

(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2018-141961

(P2018-141961A)

(43) 公開日 平成30年9月13日(2018.9.13)

(51) Int.Cl.

G03G 9/08 (2006.01)
C08F 293/00 (2006.01)

F 1

G03G 9/08
C08F 293/00

3 8 1

テーマコード(参考)

2 H 5 0 0
4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2018-20820 (P2018-20820)
 (22) 出願日 平成30年2月8日 (2018.2.8)
 (31) 優先権主張番号 15/444,408
 (32) 優先日 平成29年2月28日 (2017.2.28)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 596170170
 ゼロックス コーポレイション
 XEROX CORPORATION
 アメリカ合衆国 コネチカット州 068
 51-1056 ノーウォーク メリット
 7 201
 (74) 代理人 110001210
 特許業務法人 YKI 国際特許事務所
 (72) 発明者 チュンリアン・ルー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 145
 80 ウエブスター カントリー・マナー
 ・ウェイ 106 アパートメント 15

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】乳化重合によって両親媒性ブロックコポリマーを合成することを含むトナープロセス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】界面活性剤を含まない、改良された乳化重合プロセスを調整する。

【解決手段】トナープロセスであって、(a)親水性モノマーを水に溶解することと、疎水性モノマーを添加することと、供給開始剤を添加し、両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物を製造することとを含む、乳化重合によって調製される、両親媒性ブロックコポリマーを提供することと、(b)ラテックスポリマー、ワックスおよび着色剤のうち1つ以上と、両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物とを接触させ、ブレンドを作成することと、(c)ブレンドをラテックスポリマーのガラス転移点より低い温度で加熱し、凝集したトナー粒子を作成することと、(d)トナー粒子に融着剤を添加することによって、トナー粒子を融着させることと、(e)トナー粒子を回収することとを含む。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トナープロセスであって、

(a) 少なくとも 1 つの両親媒性プロックコポリマーを提供し、この両親媒性プロックコポリマーが、

少なくとも 1 つの親水性モノマーを水に溶解することと、

少なくとも 1 つの疎水性モノマーを添加することと、

場合により、供給開始剤を添加することと、

場合により、加熱し、両親媒性プロックコポリマーのコロイド状分散物を製造することと、

10

場合により、冷却することと、

場合により、製造された両親媒性プロックコポリマーのコロイド状分散物を取り出すことと

を含む、界面活性剤を含まない乳化重合によって調製されることと、

(b) ラテックスポリマー、ワックスおよび着色剤からなる群から選択される 1 つ以上の成分と、前記両親媒性プロックコポリマーのコロイド状分散物とを接触させ、ブレンドを作成すること、または

取り出された両親媒性プロックコポリマーと、ラテックスポリマー、ポリマー分散物、ワックス分散物および着色剤分散物からなる群から選択される 1 つ以上のラテックスまたは分散物とを接触させ、分散物を作成することと、

20

(c) 前記ブレンドまたは分散物をラテックスポリマーのガラス転移点より低い温度で加熱し、凝集したトナー粒子を作成することと、

(d) 前記トナー粒子に融着剤を添加することによって、トナー粒子を融着させることと、

(e) 場合により、トナー粒子を回収することと

を含む、トナープロセス。

【請求項 2】

少なくとも 1 つの親水性モノマーを水に溶解することが、攪拌下で少なくとも 1 つの親水性モノマーを水に溶解することを含む、請求項 1 に記載のトナープロセス。

30

【請求項 3】

前記供給開始剤が、約 10^{-4} mM / 分 ~ 約 1 M / 分の速度で連続して添加される、請求項 1 に記載のトナープロセス。

【請求項 4】

工程 (a) で製造された両親媒性プロックコポリマーが、ホモポリマープロックを含み、前記両親媒性プロックコポリマーが、それぞれのホモポリマーのガラス転移点に対応する少なくとも 2 つの別個のガラス転移点を有する、請求項 1 に記載のトナープロセス。

【請求項 5】

工程 (a) で製造された両親媒性プロックコポリマーは、異なる鎖プロックに、疎水性鎖セグメントと親水性鎖セグメントを含む、請求項 1 に記載のトナープロセス。

【請求項 6】

界面活性剤を含まない乳化重合プロセスであって、

少なくとも 1 つの親水性モノマーを水に溶解することと、

少なくとも 1 つの疎水性モノマーを添加することと、

場合により、供給開始剤を添加することと、

場合により、加熱し、両親媒性プロックコポリマーのコロイド状分散物を製造することと、

40

場合により、冷却することと、

場合により、製造された両親媒性プロックコポリマーを、両親媒性プロックコポリマーのコロイド状分散物から取り出すこと

を含む、界面活性剤を含まない乳化重合プロセス。

50

【請求項 7】

前記供給開始剤が、約 10^{-6} mM / 分 ~ 約 100 mM / 分の速度で連続して添加される、請求項 6 に記載の界面活性剤を含まない乳化重合プロセス。

【請求項 8】

両親媒性ブロックコポリマーが、ホモポリマーブロックを含み、前記両親媒性ブロックコポリマーが、それぞれのホモポリマーのガラス転移点に対応する少なくとも 2 つの別個のガラス転移点を有する、請求項 6 に記載の界面活性剤を含まない乳化重合プロセス。

【請求項 9】

両親媒性ブロックコポリマーは、分子量が約 5,000 g / mol ~ 約 5×10^6 g / mol である、請求項 6 に記載の界面活性剤を含まない乳化重合プロセス。

10

【請求項 10】

分散剤であって、
両親媒性ブロックコポリマーを含み、
前記両親媒性ブロックコポリマーが、
少なくとも 1 つの親水性モノマーを水に溶解することと、
少なくとも 1 つの疎水性モノマーを添加することと、
場合により、供給開始剤を添加することと、
場合により、加熱し、両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物を製造することと、
場合により、冷却することと、
場合により、製造された両親媒性ブロックコポリマー分散剤を、両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物から取り出すことと
を含むプロセスによって調製される、分散剤。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本明細書には、両親媒性ブロックコポリマーを製造するための、界面活性剤を含まない乳化重合プロセスが開示される。さらに、トナープロセスであって、(a) 少なくとも 1 つの両親媒性ブロックコポリマーを提供し、この両親媒性ブロックコポリマーが、少なくとも 1 つの親水性モノマーを水に溶解することと、少なくとも 1 つの疎水性モノマーを添加することと、場合により、供給開始剤を添加することと、場合により、加熱し、両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物を製造することと、場合により、冷却することと、場合により、製造された両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物を取り出すことを含む、界面活性剤を含まない乳化重合によって調製されることと、(b) ラテックスポリマー、ワックスおよび着色剤からなる群から選択される 1 つ以上の成分と、前記両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物とを接触させ、ブレンドを作成すること、または取り出された両親媒性ブロックコポリマーと、ラテックスポリマー、ポリマー分散物、ワックス分散物および着色剤分散物からなる群から選択される 1 つ以上のラテックスまたは分散物とを接触させ、分散物を作成することと、(c) 前記ブレンドまたは分散物をラテックスポリマーのガラス転移点より低い温度で加熱し、凝集したトナー粒子を作成することと、(d) 前記トナー粒子に融着剤を添加することによって、トナー粒子を融着させることと、(e) 場合により、トナー粒子を回収することとを含む、トナープロセスが本明細書に開示される。

30

【背景技術】

【0002】

乳化凝集トナーのための原材料は、種々のコロイド状分散物を含む。安定で機能的なコロイド状分散物を得るための方法が、乳化凝集プロセスにとって望ましい。乳化凝集トナープロセスに使用される有機、無機およびハイブリッドの粒子を安定化させるための改良

40

50

された最新の方法を開発することが望ましい。これらのプロセスには、界面活性剤および両親媒性ブロックコポリマーを含め、分散剤が使用されてきた。界面活性剤として使用される場合、両親媒性ブロックコポリマーは、従来の低分子量界面活性剤に比べ、特に、例えば、臨界ミセル濃度（C M C）の低さ、安定性の高さ、気泡性の低さといった利点を有する。さらに、両親媒性ブロックコポリマーは、コロイド状分散物、接着剤、相溶化剤、顔料および量子ドットを含む無機粒子のための分散剤の分野および他の分野での応用の展望がある。

【0003】

ブロックコポリマーは、アニオン重合、グループトランスファー重合（G T P）、ニトロオキシドが介在する遊離ラジカル重合、原子移動ラジカル重合（A T R P）または可逆的付加・開裂連鎖移動合（R A F T）重合のようなリビング重合法によって調製することができる。

10

【0004】

リビング重合法のほとんど（例えば、G T P重合）は、特殊な開始系および高純度モノマーを含む、特殊で高価な原材料を必要とする。これらのいくつかは、低温または低温のような極端な条件下で行わなければならない。さらに、これらの方法のいくつかは、モノマー上の活性水素基（例えば、ヒドロキシル基およびカルボン酸基）に感受性が高い。これらの基は、重合中に化学的に保護され、その後の工程で元に戻さなければならないだろう。これに加え、開始系のいくつかは、望ましくない色、臭気、金属錯体、または潜在的に腐食性のハロゲン化物を生成物中にもたらす。これらを除去するために、余分な工程が必要になるだろう。

20

【0005】

現在、両親媒性ブロックコポリマーを調製するための合成手順の大部分は、制御されたラジカル重合（C R P）に基づき、複雑で時間を消費する合成を必要とする。実際に、C R Pの産業での実施は、避けられない困難と欠点のため、未だに制限がある。

