

(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2015-11346
(P2015-11346A)

(43) 公開日 平成27年1月19日(2015.1.19)

(51) Int.Cl.

G03G 9/087 (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01)

F 1

G03G 9/08 381
G03G 9/08 365
G03G 9/08 325

テーマコード(参考)

2H500

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2014-123638 (P2014-123638)
 (22) 出願日 平成26年6月16日 (2014.6.16)
 (31) 優先権主張番号 13/930,326
 (32) 優先日 平成25年6月28日 (2013.6.28)
 (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・アベニュー 45
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (72) 発明者 ジョーダン・エイチ・ウォスニック
 カナダ国 オンタリオ州 エム6イー 3
 ヴィ7 トロント デイ・アベニュー 29

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】過剰に顔料を含むトナーのためのトナープロセス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】トナー中の顔料保持量が高く、望ましい真円度を有するトナーを製造するための新規な方法を提供する。

【解決手段】トナー粒子を調製するプロセスに関する。さらに具体的には、このプロセスは、顔料保持量が高く、望ましい真円度を有するトナー粒子を製造する。粒状混合物の固体含有量を減らすために希釈工程を用いて調製されてもよく、それによって、トナー粒子の融着速度が大きくなる。トナー粒子調製プロセスに希釈工程を含めると、真円度を達成する迅速なトナーの融着が促進される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ラテックス樹脂、ワックスおよび着色剤の粒状混合物を作成することと;
 この粒子が約3.5~約7ミクロンの平均粒径を有するように、粒状物混合物を凝集させることと;
 希釈した混合物が、希釈した混合物の合計重量を基準として約8重量%~約14重量%の固体含有量を有するように、この混合物を液体で希釈することと;
 希釈した混合物を融着させてトナー粒子を作成することと;
 トナー粒子を回収することとを含み、トナー粒子は、真円度が約0.945~約0.998である、プロセス。

10

【請求項 2】

ラテックス樹脂は、スチレン、アクリレート、メタクリレート、ブタジエン、イソブレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリルおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 3】

液体は、水、水混和性溶媒およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 4】

融着工程が、約80~約99の温度で起こる、請求項1に記載のプロセス。

20

【請求項 5】

融着工程が、約0.25時間~約4時間起こる、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 6】

融着工程が約3.5~約8.0のpH範囲で起こる、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 7】

このプロセスは、外からの酸の添加を含まない、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 8】

このプロセスは、融着剤の添加を含まない、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 9】

着色剤は、染料、顔料、染料の組み合わせ、顔料の組み合わせ、または染料と顔料の組み合わせを含む、請求項1に記載のプロセス。

30

【請求項 10】

トナー粒子は、体積平均直径が約3ミクロン~約10ミクロンである、請求項1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、一般的に、トナープロセスに関し、さらに具体的には、乳化凝集および融着のプロセスに関し、得られたトナー粒子は、顔料保持量が高く、望ましい真円度を有する。

40

【背景技術】**【0002】**

トナーを調製するための乳化凝集/融着プロセスは、多くの特許に示されており、例えば、米国特許第5,290,654号、第5,278,020号、第5,308,734号、第5,370,963号、第5,344,738号、第5,403,693号、第5,418,108号、第5,364,729号および第5,346,797に示されており;さらに、興味深いのは、米国特許第5,348,832号;第5,405,728号;第5,366,841号;第5,496,676号;第5,527,658号;第5,585,215号;第5,650,255号;第5,650,256号、第5,501,

50

935号；第5, 723, 253号；第5, 744, 520号；第5, 763, 133号；第5, 766, 818号；第5, 747, 215号；第5, 827, 633号；第5, 853, 944号；第5, 804, 349号；第5, 840, 462号；第5, 869, 215号；第5, 863, 698号；第5, 902, 710号；第5, 910, 387号；第5, 916, 725号；第5, 919, 595号；第5, 925, 488号および第5, 977, 210号であってもよい。例示的な乳化凝集／融着プロセスを開示する他の特許としては、例えば、米国特許第6, 730, 450号、第6, 743, 559号、第6, 756, 176号、第6, 780, 500号、第6, 830, 860号および第7, 029, 817号が挙げられる。上述のそれぞれの特許および刊行物の開示内容は、その全体が本明細書に参考として援用される。

10

【0003】

多くの顔料が保持されたトナー（または過剰に顔料を含むトナー）は、トナー全体の単位面積質量（TMA）が低い状態での印刷物を与えるため、ページあたりのトナーの費用が低くなる。

【0004】

しかし、過剰に顔料を含むトナーを作成する製造プロセスは、ある種の問題をはらんでいる場合がある。例えば、トナー中の顔料保持量が高いと、融着中にトナーが晶粒生成する能力が低下するため、融着中のトナーの流動が遅くなり、晶粒生成プロセスが顕著に遅れることがある。多くの場合、トナー作成プロセスは、通常の融着プロセスより長い時間を必要とするか、または融着助剤（例えば、硝酸銅（II））の使用を必要とするか、または融着中に非常にpHが低い環境を必要とする。上に書いた改変プロセスは、理想的ではない場合があり、融着時間が長くなると、全体のサイクルが望ましくないほど長くなり、融着助剤（例えば、硝酸銅（II）硝酸）の添加は、その後に、取り出し前に濾過して金属イオン（例えば、Cu²⁺）を除去する処理が必要であり、融着中のpH低下によって、粗い粒子が生成し、収率が下がり、濾過が複雑になる場合がある。

