

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7703423号

(P7703423)

(45)発行日 令和7年7月7日(2025.7.7)

(24)登録日 令和7年6月27日(2025.6.27)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 G 9/097(2006.01)

G 0 3 G 9/097 3 7 2

G 0 3 G 9/087(2006.01)

G 0 3 G 9/097 3 6 5

G 0 3 G 9/097 3 5 1

G 0 3 G 9/097 3 7 5

G 0 3 G 9/097 3 7 4

請求項の数 20 (全26頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-176043(P2021-176043)

(22)出願日 令和3年10月28日(2021.10.28)

(65)公開番号 特開2022-74081(P2022-74081A)

(43)公開日 令和4年5月17日(2022.5.17)

審査請求日 令和6年10月24日(2024.10.24)

(31)優先権主張番号 17/086,516

(32)優先日 令和2年11月2日(2020.11.2)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

早期審査対象出願

(73)特許権者 596170170

ゼロックス コーポレーション

XEROX CORPORATION

アメリカ合衆国 コネチカット州 068

51-1056 ノーウォーク メリット

7 2 0 1

(74)代理人 100094569

弁理士 田中 伸一郎

(74)代理人 100109070

弁理士 須田 洋之

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トナー組成物及び添加剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

トナー組成物であって、少なくとも1つの非晶質ポリエステル樹脂と1つの結晶性ポリエステル樹脂とを含むエマルション凝集トナー粒子と、界面活性剤と、任意選択的な着色剤と、任意選択的なワックスと、前記エマルション凝集トナー粒子の外面の少なくとも一部分上のポリマートナー添加剤と、を含み、前記ポリマートナー添加剤は、

フッ素化アクリルモノマーを含むポリマー樹脂と、前記ポリマー樹脂の8重量%～40重量%の、2つ以上のビニル基を含有する架橋性モノマーと、前記ポリマー樹脂の0.1重量%～1.5重量%の、窒素含有基を含む電荷制御剤モノマーと、を含む、トナー組成物。

【請求項2】

前記フッ素化アクリルモノマーは、フッ素化アクリレートモノマー又はフッ素化メタクリレートモノマーを含む、請求項1に記載のトナー組成物。

【請求項3】

前記窒素含有基を含む電荷制御剤モノマーは、アクリレートモノマー又はメタクリレートモノマーを含む、請求項1に記載のトナー組成物。

【請求項4】

前記ポリマー樹脂は、非フッ素化疎水性モノマーを更に含む、請求項1に記載のトナー組成物。

【請求項5】

前記ポリマー樹脂は、シクロヘキシルメタクリレートを更に含む、請求項 1 に記載のトナー組成物。

【請求項 6】

前記架橋性モノマーは、ジビニルベンゼンを含む、請求項 1 に記載のトナー組成物。

【請求項 7】

シリカ、チタニア、アルミナ、及び架橋非フッ素化有機表面添加剤の群から選択される少なくとも 1 つの添加剤を更に含む、請求項 1 に記載のトナー組成物。

【請求項 8】

前記エマルション凝集トナー粒子は、約 4 マイクロメートル～約 10 マイクロメートルのサイズを含む、請求項 1 に記載のトナー組成物。

【請求項 9】

ステアレート、酸化セリウム、及びチタン酸ストロンチウムからなる群から選択される洗浄添加剤を更に含む、請求項 1 に記載のトナー組成物。

【請求項 10】

前記ポリマー添加剤は、前記トナー組成物の 0.1 重量パーセント～5 重量パーセントを構成する、請求項 1 に記載のトナー組成物。

【請求項 11】

前記ポリマー添加剤は、25 ナノメートル～250 ナノメートルのサイズを含む、請求項 1 に記載のトナー組成物。

【請求項 12】

現像剤であって、トナー組成物と、トナーキャリアと、を含み、前記トナー組成物は、少なくとも 1 つの非晶質ポリエステル樹脂と 1 つの結晶性ポリエステル樹脂とを含むエマルション凝集トナー粒子と、界面活性剤と、任意選択的な着色剤と、任意選択的なワックスと、前記トナー粒子の外面の少なくとも一部分上のポリマートナー添加剤と、を含み、前記ポリマートナー添加剤は、

フッ素化アクリルモノマーを含むポリマー樹脂と、前記ポリマー樹脂の 8 重量%～40 重量%の、2 つ以上のビニル基を含有する架橋性モノマーと、前記ポリマー樹脂の 0.1 重量%～1.5 重量%の、窒素含有基を含む電荷制御剤モノマーと、を含む、現像剤。

【請求項 13】

前記フッ素化アクリルモノマーは、フッ素化アクリレートモノマー又はフッ素化メタクリレートモノマーを含む、請求項 12 に記載の現像剤。

【請求項 14】

前記窒素含有基を含む電荷制御剤モノマーは、アクリレートモノマー又はメタクリレートモノマーを含む、請求項 12 に記載の現像剤。

【請求項 15】

前記ポリマー樹脂は、非フッ素化疎水性モノマーを更に含む、請求項 12 に記載の現像剤。

【請求項 16】

前記ポリマー樹脂は、シクロヘキシルメタクリレートを更に含む、請求項 12 に記載の現像剤。

【請求項 17】

前記架橋性モノマーは、ジビニルベンゼンを含む、請求項 12 に記載の現像剤。

【請求項 18】

シリカ、チタニア、アルミナ、及び架橋非フッ素化有機表面添加剤の群から選択される添加剤を更に含む、請求項 12 に記載の現像剤。

【請求項 19】

トナー組成物であって、少なくとも 1 つの非晶質ポリエステル樹脂と 1 つの結晶性ポリエステル樹脂とを含むエマルション凝集トナー粒子と、界面活性剤と、

フッ素化アクリルモノマーを含むポリマー樹脂であって、前記ポリマー樹脂の 8 重量%～40 重量%の、2 つ以上のビニル基を含有する架橋性モノマーと、前記ポリマー樹脂の

10

20

30

40

50

0.1重量%～1.5重量%の、窒素含有基の電荷制御剤モノマーと、を含むポリマー樹脂と、を含む、トナー組成物。

【請求項20】

前記ポリマー樹脂は、25ナノメートル～250ナノメートルのサイズを含む、請求項19に記載のトナー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、一般に、トナー組成物、より具体的にはポリマー添加剤を含むトナー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真印刷は、様々なプロセスによって製造され得るトナー粒子を利用する。このようなプロセスの1つには、界面活性剤がラテックスエマルジョンの形成に使用される、トナー粒子を形成するエマルジョン凝集（「EA」）プロセスを含む。例えば、そのようなプロセスの一例として、その開示が参照によりその全体において本明細書に組み込まれる米国特許第6,120,967号を参照されたい。

【0003】

非晶質ポリエステルと結晶性ポリエステルとの組み合わせは、EAプロセスで利用することができる。この樹脂の組み合わせは、より高いエネルギー効率とより速い印刷を可能にする、高い光沢性及び比較的低い融点特性（低溶融、超低溶融、又はULMと呼ばれることもある）をもたらすことができる。EAトナー粒子を有する添加剤の使用は、特に帯電領域において最適なトナー性能を実現するのに重要であり得る。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

トナーで生じ得る問題としては、湿度を含む環境条件に対する感度が挙げられる。例えば、夏季には、高温多湿時に、画像の背景に対してユーザの苦情が生じる。冬季には、寒冷乾燥時に、明るい画像の苦情が生じる。現像剤の経時変化による帯電量の低下が原因で過剰な背景が生じる場合もある。

【0005】

EA ULMトナーの形成に使用される添加剤を改善するための継続的な必要性が存在する。また、相対湿度を含む環境条件に対するトナー組成物の感度を改善する必要性も存在する。

【0006】

様々な実施形態によれば、トナー組成物であって、少なくとも1つの樹脂を含むトナー粒子と、任意選択的な着色剤と、任意選択的なワックスと、トナー粒子の外表面の少なくとも一部分上のポリマー添加剤と、を含む、トナー組成物が記載される。ポリマー添加剤は、フッ素化アクリルモノマーを有するポリマー樹脂と、ポリマー樹脂の8重量%～40重量%の、2つ以上のビニル基を含有する架橋性モノマーと、任意選択的にポリマー樹脂の0.1重量%～1.5重量%の、窒素含有基の電荷制御剤と、を含む。

【0007】

様々な実施形態によれば、現像剤が提供される。現像剤は、トナー組成物及びトナーキャリアを含む。トナー組成物は、少なくとも1つの樹脂を有するトナー粒子と、任意選択的な着色剤と、任意選択的なワックスと、トナー粒子の外表面の少なくとも一部分上のポリマー添加剤と、を含む。ポリマー添加剤は、フッ素化アクリルモノマーを有するポリマー樹脂と、ポリマー樹脂の8重量%～40重量%の、2つ以上のビニル基を含有する架橋性モノマーと、任意選択的にポリマー樹脂の0.1重量%～1.5重量%の、窒素含有基の電荷制御剤モノマーと、を含む。

【0008】

10

20

30

40

50

本明細書には、フッ素化アクリルモノマーを含むポリマー樹脂と、ポリマー樹脂の8重量%～40重量%の、2つ以上のビニル基を含有する架橋性モノマーと、任意選択的にポリマー樹脂の0.1重量%～1.5重量%の窒素含有基と、を含む、トナー添加剤が開示される。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本開示は、トナー粒子と共に使用するためのポリマー添加剤を提供する。

【0010】

得られたポリマーは、トナー組成物との添加剤として使用されてもよく、結果として得られるトナーの相対湿度及び電荷安定性に対する感度を高めることができる。本開示のポリマー添加剤は、他の添加剤と比較して比重に関してより低密度で使用することができ、チタニア及びシリカなどの酸化物を含む無機添加剤と比較して、同等の表面積を被覆するのに必要な材料が重量ではるかに少ない。本開示のポリマー添加剤はまた、ポリマーの形成に使用されるモノマーによって、疎水性及び電荷制御性などの広範な特性を有するトナー粒子も提供できる。

【0011】

実施形態では、トナー組成物は、少なくとも1つの樹脂のトナー粒子を含む。トナー組成物は、任意選択的な着色剤を含んでもよい。トナー組成物は、任意選択的なワックスを含んでもよい。トナー組成物は、トナー粒子の外面の少なくとも一部にポリマートナー添加剤を含む。ポリマートナー添加剤は、フッ素化アクリルモノマーを含むポリマー樹脂と、ポリマー樹脂の8重量%～40重量%の、2つ以上のビニル基を含有する架橋性モノマーと、任意選択的にポリマー樹脂の0.1重量%～1.5重量%の、窒素含有基からなる電荷制御剤モノマーと、を含む。ポリマートナー添加剤は、25ナノメートル～約250ナノメートルのサイズを有する。ポリマートナー添加剤の充填量は、トナー組成物の0.1重量パーセント～5重量パーセントである。