【0006】

米国特許出願公開第2010/0081769号は、その要約に、顔料のための分散剤として有用な直鎖ブロックコポリマーを製造するためのプロセスを記載し、ここで、ブロックコポリマーは、アセトアセチルアミン官能基を含み、この官能基は、顔料を固定する基として役立つ。アセトアセチルアミン官能基は、ヒドロキシル官能基と、アセトアセテート剤とを反応させ、次いで、得られたアセトアセテート官能基と一級アミンとを反応させることによって作成することができる。直鎖ブロックコポリマーは、A B、A B CまたはA B A型のブロックコポリマーであってもよい。本発明によって製造された直鎖ブロックコポリマーは、溶媒系において広範囲の顔料を分散させ、安定化させるのに有用であり、自動車およびトラックのためのコーティング組成物に使用される顔料分散物を提供するときに特に有用であり、これらは、顔料使用効率の向上、塗料粘度の低下、揮発性有機溶媒の放出量の減少をもたらす。その要約に、顔料のための分散剤として有用な直鎖ブロックコポリマーを記載する、米国特許出願公開第2011/0144263号も参照。ここで、ブロックコポリマーは、アセトアセチルアミン官能基を含み、この官能基は、顔料を固定する基として役立つ。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

現在利用可能な安定化剤および分散剤は、これらの意図した用途に適している。しかし、改良された安定化剤および分散剤が依然として必要である。さらに、乳化凝集トナープロセスのための改良された安定化剤および分散剤が依然として必要である。さらに、安定化剤および分散剤を調製するための改良されたプロセス、いくつかの実施形態において、このような目的に適した両親媒性ブロックコポリマーを調製するための改良されたプロセスが依然として必要である。

40

【課題を解決するための手段】

50

【0008】

トナープロセスであって、(a)少なくとも1つの両親媒性ブロックコポリマーを提供し、この両親媒性ブロックコポリマーが、少なくとも1つの親水性モノマーを水に溶解することと、少なくとも1つの疎水性モノマーを添加することと、場合により、供給開始剤を添加することと、場合により、加熱し、両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物を製造することと、場合により、冷却することと、場合により、製造された両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物を取り出すことを含む、界面活性剤を含まない乳化重合によって調製されることと、(b)ラテックスポリマー、ワックスおよび着色剤からなる群から選択される1つ以上の成分と、前記両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物とを接触させ、ブレンドを作成すること、または取り出された両親媒性ブロックコポリマーと、ラテックスポリマー、ポリマー分散物、ワックス分散物および着色剤分散物からなる群から選択される1つ以上のラテックスまたは分散物とを接触させ、分散物を作成することと、(c)前記ブレンドまたは分散物をラテックスポリマーのガラス転移点より低い温度で加熱し、凝集したトナー粒子を作成することと、(d)前記トナー粒子に融着剤を添加することによって、トナー粒子を融着させることと、(e)場合により、トナー粒子を回収することとを含む、トナープロセスが記載される。

10

【0009】

少なくとも1つの親水性モノマーを水に溶解することと、少なくとも1つの疎水性モノマーを添加することと、場合により、供給開始剤を添加することと、場合により、加熱し、両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物を製造することと、場合により、冷却することと、場合により、製造された両親媒性ブロックコポリマーを、両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物から取り出すことを含む、界面活性剤を含まない乳化重合プロセスも記載される。

20

【0010】

分散剤であって、両親媒性ブロックコポリマーを含み、前記両親媒性ブロックコポリマーが、少なくとも1つの親水性モノマーを水に溶解することと、少なくとも1つの疎水性モノマーを添加することと、場合により、供給開始剤を添加することと、場合により、加熱し、両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物を製造することと、場合により、冷却することと、場合により、製造された両親媒性ブロックコポリマー分散剤を、両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物から取り出すことを含むプロセスによって調製される、分散剤も記載される。

30

【0011】

安価な市販のモノマーおよび開始剤から直接的に1工程プロセスで両親媒性ブロックコポリマーを製造するために、乳化重合の不均一な合成環境が記載される。原材料のコストが顕著に低い、非常に単純化されたブロックコポリマー合成プロセスが提供され、これにより、トナーに関連するコロイド合成を含むさまざまな範囲での非常に有望な用途が導かれる。

40

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明のプロセスおよび両親媒性ブロックコポリマーは、機能的な無機添加剤、顔料およびワックス分散物、ハイブリッドトナーなどの開発を最適化するのに利用することができる。

【0013】

本発明の方法は、1工程の乳化重合を用い、両親媒性ブロックコポリマーを合成することを含む。水相および分散相に分配される親水性モノマーおよび疎水性モノマーを利用し、この不均一系で少量の活性ラジカルを制御することによって、重合によって自動的に親水性ブロックと疎水性ブロックが連続して作られる。これらのブロックコポリマーは、乳化凝集プロセスに関連するコロイド合成および機能性添加剤の合成において、大きな可能性を有するだろう。

【0014】

50

本発明のプロセスは、界面活性剤を含まないプロセスである。すなわち、このプロセスには界面活性剤が使用されない。

【0015】

いくつかの実施形態において、界面活性剤を含まない乳化重合プロセスは、少なくとも1つの親水性モノマーを水に溶解することと、少なくとも1つの疎水性モノマーを添加することと、場合により、供給開始剤を添加することと、場合により、加熱し、両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物を製造することと、場合により、冷却することと、場合により、製造された両親媒性ブロックコポリマーを、両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物から取り出すこととを含む。

【0016】

製造される両親媒性ブロックコポリマーは、異なる鎖ブロックに、疎水性鎖セグメントと親水性鎖セグメントを含む。

【0017】

任意の適切または望ましい親水性モノマーまたは疎水性モノマーを選択することができる。本発明で使用されるモノマーは、スチレン、置換スチレン、アクリル酸アルキル、置換アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、置換メタクリル酸アルキル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N-アルキル-メタアクリルアミド、N,N-ジアルキルアクリルアミド、N,N-ジアルキル-メタアクリルアミド、イソブレン、1,3-ブタジエン、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酸化剤、ラクトン、ラクタム、環状無水物、環状シロキサンおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つのモノマーを含んでいてもよい。これらのモノマーの官能基化された態様も使用されてもよい。選択されてもよい具体的なモノマーまたはコモノマーとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル(全ての異性体)、メタクリル酸ブチル(全ての異性体)、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタアクリロニトリル、-メチルスチレン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル(全ての異性体)、アクリル酸ブチル(全ての異性体)、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、アクリロニトリル、スチレン、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル(全ての異性体)、メタクリル酸ヒドロキシブチル(全ての異性体)、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、メタクリル酸トリエチレングリコール、無水イタコン酸、イタコン酸、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル(全ての異性体)、アクリル酸ヒドロキシブチル(全ての異性体)、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、アクリル酸トリエチレングリコール、メタアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-tert-ブチルメタアクリルアミド、N-n-ブチルメタアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチロールアクリルアミド、ビニル安息香酸(全ての異性体)、ジエチルアミノスチレン(全ての異性体)、-メチルビニル安息香酸(全ての異性体)、ジエチルアミノ-メチルスチレン(全ての異性体)、p-ビニルベンゼンスルホン酸、p-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、トリエトキシシリルプロピルメタクリレート、トリブトキシシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロポキシメチルシリルプロピルメタクリレート、ジメトキシシリルプロピルメタクリレート、ジエトキシシリルプロピルメタクリレート、ジブトキシシリルプロピルメタクリレート、ジイソプロポキシシリルプロピルメタクリレート、トリメトキシリ

10

20

30

40

50

ルプロピルアクリレート、トリエトキシシリルプロピルアクリレート、トリプトキシシリルプロピルアクリレート、ジメトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジエトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジブトキシメチルシリルプロピルアクリレート、ジイソプロポキシメチルシリルプロピルアクリレート、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド、N-ブチルマレイミド、クロロブレン、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、2-(2-オキソ-1-イミダゾリジニル-)エチル 2-メチル-2-プロペノエート、1-[2-[2-ヒドロキシ-3-(2-プロピル)プロピルアミノ]エチル]-2-イミダゾリドノン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、クロトン酸、ビニルスルホン酸、およびこれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態において、モノマーは、メタクリル酸シクロアルキル、置換メタクリル酸アルキル、シクロメタクリレート、およびこれらの組み合わせから選択されてもよい。いくつかの実施形態において、モノマーは、任意の適切または望ましい置換基で置換されていてもよく、いくつかの実施形態において、シリル基、ボリル基、ホスフィノ基、アミノ基、チオ基およびセレノ基からなる群から選択される置換基で置換されていてもよい。

10

【0018】

いくつかの実施形態において、少なくとも1つの親水性モノマーは、-カルボキシエチルアクリレート、メタクリル酸、4-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、メタクリル酸2-スルホエチル、4-ビニル安息香酸、アクリル酸ナトリウム、3-スルホプロピルメタクリレートナトリウム塩、3-スルホプロピルメタクリレートカリウム塩、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルアクリレート、N-(2-アミノエチル)メタアクリルアミド塩酸塩、2-アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、N-(2-アミノエチル)メタアクリルアミド塩酸塩、メタクリロイル-L-リシン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。

