

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4005719号

(P4005719)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年8月31日(2007.8.31)

(51) Int. Cl.

F I

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/08 341

G03G 9/087 (2006.01)

G03G 9/08 381

G03G 9/08 384

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-299630
 (22) 出願日 平成10年10月21日(1998.10.21)
 (65) 公開番号 特開平11-305488
 (43) 公開日 平成11年11月5日(1999.11.5)
 審査請求日 平成17年6月29日(2005.6.29)
 (31) 優先権主張番号 08/958,397
 (32) 優先日 平成9年10月29日(1997.10.29)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 596170170
 ゼロックス コーポレーション
 XEROX CORPORATION
 アメリカ合衆国 コネチカット州 スタン
 フォード、ロング・リッジ・ロード 80
 O
 (74) 代理人 100075258
 弁理士 吉田 研二
 (74) 代理人 100096976
 弁理士 石田 純
 (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 ロチェ
 スター カードガン スクエア 26

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー調製プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) 着色剤分散物を、ポリマーと、イオン性界面活性剤と、界面活性助剤と、非イオン性界面活性剤とを含むラテックス微小乳濁液と共に凝集させる工程と、
 (ii) 生成した凝集体を合体あるいは融合させる工程と、
 (iii) 必要に応じて、トナーを冷却、分離、洗浄、乾燥させる工程と、を含み、前記界面活性助剤が、ヘキサデカン、ドデカン、セチルアルコール、ラウリルアルコールのうち少なくとも1つから選択され、前記微小乳濁液中のポリマーの直径は50から500ナノメートルであることを特徴とするトナー調製プロセス。

【請求項2】

前記凝集はラテックス乳濁液中に存在するポリマーのガラス転移温度未満で行われ、前記凝集体の合体または融合は前記ポリマーのガラス転移温度より高い温度で行われ、前記樹脂の直径が100から250ナノメートルであり、得られたトナーのサイズは体積平均直径が2から20μmであり、(iii)の工程が行われる請求項1記載のトナー調製プロセス。

【請求項3】

前記ガラス転移温度未満の温度は25 から60 であり、ガラス転移温度より高い温度での加熱は60 から100 であり、(iii)の工程が行われる請求項2記載のトナー調製プロセス。

【請求項4】

10

20

前記ガラス転移温度未満の温度は35 から55 であり、ガラス転移温度より高い温度での加熱は70 から95 であり、(i i i) の工程が行われる請求項 2 記載のトナー調製プロセス。

【請求項 5】

前記凝集が行われる温度により凝集体のサイズが制御され、最終的なトナーサイズは体積平均直径が2 から10 μm であり、凝集体成分の前記合体または融合の温度及び時間により得られるトナー形状が制御される請求項 2 記載のトナー調製プロセス。

【請求項 6】

凝集は45 から55 で行われ、合体または融合は80 から95 で行われる請求項 2 記載のトナー調製プロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はトナー調製プロセスに関する。より詳細には、ラテックス、着色剤、例えば顔料、染料またはそれらの混合物、及び必要に応じて用いる添加剤粒子の凝集及び合体あるいは融合を利用したプロセスに関する。実施の形態においては、本発明は体積平均直径が約 $1\mu\text{m}$ から約 $20\mu\text{m}$ 、好ましくは約 $2\mu\text{m}$ から約 $12\mu\text{m}$ で、粒子サイズの分布が狭い、例えば、クールターカウンタ法により測定すると約 1.10 から約 1.45 のトナー組成物を、従来の粉碎法及び分別法に頼る必要なく、トナー組成物を提供するプロセスに関する。得られたトナーは、デジタルカラープロセスを含む周知の電子写真イメージング及び印刷プロセス用に選択することができる。実施の形態では、本発明は水溶性着色剤、とりわけイオン性界面活性剤を含む顔料分散物を、好ましくはサブミクロンサイズ、例えば体積平均直径が例えば約 50 ナノメートルから約 500 ナノメートル、好ましくは約 100 ナノメートルから約 300 ナノメートルであるポリマー粒子と、非イオン性界面活性剤と、顔料分散物中のイオン性界面活性剤の電荷極性とは反対の電荷極性のイオン性界面活性剤とを含む微小ラテックス乳濁液と共に混合する工程と、その後、得られた綿状混合物を、例えばおよそ樹脂のガラス転移温度未満の温度で、より詳細には約 35 から約 60 で加熱し体積平均直径が約 $2\mu\text{m}$ から約 $20\mu\text{m}$ のトナーサイズの凝集体を形成させる工程であって、このトナーはポリマーと、着色剤、とりわけ顔料と、必要に応じて用いる添加剤粒子とを含む前記工程と、続いて凝集体懸濁液をおよそ樹脂あるいはポリマーのガラス転移温度を超える温度で、より詳細には約 70 から約 100 の温度で加熱し、凝集体成分の合体または融合を行い機械的に安定な完全なトナー粒子を形成する工程と、を有するプロセスに関する。微小乳濁液は油と、またはモノマーと、水と、界面活性剤と、好ましくは界面活性剤 (cosurfactant)、例えばアルコール、アルカン、エーテル、アルコールエステル、アミン、ハロゲン化物、またはカルボン酸エステル、及びそれらの混合物とを含む。この界面活性剤は好ましくは、不活性、不揮発性で、水に不溶、約 40 から約 90 で液体で、炭素原子が少なくとも約 10 、より特別には約 12 から約 24 の末端脂肪族ヒドロカルビル基、より特別には炭素原子が約 8 、例えば約 10 から約 25 の脂肪族アルコール、及び炭素原子が約 10 から約 30 のアルカンを含む。界面活性剤は主に、モノマー小滴からモノマーが拡散するのを減少させるように機能し、比較的安定な微小乳濁液が可能となる。というのは、油 / 水界面で分子間錯対が形成されると考えられるからである。この錯対は凝縮液体であり、電気的に帯電していると考えられる、このため、小滴合体に対し低い、例えば約 0.5 dyne/cm から約 5 dyne/cm の表面張力及び高い抵抗が得られる。