【0012】

ポリマー添加剤の形成に利用され得る好適なフッ素化アクリルモノマーとしては、例えば、2, 4, 6-トリフルオロフェニルアクリレート、ペンタフルオロフェニルアクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート (HDFDMA)、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロヘプチルアクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12-ヘンエイコサフルオロドデシルアクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルメタクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルアクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロデシルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチルアクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2-[(1', 1', 1'-トリフルオロ-2'- (トリフルオロメチル) -2'-ヒドロキシ) プロピル] -3-ノルボルニルメタクリレート、ペルフルオロシクロヘキシル (メタ) アクリレート、及びこれらの任意

10

20

30

40

50

の組み合わせなどが挙げられる。

【0013】

ポリマー添加剤はまた、少なくとも2つのビニル基を有する架橋性モノマーを含む。ポリマー添加剤に使用するのに好適な、少なくとも2つのビニル基を有するモノマーとしては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2,2'-ビス(4-(アクリルオキシ/ジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス(4-(メタクリルオキシ/ジエトキシ)フェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-(メタクリルオキシ/ポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、これらの組み合わせなどが挙げられる。実施形態では、架橋剤はフッ素化されてもよい。好適なフッ素化架橋剤としては、フッ素化ジビニル架橋剤、例えば、1,8-ジビニルペルフルオロ(オクタン)、1,6-ジビニルペルフルオロ(ヘキサン)及び1,4-ジビニルペルフルオロ(ブタン)が挙げられる。

【0014】

フッ素化アクリルモノマーは、コポリマーの約5重量%~ポリマー添加剤の約90重量%、実施形態ではポリマー添加剤の約20重量%~ポリマー添加剤の約92重量%の量でポリマー添加剤中に存在してもよい。

【0015】

少なくとも2つのビニル基を有する架橋性モノマーは、ポリマー添加剤の約8.0重量%~ポリマー添加剤の約40重量%、実施形態ではコポリマーの約10重量%~ポリマー添加剤の約25重量%の量で、このようなポリマー添加剤中に存在してもよい。

【0016】

実施形態では、窒素含有基を含む電荷制御剤モノマーとしては、限定するものではないが、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジプロピルアミノエチルメタクリレート、ジイソプロピルアミノエチルメタクリレート、ジブチルアミノエチルメタクリレート、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0017】

ポリマー添加剤中の窒素含有基を含む電荷制御剤モノマーは、ポリマー添加剤の0.1重量%~1.5重量%、約0.6重量%~1.2重量%、又は約0.7重量%~約1.1重量%である。

【0018】

ポリマー添加剤を形成する方法としては、実施形態では、ポリマー添加剤を形成するために利用されるモノマーのエマルジョン重合が挙げられる。

【0019】

重合プロセスでは、反応物は、混合容器などの好適な反応器に添加されてもよい。適切な量の出発物質を任意選択的に溶媒に溶解してもよく、任意選択的な開始剤を溶液に添加し、少なくとも1種の界面活性剤と接触させてエマルジョンを形成してもよい。コポリマーは、エマルジョン中に形成されてもよく、これは次いで回収され、トナー組成物用のポリマー添加剤として使用され得る。

【0020】

使用する場合、好適な溶媒としては、水及び/又は有機溶媒、例えば、トルエン、ベ

10

20

30

40

50

ンゼン、キシレン、テトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、四塩化炭素、クロロベンゼン、シクロヘキサン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ヘプタン、ヘキサン、塩化メチレン、ペンタン、これらの組み合わせなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0021】

実施形態では、ポリマー添加剤を形成するためのラテックスは、界面活性剤又は共界面活性剤を含有する水相中で、任意選択的に窒素などの不活性ガス下で調製されてもよい。ラテックス分散体を形成するために樹脂と共に利用してもよい界面活性剤は、固体の約0.01～約15重量パーセント、実施形態では、固体の約0.1～約10重量パーセントの量の、イオン性又は非イオン性界面活性剤であり得る。

【0022】

利用され得るアニオン性界面活性剤としては、スルフェート及びスルホネート、ラウリル硫酸ナトリウム（SLS）として知られる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スルフェート及びスルホネート、Aldrichから入手可能なアビエチン酸などの酸、第一工業製薬株式会社から得られるネオゲンR（商標）、ネオゲンSC（商標）、これらの組み合わせなどが挙げられる。他の好適なアニオン性界面活性剤としては、実施形態では、DOWFAX（商標）2A1、Dow Chemical Companyからのアルキルジフェニルオキシドジスルホネート、及び／又はテイカ株式会社（日本）からのテイカパワーBN2060が挙げられ、これらは分枝状ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムである。これらの界面活性剤と前述のアニオン性界面活性剤のいずれかとの組み合わせを、実施形態で利用してもよい。

【0023】

カチオン性界面活性剤の例としては、限定するものではないが、アンモニウム、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ブロミド、塩化ベンザルコニウム、C₁₂、C₁₅、C₁₇トリメチルアンモニウムブロミド、これらの組み合わせなどが挙げられる。他のカチオン性界面活性剤としては、セチルピリジニウムブロミド、四級化ポリオキシエチルアルキルアミンのハロゲン化物塩、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、Alkaryl Chemical Companyから入手可能なMIRAPOL及びALKAQUAT、Kao Chemicalsから入手可能なサニゾール（塩化ベンザルコニウム）、これらの組み合わせなどが挙げられる。実施形態では、好適なカチオン性界面活性剤には、Kao Corp. から入手可能なSANISOLB-50が挙げられ、これは主にベンジルジメチルアルコニウムクロリドである。

【0024】

非イオン性界面活性剤の例としては、限定するものではないが、アルコール、酸及びエーテル、例えば、ポリビニルアルコール、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、ジアルキルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール、これらの組み合わせなどが挙げられる。実施形態では、Rhone-Poulencから市販されている界面活性剤、例えば、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）及びANTAROX 897（商標）を利用することができる。

10

20

30

40

50

【0025】

特定の界面活性剤又はこれらの組み合わせの選択、並びに各々の使用量は、当業者の知識の範囲内である。

【0026】

実施形態では、ポリマー添加剤の形成に使用されるラテックスの形成のために、反応開始剤を添加してもよい。好適な反応開始剤の例としては、水溶性反応開始剤、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム及び過硫酸カリウム、並びに有機過酸化物を含む有機溶媒可溶性反応開始剤、並びにV a z o過酸化物を含むアゾ化合物、例えばV A Z O 64 (商標)、2-メチル2-2'-アゾビスプロパンニトリル、V A Z O 88 (商標)、2-2'-アゾビスイソブチルアミド無水物、及びこれらの組み合わせが挙げられる。利用され得る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)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[N-(4-アミノフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]テトラヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-メチル-N(フェニルメチル)プロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-2-プロペニルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、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]ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、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]ジヒドロクロリド、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]ジヒドロクロリド、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]ジヒドロクロリド、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}ジヒドロクロリド、これらの組み合わせなどが挙げられる。

【0027】

開始剤は、好適な量、例えば、モノマーの約0.1~約8重量パーセント、複数の実施形態では約0.2~約5重量パーセントを添加することができる。

【0028】

エマルションを形成する際、当業者の理解の範囲内の任意の手段を利用して、出発物質、界面活性剤、任意選択的な溶媒、及び任意選択的な開始剤を組み合わせることができる。実施形態では、反応混合物は、温度を約10℃~約100℃、実施形態では約20℃~約90℃、他の実施形態では約45℃~約75℃に維持しながら、約1分間~約72時間、実施形態では約4時間~約24時間混合されてもよい。

【0029】

当業者であれば、反応条件、温度、及び開始剤の充填量の最適化を変化させて、様々な分子量のポリマーを生成することができ、また同等の技術を使用して、構造的に関連した出発物質を重合し得ることを理解するであろう。

【0030】

得られるラテックスは、本開示のポリマー添加剤を有し、当業者の意図の範囲内の任意の手段を利用してトナー粒子に適用され得る。実施形態では、トナー粒子は、ポリマー添加剤を含むラテックスに浸漬されるか、又はこれと共に噴霧されてもよく、したがってそれによりコーティングされ、コーティングされた粒子は、次いで乾燥されて、ポリマーコーティングを上に残すことができる。

【0031】

他の実施形態では、トナー用のポリマー添加剤が形成されると、濾過、乾燥、遠心分離、噴霧乾燥、これらの組み合わせなどを含む、当業者の意図の範囲内の任意の技術によ

10

20

30

40

50

ってラテックスから回収され得る。

【0032】

実施形態では、得られると、トナー用添加剤として利用されるコポリマーは、例えば、凍結乾燥、任意選択的に真空における噴霧乾燥、これらの組み合わせなどを含む、当業者の意図の範囲内の任意の方法によって粉末形態に乾燥され得る。次いで、本開示の乾燥ポリマー添加剤は、機械的衝撃及び／又は静電気引力を非限定的に含む、当業者の意図の範囲内の任意の手段を利用して、トナー粒子に適用することができる。機械的混合装置の例としては、Zeppelin SystemsのHenschel FM高強度ミキサーが挙げられるが、他の混合装置も実施形態で使用されてもよい。

【0033】

コポリマーの粒子は、直径約20ナノメートル～約250ナノメートル、実施形態では直径約40ナノメートル～約150ナノメートルの平均又は中粒径(D50)を有し得る。0.0008～6.54マイクロメートルの範囲の大きさの懸濁粒子の粒径は、Nanotracs 252器具を使用して測定される。この器具は、レーザー光散乱技術を使用し、運動(ブラウン運動)中のそれぞれの粒子から生成されたドップラー偏移光が測定される。これらの偏移によって生成される信号は、粒子のサイズに比例する。信号は、粒径及び粒度分布に数学的に変換される。分析は、外部プローブを使用して、又はプローブを固定試料チャンバに挿入することによって実施され得る。本明細書で使用するとき、用語「D50」は、(別段の指定がない限り体積基準で)試料の50%が当該直径値未満の直径を有する粒子からなっている直径を指す。D50はまた、「平均粒径」とも称され得る。光散乱技術については、Microtracから入手した商標名NIST Traceable Reference Material for Nanotracs Particle Size Analyzersの下で、15mm～150mmの範囲内の直径を有するNISTポリスチレンナノスフェア対照サンプルを使用することができる。

