

(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2015-75764
(P2015-75764A)**

(43) 公開日 平成27年4月20日(2015.4.20)

(51) Int.Cl.

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

F 1

G03G 9/08
G03G 9/08 365
G03G 9/08 321
G03G 9/08 381

テーマコード(参考)

2H500

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2014-192420 (P2014-192420)
 (22) 出願日 平成26年9月22日 (2014.9.22)
 (31) 優先権主張番号 14/051,839
 (32) 優先日 平成25年10月11日 (2013.10.11)
 (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 YK1 国際特許事務所
 (72) 発明者 ジュアン・エイ・モラリストゥティレイド
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14467 ヘンリエッタ ブランチブルック・ドライブ 96

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エマルジョン凝集トナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】トナーと融合サブシステムコンポーネントとの相互作用を決定する1つの要因であり、定着、オフセット性能、画像永続性に影響を及ぼす、トナーのレオロジーを調節することができるトナー組成物を提供する。

【解決手段】トナー粒子は、弾性モジュラスが約100Paから約1050Paの範囲にあり、そして/または粘性モジュラスが約100Paから約1000Paの範囲にある。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

弾性モジュラスが 100 Pa から 1050 Pa の範囲にあるトナー粒子を含む組成物。

【請求項 2】

弾性モジュラスが、300 Pa から 1025 Pa の範囲にある、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

弾性モジュラスが、500 Pa から 1000 Pa の範囲にある、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

室温で、トナー粒子の表面の 1 % から 10 % が、少なくとも 1 つのワックスを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

55 で、トナー粒子の表面の 5 % から 20 % が、少なくとも 1 つのワックスを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

75 で、トナー粒子の表面の 40 % から 85 % が、少なくとも 1 つのワックスを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

粘性モジュラスが 100 Pa から 1000 Pa の範囲にあるトナー粒子を含む組成物。

【請求項 8】

トナー粒子は、少なくとも 1 つの樹脂を含み、前記少なくとも 1 つの樹脂は、ポリエステル樹脂を含まない、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

トナー粒子を含む組成物であって、トナー粒子は、弾性モジュラスが 100 Pa から 1050 Pa の範囲にあり、かつ粘性モジュラスが 500 Pa から 1000 Pa の範囲にあり、トナー粒子は、連続合体プロセスによって形成される、組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、レオロジー性質を向上させたトナー組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

エマルジョン凝集 (EA) トナーが、印刷物および / またはゼログラフィック画像を形成する際に用いられる。エマルジョン凝集技術は通常、直径が例えば 5 から 500 ナノメートルの小さいサイズの樹脂粒子のエマルジョンラテックスを形成するものであり、これは、樹脂を、必要であれば任意で溶媒と共に、水中で加熱することによる、またはラテックスを、エマルジョン重合を利用して水中に製造することによるものである。着色剤分散系（例えば、水中に分散した顔料の分散系）が、任意でさらなる樹脂と共に、別途形成されてよい。着色剤分散系は、エマルジョンラテックス混合物に加えられてよく、続いて凝集剤もしくは錯体形成剤が加えられてもよいし、および / またはその他の方法で凝集が開始されて、凝集トナー粒子が形成されてもよい。凝集トナー粒子は、合体 / 融合が可能のように加熱されてよく、これによって凝集融合トナー粒子が達成される。

【0003】

例示的なエマルジョン凝集トナーとして、アクリレート系トナーが挙げられる。従来の EA プロセスにおいて、バッチプロセスが、トナーを調製するために用いられ得る。バッチプロセスは、長いプロセシング時間を特徴としており、多くのエネルギーを消費する。加熱 / 合体プロセスが特に、時間およびエネルギー集約的である。これは、バッチ全体が、合体の起こる所望の合体温度に加熱され、かつ当該温度にて維持されるためである。例えば、EA トナーの大規模生産において、トナーの温度を所望の合体温度に上昇させ、か

10

20

30

40

50

つ合体ステップを実行するには、少なくとも 10 時間はかかり得る。

【0004】

その上、バッチプロセスにおいて、攪拌下にある壁ではジャケット温度が高く、かつ流体速度が低くなり、リアクタ壁に汚れが付着する虞がある。これにより、生産サイクルにおいて、ジャケットからベッセル内の流体への熱移動を回復させるために、クリーニングのためのさらなる休止時間が必要となる。このさらなる休止時間により、あるセット数のバッチ後にクリーニングを可能にするように生産サイクルを延長してランするための総時間がさらに増す。

【0005】

さらに、バッチプロセスにおいて、トナーのレオロジーを調節または調整することは困難である。トナー粒子のレオロジーは、トナーと融合サブシステムコンポーネントとの相互作用を決定する 1 つの要因である。粒子の粘性および弾性は、クリース面積、定着、オフセット性能、さらには画像永続性に影響を及ぼすことが知られている。レオロジーが適切でないと、ストリーク、スポットおよびスマッジ等の欠陥が導かれる虞がある。これらの欠陥は、基質に付着していないトナー、完全に溶融していないトナー、またはフューザロール、クリーニングウェブおよびストリッピングフィンガを汚染しているトナーが原因であり得る。媒体上の定着が悪いといった他の問題が観察される虞がある。

【0006】

従って、レオロジー性質を向上させるトナーの向上が必要とされている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本開示は、弾性モジュラスが 100 Pa から 1050 Pa の範囲にあるトナー粒子を含むトナー組成物を提供する。

【0008】

本開示はまた、粘性モジュラスが 100 Pa から 1000 Pa の範囲にあるトナー粒子を含むトナー組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

トナー粒子を含む組成物もまた本明細書中に記載され、トナー粒子は、弾性モジュラスが 100 Pa から 1050 Pa の範囲にあり、そして / または粘性モジュラスが 500 Pa から 1000 Pa の範囲にあり、トナー粒子は、連続合体プロセスによって形成される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図 1】図 1 は、トナー粒子の一方の群がバッチプロセスで生産され、他方の群が連続プロセスで生産されたこと以外、同じ配合のトナー粒子間の弾性モジュラスを比較するグラフである。

【図 2】図 2 は、トナー粒子の一方の群がバッチプロセスで生産され、他方の群が連続プロセスで生産されたこと以外、同じ配合のトナー粒子間の粘性モジュラスを比較するグラフである。

【図 3】図 3 は、トナー粒子の一方の群がバッチプロセスで生産され、他方の群が連続プロセスで生産されたこと以外、同じ配合のトナー粒子間の異なる温度でのトナー粒子の表面上のワックス量を比較するグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本開示は、レオロジー性質を向上させたトナー粒子を提供する。例えば、弾性モジュラスおよび粘性モジュラスは、以前のプロセスと比較して、例えば、バッチプロセスによって完全に生産されるトナー粒子と比較して、向上し得る。トナー粒子は任意で、コア / シェル構造を有してよい。本開示の方法によって生産されるトナー粒子は任意で、高光沢ト

10

20

30

40

50

ナー粒子である。

【0012】

トナー粒子

本明細書中に記載されるトナー粒子は、バッチプロセスによって完全に生産される同トナーと比較して、レオロジー性質が向上した（弹性モジュラスまたは粘性モジュラス等の向上）。本明細書中に記載されるトナー粒子は、弹性モジュラスが100Paから1050Pa、300Paから1025Pa、または500Paから1000Paの範囲にあり得る。本明細書中に記載される方法によって生産されるトナー粒子は、粘性モジュラスが100Paから1000Pa、500Paから900Pa、または600Paから850Paの範囲にあり得る。

10

【0013】

トナー粒子を、本明細書中に記載されるプロセスに曝すことによって、弹性モジュラスは、完全にバッチプロセスによって生産された同トナーと比較して、5%から75%、例えば8%から70%、または9%から65%減少し得る。また、トナー粒子を本明細書中に記載されるプロセスに曝すことによって、トナーの粘性モジュラスは、完全にバッチプロセスによって生産された同トナーと比較して、5%から65%、10%から60%、または15%から55%減少し得る。