【0002】

上記トナーは特にイメージングプロセス、とりわけ電子写真プロセスに対し有効である。これらのプロセスでは通常高いトナー転写率が必要とされる。例えば、これらのプロセスではクリーナーの無いコンパクトな機械設計を有し、あるいは優れたイメージ解像度及び信号対ノイズ比、及びイメージの均一性を有する高品質の着色イメージを提供するように設計される。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

本発明の1つの特徴は、優れた着色剤、とりわけ顔料分散物を有し、優れたカラー印刷品質を達成することができる黒色及び着色トナー組成物を調製するための簡単で経済的なプロセスを提供することである。

【 0 0 0 4 】

本発明の更に別の特徴は、体積平均直径が約1から約20 μm 、好ましくは約2から約12 μm であり、粒子サイズ分布がクーラーカウンタで測定すると約1.10から約1.35、好ましくは約1.15から約1.25であり、トナーの粒子サイズ分布を狭くするための従来の分別に頼る必要がないトナー組成物を調製するためのプロセスを提供することである。

10

【 0 0 0 5 】

本発明の更に別の特徴は、ラテックスと、顔料と、添加剤粒子との凝集及び合体、あるいは融合（凝集／合体）によりトナーを調製するためのプロセスであって、ラテックスは微小乳濁液であり、その中には、界面活性助剤あるいは、ヒドロトロープが含まれ、ラテックスポリマーの安定性を高め望ましくない沈降物の量を減少させるために表面活性が最小の水溶性小分子、例えば、キシレンスルホン酸ナトリウムまたはトルエンスルホン酸ナトリウムを選択することができる。

【 0 0 0 6 】

さらに、本発明の他の特徴は、融解温度が約120 から約180 と低く、約45 以上で優れた粘着（ブロッキング：brocking）特性を示すトナー組成物を提供することである。

20

【 0 0 0 7 】

本発明のこれらの及び他の特徴はトナー及びそのトナーのプロセスを提供することにより実施の形態において達成される。本発明の実施の形態では、界面活性助剤の存在下で、ラテックスと、着色剤、とりわけ顔料粒子、との凝集／合体によりトナー組成物を調製するためのプロセスであって、凝集温度を選択することにより凝集体サイズ、ひいては最終的なトナー粒子サイズが制御でき、合体温度及び時間を利用してトナー形状及び表面特性が制御できるプロセスを提供する。