【0034】

ポリマー添加剤として利用されるコポリマーであって、実施形態では、テトラヒドロフラン(THF)などの溶剤に溶解得るコポリマーは、ポリスチレン標準を使用するゲル透過クロマトグラフィー(gel permeation chromatography、GPC)によって測定されるとき、例えば、約40,000～約280,000ダルトン、実施形態では、約60,000～約170,000ダルトンの数平均分子量(M_n)、及びゲル透過クロマトグラフィーによって測定されるとき、例えば、約200,000～約800,000ダルトン、実施形態では、約400,000～約600,000ダルトンの重量平均分子量(M_w)を有し得る。実施形態では、架橋により、架橋樹脂の溶解度が制限されるため、任意の方法によって分子量を測定することは不可能であり得る。

【0035】

ポリマー添加剤として利用されるコポリマーは、約85℃～約140℃、実施形態では、約100℃～約130℃のガラス転移温度(T_g)を有し得る。実施形態では、樹脂の架橋のために T_g を決定することが不可能である場合があり、そのことが、 T_g の検出を困難し得る。実施形態では、本開示のポリマー添加剤を含むトナーのAゾーン電荷は、グラム当たり約-15～約-80マイクロクーロン、実施形態では、グラム当たり約-20～約-60マイクロクーロンであってもよく、一方、本開示のポリマー添加剤を含むトナーのJゾーン電荷は、グラム当たり約-15～約-80マイクロクーロン、実施形態では、グラム当たり約-20～約-60マイクロクーロンであってもよい。

【0036】

本開示のポリマー添加剤は、ポリマー添加剤がトナー粒子の約0.1重量%～トナー粒子の約5重量%、実施形態ではトナー粒子の約0.2重量%～トナー粒子の約2重量%の量で存在するように、トナー粒子と組み合わせられてもよい。

【0037】

したがって、本開示のポリマー添加剤組成物及びプロセスにより、いくつもの異なる組み合わせを利用して、選択した高い摩擦電気帯電特性及び／又は導電率値を有する現象

10

20

30

40

50

剤を配合することができる。

トナー

【0038】

このようにして製造されたポリマー添加剤は、次いで、本開示のトナーを形成するために、任意選択的に着色剤を有するトナー樹脂と組み合わせられてもよい。

樹脂

【0039】

本開示のトナーを形成する際に、任意のトナー樹脂を利用することができる。そのような樹脂は、次に、任意の好適なモノマー又はモノマーで任意の好適な重合方法によって作製されてもよい。実施形態では、樹脂は、エマルジョン重合以外の方法によって調製され得る。更なる実施形態では、樹脂は、縮合重合によって調製され得る。

【0040】

本開示のトナー組成物は、実施形態では、非晶質樹脂を含む。非晶質樹脂は、直鎖状又は分枝状であってもよい。実施形態では、非晶質樹脂は、少なくとも1種の低分子量非晶質ポリエステル樹脂を含み得る。多数の供給源から入手可能な低分子量非晶質ポリエステル樹脂は、例えば、約30℃～約80℃、実施形態では約35℃～約75℃の様々なガラス転移温度を有し得る。本明細書で使用する時、低分子量非晶質ポリエステル樹脂は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）によって測定されるとき、例えば、約1,000～約10,000、実施形態では、約2,000～約8,000、実施形態では、約3,000～約7,000、及び実施形態では、約4,000～約6,000の数平均分子量（ M_n ）を有する。樹脂の重量平均分子量（ M_w ）は、ポリスチレン標準を使用するGPCによって決定されるとき、50,000以下、例えば、実施形態では、約2,000～約50,000、実施形態では、約3,000～約40,000、実施形態では、約10,000～約30,000、及び実施形態では、約18,000～約21,000である。低分子量非晶質樹脂の分子量分布（ M_w/M_n ）は、例えば、約2～約6、実施形態では約3～約4である。低分子量非晶質ポリエステル樹脂は、約8～約20mg KOH/g、実施形態では、約9～約16mg KOH/g、及び実施形態では、約10～約14mg KOH/gの酸価を有し得る。

【0041】

利用され得る直鎖状非晶質ポリエステル樹脂の例としては、ポリ（プロポキシ化ビスフェノールAコフマレート）、ポリ（エトキシ化ビスフェノールAコフマレート）、ポリ（ブチルオキシレート化ビスフェノールAコフマレート）、ポリ（コプロポキシ化ビスフェノールAコエトキシ化ビスフェノールAコフマレート）、ポリ（1,2-プロピレンフマレート）、ポリ（プロポキシ化ビスフェノールAコマレエート）、ポリ（エトキシ化ビスフェノールAコマレエート）、ポリ（ブチルオキシ化ビスフェノールAコマレエート）、ポリ（コプロポキシ化ビスフェノールAコエトキシ化ビスフェノールAコマレエート）、ポリ（1,2-プロピレンマレエート）、ポリ（プロポキシ化ビスフェノールAコイタコネート）、ポリ（エトキシ化ビスフェノールAコイタコネート）、ポリ（ブチレン化ビスフェノールAコイタコネート）、ポリ（コプロポキシ化ビスフェノールAコエトキシ化ビスフェノールAコイタコネート）、ポリ（1,2-プロピレンイタコネート）、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0042】

実施形態では、好適な非晶質樹脂としては、アルコキシ化ビスフェノールAフマレート／テレフタレート系ポリエステル及びコポリエステル樹脂を挙げることができる。実施形態では、好適な非晶質ポリエステル樹脂は、以下の式（I）を有するコポリ（プロポキシ化ビスフェノールAコフマレート）-コポリ（プロポキシ化ビスフェノールAコテレフタレート）樹脂であってよく、

10

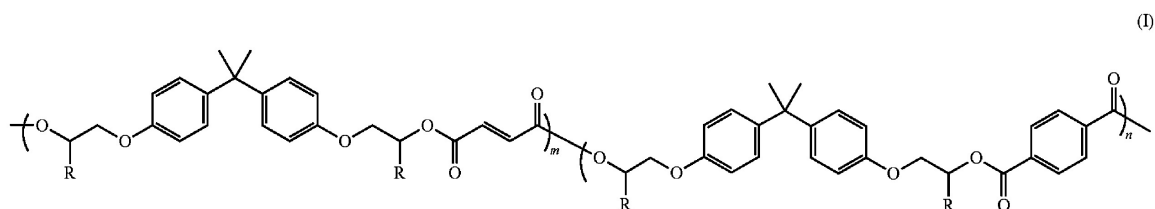
20

30

40

50

【化 1】



式中、Rは水素又はメチル基であってもよく、m及びnはコポリマーのランダム単位を表し、mは約2～10であってもよく、nは約2～10であってもよい。そのような樹脂及びそれらの製造のためのプロセスの例としては、米国特許第6,063,827号に開示されるものが挙げられ、その開示の全容が、参照により本明細書に組み込まれる。

【0043】

実施形態では、低分子量非晶質ポリエステル樹脂は、飽和又は不飽和非晶質ポリエステル樹脂であってもよい。本開示のプロセス及び粒子に選択される飽和及び不飽和非晶質ポリエステルの例示的な例として、ポリエチレンーテレフタレート、ポリプロピレンーテレフタレート、ポリブチレンーテレフタレート、ポリペンチレンーテレフタレート、ポリヘキシレンーテレフタレート、ポリヘプタデンーテレフタレート、ポリオクタレンーテレフタレート、ポリエチレンーイソフタレート、ポリプロピレンーイソフタレート、ポリブチレンーイソフタレート、ポリペンチレンーイソフタレート、ポリヘキシレンーイソフタレート、ポリヘプタデンーイソフタレート、ポリオクタレンーイソフタレート、ポリエチレンーセバケート、ポリプロピレンセバケート、ポリブチレンーセバケート、ポリエチレンーアジパート、ポリプロピレンーアジパート、ポリブチレンーアジパート、ポリペンチレンーアジパート、ポリヘキシレンーアジパート、ポリヘプタデンーアジパート、ポリオクタレンーアジパート、ポリエチレンーグルタラート、ポリプロピレンーグルタラート、ポリブチレンーグルタラート、ポリペンチレンーグルタラート、ポリヘキシレンーグルタラート、ポリヘプタデンーグルタラート、ポリオクタレンーグルタラート、ポリエチレンーピメラート、ポリプロピレンーピメラート、ポリブチレンーピメラート、ポリペンチレンーピメラート、ポリヘキシレンーピメラート、ポリヘプタデンーピメラート、ポリ（エトキシ化ビスフェノールAーフマレート）、ポリ（エトキシ化ビスフェノールAーサクシネート）、ポリ（エトキシ化ビスフェノールAーアジパート）、ポリ（エトキシ化ビスフェノールAーグルタラート）、ポリ（エトキシ化ビスフェノールAーテレフタレート）、ポリ（エトキシ化ビスフェノールAーイソフタレート）、ポリ（エトキシ化ビスフェノールAードデセニルサクシネート）、ポリ（プロポキシ化ビスフェノールAーフマレート）、ポリ（プロポキシ化ビスフェノールAーサクシネート）、ポリ（プロポキシ化ビスフェノールAーアジパート）、ポリ（プロポキシ化ビスフェノールAーグルタラート）、ポリ（プロポキシ化ビスフェノールAーテレフタレート）、ポリ（プロポキシ化ビスフェノールAーイソフタレート）、ポリ（プロポキシ化ビスフェノールAードデセニルサクシネート）、SPAR (Dixie Chemicals)、BECKOSOL (Reichhold Inc.)、ARAKOTE (Ciba-Geigy Corporation)、HETRON (Ashland Chemical)、PARAPLEX (Rohm & Haas)、POLYLITE (Reichhold Inc)、PLASTHALL (Rohm & Haas)、CYGAL (American Cyanamide)、ARMCO (Armco Composites)、ARPOL (Ashland Chemical)、CELANEX (Celanese Eng)、RYNITE (DuPont)、STYPOL (Freeman Chemical Corporation)、及びこれらの組み合わせなどの、任意の様々な非晶質ポリエステルが挙げられる。樹脂はまた、カルボキシ化、スルホン化など、特に所望であれば、例えばナトリウムスルホン化のように官能化されてもよい。