【0014】

弹性モジュラスおよび粘性モジュラスは、例えば、レオメータ（例えば、ARES-G2パラレルプレートレオメータ）を用いて測定され得る。弹性モジュラスおよび粘性モジュラスを測定する場合、トナー粒子は、0.8グラムのトナー粒子を5バーの圧力下で圧縮し、かつ圧力を0.3分間保持することによって、1インチのペレットに圧縮されてよい。出発サンプル温度は100であり、サンプルが220の温度に達するまで、20ずつ上昇する。対数周波数スイープが、各温度で、毎秒0.1ラジアンから毎秒100ラジアンにて実行され、10%の歪みでディケードあたり5つのデータ点が収集される。

20

【0015】

エマルジョン／凝集トナー粒子は、任意でコア／シェル構造（以下に議論される）を有するトナー粒子であってよく、本明細書中に記載される方法によって生産され得、通常、少なくともラテックスエマルジョンポリマー樹脂および着色剤分散系に由来する。トナー粒子はまた、ワックスおよび任意で他の添加剤を含み得る。

30

【0016】

樹脂

トナーに使用するラテックスを調製するのに適した任意のモノマーが利用されてよく、例えば、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、これらの組合せ等がある。

【0017】

ラテックスを形成するために用いられる樹脂は、結晶性および／またはアモルファスであってよく、少なくとも1つのポリマー（1つから20のポリマー、または3つから10のポリマー等）を含んでよい。例示的なポリマーとして、スチレンアクリレート、スチレンブタジエン、スチレンメタクリレート、より具体的には、ポリ（スチレン-アルキルアクリレート）、ポリ（スチレン-1,3-ジエン）、ポリ（スチレン-アルキルメタクリレート）、ポリ（スチレン-アルキルアクリレート-アクリル酸）、ポリ（スチレン-1,3-ジエン-アクリル酸）、ポリ（スチレン-アルキルメタクリレート-アクリル酸）、ポリ（アルキルメタクリレート-アルキルアクリレート）、ポリ（アルキルメタクリレート-アリールアクリレート）、ポリ（アリールメタクリレート-アルキルアクリレート）、ポリ（アルキルメタクリレート-アクリル酸）、ポリ（スチレン-アルキルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸）、ポリ（スチレン-1,3-ジエン-アクリロニトリル-アクリル酸）、ポリ（アルキルアクリレート-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（メチルスチレン-ブタジエン）、ポリ（メチルメタクリレート-ブタジエン）、ポリ（エチルメタクリレート-ブタジエン）、ポリ（ブ

40

50

ロピルメタクリレート - ブタジエン)、ポリ(ブチルメタクリレート - ブタジエン)、ポリ(メチルアクリレート - ブタジエン)、ポリ(エチルアクリレート - ブタジエン)、ポリ(プロピルアクリレート - ブタジエン)、ポリ(ブチルアクリレート - ブタジエン)、ポリ(スチレン - イソブレン)、ポリ(メチルスチレン - イソブレン)、ポリ(メチルメタクリレート - イソブレン)、ポリ(エチルメタクリレート - イソブレン)、ポリ(プロピルメタクリレート - イソブレン)、ポリ(ブチルメタクリレート - イソブレン)、ポリ(メチルアクリレート - イソブレン)、ポリ(エチルアクリレート - イソブレン)、ポリ(プロピルアクリレート - イソブレン)、ポリ(ブチルアクリレート - イソブレン)、ポリ(スチレン - プロピルアクリレート)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート)、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 - ブチルアクリレート - アクリル酸)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート - メタクリル酸)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート - アクリロニトリル)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート - 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 - イソブレン)、ポリ(スチレン - ブチルメタクリレート)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート - アクリル酸)、ポリ(スチレン - ブチルメタクリレート - アクリル酸)、ポリ(ブチルメタクリレート - ブチルアクリレート)、ポリ(ブチルメタクリレート - アクリル酸)、ポリ(アクリロニトリル - ブチルアクリレート - アクリル酸)、およびこれらの組合せが挙げられる。ポリマーは、ブラック、ランダムまたは交互コポリマーであってよい。ポリエステル樹脂が任意で、ラテックスを製造するために用いられる樹脂から除外されてよい。

10

20

30

40

50

【0018】

例えば、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート)が、ラテックスを形成する樹脂として利用されてよい。この例示的なラテックスのガラス遷移温度は、35から75(40から70等)であってよい。

【0019】

界面活性剤

トナー粒子は、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と接触し、エマルジョンが形成され、トナー粒子が凝集し、合体し、任意で洗浄および乾燥され、そして回収されるエマルジョン凝集方法によって形成されてよい。

【0020】

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」によって包含される。界面活性剤は、トナー組成物の0.01から5wt%(トナー組成物の重量の0.75から4wt%、またはトナー組成物の1から3wt%等)の量で存在してよい。

【0021】

開始剤

開始剤が、ラテックス形成のために加えられてよい。適切な開始剤の例として、水可溶性開始剤(過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムおよび過硫酸カリウム等)、および有機質可溶性開始剤(有機過酸化物およびアゾ化合物(Vazo過酸化物(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等)が挙げられる)が挙げられる)、ならびにこれらの組合せが挙げられる。開始剤は、適切な量で加えられてよい(モノマーの0.1から8wt%、または0.2から5wt%等)。

【0022】

連鎖移動剤

連鎖移動剤が、ラテックスを形成する際に利用されてもよい。適切な連鎖移動剤として、例えば、ドデカンチオール、オクタンチオール、四臭化炭素、これらの組合せ等が挙げられる。利用される場合、連鎖移動剤は、本開示に従ってエマルジョン重合が行われると

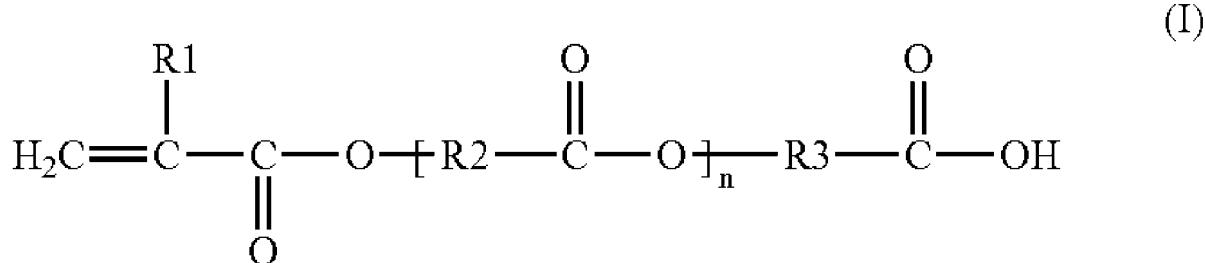
、ポリマーの分子量性質が調節されるように、モノマーの0.1から10重量%（0.2から5重量%等）の量で存在してよい。

【0023】

安定化剤

安定化剤が、ラテックスを形成する際に用いられてよい。適切な安定化剤として、カルボン酸官能基を有するモノマーが挙げられる。このような安定化剤は、以下の式（I）のものであってよく：

【化1】



式中、R1は、水素またはメチル基であり；R2およびR3は独立して、1から12個の炭素原子を含有するアルキル基、またはフェニル基から選択され；nは、0から20、または1から10である。このような安定化剤の例として、ベータカルボキシエチルアクリレート（-CEA）、ポリ(2-カルボキシエチル)アクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート、これらの組合せ等が挙げられる。利用され得る他の安定化剤として、例えば、アクリル酸およびその誘導体が挙げられる。