【 0 0 0 8 】

【 発明の実施の形態 】

30

本発明の実施の形態では、

（i）顔料分散物を、ポリマーと、イオン性界面活性剤と、界面活性助剤と、非イオン性界面活性剤とを含むラテックス微小乳濁液と共に凝集させる工程と、

（i i）前記凝集体を合体あるいは融合させる工程と、

（i i i）必要に応じて、得られたトナーを冷却、分離、洗浄、乾燥する工程と、

を備えるトナーを調製するためのプロセスであって、前記微小乳濁液中のポリマーはその直径が約50から約500ナノメートルであるプロセスを含む。1つのプロセスでは、前記凝集はラテックス乳濁液中に存在するポリマーのおよそのガラス転移温度未満で行われ、前記凝集体の合体または融合はおよそのポリマーガラス転移温度より高い温度で行われ、前記樹脂の直径が約100から約250ナノメートルであり、得られたトナーのサイズは体積平均直径が約2から約20 μm であり、（i i i）の工程が行われる。1つのプロセスでは、ガラス転移温度より低い前記温度は約25 から約60 であり、ガラス転移温度より高い温度での加熱は約60 から約100 であり、（i i i）の工程が行われる。1つのプロセスでは、ガラス転移温度より低い前記温度は約35 から約55 であり、ガラス転移温度より高い温度での加熱は約70 から約95 であり、（i i i）の工程が行われる。1つのプロセスでは、前記凝集が行われる温度により凝集体のサイズが制御され、最終的なトナーサイズは体積平均直径が約2から約10 μm であり、凝集体成分の前記合体または融合の温度及び時間により得られるトナー形状が制御される。1つのプロセスでは、凝集は約45 から約55 で行われ、合体または融合は約80 から約95 で行われる。1つのプロセスでは、界面活性助剤はアルカン、ヒドロカルビルアル

40

50

コール、エーテル、アルキルチオール、アミン、ハロゲン化物及びエステル成分からなるグループから選択される。1つのプロセスでは、界面活性助剤は炭素原子が約10から24のアルカンであり、その量は約0.05から約5部である。1つのプロセスでは、界面活性助剤はアルコールまたはアルキルチオールである。1つのプロセスでは、アルコールは約10から約20の炭素原子を含む。1つのプロセスでは、アルコールはデカノール、ラウリルアルコール、テトラデカノール、セチルアルコールまたはオクタデカノールである。1つのプロセスでは、アルコールの量は約0.1から約5部である。1つのプロセスでは、アルカンはn-デカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、オクタデカンである。1つのプロセスは着色剤は顔料であり、前記顔料分散物はイオン性界面活性剤を含み、微小ラテックス乳濁液は非イオン性界面活性剤と、前記顔料分散物中のイオン性界面活性剤の電荷極性とは反対の電荷極性を有するイオン性界面活性剤とを含む。1つのプロセスでは、前記顔料分散物中で使用する界面活性剤はカチオン性界面活性剤であり、ラテックス混合物中のイオン性界面活性剤はアニオン性界面活性剤である。1つのプロセスでは、凝集はラテックスポリマーまたはラテックス樹脂のTgよりも約15から約1低い温度で、約0.5時間から約3時間の間行われる。1つのプロセスでは、着色剤と樹脂と添加剤を含む完全なトナー粒子を形成するための凝集体の成分の合体または融合は約85から約105の温度で約1時間から約5時間の間行われ、(iii)の工程が実行される。1つのプロセスでは、ラテックスポリマーはポリ(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)、及びポリ(アルキルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸)からなるグループから選択され、前記ポリマーの量はトナーの約80重量%から約98重量%であり、前記着色剤は顔料であり、(iii)の工程が実行される。1つのプロセスでは、ラテックスポリマーはポリ(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(プ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-イソプレン)、ポリ(メチルスチレン-イソプレン)、ポリ(メチルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(エチルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(プロピルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(ブチルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(メチルアクリレート-イソプレン)、ポリ(エチルアクリレート-イソプレン)、ポリ(プロピルアクリレート-イソプレン)、及びポリ(ブチルアクリレート-イソプレン)；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)、及びポリ(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)からなるグループから選択され、前記ポリマーの量は必要に応じてトナーの約80から約98重量%であり、前記着色剤は顔料である。1つのプロセスでは、アニオン性界面活性剤はドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム及びドデシルナフタレン硫酸ナトリウムからなるグループから選択され、着色剤分散物には第四アンモニウム塩のカチオン性界面活性剤が含まれる。1つのプロセスでは、着色剤はカーボンブラック、磁鉄鉱、藍色、黄色、紫紅色、またはそれらの混合物である。1つのプロセスでは、(iii)