【0044】

低分子量非晶質ポリエステル樹脂のいずれかに好適な重縮合触媒の例としては、テトラアルキルチタネート、ジブチルスズオキシドなどのジアルキルスズオキシド、ジブチルスズジラウレートなどのテトラアルキルスズ、ブチルスズオキシドヒドロキシドなどのジアルキルスズオキシドヒドロキシド、アルミニウムアルコキシド、アルキル亜鉛、ジアルキル亜鉛、酸化亜鉛、酸化第一スズ、又はこれらの混合物が挙げられ、この触媒は、ポリエステル樹脂を生成するために使用される出発材料である二酸又はジエステルに基づいて、例えば、約0.01モル%～約5モル%の量で利用され得る。

【0045】

低分子量非晶質ポリエステル樹脂は、分枝状樹脂であってもよい。本明細書で使用する
とき、用語「分枝状」又は「分枝」は、分枝状樹脂及び／又は架橋樹脂を含む。

10

【0046】

得られる不飽和ポリエステルは、2つの最前部、すなわち、(i)ポリエステル鎖に沿った不飽和部位(二重結合)、及び(ii)カルボキシ基、ヒドロキシ基などの酸塩基反応に適した官能基において、反応性(例えば、架橋性)である。実施形態では、不飽和ポリエステル樹脂は、二酸及び／又は無水物並びにジオールを使用して、溶融重縮合又は他の重合プロセスによって調製される。

【0047】

実施形態では、低分子量非晶質ポリエステル樹脂又は低分子量非晶質樹脂の組み合わせは、DSCによって測定されるとき、例えば、約30℃～約80℃、実施形態では、約35℃～約70℃のガラス転移温度(T_g)を有してもよい。更なる実施形態では、組み合わせた非晶質樹脂は、約130℃で約10～約1,000,000Pa・s、実施形態では、約50～約100,000Pa・sの融解粘度を有してもよい。

20

【0048】

本開示のトナー粒子中の低分子量非晶質ポリエステル樹脂の量は、任意のコア、任意のシェル、又はその両方において、25～約50重量%、実施形態では、約30～約45重量%、及び実施形態では、約35～約43重量%のトナー粒子(すなわち、外部添加剤及び水を除くトナー粒子)の量で存在してもよい。

【0049】

実施形態では、トナー組成物は、少なくとも1種の結晶性樹脂を含む。本明細書で使用する
とき、「結晶性」は、3次元秩序を有するポリエステルを指す。本明細書で使用する
とき、「半結晶性樹脂」は、例えば、約10～約90%、実施形態では、約12～約70%の結晶率を有する樹脂を指す。更に、以下で使用する
とき、「結晶性ポリエステル樹脂」及び「結晶性樹脂」は、特に指定しない限り、結晶性樹脂及び半結晶性樹脂の両方を包含する。

30

【0050】

実施形態では、結晶性ポリエステル樹脂は、飽和結晶性ポリエステル樹脂又は不飽和結晶性ポリエステル樹脂である。

【0051】

多くの供給源から入手可能な結晶性ポリエステル樹脂は、例えば、約30℃～約120℃、実施形態では、約50℃～約90℃の様々な融点を有し得る。結晶性樹脂は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)によって測定されるとき、例えば、約1,000～約50,000、実施形態では、約2,000～約25,000、実施形態では、約3,000～約15,000、及び実施形態では、約6,000～約12,000の数平均分子量(M_n)を有し得る。結晶性樹脂の分子量分布(M_w/M_n)は、例えば、約2～約6、実施形態では約3～約4である。結晶性ポリエステル樹脂は、約2～約20mg KOH/g、実施形態では、約5～約15mg KOH/g、及びの実施形態では、約8～約13mg KOH/gの酸価を有し得る。

40

【0052】

結晶性ポリエステル樹脂の例示的な例としては、ポリ(エチレンーアジパート)、ポリ(プロピレンーアジパート)、ポリ(ブチレンーアジパート)、ポリ(ペンチレンーア

50

ジパート)、ポリ(ヘキシレンーアジパート)、ポリ(オクチレンーアジパート)、ポリ(エチレンーサクシネート)、ポリ(プロピレンーサクシネート)、ポリ(ブチレンーサクシネート)、ポリ(ペンチレンーサクシネート)、ポリ(ヘキシレンーサクシネート)、ポリ(オクチレンーサクシネート)、ポリ(エチレンーセバケート)、ポリ(プロピレンーセバケート)、ポリ(ブチレンーセバケート)、ポリ(ペンチレンーセバケート)、ポリ(ヘキシレンーセバケート)、ポリ(オクチレンーセバケート)、ポリ(ノニレンーセバケート)、ポリ(デシレンーセバケート)、ポリ(ウンデシレンーセバケート)、ポリ(ドデシレンーセバケート)、ポリ(エチレンードデカンジオエート)、ポリ(プロピレンードデカンジオエート)、ポリ(ブチレンードデカンジオエート)、ポリ(ペンチレンードデカンジオエート)、ポリ(ヘキシレンードデカンジオエート)、ポリ(オクチレンードデカンジオエート)、ポリ(ノニレンードデカンジオエート)、ポリ(デシレンードデカンジオエート)、ポリ(ウンデシレンードデカンジオエート)、ポリ(ドデシレンードデカンジオエート)、ポリ(エチレンーフマレート)、ポリ(プロピレンーフマレート)、ポリ(ブチレンーフマレート)、ポリ(ペンチレンーフマレート)、ポリ(ヘキシレンーフマレート)、ポリ(オクチレンーフマレート)、ポリ(ノニレンーフマレート)、ポリ(デシレンーフマレート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(エチレンーアジパート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(プロピレンーアジパート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(ブチレンーアジパート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(ペンチレンーアジパート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(ヘキシレンーアジパート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(オクチレンーアジパート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(エチレンーアジパート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(プロピレンーアジパート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(ブチレンーアジパート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(ペンチレンーアジパート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(ヘキシレンーアジパート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(オクチレンーアジパート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(エチレンーサクシネート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(プロピレンーサクシネート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(ブチレンーサクシネート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(ペンチレンーサクシネート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(ヘキシレンーサクシネート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(オクチレンーサクシネート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(エチレンーセバケート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(プロピレンーセバケート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(ブチレンーbutylenes)ーセバケート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(ペンチレンーセバケート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(ヘキシレンーセバケート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(オクチレンーセバケート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(エチレンーアジパート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(プロピレンーアジパート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(ブチレンーアジパート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(ペンチレンーアジパート)、コポリ(5-スルホイソフタロイル)-コポリ(ヘキシレンーアジパート)、及びこれらの組み合わせなどの任意の様々な結晶性ポリエステルを挙げることができる。

【0053】

結晶性樹脂は、重縮合触媒の存在下で、好適な有機ジオールと好適な有機二酸とを反応させることによる重縮合プロセスによって調製することができる。

【0054】

結晶性ポリエステル樹脂の調製のために選択される有機ジオールの例としては、約2〜約36個の炭素原子を有する脂肪族ジオールが挙げられる。

【0055】

10

20

30

40

50

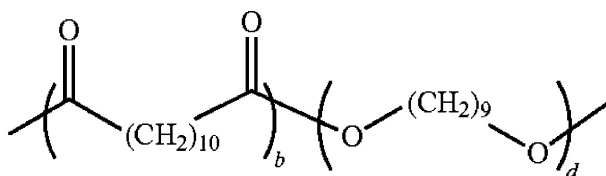
結晶性ポリエステル樹脂の調製に選択される有機二酸又はジエステルの例としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、マロン酸及びメサコン酸、これらのジエステル又はその無水物；並びにアルカリスルホ-有機二酸、例えば、ジメチル-5-スルホ-イソフタレート、ジアルキル-5-スルホ-イソフタレート-4-スルホ-1,8-ナフタル酸無水物、4-スルホ-フタル酸、ジメチル-4-スルホ-フタレート、ジアルキル-4-スルホ-フタレート、4-スルホフェニル-3,5-ジカルボメトキシベンゼン、6-スルホ-2-ナフチル-3,5-ジカルボメトキシベンゼン、スルホ-テレフタル酸、ジメチル-スルホ-テレフタレート、5-スルホ-イソフタル酸、ジアルキル-スルホ-テレフタレート、スルホ-p-ヒドロキシ安息香酸、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノエタンスルホネートのナトリウム、リチウム若しくはカリウム塩、又はこれらの混合物が挙げられる。有機二酸は、例えば、樹脂の約40～約50モルパーセントの量で選択され、アルカリスルホ脂肪族二酸は、樹脂の約1～約10モルパーセントの量で選択することができる。

【0056】

実施形態では、好適な結晶性樹脂は、エチレングリコール又はノナンジオールからなる樹脂、及び以下の式(II)を有するドデカン二酸とフマル酸コモノマーとの混合物を含んでもよく、

【化2】

(II)



式中、bは約5～約2000であり、dは約5～約2000である。

【0057】

半結晶性ポリエステル樹脂が本明細書で使用される場合、半結晶性樹脂としては、ポリ(3-メチル-1-ブテン)、ポリ(ヘキサメチレンカーボネート)、ポリ(エチレン-p-カルボキシフェノキシブチレート)、ポリ(エチレン-酢酸ビニル)、ポリ(ドコシルアクリレート)、ポリ(ドデシルアクリレート)、ポリ(オクタデシルアクリレート)、ポリ(オクタデシルメタクリレート)、ポリ(ベヘニルポリエトキシエチルメタクリレート)、ポリ(エチレンアジパート)、ポリ(デカメチレンアジパート)、ポリ(デカメチレンアゼラート(azelaate))、ポリ(ヘキサメチレンオキサレート)、ポリ(デカメチレンオキサレート)、ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(ブタジエンオキシド)、ポリ(デカメチレンオキシド)、ポリ(デカメチレンスルフィド)、ポリ(デカメチレンジスルフィド)、ポリ(エチレンセバケート)、ポリ(デカメチレンセバケート)、ポリ(エチレンスベラート)、ポリ(デカメチレンサクシネート)、ポリ(エイコサメチレンマロネート)、ポリ(エチレン-p-カルボキシフェノキシウンデカノエート)、ポリ(エチレンジチオンエソフタレート)、ポリ(メチルエチレンテレフタレート)、ポリ(エチレン-p-カルボキシフェノキシバレレート)、ポリ(ヘキサメチレン-4,4'-オキシジベンゾエート)、ポリ(10-ヒドロキシカプリン酸)、ポリ(イソフタルアルデヒド)、ポリ(オクタメチレンドデカンジオエート)、ポリ(ジメチルシロキサン)、ポリ(ジプロピルシロキサン)、ポリ(テトラメチレンフェニレンジアセテート)、ポリ(テトラメチレントリチオジカルボキシレート)、ポリ(トリメチレンドデカンジオエート)、ポリ(m-キシレン)、ポリ(p-キシリレンピメラミド)、及びこれらの組み合わせが挙げられ得る。