【0024】

カルボン酸官能基を有する安定化剤はまた、少量の金属イオン（ナトリウム、カリウムおよび/またはカルシウム等）を含有してよく、より良好なエマルジョン重合結果が達成される。金属イオンは、カルボン酸官能基を有する安定化剤の0.001から10重量%（カルボン酸官能基を有する安定化剤の0.5から5重量%等）の量で存在してよい。

【0025】

存在する場合、安定化剤は、トナーの0.01から5重量%、例えば、トナーの0.05から2重量%の量で加えられてよい。

【0026】

トナー製剤化プロセスにおいて利用され得るさらなる安定化剤として、塩基（金属水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウムが挙げられる）等）、および任意でこれらの組合せが挙げられる。また、安定化剤として有用なものとして、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、これらの組合せ等がある。安定化剤として、水酸化ナトリウム中に溶解するケイ酸ナトリウムを含有する組成物が挙げられ得る。

【0027】

pH調整剤

pH調整剤が、エマルジョン凝集プロセスの速度を調節するために、加えられてよい。pH調整剤は、生産される産物に悪影響を及ぼさない任意の酸または塩基であってよい。適切な塩基として、金属水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム等）、および任意でこれらの組合せが挙げられ得る。適切な酸として、硝酸、硫酸、塩酸、クエン酸、酢酸、および任意でこれらの組合せが挙げられる。pH調整剤は、例えば、トナー粒子が凝集される速度を増減させるために、凝集プロセス中に加えられてよい。

【0028】

ワックス

10

20

30

40

50

ポリマーバインダ樹脂に加えて、トナーはまた、ワックス（単一タイプのワックスまたは2種類以上のワックスの混合物）を含有してもよい。単一のワックスが、例えば、特定のトナー性質（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、荷電および／または融合特性、光沢、ストリッピング、オフセット性質等）を向上させるために、トナー製剤に加えられてよい。あるいは、ワックスの組合せが、多数の性質をトナー組成物に付与するために加えられてよい。

【0029】

適切なワックスの例として、天然の植物蠟、天然の動物蠟、鉱物ワックス、合成ワックス、および官能化ワックスから選択されるワックスが挙げられる。天然の植物蠟として、例えば、カルナバ蠟、キャンデリラ蠟、ライスワックス、木蠟、ホホバオイル、和蠟およびベーベリ蠟が挙げられる。天然の動物蠟の例として、例えば、蜜蠟、パニックワックス（panic wax）、ラノリン、ラックワックス（lack wax）、セラック蠟および鯨蠟が挙げられる。鉱物系ワックスとして、例えば、パラフィンワックス、微結晶性ワックス、モンタンワックス、オゾケライトワックス、セレシンワックス、ペトロラタムワックス、および石油ワックスが挙げられる。合成ワックスとして、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；高級脂肪酸および高級アルコールから得られるエステルワックス（ステアリルステアレートおよびベヘニルベヘネート等）；高級脂肪酸および一価または多価低級アルコールから得られるエステルワックス（ブチルステアレート、プロピルオレエート、グリセリドモノステアレート、グリセリドジステアレート、およびペンタエリトリートールテトラベヘネート等）；高級脂肪酸およ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（ジエチレングリコールモノステアレート、ジグリセリルジステアレート、ジプロピレングリコールジステアレートおよびトリグリセリルテトラステアレート等）；ソルビタン高級脂肪酸エステルワックス（ソルビタンモノステアレート等）；コレステロール高級脂肪酸エステルワックス（コレステリルステアレート等）；ポリプロピレンワックス；ならびにこれらの混合物が挙げられる。

10

20

20

30

40

【0030】

ワックスは、Allied Chemical および Baker Petrolite から市販されているポリプロピレンおよびポリエチレン（例えば Baker Petrolite の POLYWAX（商標）ポリエチレンワックス）、Michelman Inc. および the Daniels Products Company 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、三洋化成株式会社から入手可能なVISCOL 550-P（低重量平均分子量ポリプロピレン）、ならびに類似の材料から選択されてよい。市販のポリエチレンは通常、分子量（Mw）が500から2,000（1,000から1,500等）であり、用いられる市販のポリプロピレンは、分子量が1,000から10,000である。官能化ワックスの例として、アミン、アミド、イミド、エステル、第四級アミン、カルボン酸また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（全て Johnson Diversey, Inc. から入手可能））、ならびに塩素化ポリエチレンおよびポリプロピレン（Allied Chemical、Baker Petrolite Corporation および Johnson Diversey, Inc. から市販）が挙げられる。ポリエチレンおよびポリプロピレン組成物は、英国特許第1442835号明細書に記載されるものから選択されてよい（参照によってその全開示が本明細書中に組み込まれる）。

50

【0031】

トナーは、乾量ベースで、例えば、トナーの1から25wt%（トナーの3から15wt%等）；トナーの5から20wt%、またはトナーの5から11wt%の任意の量で、ワックスを含有してよい。

50

【0032】

一部の場合において、そして一部の画像化系について、トナー粒子の表面上のワックスにより、トナー粒子は、例えばフューザロールにくっ付き得る。これにより、不所望のスマッシングまたはスミアリングが導かれる虞がある。

【0033】

着色剤

トナーはまた、少なくとも1つの着色剤を含有してもよい。着色剤または顔料として、顔料、染料、顔料および染料の混合物、顔料の混合物、染料の混合物等が挙げられる。「着色剤」は、特定の顔料または他の着色剤成分として指定されない限り、例えば、着色剤、染料、顔料および混合物に言及する。着色剤は、顔料、染料、これらの混合物、カーボンブラック、マグネタイト、ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブルー、ブラウン、およびこれらの混合物を、組成物の総重量に基づいて、0.1から35wt%（1から25wt%等）の量で含んでよい。

10

【0034】

着色剤（カーボンブラック、シアン、マゼンタ、および/またはイエロー着色剤等）は、所望の色をトナーに与えるのに十分な量で組み込まれる。一般に、顔料または染料は、固体ベースで、トナー粒子の1から35wt%（5から25wt%、または5から15wt%等）に及ぶ量で用いられる。

20

【0035】

凝固剤

本明細書中に記載されるトナーを製造するエマルジョン凝集プロセスにおいて用いられる凝固剤として、一価の金属凝固剤、二価の金属凝固剤、ポリイオン凝固剤等が挙げられる。本明細書中で用いられる「ポリイオン凝固剤」は、原子価が少なくとも3、少なくとも4、または少なくとも5である金属種から形成される塩または酸化物（金属塩または金属酸化物等）である凝固剤に言及する。適切な凝固剤として、例えば、アルミニウムベースの凝固剤（ポリアルミニウムハロゲン化物（ポリフッ化アルミニウムおよびポリ塩化アルミニウム（PAC）等）、ポリアルミニウムシリケート（ポリアルミニウムスルホシリケート（PASS）等）、ポリアルミニウム水酸化物、ポリアルミニウムホスフェート、アルミニウムサルフェート等）が挙げられる。他の適切な凝固剤として、テトラアルキルチタネート、ジアルキルスズ酸化物、テトラアルキルスズ酸化水酸化物、ジアルキルスズ酸化水酸化物、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、亜鉛酸化物、酸化第一スズ、ジブチルスズ酸化物、ジブチルスズ酸化水酸化物、テトラアルキルスズ等が挙げられる。凝固剤がポリイオン凝固剤である場合、凝固剤は、存在する任意の所望のポリイオン原子数を有してよい。例えば、適切なポリアルミニウム化合物は、2から13（3から8等）のアルミニウムイオンが化合物中に存在してよい。

30

【0036】

凝固剤は、トナー粒子中に、粒子の凝集中に組み込まれてよい。従って、凝固剤は、トナー粒子中に、外部添加剤を除いて、そして乾量ベースで、トナー粒子の0から5wt%（トナー粒子の0から3wt%を超える等）の量で存在してよい。

