

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6265808号
(P6265808)

(45) 発行日 平成30年1月24日 (2018. 1. 24)

(24) 登録日 平成30年1月5日 (2018. 1. 5)

| | | | | | |
|----------------|--------------|-------------------|----------------|--------------|--------------|
| (51) Int. Cl. | | F I | | | |
| C 0 8 J | 3/03 | (2006. 01) | C 0 8 J | 3/03 | C F D |
| G 0 3 G | 9/087 | (2006. 01) | G 0 3 G | 9/08 | 3 8 1 |
| C 0 8 L | 67/00 | (2006. 01) | G 0 3 G | 9/08 | 3 3 1 |
| | | | C 0 8 L | 67/00 | |

請求項の数 16 (全 17 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|-----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2014-62047 (P2014-62047) | (73) 特許権者 | 596170170 |
| (22) 出願日 | 平成26年3月25日 (2014. 3. 25) | | ゼロックス コーポレーション |
| (65) 公開番号 | 特開2014-201743 (P2014-201743A) | | XEROX CORPORATION |
| (43) 公開日 | 平成26年10月27日 (2014. 10. 27) | | アメリカ合衆国、コネチカット州 068 |
| 審査請求日 | 平成29年3月22日 (2017. 3. 22) | | 56、ノーウォーク、ビーオーボックス |
| (31) 優先権主張番号 | 13/856, 568 | | 4505、グローバー・アヴェニュー 4 |
| (32) 優先日 | 平成25年4月4日 (2013. 4. 4) | | 5 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | (74) 代理人 | 110001210 |
| 早期審査対象出願 | | | 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所 |
| | | (72) 発明者 | ジュ・ティー・チャン |
| | | | アメリカ合衆国 ニューヨーク州 145 |
| | | | 80 ウェブスター カントリー・マナー |
| | | | ・ウェイ 124 アpartment 51 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 連続的なラテックス製造プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ラテックスエマルションを調製するための連続的なプロセスであって、
 マルチスクリュウ押出機の第1のゾーンに樹脂を供給することと；
前記第1のゾーンで樹脂と溶媒とを混合し、溶媒に樹脂を溶解し、樹脂溶液を作製することと；
 前記押出機の第2のゾーンで、前記樹脂溶液に塩基性溶液を加え、スラリー中のコロイド粒子を作製することと；
 前記押出機の第3のゾーンで、前記スラリーに水と界面活性剤を加え、転相したエマルションを得ることと；
 前記マルチスクリュウ押出機の出口ポートから蒸留塔へとエマルションを圧送することと；
前記蒸留塔において前記エマルションから溶媒を蒸留し、ラテックスエマルションを得ることと；
前記エマルションから除去した溶媒を回収し、回収した溶媒を前記第1のゾーンに戻して再循環させることと、を含む、連続的なプロセス。

【請求項 2】

前記樹脂がポリエステル樹脂である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記溶媒が、メチルエチルケトンとイソプロパノールの混合物を含む、請求項 1 または

2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記塩基性溶液が、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、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ピリジンおよびその誘導体、ジフェニルアミンおよびその誘導体、ポリ（エチレンアミン）およびその誘導体、ならびにこれらの組み合わせからなる群から選択される塩基を含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記界面活性剤がアニオン系界面活性剤である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のプロセス。

10

【請求項 6】

前記樹脂溶液は、前記第 1 のゾーンで pH が 3 . 0 ～ 4 . 8 である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記スラリーは、前記第 2 のゾーンで pH が 8 ～ 12 である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記スラリーは、前記第 3 のゾーンで pH が 8 ～ 12 である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 9】

20

前記第 1 のゾーンでの局所的な滞留時間が 0 . 5 分～ 1 分である、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記第 2 のゾーンでの局所的な滞留時間が 0 . 5 分～ 1 分である、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記第 3 のゾーンでの局所的な滞留時間が 0 . 5 分～ 3 分である、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記第 1 のゾーンの温度が 50 ～ 110 である、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載のプロセス。

30

【請求項 13】

前記第 2 のゾーンの温度が 40 ～ 50 である、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 14】

前記第 3 のゾーンの温度が 30 ～ 50 である、請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記押出機のスクリーが 50 rpm ～ 1000 rpm の速度で回転する、請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載のプロセス。

40

【請求項 16】

前記押出機がツインスクリー押出機である、請求項 1 ～ 15 のいずれか一項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ラテックスエマルションを調製するための連続的なプロセスに関する。これらのプロセスは、トナー組成物に使用される成分を製造するのに有用であり、エネルギー消費量が減るため、「環境に優しい」プロセスであると考えられることができる。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

トナー組成物は、静電写真式、電子写真式またはゼログラフィー式の印刷デバイスまたは複写デバイスとともに用いられる。このようなデバイスでは、導電層の上に光伝導性絶縁層を備える画像化部材またはプレートは、まず、光伝導性絶縁層の表面に均一に静電帯電によって画像が形成される。次いで、プレートに、活性化する電磁放射線（例えば、光）のパターンをあて、光伝導性絶縁層のうち、照射された領域にある電荷は選択的に消失し、一方、照射しなかった領域にある静電潜像は残る。次いで、この静電潜像を現像し、例えば、現像剤組成物から、精密に分割された検電トナー粒子を光伝導性絶縁層の表面に堆積させることによって、眼に見える画像を作製してもよい。得られた眼に見えるトナー画像を適切な受け入れ基材（例えば、紙）に転写することができる。

10

【 0 0 0 3 】

トナー組成物を作製するプロセスが知られている。例えば、乳化／凝集（E/A）プロセスは、トナー成分（例えば、界面活性剤、モノマー、着色剤、種となる樹脂の水中のエマルジョンを調製することを含む。モノマーを重合させ、ラテックスエマルジョンを作製する。次いで、エマルジョンを凝集させ、融着させ、トナー粒子のスラリーを得る。これによって、粒径、粒子の形状、粒度分布を制御することができる。得られた生成物を洗浄し、次いで、トナー粒子を単離し、このプロセスが終了する。