10

20

30

40

50

の工程が実行され、分離されたトナー粒子は体積平均直径が約2から約10 μm であり、その粒子サイズ分布は約1.15から約1.30であり、使用される界面活性剤の各々が総反応混合物の約0.01から約5重量%を示し、形成されたトナーの表面に金属塩、脂肪酸の金属塩、シリカ、金属酸化物、またはそれらの混合物が添加され、その量はそれぞれ得られたトナー粒子の約0.1から約10重量%である。1つのプロセスでは、前記微小乳濁液中のポリマーの直径は約100から約400ナノメートルであり、あるいは前記微小乳濁液中のポリマーの直径は約100から約300ナノメートルである。1つのトナー調製プロセスは、

着色剤分散物を約50から約500ナノメートルの直径のポリマーと、イオン性界面活性剤と、必要に応じて界面活性助剤と、非イオン性界面活性剤とを含むラテックス微小乳濁液と共に凝集させる工程と、

生成した凝集体を合体させる工程と、

必要に応じて、トナーを分離、洗浄、乾燥する工程と、

を含む。1つのプロセスでは、界面活性助剤が存在する。1つのプロセスでは、界面活性助剤は約10から約18の炭素原子を含むアルキルチオールである。1つのプロセスではアルキルチオールは1-デカンチオールまたは1-ドデカンチオールである。

【0009】

実施の形態では、本発明は、ヘリオゲンブルー（HELIOGEN BLUE）（商標名）またはホスタパームピンク（HOSTAPERM PINK）（商標名）などの顔料と、ベンズアルコニウムクロリド{サニゾール（SANIZOL）B-50（商標名）}などのカチオン性界面活性剤とを含む着色剤水性分散物を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（例えばネオゲン（NEOGEN）R（商標名）またはネオゲンSC（商標名））などのアニオン性界面活性剤と、界面活性助剤を含むラテックス微小乳濁液とを混合する工程であって、ラテックスポリマーは、例えば、スチレン、アクリレート、メタクリレート、アクリロニトリル、ブタジエン、アクリル酸、メタクリル酸などからなるグループから選択されたモノマーの乳化重合から導かれ、このため顔料粒子と必要に応じて用いる添加剤とを有するポリマー粒子の綿状沈殿物が得られ、この綿状混合物を約35 から約60 の温度で更に攪拌するとクールターカウンタ（マイクロサイザーII）で測定すると体積平均直径が約2 μm から約20 μm 、粒子サイズ分布が約1.15から約1.35のトナーサイズの凝集体が形成される工程と、凝集体懸濁物を約70 から約95 の温度で加熱しトナー粒子を形成する工程と、濾過、洗浄、オープンなどでの乾燥を行う工程と、を含む直接トナー調製プロセスに関する。

【0010】

界面活性助剤としては、例えば、アルカン、ヒドロカルビルアルコール、エーテル、アミン、ハロゲン化物、エステル、及びそれらの混合物が挙げられ、それらは不活性、不揮発で水に不溶、かつ約40 から約90 の温度で液体であり、脂肪族ヒドロカルビル末端基を含むものである。少なくとも約10、より特別には約10から約20の炭素原子が含まれる脂肪族ヒドロカルビル末端基は不飽和でもよいが、飽和しているものが好ましく、枝分かれしてもよいが、直鎖状のものが好ましい。これらの界面活性助剤の水への難溶性は比較的高く、その程度は水中での水の溶解度が水11に対し約 10^{-3} g未満、好ましくは 10^{-4} g未満、より好ましくは 10^{-6} gから約 10^{-4} gでなければならない。界面活性助剤の分子量Mwは例えば、約5,000以下であり、好ましくは約2,000以下であり、より好ましくは約100から約500である。界面活性助剤の例としては、アルカン、例えば、n-デカン、n-テトラデカン、n-ヘキサデカン、n-オクタデカン、エイコサン、テトラコサン、1-デセン、1-ドデセン、2-ヘキサデシン、2-テトラデシン、3-オクチン、4-オクチン、及び1-テトラデセン；脂環式炭化水素、例えばドデシルシクロヘキサン；芳香族炭化水素、例えばヘキサデシルベンゼン；アルコール、例えばデカノール、ラウリルアルコール、テトラデカノール、セチルアルコール、オクタデカノール、エイコサノール、1-ヘプタデカノール、及びセリルアルコール；低分子量カルボン酸のヒドロカルビルアルコールエステル、例えば酢酸セチル；エーテル、例えばオクチ