【0058】

本開示のトナー粒子中の結晶性ポリエステル樹脂の量は、コア、シェル、又はその両方において、1～約15重量%、実施形態では、約5～約10重量%、及び実施形態では、約6～約8重量%のトナー粒子（すなわち、外部添加剤及び水を除くトナー粒子）の量で存在してもよい。

【0059】

実施形態では、本開示のトナーはまた、少なくとも1種の高分子量分枝状又は架橋非晶質ポリエステル樹脂を含んでもよい。この高分子量樹脂としては、実施形態では、例えば、分枝状非晶質樹脂若しくは非晶質ポリエステル、架橋非晶質樹脂若しくは非晶質ポリエステル、又はこれらの混合物、又は架橋を受けた非架橋非晶質ポリエステル樹脂を挙げることができる。本開示によれば、高分子量非晶質ポリエステルの約1重量%～約100重量%は、分枝状であっても、又は架橋されてもよく、実施形態では、高分子量非晶質ポリエステルの約2重量%～約50重量%は分枝状であっても、又は架橋されていてもよい。

【0060】

本明細書で使用する時、高分子量非晶質ポリエステル樹脂は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）によって測定されるとき、例えば、約1,000～約10,000の数平均分子量（ M_n ）を有してもよい。多数の供給源から入手可能な高分子量非晶質樹脂は、示差走査熱量計（DSC）によって測定されるとき、例えば、約40℃～約80℃、実施形態では、約50℃～約70℃、及び実施形態では、約54℃～約68℃の様々なガラス転移開始温度（ T_g ）を有し得る。実施形態では、直鎖状及び分枝状非晶質ポリエステル樹脂は、飽和又は不飽和樹脂であってもよい。

【0061】

高分子量非晶質ポリエステル樹脂は、直鎖状ポリエステル樹脂を分岐又は架橋することによって調製することができる。三官能性又は多官能性モノマーなどの分岐剤を利用することができ、これらの薬剤は、通常、ポリエステルの分子量及び多分散性を増加させる。好適な分岐剤としては、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジグリセロール、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、これらの組み合わせなどが挙げられる。これらの分岐剤は、樹脂を作製に使用される出発材料である二酸又はジエステルに基づいて、約0.1モル%～約20モル%の有効量で利用することができる。

【0062】

いくつかの実施形態では、架橋ポリエステル樹脂は、フリーラジカル条件下で反応できる不飽和部位を含有する、直鎖非晶質ポリエステル樹脂から作製され得る。いくつかの実施形態では、好適な不飽和ポリエステル系樹脂は、例えば、無水マレイン酸、テレフタル酸、トリメリット酸、フマル酸など、及びこれらの組み合わせなどの二酸及び／又は無水物、並びに、例えば、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールA-プロピレンオキシド付加物など、及びこれらの組み合わせなどのジオールから調製することができる。実施形態では、好適なポリエステルは、ポリ（プロポキシ化ビスフェノールAコーフマル酸）である。

【0063】

実施形態では、架橋分枝状ポリエステルは、高分子量非晶質ポリエステル樹脂として利用され得る。そのようなポリエステル及びそれらの合成方法の例としては、参照によりその開示全体が本明細書に組み込まれる米国特許第6,592,913号に開示されているものが挙げられる。

【0064】

好適なポリオールは、約2～約100個の炭素原子を含有し、少なくとも2つ以上のヒドロキシル基、又はこれらのエステルを有してもよい。ポリオールとしては、グリセロール、ペンタエリスリトール、ポリグリコール、ポリグリセロールなど、又はこれらの混

10

20

30

40

50

合物を含んでもよい。ポリオールはグリセロールを含んでもよい。グリセロールの好適なエステルとしては、グリセロールパルミテート、グリセロールセバケート、グリセロールアジパート、トリアセチントリプロピオニンなどが挙げられる。ポリオールは、反応混合物の約20重量%～約30重量%、実施形態では、反応混合物の約22重量%～約26重量%の量で存在してもよい。

【0065】

実施形態では、高分子量非晶質ポリエステル樹脂の架橋分枝状ポリエステルは、ジメチルテレフタレート、1,3-ブタンジオール、1,2-プロパンジオール、及びペンタエリスリトールの反応から生じるものを含んでもよい。

【0066】

実施形態では、高分子量樹脂、例えば分枝状ポリエステルは、本開示のトナー粒子の表面上に存在してもよい。トナー粒子の表面上の高分子量樹脂はまた、本来粒子状であってもよく、約100ナノメートル～約300ナノメートル、実施形態では約110ナノメートル～約150ナノメートルの直径を有する高分子量樹脂粒子であってもよい。

【0067】

本開示のトナー粒子中の高分子量非晶質ポリエステル樹脂の量は、任意のコア、任意のシェル、又はその両方において、トナーの約25重量%～約50重量%、実施形態では、約30重量%～約45重量%、他の実施形態では、あるいはトナーの約40重量%～約43重量%（すなわち、外部添加剤及び水を除くトナー粒子）であってよい。

【0068】

結晶性樹脂対低分子量非晶質樹脂対高分子量非晶質ポリエステル樹脂の比は、約1:1:98～約98:1:1～約1:98:1、実施形態では約1:5:5～約1:9:9、実施形態では約1:6:6～約1:8:8の範囲であり得る。

界面活性剤

【0069】

実施形態では、トナー組成物を形成するために使用される樹脂、ワックス、及び他の添加剤は、界面活性剤を含む分散液中であってもよい。更に、トナー粒子は、トナーの樹脂及び他の成分を1種以上の界面活性剤内に入れ、エマルジョンを形成し、トナー粒子を凝集し、合着させ、所望により洗浄し、乾燥し、回収する、エマルジョン凝集法によって形成されてもよい。

【0070】

1つ、2つ、又はそれ以上の界面活性剤を利用してもよい。界面活性剤は、イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤から選択され得る。アニオン性界面活性剤及びカチオン性界面活性剤は、用語「イオン性界面活性剤」に包含される。実施形態では、界面活性剤は、トナー組成物の約0.01重量%～約5重量%、例えば、トナー組成物の約0.75重量%～約4重量%、実施形態では、トナー組成物の約1重量%～約3重量%の量で存在するように利用されてもよい。

【0071】

利用され得る非イオン性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ニルフェニルエーテル、ジアルキルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール、Rhône-Poulencから入手可能な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）、及びANTAROX 897（商標）が挙げられる。好適な非イオン性界面活性剤の他の例

10

20

30

40

50

としては、Synperonic PE/F、いくつかの実施形態では、Synperonic PE/F 108として市販されているものを含む、ポリエチレンオキシド及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。

【0072】

利用され得るアニオン性界面活性剤としては、前述のものが挙げられ得る。

カチオン性界面活性剤の例としては、前述のものが挙げられる。

着色剤

【0073】

上記のようにして生成されたラテックス粒子を着色剤に添加して、トナーを生成することができる。実施形態では、着色剤は分散体であってもよい。着色剤分散体は、例えば、約50～約500ナノメートルの体積平均直径、実施形態では約100～約400ナノメートルの体積平均直径のサイズを有するサブミクロン着色剤粒子を含んでもよい。着色剤粒子は、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、又はこれらの組み合わせを含有する水性水相中に懸濁されてもよい。好適な界面活性剤としては、上記の界面活性剤のうち任意のものが挙げられる。実施形態では、界面活性剤はイオン性であってもよく、着色剤の約0.1～約25重量%、実施形態では着色剤の約1～約15重量%の量で分散体中に存在してもよい。

【0074】

本開示によるトナーの形成に有用な着色剤としては、顔料、染料、顔料と染料との混合物、顔料の混合物、染料の混合物などが挙げられる。着色剤は、例えば、カーボンブラック、シアン、イエロー、マゼンタ、レッド、オレンジ、ブラウン、グリーン、ブルー、バイオレット、又はこれらの混合物であってもよい。

【0075】

着色剤が顔料である実施形態では、顔料は、例えば、カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン又はローダミンB（商標）型、レッド、グリーン、オレンジ、ブラウン、バイオレット、イエロー、蛍光着色剤などであってもよい。

【0076】

所望により分散体中の得られるラテックス、及び着色剤分散体を攪拌し、約35℃～約70℃、実施形態では、約40℃～約65℃の温度まで加熱すると、体積平均直径が約2マイクロメートル～約10マイクロメートル、実施形態では、体積平均直径が約5マイクロメートル～約8マイクロメートルのトナー凝集体をもたらす得る。

ワックス

【0077】

任意選択的に、ワックスはまた、樹脂と組み合わせて、トナー粒子を形成してもよい。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%、実施形態ではトナー粒子の約5重量%～約20重量%の量で存在してもよい。

【0078】

選択され得るワックスとしては、例えば、約500～約20,000、実施形態では約1,000～約10,000の重量平均分子量を有するワックスが挙げられる。使用され得るワックスとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリブテンワックスなどのポリオレフィン、カルナバワックス、ライスワックス、キャンドリラワックス、木ろう、及びホホバ油などの植物系ワックス、蜜蝋などの動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレジン、パラフィンワックス、微結晶ワックス、及びFischer-Tropschワックスなどの鉱物系ワックス及び石油系ワックス、ステアリルステアレート及びベヘニルベヘネートなどの高級脂肪酸及び高級アルコールから得られるエステルワックス、ステアリン酸ブチル、オレイン酸プロピル、グリセリドモノステアレート、グリセリジステアレート、及びペンタエリスリトールテトラベヘネートなどの高級脂肪酸及び一価又は多価低級アルコールから得られるエステルワックス、ジエチレングリコールモノステアレート、ジプロピレングリコールジステアレート、ジグリセリルジステアレート、及びトリグリセリルテトラステアレートなどの高級脂肪酸及び多価アルコー

ルマルチマーから得られるエステルワックス、ソルビタンモノステアレートなどのソルビタン高級脂肪酸エステルワックス、並びにコレステリルステアレートなどのコレステロール高級脂肪酸エステルワックスが挙げられる。