【 0 0 0 4 】

ラテックスエマルジョンを製造するためのバッチプロセスは、バッチ反応器中、高温でのバルク重縮合重合から開始する。重縮合反応に必要な時間は、材料の塊への熱移動、高い粘度、物質移動の制限があるため、長い。次いで、得られた樹脂を溶媒に溶解する前に、冷却し、砕き、粉碎する。次いで、溶解した樹脂に対し、樹脂を水相に分散させてラテックスを調製する転相プロセスを行う。次いで、蒸留方法によって、溶媒を水相から除去する。

20

【 0 0 0 5 】

バッチプロセスは、一般的に、バッチ間に長いサイクル時間を必要とする（25時間以上）。バッチは、一度に数千ガロンの容積で製造される。バッチプロセス中の制御システムの異常によって、バッチ全体が仕様を満たさなくなることがあり、そのため、バッチ全体が無駄になると考えられる。また、バッチプロセスは、一般的に、労働集約的であり、長いサイクル時間のため、大量の装置、在庫、貯蔵空間が必要になる。溶媒の使用も、環境的に問題を生じることがある。

30

【 0 0 0 6 】

もっと効果的な様式でラテックスエマルジョンを調製することができ、かかる時間が短く、一貫したトナー生成物を製造し、廃棄物の容積が減るプロセスを提供することが望ましいだろう。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本開示は、マルチスクリュウ押出機を用いてラテックスエマルジョンを調製するための連続的なプロセスに関する。一般的に、樹脂を押出機に供給し、次いで、押出機内で、溶媒、塩基性溶液、水、界面活性剤と適切な間隔で混合する。次いで、得られたエマルジョンを蒸留塔に送り、溶媒を除去し、ラテックスエマルジョンを得ることができる。

40

【 0 0 0 8 】

種々の実施形態では、ラテックスエマルジョンを調製するための連続的なプロセスが開示され、このプロセスは、マルチスクリュウ押出機の第1のゾーンに樹脂を供給することと；第1のゾーンで樹脂と溶媒とを混合し、溶媒に樹脂を溶解し、樹脂溶液を作製することと；前記押出機の第2のゾーンで、前記樹脂溶液に塩基性溶液を加え、スラリー中のコロイド粒子を作製することと；前記押出機の第3のゾーンで、前記スラリーに水と界面活性剤を加え、転相したエマルジョンを得ることと；前記マルチスクリュウ押出機の出口ポートから蒸留塔へとエマルジョンを圧送することと；前記エマルジョンから溶媒を蒸留し

50

、ラテックスエマルションを得ることを含む。

【 0 0 0 9 】

樹脂は、ポリエステル樹脂であってもよい。溶媒は、メチルエチルケトンとイソプロパノールの混合物を含んでいてもよい。

【 0 0 1 0 】

塩基性溶液は、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、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ピリジンおよびその誘導体、ジフェニルアミンおよびその誘導体、ポリ(エチレンアミン)およびその誘導体、ならびにこれらの組み合わせからなる群から選択される塩基を含んでいてもよい。

10

【 0 0 1 1 】

界面活性剤は、アニオン系界面活性剤であってもよい。

【 0 0 1 2 】

樹脂溶液は、第1のゾーンでpHが約3.0～約4.8であってもよい。スラリーは、第2のゾーンでpHが約8～約12であってもよい。スラリーは、第3のゾーンでpHが約8～約12であってもよい。

【 0 0 1 3 】

第1のゾーンでの局所的な滞留時間は、約0.5分～約1分であってもよい。第2のゾーンでの局所的な滞留時間は、約0.5分～約1分であってもよい。第3のゾーンでの局所的な滞留時間は、約0.5分～約3分であってもよい。

20

【 0 0 1 4 】

第1のゾーンの温度は、約50～約110であってもよい。第2のゾーンの温度は、約40～約50であってもよい。第3のゾーンの温度は、約30～約50であってもよい。

【 0 0 1 5 】

押出機のスクリューは、約50rpm～約1000rpmの速度で回転してもよい。マルチスクリュー押出機は、ツインスクリュー押出機であってもよい。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

【図1】図1は、本開示の連続的なプロセスで使用するのに適したマルチスクリュー押出機を示す模式図である。

30

【図2】図2は、一葉、二葉、三葉のスクリューの違いを示す軸方向の図と輪郭図を提供する。

【図3】図3は、本開示の連続的なプロセスと比較するために、無溶媒プロセスで使用する別のマルチスクリュー押出機を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

本明細書に開示する構成要素、プロセスおよび装置のもっと完全な理解は、添付の図面を参照して得ることができる。これらの図面は、簡潔に本開示を示しやすくするための単なる模式図であり、したがって、デバイスまたはその構成要素の相対的な大きさおよび寸法を示したり、および/または例示的な実施形態の範囲を定義したり、または限定したりすることを意図していない。

40

【 0 0 1 8 】

明確にするために特定の用語を以下の記載で使用しているが、これらの用語は、図面で説明するために選択された実施形態の特定の構造のみを指すことを意図しており、本開示の範囲を定義したり、または限定したりすることを意図していない。図面および以下の記載において、同様の数字表示は、同様の機能を有する構成要素を指すことを理解すべきである。

【 0 0 1 9 】

「1つの(a)」、「1つの(an)」、「その(the)」のような単数形は、明確

50

に他の意味であると示されていない場合、複数形を含む。

【 0 0 2 0 】

本出願の明細書および特許請求の範囲の数値は、数値を決定するために本出願で記載される種類の従来の測定技術の実験誤差より小さい値だけ述べられている値とは異なる有効桁数および数値を有する同じ数まで小さくすると同じであるような数値を含むと理解すべきである。

【 0 0 2 1 】

本明細書に開示するすべての範囲は、引用している終点を含み、独立して組み合わせることができる（例えば、「2グラム～10グラム」の範囲は、終点である2グラムと10グラムを含み、すべての中間値を含む）。本明細書に開示される範囲の終点および任意の値は、正確な範囲または値を限定せず、これらの値は、これらの範囲および/または値を概算する値を含むほどには十分に不正確である。

【 0 0 2 2 】

例えば、「約」および「実質的に」のような1つ以上の用語で修正されている値は、特定されている正確な値に限定されなくてもよい。近似を示す言語は、その値を測定するための装置の正確さに対応してもよい。修飾語「約」は、2つの終点の絶対値によって定義される範囲を開示しているものとも考えるべきである。例えば、「約2～約4」という表現は、「2～4」の範囲も開示している。

