

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-137600  
(P2014-137600A)

(43) 公開日 平成26年7月28日(2014.7.28)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>G03G 9/08</b> (2006.01)	G03G 9/08	375
<b>G03G 9/087</b> (2006.01)	G03G 9/08	374
<b>G03G 9/10</b> (2006.01)	G03G 9/08	381
<b>CO1B 33/18</b> (2006.01)	G03G 9/10	
	CO1B 33/18	Z
		審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2014-2934 (P2014-2934)  
 (22) 出願日 平成26年1月10日 (2014.1.10)  
 (31) 優先権主張番号 13/745,535  
 (32) 優先日 平成25年1月18日 (2013.1.18)  
 (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 100079049  
 弁理士 中島 淳  
 (74) 代理人 100084995  
 弁理士 加藤 和詳  
 (72) 発明者 パダム・ケイ・アングラ  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14534 ピッツフォード ローリング・クロッシング 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー添加剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高く安定なトナー電荷を提供することができ、スペーサー添加剤を用いることなく、付着力が高く、添加剤の衝撃を低下した新しい表面添加剤の提供。

【解決手段】トナー添加剤は、一般的に用いられるシリカまたはチタニアの粒子状添加剤と組み合わせて、またはこれに代えて、シリカナノチューブを含む。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

樹脂および着色剤を含むトナー粒子と；

トナー粒子表面に塗布された 1 種類以上の表面添加剤とを含み、1 種類以上の表面添加剤が、シリカナノチューブを含む、トナー組成物。

## 【請求項 2】

1 種類以上の表面添加剤は、粒子状シリカ、粒子状チタニア、粒子状アルミナおよびこれらの混合物をさらに含む、請求項 1 に記載のトナー組成物。

## 【請求項 3】

粒子状チタニアは、アナターゼ構造またはルチル構造を有する、請求項 2 に記載のトナー組成物。

## 【請求項 4】

シリカナノチューブは、トナー組成物の合計重量の約 0.1 ~ 約 5 重量 % の量で存在する、請求項 1 に記載のトナー組成物。

## 【請求項 5】

シリカナノチューブは、平均粒径が約 5 nm ~ 約 100 nm である、請求項 1 に記載のトナー組成物。

## 【請求項 6】

シリカナノチューブは、平均粒子長さが約 50 nm ~ 約 2 ミクロンである、請求項 1 に記載のトナー組成物。

## 【請求項 7】

トナー凝集率が約 10 % ~ 約 78 % である、請求項 1 に記載のトナー組成物。

## 【請求項 8】

添加剤の接着力分布率の値が、約 2.5 ~ 約 3 分間の超音波処理および 3 キロジュールのエネルギーの後、40 % より大きい、請求項 1 に記載のトナー組成物。

## 【請求項 9】

トナー組成物であって、

樹脂および着色剤を含むトナー粒子と；

トナー粒子表面に塗布された 1 種類以上の表面添加剤とを含み、1 種類以上の表面添加剤が、シリカナノチューブを含み、トナー組成物は、約 -15 マイクロクーロン / グラム ~ 約 -80 マイクロクーロン / グラム の高い電荷を有し、約 1 ~ 約 2 の低い相対湿度感受性比を有し、平均粒子長さが約 50 nm ~ 約 2 ミクロンである、トナー組成物。

## 【請求項 10】

現像剤であって、

トナー組成物と；

トナー担体とを含み、トナー組成物が、

樹脂および着色剤を含むトナー粒子と、

トナー粒子表面に塗布された 1 種類以上の表面添加剤とを含み、1 種類以上の表面添加剤がシリカナノチューブを含み、トナー組成物が乳化凝集トナー組成物である、現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は、一般的に、トナー添加剤に関し、特に、望ましい高い安定なトナー電荷を提供するトナー添加剤に関する。トナー添加剤は、一般的に用いられるトナー添加剤、例えば、シリカ (SiO<sub>2</sub>) と組み合わせて、またはこれに代えて、またはこれらと組み合わせて、シリカナノチューブを含む。

## 【背景技術】

## 【0002】

トナーは、少なくともバインダー樹脂、着色剤および 1 種類以上の外部表面添加剤を含んでいてもよい。トナー調製で使用するのに適した任意の樹脂バインダーを制限なく使用

10

20

30

40

50

してもよい。外部表面添加剤を少量加えてよい。外部表面添加剤の例としては、例えば、シリカ、二酸化チタン、ステアリン酸亜鉛などが挙げられる。トナーの性質は、トナーの材料および材料の量によって影響をうける。トナーの帯電特性は、現像剤組成物中で使用する担体、例えば、担体コーティングによって変わってもよい。

#### 【0003】

例えば、約-30 μC/g～約-45 μC/gの範囲の摩擦電荷を有するトナーは、外部添加剤として粒径が小さなシリカ粒子、平均粒径が約20 nm未満のシリカ粒子、例えば、R805(約12 nm)および/またはR972(約16 nm)(Evonik, NJ)を含むことによって達成されてもよい。しかし、低トナーで覆われる領域での現像性は、時間経過とともに悪化する。粒径が小さな添加剤を用いる問題は、粒径がもっと大きな添加剤、すなわち、粒径が約40 nm以上の添加剤、例えば、RX50シリカ、RX515HシリカまたはSMT5103チタニア(Evonik, NJ)を用いることによって対処されてもよい。しかし、このようなトナーは、高い摩擦電荷を示さず、電荷の通過も示さない。

10

#### 【0004】

表面添加剤は、7～160 nmの小さな一次粒径に起因して、高い添加剤の衝突にも悩まされる。もっと大きな粒径を用いることによって衝突を減らすことができるが、もっと大きな粒径によって、添加剤がトナー表面に接着しにくくなり、他の表面(例えば、感光体およびBCR)が汚染することがある。例えば、その小さな粒径に起因して、シリカは、低スループットまたは高いトナーアイド状態でトナー表面に埋め込まれ、その有効性を失い、現像性および転写効率が低下する。もっと大きな粒径のスペーサー添加剤を使用し、小さな粒径のシリカがトナー表面に衝突しないように守ることができるが、これらのもつと粒径が大きな添加剤は、不必要的費用を加え、さらに、トナー表面に対する接着性が悪く、現像剤材料、現像剤筐体、帯電デバイス、感光体、転写デバイスおよびフューザー要素を汚染することがある。