トナーの調製

【0079】

トナー粒子は、当業者の意図の範囲内の任意の方法によって調製され得る。トナー粒子の製造に関する実施形態は、エマルション凝集プロセスに関して以下に記載されているが、それぞれの開示が、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる米国特許第5,290,654号及び同第5,302,486号に開示されている懸濁法及びカプセル化法など、化学プロセスを含む、任意の好適なトナー粒子の調製方法が使用されてもよい。実施形態では、トナー組成物及びトナー粒子は、凝集及び合着プロセスによって調製してよく、このプロセスでは、小粒径の樹脂粒子が適切なトナー粒径に凝集され、次いで、最終的なトナー粒子の形状及び形態を達成するために合着される。

【0080】

実施形態では、トナー組成物は、任意選択的なワックス、及び任意の他の所望の又は必要な添加剤の混合物と、任意選択的に上記の界面活性剤中で上記の樹脂を含むエマルションとを凝集させることと、次いで凝集混合物を合着させることと、を含むプロセスなどの、エマルション凝集プロセスによって調製され得る。混合物は、任意選択的なワックス又は他の材料（任意選択的に界面活性剤を含む分散体（複数可）中にあり得る）をエマルション（樹脂を含有する2種以上のエマルションの混合物であり得る）に添加することによって調製されてもよい。得られた混合物のpHは、例えば、酢酸、硝酸などの酸によって調整することができる。実施形態では、混合物のpHは、約2～約4.5に調整され得る。加えて、実施形態では、混合物は均質化されてもよい。混合物が均質化される場合、均質化は、毎分約1000～約6,000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好適な手段によって達成してもよい。

【0081】

上記混合物の調製に続いて、凝集剤を混合物に添加してもよい。任意の好適な凝集剤を利用して、トナーを形成してもよい。好適な凝集剤としては、例えば、二価カチオン又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、ポリ塩化アルミニウム（polyaluminum chloride、PAC）などのポリアルミニウムハロゲン化物、又は対応する臭化物、フッ化物、若しくはヨウ化物、ポリアルミニウムスルホシリケート（polyaluminum sulfosilicate、PASS）などのポリケイ酸アルミニウム、及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、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、オキシ酸カルシウム、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、を含む水溶性金属塩、及びこれらの組み合わせであってよい。実施形態では、凝集剤は、樹脂のガラス転移温度（T_g）未満の温度で混合物に添加されてもよい。

【0082】

凝集剤は、混合物中の樹脂の約0.1重量%～約8重量%、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%の量のトナーを形成するために利用される混合物に添加されてもよい。これは、凝集のために十分な量の薬剤を提供する。

シェル樹脂

【0083】

実施形態では、凝集後であるが合着前に、シェルを凝集粒子に適用してもよい。

【0084】

シェルを形成するために利用され得る樹脂としては、コアで使用するための上記の非晶質樹脂が挙げられるが、これらに限定されない。このような非晶質樹脂は、低分子量樹脂、高分子量樹脂、又はこれらの組み合わせであってよい。実施形態では、本開示によ

10

20

30

40

50

るシェルを形成するために使用され得る非晶質樹脂として、上記式 I の非晶質ポリエステルを挙げることができる。

【0085】

いくつかの実施形態では、シェルを形成するために使用される非晶質樹脂は、架橋されてもよい。例えば、架橋は、非晶質樹脂を、本明細書では時に実施形態において反応開始剤と称される架橋剤と組み合わせることによって達成され得る。好適な架橋剤の例としては、例えば、コア内にゲルを形成するのに好適な、上記の有機過酸化物及びアゾ化合物などのフリーラジカル又は熱反応開始剤が挙げられるが、これらに限定されない。

【0086】

架橋剤及び非晶質樹脂は、架橋ポリエステルゲルを形成するのに十分な時間及び十分な温度で組み合わせられてもよい。実施形態では、架橋剤及び非晶質樹脂を、約 25℃～約 99℃、実施形態では、約 30℃～約 95℃の温度まで、約 1 分～約 10 時間、実施形態では約 5 分～約 5 時間の時間にわたって加熱して、シェルとして使用するのに好適な架橋ポリエステル樹脂又はポリエステルゲルを形成してもよい。

【0087】

使用される場合、架橋剤は、樹脂の約 0.001% 重量%～約 5 重量%、実施形態では樹脂の約 0.01% 重量%～約 1 重量%の量で存在してもよい。CCA の量は、架橋剤又は反応開始剤の存在下で減らすことができる。

合体

【0088】

所望の粒径への凝集及び任意選択的なシェルの適用に続いて、粒子は次に所望の最終形状に合着されてもよく、その合着は、例えば、約 45℃～約 100℃、実施形態では約 55℃～約 99℃の温度に混合物を加熱し（この温度は、トナー粒子を形成するために利用される樹脂のガラス転移温度以上であってもよい）、及び／又は攪拌を、例えば、約 100 rpm～約 400 rpm、実施形態では約 200 rpm～約 300 rpm へと低減することによって達成される。融着された粒子は、所望の形状が達成されるまで、SYSMEX FPIA 2100 アナライザなどを用いて、形状係数又は真円度を測定され得る。

【0089】

合着は、約 0.01～約 9 時間、実施形態では約 0.1～約 4 時間の期間にわたって達成されてもよい。

後続の処理

【0090】

実施形態では、凝集及び／又は合着後、トナー凝集体を更に合着するため、混合物の pH を、約 3.5～約 6、実施形態では約 3.7～約 5.5 まで、例えば酸で、低下させることができる。好適な酸としては、例えば、硝酸、硫酸、塩酸、クエン酸、及び／又は酢酸が挙げられる。添加される酸の量は、混合物の約 0.1～約 30 重量パーセント、実施形態では混合物の約 1～約 20 重量パーセントであってもよい。

【0091】

混合物を冷却し、洗浄し、乾燥させてもよい。冷却は、約 20℃～約 40℃、実施形態では約 22℃～約 30℃の温度で、約 1 時間～約 8 時間、実施形態では約 1.5 時間～約 5 時間にわたるものであってもよい。

【0092】

実施形態では、合着したトナースラリーの冷却は、例えば、氷、ドライアイスなどの冷却媒体を添加し、約 20℃～約 40℃、実施形態では、約 22℃～約 30℃の温度までの急速冷却を行うことによる急冷を含んでもよい。急速冷却は、例えば、約 2 リットル未満、実施形態では、約 0.1 リットル～約 1.5 リットルなどの少量のトナーに対して実現可能であり得る。例えば、サイズが約 10 リットルを超えるなどより大きなスケールのプロセスでは、トナー混合物の急速冷却は、トナー混合物中への冷却媒体の導入、又はジャケットによる反応器冷却の使用のいずれによっても、実現可能でも実用的でもない場合がある。

10

20

30

40

50

【0093】

次に、トナースラリーを洗浄してもよい。洗浄は、約7～約12のpH、実施形態では約9～約11のpHで実施してもよい。洗浄は、約30℃～約70℃、実施形態では、約40℃～約67℃の温度であってよい。洗浄は、脱イオン水中にトナー粒子を含む濾過ケーキを濾過及び再スラリー化することを含んでもよい。濾過ケーキは、脱イオン水によって1回以上洗浄してもよく、又はスラリーのpHを酸で調整して約4のpHで1回の脱イオン水洗浄、続いて任意選択的に1回以上の脱イオン水洗浄によって洗浄してもよい。

【0094】

乾燥は、当業者の意図の範囲内の任意の方法によって実施してもよい。凍結乾燥、噴霧乾燥、及びA l j e t乾燥機などの瞬間気流乾燥を含む、任意の好適なトナー粒子の乾燥方法を使用してもよい。乾燥は、粒子の水分レベルが設定ターゲットである約1重量%、実施形態では約0.7重量%未満を下回るまで継続してもよい。

添加剤

【0095】

実施形態では、トナー粒子は、所望又は必要に応じて、上記の本開示のポリマー添加剤、並びに他の任意の添加剤を含有してもよい。例えば、トナーは、例えば、トナーの約0.1～約10重量%、実施形態ではトナーの約1～約3重量%の量で正又は負の電荷制御剤を含んでもよい。好適な電荷制御剤の例としては、アルキルピリジニウムハロゲン化合物を含む第四級アンモニウム化合物、二硫酸塩、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる米国特許第4,298,672号に開示されるものを含む、アルキルピリジニウム化合物、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる米国特許第4,338,390号に開示されるものを含む、有機硫酸塩及びスルホン酸塩組成物が挙げられる。

【0096】

また、流動助剤添加剤を含む形成後に、トナー粒子外部添加剤粒子と配合することもでき、この添加剤は、トナー粒子の表面上に存在してもよい。これらの添加剤の例としては、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化スズ、これらの混合物などの金属酸化物と、A E R O S I L（登録商標）などのコロイダルシリカ及びアモルファスシリカ、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムを含む金属塩及び脂肪酸金属塩、又はU N I L I N 700などの長鎖アルコール、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0097】

一般に、シリカは、トナー流、摩擦帯電増強、混合制御、改善された現像及び転写安定性、並びにより高いトナーブロッキング温度のために、トナー表面に適用されてもよい。T i O₂は、改善された相対湿度（RH）安定性、摩擦帯電制御、並びに改善された現像及び転写安定性のために適用されてもよい。ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム及び／又はステアリン酸マグネシウムは、所望により、潤滑特性、現像剤伝導度、摩擦帯電増強を提供するための外部添加剤として使用されてもよく、これにより、トナーと担体粒子との間の接触数を増加させることによってより高いトナー電荷及び電荷安定性を可能にする。実施形態では、F e r r o C o r p o r a t i o nから入手される、Z i n c S t e a r a t e Lとして知られる市販のステアリン酸亜鉛を使用してもよい。外部表面添加剤は、コーティングと共に、又はコーティングなしで使用されてもよい。

【0098】

これらの外部添加剤の各々は、トナーの約0重量%～約3重量%、実施形態では、トナーの約0.25重量%～約2.5重量%の量で存在し得るが、添加剤の量は、これらの範囲外とすることができる。実施形態では、トナーは、例えば、約0重量%～約3重量%のチタニア、約0重量%～約3重量%のシリカ、及び約0重量%～約3重量%のステアリン酸亜鉛を含み得る。

【0099】

実施形態では、本開示のポリマー添加剤に加えて、トナー粒子はまた、トナー粒子の約0.1重量%～約5重量%、実施形態では、トナー粒子の約0.2重量%～約2重量%

の量のシリカと、トナー粒子の約 0 重量%～約 3 重量%、実施形態では、トナー粒子の約 0.1 重量%～約 1 重量%の量のチタニアを有し得る。

現像剤

【0100】

このように形成されたトナー粒子は、現像剤組成物に配合され得る。トナー粒子を担体粒子と混合して、2 成分現像剤組成物を得ることができる。現像剤中のトナー濃度は、現像剤の総重量の約 1 重量%～約 25%、実施形態では、現像剤の総重量の約 2 重量%～約 15%であってよい。