【 0 0 2 3 】

本明細書に開示する連続的なプロセスを使用し、マルチスクリュウ押出機を用いてラテックスエマルションを製造する。このプロセスは、溶媒を使用してもよく、無溶媒であってもよい。マルチスクリュウ押出機を用いた連続的なプロセスは、バッチプロセスを用いてこのようなエマルションを製造するよりも簡単である。多くの処理工程を省くことができる。連続的なプロセスが単純であるため、製造費用は低い。少量の材料を同時に処理するため、品質の制御が簡単である。プロセスの制御が連続的なプロセス中にうまくいかなくても、捨てなければならないような仕様からはずれた材料は、少しだけ作られる。押出機の長さ方向に沿って小さな区画での温度および他のプロセスパラメータの制御に起因して、ロット毎のぶれも小さくすることができる。対照的に、バッチプロセスで用いられる反応容器の多くのプロセス制御は、反応容器の表面に沿ってしか行うことができない。これにより、例えば、温度の勾配、剪断速度の勾配、速度プロファイル、圧送能力、粘度の差など、反応容器の側面付近の材料と、反応容器の中心にある材料とでかなり大きな不均一性が生じる。結果として、反応容器内の材料を均質化するのに長い時間が必要である。

【 0 0 2 4 】

（プロセス成分）

本開示のプロセスは、マルチスクリュウ押出機、例えば、ツインスクリュウ押出機を使用する。プロセス中に、多くの成分を押出機に供給してもよい。これらの成分は、樹脂（すなわち、ラテックス）、中和剤（すなわち、塩基）、乳化剤（すなわち、界面活性剤）、場合により溶媒を含む。この章では、これらの成分について記載する。後の章では、押出機を参照しつつ、プロセスをさらに記載する。

【 0 0 2 5 】

ラテックス樹脂は、ポリマーから作られる。ポリマーは、押出機に供給されてもよく、または押出機の系中で作られてもよい。ラテックスを調製するのに適した任意のモノマーを本発明の粒子で使用してもよい。ラテックス、また、これによ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製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、イソプレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、これらの混合物などが挙げられる。使用する任意のモノマーは、利用すべき特定のラテックスポリマーに依存して選択されてもよい。樹脂の種は、製造すべきラテックス樹脂を含み、これをさらなるモノマーとともに導入し、重縮合中に望ましいラテックス樹脂を作製してもよい。

【 0 0 2 6 】

ある実施形態では、ラテックスは、約 1 ~ 約 20 種の異なるポリマー、または約 3 ~ 約 10 種の異なるポリマーを含め、少なくとも 1 つのポリマーを含んでいてもよい。ラテックスを作製するために利用されるポリマーは、米国特許第 6,593,049 号および第 6,756,176 号（それぞれの開示内容は、その全体が本明細書に参考として組み込まれる）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。ラテックスは、米国特許第 6,830,860 号（開示内容は、その全体が本明細書に参考として組み込まれる）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をさらに含んでいてもよい。

【0027】

ある実施形態では、上述のように、樹脂は、任意要素の触媒存在下、ジオールと二酸との重縮合プロセスによって作られるポリエステル樹脂であってもよい。結晶性ポリエステルを作製する場合、適切な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ジオール、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、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-ドデカンジオールなど；アルカリスルホ脂肪族ジオール、例えば、ナトリウム 2-スルホ-1,2-エタンジオール、リチウム 2-スルホ-1,2-エタンジオール、カリウム 2-スルホ-1,2-エタンジオール、ナトリウム 2-スルホ-1,3-プロパンジオール、リチウム 2-スルホ-1,3-プロパンジオール、カリウム 2-スルホ-1,3-プロパンジオール、これらの混合物などが挙げられる。脂肪族ジオールは、例えば、樹脂の約 40 ~ 約 60 モル%の量になるように選択されてもよく、アルカリスルホ脂肪族ジオールは、樹脂の約 1 ~ 約 10 モル%の量になるように選択されてもよい。

【0028】

結晶性樹脂を調製するために選択される有機二酸と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、シクロヘキサンジカルボン酸、マロン酸およびメサコン酸、これらのジエステルまたは酸無水物；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、スルホエタンジオール、2-スルホプロパンジオール、2-スルホブタンジオール、3-スルホペンタンジオール、2-スルホヘキサンジオール、3-スルホ-2-メチルペンタンジオール、2-スルホ-3,3-ジメチルペンタンジオール、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塩、リチウム塩またはカリウム塩、またはこれらの混合物が挙げられる。有機二酸は、樹脂の約 40 ~ 約 60 モル%の量になるように選択されてもよく、アルカリスルホ脂肪族二酸は、樹脂の約 1 ~ 約 10 モル%の量になるように選択されてもよい。

【0029】

結晶性樹脂の例としては、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、これらの混合物などが挙げられる。具体的な結晶性樹脂は、ポリエステル系であってもよく、例えば、ポリ(エチレン-アジペート)、ポリプロピレン-アジペート)、ポリ(ブチレン-アジペート)、ポリ(ペンチレン-アジペート)、ポリ(ヘキシレン-アジペート)、ポリ(オクチレン-アジペート)、ポリ(エチレン-サクシネート)、ポリ(プロピレン-サクシネート)、ポリ(ブ