20

#### 【0005】

したがって、高くて安定なトナー電荷を提供することができ、もっと大きな粒径のスペーサー添加剤を用いることなく、トナー表面への添加剤の付着を高めつつ、添加剤の衝突を低下した新しい表面添加剤が必要である。

30

#### 【発明の概要】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

本発明の実施形態は、樹脂および着色剤を含むトナー粒子と；トナー粒子表面に塗布された1種類以上の表面添加剤とを含み、1種類以上の表面添加剤が、シリカナノチューブを含む、トナー組成物を提供する。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0007】

本開示は望ましい高くて安定なトナー電荷を与えるトナー添加剤に関する。トナー添加剤は、一般的に用いられるシリカ(SiO<sub>2</sub>)トナー添加剤の代わりに、またはこれらと組み合わせてシリカナノチューブ(SiNT)を含む。これらの新規添加剤は、固有の形状を有し、帯電を制御し、流動を助け、トナーへの転写を助けることができる。SiNTは、狭い円筒形構造を有し、一寸法方向では小さな粒子のように働き、トナー表面に強く接着させることができ、それにより、種々のゼログラフィー装置の構成要素の汚染を減らすことができる。これらのSiNTはさらに長くなると、大きな粒子のように働き、低スループットまたは高トナーアイド条件でトナー表面への衝突が少なくなるか、または衝突がなくなり、したがって、もっと粒径が大きなスペーサー添加剤を必要とすることなく、一貫した現像性および転写効率をもたらすことができる。

40

#### 【0008】

粒子状のチタニアおよびシリカは、2種類の一般的に用いられるゼログラフィートナー表面添加剤である。シリカは、非結晶性であり、電荷が高いという望ましい性質を有する

50

が、一部には、シリカヒドロキシル基の高い水吸収性に起因して、高いR H感受性に悩まされる。シリカはアモルファスであるが、チタニアは、2種類の正方晶構造であるアナターゼおよびルチル（すなわち、一結晶方向に伸びた立方体構造）を有し、両方とも、優勢な[101]面を特徴とする。これらの構造の従来の添加剤は、一般的に、球状粒子または球状粒子の塊で構成され、一方、ある従来のルチル粒子状添加剤は、単離された針状結晶または針状結晶の束で構成されてもよい。

#### 【0009】

粒子状チタニアは、表面ヒドロキシル基によって密に覆われた[101]面も特徴とする。チタニアは、低電荷を与えるだけではなく、シリカと比較して改良されたR H感受性も与えるが、チタニアは、顕著なR H感受性も有する。これらの問題に対処するために、トナー現像剤の設計において、チタニアおよびシリカの両方を加え、帶電性およびR H感受性を合理的にあわせもつことが一般的である。しかし、この解決法にも問題がある。例えば、シリカを含むと、望ましい値である1に近いどこかの値のR H感受性を達成することが困難になる。しかし、シリカを含まないと、電荷は低すぎる。

10

#### 【0010】

表面添加剤は、7~160nmの小さな一次粒径に起因して、高い添加剤衝突にも悩まされる。もっと大きな粒径を用いることによって衝突を減らすことができるが、もっと大きな粒径では、添加剤がトナー表面に接着しにくくなり、他の表面（例えば、感光体およびBCR）を汚染することがある。したがって、7nmの一次粒子は、最も衝突に対する感受性が高く、一方、150nmの一次粒子は、最も衝突に対する感受性が低いが、最もトナー粒子から失われやすい。

20

#### 【0011】

##### （トナー添加剤）

本発明の実施形態は、従来から用いられているトナー添加剤が直面する問題に対処する。本発明の実施形態は、トナー添加剤としてシリカナノチューブを適用する。いくつかの実施形態では、シリカナノチューブは、ケイ素、酸素、シリコーンモノオキシド、シリコーンジオキシドおよびこれらの混合物からなる群から選択される材料を含んでいてもよい。上に簡単に説明したように、これらのシリカナノチューブは、帶電を制御し、流動を助け、トナーへの転写を助けることができる固有の形状を有する。特に、SiNTは、狭い円筒形構造を有し、一寸法方向では小さな粒子のように働き、トナー表面に強く接着させることができ、それにより、種々のゼログラフィー装置の構成要素の汚染を減らすことができる。しかし、これらのSiNTがさらに長くなると、大きな粒子のように働き、低スループットまたは高トナー年齢条件でトナー表面への衝突が少なくなるか、または衝突がなくなり、したがって、もっと粒径が大きなスペーサー添加剤を必要とすることなく、一貫した現像性および転写効率をもたらすことができる。

30

#### 【0012】

SiNTは、いくつかの方法を用い、異なる形状で製造することができる。SiNTは、長さが37~340nm、直径が50nm未満であってもよい。別の報告されている合成では、得られたナノチューブが、直径13nmの多層であることが示されていることが示された。これらの属性によって、SiNTは、トナー添加剤として優れた候補物質となる。

40

#### 【0013】

本発明のナノチューブの別の利点は、トナー表面へのシリカナノチューブの接着性が高まり、他のゼログラフィーサブシステム（例えば、感光体またはバイアス帶電ローラー（BCR））を汚染させることが少ないと思われることである。SiNTがどれだけ十分にトナー表面に接着するかは、ほとんどが粒径およびアスペクト比によって変わる。添加剤の引き離し力は、その質量に比例し( $F = ma$ )、一方、接着力は、接着面積および特定の化学結合が存在しない状態での化学的な相互作用の性質に比例し、後者は、単純にファンデルワールス力であり、材料組成によってそれほど大きく変わらない。したがって、添加剤がトナー表面にどれほど十分に付着するかは、ほとんど、接触する表面積と質量との