40

【0037】

凝集剤

錯体形成を引き起こすことができる任意の凝集剤が、本開示のトナーを形成する際に用いられてよい。アルカリ土類金属および遷移金属の双方の塩が、凝集剤として利用され得る。アルカリ土類塩が選択されると、ラテックス樹脂コロイドが着色剤と共に凝集され得、トナー合成物の形成が可能となる。

【0038】

封鎖剤

有機封鎖剤が、粒子の凝集中に、混合物に加えられてよい。有機封鎖剤の例として、有機酸；有機酸のエステル；置換ピラノン；水可溶性ポリマーおよびこれらの組合せが挙げられる。

50

【0039】

封鎖剤の添加量は、0.25パーセント(ｐｐｈ)から4ｐｐｈ(0.5ｐｐｈから2ｐｐｈ等)であってよい。封鎖剤は、凝固剤金属イオン(アルミニウム等)と錯体形成またはキレート化することによって、金属イオンをトナー凝集粒子から抽出する。抽出される金属イオンの量は、封鎖剤の量により変化し得るので、架橋の調節が可能となる。例えば、トナーの0.5重量ｐｐｈの封鎖剤(例えば、EDTA)を加えると、40から60%のアルミニウムイオンが抽出され得る一方で、1ｐｐｈの封鎖剤を使用すると、95から100%のアルミニウムが抽出され得る。

【0040】

現像剤

10

本明細書中に開示されるトナー粒子は、現像剤組成物中に配合されてよい。例えば、トナー粒子は、キャリア粒子と混合されて、二成分現像剤組成物が達成されてよい。キャリア粒子は、トナー粒子と種々の適切な組合せで混合され得る。現像剤中のトナー濃度は、現像剤の総重量の1重量%から25重量%、現像剤の総重量の2重量%から15重量%、または現像剤の総重量の2重量%から10重量%であってよい。トナー濃度は、キャリアの90重量%から98重量%であってよい。しかしながら、異なるトナーおよびキャリアパーセンテージが用いられて、所望の特性を有する現像剤組成物が達成されてよい。

【0041】

キャリア

20

本開示に従って調製されるトナー組成物との混合用に選択されてよいキャリア粒子の例として、トナー粒子とは反対極性の電荷を摩擦電気的に得ることができるキャリア粒子が挙げられる。キャリア粒子は、負の極性のものが選択されてよく、正に帯電するトナー粒子がキャリア粒子に付着し、かつキャリア粒子を包囲することとなる。このようなキャリア粒子の例として、粒状ジルコン、粒状シリコン、ガラス、二酸化ケイ素、鉄、鉄合金、鋼、ニッケル、鉄フェライト(ストロンチウムを組み込むフェライトが挙げられる)、マグネシウム、マンガン、銅、亜鉛等、マグネタイト等が挙げられる。選択されるキャリア粒子は、コーティングがあつてもなくとも、用いられ得る。キャリア粒子は、コアを含んでよく、その上をコーティングが覆う。コーティングは、摩擦電気系列表において直ぐ近くにないポリマーの混合物から形成されてよい。コーティングとして、ポリオレフィン、フルオロポリマー(ポリフッ化ビニリデン樹脂等)、スチレンのターポリマー、アクリルおよびメタクリル系ポリマー(メチルメタクリレート等)、フルオロポリマーとの、またはモノアルキルもしくはジアルキルアミンとのアクリルおよびメタクリル系コポリマー、ならびに/またはシラン(トリエトキシシラン等)、テトラフルオロエチレン、他の既知のコーティング等が挙げられ得る。例えば、ポリフッ化ビニリデン(例えば、KYNAR 301F(商標)として入手可能)、および/またはポリメチルメタクリレート(例えば、重量平均分子量が300,000から350,000である)(総研化学株式会社から市販されているもの等)を含有するコーティングが用いられ得る。

30

【0042】

ポリフッ化ビニリデンおよびポリメチルメタクリレート(PMMA)が、30重量%から70重量%、40重量%から60重量%、または45重量%から55重量%の割合で混合されてよい。コーティングは、コーティング重量が、例えば、キャリアの0.1重量%から5重量%、キャリアの0.5重量%から2重量%であってよい。

40

【0043】

PMMAは任意で、任意の所望のコモノマーと共に重合されてよいが、生じるコポリマーが適切な粒子サイズを保持する場合に限る。適切なコモノマーとして、モノアルキルまたはジアルキルアミン(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、ジイソプロピルアミノエチルメタクリレート、またはt-ブチルアミノエチルメタクリレート等)が挙げられ得る。キャリア粒子は、キャリアコアをポリマーと混合することによって調製されてよく、コーティングされたキャリア粒子の重量に基づいて、0.05重量%から10重量%、0.01重量%から3重量%の量である。

50

【0044】

種々の有効かつ適切な手段が、ポリマーをキャリアコア粒子の表面に適用するために用いられてよい（例えば、カスケードロールミキシング、タンブリング、ミリング、シェーキング、静電パウダクラウドスプレイング、流動床、静電ディスクプロセッシング、静電力ーテン、これらの組合せ等）。

【0045】

適切なキャリアとして鋼コア（例えば25から100 μm のサイズ、50から75 μm のサイズである）が挙げられ得、0.5重量%から10重量%、0.7重量%から5重量%の導電性ポリマー混合物（例えば、メチルアクリレートおよびカーボンブラックを含む）で、米国特許第5236629号明細書および米国特許第5330874号明細書に記載されるプロセスによって、コーティングされる。10

【0046】

キャリア粒子は、トナー粒子と、種々の適切な組合せにおいて混合されてよい。濃度は、トナー組成物の1重量%から20重量%（3%から18%、または5%から15%等）であってよい。

【0047】

画像化

本明細書中に開示されるトナーは、静電写真画像化法（電子写真画像化法が挙げられる）またはゼログラフィック画像化法において、用いられ得る。

【0048】

画像化プロセスは、例えば、帯電コンポーネント、画像化コンポーネント、感光コンポーネント、現像コンポーネント、移動コンポーネント、および融合コンポーネントを含むゼログラフィック装置によって画像を作成することを含む。現像コンポーネントは、キャリアを本明細書中に記載されるトナー組成物と混合することによって調製される現像剤を含んでよい。ゼログラフィック装置として、高速プリンタ、白黒高速プリンタ、カラープリンタ等が挙げられ得る。20

【0049】

画像がトナー／現像剤により適切な画像現像方法（前述の方法の何れか1つ等）によつて形成されると、画像は続いて、受像媒体（紙等）に転写されてよい。トナーは、フューザを用いる画像現像装置において画像を現像する際に、用いられてよい。30

【0050】

トナー粒子を生産するための例示的方法

任意の適切なエマルジョン凝集手順が、本明細書中に記載されるトナー粒子を作製するために用いられてよい。エマルジョンを形成する際、当該手順は、例えば、ポリマーバイオンド、任意で1つまたは複数のワックス、1つまたは複数の着色剤、1つまたは複数の界面活性剤、任意で凝固剤、および任意で1つまたは複数の、凝集体を形成するためのさらなる添加剤を含有するエマルジョンを凝集させることと；続いて粒子凝集体をフリーズさせ、任意で凝集体を最初に合体または融合させ、続いて、得られたエマルジョン／凝集トナー粒子を回収し、任意で洗浄し、そして任意で乾燥させることとを含むプロセスステップを含んでよい。40

【0051】

エマルジョン凝集プロセスは、水中に、第1ガラス遷移温度（ T_g ）を有する第1ポリマー樹脂のラテックスおよび着色剤分散系を分散させることと、任意でエマルジョンにワックス分散系を加えることと、エマルジョンを高せん断力で混合して混合物を均質化することとを含んでよい。先に記載される均質化混合物は、従前のバッチプロセスを用いて、または連続プロセスの一部として、作製されてよい。混合物がバッチプロセスによって作製される場合、混合物は続いて連続プロセスに組み込まれてよい。