20

【0005】

したがって、過剰に顔料を含むトナーを製造するための新規な改良された方法の必要性が存在する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

30

【0006】

本明細書に示す実施形態によれば、ラテックス樹脂、ワックスおよび着色剤の粒状混合物を作成することと；この粒状混合物が約3.5～約7ミクロンの平均粒径を有するように、粒状物混合物を凝集させることと；希釈した混合物が、希釈した混合物の合計重量を基準として約8重量%～約14重量%の固体含有量を有するように、この混合物を液体で希釈することと；希釈した混合物を融着させてトナー粒子を作成することと；トナー粒子を回収することとを含み、トナー粒子は、真円度が約0.945～約0.998である、プロセスを提供する。

【0007】

いくつかの実施形態では、本実施形態は、ラテックス樹脂、ワックスおよび着色剤の粒状混合物を作成することと；この粒子が約3.5～約7ミクロンの平均粒径を有するように、粒状物混合物を凝集させることと；希釈した混合物が、希釈した混合物の合計重量を基準として約8重量%～約14重量%の固体含有量を有するように、この混合物を水で希釈することと；希釈した混合物を融着させてトナー粒子を作成し、この融着を約3.5～約8のpHで行うことと；トナー粒子を回収することとを含み、トナー粒子は、真円度が約0.945～約0.998である、プロセスを提供する。

40

【0008】

さらなる実施形態では、ラテックス樹脂、ワックスおよび着色剤の粒状混合物を作成することと；この粒子が約3.5～約7ミクロンの平均粒径を有するように、粒状物混合物を凝集させることと；希釈した混合物が、希釈した混合物の合計重量を基準として約8重

50

量%～約14重量%の固体含有量を有するように、この混合物を水で希釈することと；希釈した混合物を融着させてトナー粒子を作成することと；トナー粒子を回収することとを含み、トナー粒子は、真円度が約0.945～約0.998であり、着色剤が、トナーの約3重量%～約30重量%の量で存在するプロセスを提供する。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本実施形態は、一般的に、トナー粒子およびトナー組成物を調製するためのプロセスに関する。特に、本実施形態は、ラテックス樹脂を含む小さな粒子が適切なトナー粒径になるまで凝集し、次いで、融着させ、最終的なトナー粒子形状および形態を達成する凝集および融着のプロセスに関する。本開示のトナーは、粒状混合物（すなわち、トナースラリー）の固体含有量を減らすために凝集後で融着前に行われる本明細書に開示する希釈工程を用いて調製されてもよく、それによって、トナー粒子の融着速度が大きくなる。希釈工程は、液体（例えば、水または水溶液）を粒状混合物に添加することを含む。驚くべきことに、トナー粒子調製プロセスに希釈工程を含めると、約0.945より大きな、約0.945～約0.998、約0.955～約0.980、または約0.960～約0.975の真円度を達成する迅速なトナーの融着が促進されるだろう。この改良されたプロセスがなければ、トナー（例えば、非常に顔料が多い乳化凝集したトナー）中で達成されるトナーの真円度は、約0.940未満であろう。

10

【0010】

いくつかの実施形態では、本開示のプロセスは、外からの酸（例えば、硝酸または塩酸）の添加を必要としない。さらなる実施形態では、本開示のプロセスは、融着中に外からの酸の添加を必要としない。いくつかの実施形態では、本開示のプロセスは、融着助剤（例えば、硝酸銅（II）、硝酸亜鉛または硝酸鉄を含む遷移金属塩）の添加を必要としない。

20

【0011】

いくつかの実施形態では、トナー粒子および組成物は、乳化凝集プロセス、例えば、少なくとも1つのラテックス樹脂、任意要素の着色剤、任意要素のワックスおよび任意の他の望ましい添加剤または必要な添加剤を含有する混合物を凝集させ、この混合物を希釈し、次いで、希釈した凝集混合物を融着させることを含むプロセスによって調製されてもよい。

30

【0012】

乳化凝集プロセスでは、得られた粒状混合物（すなわち、ラテックスと他の構成要素の混合物）を攪拌し、ラテックスのガラス転移温度（Tg）以上の温度、いくつかの実施形態では、約30～約70、いくつかの実施形態では、約40～約65、いくつかの実施形態では、約45～約60の温度で約0.2時間～約6時間、いくつかの実施形態では、約0.3時間～約5時間、いくつかの実施形態では、約0.5時間～約3時間加熱してもよい。混合物を均質化してもよい。混合物を均質化する場合、均質化は、毎分約1,000～約10,000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プローブホモジナイザを含む任意の適切な手段によって達成されてもよい。