10

20

30

40

50

ルエーテル及びセチルエーテル；アミン、例えばテトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、及びオクタデシルアミン；ハロゲン化物、例えば塩化ヘキサデシル及び他の塩素化パラフィン；低分子量アルコールのヒドロカルビルカルボン酸エステル、例えば、オクタン酸メチル、エチル及びイソアミル、カプリン酸メチル及びオクチル、ステアリン酸エチル、ミリスチン酸イソプロピル、オレイン酸メチル、イソアミル及びブチル、ミステアリン酸グリセリル、大豆油、ココヤシ油、獣脂、ラウリン、ミリスチン、オレイン、などが挙げられる。本発明のプロセスを用いる場合、この中で説明した界面活性助剤、好ましくはドデカン、ヘキサデカン、ラウリルアルコールまたはセチルアルコールの界面活性助剤が選択される。この界面活性助剤の量については様々な適した量、例えばポリマー樹脂を調製するために使用されるモノマーまたはモノマー群を基に、約 0.005 から約 5、好ましくは約 0.5 から約 3 重量%、あるいは部、が選択される。界面活性助剤は、小さな粒子または小滴が合体しあるいは分子的に拡散する傾向があるためにおこる沈降あるいは崩壊を妨害することにより、微小サイズの粒子の乳濁液の安定性を増加させる。界面活性助剤は好ましくは、不活性で水性媒質中に拡散しないものであるべきである。

【0011】

本発明のプロセスのために、選択される特定のラテックス樹脂、ポリマーまたはポリマー群の例としては、周知のポリマーが挙げられ、例えば、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、及びより特別には、ポリ(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(プ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-イソプレン)、ポリ(メチルスチレン-イソプレン)、ポリ(メチルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(エチルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(プロピルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(ブチルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(メチルアクリレート-イソプレン)、ポリ(エチルアクリレート-イソプレン)、ポリ(プロピルアクリレート-イソプレン)、ポリ(ブチルアクリレート-イソプレン)、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)、ポリ(スチレン-イソプレン)、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-ブタジエン-アクリル酸)、ポリ(スチレン-イソプレン-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(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(アクリロニトリル-ブチルアクリレート-アクリル酸)、などである。ラテックスポリマーは一般に、本発明のトナー組成物中に、様々な有効量で、例えば、トナー組成物の約 7.5 重量%から約 9.8 重量%で、より好ましくは約 8.5 重量%から約 9.6 重量%で、存在している。本発明のプロセスに適したラテックスポリマーサイズはこの中で示した通りのものとしてすることができ、例えば、ブルックハーベン(Brookhaven)ナノサイズ粒子アナライザーにより測定した場合、体積平均直径が約 0.05 μm から約 1 μm である。実施の形態においては、ラテックスポリマーの他のサイズ及び有効量を

【0012】

本発明のプロセス用に選択されるポリマーは乳化重合法により調製することが好ましい。このようなプロセスにおいて使用されるモノマーとしてはスチレン、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、などが挙げられる。乳化重合を選択した場合、ポリマーの分子量特性を制御するために、周知の連鎖移動剤、例えば約 0.1 から約 10% のドデカンチオール、あるいは有効量、例えば約 0.1 から約 10% の四臭化炭素も使用することができる。例えば約 0.01 μm から約 2 μm のポリマー粒子を得る他のプロセスを選択することができる。例えば、米国特許第 3,674,736 号に開示されているようなポリマーミクロ懸濁プロセス、米