10

20

30

40

50

チレン - サクシネート)、ポリ(ペンチレン - サクシネート)、ポリ(ヘキシレン - サクシネート)、ポリ(オクチレン - サクシネート)、ポリ(エチレン - セバケート)、ポリ(プロピレン - セバケート)、ポリ(ブチレン - セバケート)、ポリ(ペンチレン - セバケート)、ポリ(ヘキシレン - セバケート)、ポリ(オクチレン - セバケート)、アルカリコポリ(5 - スルホイソフタロイル) - コポリ(エチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホイソフタロイル) - コポリ(プロピレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホイソフタロイル) - コポリ(ブチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(ペンチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(ヘキシレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(オクチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(エチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(プロピレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(ブチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(ペンチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(ヘキシレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(オクチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホイソフタロイル) - コポリ(エチレン - サクシネート)、アルカリコポリ(5 - スルホイソフタロイル) - コポリ(プロピレン - サクシネート)、アルカリコポリ(5 - スルホイソフタロイル) - コポリ(ブチレン - サクシネート)、アルカリコポリ(5 - スルホイソフタロイル) - コポリ(ペンチレン - サクシネート)、アルカリコポリ(5 - スルホイソフタロイル) - コポリ(ヘキシレン - サクシネート)、アルカリコポリ(5 - スルホイソフタロイル) - コポリ(オクチレン - サクシネート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(エチレン - セバケート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(プロピレン - セバケート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(ブチレン - セバケート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(ペンチレン - セバケート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(ヘキシレン - セバケート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(オクチレン - セバケート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(エチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(プロピレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(ブチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(ペンチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ(ヘキシレン - アジペート)、ポリ(オクチレン - アジペート)であってもよく、ここで、アルカリは、ナトリウム、リチウムまたはカリウムのような金属である。ポリアミドの例としては、ポリ(エチレン - アジパミド)、ポリ(プロピレン - アジパミド)、ポリ(ブチレン - アジパミド)、ポリ(ペンチレン - アジパミド)、ポリ(ヘキシレン - アジパミド)、ポリ(オクチレン - アジパミド)、ポリ(エチレン - スクシンアミド)、ポリ(プロピレン - セバカミド)が挙げられる。ポリイミドの例としては、ポリ(エチレン - アジピミド)、ポリ(プロピレン - アジピミド)、ポリ(ブチレン - アジピミド)、ポリ(ペンチレン - アジピミド)、ポリ(ヘキシレン - アジピミド)、ポリ(オクチレン - アジピミド)、ポリ(エチレン - スクシンイミド)、ポリ(プロピレン - スクシンイミド)、ポリ(ブチレン - スクシンイミド)が挙げられる。

【0030】

結晶性樹脂は、例えば、トナー成分(すなわち、スラリーから溶媒を引いたもの)の約5 ~ 約30重量%、例えば約15 ~ 約25重量%の量で存在していてもよい。結晶性樹脂は、種々の融点を有していてもよく、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)で測定した場合、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であってもよく、重

10

20

30

40

50

量平均分子量 (M_w) が、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した場合、例えば、約 2,000 ~ 約 100,000、いくつかの実施形態では、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。

【0031】

または、ポリエステル樹脂は、アモルファスポリエステルであってもよい。アモルファスポリエステルを調製するために選択される二酸またはジエステルの例としては、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、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、ドデシル無水コハク酸、グルタル酸、無水グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、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、およびこれらの組み合わせを挙げることができる。有機二酸またはジエステルは、例えば、樹脂の約 40 ~ 約 60 モル% になるように選択されてもよい。

【0032】

アモルファスポリエステルを作製するときに利用する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-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、キシレンジメタノール、シクロヘキサジオール、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、およびこれらの組み合わせが挙げられる。選択される有機ジオールの量はさまざまであってもよく、例えば、樹脂の約 40 ~ 約 60 モル% であってもよい。

【0033】

利用可能な他のアモルファス樹脂の例としては、例えば、約 25% ~ 約 70% が架橋したポリ(スチレン-アクリレート)樹脂、ポリ(スチレン-アクリレート)樹脂、ポリ(スチレン-メタクリレート)樹脂、架橋したポリ(スチレン-メタクリレート)樹脂、ポリ(スチレン-ブタジエン)樹脂、架橋したポリ(スチレン-ブタジエン)樹脂、アルカリスルホン酸化-ポリエステル樹脂、分岐したアルカリスルホン酸化-ポリエステル樹脂、アルカリスルホン酸化-ポリイミド樹脂、分岐したアルカリスルホン酸化-ポリイミド樹脂、アルカリスルホン酸化ポリ(スチレン-アクリレート)樹脂、架橋したアルカリスルホン酸化ポリ(スチレン-アクリレート)樹脂、ポリ(スチレン-メタクリレート)樹脂、架橋したアルカリスルホン酸化-ポリ(スチレン-メタクリレート)樹脂、アルカリスルホン酸化-ポリ(スチレン-ブタジエン)樹脂、および架橋したアルカリスルホン酸化ポリ(スチレン-ブタジエン)樹脂が挙げられる。アルカリスルホン酸化ポリエステル樹脂が、いくつかの実施形態で有用であってもよく、例えば、コポリ(エチレン-テレフタレート)-コポリ(エチレン-5-スルホ-イソフタレート)、コポリ(プロピレン-テレフタレート)-コポリ(プロピレン-5-スルホ-イソフタレート)、コポリ(ジエチレン-テレフタレート)-コポリ(ジエチレン-5-スルホ-イソフタレート)、コポリ(プロピレン-ジエチレン-テレフタレート)-コポリ(プロピレン-ジエチレン-5-スルホイソフタレート)、コポリ(プロピレン-ブチレン-テレフタレート)-コポリ(プロピレン-ブチレン-5-スルホ-イソフタレート)、コポリ(プロポキシ化ビスフェノール-A-フマレート)-コポリ(プロポキシ化ビスフェノールA-5-スルホ-イソフタレート)、コポリ(エトキシ化ビスフェノール-A-フマレート)-コポリ(エトキシ化ビスフェノール-A-5-スルホ-イソフタレート)、コポリ(エトキシ化ビスフェノール-A-マレエート)-コポリ(エトキシ化ビスフェノール-A-5

10

20

30

40

50

- スルホ - イソフタレート) の金属塩またはアルカリ塩であってもよく、アルカリ金属は、例えば、ナトリウムイオン、リチウムイオンまたはカリウムイオンである。

【 0 0 3 4 】

製造可能な適切なラテックス樹脂またはポリマーの他の例としては、限定されないが、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)、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。

【 0 0 3 5 】

それに加えて、ビスフェノール A とプロピレンオキシドまたはプロピレンカーボネートとの反応から得られるポリエステル樹脂、特に、このようなポリエステルの後、得られた生成物とフマル酸との反応によるものを含み(開示内容は、その全体が本明細書に参考として組み込まれる米国特許第 5, 227, 460 号に開示されるようなもの)、ジメチルテレフタレートと 1, 3 - ブタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、ペンタエリスリトールとの反応から得られる分岐したポリエステル樹脂も使用してもよい。