50

比率、シリカ添加剤の場合、密度がすべての場合に同じであるため、表面積と容積との比率によって変わる。したがって、例えば、以下に記載されるような直径 12 nm、長さ 500 nm のナノチューブは、17 nm の球状シリカ粒子と同じ表面積 / 質量比を有する。結果として、シリカナノチューブは、小さいシリカのようにトナー表面に接着する。また、一寸法方向では小さな半径であるため、トナー流動性のような特性の観点で、ナノチューブは、小さな粒子のように働き、したがって、大きな粒子よりも良好な流動性を与える（結合力は粒子の半径に比例するため）。しかし、添加剤の衝突という観点で、ナノチューブの場合、接触面積は、大きな粒子の接触面積と同等である。したがって、ナノチューブと衝突するのはさらに困難である。したがって、衝突の場合、上のシリカナノチューブは、55 nm の球状シリカと同等である。ナノチューブはもっと大きくなるため、これらの効果は大きくなる。全体的な効果は、電荷、流動性、トナーへの接着性について、ナノチューブは、望ましくは、小さな粒子と同じように働くと予想されるだけではなく、望ましくは、衝突について大きな粒子と同じように働くと予想される。

10

#### 【0014】

本発明の実施形態では、シリカナノチューブを含むトナーは、優れたトナー流動性を有する。トナー流動性は、米国特許第 7,485,400 号（本明細書に参考として組み込まれる）に記載されるように測定することができ、約 10% ~ 約 40%、または約 20% ~ 約 70%、または約 10% ~ 78% の融着性を与える。

20

#### 【0015】

本発明の実施形態では、シリカナノチューブを含むトナーは、トナー粒子へのナノチューブの接着が高くてよく、その結果、シリカナノチューブは、印刷プロセス中、トナー粒子上に留まる。トナー粒子へのシリカナノチューブの接着は、米国特許第 7,485,400 号（本明細書にその全体が参考として組み込まれる）に記載するように測定することができ、超音波処理のエネルギーが 12 キロジュールのエネルギーで約 10 ~ 12 分間超音波処理すると、添加剤の接着力分布（AAD）率の値が約 40% より大きい。いくつかの実施形態では、AAD は、6 キロジュールのエネルギーで約 5 ~ 6 分間超音波処理すると約 40% より大きな値を有していてもよく、さらなる実施形態では、AAD は、3 キロジュールのエネルギーで約 2.5 ~ 3 分間超音波処理すると約 40% より大きな値を有していてもよい。

30

#### 【0016】

いくつかの実施形態では、本発明の実施形態から作られるトナーは、約 -15 ~ 約 -80 マイクロロン / グラム、または約 -20 ~ 約 -70 マイクロロン / グラム、または約 -20 ~ 約 -60 マイクロロン / グラムの高い電荷を維持している。

#### 【0017】

本発明の実施形態では、シリカナノチューブを含むトナー組成物が提供される。トナーは、化学的な方法（乳化 / 凝集）および物理的な方法（研磨）によって調製されてもよく、両方とも同等に使用してもよい。したがって、トナーは、任意の従来のトナーであってもよい。具体的な実施形態では、トナーは、乳化凝集トナーであってもよい。いくつかの実施形態では、これらのシリカナノチューブは、トナー表面にトナー表面添加剤として含まれる。シリカナノチューブは、他の従来のトナー表面添加剤（例えば、粒子状のシリカまたはチタニア）の代わりに、またはこれらと組み合わせて含まれる。

40

#### 【0018】

上述のように、ナノチューブは、円筒形であってもよい構造を有し、一寸法方向で球状であり、他の寸法方向ではもっと線形である。いくつかの実施形態では、シリカナノチューブは、平均粒径が約 5 nm ~ 約 100 nm、または約 5 ~ 約 50 nm、または約 6 ~ 約 20 nm である。いくつかの実施形態では、シリカナノチューブは、平均粒子長さが約 50 nm ~ 約 2 ミクロン、または約 100 nm ~ 約 1 ミクロン、または約 150 nm ~ 約 500 nm である。

#### 【0019】

さらなる実施形態では、シリカナノチューブは、トナー粒子の合計重量の約 0.1 ~ 約

50

5重量%、または約0.5～約3重量%、または約1～約4重量%である。他の実施形態では、シリカナノチューブを、従来の粒子状トナー表面添加剤と組み合わせて使用する。このような実施形態では、シリカナノチューブは、トナー粒子の合計重量の約0.1～約5重量%、または約0.5～約3重量%、または約1～約4重量%の量で存在し、一方、従来のトナー表面添加剤は、トナー粒子の合計重量の約0.1～約5重量%、または約0.5～約3重量%、または約1～約4重量%の量で存在する。従来のトナー表面添加剤は、 $\text{SiO}_2$ 、または金属酸化物（例えば、 $\text{TiO}_2$ および $\text{AlO}_2$ ）、およびこれらの混合物からなる群から選択される。粒子状チタニアは、アナターゼ構造またはルチル構造であってもよい。従来のトナー表面添加剤は、表面処理されていてもよい。

## 【0020】

10

シリカナノチューブも、表面処理されていてもよい。いくつかの実施形態では、シリカナノチューブは、ドデシルトリメトキシシラン（DTMS）またはヘキサメチルジシラザン（HMDS）のような化合物で表面処理される。これらの添加剤の例は、HMDSとアミノプロピルトリエトキシシランの混合物でコーティングされたシリカナノチューブ、PDMS（ポリジメチルシロキサン）でコーティングされたシリカナノチューブ、オクタメチルシクロテトラシロキサンでコーティングされたシリカナノチューブ、ジメチルジクロロシランでコーティングされたシリカナノチューブ、DTMSでコーティングされたシリカナノチューブを含むDTMSシリカナノチューブ、アミノ官能基化有機ポリシロキサンでコーティングされたシリカナノチューブである。