40

【0013】

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、作成前に決定されるような、得られることが望ましい粒径、および、成長プロセス中に、このような粒径に達するまでモニタリングされる粒径を指す。いくつかの実施形態では、所定の望ましい粒径は、約3.5μm～約6.5μm、約4μm～約5.5μm、または約4.5μm～約5.5μmである（μm=マイクロメートル）。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。したがって、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35～約70、または約40～約55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、いくつかの実施形態では、約

50

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。

【0014】

所望の場合、粒子の周囲にシェルを作成するために、粒子が生成した後に、存在する粒子混合物に、少なくとも1つのラテックス樹脂、場合により着色剤、場合によりワックス、場合により他の構成要素からなる第2の混合物を加えててもよい。所定の望ましい粒径が得られるまで、さらに、第2の混合物とともに粒子を凝集させてもよい。いくつかの実施形態では、所定の望ましい粒径は、約4.5μm～約9.5μm、約5μm～約7μm、または約5.5μm～約6.5μmである。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。したがって、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70、または約45～約60の温度までゆっくりと上げ、混合物をこの温度に約0.1時間～約1時間、いくつかの実施形態では、約0.2時間～約0.7時間維持し、凝集粒子を得ることによって行ってもよい。

【0015】

凝集剤を加えた後の粒子の成長および成形は、任意の適切な条件下で行ってもよい。例えば、成長および成形は、凝集と融合とを別個に行う条件で行ってもよい。別個の凝集段階および融着段階では、凝集プロセスは、高温、例えば、約40～90、いくつかの実施形態では、約45～80で行われてもよく、この温度は、上述の樹脂のガラス転移温度よりも低い温度であってもよい。

【0016】

得られたトナー凝集物は、粒径が体積平均直径で約3ミクロン～約15ミクロン、いくつかの実施形態では、体積平均直径で約4ミクロン～約9ミクロン、または約5ミクロン～約7ミクロンである。

【0017】

トナー粒子の望ましい最終粒径が達成されたら、トナー粒子の成長を止めてもよい。塩基を用いて、混合物のpH値を約2.5～約7、いくつかの実施形態では、約3～約5.8に調節してもよい。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、水酸化カリウムおよび水酸化アンモニウムを挙げることができる。アルカリ金属水酸化物を混合物の約0.1～約30重量%、いくつかの実施形態では、約0.5～約5重量%の量で加えててもよい。

【0018】

固体含有量が、特定の態様の凝集融着プロセスに影響を与えるので、本開示は、トナースラリーの固体含有量を減らし、トナー中の融着速度を上げる希釀工程を含むトナー作成プロセスを提供する。融着前に、液体（例えば、水、水溶液（例えば、希釀酸水溶液、希釀塩基水溶液、希釀塩水溶液、希釀界面活性剤水溶液）を、ラテックス、着色剤、任意要素のワックスおよび任意の添加剤の混合物に加えてよい。液体の量は、反応混合物の合計重量の約2%～約25%、約5%～約20%、または約5%～約15%である。希釀した混合物は、希釀した混合物の合計重量を基準として約5重量%～約25重量%、約10重量%～約20重量%、または約10重量%～約15重量%の固体含有量を含んでいてよい。あらかじめ加熱することなく液体を混合物に加えるか、または約35～約80、約40～約70、または約50～約60の温度まであらかじめ加熱してからこの混合物に液体を加えてよい。

【0019】

次いで、ラテックス、着色剤、任意要素のワックスおよび任意の添加剤の混合物を融着させてよい。融着は、攪拌し、約80～約99、または約90～約98の温度で加熱することを含んでいてよい。いくつかの実施形態では、融着工程は、約0.25時間～約4時間、または約0.5時間～約3時間行われる。さらに攪拌することによって融着を促進してもよい。

【0020】

融着中、トナースラリー（または希釀した混合物）のpHを約3.5～約8.0、約4

10

20

30

40

50

. 0 ~ 約 7 . 0 、または約 4 . 0 ~ 約 5 . 5 に調節してもよい。適切な酸としては、例えば、硝酸、硫酸、塩酸、クエン酸および / または酢酸を使用し、トナースラリーの pH を調節してもよい。加える酸の量は、混合物の約 0 . 1 ~ 約 3 0 重量 % 、いくつかの実施形態では、混合物の約 1 ~ 約 2 0 重量 % であってもよい。

【 0 0 2 1 】

混合物を冷却し、洗浄し、乾燥させてもよい。約 2 0 ~ 約 4 0 、いくつかの実施形態では、約 2 2 ~ 約 3 0 の温度で約 1 時間 ~ 約 8 時間、いくつかの実施形態では、約 1 . 5 時間 ~ 約 5 時間冷却してもよい。

【 0 0 2 2 】

いくつかの実施形態では、融着した混合物の冷却は、冷却媒体（例えば、氷、ドライアイスなど）を加えることによって急冷し、約 2 0 ~ 約 4 0 、いくつかの実施形態では、約 2 2 ~ 約 3 0 の温度まで急に冷却することを含んでいてもよい。急冷は、少量のトナー（例えば、約 2 リットル未満、いくつかの実施形態では、約 0 . 1 リットル ~ 約 1 . 5 リットル）では実施可能であろう。もっと大きなスケールのプロセスでは、例えば、約 1 0 リットルより大きな例では、トナー混合物の迅速な冷却は、冷却媒体をトナー混合物に導入するか、またはジャケット付き反応器による冷却を用いることによっても、実施可能ではないか、または現実的ではない場合がある。