20

【0019】

親水性モノマーを溶解することは、任意の適切または望ましいプロセスによって行うことができる。いくつかの実施形態において、親水性モノマーを溶解することは、親水性モノマーを水に溶解すること、場合により、攪拌下で親水性モノマーを水に溶解することを含む。当該技術分野で知られているように、任意の適切または望ましい攪拌方法を使用することができる。

30

【0020】

親水性モノマーは、任意の適切または望ましい量で添加されてもよい。いくつかの実施形態において、親水性モノマーは、約0.001mM(ミリモル濃度、 10^{-3} mol/Lリットル濃度)～約3M(モル濃度/mol/Lリットル濃度)、約1mM～約1.5M、または約10mM～約1Mの量で含まれる。

40

【0021】

任意の適切または望ましい疎水性モノマーを選択することができる。いくつかの実施形態において、少なくとも1つの疎水性モノマーは、スチレン、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、メタクリル酸ベンジル、2-フェノキシエチルメタクリレート、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0022】

疎水性モノマーは、任意の適切または望ましい量で添加されてもよい。いくつかの実施形態において、疎水性モノマーは、約0.001mM(ミリモル濃度、 10^{-3} mol/Lリットル濃度)～約3M(モル濃度/mol/Lリットル濃度)、約1mM～約1.5M、または約10mM～約1Mの量で含まれる。

50

【0023】

いくつかの実施形態において、供給開始剤が添加される。任意の適切または望ましい供給開始剤が選択されてもよい。いくつかの実施形態において、供給開始剤は、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、アゾビスイソブチロニトリル、水溶性アゾ開始剤、およびこ

これらの組み合わせからなる群から選択される。いくつかの実施形態において、Wako Specialty Chemicalsから入手可能なVA-044、V-50、VA-057、VA-061、VA-086、V-501として知られる水溶性アゾ開始剤を選択することができる。

【0024】

望ましくは、供給開始剤（例えば、過硫酸アンモニウム／カリウムなど）溶液を非常に低い速度で連続して添加し、重合を開始する。いくつかの実施形態において、供給開始剤は、約 10^{-6} mM／分～約100 mM／分、または約 10^{-6} mM／分～約10 mM／分、または約 10^{-6} mM／分～約1 mM／分の速度で連続して添加される。

【0025】

本発明の方法によって製造された両親媒性ブロックコポリマーは、ホモポリマーブロックを含む。両親媒性ブロックコポリマーは、それぞれのホモポリマーのガラス転移点に対応する少なくとも2つの別個のガラス転移点を有する。

【0026】

いくつかの実施形態において、本発明の方法によって製造された両親媒性ブロックコポリマーは、従来の方法によって製造されたものよりも分子量が高いポリマーである。いくつかの実施形態において、両親媒性ブロックコポリマーは、分子量が約 $M_w = 5,000$ g/mol～約 5×10^6 g/mol、または約 1×10^4 g/mol～約 2×10^6 g/mol、または約 2×10^4 g/mol～約 2×10^6 g/molである。

【0027】

いくつかの実施形態において、本発明の方法によって製造された両親媒性ブロックコポリマーは、重量平均分子量(M_w)が約 $5,000$ g/mol～約 5×10^6 g/mol、いくつかの実施形態において、約 2×10^4 g/mol～約 5×10^5 g/molであり、数平均分子量(M_n)が、ポリスチレン標準を用いたゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定される場合、約 2×10^3 g/mol～約 1×10^6 g/mol、いくつかの実施形態において、約 1×10^4 g/mol～約 5×10^4 g/molであり、分子量分布(M_w / M_n)が約1.1～約6、いくつかの実施形態において、約2～約4である。

【0028】

いくつかの実施形態において、本発明のトナープロセスは、(a)少なくとも1つの両親媒性ブロックコポリマーを提供し、この両親媒性ブロックコポリマーが、少なくとも1つの親水性モノマーを水に溶解することと、少なくとも1つの疎水性モノマーを添加することと、場合により、供給開始剤を添加することと、場合により、加熱し、両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物を製造することと、場合により、冷却することと、場合により、製造された両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物を取り出すことを含む、界面活性剤を含まない乳化重合によって調製されることと、(b)ラテックスポリマー、ワックスおよび着色剤からなる群から選択される1つ以上の成分と、前記両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物とを接触させ、ブレンドを作成すること、または取り出された両親媒性ブロックコポリマーと、ラテックスポリマー、ポリマー分散物、ワックス分散物および着色剤分散物からなる群から選択される1つ以上のラテックスまたは分散物とを接触させ、分散物を作成することと、(c)前記ブレンドまたは分散物をラテックスポリマーのガラス転移点より低い温度で加熱し、凝集したトナー粒子を作成することと、(d)前記トナー粒子に融着剤を添加することによって、トナー粒子を融着させることと、(e)場合により、トナー粒子を回収することとを含む。

【0029】

いくつかの実施形態において、このトナープロセスは、攪拌下で少なくとも1つの親水性モノマーを水に溶解することを含む。

【0030】

いくつかの実施形態において、このトナープロセスは、約 10^{-4} mM／分（ミリモル濃度、 10^{-3} mol/L濃度）～約1 M／分（モル濃度／モル/L濃度）

10

20

30

40

50

の速度で連続して供給開始剤を添加することを含む。

【0031】

いくつかの実施形態において、このトナープロセスは、工程(a)で製造された両親媒性プロックコポリマーが、ホモポリマープロックを含み、前記両親媒性プロックコポリマーが、それぞれのホモポリマーのガラス転移点に対応する少なくとも2つの別個のガラス転移点を有することを含む。

【0032】

いくつかの実施形態において、このトナープロセスは、工程(a)で製造された両親媒性プロックコポリマーが、異なる鎖ブロックに、疎水性鎖セグメントと親水性鎖セグメントを含むことを含む。

10

【0033】

いくつかの実施形態において、このトナープロセスは、工程(a)で製造された両親媒性プロックコポリマーが、分子量が約 10^4 g/mol ~ 約 5×10^6 g/mol であることを含む。

【0034】

いくつかの実施形態において、このトナープロセスは、少なくとも1つの親水性モノマーが、アクリル酸 - カルボキシエチル、メタクリル酸、4 - ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、メタクリル酸 2 - スルホエチル、4 - ビニル安息香酸、アクリル酸ナトリウム、3 - スルホプロピルメタクリレートナトリウム塩、3 - スルホプロピルメタクリレートカリウム塩、N, N - ジエチルアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、2 - (N, N - ジエチルアミノ)エチル メタクリレート、2 - (N, N - ジメチルアミノ)エチル アクリレート、N - (2 - アミノエチル)メタアクリルアミド塩酸塩、2 - アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、N - (2 - アミノエチル)メタアクリルアミド塩酸塩、メタクリロイル - L - リシン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されることを含む。

20

【0035】

いくつかの実施形態において、このトナープロセスは、少なくとも1つの疎水性モノマーが、スチレン、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、メタクリル酸ベンジル、2 - フエノキシエチル メタクリレート、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されることを含む。

30

【0036】

いくつかの実施形態において、このトナープロセスは、供給開始剤が、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、アゾビスイソブチロニトリル、水溶性アゾ開始剤、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されることを含む。

【0037】

いくつかの実施形態において、このトナープロセスは、さらに、凝集したトナー粒子に第2のラテックスポリマーを加え、凝集したトナー粒子の上にシェルを生成し、それによって、コア - シェルトナーを作成することと、トナー粒子に融着剤を加え、その後、第2のラテックスポリマーのガラス転移温度より高い温度でコア - シェルトナーと融着剤とを加熱することとを含む。このようにして、本発明のプロセスによって製造されるトナーが与えられる。

40

【0038】

このようにして、本発明のトナーは、本発明の実施形態の両親媒性プロックコポリマーを界面活性剤または分散剤として用いて製造された少なくとも1つの成分を含む。いくつかの実施形態において、本発明の実施形態の両親媒性プロックコポリマーを用いて調製されたトナー成分は、特に、樹脂粒子、ラテックス粒子、ワックス、着色剤からなる群から選択される。

【0039】

ラテックス粒子

【0040】

50

ラテックス粒子は、任意の適切または望ましいプロセスによって作成することができる。作成したラテックス粒子は、限定されないが、スプレー乾燥または凍結乾燥を含む任意の適切または望ましい方法を用いて乾燥させることができる。ラテックス粒子を、任意の適切または望ましいプロセス、例えば、顔料分散物を調製するときに使用されるのと同様の様式で凝集物を音波処理または剪断して破壊するプロセスを用い、界面活性剤を含む電解液に分散させてもよい。いくつかの実施形態において、本明細書に記載される両親媒性プロックコポリマーを用い、ラテックス粒子を分散させる。作成したラテックス粒子を、トナープロセス、いくつかの実施形態において、乳化凝集プロセスにおいて、両親媒性プロックコポリマーと共に原材料分散物として使用する。ラテックス粒子は、任意の適切または望ましい樹脂またはポリマーから作成することができる。

10

【0041】

樹脂

【0042】

任意の適切または望ましい樹脂を本発明のプロセスに使用することができる。樹脂またはポリマーを使用してハイブリッド金属 - ラテックス粒子を作成することができる。トナーに望ましく含まれる任意のさらなる樹脂またはポリマーのために、上述の樹脂またはポリマーを使用することもできる。いくつかの実施形態において、トナー樹脂は、アモルファス樹脂、結晶性樹脂またはこれらの混合物または組み合わせであってもよい。さらなる実施形態において、樹脂は、米国特許第6,593,049号および米国特許第6,756,176号に記載される樹脂を含め、ポリエステル樹脂であってもよい。適切な樹脂は、米国特許第6,830,860号に記載されるような、アモルファスポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂の混合物も含んでいてもよい。