## 【0021】

20

## （乳化凝集トナー）

いくつかの実施形態では、樹脂コーティングされた担体とトナーとを含み、トナーは、乳化凝集トナーであってもよく、限定されないが、ラテックス樹脂、ワックスおよびポリマーシェルを含む現像剤が開示される。

## 【0022】

いくつかの実施形態では、ラテックス樹脂は、第1のモノマー組成物および第2のモノマー組成物で構成されていてもよい。任意の適切なモノマーまたはモノマー混合物は、第1のモノマー組成物および第2のモノマー組成物を調製するために選択されてもよい。第1のモノマー組成物のためのモノマーまたはモノマー混合物の選択は、第2のモノマー組成物の選択とは独立しており、逆もまた真である。モノマー混合物を使用する場合、典型的には、ラテックスポリマーはコポリマーであろう。

30

## 【0023】

ある実施形態では、第1のモノマー組成物および第2のモノマー組成物は、互いに独立して、2種類または3種類、またはそれより多い異なるモノマーを含んでいてもよい。したがって、ラテックスポリマーは、コポリマーを含んでいてもよい。

## 【0024】

いくつかの実施形態では、第1のモノマー組成物および第2のモノマー組成物は、実質的に水不溶性であってもよく（例えば、疎水性）、反応容器に加えるとき、十分に攪拌しつつ水相に分散してもよい。

## 【0025】

40

第1のモノマー組成物と第2のモノマー組成物の重量比は、約0.1：99.9～約50：50の範囲であってもよく、約0.5：99.5～約25：75、約1：99～約10：90を含む。

## 【0026】

樹脂は、結晶性であってもよく、例えば、トナー要素の約5～約50重量%、いくつかの実施形態では、約10～約35重量%の量で存在していてもよい。結晶性樹脂は、種々の融点が、例えば、約30～約120、いくつかの実施形態では、約50～約90であってもよい。結晶性樹脂は、数平均分子量（ $M_n$ ）が、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）を用いて測定する場合、例えば、約1,000～約50,000、いくつかの実施形態では、約2,000～約25,000、重量平均分子量（ $M_w$ ）が、例えば、

50

約2,000～約100,000、いくつかの実施形態では、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によって決定する場合、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、例えば、約2～約6、いくつかの実施形態では、約3～約4であってもよい。

【0027】

いくつかの実施形態では、適切なアモルファス樹脂としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリブチレン、ポリイソブチレート、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、ポリプロピレン、これらの組み合わせなどが挙げられる。いくつかの実施形態では、上述のように、不飽和アモルファスポリエステル樹脂をラテックス樹脂として利用してもよい。

10

【0028】

さらに、いくつかの実施形態では、結晶性ポリエステル樹脂が、結合する樹脂に含まれていてもよい。

【0029】

(界面活性剤)

本開示のラテックスおよびワックスの分散物を調製するために、任意の適切な界面活性剤を使用してもよい。乳化系によっては、任意の望ましい非イオン系界面活性剤またはイオン系界面活性剤(例えば、アニオン系またはカチオン系の界面活性剤)を想定してもよい。

20

【0030】

(開始剤)

ラテックスプロセスおよびトナープロセスで、任意の適切な開始剤または開始剤混合物を選択してもよい。いくつかの実施形態では、開始剤は、既知の遊離ラジカル重合開始剤から選択される。遊離ラジカル開始剤は、遊離ラジカル重合を開始させることができる任意の遊離ラジカル重合開始剤およびこれらの混合物であってもよく、このようなラジカル開始剤は、約30よりも高い温度まで加熱すると、遊離ラジカル種を与えることができる。

【0031】

水溶性の遊離ラジカル開始剤が乳化重合反応で使用されるが、他の遊離ラジカル開始剤を使用してもよい。さらに典型的な遊離ラジカル開始剤としては、限定されないが、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、アセチルペルオキシド、クミルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシド、プロピオニルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、クロロベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、プロモメチルベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、ジイソプロピルペルキシカーボネートなどが挙げられる。

30

【0032】

重合するモノマーの合計重量を基準として、開始剤は、約0.1%～約5%、約0.4%～約4%、約0.5%～約3%の量で存在していてもよいが、これより多い量、または少ない量で存在していてもよい。

40

【0033】

連鎖移動剤を場合により使用し、ラテックスの重合度を制御してもよく、それによって、本開示のラテックスプロセスおよび/またはトナープロセスの生成物であるラテックスの分子量および分子量分布を制御する。

【0034】

(連鎖移動剤)

いくつかの実施形態では、連鎖移動剤は、炭素-硫黄共有結合を有する。炭素-硫黄共有結合は、赤外線吸収スペクトルにおいて、 $500 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の波長領域範囲に吸収ピークを有する。

【0035】

重合するモノマーの合計重量を基準として、連鎖移動剤は、約0.1%～約7%、約0

50

.5%～約6%、約1.0%～約5%の量で存在していてもよいが、これより多い量、または少ない量で存在していてもよい。

【0036】

いくつかの実施形態では、分岐剤は、場合により、目標ラテックスの分岐構造を制御することができるよう、第1の／第2のモノマー組成物中に含まれてもよい。

【0037】

本開示のラテックスプロセスおよびトナープロセスでは、任意の適切なプロセスで、例えば、高温で混合することによって乳化が行われてもよい。例えば、ホモジナイザー中、エマルジョン混合物を約200～約400 rpmの速度、約40～約80の温度で約1分～約20分かけて混合してもよい。

10

【0038】

制限なく、任意の種類の反応器を使用してもよい。反応器は、その中で組成物を攪拌する手段（例えば、インペラーラー）を備えていてもよい。反応器は、少なくとも1つのインペラーラーを備えていてもよい。ラテックスおよび／またはトナーを作成するために、プロセス中に、インペラーラーを約10～約1,000 rpmの有効な混合速度で操作することができるよう、反応器を操作してもよい。