【 0 0 2 3 】

次いで、融着した混合物を洗浄してもよい。約 7 ~ 約 1 2 、いくつかの実施形態では、約 9 ~ 約 1 1 の pH で洗浄を行ってもよい。約 3 0 ~ 約 7 0 、いくつかの実施形態では、約 4 0 ~ 約 6 7 の温度で洗浄してもよい。洗浄は、濾過し、トナー粒子を含む濾過ケーキを脱イオン水で再懸濁させることを含んでいてもよい。濾過ケーキを脱イオン水で 1 回以上洗浄してもよく、または pH 約 4 で脱イオン水で 1 回洗浄してもよく、スラリーの pH を酸で調節し、次いで、場合により、脱イオン水で 1 回以上洗浄してもよい。

【 0 0 2 4 】

約 3 5 ~ 約 7 5 、いくつかの実施形態では、約 4 5 ~ 約 6 0 の温度で乾燥を行ってもよい。粒子の水分量が設定目標である約 1 重量 % 未満になるまで、いくつかの実施形態では、約 0 . 7 重量 % 未満になるまで乾燥を続けてもよい。

【 0 0 2 5 】

トナーで使用するためのラテックスを調製するのに適した任意のモノマーを利用してもよい。上述のように、いくつかの実施形態では、乳化凝集によってトナーを製造してもよい。ラテックスポリマーエマルション、すなわち、ラテックスエマルションの状態で得られるラテックス粒子を作成するのに有用な適切なモノマーとしては、限定されないが、ステレン、アクリレート、メタクリレート、ブタジエン、イソブレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、これらの組み合わせなどが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

いくつかの実施形態では、ラテックス樹脂は、少なくとも 1 つのポリマーを含んでいてもよい。いくつかの実施形態では、少なくとも 1 つは、約 1 ~ 約 2 0 、いくつかの実施形態では、約 3 ~ 約 1 0 であってもよい。例示的なポリマーとしては、ステレンアクリレート、ステレンブタジエン、ステレンメタクリレート、さらに具体的には、ポリ(ステレン - アクリル酸アルキル)、ポリ(ステレン - 1 , 3 - ジエン)、ポリ(ステレン - メタクリル酸アルキル)、ポリ(ステレン - アクリル酸アルキル - アクリル酸)、ポリ(ステレン - 1 , 3 - ジエン - アクリル酸)、ポリ(ステレン - メタクリル酸アルキル - アクリル酸)、ポリ(メタクリル酸アルキル - アクリル酸アルキル)、ポリ(メタクリル酸アリール - アクリル酸アルキル)、ポリ(メタクリル酸アリール - アクリル酸アルキル)、ポリ(メタクリル酸アルキル - アクリル酸)、ポリ(ステレン - アクリル酸アルキル - アクリロニトリル - アクリル酸)、ポリ(ステレン - 1 , 3 - ジエン - アクリロニトリル - アクリル酸)、ポリ(アクリル酸アルキル - アクリロニトリル - アクリル酸)、ポリ(ステレン - ブタジエン)、ポリ(メチルステレン - ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸メチル - ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸エチル - ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸プロピル

10

20

30

40

50

- ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸ブチル - ブタジエン)、ポリ(アクリル酸メチル - ブタジエン)、ポリ(アクリル酸エチル - ブタジエン)、ポリ(アクリル酸プロピル - ブタジエン)、ポリ(アクリル酸ブチル - 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(メタクリル酸メチル - イソプレン)、ポリ(メタクリル酸エチル - イソプレン)、ポリ(メタクリル酸プロピル - イソプレン)、ポリ(メタクリル酸ブチル - イソプレン)、ポリ(アクリル酸メチル - イソプレン)、ポリ(アクリル酸エチル - イソプレン)、ポリ(アクリル酸プロピル - イソプレン)、ポリ(アクリル酸ブチル - イソプレン)、ポリ(スチレン - アクリル酸ブチル)、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 - アクリル酸ブチル - アクリル酸)、ポリ(スチレン - アクリル酸ブチル - カルボキシアクリル酸エチル)、ポリ(スチレン - アクリル酸ブチル - アクリロノニトリル)、ポリ(スチレン - アクリル酸ブチル - 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 - メタクリル酸ブチル)、ポリ(スチレン - アクリル酸ブチル - アクリル酸)、ポリ(スチレン - メタクリル酸ブチル - アクリル酸)、ポリ(メタクリル酸ブチル - アクリル酸ブチル)、ポリ(メタクリル酸ブチル - アクリル酸)、ポリアクリロニトリル - アクリル酸ブチル - アクリル酸)およびこれらの混合物が挙げられる。ポリマーは、ブラックコポリマー、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。それに加え、使用可能なポリエステル樹脂としては、ビスフェノールAおよびプロピレンオキシドまたはプロピレンカーボネートの反応生成物から得られるもの、およびこれらの反応生成物とフマル酸とを反応させることによって得られるポリエステル(開示内容全体が本明細書に参考として援用される米国特許第5,227,460号に開示されるような)、およびジメチルテレフタレートと1,3-ブタンジオール、1,2-プロパンジオールおよびペンタエリスリトールとの反応から得られる分枝鎖ポリエステル樹脂が挙げられる。