20

【0043】

いくつかの実施形態において、樹脂は、ポリエステルである。特定の実施形態において、樹脂は、アモルファスポリエステル、結晶性ポリエステル、またはこれらの混合物である。

【0044】

結晶性ポリエステルを作成するために、任意要素の触媒と、結晶性樹脂を作成するのに適したさらなる有機ジオールが存在する条件で、1つ以上のポリオールを分岐させるモノマーを二酸と反応させることができ、さらなる有機ジオールとしては、約2～約36個の炭素原子を含む脂肪族ポリオール、例えば、1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、およびこれらの混合物および組み合わせが挙げられ、これらの構造異性体を含む。脂肪族ジオールは、任意の適切または望ましい量で、例えば、樹脂の約25～約60モル%または約25～約55モル%、または約25～約53モル%存在してもよい。いくつかの実施形態において、第3のジオールは、樹脂の約0～約25モル%または約1～約10モル%の量で上述のジオールから選択されてもよい。

30

【0045】

結晶性樹脂を調製するために選択することができる、ビニル二酸またはビニルジエステルを含む有機二酸また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、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、c i s - 1,4-ジアセトキシ-2-ブテン、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、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、シクロヘキサンジカルボン酸、マロン酸、メサコン酸、これらのジエステルまたは酸無水物、およびこれらの混合物および組み合わせが挙げられる。有機二酸は、任意の適切または望ましい量で、いくつかの実施形態において、約25～約60モル%または約25～約52モル%または約25～50モル%の量で存在してもよい。いくつかの実施形態において、第2の二酸は、上述の二酸から選

40

50

択することができ、樹脂の約0～約25モル%の量で存在していてもよい。

【0046】

結晶性ポリエステルを作成するために、任意要素の触媒とさらなる有機二酸またはジエステルが存在する条件で、1つ以上のポリ酸を分岐させるモノマーをジオールと反応させてもよい。これらの成分は、任意の適切または望ましい比率で選択することができる。いくつかの実施形態において、前記分岐させるモノマーは、約0.1～約15モル%、または約1～約10モル%、または約2～約5モル%の量で与えられてもよく、いくつかの実施形態において、第2の分岐させるモノマーは、任意の適切または望ましい量で、いくつかの実施形態において、頑丈な樹脂の約0～約10モル%、または約0.1～約10モル%の量で選択されてもよい。

10

【0047】

本発明の樹脂を作成するときに使用するのに適した二酸またはジエステルの例としては、アモルファスポリエステル樹脂を調製するために使用されるビニル二酸またはビニルポリエステルが挙げられ、ジカルボン酸またはジエステル、例えば、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、フマル酸、トリメリット酸、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、c i s - 1, 4 - ジアセトキシ - 2 - プテン、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、コハク酸、無水コハク酸、ドデシルコハク酸、無水ドデシルコハク酸、グルタル酸、無水グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジエチル、フタル酸ジメチル、無水フタル酸、フタル酸ジエチル、コハク酸ジメチル、フマル酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、ドデシルコハク酸ジメチル、およびこれらの混合物および組み合わせを含む。

20

【0048】

有機二酸またはジエステルは、任意の適切または望ましい量で、例えば、樹脂の約35～約60モル%、または約42～約52モル%、または約45～約50モル%の量で存在していてもよい。

【0049】

アモルファスポリエステルを調製するために使用されてもよいジオールの例としては、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、2, 2 - ジメチルプロパンジオール、2, 2, 3 - トリメチルヘキサンジオール、ヘプタンジオール、ドデカンジオール、ビス(ヒドロキシエチル) - ビスフェノールA、ビス(2 - ヒドロキシプロピル) - ビスフェノールA、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、1, 3 - シクロヘキサンジメタノール、キシレンジメタノール、シクロヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ビス(2 - ヒドロキシエチル)オキシド、ジプロピレングリコール、ジブチレン、およびこれらの混合物および組み合わせが挙げられる。

30

【0050】

有機ジオールは、任意の適切または望ましい量で、例えば、樹脂の約35～約60モル%、または約42～約55モル%、または約45～約53モル%の量で存在していてもよい。

40

【0051】

いくつかの実施形態において、ポリエステルを作成するときに重縮合触媒を使用してもよい。結晶性ポリエステルまたはアモルファスポリエステルのいずれかのために利用可能な重縮合触媒としては、チタン酸テトラアルキル、ジアルキルスズオキシド(例えば、ジブチルスズオキシド)、テトラアルキルスズ(例えば、ジブチルスズジラウレート)、ジアルキルスズオキシド水酸化物(例えば、酸化ジブチルスズ水酸化物)、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、酸化亜鉛、酸化第一スズ、およびこれらの混合物および組み合わせが挙げられる。このような触媒は、任意の適切または望ましい量で、例えば、ポリエステル樹脂を作成するために用いられる出発物質の二酸またはジエステ

50

ルを基準として、約 0.01 モル% ~ 約 5 モル% の量で利用されてもよい。

【0052】

樹脂は、任意の適切または望ましい方法によって調製することができる。例えば、場合により触媒存在下、1つ以上のモノマーを、1つ以上の酸成分またはジエステル成分と合わせ、加熱し(場合により不活性雰囲気下で)、モノマーを縮合させてプレポリマーにしてもよい。この混合物に、加熱しつつ、場合により不活性雰囲気下、1つ以上の二酸またはジエステル、場合によりさらなる触媒、場合によりラジカル開始剤を加え、望ましい最終樹脂(ポリエステル)を作成してもよい。

【0053】

任意の適切または望ましい温度、例えば、約 140 ~ 約 250 、または約 160 ~ 約 230 、または約 180 ~ 約 220 まで加熱してもよい。

10

【0054】

任意の適切な不活性雰囲気条件、例えば、窒素パージする条件を選択してもよい。

【0055】

所望な場合、ラジカル開始剤を使用してもよい。任意の適切または望ましいラジカル開始剤は、例えば、ヒドロキノン、トルヒドロキノン、2,5-DI-tert-ブチルヒドロキノン、およびこれらの混合物および組み合わせから選択されてもよい。ラジカル開始剤は、任意の適切または望ましい量で、例えば、反応器の全投入量の約 0.01 ~ 約 1.0 重量%、約 0.02 ~ 約 0.5 重量% または約 0.05 ~ 約 0.2 重量% の量で存在しててもよい。

20

【0056】

いくつかの実施形態において、樹脂を弱塩基または中和剤とともにあらかじめブレンドしておいてもよい。いくつかの実施形態において、塩基は、固体であってもよく、それにより、溶液を使用する必要性がなく、溶液を圧送することに関連する危険性および困難が避けられる。

【0057】

いくつかの実施形態において、樹脂および中和剤を同時供給プロセスによって同時に供給してもよく、中和剤および樹脂を押出成形機に供給する速度を正確に供給してもよく、次いで、溶融混合の後、乳化してもよい。

30

【0058】

いくつかの実施形態において、中和剤を使用し、樹脂中の酸基を中和してもよい。任意の適切または望ましい中和剤を選択することができる。いくつかの実施形態において、中和剤は、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸カリウム、およびこれらの混合物および組み合わせからなる群から選択されてもよい。

【0059】

中和剤を、固体(例えば、水酸化ナトリウムフレークなど)として、樹脂の重量を基準として約 0.001 重量% ~ 約 50 重量% 、または約 0.01 重量% ~ 約 25 重量% 、または約 0.1 重量% ~ 約 5 重量% の量で使用してもよい。

40

【0060】

特定の実施形態において、中和剤は、水酸化アンモニウムフレーク、水酸化カリウムフレーク、水酸化ナトリウムフレーク、炭酸ナトリウムフレーク、炭酸水素ナトリウムフレーク、水酸化リチウムフレーク、炭酸カリウムフレーク、有機アミン、およびこれらの混合物および組み合わせからなる群から選択される固体中和剤である。

【0061】

いくつかの実施形態において、中和剤は、水酸化ナトリウムフレークであってもよい。いくつかの実施形態において、使用される界面活性剤は、アルキルジフェニルオキシドジスルホネートの水溶液であってもよく、水酸化ナトリウムフレークを用いたとき、適切な樹脂の中和を確実に行うことができ、粗粒子の含有量が低い高品質ラテックスを得ることができる。または、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム固体界面活性剤を使用し、界

50

面活性剤溶液を使用する必要がなく、樹脂と一緒に押出成形機の供給ホッパに供給することによって、単純化された効率的なプロセスを得ることができる。

【0062】

本発明のプロセスに従って作られたエマルションは、樹脂を溶融または軟化する温度（例えば、約40～約140、または約60～約100）で、少量の水（いくつかの実施形態において、脱イオン水）を任意の適切または望ましい量で、例えば、樹脂の約20重量%～約300重量%、または約30重量%～約150重量%の量で含んでいてよい。