【0052】

上記の均質化混合物の調製後、凝集剤が混合物に加えられてよい。続いて、スラリーは、30から60（例えば、30から50、24から60、または49から

10

20

30

40

50

54 等) の予め定めた凝集温度に加熱されてよい。加熱は、0.1 / 分から2 / 分(0.3 / 分から0.8 / 分等)の速度に調節して行われてよい。上記のステップは完了されてよく、一次凝集粒子が形成されてから、以下に記載される連続合体プロセスが開始されてよく、これにより先に記載される最終トナー粒子が生じる。

【0053】

任意の適切な凝集剤が、本開示のプロセスにおいて利用されて、トナー粒子が形成されてよく、これは任意で、コア/シェル構造を有するトナー粒子であってよい(以下に議論されるように、凝集剤は、樹脂のガラス遷移温度(T_g)未満の温度で混合物に加えられてよい)。

【0054】

凝集剤は、トナーを形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0.01重量%から8重量%(0.1重量%から1重量%、または0.15重量%から0.8重量%等)の量で加えられてよい。

【0055】

粒子は、最初の予め定めた所望の粒子サイズが得られるまで、凝集できるようにされてよい。最初の予め定めた所望の粒子を含む粒子組成物が得られてから、さらなるラテックス粒子が加えられて、シェル構造が形成される。(最初の粒子、または最終トナー粒子の)予め定めた所望のサイズは、形成前に決定した、得られるべき所望の粒子サイズ、およびこのような粒子サイズに達するまでの成長プロセス中に監視される粒子サイズに言及する。サンプルが成長プロセス中に採取されて、例えばCoulter Counterにより、平均粒子サイズが分析されてよい。予め定めた所望の粒子サイズに達してから、シェル構造形成用のラテックスが加えられる。ラテックスの添加量は、予め規定された粒子配合に基づく。予め定めた所望の粒子サイズは、最終トナー粒子が所望のサイズ以内(例えば、最終トナー粒子が所望の直径の15%以内、最終トナー粒子が所望の直径の2%以内、または最終トナー粒子が所望の直径の0.5%以内等)である。

【0056】

凝集のフリージング

合体プロセスによって作用されるべき粒子の所望のサイズが達成されると、混合物のpHは、塩基により、3から10、または5から9の値に調整されてよい。pH調整が利用されて、さらなるトナー成長および凝集がフリーズ(すなわち停止)されてよい。トナー成長を停止させるために利用される塩基として、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、水酸化カリウム等)、水酸化アンモニウム、これらの組合せ等)が挙げられ得る。エチレンジアミン四酢酸(EDTA)が、pHを先に示される所望の値に調整するのを補助するために加えられてよい。塩基は、凝固剤の効果を抑えることによって、さらなる凝集を抑える。

【0057】

スラリーが合体温度に加熱される前に、スラリーの温度は、予め定めたpH調整温度に達してよく、そしてスラリーのpHは、酸水溶液(例えばHNO₃等)を加えることによって、予め定めた合体pHに下げられてよい。pHを予め定めた合体pHに調整することで、球状化が増進し得、そして高温でのpHに基づいて真円度を調節することによって、粒度分布が維持され得る。

【0058】

合体

トナーの所望の最終粒子サイズが達成されると、凝集粒子は合体される。

【0059】

合体ステップは、凝集トナースラリーを少なくとも1つのヒートエキスチェンジャに連続的に通すことによって実行されてよく、少なくとも1つのヒートエキスチェンジャは、合体に適した温度に加熱されている。例えば、少なくとも1つのヒートエキスチェンジャは、100から150(110から145、または120から140等)の温度に加熱されてよい。

10

20

30

40

50

【0060】

ヒートエキスチェンジャは、標準的なシェル - チューブヒートエキスチェンジャであつてよい。ヒートエキスチェンジャのシェル側は、所望の温度のバスに曝されて、ヒートエキスチェンジャが所望の温度に加熱または冷却されてよい。単一のヒートエキスチェンジャが、合体ステップを行うために用いられてよい。また、トナースラリーは、加熱および合体プロセスの間、複数のヒートエキスチェンジャに通されてよい。例えば、トナースラリーは、少なくとも2つのヒートエキスチェンジャ、または例えば3つ以上のヒートエキスチェンジャに通されてよい。

【0061】

合体後、混合物は、樹脂のガラス遷移温度未満（40未満の温度等）にクエンチされてよい。冷却は、必要に応じて、迅速でも遅くてもよい。適切な冷却方法は、少なくとも1つのさらなるヒートエキスチェンジャ周りのジャケットに冷水を導入してクエンチすることを含んでよい。冷却後、トナー粒子は任意で、水で洗浄されてから乾燥されてよい。

10

【0062】

少なくとも1つのヒートエキスチェンジャは、大気圧での水の沸点よりも高い温度に加熱され得るので、系は、トナースラリーの水分が沸騰することを回避するために加圧されてよい。大気圧は、例えば、760トルまたは1気圧（atm）の圧力に言及する。

20

【0063】

このより高い温度の結果、球状化（合体）の速度が上げられ得、合体は、分のオーダの残留時間内で完了され得る。例えば、合体は、1秒から15分（10秒から10分、15秒から5分、または30秒から2分等）の温度残留時間で完了され得る。本明細書中で用いられる「温度残留時間」は、トナースラリーがヒートエキスチェンジャ内で標的温度に加熱された後、トナースラリーが標的温度（合体に適した温度等）で過ごす時間に言及する。温度残留時間は、トナースラリーがヒートエキスチェンジャ内で過ごす時間と異なってよい。

20

【0064】

また、トナーの残留時間は、生産されるトナー粒子のレオロジー性質を調節または調整するために用いられてよい。例えば、トナー粒子の残留時間が減少するにつれ、トナー粒子の弾性モジュラスおよび／または粘性モジュラスは増大する。

30

【0065】

凝集トナースラリーは、例えば樹脂のガラス遷移温度（ T_g ）よりも高い温度に予加熱されてから、少なくとも1つのヒートエキスチェンジャ内で合体温度に加熱されてよい。予加熱の温度は、樹脂のガラス遷移温度よりも高くてよいが、合体温度未満である。

30

【0066】

凝集トナースラリーは、樹脂のガラス遷移温度よりも高い温度に予加熱されてから、ヒートエキスチェンジャ系に加えられてよい。例えば、トナースラリーは、凝集ベッセルまたは第2ベッセルにおけるバッチプロセスとして、樹脂のガラス遷移温度よりも高い温度に予加熱されてから、トナースラリーがヒートエキスチェンジャ系に導入されて、粒子が連続的に合体されてよい。スラリーを凝集ベッセル内で予加熱してからスラリーをヒートエキスチェンジャ系へ加えることで、予加熱ステップを実行するための反応装置のさらなるピースの必要性が除外される。

40

【0067】

予加熱されたトナースラリーは、樹脂のガラス遷移温度よりも高い温度に加熱されて直ぐにヒートエキスチェンジャ系に導入されてもよいし、ヒートエキスチェンジャ系に導入される前に冷却および／または貯蔵されてもよい。トナースラリー（例えば、凝集トナースラリー）は予加熱されると、樹脂のガラス遷移温度よりも高い、またはそれ未満の温度でヒートエキスチェンジャ系に加えられてよい。言い換えると、トナースラリーが樹脂のガラス遷移温度よりも高い温度に予加熱されれば、トナースラリーは、樹脂のガラス遷移温度未満の温度でヒートエキスチェンジャ系に導入されてよく、微粉が生じることはない - すなわち、冷却されたトナースラリーが、微粉の生成を回避するために、ヒートエキス