【 0 0 3 6 】

ラテックスの分子量は、材料の溶融粘度または酸価と相関関係にある。ラテックスの重量平均分子量(Mw)および分子量分布(MWD)は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって測定されてもよい。分子量は、約 3, 000 g/mol ~ 約 150, 000 g/mol、例えば約 8, 000 g/mol ~ 約 100, 000 g/mol、さらに特定の実施形態では、約 10, 000 g/mol ~ 約 90, 000 g/mol であってもよい。

【 0 0 3 7 】

得られたラテックスは、樹脂の末端に酸基を有していてもよい。存在し得る酸基としては、カルボン酸、無水カルボン酸、カルボン酸塩、これらの組み合わせなどが挙げられる。優れたエマルジョン特性を有する樹脂と結果として得られる環境的に丈夫なトナーを得るために、出発物質と反応条件を調節することによって、カルボン酸基の数を制御してもよい。

【 0 0 3 8 】

(乳化前に起こる)中和の間に、中和剤、いくつかの実施形態では、塩基性溶液を導入することによって、これらの酸基を部分的に中和してもよい。この中和に利用可能な適切な塩基としては、限定されないが、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、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ピリジンおよびその誘導体、ジフェニルアミンおよびその誘導体、ポリ(エチレンアミン)およびその誘導体、これらの組み合わせなどが挙げられる。このような中和プロセスを受けなかった樹脂と比較して、中和した後、樹脂の親水性、したがって乳化性が高くなるだろう。部分的に中和して得られた溶融樹脂は、pH

10

20

30

40

50

が約 8 ～ 約 13、いくつかの実施形態では、約 11 ～ 約 12 であってもよい。

【0039】

乳化剤は、ラテックス樹脂を作製するときに使用するのに適した任意の界面活性剤を含んでいてもよい。本開示のプロセスを用いてラテックスを調製する際の乳化段階中に利用可能な界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、および／または非イオン系界面活性剤が挙げられる。利用可能なアニオン系界面活性剤としては、サルフェートおよびスルホネート、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレン硫酸ナトリウム、ジアルキルベンゼンアルキルサルフェートおよびジアルキルベンゼンアルキルスルホネート、アビエチン酸などの酸、これらの組み合わせなどが挙げられる。他の適切なアニオン系界面活性剤としては、いくつかの実施形態では、The Dow Chemical Company 製のアルキルジフェニルオキシドジスルホネートである DOWFAX (登録商標) 2A1、および／またはテイカ株式会社 (日本) 製の分岐したドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムである TAYCA POWER BN2060 が挙げられる。これらの界面活性剤と、上述の任意のアニオン系界面活性剤との組み合わせを使用してもよい。

10

【0040】

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、これらの混合物などが挙げられる。

20

【0041】

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、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、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ブロミド、これらの混合物などが挙げられる。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など、およびこれらの混合物が挙げられる。特定の界面活性剤またはこれらの組み合わせの選択、および使用されるそれぞれの量が、当該技術分野の技術常識の範囲内にある。

30

【0042】

所望な場合、溶媒を押出機に加え、ポリマー樹脂と混合し、樹脂を溶解／軟化し、大きな分子を乳化のための分子に破壊してもよい。軟化した樹脂は、室温では自由に流れないが、押出機によって混合するには十分に柔らかいように、十分に粘性であってもよい。軟化した樹脂 (時に、プレブレンド混合物と呼ばれる) の複素粘度は、約 130 で約 10 Pa - sec ～ 約 1,000 Pa - sec、例えば約 50 Pa - sec ～ 約 500 Pa - sec であってもよい。樹脂のプレブレンド混合物の複素粘度は、レオメーターを用いて測定することができる。

40

【0043】

溶媒は、例えば、アルコール、ケトン、アミド、ニトリル、エーテル、スルホン、スルホキシド、アミン、これらの組み合わせなどを含む有機溶媒であってもよい。溶媒は、樹脂の約 5 重量% ～ 約 100 重量%、例えば約 10 重量% ～ 約 50 重量% の量で存在していてもよい。

【0044】

50

例示的な有機溶媒としては、アルコール、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、およびもっと分子量が高いホモログおよびポリオール、例えば、エチレングリコール、グリセロール、ソルビトールなど；ケトン、例えば、アセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、メチルエチルケトン、エチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなど；アミド、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、1,2-ジメチル-2-イミダゾリジノンなど；ニトリル、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリルなど；エーテル、例えば、ジ tert ブチルエーテル、ジメトキシエタン、2-メトキシエチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロピラン、モルホリンなど；スルホン、例えば、メチルスルホニルメタン、スルホランなど；スルホキシド、例えば、ジメチルスルホキシド；ホスホラミド、例えば、ヘキサメチルホスホラミド；ベンゼンおよびベンゼン誘導体；およびエステル、アミンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0045】

特定の実施形態では、溶媒は、メチルエチルケトン (MEK)、イソプロパノール (IPA)、メタノール、エタノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、およびこれらの混合物からなる群から選択されてもよい。さらに具体的な実施形態では、溶媒は、メチルエチルケトン (MEK) とイソプロパノール (IPA) の組み合わせである。MEK と IPA の体積比は、約 3 : 1 ~ 約 5 : 1 (v/v)、またはさらに具体的には、4.285 : 1 であってもよい。

【0046】

他の実施形態では、有機溶媒は、水に混和しなくてもよい。有機溶媒は、沸点が約 30 ~ 約 100 であってもよい。上述の任意の適切な有機溶媒を溶媒塩基転相剤として使用してもよく、樹脂の約 1 重量% ~ 約 25 重量%、いくつかの実施形態では、約 5 重量% ~ 約 20 重量% の量で使用してもよい。

【0047】

(連続的な乳化プロセス)

本開示の連続的なプロセスの2種類の例示的な実施形態を本明細書に記載する。ある例示的な実施形態では、プロセスは、溶媒の添加を含む。他の例示的な実施形態では、プロセスは無溶媒である。