【0063】

さらに、トナーに使用するためのラテックスを調製するのに適した任意の他のモノマーを樹脂として利用してもよい。上に示したように、いくつかの実施形態において、トナーは、乳化凝集によって作られてもよい。ラテックスポリマーエマルション、したがって、ラテックスエマルション中で得られるラテックス粒子を作成するのに有用な適切なモノマーとしては、限定されないが、スチレン、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、これらの組み合わせなどが挙げられる。

【0064】

いくつかの実施形態において、ラテックスポリマーは、少なくとも1つのポリマーを含んでいてもよい。例示的なポリマーとしては、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、さらに具体的には、ポリ（スチレン-アクリル酸アルキル）、ポリ（スチレン-1,3-ジエン）、ポリ（スチレン-メタクリル酸アルキル）、ポリ（スチレン-アクリル酸アルキル-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-メタクリル酸アルキル-アクリル酸）、ポリ（メタクリル酸アルキル-アクリル酸アルキル）、ポリ（メタクリル酸アルキル-アクリル酸アリール）、ポリ（メタクリル酸アリール-アクリル酸アルキル）、ポリ（メタクリル酸アルキル-アクリル酸）、ポリ（スチレン-アクリル酸アルキル-アクリロニトリル-アクリル酸）、ポリ（スチレン-1,3-ジエン-アクリロニトリル-アクリル酸）、ポリ（アクリル酸アルキル-アクリロニトリル-アクリル酸）、ポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（メチルスチレン-ブタジエン）、ポリ（メタクリル酸メチル-ブタジエン）、ポリ（メタクリル酸エチル-ブタジエン）、ポリ（メタクリル酸プロピル-ブタジエン）、ポリ（メタクリル酸ブチル-ブタジエン）、ポリ（アクリル酸メチル-ブタジエン）、ポリ（アクリル酸エチル-ブタジエン）、ポリ（アクリル酸プロピル-ブタジエン）、ポリ（アクリル酸ブチル-ブタジエン）、ポリ（スチレン-イソブレン）、ポリ（メチルスチレン-イソブレン）、ポリ（メタクリル酸メチル-イソブレン）、ポリ（メタクリル酸エチル-イソブレン）、ポリ（メタクリル酸プロピル-イソブレン）、ポリ（メタクリル酸ブチル-イソブレン）、ポリ（アクリル酸メチル-イソブレン）、ポリ（アクリル酸エチル-イソブレン）、ポリ（アクリル酸プロピル-イソブレン）、ポリ（アクリル酸ブチル-イソブレン）、ポリ（スチレン-アクリル酸プロピル）、ポリ（スチレン-アクリル酸ブチル）、ポリ（スチレン-ブタジエン-アクリル酸）、ポリ（スチレン-ブタジエン-メタクリル酸）、ポリ（スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル-アクリル酸）、ポリ（スチレン-アクリル酸ブチル-アクリル酸）、ポリ（スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸）、ポリ（スチレン-アクリル酸ブチル-アクリロノニトリル）、ポリ（スチレン-アクリル酸ブチル-アクリロニトリル-アクリル酸）、ポリ（スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸）、ポリ（スチレン-アクリル酸ブチル-イソブレン）、ポリ（スチレン-メタクリル酸ブチル）、ポリ（スチレン-アクリル酸ブチル-アクリル酸）、ポリ（スチレン-メタクリル酸ブチル-アクリル酸）、ポリ（メタクリル酸ブチル-アクリル酸）、ポリ（アクリロニトリル-アクリル酸ブチル-アクリル酸）、およびこれらの組み合わせが挙げられる。ポリマーは、ブロックコポリマー、ランダムコポリマーまたは交互コポリマーであってもよい。

【0065】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態において、樹脂は、スチレン、アクリレー、メタクリレート、ブタジエン、イソブレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0066】

特定の実施形態において、樹脂は、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸メチル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸エチル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸プロピル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸ブチル-ブタジエン)、ポリ(アクリル酸メチル-ブタジエン)、ポリ(アクリル酸エチル-ブタジエン)、ポリ(アクリル酸ブチル-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(メタクリル酸メチル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸エチル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸プロピル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸ブチル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸メチル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸エチル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸ブチル-イソブレン)、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル)、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(スチレン-イソブレン)、ポリ(スチレン-メタクリル酸ブチル)、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン-アクリル酸)、ポリ(スチレン-イソブレン-アクリル酸)、ポリ(スチレン-メタクリル酸ブチル-アクリル酸)、ポリ(メタクリル酸ブチル-アクリル酸ブチル)、ポリ(メタクリル酸ブチル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(アクリロニトリル-アクリル酸ブチル-アクリル酸)、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。

10

20

30

【0067】

界面活性剤

【0068】

いくつかの実施形態において、ラテックスは、界面活性剤または補助界面活性剤を含有する水相中で調製されてもよい。ラテックス分散物を作成するためのポリマーと共に利用可能な界面活性剤は、固体の約0.01～約15重量%、いくつかの実施形態において、固体の約0.1～約10重量%の量のイオン系または非イオン系の界面活性剤またはこれらの組み合わせであってもよい。

【0069】

利用可能なアニオン系界面活性剤としては、サルフェートおよびスルホネート、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレン硫酸ナトリウム、ジアルキルベンゼンアルキルサルフェートおよびスルホネート、酸、例えば、Aldrichから入手可能なアビエチン酸、第一工業製薬株式会社から入手可能なNEOGEN R(商標)、NEOGEN SC(商標)、これらの組み合わせなどが挙げられる。

【0070】

カチオン系界面活性剤の例としては、限定されないが、アンモニウム類、例えば、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド、ジアルキルベンゼンアルキルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムプロミド、ベンザルコニウムクロリド、C12, C15, C17トリメチルアンモニウムプロミド、これらの組み合わせなどが挙げられる。他のカチオン系界面活性剤としては、セチルピリジニウムプロミド、四級化した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、Alkaril Chemical Companyから入手可能なMIRAPOL(登録商標)およびALKAQUAT(登録商標)、Kao Chemicalから入手可能なSANISOL(商標)(ベンザルコニウムクロリド)、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において、適切なカチオン系界面活性剤としては、Kao Corp.から入手可能な、主にベンジルジメチルアルコニウムクロリドであるSANISOL(登録商標)B-50が挙げられる。

40

50

【0071】

非イオン系界面活性剤の例としては、限定されないが、アルコール、酸およびエーテル、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、ヒドロキシルエチルセルロース、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。いくつかの実施形態において、Rhône-Poulenc製の市販の界面活性剤、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)およびANTAROX 897(商標)を利用してよい。

10

【0072】

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

【0073】

いくつかの実施形態において、ラテックスは、従来の界面活性剤または分散剤の代わりに本発明の両親媒性ブロックコポリマーを用い、界面活性剤を含まないプロセスで調製される。

20

【0074】

開始剤

【0075】

いくつかの実施形態において、ラテックスポリマーを作成するために開始剤を加えてもよい。適切な開始剤の例としては、水溶性開始剤(例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム)、有機過酸化物を含む有機溶解性開始剤、Vazo過酸化物を含むアゾ化合物、例えば、VAZO 64(商標)(2-メチル2-2'-アゾビスプロパンニトリル)、VAZO 88(商標)(2-2'-アゾビスイソブチルアミド無水物)、およびこれらの組み合わせが挙げられる。利用可能な他の水溶性開始剤としては、アゾアミジン化合物、例えば、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオニアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチル-プロピオニアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(4-アミノフェニル)-2-メチルプロピオニアミジン]四塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N(フェニルメチル)プロピオニアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-2-プロペニルプロピオニアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオニアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1H-1,3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩、これらの組み合わせなどが挙げられる。

30

40

【0076】

開始剤を適切な量で、例えば、モノマーの約0.1~約8重量%、いくつかの実施形態において、約0.2~約5重量%の量で添加してもよい。

50

【0077】

連鎖移動剤

【0078】

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

【0079】

添加剤

10

【0080】

いくつかの実施形態において、トナー粒子は、所望な場合、または必要な場合、任意要素の添加剤をさらに含んでいてもよい。例えば、トナーは、正または負の電荷制御剤を例えば、トナーの約0.1～約10重量%、またはトナーの約1～約3重量%の量で含んでいてもよい。適切な電荷制御剤の例としては、ハロゲン化アルキルピリジニウムを含む四級アンモニウム化合物、硫酸水素塩、米国特許第4,298,672に開示されているものを含むアルキルピリジニウム化合物、米国特許第4,338,390号に開示されているものを含む有機サルフェートおよび有機スルホネートの組成物、セチルピリジニウムテトラフルオロボレート、ジステアリルジメチルアンモニウムメチルサルフェート、アルミニウム塩、例えば、CONTRON E84(商標)またはE88(商標)(Orient Chemical Industries, Ltd.)、およびこれらの混合物および組み合わせが挙げられる。

20

【0081】

トナー粒子を、流動補助添加剤を含む外部添加剤とブレンドしてもよく、添加剤は、トナー粒子表面に存在していてもよい。これらの添加剤の例としては、金属酸化物、例えば、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化スズ、これらの混合物など、コロイド状シリカおよびアモルファスシリカ、例えば、AEROSIL(登録商標)、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および脂肪族金属塩、または長鎖アルコール、例えば、UNILIN(登録商標)700、およびこれらの混合物およびこれらの組み合わせが挙げられる。