【0027】

いくつかの実施形態では、ポリ(スチレン - アクリル酸ブチル)をラテックス樹脂として利用してもよい。いくつかの実施形態では、使用して本開示のトナーを作成可能なラテックスのガラス転移温度は、約35 ~ 約75、いくつかの実施形態では、約40 ~ 約70であってもよい。

【0028】

いくつかの実施形態では、界面活性剤または共界面活性剤を含有する水相で、ラテックスを調製してもよい。ポリマーとともに利用してラテックス分散物を作成し得る界面活性剤は、固体分が約0.01 ~ 約15重量%、ある実施形態では、約0.1 ~ 約5重量%の分散物を与えるような量のイオン系界面活性剤または非イオン系界面活性剤であってもよい。

【0029】

1つ以上の界面活性剤を利用してもよい。界面活性剤は、イオン系界面活性剤および/または非イオン系界面活性剤を含んでいてもよい。アニオン系界面活性剤およびカチオン系界面活性剤が用語「イオン系界面活性剤」に包含される。いくつかの実施形態では、界面活性剤を、トナー組成物の約0.01% ~ 約5重量%、例えば、トナー組成物の約0.75% ~ 約4重量%、いくつかの実施形態では、トナー組成物の約1% ~ 約3重量%の量になるように利用してもよい。

【0030】

利用可能な非イオン系界面活性剤の例としては、例えば、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

10

20

30

40

50

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、Rhône-Poulenc から、IGEPAL CA-210 (商標)、IGEPAL CA-520 (商標)、IGEPAL CA-720 (商標)、IGEPAL CO-890 (商標)、IGEPAL CO-720 (商標)、IGEPAL CO-290 (商標)、IGEPAL CA-210 (商標)、ANTAROX 890 (商標)、ANTAROX 897 (商標) として入手可能なジアルキルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノールが挙げられる。適切な非イオン系界面活性剤の他の例としては、SYNPERONIC PE/F、いくつかの実施形態では、SYNPERNIC PE/F 108 として市販されているものを含め、ポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドのブロックコポリマーが挙げられる。

10

【0031】

利用可能なアニオン系界面活性剤としては、サルフェートおよびスルホネート、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレン硫酸ナトリウム、ジアルキルベンゼンアルキルサルフェートおよびジアルキルベンゼンアルキルスルホネート、Aldrich から得ることが可能なアビエチン酸のような酸、第一工業製薬から得られてもよいNEOGEN R (商標)、NEOGEN SC (商標)、NEOGEN RK (商標)、これらの組み合わせなどが挙げられる。他の適切なアニオン系界面活性剤としては、いくつかの実施形態では、The Dow Chemical Company 製のアルキルジフェニルオキシドジスルホネートDOWFAX (商標) 2A1、および / または分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムであるタイカ株式会社 (日本) 製のTAYCA POWER BN2060 が挙げられる。いくつかの実施形態では、これらの界面活性剤および上のアニオン系界面活性剤のいずれかの組み合わせを利用してもよい。

20

【0032】

通常は正に帯電するカチオン系界面活性剤の例としては、例えば、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プロミド、塩化ベンザルコニウム、臭化セチルピリジニウム、C₁₂、C₁₅、C₁₇トリメチルアンモニウムプロミド、四級化ポリオキシエチルアルキルアミンのハロゲン塩、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、Alkaril Chemical Company から入手可能なMIRAPOL (商標) およびALKQUAT (商標)、花王株式会社から入手可能なSANIZOL (商標) (塩化ベンザルコニウム) など、およびこれらの混合物が挙げられる。

30

【0033】

特定の界面活性剤またはこれらの組み合わせの選択、および使用するそれぞれの量は、当該技術分野の技術の範囲内である。

【0034】

いくつかの実施形態では、ラテックスポリマーを作成するために開始剤を加えてもよい。適切な開始剤の例としては、水溶性開始剤 (例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム)、有機過酸化物を含む有機溶解性開始剤、Vazo過酸化物を含むアゾ化合物、例えば、VAZO 64 (商標) (2-メチル-2-2'-アゾビスプロパンニトリル)、VAZO 88 (商標) (2-2'-アゾビスイソブチルアミド無水物)、およびこれらの組み合わせが挙げられる。利用可能な他の水溶性開始剤としては、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)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオニアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチル-プロピオニアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(4-アミノフェニル)-2-メチルプロピオニアミジン]四塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N(フェニルメチル)プロピオニアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N(フェニルメチル)プロピオニアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-2-プロペニルプロピオニアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-

40

50

(2-ヒドロキシ-エチル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、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]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-(イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、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]二塩酸塩、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]二塩酸塩、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]二塩酸塩、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}二塩酸塩、これらの組み合わせなどが挙げられる。