【0048】

連続的なプロセスは、マルチスクリュウ押出機の中で起こる。マルチスクリュウ押出機は、セグメント化されたバレルと、バレルの長さ方向に伸びた少なくとも2つのスクリュウ要素とを備える。バレルのそれぞれのセグメントを他のバレルセグメントと独立した設定温度に加熱し、制御し、連続的な反応器として機能することができる。それぞれのセグメント内のスクリュウ要素は、特定の用途によってさまざまであってもよい。それぞれのセグメントでの局所的な滞留時間を長くしてもよく、または短くしてもよく、混合強度を調節することができる。スクリュウの設計によって剪断応力および剪断速度のプロフィールを最適化することができる。スクリュウの設計によって、バレルのそれぞれのセグメントの中で局所的な圧力および体積を変えることもできる。連続的なプロセス中に、スクリュウの速度および粒子スラリーの供給速度を制御することができる。このような押出機は、例えば、溶融混合、分配混合、分散混合、散逸混合、カオス混合のような多くの異なる用途を可能にする。

【0049】

ここで図1を参照すると、第1の例示的な実施形態のマルチスクリュウ押出機100 (溶媒を用いる) は、押出機のバレル120、少なくとも2つのスクリュウ130、スクリュウ押出チャンネル132、加熱部140、熱電対141、樹脂供給部114、溶媒供給ポート118、中和剤供給ポート150、界面活性剤供給ポート152、水供給ポート154を備えている。それぞれのスクリュウ130は、毎分約50回転 (「rpm」) ~ 約1000 rpm、またはさらに具体的な実施形態では、約250 rpm ~ 約750 rpm の

速度でスクリー 130 を回転させるような従来の様式で駆動モーター（図示せず）に接続するシャフト 131 によって動く。それぞれのシャフト 131 は、液体密閉筐体 128、プリスターリング 122、密閉パック 126 を通り、バレル 120 の上流端を密閉する。

【0050】

スクリー押出機 100 は、3つのゾーン、つまり、樹脂と溶媒が押出機に供給され、混合するゾーン A（第1のゾーン）、コロイド粒子が作られるゾーン B（第2のゾーン）、コロイド粒子が分散し、転相したエマルジョン（PIE）が作られるゾーン C（第3のゾーン）に分けられている。ゾーン A は、ゾーン B の上流であり、ゾーン B は、ゾーン C の上流である。すでに述べたように、バレルは、セグメントに分けられ、それぞれのゾーンは、少なくとも1つのセグメントを含み、複数のセグメントを含んでいてもよい。それぞれのゾーンは、ゾーンの温度を監視し、制御するための熱電対 141a、141b、141c を備えている。材料は、押出機 100 の上流端から、ゾーン A、B、C を通って順に下流方向へと流れ、最後に、ヘッド 160 の開口部 165 を通って押出機 100 を出る。樹脂供給部 114 および溶媒供給ポート 118 は、ゾーン A に配置されている。中和剤供給ポート 150 は、ゾーン B に配置されている。界面活性剤供給ポート 152 および水供給ポート 154 は、ゾーン C に配置される。

【0051】

それぞれのスクリー 130 は、最適な運搬条件、混合条件、分散条件、液化条件、放出条件、圧送条件を与えるような様式で、スクリーを適切な長さ、ピッチ角などを有する異なる運搬要素および混練要素とともに構築することができる運搬要素の一部の形態の構造をしたモジュラーであってもよい。例えば、それぞれの運搬要素は、長さが約 1350 mm ~ 約 3000 mm、ピッチ角が約 0° ~ 約 90° であってもよい。さらに特定のな実施形態では、それぞれの運搬要素は、長さが約 1500 mm ~ 約 2500 mm であり、ピッチ角は約 20° ~ 約 75° である。混練要素をスクリーに取り付けてもよく、または混練要素は、スクリーと一体化し、スクリーから突出していてもよい。混練要素は、右側と左側の混練要素と中央の混練要素を備え、混練要素のらせん角が約 45° ~ 約 90°、およびこれらの組み合わせなどを含め、任意の適切な形状、大きさ、構造であってもよい。混練要素は、前進型、中立型、および / または後進型の混練要素であってもよい。言い換えれば、混練要素は、出口ポートに向かって押出機を通して樹脂を押してもよく（前進型）、滞留時間および混合を長くするために入口ポートに向かって押出機を通して樹脂を押してもよく（後進型）、または、押出機を通して構成要素を前後に動かすことなく樹脂を混練してもよい（中立型）。

【0052】

図 2 は、マルチスクリー押出機で使用可能な3種類の異なる運搬 / 混練要素の軸方向の図（左側）および輪郭図（右側）を与える。ここには、一葉スクリー 210、二葉スクリー 220、三葉スクリー 230 が示されている。葉の数が増えるにつれて、要素は、高い剪断および剪断応力を作り出し、所与のスクリー速度および一連の処理条件のシステムにおいて、材料の滞留時間が長くなる。三葉スクリーは、高い剪断応力および剪断速度のため、高粘度の熱放散が生じ、使用するセグメントで消散溶融混合にさらに効果的である。三葉スクリーは、自由体積が少なく、スループットが少なくなり、そのため、二葉スクリーと比較して生産性が低い。したがって、二葉スクリーは、自由体積が大きく、生産性が高い。生産性を脅かすことなく、処理条件を変えることによって、二葉スクリーを、三葉スクリーの等価物として効果的に使用してもよい。

【0053】

ゾーン A、B および C それぞれでの局所的な滞留時間は、スクリーの設計、スクリーの速度、供給速度、温度および圧力によって制御することができる。連続的なプロセスに適した局所的な滞留時間は、例えば、使用する特定のラテックス、ゾーン内の温度、ゾーンの長さなどを含む多くの因子に依存して変わるだろう。ゾーン A での局所的な滞留時間が約 0.5 分 ~ 約 1 分、ゾーン B での局所的な滞留時間が約 0.5 分 ~ 約 1 分、ゾーン

Cでの局所的な滞留時間が約0.5分～約3分になるように、スクリュウ押出機を設計すべきである。いくつかの実施形態では、マルチスクリュウ押出機の中のスラリーの合計滞留時間は、約2分～約4分である。

【0054】

最初に、樹脂を、樹脂供給部を介し、第1のゾーン（ゾーンA）にある押出機のバレル120に供給する。1～20kg/時間の制御された体積速度で、または約5psi～約100psiの圧力で、樹脂をバレルに供給することができる。少なくとも1つの溶媒も、溶媒供給ポート118によって第1のゾーンに導入する。ここに示されているように、2つの溶媒供給ポート118が与えられる。