【0039】

モノマーの添加を終了したら、冷却前に、その条件を所定時間（例えば、約10～約30分）維持することによって、ラテックスを安定化させてもよい。場合により、上のプロセスによって作られたラテックスは、当該技術分野で既知の標準的な方法（例えば、凝集、溶解および沈殿、濾過、洗浄、乾燥など）によって単離されてもよい。

20

【0040】

既知の方法によってトナー、インクおよび現像剤を作成するための乳化・凝集・融着プロセスに本開示のラテックスが選択されてもよい。本開示のラテックスを溶融ブレンドするか、または他の方法で種々のトナー成分（例えば、ワックス分散物、凝固剤、任意要素のシリカ、任意要素の電荷向上添加剤または電荷制御添加剤、任意要素の界面活性剤、任意要素の乳化剤、任意要素の流動添加剤など）と混合してもよい。場合により、トナー組成物に配合する前に、望ましい固形分保持量（例えば、固形分約12～約15重量%）になるまで、ラテックス（例えば、固形分がほぼ40%）を希釈してもよい。

30

【0041】

トナーの合計重量を基準とし、ラテックスは、約50%～約100%、約60%～約98%、約70%～約95%の量で存在していてもよいが、これより多い量、または少ない量で存在していてもよい。

【0042】

（着色剤）

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0.1～約35重量%、約1～約15重量%、約3～約10重量%の量で含まれていてもよいが、これらの範囲からはずれた量を利用してもよい。

40

【0043】

適切な着色剤の例として、カーボンブラックから作られるものが挙げられてもよい。着色した顔料として、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブラウン、ブルーまたはこれらの混合物を挙げることができる。1種類の顔料または複数の顔料は、水系顔料分散物であってもよい。

【0044】

（ワックス）

ポリマー樹脂に加え、本開示のトナーは、ワックスを含有していてもよく、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よい。例えば、トナー粒子の形状、トナー粒子表面上のワックスの存在および量、帯電特性および／または融合特性、光沢、ストリッピング、オフセット性などのような特定のトナ

50

ー特性を高めるためにトナー配合物に1種類のワックスを加えてよい。または、トナー組成物に複数の特性を付与するために、ワックスの組み合わせを加えてよい。

【0045】

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1wt%～約25wt%、いくつかの実施形態では、約5wt%～約20wt%の量で存在していてよい。

【0046】

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。

【0047】

(トナーの調製)

トナー粒子は、当業者の技術常識の範囲内にある任意の方法によって調製されてもよい。トナー粒子の製造に関連する実施形態を、乳化凝集プロセスに関して以下に記載しているが、懸濁およびカプセル化のプロセス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よい。いくつかの実施形態では、トナー組成物およびトナー粒子は、粒径の小さな樹脂粒子が適切なトナー粒径になるまで凝集させ、次いで、最終的なトナー粒子の形状および形態を得るまで融着させる、凝集融着プロセスによって調製することができる。

【0048】

いくつかの実施形態では、トナー組成物は、乳化凝集プロセスによって、例えば、任意要素のワックスと、任意の他の望ましい添加剤または必要な添加剤と、上述の樹脂を含むエマルションとを含む混合物を、場合により上述のような界面活性剤中で凝集させ、次いで、この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。混合物は、場合により、ワックスまたは他の材料と(場合により、界面活性剤を含む分散物の状態であってよい)、エマルション(樹脂を含む2つ以上のエマルションの混合物であってよい)に加えることによって調製されてもよい。得られる混合物のpHを、酸(例えば、pH調整剤)、例えば、酢酸、硝酸などによって調節してもよい。いくつかの実施形態では、混合物のpHを約2～約4.5に調節してもよい。さらに、いくつかの実施形態では、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600回転～約4,000回転で混合することによって行われてもよい。均質化は、例えば、IK A U L T R A T U R R A X T 5 0 プローブホモジナイザーを含む任意の適切な手段によって行われてもよい。

【0049】

上の混合物を調製した後、この混合物に凝集剤を加えてよい。適切な凝集剤としては、例えば、二価のカチオン材料または多価のカチオン材料の水溶液が挙げられる。いくつかの実施形態では、樹脂のガラス転移点(Tg)よりも低い温度で、凝集剤を混合物に加えてよい。

【0050】

凝集剤を、トナーを作成するための混合物に、例えば、約0.1パーツパーハンドレッド(pph)～約1pph、いくつかの実施形態では、約0.25pph～約0.75pphの量で加えてよい。

【0051】

トナーの光沢は、粒子中に保持されている金属イオン(例えばAl<sup>3+</sup>)の量によって影響を受ける場合がある。保持されている金属イオンの量は、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)を加えることによってさらに調整されてもよい。いくつかの実施形態では本開示のトナー粒子中に保持されている金属イオン(例えばAl<sup>3+</sup>)の量は、約0.1pph～約1pph、いくつかの実施形態では、約0.25pph～約0.8pphであってよい。

【0052】

本開示は、さらに、低コストかつ安全に、例えば、低い固定温度および/または高いオフセット温度を有し、ビニルオフセットが最小限であるか、または実質的に存在し得ない

10

20

30

40

50

トナー組成物のための架橋した熱可塑性バインダー樹脂を製造する溶融混合プロセスを提供する。このプロセスでは、不飽和基材ポリエステル樹脂またはポリマーを溶融混合し、つまり、高剪断条件下、溶融状態で、実質的に均一に分散したトナー構成要素を生成し、このプロセスは、最適化された光沢特性を有する樹脂ブレンドおよびトナー生成物を与える。「高度に架橋した」とは、関与するポリマーが実質的に架橋しており、つまり、ゲル温度以上であることを意味する。本明細書で使用する場合、「ゲル温度」は、ポリマーが溶液中でもはや可溶性ではない温度を意味する。