50

チェンジヤ系に導入される前に再加熱される必要はない。

【0068】

この理論に拘束されるものではないが、ヒートエキスチェンジヤがエネルギーを（熱の形態で）トナー粒子に移動させ、これにより、トナー粒子のレオロジー性質（粘弾性等）が所望の量に調整され得ると理論付けられる。

【0069】

スラリーは、予め定めた合体温度に加熱されてよく、そしてスラリーの温度は、粒子が合体し得る温度に維持されてよい。高温（100から150、110から145、または120から140等）が、系の1つまたは複数の加圧ヒートエキスチェンジヤ内で利用されて、球状化の速度が上げられ得、合体が、分のオーダの残留時間内で完了され得る。例えば、本開示の系の1つまたは複数の加圧高温ヒートエキスチェンジヤにおけるスラリーの残留時間が1秒から15分（15秒から5分または30秒から2分等）であれば、所望の合体および標的球状化を達成するのに十分であり得る。本開示の系の1つまたは複数の加圧高温ヒートエキスチェンジヤにおけるスラリーの残留時間が2分未満であれば、所望の合体および標的球状化を達成するのに十分であり得る。

10

【0070】

また、先に議論したように、トナースラリーの残留時間は、トナー粒子の所望のレオロジー性質を達成するように変えられてよい。

【0071】

最終合体粒子は、合体トナー粒子のレオロジー性質（例えば、粘弾性）を判定するために、周期的に測定されてよい。合体トナー粒子の粘弾性は、ヒートエキスチェンジヤにおけるスラリーの残留時間を変えることによって調整され得る。例えば、より低い弹性モジュラスおよび粘性モジュラスが、ヒートエキスチェンジヤにおけるトナースラリーの残留時間を増大させることによって達成され得、そしてより高い弹性モジュラスおよびより高い粘性モジュラスが、ヒートエキスチェンジヤにおけるトナースラリーの残留時間を減少させることによって達成され得る。トナースラリーの残留時間は、ヒートエキスチェンジヤにおけるトナースラリーのフロー速度を調整することによって、調節され得る。例えば、ヒートエキスチェンジヤにおいて、より速いフロー速度は、トナースラリーのより短い残留時間に相関し、そしてヒートエキスチェンジヤにおいて、より遅いフロー速度は、トナースラリーのより長い残留時間に相関する。

20

【0072】

各ヒートエキスチェンジヤにおけるトナースラリーの総残留時間は、1秒から15分（10秒から10分、15秒から5分、または30秒から2分等）であってよい。

30

【実施例】

【0073】

一連の粒子を、同じ配合による、そして同じプロセシング条件下の凝集プロセスにおいてフリーズステップを介して、製造した。凝集後、一部のトナー粒子を連続合体プロセスに曝した一方で、他のトナー粒子をバッチプロセスにおいて合体させた。合計9つのトナー粒子バッチを連続プロセスによる合体で製造し、そして16のバッチをバッチプロセスによる合体で製造した。連続プロセスによって合体した粒子を、異なる残留時間で合体させて、これらトナー粒子の特性が、バッチプロセスによって生産したトナー粒子と異なる特性をもたらすかを判定した。バッチプロセスによって合体した粒子を、標準的な温度、時間およびpH条件下で合体させた。

40

【0074】

凝集トナー粒子スラリーの調製

20ガロンリアクタに、33.95kgの脱イオン水、14.9kgのラテックスエマルジョン中スチレン-ブチルアクリレート樹脂（固体含有量が41.5%）、および4.16kgのCabot Regal R330カーボンブラック顔料分散系（固体含有量が17%）をチャージすることによって凝集トナースラリーを調製した。続いて、リアクタ内の内容物を一緒に混合した。

50

【0075】

混合後、3.20 kg の Cytech Q-436 ポリメチレンワックス分散系（固体含有量が 31%）、0.80 kg の Cytech N-539 パラフィンワックス分散系（固体含有量が 31%）、および 0.198 kg のポリ塩化アルミニウム酸溶液を、混合物に加えた。ワックス分散系を、均質化ループを介して加え、大きな凝集物をより小さなサイズの粒子に分解することを確実にした。ワックス分散系およびポリ塩化アルミニウム溶液をリアクタに加えた後、リアクタ内の成分を 45 分間、または分散系中の粒子のサイズ分布について、5 から 12 ミクロンの容量ベースのパーセンテージが 2% 未満となるまで、均質化した。粒子サイズは、Beckman Coulter Multisizer III を用いて判定した。

10

【0076】

リアクタ内の成分を均質化した後、混合物の温度を 51.5 に上げると、粒子が凝集し、そして標的サイズの 5.3 から 5.5 ミクロンに達した。粒子サイズは、Beckman Coulter Multisizer III を用いて測定した。この点で、ブレ・シェル凝集またはコア形成が完了した。

【0077】

粒子が、先に議論した標的サイズに達すると、さらに 7.59 kg のラテックスエマルジョン中スチレン - ブチルアクリレート樹脂をリアクタ中に加えた。ラテックスをリアクタ中で混合すると、粒子がその最終標的サイズの 6.4 から 7.0 ミクロンに達し、そしてシェル付加の最後から、分散系中の粒子が標的サイズに達するまで、少なくとも 30 分を経過させた。さらなるラテックスエマルジョンの全てをコア粒子の表面上に組み込むのに 30 分は十分な時間であることが判明している。この状態が達成されると、3 ミクロンよりも小さな微粒子の濃度は安定化し、プラトーに達する。

20

【0078】

標的サイズに達してシェル形成ステップが完了すると、1 モル溶液の水酸化ナトリウムを用いて、凝集トナースラリーの pH を 3.95 から 4.05 の範囲に調整することによって、粒子の成長を止めた。また、pH 調整と同時に、0.085 kg のエチレンジアミン四酢酸塩 (EDTA) を凝集粒子に加えた。pH が 3.95 から 4.05 の範囲に達した後、凝集トナースラリーの pH をさらに、1 モル溶液の水酸化ナトリウムを用いて、5.3 から 5.5 の範囲の pH に調整した。

30

【0079】

凝集トナー粒子（シェルを含む）は、83% のスチレン - ブチルアクリレート樹脂、6% のカーボンブラック顔料、8.8% のポリメチレンワックス、および 2.2% のパラフィンワックスを含有する。カーボンブラック顔料濃度を、TA Instruments の Q500 熱重量アナライザを用いた熱重量分析 (TGA) を実行することによって、確認した。分析は、有機成分が極端な温度のために分解されることによる、温度の広範囲にわたるサンプルの重量損失に基づくものである。ワックス濃度は、TA Instruments の Q100 示差走査熱量計を用いた示差走査熱量分析 (DSC) を実行することによって、確認した。この分析は、サンプルを特定の温度に維持するのに必要とされる熱移動速度に、そしてサンプルまたはサンプル内の成分が相転移を受ける際に熱移動速度が如何に変化するかに基づくものである。試験サンプルおよび参照の熱移動の変化を観察することによって、装置は、相転移中のサンプルによって吸収または放出される熱量を測定することができる。続いて、この情報を用いて、相転移を受けたサンプル内の成分の濃度（例えば、トナーサンプル中のワックスの濃度）を判定することができる。先に議論したように、全粒子の凝集プロセスは同じであり、そして同じ配合を用いた。また、pH を確認すると、凝集トナースラリーを、後述するように、連続プロセスによって、またはバッチプロセスによって、合体させ始めた。

40

【0080】

実施例 1：凝集スラリーの連続合体

この実施例では、凝集トナー粒子スラリーを、先に述べたように、20 ガロンバッチリ

50

アクタ内で調製した。

【0081】

保持タンクを70Lの凝集スラリーで満たし、0.3Mの硝酸溶液を用いて、20にて5.3のpHに調整した。続いて、保持タンクを密閉し、40psiに加圧した。プロセスを通しての容量フロー速度を、保持タンクの出口にて蠕動ポンプによって調節し、2.7L/分の容量フロー速度にセットした。