キャリア

【0101】

トナーと混合するために利用され得る担体粒子の例には、トナー粒子の極性とは反対の極性の電荷を摩擦電氣的に得ることができる粒子が含まれる。好適な担体粒子の例示的な例には、顆粒状ジルコン、粒状ケイ素、ガラス、銅、ニッケル、フェライト、鉄フェライト、二酸化ケイ素などが含まれる。他の担体としては、米国特許第 3,847,604 号、同第 4,937,166 号、及び同第 4,935,326 号に開示されているものが挙げられる。

【0102】

実施形態では、好適な担体は、約 0.5 重量%～約 10 重量%、実施形態では、約 0.7 重量%～約 5 重量%の、例えばメチルアクリレート及びカーボンブラックなどを含む導電性ポリマー混合物を、米国特許第 5,236,629 号及び同第 5,330,874 号に記載されたプロセスを使用してコーティングされた、例えば、径約 25～約 100 μm 、実施形態では、径約 50～約 75 μm の鋼コアを含んでもよい。

【0103】

担体粒子は、様々な好適な組み合わせで、トナー粒子と混合することができる。濃度は、トナー組成物の約 1 重量%～約 20 重量%であってよい。しかしながら、異なるトナー及び担体百分率を使用して、所望の特性を有する現像剤組成物を得ることができる。

撮像

【0104】

トナーは、静電複写又は電子写真プロセスに利用することができ、米国特許第 4,295,990 号に開示されているものが挙げられ、その開示は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。実施形態では、任意の既知の種類の現像システムが、例えば、磁気ブラシ現像、ジャンピング単一構成現像、ハイブリッドスカベンジレス現像 (HSD) などを含む、現像装置において使用され得る。これらの及び類似の開発システムは、当業者の意図の範囲内である。

【0105】

上述の方法のいずれか 1 つのような好適な現像方法を介して画像がトナー／現像剤で形成されると、画像は、次いで、紙などの画像受容媒体に転送され得る。実施形態では、トナーを、フューザーロール部材を利用する現像装置での現像に使用してよい。

【0106】

以下の実施例は、本開示の実施形態を説明するために提出される。これらの実施例は、例示のみを意図しており、本開示の範囲を限定することを意図するものではない。また、別途記載のない限り、割合及び百分率は重量による。

【実施例】

【0107】

フッ素化添加ラテックスの調製。

本明細書で使用されるフッ素化有機添加ラテックスは、全て、2 L ベンチスケールで調製した。今回の実施化では、多数のラテックスを使用した。全てのラテックスは、モノマー比を変更することを出いて、同じ一般的なプロセス及び配合物の充填量で作製した。詳細を以下の表 1 に示す。

【0108】

10

20

30

40

50

比較実施例 1：0 % のジビニルベンゼン（DVB）を用いたフッ素化有機添加ラテックスの合成。

【0109】

P4 型インペラを備えた 2 L のブッヒリアクターで、30 % 固体の Calfoam SLS（ラウリル硫酸ナトリウム）界面活性剤 6.5 g を 816 g の脱イオン水（DIW）に添加した。反応中に窒素流を通過させることにより、反応器を脱酸素状態にした。反応器を 77 °C まで昇温し、rpm を 400 に設定した。別個に、2 つの P4 型インペラを備えた 1 L のガラス容器で、319.5 g のトリフルオロエチルメタクリレート（TFEMA）、6.5 g の Calfoam SLS 界面活性剤（30 % 固体）及び 416 g の DIW を一緒に（450 rpm で）混合することによって、モノマーエマルションを調製した。モノマーエマルションから 37.1 g を取り出し、77 °C の 2 L 反応器にポンプ注入した。DIW 34.3 g 中の過硫酸アンモニウム 1.22 g から調製された反応開始剤溶液を、シードエマルション添加後 20 分かけて添加した。残りのモノマーエマルションを 120 分かけて反応器に供給した。モノマーエマルションを半分添加したところで、反応器内の rpm を 450 rpm に上げた。モノマー供給の終了時に、ラテックスは、77 °C で 1 時間の後処理プロセスを使用し、続いて 87 °C までの 2 時間の昇温及び 87 °C での 1 時間の保持により、エマルション重合工程の終了時の残留モノマーを減少させた。結果として、粒径 99 nm で 20 % の固体を含有するラテックスを得た。

10

【0110】

比較実施例 2：DVB 0 % でのフッ素化有機添加ラテックスの合成。比較実施例 1 における上記と同じプロセス及び配合物。

20

【0111】

比較実施例 3：CHMA 及び 25 % の DVB に 0.8 % の DMAEMA を用いて調製した非フッ素化有機添加ラテックスの合成。2 つの P4 型インペラ及び凝縮器を備えた 300 Gal 反応器で、0.942 kg の Calfoam SLS 界面活性剤（30 % 固体）を 444 kg の DIW に添加した。反応中に窒素流を通過させることにより、反応器を脱酸素状態にし、凝縮器も使用した。反応器を 77 °C まで昇温し、rpm を 59 に設定した。別個に、1 つの P4 型インペラを備えた 100 Gal 反応器で、126 kg の CHMA、42.45 kg の DVB、1.358 kg の DMAEMA、5.92 kg の Calfoam SLS 界面活性剤（30 % 固体）及び 221.1 kg の DIW を一緒に（28 rpm で）混合することによって、モノマーエマルションを調製した。モノマーエマルションから 0.369 kg を取り出し、77 °C の 300 Gal 反応器にポンプ注入した。DIW 7.045 kg 中の過硫酸アンモニウム 0.645 kg から調製された反応開始剤溶液を、シードエマルション添加後 15 分かけて添加した。残りのモノマーエマルションを 120 分かけて 300 Gal 反応器に供給した。モノマーエマルションの半分以上を添加したところで、反応器中の rpm を 66 rpm に上げた。モノマー供給の終了時に、凝縮器をオフにする。ラテックスは、77 °C で 1 時間の後処理プロセスを受け、続いて 87 °C までの 2 時間の昇温及び 87 °C での 1 時間の保持により、エマルション重合工程の終了時の残留モノマーを減少させる。また、後処理プロトコル中、0.1 重量 % の NaOH 溶液を用いてラテックスの pH を 30 分ごとに ≥ 6.0 に調整した。結果として、粒径 98 nm で 20 % の固体を含有するラテックスを得て、25 マイクロメートルのフィルタバッグに通して濾過した。ラテックスを、3D 粉末塗布用に噴霧乾燥した。

30

40

【0112】

実施例 2：DVB を用いたフッ素化有機添加ラテックスの合成。20 % の DVB 及び 80 % の TFEMA を使用した以外は、上記の比較実施例 1 と同様である。

【0113】

実施例 3：DVB を用いたフッ素化有機添加ラテックスの合成。30 % の DVB 及び 70 % の TFEMA を使用した以外は、上記の比較実施例 1 と同様である。

【0114】

実施例 4：CHMA 及び DVB を用いたフッ素化有機添加ラテックスの合成。30 %

50

のDVB、35%のTFEMA、及び35%のCHMAを使用した以外は、上記の比較実施例1と同様である。

【0115】

DVBは不純物を有するため、上記実施例及び比較実施例の全てにおいて、実際のDVB含有量は樹脂に添加される量の55%である。以下の表に、配合物中に添加されるDVBの量と、更に約0.55x配合物中の添加量であるDVBの実際の含有量と、を示す。DVB中の不純物の大部分は、コポリマーにも組み込まれるエチルビニルベンゼンである。

【表1】

表1 フッ素化ラテックス

	サンプル	比較実施例1	比較実施例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
	配合	100% TFEMA/ 0%DVB	100% TFEMA/ 0%DVB	90% TFEMA/ 10%DVB	80% TFEMA/ 20%DVB	70% TFEMA/ 30%DVB	35% TFEMA/ 35%CHMA/ 30%DVB
	実際のDVB	0%	0%	5.5%	11%	16.5%	16.5%
	SLS分配	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
ふるい分け前	D50[nm]	98.9	102.4	70.8	63.8	76.2	82.7
	D95[nm]	145.3	154.4	103.5	91.9	122.5	116.8
	SD	0.02354	0.02523	0.01628	0.01409	0.02443	0.01821
25μmの ふるい分け後	D50[nm]	100.6	106.4	70.4	65.4	95.7	83.8
	D95[nm]	147.4	147.7	107.4	98.7	182.45	121.8
	SD	0.02305	0.02149	0.01766	0.01669	0.03875	0.01916
	pH	2.58	2.51	2.53	2.44	2.44	2.1
	残留モノマー TFEMA/ CHMA/ DVB [ppm]	714/ NA/ NA	411/ NA/ NA	75/ NA/ 0	9/ NA/ 0	7/ NA/ 0.8	nd/ 140/ Nd

NA=該当なし、nd=検出されない

トナー添加剤の経時変化による平坦化試験。

【0116】

Xerox 700 Digital Color Pressの親材であるシアンのエコトナーに、20%のSAC（表面積被覆率）でラボ用SKM Millにてそれぞれの添加剤を単独で配合した。20%のSACに対応する充填量の重量%を表2に示す。

【表2】

表2. トナー配合物に対する添加剤充填量

添加剤	密度	サイズ	充填量
比較実施例1	1.47	101	1.30
比較実施例3	1.14	98	0.98
実施例1	1.47	70	0.91
実施例2	1.47	65	0.84
実施例3	1.47	96	1.23

【0117】

トナーごとに、30gのXerox 700 Digital Color Pressキャリアを、60mLのガラス瓶中の1.50gの配合トナーと共に使用した。これにより、5%のトナー濃度、すなわちTCが得られた。試料を、21.1℃及び10%RHのJゾーンで調節し、次いで、Turbulaミキサー上で合計2時間混合し、SEM用の試料を15分、30分、1時間、及び2時間で採取した。SEM画像を検査し、有機ポリマー添加物が平坦化され、球状でなくなっている場合は失敗と評価した。次いで、生存時間は、粒子が球状のままである最長時間とした。したがって、粒子が2時間で平坦化し

た場合、生存時間は1時間である。表3に示すように、30%のDVB添加まで生存時間は増加した。トナーがゼログラフィ現像ハウジング内に留まることが予想される最大時間は120分であるため、120分以降は試験を継続しなかった。トナー添加剤として使用するには、フッ素化ポリマー添加剤をゼログラフィ用途用に適度に堅牢にするため、純度55%で添加された約20重量%のDVB、又は11重量%のDVB含有量が必要であり、最高性能を得るには、純度55%で添加された約30重量%のDVB、又は16.5重量%のDVB含有量が必要であり得る。