【0055】

ゾーンAにおいて、樹脂を溶媒とともに溶融混合し、樹脂を溶媒に溶解し、樹脂溶液を作製する。温度は、樹脂の融点より少なくとも約20℃高くあるべきである。さらに狭い実施形態では、温度範囲は、約50℃～約90℃、または約90℃～約110℃である。樹脂を高剪断および高応力で散逸混合する（すなわち、溶融混合する）。樹脂と溶媒の重量比は、約1:1～約3:1、またはさらに特定のには、約2.22:1である。

【0056】

ゾーンAに供給されるとき、樹脂は、一般的に固体粒子として与えられる。樹脂溶液は、pHが約3.0～約4.8である。樹脂が完全に溶解したら、樹脂溶液をゾーンBに移動する。

【0057】

ゾーンBにおいて、中和剤供給ポート150を介して苛性（すなわち、塩基性）溶液を樹脂溶液に加え、pHを約8～約12の範囲に上げる。ゾーンBでの温度を約40℃～約50℃の範囲まで下げる。高いpHでゾーンBで混合した結果、樹脂-溶媒系を中和し、安定なコロイド粒子のスラリーを作製する。スラリーを処理し、幾何標準偏差（GSD）を用いて測定した場合に望ましい粒度分布を有し、望ましい真円度を有するコロイド状粒子スラリーを得る。ここで、押出機のスクリュウは、右側および中央の混練要素を有するような構成であってもよい。左側の混練要素をゾーンBの下流端に配置し、局所的な滞留時間を長くしてもよい。

【0058】

コロイド状スラリーは、ゾーンBを出て、ゾーンCに流れる。ゾーンCにおいて、水および界面活性剤をスラリーに加え、転相したエマルションを得る。分散相は、樹脂の液滴を含み、連続相は、水、溶媒、界面活性剤を含む。水供給ポートおよび界面活性剤供給ポートをここに示す。しかし、界面活性剤を水に溶解し、両方の成分を共通のポートから供給してもよいことを注記しておくべきである。または、複数の供給ポートは、ゾーンCの長さに沿って空間があげられており、両方の成分が、これらのポートを介して供給される。ゾーンCは、ゾーンBと同じpH範囲で維持されていてもよい。ゾーンCでの温度は、樹脂に依存して約30℃～約50℃の範囲であってもよい。エマルションは、固体含有量が約5wt%～約50wt%であってもよい。乳化するのに望ましい時間量は、スクリュウの速度、バレル温度、樹脂をスクリュウ押出機に供給する速度を変えることによって得られてもよい。

【0059】

次いで、転相したエマルション（PIE）を、スクリュウ押出機のゾーンCから圧送し、押出機のヘッド160にある開口部165を介し、押出機を出る。容積移送式ポンプ（例えば、ギアポンプ）をこの目的で使用し、圧送速度を制御し、背圧を調整することができる。

【0060】

転相したエマルションをスクリュウ押出機100から蒸留塔170に圧送する。蒸留塔への圧送速度は制限され、樹脂の供給速度に起因して一定とすることができる（ゾーンAにおいて）。蒸留塔において、溶媒の大部分（体積によって測定される場合）をエマルションから除去する。MEKおよびIPAは、それぞれ水と共沸し、ポリエステル樹脂（す

10

20

30

40

50

なわち、コロイド状粒子)のガラス転移温度より低い、50より低い温度で分離することができる。これらの溶媒を、他の技術を用いてさらに水から分離することができる。回収した溶媒を押出機(ライン172)に戻して再循環させることができる。ラテックスエマルジョンを、受け入れ塔180に送る。

【0061】

得られたラテックスエマルジョンは、水中にコロイド状粒子を含む。コロイド状ラテックス粒子のスラリーは、 GSD_v および/または GSD_n が約1.1~約1.2であってもよい。 GSD_v は、 (D_{84}/D_{50}) の体積による上側幾何標準偏差(GSD_v)を指す(粗粒子量)。 GSD_n は、 (D_{50}/D_{16}) の数による幾何標準偏差(GSD_n)を指す(微粒子量)。累積的な割合が全トナー粒子の50%になる粒子直径を体積 D_{50} と定義し、累積的な割合が84%になる粒子直径を体積 D_{84} と定義する。これらの上述の体積平均粒度分布指数 GSD_v は、累積的な分布において D_{50} と D_{84} を用いてあらわすことができ、体積平均粒度分布指数 GSD_v は、 $(体積D_{84}/体積D_{50})$ としてあらわされる。これらの上述の数平均粒度分布指数 GSD_n は、累積的な分布において D_{50} と D_{16} を用いてあらわすことができ、数平均粒度分布指数 GSD_n は、 $(数D_{50}/数D_{16})$ としてあらわされる。 GSD 値が1.0に近いほど、粒子の中に存在する分散物の粒径が小さい。望ましくは、粒子は、 D_{50} が100ナノメートル未満、例えば、 D_{50} が約40ナノメートル~100ナノメートルまでである。

【0062】

*Microtrac Nanotracer*装置を用い、懸濁した粒子の粒度分布を決定することができる。粒度分布の測定は、それぞれの粒子の運動(ブラウン運動)から作られたドップラーによってシフトした光を測定することができるレーザー光散乱技術によって達成される。これらのシフトによって作られるシグナルは、粒子の大きさと比例する。次いで、これらのシグナルを集め、数学的に変換し、粒度分布を得る。

【0063】

ラテックス粒子は、真円度が約0.93~約0.95であってもよい。真円度は、粒子が完全な球に近いことの指標である。真円度が1.0は、完全に円形の球の形状を有する粒子を特定する。体積平均真円度は、*Flow Particle Image Analysis (FPIA)*によって測定されてもよく、例えば、*Sysmex Corporation*から市販される*Sysmex (登録商標) Flow Particle Image Analyzer*によって与えられる。

【0064】

最終的なラテックスエマルジョンは、約30wt%~約50wt%の固形分を含み、約50wt%~約70wt%の水を含む。ラテックスエマルジョンは、最終的なpHが約6.2~約7.2である。

【0065】

樹脂を溶解するのに溶媒を用いる利点は、混合し、乳化するために低い比出力が必要なことである。例えば、無溶媒乳化は、0.16kW/lbの比出力を使用してもよく、一方、溶媒を使用すると、比出力が0.1kW/lbの値まで下がる。しかし、他の処理条件およびスクリーンの設計によって、必要な比出力を調節することもできる。