【0035】

10

開始剤を適切な量で、例えば、モノマーの約0.1～約8重量%、いくつかの実施形態では、約0.2～約5重量%の量で加えてよい。

【0036】

(着色剤、連鎖移動剤)

いくつかの実施形態では、ラテックスポリマーを作成するときに、連鎖移動剤を利用してもよい。適切な連鎖移動剤としては、本開示にしたがって乳化重合を行う際にラテックスポリマーの分子量特性を制御するために、例えば、モノマーの約0.1～約10重量%、いくつかの実施形態では、モノマーの約0.2～約5重量%、いくつかの実施形態では、モノマーの約0.5～約3.5重量%の量のドデカンチオール、オクタンチオール、四臭化炭素、これらの組み合わせなどが挙げられる。

20

【0037】

トナー粒子を作成するときに、ワックスをラテックス樹脂および着色剤と合わせてもよい。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%、いくつかの実施形態では、トナー粒子の約5重量%～約20重量%の量で存在していてよい。

【0038】

選択可能なワックスとしては、例えば、重量平均分子量が約500～約20,000、いくつかの実施形態では、約1,000～約10,000のワックスが挙げられる。

【0039】

30

ある実施形態では、乳化凝集プロセスの速度を制御するために、pH調整剤を加えてよい。いくつかの実施形態では、トナー粒子の最終粒径を調整するためにpHの調整を利用してよい。いくつかの実施形態では、トナーの成長を凍結(すなわち、停止)するためにpHの調整を利用してよい。

【0040】

本開示のプロセスで利用されるpH調整剤は、製造される生成物に悪影響を与えない任意の酸または塩基であってもよい。適切な塩基としては、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、および場合によりこれらの組み合わせが挙げられる。適切な酸としては、硝酸、硫酸、塩酸、クエン酸、酢酸、および場合によりこれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態では、pHを上述の所望の値に調整するのに役立つように、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)を加えてよい。

40

【0041】

任意の適切な凝集剤を利用してトナーを作成してもよい。適切な凝集剤としては、例えば、二価のカチオンまた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；ポリケイ酸アルミニウム、例えば、ポリアルミニウムスルホシリケート(PASS)、および塩化アルミニウム、亜硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、カルシウムオキシレート、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、およびこれらの組み合わせを含む水溶性金属であってもよ

50

い。いくつかの実施形態では、樹脂のガラス転移温度 (T_g) より低い温度で、この混合物に凝集剤を加えてよい。

【0042】

トナーを作成す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 0.1% ~ 約 8 重量%、いくつかの実施形態では、約 0.2% ~ 約 5 重量%、他の実施形態では、約 0.5% ~ 約 5 重量% の量で凝集剤を加えてよい。これにより、凝集に十分な量の薬剤が与えられる。

【0043】

粒子の凝集および融着を制御するために、いくつかの実施形態では、凝集剤を長時間にわたってエマルジョンに計量しつつ加えてよい。例えば、この薬剤を、約 5 ~ 約 240 分、いくつかの実施形態では、約 30 ~ 約 200 分かけて混合物に計量しつつ加えてよい。混合物を攪拌状態、いくつかの実施形態では、約 50 rpm ~ 約 1,000 rpm、他の実施形態では、約 100 rpm ~ 約 500 rpm で、上述の樹脂のガラス転移温度より低い温度、いくつかの実施形態では、約 30 ~ 約 90 、いくつかの実施形態では、約 35 ~ 約 70 に維持しつつ、この薬剤の添加を行ってよい。

10

【0044】

いくつかの実施形態では、凝集が終わってから融着の前に、凝集した粒子にシェルを塗布してもよい。

【0045】

シェルを作成するために利用可能な樹脂としては、限定されないが、コアに使用するために上に記載したアモルファス樹脂が挙げられる。このようなアモルファス樹脂は、低分子量樹脂、高分子量樹脂、またはこれらの組み合わせであってよい。