30

【0082】

トナーの流動性、摩擦の向上、混合制御、現像安定性および転写安定性の向上、トナーのプロッキング温度を高くするために、シリカをトナー表面に塗布してもよい。相対湿度(RH)安定性を高め、摩擦を制御し、現像安定性および転写安定性を高めるために、TiO₂を塗布してもよい。潤滑特性、現像剤の導電性、摩擦の向上、トナーとキャリア粒子との接触点を増やすことによって、トナーの電荷量を増やし、電荷を安定にするために、場合により、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、および/またはステアリン酸マグネシウムを外部添加剤として使用してもよい。いくつかの実施形態において、Ferrero Corporationから入手可能なZinc Stearate Lとして知られる市販のステアリン酸亜鉛を用いてもよい。外部表面添加剤をコーティングとともに用いてもよいし、コーティングを含まない状態で用いてもよい。

40

【0083】

これらの外部添加剤は、それぞれ、任意の適切または望ましい量で、例えば、トナーの約0.1重量%～約5重量%、または約0.2重量%～3重量%の量で存在していてよい。

【0084】

1つ以上の樹脂を含むラテックスエマルションを利用し、当業者の技術の範囲内にある任意の方法によってトナーを作成してもよい。いくつかの実施形態において、ラテックスエマルションを乾燥させ、本明細書に記載される金属層でコーティングしてハイブリッド金属-ラテックス粒子を作成し、次いで、これを乳化凝集トナープロセスにおいてトナー

50

原材料成分として使用する。

【0085】

ラテックスエマルションを、適切なプロセスによって、いくつかの実施形態において、乳化凝集および融着のプロセスによって、任意要素の着色剤を、場合により着色剤分散物の形態で他の添加剤と接触させ、トナーを作成してもよい。いくつかの実施形態において、本発明のトナープロセスは、本発明のラテックスエマルションを使用し、乳化凝集超低融点プロセスに適した粒径を作る。

【0086】

いくつかの実施形態において、本発明のトナープロセスは、本明細書に記載される少なくとも1つの両親媒性ブロックコポリマー成分と、少なくとも1つの樹脂と、ラテックス粒子、ワックスおよび着色剤とを含む水性エマルションを提供することと、この水性エマルションからトナー粒子を凝集させることとを含む。

10

【0087】

場合により、このトナープロセスは、さらに、凝集したトナー粒子を融着することを含む。

【0088】

いくつかの実施形態において、このトナープロセスは、凝集したトナー粒子がコアを生成することをさらに含み、凝集中、さらなるエマルションを加え、コアの上にシェルを作成することをさらに含む。特定の実施形態において、シェルを作成するさらなるエマルションは、コアを作成するエマルションと同じ材料である。他の実施形態において、シェルを作成するさらなるエマルションは、トナーコアを作成する材料と異なっていてもよい。

20

【0089】

いくつかの実施形態において、このプロセスは、さらに、凝集したトナー粒子に第2のラテックスポリマーを加え、凝集したトナー粒子の上にシェルを生成し、それによって、コア-シェルトナーを作成することと、トナー粒子に融着剤を加え、その後、第2のラテックスポリマーのガラス転移温度より高い温度でコア-シェルトナーと融着剤とを加熱することとを含む。

【0090】

いくつかの実施形態において、第2のラテックスポリマーは、ラテックスポリマーを含むか、または、ある表面を有する樹脂ラテックス粒子とラテックス粒子表面の上に析出した金属層とを含む第2のハイブリッド金属-ラテックス粒子を含み、第2のハイブリッド金属-ラテックス粒子は、第1のハイブリッド金属-ラテックス粒子と同じであるか、または異なっている。

30

【0091】

他の実施形態において、本発明のトナーは、樹脂エマルションと界面活性剤（いくつかの実施形態において、この界面活性剤が、本明細書に記載する両親媒性ブロックコポリマーである）、任意要素の着色剤、任意要素のワックスおよび任意要素の凝固剤を均質化し、室温であらかじめ凝集させた粒子を含む均質化されたトナースラリーを作成することと、スラリーを加熱して凝集したトナー粒子を作成することと、場合により、望ましい凝集粒径に達したら、トナースラリーを凍結させることと、スラリー中に凝集粒子をさらに加熱し、凝集粒子を融着させてトナー粒子にすることとを含むプロセスによって作られてもよい。

40

【0092】

任意の適切な温度または望ましい温度で任意の適切な時間または望ましい時間、加熱し、凝集したトナー粒子を作成してもよい。いくつかの実施形態において、ラテックスのT_gより低い温度で、いくつかの実施形態において、約30～約70、または約40～約65で、約0.2時間～約6時間、約0.3時間～約5時間加熱し、凝集したトナー粒子を作成してもよく、いくつかの実施形態において、体積平均直径が約3ミクロン～約15ミクロン、いくつかの実施形態において、体積平均直径が約4ミクロン～約8ミクロンのトナー凝集物が得られるが、これらに限定されない。

50

【0093】

望ましい凝集粒径に達成したら、任意の適切な方法または望ましい方法によってトナースラリーを凍結させ、粒子の成長を止めてもよい。いくつかの実施形態において、冷却工程または凍結工程で混合物を冷却する。いくつかの実施形態において、例えば、pHが約7～約12のバッファー溶液を用い、約1分から約1時間まで、または約8時間まで、または約2分～約30分かけて粒子の凝集を凍結させることによって、混合物のpHを調節する。いくつかの実施形態において、融着したトナースラリーを冷却することは、冷媒、例えば、氷、ドライアイスなどを加え、約20～約40または約22～約30の温度まで迅速に冷却することによって急冷することを含む。

【0094】

10

任意の適切な方法または望ましい方法によって、凝集粒子を融着させてトナー粒子にしてもよい。いくつかの実施形態において、融着することは、スラリー中の凝集粒子をさらに加熱し、凝集粒子を融着してトナー粒子にすることを含む。いくつかの実施形態において、凝集物懸濁物を、ラテックスのTg以上の温度まで加熱してもよい。粒子がコア・シェル構造を有する場合、第1のラテックスのTgより高い温度まで加熱することを利用してコアを作成し、第2のラテックスのTgより高い温度まで加熱することを利用してシェルを作成し、シェルラテックスをコアラテックスと融合させてもよい。いくつかの実施形態において、凝集物懸濁物を、約80～約120、または約85～約98の温度で約1時間～約6時間、または約2時間～約4時間加熱してもよい。

【0095】

20

次いで、トナースラリーを洗浄してもよい。いくつかの実施形態において、約7～約12、または約9～約11のpHで洗浄を行ってもよく、約30～約70または約40～約67の温度で洗浄してもよい。洗浄は、濾過し、トナー粒子を含む濾過ケーキを脱イオン水で再懸濁させることを含んでいてもよい。濾過ケーキを脱イオン水で1回以上洗浄してもよく、スラリーのpHを酸で調節し、pH約4で脱イオン水で1回洗浄し、その後、場合により、脱イオン水で1回以上洗浄してもよい。

【0096】

30

いくつかの実施形態において、約35～約85または約45～約60の温度で乾燥を行ってもよい。粒子の水分量が、設定目標である約1重量%未満、いくつかの実施形態において、約0.7重量%未満になるまで乾燥を続けてもよい。

【0097】

pH調節剤

【0098】

ある実施形態において、pH調節剤を加え、乳化凝集プロセスの速度を制御してもよい。本開示のプロセスで利用されるpH調節剤は、作られる製品に悪影響を与えない任意の酸または塩基であってもよい。適切な塩基としては、金属水酸化物、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、および場合によりこれらの組み合わせが挙げられるだろう。適切な酸としては、硝酸、硫酸、塩酸、クエン酸、酢酸、および場合によりこれらの組み合わせが挙げられる。

【0099】

40

ワックス分散物

【0100】

いくつかの実施形態において、両親媒性プロックコポリマーがワックス分散物に使用される。ワックス分散物を任意の適切または望ましい目的のために使用してもよく、いくつかの実施形態において、トナー乳化凝集プロセスの原材料として使用してもよい。

【0101】

50

ワックス粒子は、任意の適切または望ましいプロセスによって作成することができる。作成したワックス粒子は、限定されないが、スプレー乾燥または凍結乾燥を含む任意の適切または望ましい方法を用いて乾燥させることができる。ワックス粒子を、任意の適切または望ましいプロセス、例えば、顔料分散物を製造するときに使用されるのと同様の様式

で凝集物を音波処理または剪断して破壊するプロセスを用い、界面活性剤を含む電解液に分散させてもよい。いくつかの実施形態において、本明細書に記載される両親媒性ブロックコポリマーを用い、ワックス粒子を分散させる。次いで、作成したワックス分散物を、トナープロセス、いくつかの実施形態において、乳化凝集プロセスにおいて、原材料分散物として使用する。ワックス粒子は、任意の適切または望ましいワックスから作成することができる。

【0102】

乳化凝集合成中、ラテックスポリマーの作成中にワックス分散物を添加してもよい。適切なワックスとしては、例えば、水およびイオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、またはこれらの組み合わせの水相に懸濁した、粒径範囲が、体積平均直径で約50～約1000ナノメートル、いくつかの実施形態において、約100～約500ナノメートルのミクロン未満のワックス粒子が挙げられる。適切な界面活性剤としては、上に記載したものが挙げられる。いくつかの実施形態において、ワックス分散物は、本発明の両親媒性ブロックコポリマーを従来の界面活性剤の代わりに使用した、界面活性剤を含まない分散物である。イオン系界面活性剤または非イオン系界面活性剤は、ワックスの約0.1～約20重量%、いくつかの実施形態において、約0.5～約15重量%の量で存在していてよい。