【表3】

表3. 平坦化までの生存時間

ID	入力DVB	実際のDVB	平坦化までのSEM生存時間(分)	コメント
比較実施例1	0%	0%	0	15分で平坦化
実施例2	20%	11%	60	120分である程度の平坦化
実施例3	30%	16.5%	120	試験終了時に平坦化なし

10

単一添加剤の帯電試験。

【0118】

前述のようにトナーを配合したが、この場合、それぞれの添加剤の100%のSACを配合物に使用した。この場合、トナー表面は添加剤で完全に被覆されるため、トナーの性能は、表面添加剤に左右されることになる。このようにして、それぞれの添加剤の相対性能の直接比較を得た。トナーの帯電性、ブロッキング、及び凝集力をトナーごとに評価し、表4に示した。

20

【0119】

RX50は、参照として本明細書に含まれる典型的な中粒径のシリカトナー用添加剤である。Jゾーンでは、電荷は非常に良好な負電荷であるが、RH感度は非常に高い。Aゾーンの比は、Jゾーンの値の0.35のみであるため、Aゾーンは、Jゾーンの電荷の35%しか保持しない。このように、シリカ単独は、非常に良好な低凝集力を提供して、良好な流動性を示し、非常に良好なブロッキングの開始を提供するものの、許容できない添加剤である。

【0120】

CHMA/25%DVB/0.8%DMAEMAである比較実施例3の非フッ素化添加剤は、正帯電性添加剤である。電荷は、両方のゾーンにおいて非常に類似しており、より良好なRH感度を示している。値が非常に低いため、RH比はかなり近似している。よりサイズの大きい添加剤は、よりサイズの小さい一次添加剤よりも流動性が悪くなるため、この添加剤の流動凝集力は、そのサイズの大きさから良好ではない。ブロッキングは、同じく非常に良好である。

30

【0121】

TFEMAポリマー有機添加剤は、非常に高く負に帯電し、シリカのJゾーン電荷のほぼ2倍、及びAゾーン電荷のほぼ4倍である。非常に高い負電荷にもかかわらず、RH比は非常に良く、JゾーンからAゾーンへと電荷の75%を維持している。更に、大きいサイズにもかかわらず、流動性は、RX50よりも実際わずかに良好であり、ブロッキングもかなり改善されている。

40

【表4】

表4. 配合された単一添加剤				摩擦帯電			流動	ブロッキング 開始
添加剤	密度	サイズ (nm)	重量%	Aゾーン	Jゾーン	A/Jゾーン比	凝集力%	°C
実施例3	1.47	76	5.6	-82	-111	0.75	8	57.0
RX50	2.20	40	4.4	-22	-63	0.35	11	55.7
比較 実施例3	1.14	98	5.6	+3	+6	~0.5	21	54.0

【0122】

50

実施例3のTFEMAポリマー添加剤単独は、シリカよりも明らかに負に帯電し、典型的に電子写真プリンタで使用されるものよりも負に帯電し、この添加剤を使用してより低い電荷を提供する方法が多く存在する。

【0123】

例えば、フッ素化ポリマー添加剤はより小さいSACで利用され得、電荷を低下することになる。

【0124】

前述のように、TFEMAとCHMAなどの非フッ素化ポリマー添加剤とのコポリマーを利用して、例えば、TFEMAの非常に負の電荷とCHMAのわずかに正の電荷との間の任意の所望の電荷レベルに調整することができる。この電荷は、シリカを帯電時により良好なRH感度に置き換えることもでき、又はシリカ／チタニアの組み合わせのより良好なRH感度及びより低い電荷に直接置き換えることもできる。

【0125】

RX50シリカと類似の電荷を提供する別の選択肢として、より小さいSACのフッ素化添加剤をより小さいSACの非フッ素化CHMA添加剤と混合し、合計充填量を60%〜約130%とすることで、これら2つの添加剤の間の電荷を得ることができる。

【0126】

あるいは、フッ素化ポリマー添加剤は、例えばH2050のような正のシリカと混合されてもよい。

【0127】

フッ素化ポリマー添加剤は、電荷を低減するのに非常に効果的なアルミナ添加剤と混合されてもよい。

【0128】

加えて、米国特許第8,663,886号において、CHMAと共に使用されるDMAEMAなどのポリマー添加剤に、アミンなどの正帯電性モノマーを添加して電荷を低下させることが可能である。

【0129】

上記に開示したもの並びに他の特徴及び機能の変形、又はそれらの代替物が、他の異なるシステム又はアプリケーションに組み合わされてもよいことが理解されるであろう。現在予想されていないか又は予測されていないそこでの様々な代替物、修正物、変形物、又は改善物は、以後に当業者によって作製されてもよく、これらはまた、以下の特許請求の範囲によって包含される。

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

〔1〕 トナー組成物であって、少なくとも1つの樹脂を含むトナー粒子と、任意選択的な着色剤と、任意選択的なワックスと、前記トナー粒子の外面の少なくとも一部分上のポリマーコートナー添加剤と、を含み、前記ポリマーコートナー添加剤は、

フッ素化アクリルモノマーを含むポリマー樹脂と、前記ポリマー樹脂の8重量%〜40重量%の、2つ以上のビニル基を含有する架橋性モノマーと、任意選択的に前記ポリマー樹脂の0.1重量%〜1.5重量%の、窒素含有基を含む電荷制御剤と、を含む、トナー組成物。

〔2〕 前記フッ素化アクリルモノマーは、フッ素化アクリレートモノマー又はフッ素化メタクリレートモノマーを含む、前記〔1〕に記載のトナー組成物。

〔3〕 前記電荷制御剤モノマー窒素は、アクリレートモノマー又はメタクリレートモノマーを含む、前記〔1〕に記載のトナー組成物。

〔4〕 前記ポリマー樹脂は、非フッ素化疎水性モノマーを更に含む、前記〔1〕に記載のトナー組成物。

〔5〕 前記ポリマー樹脂は、シクロヘキシルメタクリレートを更に含む、前記〔1〕に記載のトナー組成物。

〔6〕 前記架橋性モノマーは、ジビニルベンゼンを含む、前記〔1〕に記載のトナー組成物。

10

20

30

40

50

〔7〕シリカ、チタニア、アルミナ、及び架橋非フッ素化有機表面添加剤の群から選択される少なくとも1つの添加剤を更に含む、前記〔1〕に記載のトナー組成物。

〔8〕前記トナー粒子は、約4マイクロメートル～約10マイクロメートルのサイズを有するエマルジョン凝集トナーを含む、前記〔1〕に記載のトナー組成物。

〔9〕ステアレート、酸化セリウム、及びチタン酸ストロンチウムからなる群から選択される洗浄添加剤を更に含む、前記〔1〕に記載のトナー組成物。

〔10〕前記ポリマー添加剤は、前記トナー組成物の0.1重量パーセント～5重量パーセントを構成する、前記〔1〕に記載のトナー組成物。

〔11〕前記ポリマー添加剤は、25ナノメートル～250ナノメートルのサイズを含む、前記〔1〕に記載のトナー組成物。

〔12〕現像剤であって、トナー組成物と、トナーキャリアと、を含み、前記トナー組成物は、少なくとも1つの樹脂を含むトナー粒子と、任意選択的な着色剤と、任意選択的なワックスと、前記トナー粒子の外面の少なくとも一部分上のポリマートナー添加剤と、を含み、前記ポリマートナー添加剤は、

フッ素化アクリルモノマーを含むポリマー樹脂と、前記ポリマー樹脂の8重量%～40重量%の、2つ以上のビニル基を含有する架橋性モノマーと、任意選択的に前記ポリマー樹脂の0.1重量%～1.5重量%の、窒素含有基からなる電荷制御剤モノマーと、を含む、現像剤。

〔13〕前記フッ素化アクリルモノマーは、フッ素化アクリレートモノマー又はフッ素化メタクリレートモノマーを含む、前記〔12〕に記載の現像剤。

〔14〕前記電荷制御剤モノマー窒素は、アクリレートモノマー又はメタクリレートモノマーを含む、前記〔12〕に記載の現像剤。

〔15〕前記ポリマー樹脂は、非フッ素化疎水性モノマーを更に含む、前記〔12〕に記載の現像剤。

〔16〕前記ポリマー樹脂は、シクロヘキシルメタクリレートを更に含む、前記〔12〕に記載の現像剤。

〔17〕前記架橋性モノマーは、ジビニルベンゼンを含む、前記〔12〕に記載の現像剤。

〔18〕シリカ、チタニア、アルミナ、及び架橋非フッ素化有機表面添加剤の群から選択される添加剤を更に含む、前記〔12〕に記載の現像剤。

〔19〕トナー添加剤であって、

フッ素化アクリルモノマーを含むポリマー樹脂と、前記ポリマー樹脂の8重量%～40重量%の、2つ以上のビニル基を含有する架橋性モノマーと、任意選択的に前記ポリマー樹脂の0.1重量%～1.5重量%の、窒素含有基の電荷制御剤と、を含む、トナー添加剤。

〔20〕前記ポリマー樹脂は、25ナノメートル～250ナノメートルのサイズを含む、前記〔1〕に記載のトナー添加剤。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
G 0 3 G 9/087 3 3 1

弁理士 服部 博信

- (72)発明者 リチャード・フィリップ・ネルソン・ヴェレジン
カナダ オンタリオ州 エル5エル 5ティー6 ミシサガ, ドーバークレセント 3 2 1 8
- (72)発明者 キンバリー・ディー・ノセラ
カナダ オンタリオ州 エル9ジー 4ゼット7 アンカスター, アンダーソンコート8 5
- (72)発明者 レイサ・ロドリゲス・ディアス
カナダ オンタリオ州 エル7エヌ 2シー3 バーリントン, ウォーカーズライン 1 9 8
- (72)発明者 メラニー・リン・デイビス
カナダ 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 7 3
- (72)発明者 クォン・ヴォン
カナダ オンタリオ州 エル9シー 3エイチ5 ハミルトン, アマンドastreet 4 5

審査官 中澤 俊彦

- (56)参考文献 特開昭62-039877 (JP, A)
特開昭59-003445 (JP, A)
特開平07-005725 (JP, A)
特開平05-281782 (JP, A)
特開昭62-039878 (JP, A)
特開2012-133357 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G 0 3 G 9/097
G 0 3 G 9/087