#### 【0053】

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、時間をかけて凝集剤を混合物に計量しつつ加えてよい。例えば、この薬剤を約5分～約240分、いくつかの実施形態では、約30分～約200分かけて混合物に計量しつつ加えてよい。さらに、この薬剤の添加は、混合物を、いくつかの実施形態では、約50 rpm～約1,000 rpm、いくつかの実施形態では、約100 rpm～約500 rpmで攪拌状態に維持しつつ、樹脂の $T_g$ より低い温度で行ってよい。

10

#### 【0054】

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望ましい粒径を指し、この粒径に達するまで、当該技術分野で既知の成長プロセス中、粒径を監視する。成長プロセス中にサンプルを採取し、例えば、平均粒径についてCoulter Counterを用いて分析してもよい。したがって、高温に維持することによって、または、攪拌しつつ、約40～約100の温度までゆっくりと上げ、混合物をその温度で約0.5時間～約6時間、いくつかの実施形態では、約1時間～約5時間維持することによって凝集を進め、凝集粒子を得てもよい。所定の望ましい粒径に達したら、成長プロセスを止める。いくつかの実施形態では、所定の望ましい粒径は、上述のトナー粒子の粒径範囲内にある。いくつかの実施形態では、粒径は、約5.0～約6.0  $\mu\text{m}$ 、約6.0～約6.5  $\mu\text{m}$ 、約6.5～約7.0  $\mu\text{m}$ 、約7.0～約7.5  $\mu\text{m}$ であってよい。

20

#### 【0055】

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われてもよい。

#### 【0056】

トナーは、極端なRH条件にさらされたとき、望ましい帯電特性を有していてよい。低湿度ゾーン(Cゾーン)は、約12～約15%RHであってもよく、一方、高湿度ゾーン(Aゾーン)は、約28～約85%RHであってもよい。本開示のトナーは、質量に対する元々のトナーの電荷比(Q/M)が、約-5  $\mu\text{C/g}$ ～約-80  $\mu\text{C/g}$ 、いくつかの実施形態では、約-10  $\mu\text{C/g}$ ～約-70  $\mu\text{C/g}$ 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、-15  $\mu\text{C/g}$ ～約-60  $\mu\text{C/g}$ 、いくつかの実施形態では、約-20  $\mu\text{C/g}$ ～約-55  $\mu\text{C/g}$ であってよい。

30

#### 【0057】

(シェル樹脂)

いくつかの実施形態では、生成した凝集トナー粒子にシェルを塗布してもよい。コア樹脂に適していると上に述べた任意の樹脂をシェル樹脂として利用してもよい。当業者の技術常識の範囲内にある任意の方法によって、凝集粒子にシェル樹脂を塗布してもよい。トナー粒子は、直径が約4～約8  $\mu\text{m}$ 、いくつかの実施形態では、約5～約7  $\mu\text{m}$ であってもよく、最適なシェル成分は、トナー粒子の約26～約30重量%であってよい。

40

#### 【0058】

または、トナー粒子の表面積が大きいことに起因して、望ましい帯電特性を付与するために、もっと厚いシェルが望ましい場合がある。したがって、シェル樹脂は、トナー粒子の約30重量%～約40重量%、いくつかの実施形態では、約32重量%～約38重量%、いくつかの実施形態では、約3重量4%～約36重量%の量で存在していてよい。

#### 【0059】

いくつかの実施形態では、光開始剤がシェルに含まれていてよい。したがって、光開

50

始剤は、コア内、シェル内、または両方の中にあってもよい。光開始剤は、トナー粒子の約1重量%～約5重量%、いくつかの実施形態では、約2重量%～約4重量%の量で存在していてもよい。

【0060】

エマルジョンは、固体保持量が、約5重量%～約20重量%の固形分、いくつかの実施形態では、約12重量%～約17重量%の固形分であってもよい。

【0061】

トナー粒子の望ましい最終粒径が得られたら、塩基（すなわち、pH調整剤）を用い、混合物のpHを約6～約10、いくつかの実施形態では、約6.2～約7に調節してもよい。pHの調節を利用し、トナーの成長を凍結（つまり、停止）させててもよい。

10

【0062】

（融着）

所望の粒径まで凝集させた後、上述のように任意要素のシェルを作成し、次いで、粒子を所望の最終形状になるように融着させてもよく、融着は、混合物を約55～約100

、いくつかの実施形態では約65～約75の温度（可塑化を防ぐために、結晶性樹脂の融点より低い温度であってもよい）まで加熱することによって達成される。もっと高い温度またはもっと低い温度を用いてもよく、温度は、使用される樹脂の関数であることが理解される。

【0063】

融着を約0.1時間～約9時間、いくつかの実施形態では、約0.5～約4時間かけて行っててもよい。

20

【0064】

融着の後、混合物を室温（約20～約25）まで冷却してもよい。所望な場合、すばやく冷却してもよく、ゆっくりと冷却してもよい。適切な冷却方法としては、反応器の周囲にあるジャケットに冷水を導入することが挙げられる。冷却した後、トナー粒子を、場合により水で洗浄し、次いで乾燥させてもよい。任意の適切な方法、例えば、凍結乾燥によって乾燥を行ってもよい。

30

【0065】

（担体）

種々の適切な固体コアまたは粒子材料を、本開示の担体および現像剤に利用することができる。特徴的な粒子の特性としては、いくつかの実施形態では、トナー粒子が正電荷または負電荷を獲得することができること、電子写真式画像化装置内に存在する現像剤容器中で望ましい流動性を付与する担体コアが挙げられる。コアの他の望ましい特性としては、例えば、磁気ブラシ現像特性で磁気ブラシを生成させるのに適切な磁気特性；望ましい機械劣化特性；担体および適切なトナーを含む任意の現像剤の高い導電性を可能にする望ましい表面形状が挙げられる。