10

【0103】

本開示の実施形態のワックス分散物は、例えば、天然植物性ワックス、天然動物性ワックス、鉱物ワックス、および/または合成ワックスを含んでいてよい。天然植物性ワックスの例としては、例えば、カルナバワックス、カンデリアワックス、和ろうおよびヤマモモろうが挙げられる。天然動物性ワックスの例としては、例えば、ハチミツ、ピュニックワックス、ラノリン、ラックワックス、シェラックワックス、鯨ろうが挙げられる。鉱物ワックスとしては、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。本開示の合成ワックスとしては、例えば、Fischer-Tropsch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、ポリプロピレンワックス、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

20

【0104】

いくつかの実施形態において、ワックスは、ポリオレフィン、カルナバワックス、米ろう、カンデリラろう、木ろう、ホホバ油、ハチミツ、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、微結晶性ワックス、Fischer-Tropschワックス、ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル、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、グリセリドジステアレート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、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ルジステアレート、ジグリセリルジステアレート、トリグリセリルテトラステアレート、ソルビタンモノステアレート、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。

30

【0105】

いくつかの実施形態において、ワックスは、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびこれらの混合物からなる群から選択される。

40

【0106】

ポリプロピレンワックスおよびポリエチレンワックスの例としては、Allied ChemicalおよびBaker Petroliteから市販されているもの、Micheelman Inc. およびDaniels Products Companyから入手可能なワックスエマルション、Eastman Chemical Products, Inc. から市販されているEPOLENE(登録商標)N-15、三洋化成工業株式会社(Sanyo Kasei K.K.)から入手可能な重量平均分子量が小さいポリプロピレンVISCOL(登録商標)550-P、および類似の材料が挙げられる。いくつかの実施形態において、市販のポリエチレンワックスは、分子量(Mw)が約100

50

～約5,000、いくつかの実施形態において、約250～約2,500であり、一方、市販のポリプロピレンワックスは、分子量が約200～約10,000、いくつかの実施形態において、約400～約5,000である。

【0107】

いくつかの実施形態において、ワックスは官能基化されていてもよい。ワックスを官能化するために付加される基の例としては、アミン、アミド、イミド、エステル、四級アミン、および／またはカルボン酸が挙げられる。いくつかの実施形態において、官能化されたワックスは、アクリルポリマー＝エマルション、例えば、JONCRYL（登録商標）74、89、130、537および538（全てJohnson Diversey, Inc.から入手可能）、またはAllied Chemical、Baker Petroleum CorporationおよびJohnson Diversey, Inc.から市販されている塩素化ポリプロピレンおよび塩素化ポリエチレンであってもよい。
10

【0108】

ワックスは、任意の適切または望ましい量で、例えば、トナーの約0.1～約30重量%、いくつかの実施形態において、約2～約20重量%の量で存在していてもよい。

【0109】

着色剤

【0110】

いくつかの実施形態において、本発明のトナーは、本明細書に記載される両親媒性プロックコポリマーを用いて調製される着色剤分散物を用いて調製される。トナーは、場合により、染料、顔料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される着色剤を含んでいてもよい。
20

【0111】

着色剤粒子を、任意の適切または望ましいプロセス、例えば、顔料分散物を製造するときに使用されるのと同様の様式で凝集物を音波処理または剪断して破壊するプロセスを行い、界面活性剤を含む電解液に分散させてもよい。

【0112】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載される両親媒性プロックコポリマーを行い、着色剤を分散させる。次いで、着色剤分散物を、トナープロセス、いくつかの実施形態において、乳化凝集プロセスにおいて、原材料分散物として使用する。着色剤粒子は、任意の適切または望ましい着色剤から作成することができる。
30

【0113】

本発明の実施形態において、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を含む任意の適切または望ましい着色剤が選択されてもよく、これらが本明細書のトナーまたは着色剤分散物に含まれていてもよい。これらの着色剤を、本発明のハイブリッド金属-着色剤粒子のためのコアとして、またはトナー着色剤として単独で使用してもよい。

【0114】

いくつかの実施形態において、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、またはこれらの混合物であってもよい。
40

【0115】

特定の実施形態において、着色剤は、染料、顔料、および染料と顔料の組み合わせからなる群から選択される。適切な着色剤の一例として、カーボンブラック、例えば、REGAL 330（登録商標）（Cabot）、Carbon Black 5250および5750（Columbian Chemicals）、Sunsperser（登録商標）Carbon Black LHD9303（Sun Chemicals）、マグネタイト、例えば、MobayマグネタイトMO8029（商標）およびMO8060（商標）、Columbianマグネタイト、MAPICO BLACKS（商標）および表面処理されたマグネタイト、PfizerマグネタイトCB4799（商標）、CB5300
50

(商標)、CB5600(商標)、MCX6369(商標)、Bayerマグネタイト、BAYER ROX8600(商標)、8610(商標)、Northern Pigmentマグネタイト、NP-604(商標)、NP-608(商標)、MagnoxマグネタイトTMB-100(商標)またはTMB-104(商標)などが挙げられるだろう。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から選択されてもよい。一般的に、シアン、マゼンタまたはイエローの顔料または染料またはこれらの混合物が使用される。1つ以上の顔料が、一般的に、水系顔料分散物として使用される。

【0116】

顔料の具体例としては、SUN Chemicals製のSUNSPERSE(登録商標)6000、FLEXIVERSE(登録商標)およびAQUATONE(登録商標)水系顔料分散物、Paul Uhlich & Company, Inc.から入手可能なHELIOPEN BLUE L6900(商標)、D6840(商標)、D7080(商標)、D7020(商標)、PYLAM OIL BLUE(商標)、PYLAM OIL YELLOW(商標)、PIGMENT BLUE 1(商標)、Dominion Color Corporation, Ltd.(トロント、オンタリオ)から入手可能なPIGMENT VIOLET 1(商標)、PIGMENT RED 48(商標)、LEMON CHROME YELLOW DCC1026(商標)、E.D.TOLUIDINE RED(商標)およびBON RED C(商標)、Hoechst製のNOVAPERM(登録商標)YELLOW FGL(商標)、HOSTAPERM(登録商標)PINK E(商標)、およびE.I.DuPont de Nemours & Companyから入手可能なCINQUASIA MAGENTA(商標)が挙げられる。一般的に、選択可能な着色剤は、ブラック、シアン、マゼンタまたはイエロー、およびこれらの混合物である。マゼンタの例は、Color IndexでCI60710として特定される2,9-ジメチル-置換キナクリドンおよびアントラキノン染料、Color IndexでCI26050として特定されるジアゾ染料であるCI Dispersed Red 15、CI Solvent Red 19などである。シアンの具体例としては、銅テトラ(オクタデシルスルホンアミド)フタロシアニン、Color IndexでCI74160として特定されるx-銅フタロシアニン顔料、CI Pigment Blue、Pigment Blue 15:3、Color IndexでCI69810として特定されるAnthrathrene Blue、Special Blue X-2137などが挙げられる。イエローの具体例は、ジアリーリドイエロー-3,3-ジクロロベンジデンアセトアセトアニリド、Color IndexでCI12700として特定されるモノアゾ顔料、CI Solvent Yellow 16、Color IndexでForon Yellow SE/GLNとして特定されるニトロフェニルアミンスルホンアミド、CI Dispersed Yellow 33、2,5-ジメトキシ-4-スルホンアニリドフェニルアゾ-4'-クロロ-2,5-ジメトキシアセトアニリド、Yellow 180およびPermanent Yellow FGLである。着色したマグネタイト(例えば、MAPICO BLACK(商標)およびシアン成分の混合物)を着色剤として選択してもよい。例えば、Levanyl(登録商標)Black A-SF(Miles、Bayer)およびSunspperse(登録商標)Carbon Black LHD9303(Sun Chemicals)、および着色した染料、例えば、Neopen(登録商標)Blue(BASF)、Sudan Blue OS(BASF)、PV Fast Blue B2G01(American Hoechst)、Sunspperse(登録商標)Blue BHD6000(Sun Chemicals)、Irgalite(登録商標)Blue BCA(Ciba-Geigy)、Paliogen(登録商標)Blue 6470(BASF)、Sudan III(Matheson、Coleman、Bell)、Sudan II(Matheson、Coleman、Bell)、Sudan IV(Matheson、Coleman、Bell)、Sudan Orange G(Aldrich)、Su