【0082】

凝集スラリーを、2つのヒートエキスチェンジャー（それぞれ容量が1.4Lであり、連続的に配置し、HEX1およびHEX2と呼ぶ）のチューブ側に通した。各ヒートエキスチェンジャーのシェル側（ジャケット）温度を130にセットした。セットした容量フロー速度で、各ヒートエキスチェンジャーにおいて30秒の加熱残留時間を与えた。

【0083】

続いて、スラリーを、全容量がおよそ2.6Lの、長さ1"のチューブであるリアクタに、残留時間通した。セットした容量フロー速度で、1分の残留時間を与えた。

【0084】

続いて、スラリーを、第3ヒートエキスチェンジャー（HEX3）のチューブ側に通し、第3ヒートエキスチェンジャーを出て直ぐのスラリー温度を63とした。温度が5から15であり、かつHEX3のシェル側（ジャケット）を向流的に流れる冷却水道水のフロー速度を変えることによって、HEX3のスラリーの出口温度を調節した。続いて、1Mの水酸化ナトリウム溶液を、HEX3の出口にてスラリーのフロー中に噴射することによって、スラリーをpH調整した（インライン）。

【0085】

水酸化ナトリウムが噴射された後、長さ15インチおよび直径1インチのスタティックミキサにスラリーを通した。続いて、スラリーを直接、最終ヒートエキスチェンジャー（HEX4）のチューブ側に通し、これを、シェル側（ジャケット）で、温度が5から15の水道水によって冷却し、スラリーをクエンチした。これにより、30から40の出口温度となった。合体したトナー粒子を、HEX4のアウトプット端部にて収集してから、従来の手順に従って洗浄および乾燥した。しかしながら、合体トナー粒子の洗浄および乾燥前に、合体トナー粒子の平均真円度を判定した。FPIA-Sysmex 3000を用いて測定した平均真円度の結果は、実施例1について、0.967であると判定した。

【0086】

実施例2から実施例9：凝集トナー粒子スラリーの連続合体

実施例2から実施例9は、実施例1と同様であるが、表1において一覧にするように、異なるプロセスpHおよび/またはプロセスフロー速度を用いた。

【表1】

表1：凝集トナー粒子スラリーの実施例1から実施例9の連続合体

実施例	プロセスフロー速度	プロセスpH	pH調整温度	HEX1/2ジャケット温度	HEX3出口温度	HEX4出口温度	真円度
1	2.70 kg/分	5.30	20°C	130°C	63°C	<40°C	0.967
2	2.70 kg/分	4.80	20°C	130°C	63°C	<40°C	0.978
3	1.35 kg/分	5.30	20°C	130°C	63°C	<40°C	0.980
4	1.35 kg/分	4.80	20°C	130°C	63°C	<40°C	0.987
5	2.37 kg/分	5.25	20°C	130°C	63°C	<40°C	0.967
6	3.37 kg/分	5.00	20°C	130°C	63°C	<40°C	0.962
7	2.00 kg/分	5.50	20°C	130°C	63°C	<40°C	0.965
8	3.37 kg/分	5.50	20°C	130°C	63°C	<40°C	0.951
9	2.05 kg/分	5.00	20°C	130°C	63°C	<40°C	0.970

【0087】

10

20

30

40

50

実施例 10 から実施例 25：凝集トナー粒子スラリーのバッチ合体

実施例 10 から実施例 25 は、バッチプロセスにおいて合体した凝集トナー粒子である。実施例 10 から実施例 25 の粒子を、実施例 1 から実施例 9 の粒子と同じ配合で、しかし異なる条件セット下で、製造した。標的サイズに達してシェル形成ステップが完了すると、1 モル溶液の水酸化ナトリウムを用いて、凝集トナースラリーの pH を 3.95 から 4.05 の範囲に調整することによって、粒子の成長を止めた。また、pH 調整と同時に、0.085 kg のエチレンジアミン四酢酸塩 (EDTA) を凝集粒子に加えた。pH が 3.95 から 4.05 の範囲に達した後、凝集トナースラリーの pH をさらに、1 モル溶液の水酸化ナトリウムを用いて、5.3 から 5.5 の範囲の pH に調整した。続いて、凝集スラリーを 80 に加熱した。この温度に達すると、凝集スラリーの pH を測定し、5 から 5.4 の標的 pH 範囲内であることを確認した。続いて、粒子スラリーを、96 の温度に達するまで加熱した。96 の温度に達すると、温度を 3 時間一定に保持した。3 時間の間に、粒子の真円度を、FPIA - Sysmex 3000 を用いて測定した。この 3 時間の内に、スラリーの pH を、1 モル溶液の水酸化ナトリウムの添加によって、6.5 から 7.1 に調整した。この 3 時間の終了後、スラリー温度を 43 に下げた。温度を下げる間に、スラリーの温度が 63 に達すると、スラリーの pH を、1 モル溶液の水酸化ナトリウムの添加によって 8.7 から 8.9 の範囲内に調整した。

10

【表 2】

表 2：凝集トナー粒子スラリーの実施例 10 から実施例 25 のバッチ合体

20

実施例	80°C pH	合体温度	合体時間	真円度
10	5.0 – 5.4	96°C	3 時間.	0.970
11	5.0 – 5.4	96°C	3 時間.	0.971
12	5.0 – 5.4	96°C	3 時間.	0.969
13	5.0 – 5.4	96°C	3 時間.	0.972
14	5.0 – 5.4	96°C	3 時間.	0.969
15	5.0 – 5.4	96°C	3 時間.	0.968
16	5.0 – 5.4	96°C	3 時間.	0.968
17	5.0 – 5.4	96°C	3 時間.	0.970
18	5.0 – 5.4	96°C	3 時間.	0.968
19	5.0 – 5.4	96°C	3 時間.	0.970
20	5.0 – 5.4	96°C	3 時間.	0.966
21	5.0 – 5.4	96°C	3 時間.	0.967
22	5.0 – 5.4	96°C	3 時間.	0.969
23	5.0 – 5.4	96°C	3 時間.	0.970
24	5.0 – 5.4	96°C	3 時間.	0.970
25	5.0 – 5.4	96°C	3 時間.	0.971

30

【0088】

粘性モジュラス、弾性モジュラス、および表面ワックス濃度を、全粒子について、粒子を洗浄して水分含有量が 0.7 重量 % 未満になるまで乾燥させた後、測定した。粘性モジュラスおよび弾性モジュラスを、先に述べたように、ARES G-2 パラレルプレートレオメータを用いて測定した。結果を、表 3 および表 4 において要約する。

40

【0089】

X 線光電子分光法 (XPS) としても知られている)を、異なる温度で条件付けした粒子サンプルに実行することによって、粒子上の表面ワックス量を判定した。サンプルを、動的スキャニング熱量解析 (DSC) ユニットのアルミニウム密閉パンにおいて、所望の温度に加熱した。サンプルを、所望の温度の 5 未満となるまで、10 / 分の速度で加熱し、その後、所望の温度が達成されるまで、1 / 分で加熱した。サンプルを、所望の温度で 2 分間保持してから、XPS 分析を実行した。DSC パンを、ステンレス鋼サンプルホルダに、二重背面 (double-backed) 導電性銅粘着テープを用いて接着さ

50

せることによって、D S C パンを X 線源に提示した。およそ 800 ミクロノの領域を、表面組成物について分析する。粒子の表面ワックスを算出するために、問題の粒子中の純樹脂についてのパーセント酸素、および粒子のパーセント酸素を、X P S 装置から算出する。続いて、これら 2 つの値を以下の等式に用いて、問題の粒子についてのパーセント表面樹脂を判定する。