【0066】

利用可能な担体粒子またはコアの例としては、鉄および／または鋼鉄、例えば、微粒化鉄または鋼鉄；フェライト；マグネタイト；ニッケル；これらの組み合わせなどが挙げられる。いくつかの実施形態では、得られたポリマー粒子を使用し、任意の既知の種類の担体コアを種々の既知の方法によってコーティングすることができ、次いで、担体を既知のトナーに組み込み、電子写真式印刷のための現像剤を作成する。いくつかの実施形態では、適切な担体コアは、平均粒径が、例えば、直径で約20μm～約400μm、いくつかの実施形態では、約40μm～約200μmであってもよい。

40

【0067】

ある実施形態では、担体コーティングは、導電性成分を含んでいてもよい。適切な導電性成分としては、例えば、カーボンブラックが挙げられる。

【0068】

担体に多くの添加剤（例えば、電荷向上添加剤）を加えてもよい。電荷添加剤要素は、種々の有効な量で、例えば、ポリマー／コポリマー、導電性要素および他の電荷添加剤要

50

素の合計重量を基準として、約 0.5 w t % ~ 約 2.0 w t %、約 1 w t % ~ 約 3 w t % の量になるように選択してもよい。導電性要素を添加すると、担体に付与される負の摩擦電荷をさらに増やすように働き、したがって、例えば、電子写真式現像サブシステムでトナーに付与される負の摩擦電荷をさらに増やすように働く。この構成要素は、ロールミルによる混合、タンブリング処理、ミルによる混合、振とう、静電力による粉末雲噴霧、流動床、静電ディスクによる処理、静電カーテン処理によって含まれてもよく、ロータリーキルンによって、または加熱した押出成形装置を通すことによって、担体コーティングを担体コアに融合させる。

#### 【0069】

導電性は、半導体磁気ブラシによる現像にとって重要である場合があり、他の方法では弱くしか現像され得ない固体領域を良好に現像することができる。場合により、カーボンブラックのような導電性成分とともに、本開示のポリマーコーティングの添加によって、相対湿度の変化、約 20 % ~ 約 90 %、いくつかの実施形態では、約 40 % ~ 約 80 % に対し、現像剤の摩擦電気応答が低下し、相対湿度が変化したときに電荷の一貫性が高い担体を得ることができる。したがって、高い相対湿度で電荷があまり減らず、印刷物上のバックグラウンドトナーを減らし、低い相対湿度で現像の電荷があまり増加せず、現像が実質的に失敗して織らず、このような改良された画質の性能は、改良された光学密度に起因するものである。

#### 【0070】

上述のように、いくつかの実施形態では、ポリマーコーティングを乾燥させてもよくその後に、乾燥粉末としてコア担体に塗布してもよい。粉末コーティングプロセスは、従来の溶液コーティングプロセスとは異なる。溶液コーティングは、その組成および分子量が、コーティングプロセスで、樹脂を溶媒に可溶性にするようなコーティングポリマーを必要とする。溶液コーティングは、粉末コーティングと比較して、比較的低い  $M_w$  要素を必要とする。粉末コーティングプロセスは、溶媒への可溶性を必要としないが、粒径が約 10 nm ~ 約 2  $\mu$ m、いくつかの実施形態では、約 30 nm ~ 約 1  $\mu$ m、いくつかの実施形態では、約 50 nm ~ 約 500 nm の粒子状としてコーティングされた樹脂を必要とする。

#### 【0071】

コアに樹脂を塗布した後、担体コア表面でコーティング材料が流動するように、加熱を開始してもよい。コーティング材料（いくつかの実施形態では、粉末粒子）の濃度、加熱のパラメーターは、担体コア表面にコーティングポリマーの連続した膜を生成することができるか、または、担体コアの選択された領域にのみコーティングすることができるようを選択されてもよい。いくつかの実施形態では、ポリマー粉末コーティングを有する担体を、約 170 ~ 約 280 、いくつかの実施形態では、約 190 ~ 約 240 の温度まで、所定時間、例えば、約 10 分 ~ 約 180 分、いくつかの実施形態では、約 15 分 ~ 約 60 分かけて加熱し、ポリマーコーティングを溶融し、担体コア粒子に融合させてもよい。担体表面に粉末を組み込んだ後、担体コア表面でコーティング材料が流動するように加熱を開始してもよい。いくつかの実施形態では、ロータリーキルンによって、または加熱した押出成形装置を通すことによって、粉末を担体コアに融合させてもよい。

#### 【0072】

いくつかの実施形態では、コーティングの被覆率は、担体コアの約 10 % ~ 約 100 % を包含する。金属担体コアの選択した領域が、コーティングされていないか、または露出したままである場合、コア材料が金属である場合、担体粒子は、導電性を有していてよい。

#### 【0073】

次いで、コーティングされた担体粒子を、いくつかの実施形態では、室温まで冷却し、現像剤の作成に使用するために回収してもよい。

#### 【0074】

いくつかの実施形態では、本開示の担体は、粒径が約 20  $\mu$ m ~ 約 100  $\mu$ m、いくつ

10

20

30

40

50

かの実施形態では、約 30 μm ~ 約 75 μm であり、約 0.5 重量 % ~ 約 10 重量 %、いくつかの実施形態では、約 0.7 重量 % ~ 約 5 重量 % の本開示のポリマーコーティング（場合により、カーボンブラックを含む）でコーティングされたコア（いくつかの実施形態では、フェライトコア）を含んでいてもよい。

【0075】

したがって、本開示の担体組成物およびプロセスを用い、多くの異なる組み合わせを利用し、選択された高い摩擦帶電特性および / または導電性値を有する現像剤を配合してもよい。

【0076】

（現像剤）

このようにして作成したトナー粒子を現像剤組成物に配合してもよい。トナー粒子を担体粒子と混合し、二成分系現像剤組成物を達成してもよい。現像剤中のトナー濃度は、現像剤の合計重量の約 1 重量 % ~ 約 25 重量 %、いくつかの実施形態では、約 2 重量 % ~ 約 15 重量 % であってもよい。

10

【0077】

（画像形成）

電子写真プロセスにトナーを利用してもよい。いくつかの実施形態では、例えば、磁気ブラシによる現像、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。