20

【0046】

ある実施形態では、シェルを作成するために利用されるアモルファス樹脂を架橋してもよい。例えば、アモルファス樹脂と架橋剤（時には、本明細書で、いくつかの実施形態では、開始剤と呼ばれる）を合わせることによって架橋が達成されてもよい。適切な架橋剤の例としては、限定されないが、例えば、遊離ラジカルまたは熱開始剤、例えば、コア中のゲルを作成するのに適しているとして上に述べた有機過酸化物およびアゾ化合物が挙げられる。適切な有機過酸化物の例としては、ジアシルペルオキシド、例えば、デカノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドおよびベンゾイルペルオキシド、ケトンペルオキシド、例えば、シクロヘキサンノペルオキシドおよびメチルエチルケトン、アルキルペルオキシエステル、例えば、t - ブチルペルオキシネオデカノエート、2,5 - ジメチル2,5 - ジ(2 - エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、t - アミルペルオキシ 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルペルオキシ 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルペルオキシアセテート、t - アミルペルオキシアセテート、t - ブチルペルオキシベンゾエート、t - アミルペルオキシベンゾエート、o o - t - ブチル o - イソプロピルモノペルオキシカーボネート、2,5 - ジメチル 2,5 - ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、o o - t - ブチル o - (2 - エチルヘキシル)モノペルオキシカーボネートおよび o o - t - アミル o - (2 - エチルヘキシル)モノペルオキシカーボネート、アルキルペルオキシド、例えば、ジクミルペルオキシド、2,5 - ジメチル 2,5 - ジ(t - ブチルペルオキシ)ヘキサン、t - ブチルクミルペルオキシド、- - - ビス(t - ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジ - t - ブチルペルオキシドおよび 2,5 - ジメチル 2,5 - ジ(t - ブチルペルオキシ)ヘキシン - 3、アルキルヒドロペルオキシド、例えば、2,5 - ジヒドロペルオキシ 2,5 - ジメチルヘキサン、クメンヒドロペルオキシド、t - ブチルヒドロペルオキシドおよび t - アミルヒドロペルオキシド、アルキルペルオキシケタール、例えば、n - ブチル 4,4 - ジ(t - ブチルペルオキシ)バレート、1,1 - ジ(t - ブチルペルオキシ)3,3,5 - トリメチルシクロヘキサン、1,1 - ジ(t - ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1 - ジ(t - アミルペルオキシ)シクロヘキサン、2,2 - ジ(t - ブチルペルオキシ)ブタン、エチル 3,3 - ジ(t - ブチルペルオキシ)ブチレートおよびエチル 3,3 - ジ(t - アミルペルオキ

30

40

50

シ) ブチレート、およびこれらの組み合わせが挙げられる。適切なアゾ化合物の例としては、2,2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)、アゾビス-イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シアノシクロヘキサン)、他の同様の既知の化合物、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0047】

架橋剤およびアモルファス樹脂を、架橋したポリエステルゲルを作成するのに十分な時間、十分な温度になるよう合わせてもよい。いくつかの実施形態では、架橋剤およびアモルファス樹脂を、約25～約99、いくつかの実施形態では、約30～約95の温度で、約1分～約10時間、いくつかの実施形態では、約5分～約5時間加熱し、シェルとして使用するのに適した架橋したポリエステル樹脂またはポリエステルゲルを作成してもよい。
10

【0048】

利用する場合、架橋剤は、樹脂の約0.001重量%～約5重量%、いくつかの実施形態では、樹脂の約0.01重量%～約1重量%の量で存在していてもよい。CCAの量は、架橋剤または開始剤が存在する場合には、減らしてもよい。

【0049】

シェルとして1種類のポリエステル樹脂を利用してよく、または、上述のように、いくつかの実施形態では、第1のポリエステル樹脂を他の樹脂と組み合わせてシェルを作成してもよい。複数の樹脂を任意の適切な量で利用してもよい。いくつかの実施形態では、第1のアモルファスボリエステル樹脂、例えば、上の式Iの低分子量アモルファス樹脂は、シェル樹脂全体の約20重量%～約100重量%、いくつかの実施形態では、シェル樹脂全体の約30重量%～約90重量%の量で存在していてもよい。したがって、いくつかの実施形態では、第2の樹脂(いくつかの実施形態では、高分子量アモルファス樹脂)は、シェル樹脂中に、シェル樹脂全体の約0重量%～約80重量%、いくつかの実施形態では、シェル樹脂全体の約10重量%～約70重量%の量で存在していてもよい。
20

【0050】

本開示のトナーは、体積平均直径(「体積平均粒径」とも呼ばれる)が約3ミクロン～約10ミクロン、いくつかの実施形態では、約3.2ミクロン～約8.5ミクロン、いくつかの実施形態では、約3.3ミクロン～約7ミクロン、いくつかの実施形態では、約5.8ミクロンの粒子を含んでいてもよい。上述のように、得られたトナー粒子は、真円度が約0.945～約0.998、約0.950～約0.990、約0.955～約0.980、または約0.960～約0.975であってもよい。球状トナー粒子の真円度がこの範囲に入っている、画像保持部材の表面上に残った球状トナー粒子は、画像保持部材と接触帶電体の接触部分の間を通過するとき、変形するトナーの量は少なく、したがって、トナーの膜生成を防ぐことができ、その結果、長期間にわたって欠陥のない安定な画質を得ることができる。
30

【0051】

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いてもよい。着色剤は、トナー中に、例えば、トナーの約3重量%～約30重量%、またはトナーの約5～約25重量%、または約5～約20重量%の量で含まれていてもよい。
40

【0052】

適切な着色剤の非限定例としては、カーボンブラックが挙げられる。

【0053】

一般的に、選択可能な着色剤は、ブラック、シアン、マゼンタまたはイエロー、およびこれらの混合物である。

【0054】

いくつかの実施形態では、トナー粒子は、所望の場合、または必要な場合、他の任意要
50

素の添加剤も含んでいてもよい。例えば、トナーは、正または負の電荷制御剤を例えれば、トナーの約0.1～約10重量%、いくつかの実施形態では、トナーの約1～約3重量%の量で含んでいてもよい。適切な電荷制御剤の例としては、ハロゲン化アルキルピリジニウムを含む四級アンモニウム化合物；硫酸水素塩；開示内容が全体的に本明細書に参考として援用される米国特許第4,298,672号に開示されているものを含むアルキルピリジニウム化合物；開示内容が全体的に本明細書に参考として援用される米国特許第4,338,390号に開示されているものを含む有機カルフェートおよび有機スルホネートの組成物；セチルピリジニウムテトラフルオロボレート；ジステアリジメチルアンモニウムメチルカルフェート；アルミニウム塩、例えば、BONTRON E84（商標）またはE88（商標）（Hodogaya Chemical）；これらの組み合わせなどが挙げられる。このような電荷制御剤を上述のシェル樹脂と同時に塗布してもよく、またはシェル樹脂を塗布した後に塗布してもよい。