純樹脂サンプルの原子パーセント酸素 (1) / 100 % 樹脂 = トナーサンプルの原子パーセント酸素 (2) / % 表面樹脂

結果を、表 3 および表 4 において要約する。

【0090】

また、トナー粒子のメルトフローインデックス (MFI) を判定した。メルトフローインデックスは、Tin nius Ol sen 押出式可塑度計を用いて判定することができる。インデックスは、10 分間にわたってボアを流れる溶融材料の量から算出する。材料を 130 の温度にまで加熱することによって溶融させ、材料をボアに押し通すピストンの作用によって、材料のフローが可能となる。重量をピストンの上部に加えて、ピストンと重量との組合せ重量が 5 kg に等しくなるようにする。メルトフローインデックスを、等式：

$$\text{メルトフローインデックス} = (427 * L * D) / t$$

(式中、「L」は、ピストンが移動する長さ cm であり、「D」は、サンプルの真密度 g / cm³ であり、「t」は、総ピストン移動時間秒である) を用いて、算出する。

【表 3】

表 3 : 実施例 1 から実施例 9 の特性評価

表面上の%ワックス

実施例	MFI, g/ 10 分	レオロジ ー温度	弾性モジ ュラス(P a)	粘性モジ ュラス(P a)	室温	55 °C	75 °C
1	25.2	160°C	830	809	13	13	63
2	27.6	160°C	576	675	7	8	55
3	25.7	160°C	796	799	6	9	54
4	29.3	160°C	613	685	4	10	66
5	21.3	160°C	950	876	4	9	73
6	24.4	160°C	926	875	6	11	72
7	23.6	160°C	674	706	5	9	75
8	22.4	160°C	979	840	0	10	80
9	24.4	160°C	706	745	4	10	68

10

20

30

【表4】

表4：実施例10から実施例25の特性評価

実施例	MFI, g/ 10 分	レオロジ ー温度	弾性モジ ュラス(P a)	粘性モジ ュラス(P a)	表面上の%ワックス		
					室温	55 °C	75 °C
10	18.4	160°C	1305	1093	15	25	93
11	18.0	160°C	1146	1040	16	25	93
12	15.7	160°C	1398	1126	21	26	94
13	19.9	160°C	1162	1101	21	27	93
14	18.3	160°C	1246	1086	22	25	93
15	18.9	160°C	1321	1160	20	28	93
16	17.4	160°C	1274	1128	19	26	93
17	17.8	160°C	1090	1180	18	25	90
18	18.1	160°C	1412	1203	20	26	91
19	21.7	160°C	1242	1079	22	27	93
20	19.9	160°C	1446	1226	15	25	93
21	18.5	160°C	1232	1097			
22	19.5	160°C	1172	1041			
23	21.1	160°C	1112	1054			
24	16.7	160°C	1271	1063			
25	18.1	160°C	1165	1085			

【0091】

図1は、連続合体プロセスで製造した9つの粒子バッチと、バッチ合体プロセスで製造した16の粒子バッチとの弾性モジュラスの比較を示す。図における各ドットは、1バッチの性質を表す。水平線は、期待平均値の範囲を表す。平均と水平線との距離または範囲は、平均の信頼区間としても知られており、標準偏差、サンプルセットのサイズおよび所望の信頼水準から算出する。この算出のために、95%の信頼度を用いた。これは、高い信頼モデルのために最も一般的に使用される信頼度である。このタイプの分析は、平均の信頼限界の判定と呼ばれる。結果から、平均して、バッチ合体プロセスで製造したトナー粒子の弾性モジュラスは1250Paであること、そして、平均して、連続合体プロセスで製造したトナー粒子の弾性モジュラスは783Paであることが示される。結果を、表5において要約する。

【0092】

図2は、連続合体プロセスで製造した9つの粒子バッチと、バッチ合体プロセスで製造した16の粒子バッチとの粘性モジュラスの比較を示す。図における各ドットは、1バッチの性質を表す。水平線は、期待平均値の範囲を表す。平均と水平線との距離または範囲は、先に議論した平均の信頼区間である。結果から、平均して、バッチ合体プロセスで製造したトナー粒子の弾性モジュラスは1110Paであること、そして、連続合体プロセスで製造したトナー粒子について、平均して、弾性モジュラスは779Paであることが示される。結果を、表5において要約する。

【0093】

10

20

30

40

【表5】

表5

パラメータ	プロセス構成	
	バッチプロセス	連続プロセス
弾性モジュラス(Pa)	1249.6	783.3
粘性モジュラス(Pa)	1110.1	778.8

10

図3は、連続合体プロセスで製造した9つの粒子バッチと、バッチ合体プロセスで製造した16の粒子バッチとの異なる温度での表面ワックス濃度の比較を示す。図における各ドットは、1バッチの性質を表す。水平線は、期待平均値の範囲を表す。平均と水平線との距離または範囲は、先に議論した平均の信頼区間である。試験結果を、2枚のパネル形態で示す。左のパネルは、バッチプロセスで合体した粒子由来の結果を示し、右のパネルは、連続プロセスで合体した粒子由来の結果を示す。データから、連続合体プロセスでは、全ての温度で、粒子表面上のワックス濃度がより低くなることが明らかである。右のパネルにおけるドット線は、バッチプロセスから得られた結果の上書きであり、差異を強調するのを補助するためのものである。結果を、表6において要約する。

【表6】

20

表6

パラメータ	プロセス構成	
	バッチプロセス	連続プロセス
室温での表面ワックス	19	5
55°Cでの表面ワックス	26	10
75°Cでの表面ワックス	93	67

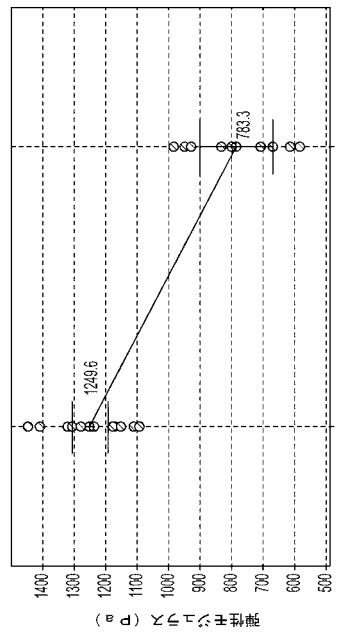
30

【0094】

種々の先に開示された、ならびに他の特徴および機能、またはこれらの代替形が、他の多くの様々な系または用途に望ましく組み合わされてよいことが理解されるであろう。その中で現在予見し難い、または予期しない種々の代替、改良、変形または改善もまた、当業者によってその後なされてもよく、そしてまた、特許請求の範囲によって包含されることが意図される。

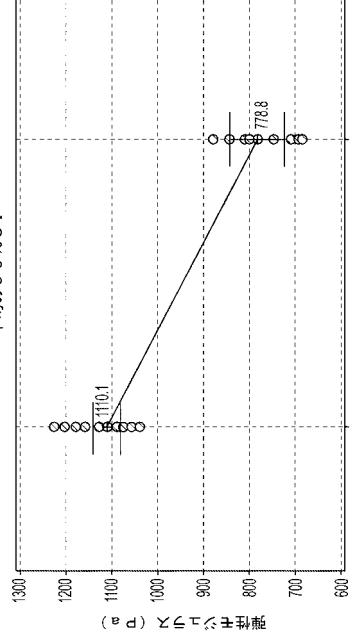
【図 1】

【図 2】

弾性モジュラスの個々の値のプロット
平均の 95% CIバッチ
プロセス構成

連続

【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 デイヴィッド・ジョン・ウィリアム・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
・クレス 72

(72)発明者 ヴィンチェンツオ・ジー・マルセロ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580 ウェブスター ローレン・コート 750

F ターム(参考) 2H500 AA01 AA08 BA11 BA31 EA16A EA49C EA62D