20

【0078】

本開示のトナーを、ゼログラフィー用途以外の用途を含む、トナーを用いて画像を形成するための任意の適切な手順で使用してもよいことが想定される。

【0079】

本開示のトナーを利用し、基材（可撓性基材を含む）の上に、トナー山の高さが約 1 μm ~ 約 6 μm、いくつかの実施形態では、約 2 μm ~ 約 4.5 μm、いくつかの実施形態では、約 2.5 ~ 約 4.2 μm の画像を作成してもよい。

【0080】

いくつかの実施形態では、本開示のトナーを、限定されないが、特に、商業的な印刷用途で熱安定性および光安定性、擦り汚れ耐性を含むオーバープリントコーティング特性を付与するゼログラフィー印刷物の保護組成物に使用してもよい。さらに具体的には、このような想定されるオーバープリントコーティングは、重ね書きを可能にし、熱による割れを減らすか、または防ぎ、融合を改良し、書類の裏移りを減らすか、または防ぎ、印刷性能を改良し、画像を日光、熱から保護するなどの能力を有する。いくつかの実施形態では、オーバープリント組成物を使用し、この組成物がゼログラフィー基材およびトナーの粗さを埋める能力を有するため、平坦な膜を作成し、光沢を高め、ゼログラフィー印刷物の全体的な外観を向上させてもよい。

30

【実施例】

【0081】

（実施例 1）

（シリカナノチューブの合成および特性決定）

シリカナノチューブの合成は、Chuanbo Gaoら、Gram-Scale Synthesis of Silica Nanotubes with Controlled Aspect Ratios by Templating of Nickel-Hydrazine Complex Nanorods、Langmuir、27:12201-12208 (2011) で報告されており、その全体が本明細書に参考として組み込まれる。

40

【0082】

シリカナノチューブの予言的な例をさらに以下に提供する。棒状ナノ結晶を鋳型とすることによって、種々のアスペクト比を有するシリカナノチューブを大スケールで合成する

50

ことができる。例えば、界面活性剤により側面を保護し、その後に、シリカコーティングし、選択的にエッティングすることによって、ニッケル・ヒドラジン錯体の結晶性ナノロッドを逆ミセルで作成することができ、高い均一性および収率を有するシリカナノチューブを得ることができる。シリカナノチューブの長さを37~340nmの範囲に調整することができ、マイクロメートル程度の長さにすることができる。長さの制御は、ニッケル/ヒドラジン比を調整することによって達成することができる。異なる界面活性剤を選択することによって、シリカナノチューブの内径を10~20nmの範囲に調整することができる。

#### 【0083】

シリカナノチューブの長さおよび内径は、120kVで操作するPhilips Technical 10  
nai 12透過型電子顕微鏡を用いて実施する高倍率TEM分析によって特性決定することができる。

#### 【0084】

(実施例2)

(トナーおよび現像剤の調製)

SINTを利用して添加剤パッケージの予言的な例を以下の表1に示す。

#### 【表1】

構成要素	Wt%
元々の粒子	94.28%
RX50	0.86%
RY50L	1.29%
STT100H	0.88%
シリカナノチューブ	1.73%
ZnSt微細粉末	0.18%
PMMA	0.50%
CeO2	0.28%

#### 【0085】

10リットルのHenschelミキサー中、約2640rpmで約5分間かけてトナーをブレンドすることができる。Xerox 700担体を8%トナー濃度で用い、現像剤を調製することができる。1リットルのガラス瓶に、合計で約450グラムの現像剤になるように、トナーおよび担体を計量することができる。このガラス瓶を密閉し、Turbulaミキサーで10分間混合することができる。次いで、これらのトナーおよび現像剤を、印刷のためにXerox 700機で使用することができる。

#### 【0086】

(現像剤の電荷の特性決定)

0.5グラムのトナーと、10グラムのXerox 700担体とを加えることによって、現像剤を調製することができる。評価するそれぞれのトナーについて、2組の現像剤サンプル対を調製することができる。対の片方の現像剤をAゾーン(28/85%RH)に一晩置いて平衡状態にし、もう一方をCゾーン(10/15%RH)に一晩置いて平衡状態にすることができる。次の日に、現像剤サンプルを密閉し、約2分間機械攪拌し、次いで、Turbulaミキサーを用いて約1時間攪拌することができる。混合した後、トナーの摩擦電荷を、電荷分光計を用い、100V/cmの電場で測定することができる。トナーの電荷(q/d)を、トナー電荷分布の中点として視覚的に測定することができる。電荷を、ゼロ線からの変位としてミリメートル単位で報告することができる(mm変位に0.092を掛け算することによって、フェムトクーロン/ミクロン(fC/μm)に変換することができる)。

#### 【0087】

混合して約1時間後、すでに帶電していた現像剤に、さらに0.5グラムのトナーを加

10

20

30

40

50

え、さらに15秒間混合し、この時点で、 $q / d$ の変位を再び測定し、次いで、さらに45秒間混合し（合計で1分間混合）、再び、 $q / d$ の変位を測定することができる。この手順によって、トナー混合物を測定する。

【0088】

さらに、当業者の技術上式の範囲内にある、二成分系トナーの測定のために主に用いられるQ/Mを全体的なプローオフ法によって測定することもできる。このプローオフ法では、まず、粒子を堆積させ、次いで、空気流を用いて吹き飛ばし、異なる表面に対して粒子の摩擦電気特性を特性決定する。

---

フロントページの続き

(72)発明者 リチャード・ピー・ヴェアジン

カナダ国 オンタリオ州 エル5エル 5ティー6 ミシサガ ドヴァー・クレセント 3218

Fターム(参考) 2H500 AA09 BA11 CB05 CB07 CB12 EA04A EA39D EA42D EA44D EA52A

EA52D EA58D EA62D FA04

4G072 AA25 BB04 BB16 DD04 DD05 DD06 DD07 GG02 TT01 UU30