10

【0055】

トナー粒子を、流動補助添加剤を含む外部添加剤粒子とブレンドしてもよく、添加剤は、トナー粒子表面に存在していてもよい。これらの添加剤の例としては、金属酸化物、例えば、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化スズ、これらの混合物など；コロイド状シリカおよびアモルファスシリカ、例えば、AEROSIL（R）、金属塩および脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、酸化アルミニウム、酸化セリウム、およびこれらの混合物を含む）が挙げられる。これらの外部添加剤は、トナーの約0.1重量%～約5重量%、いくつかの実施形態では、それぞれトナーの約0.25重量%～約3重量%の量で存在していてもよい。適切な添加剤としては、米国特許第3,590,000号、第3,800,588号および第6,214,507号に開示されるものが挙げられ、それぞれの開示内容が、全体的に本明細書に援用される。ここで、これらの添加剤を上述のシェル樹脂と同時に塗布してもよく、またはシェル樹脂を塗布した後に塗布してもよい。

20

【0056】

本明細書で使用する場合、「1つの（a）」、「1つの（an）」および「その（the）」は、その内容が他の意味であると明確に示されてない限り、複数の対象物も含む。

【実施例】

【0057】

（実施例1）

30

（融着中に固形分が少ない、過剰に顔料を含む黒色トナーの調製）

420gのDI水、185gのポリ（スチレン-アクリル酸ブチル）ラテックス、56gのワックス分散物、82gの黒色顔料分散物および14gのシアノ顔料分散物を2Lガラス容器と一緒に加えた。内容物を均質化し、5分間均質化しつつ、PAC凝集剤および0.02M HNO₃（27g）を加えた。次いで、200 RPMで一定速度で攪拌しつつ、スラリーを53まで加熱した。粒径が4.5～4.8ミクロンに達したら、シェルラテックス105gを加えた。粒径が5.4～5.9ミクロンに達したら、4%NaOHを加え、スラリーをpH3.3に調整し、3.62gのDow VERSENE（EDTA溶液）を加え、スラリーをpH4.5にし、さらなる量の4%NaOHを加えてpHを5.5にした。攪拌を調整して170 RPMまで下げた。10分後、55にあらかじめ加熱しておいた330gのDI水をスラリーに加え、次いで、96まで加熱した。温度を上げている間に、0.3M HNO₃を用い、85でpHを調整して4.3まで下げた。96に達した後、スラリーのサンプルを30分ごとに採取し、真円度を決定した。真円度が0.953～0.963に達したら、4%NaOHを用いてpHを7.0まで調整した。合計で3時間後に、スラリーを完全に冷却した。温度が68に達したら、4%NaOHを用いてpHを8.8に調整した。完全な冷却を継続し、温度が40未満に下がったら、スラリーを取り出した。得られたトナー粒子は、粒径（D50）が5.654μm、GSDv/nが1.207/1.219、真円度が0.968であった。

40

【0058】

（実施例2）

50

(融着中に固形分が少ない、過剰に顔料を含むシアントナーの調製)

実施例1の手順にしたがうが、但し、実施例1で述べた黒色とシアンを合わせた顔料分散物の代わりに、81gのシアン顔料分散物を使用した。得られたトナー粒子は、粒径(D50)が5.654μm、GSDv/nが1.207/1.246、真円度が0.966であった。

【0059】

(実施例3(反対の実施例))

(標準的な技術を用いた、過剰に顔料を含む黒色トナーの調製)

凝集段階中は、実施例1の手順にしたがった。Dow VERSENE(EDTA溶液)を加えた後、4%NaOHを加え、スラリーをpH5.0に調整し、次いで、96まで加熱した。攪拌を200RPMまで下げた。温度上昇中に、さらなる水の添加は行わなかつた。温度上昇中に70に達したら、0.3M HNO₃を加え、スラリーのpHを4.0に調整した。96で1時間経過後、視覚的な観察から、融着がうまくいっていないことが示された。このスラリーをpH3.6に調整し、次いで、96で2時間後、さらにpH3.0まで下げた。3時間の融着が終了したとき、トナー粒子は、真円度は0.940であった。

フロントページの続き

(72)発明者 メラニー・エル・デイヴィス
カナダ国 オンタリオ州 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 デイビッド・ジェイ・ダブリュ・ロートン
カナダ国 オンタリオ州 エル8イー 4ゼット9 ストーニー・クリーク ウォーターフォード
・クレセント 72

F ターム(参考) 2H500 AA01 AA08 BA11 CA02 CA03 CA04 CA05 EA52A EA57A