【0066】

図3は、無溶媒プロセスに有用な押出機を示し、比較の目的で与えられる。このマルチスクリーン押出機300は、図1に示される実施形態に類似しているが、ゾーンAに溶媒供給ポート118を含まない。それに加え、蒸留塔も存在しない。その代わりに、転相したエマルジョン(PIE)をスクリーン押出機のゾーンCから受け入れ塔180へと圧送する。

【0067】

ここで、ゾーンAにおいて、樹脂を塩基とともに溶融混合する。ゾーンBにおいて、界面活性剤を中和剤として樹脂に加える(が、中和はまだ起こらない)。ゾーンCにおいて、溶融混合した樹脂溶液に水を加える。ここで、樹脂-溶媒系を中和し、安定なコロイド

状粒子のスラリーを作製する。溶媒（すなわち、MEKまたはIPA）がないため、蒸留塔も必要ない。

【0068】

次いで、転相したエマルション（PIE）をスクリュウ押出機のゾーンCから圧送し、押出機のヘッド160にある開口部165を通して押出機を出す。容積移送式ポンプ（例えば、ギアポンプ）をこの目的で使用し、圧送速度を制御し、背圧を調整することができる。PIEを受け入れ塔180に圧送する。

【0069】

本開示の連続的なラテックスエマルションの製造プロセスは、プロセスの脆弱性を最低限にし、システムの異常を制御し、無駄を減らす。異常が起こったとき、バッチプロセスにおけるような数千ガロンではなく、ほんの少量のスラリー／エマルションを捨てなければならない。仕様からはずれたスラリー／エマルションのみを処分する必要がある。押出機は、簡単に洗浄することができ、システムの残りの部分は継続することができる。これによって、サイクルタイムが短くなり、生産性が上がり、費用が下がる。生産ロット間の一貫性も上がる。このプロセスは、それほど労働集約的ではなく、装置をあまり使わない。ちょうどよい時期にラテックスエマルションを製造することができ、在庫および貯蔵空間も最低限になる。それに加え、本明細書に開示する連続的なプロセスは、バッチプロセスよりも容量的に効果的であり、等価な操作速度のための操作フットプリントが少なくてすむ。

【実施例】

【0070】

ツインスクリュウ押出機を用い、溶媒を含む連続的なラテックスの製造プロセスを行った。成分およびその最終的な量を以下の表1に列挙する。

【表1】

| 成分 | 記述 | 量 (%) | 供給速度 (g/分) |
|-------------------|----------|-------|------------|
| FXC56 | ポリエステル樹脂 | 30.81 | 121.21 |
| MEK | 溶媒 | 11.27 | 44.33 |
| IPA | 溶媒 | 2.63 | 10.35 |
| NaOH | 塩基 | 0.19 | 0.74 |
| Dowfax（登録商標）界面活性剤 | 界面活性剤 | 0.29 | 1.15 |
| 脱イオン水 | 水 | 54.56 | 213.51 |

【図 1】

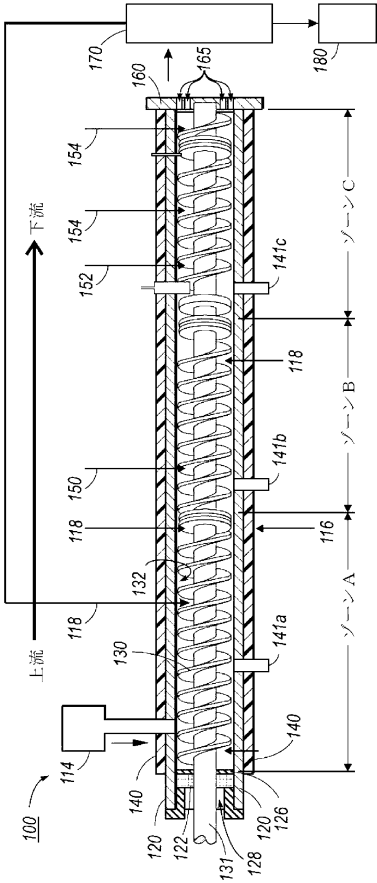


図 1

【図 2】

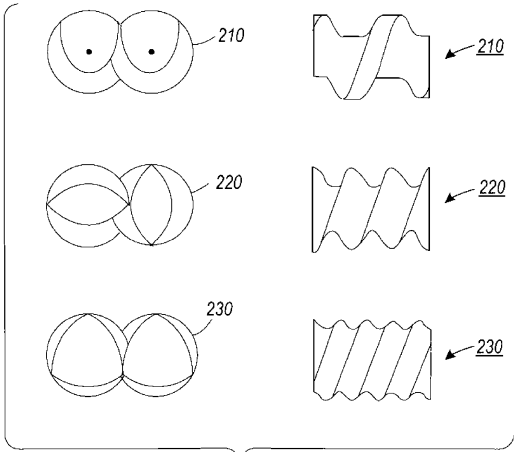


図 2

【図 3】

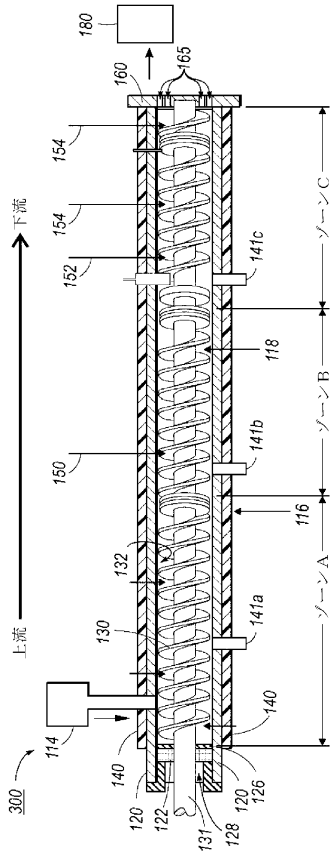


図 3

フロントページの続き

(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

審査官 中川 裕文

(56)参考文献 特開2012-001718(JP,A)

特開昭52-109545(JP,A)

特開2012-057155(JP,A)

米国特許出願公開第2011/0200930(US,A1)

特開2012-117061(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00 - 3/28
99/00

C08K 3/00 - 13/08

C08L 1/00 - 101/14

G03G 9/00 - 9/09

9/097 - 9/113

9/16