10

20

30

40

50

dan Orange 220 (BASF)、Palio gen (登録商標) Orange 3040 (BASF)、Ortho (登録商標) Orange OR 2673 (Paul Uhlich)、Palio gen (登録商標) Yellow 152、1560 (BASF)、Lithol (登録商標) Fast Yellow 0991K (BASF)、Palio tol (登録商標) Yellow 1840 (BASF)、Neopen (登録商標) Yellow (BASF)、Novoperm (登録商標) Yellow FG 1 (Hoechst)、Permanent Yellow YE 0305 (Paul Uhlich)、Lumogen (登録商標) Yellow D 0790 (BASF)、Sun sp erse (登録商標) Yellow YHD 6001 (Sun Chemicals)、Suco - Gel b (登録商標) L 1250 (BASF)、Suco - Yellow (登録商標) D 1355 (BASF)、Hostaperm (登録商標) Pink E (American Hoechst)、Fanal (登録商標) Pink D 4830 (BASF)、Cinquasia (登録商標) Magenta (DuPont)、Lithol (登録商標) Scarlet D 3700 (BASF)、Toluuidine Red (Aldrich)、Scarlet for Thermoplast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann of Canada)、E. D. Toluuidine Red (Aldrich)、Lithol (登録商標) Rubine Toner (Paul Uhlich)、Lithol (登録商標) Scarlet 4440 (BASF)、Bon Red C (Dominion Color Company)、Royal (登録商標) Brilliant Red RD-8192 (Paul Uhlich)、Oracet (登録商標) Pink RF (Ciba-Geigy)、Palio gen (登録商標) Red 3871K (BASF)、Palio gen (登録商標) Red 3340 (BASF)、Lithol (登録商標) Fast Scarlet L 4300 (BASF)、上述のものの組み合わせなどの他の既知の着色剤が選択されてもよい。
10

【0117】

いくつかの実施形態において、利用可能な色域の目的のために高純度を有する有機可溶性染料としては、Neopen Yellow 075、Neopen Yellow 159、Neopen Orange 252、Neopen Red 336、Neopen Red 335、Neopen Red 366、Neopen Blue 808、Neopen Black X 53 および Neopen Black X 55 が挙げられる。
20

【0118】

染料は、任意の適切または望ましい量で、いくつかの実施形態において、トナーの約0.5～約20重量%、または約5～約20重量%の量で存在していてもよい。

【0119】

着色剤が顔料である特定の実施形態において、顔料は、例えば、カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドンまたはRHODAMINE 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。

【0120】

いくつかの実施形態において、着色剤の例としては、74160のColor Index Constitution Numberを有するPigment Blue 15:3、45160:3のColor Index Constitution Numberを有するMagenta Pigment Red 81:3、21105のColor Index Constitution Numberを有するYellow 17、および既知の染料、例えば、食物用染料、イエロー、ブルー、グリーン、レッド、マゼンタの染料などが挙げられる。
40

【0121】

他の実施形態において、マゼンタ顔料であるPigment Red 122 (2,9-ジメチルキナクリドン)、Pigment Red 185、Pigment Red 192、Pigment Red 202、Pigment Red 206、Pigment
50

Red 235、Pigment Red 269など、およびこれらの組み合わせを着色剤として利用してもよい。

【0122】

トナーに使用される場合、着色剤は、トナー中に任意の適切または望ましい量で含まれていてもよく、いくつかの実施形態において、着色剤は、トナー中に、トナーの約0.1～約35重量%、または約1～約25重量%、または約2～約15重量%の量で含まれていてもよい。

【0123】

本明細書に開示するプロセスを用いて得られたトナーと、コーティングされた担体、例えば、鋼鉄、フェライトなどを含む既知の担体粒子とを混合することによって現像剤組成物を調製することができる。このような担体としては、米国特許第4,937,166号および第4,935,326号に開示されるものが挙げられる。担体は、トナーの約2重量%～約8重量%、いくつかの実施形態において、約4重量%～約6重量%存在してもよい。担体粒子は、表面にポリマーコーティング（例えば、ポリメタクリル酸メチル（PMMA））を有し、ポリマーコーティングの中に導電性カーボンブラックのような導電性成分が分散したコアも含んでいてもよい。担体コーティングとしては、シリコーン樹脂、例えば、メチルシリルセスキオキサン、フルオロポリマー、例えば、ポリフッ化ビニリデン、帶電列に近接していない樹脂の混合物、例えば、ポリフッ化ビニリデンとアクリル樹脂、熱硬化性樹脂、例えば、アクリル樹脂、これらの組み合わせおよび他の既知の成分が挙げられる。

10

【0124】

本発明の両親媒性ブロックコポリマーは、任意の適切または望ましい化合物のための分散剤として使用することができる。いくつかの実施形態において、本発明の両親媒性ブロックコポリマーを分散剤として使用し、着色剤（いくつかの実施形態において、特に、顔料、ワックス、無機粒子、ポリマー粒子、無機ナノ粒子、ポリマーナノ粒子およびこれらの組み合わせ）を分散および/または安定化させることができる。

20

【0125】

いくつかの実施形態において、本発明の分散剤は、本明細書に記載される両親媒性ブロックコポリマーを含み、前記両親媒性ブロックコポリマーが、少なくとも1つの親水性モノマーを水に溶解することと、少なくとも1つの疎水性モノマーを添加することと、場合により、供給開始剤を添加することと、場合により、加熱し、両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物を製造することと、場合により、冷却することと、場合により、製造された両親媒性ブロックコポリマー分散剤を、両親媒性ブロックコポリマーのコロイド状分散物から取り出すこととを含むプロセスによって調製される。

30

【実施例】

【0126】

以下の実施例は、本開示のさまざまな種類をさらに定義するために提示されている。これらの実施例は、単なる実例であることを意図しており、本開示の範囲を限定することは意図していない。さらに、部および割合は、特に指示のない限り、重量基準である。

40

【0127】

実施例1

本発明の調製方法は、以下の工程を含む。攪拌下、0.5～1.5部の親水性モノマー（表1）を水に溶解する工程、1～3.0部の疎水性モノマーを添加する工程（表1）、4.5～9.5に加熱する工程、供給開始剤溶液を非常に低い速度で連続して添加する工程（表1）、1～2.0時間かけて重合する工程、冷却する工程および取り出す工程。両親媒性ブロックコポリマーで構成される安定なコロイド状分散物を得ることができる。得られるコポリマーは、ランダムコポリマーとは明白に異なる溶解度特性と、それぞれのホモポリマーのTgに対応する2つのガラス転移点（Tg）を有し、このことが、ポリマーブロックの生成を示している。

【0128】

50

【表1】

表1

成分	
親水性モノマー	β -カルボキシエチル アクリレート、(メタ)アクリル酸、4-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、メタクリル酸 2-スルホエチル、4-ビニル安息香酸、アクリル酸ナトリウム、3-スルホプロピル(メタ)アクリレート(ナトリウム塩またはカリウム塩)、N, N-ジエチルアクリラミド、N, N-ジメチルアクリラミド、2-(N, N-ジエチルアミノ)エチル メタクリレート、2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル アクリレート、N-(2-アミノエチル)メタアクリラミド塩酸塩、2-アクリオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、N-(2-アミノエチル)メタアクリラミド塩酸塩、メタクリロイル-L-リシンなど
疎水性モノマー	スチレン、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、(メタ)アクリル酸ベンジル、2-フェノキシエチル メタクリレートなど
開始剤	過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、アゾビスイソブチロニトリル、水溶性アゾ開始剤(例えば、VA-044、V-50、VA-057、VA-061、VA-086、V-501)など

【0129】

さらなる詳細のために、Lu, Chunliang, and Marek W. Urbani. 「One-Step Synthesis of Amphiphilic Ultrahigh Molecular Weight Block Copolymers by Surfactant-Free Heterogeneous Radical Polymerization.」 ACS Macro Letters 4.12 (2015) : 1317-1320を参照。

【0130】

このようにして、界面活性剤を含まない乳化重合を用いて両親媒性ブロックコポリマーを調製する方法が提供される。両親媒性ブロックコポリマーは、水中の従来の遊離ラジカル重合によって合成される。界面活性剤を含まない乳化重合において、親水性モノマーおよび疎水性モノマーは、水溶性開始剤によって開始され、連続して重合し、ブロックコポリマーを生成する。制御されたラジカル重合化学試薬は必要とされない。得られた両親媒性ブロックコポリマーは、コロイド状分散物、ラテックスおよびEAプロセスのための界面活性剤または安定化剤として潜在的に使用することができる。

【0131】

いくつかの実施形態において、この方法は、以下の工程を含む。攪拌下、親水性モノマー(例えば、アクリル酸、2-カルボキシエチル アクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなど)を水に溶解する工程、疎水性モノマー(例えば、アクリル酸ブチル、スチレンなど)、供給開始剤(例えば、過硫酸アンモニウム/カリウムなど)溶液を非常に低い速度で添加し、重合を開始させる工程。両親媒性ブロックコポリマーで構成される安定なコロイド状分散物が得られる。このプロセスは、制御されたラジカル重合(例えば、ATRP、RAFT、NMPなど)による、時間を消費し、高価な合成手順を回避する。得られるブロックコポリマーは、異なる鎖ブロック中、疎水性鎖セグメントと親水性鎖セグメントの両方からなり、例えば、相溶化効果、油の乳化、水の表面張力の低下、コロイド状粒子の安定化などの固有の特性が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 ヤンジア・ズオ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14625 ロチェスター ピカデリー・スクエア 23

(72)発明者 シゲン・リー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14526 ペンフィールド スパロー・ポワント 28

(72)発明者 ピーター・ヴァン・グエン
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580 ウェブスター ポンドブルック・ポイント 95
2

(72)発明者 リンダ・エス・シュリーファー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14526 ペンフィールド ジャクソン・ロード 1424

(72)発明者 チー・ミン・チェン
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14625 ロチェスター カードガン・スクエア 26

F ターム(参考) 2H500 AA01 AA08 BA12 BA32 CA03 CA04 CA26 CA43 EA12B EA12F
EA47F
4J026 HA11 HA12 HA19 HA23 HA33 HA38 HB06 HB12 HB33 HB38
HB45 HE01