
特表2012-532871(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G9/00-9/16