10

20

30

40

50

国特許第 5, 290, 654 号に開示されている様なポリマー溶液ミクロ懸濁プロセス、機械的粉碎プロセス、他の周知のプロセスである。

【0013】

様々な周知の着色剤、例えば顔料がトナー中に有効量、例えば、トナーの約 1 から約 15 重量%、好ましくは約 3 から約 10 重量%、存在している。それらの例としては、リーガル (REGAL) 330 (商標名) のようなカーボンブラック; 磁鉄鉱、例えばモーベイ (Mobay) 磁鉄鉱 MO8029 (商標名)、MO8060 (商標名); コロンビアン (Columbian) 磁鉄鉱; マピコブラック (商標名) 及び表面処理済磁鉄鉱; ファイザー (Pfizer) 磁鉄鉱 CB4799 (商標名)、CB5300 (商標名)、CB5600 (商標名)、MCX6369 (商標名); バイヤー (Bayer) 磁鉄鉱、バイヤーロックス (BAYERROX) 8600 (商標名)、8610 (商標名); ノザンピグメント (Nothorn Pigments) 磁鉄鉱、NP-604 (商標名)、NP-608 (商標名); マグノックス (Magneox) 磁鉄鉱 TMB-100 (商標名) または TMB-104 (商標名); など、が挙げられる。着色顔料としては、藍色、紫紅色、黄色、赤色、緑色、茶色、青色、それらの混合物を選択することができる。顔料の特別な例としてはフタロシアニン、ポールウーリッチ & カンパニー社 (Paul Uhlich & Company, Inc.) から入手可能なヘリオゲンブルー (HELIOGEN BLUE) L6900 (商標名)、D6840 (商標名)、D7080 (商標名)、D7020 (商標名)、ピラムオイルブルー (PYLAM OIL BLUE) (商標名)、ピラムオイルイエロー (商標名)、ピグメントブルー 1 (商標名)、オンタリオ、トロントのドミニオンカラーコーポレーション社 (Dominion Color Corporation, Ltd.) から入手可能なピグメントバイオレット 1 (商標名)、ピグメントレッド 48 (商標名)、レモンクロームイエロー DC1026 (商標名)、E.D. トルイジンレッド (商標名) 及びボンレッド C (商標名)、ヘキストからのノバパームイエロー FGL (商標名)、ホスタパームピンク E (商標名)、E.I. デュボンドネマース & カンパニーから入手可能なシンクアシア (CINQUASHIA) マジェンタ (商標名)、などが挙げられる。一般に、選択することができる着色顔料は藍色、紫紅色、赤色、茶色、橙色、または黄色顔料、及びそれらの混合物である。選択してもよい紫紅色の例としては、例えば、カラーインデックスが CI 60710、CI 分散レッド 15 として規定される 2, 9 - ジメチル - 置換 - キナクリドン及びアントラキノン染料、カラーインデックスが CI 26050、CI 溶剤レッド 19 として規定されるジアゾ染料、などが挙げられる。選択してもよい藍色の例示的な例としては、銅テトラ (オクタデシルスルホンアミド) フタロシアニン、カラーインデックスにおいて CI 74160、CI ピグメントブルーとして記載されている x - 銅フタロシアニン顔料、及びカラーインデックスが CI 69810 として規定されるアントラセンプルー、スペシャルブルー X-2137 などが挙げられる。一方、選択してもよい黄色の例示的な例としては、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タニリド、カラーインデックスが CI 12700、CI ソルベントイエロー 16 として規定されているモノアゾ顔料、カラーインデックスが フォロン (Foron) イエロー SE / GLN、CI 分散イエロー 33 として規定されているニトロフェニルアミンスルホンアミド、及び 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セタニリド、及びパーマネントイエロー FGL が挙げられる。着色磁鉄鉱、例えばマピコブラック (商標名) の混合物、及び藍色成分も本発明のプロセスの顔料として選択してもよい。着色剤としては、顔料、染料、顔料と染料の混合物、顔料混合物、染料混合物、などが含まれる。

【0014】

トナーには適した有効量、例えば 0.1 から 5 重量%の周知の荷電添加剤、例えば、ハロゲン化アルキルピリジニウム、重硫酸、米国特許第 3, 944, 493 号、第 4, 007, 293 号、第 4, 079, 014 号、第 4, 394, 430 号及び第 4, 560, 635 号 (ジステアリルジメチルアンモニウムメチル硫酸荷電添加剤を有するトナーが例示されている) の荷電制御添加剤、アルミニウム錯体のような負電荷強化添加剤、なども含まれてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

実施の形態では、界面活性剤の有効量は、例えば反応混合物の 0 . 0 1 から約 1 5 重量 % である。この界面活性剤としては、例えば、非イオン性界面活性剤で有効量が例えば反応混合物の約 0 . 1 から約 1 0 重量 % の、イゲパル (IGEPAL) C A - 2 1 0 (商標名)、イゲパル C A - 5 2 0 (商標名)、イゲパル C A - 7 2 0 (商標名)、イゲパル C O - 8 9 0 (商標名)、イゲパル C O - 7 2 0 (商標名)、イゲパル C O - 2 9 0 (商標名)、イゲパル C A - 2 1 0 (商標名)、アンタロックス (ANTAROX) 8 9 0 (商標名) 及びアンタロックス 8 9 7 (商標名) としてローヌ プーランから入手可能なジアルキルフェノキシポリ (エチレンオキシ) エタノール; アニオン性界面活性剤で有効量が例えば約 0 . 0 1 から約 1 0 重量 % のアルドリッチから入手可能な、ドデシル硫酸ナトリウム (S D S)、
 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、硫酸塩及びスルホン酸塩、アビチン酸、花王から入手可能なネオゲン (NEOGEN) R (商標名)、ネオゲン S C (商標名) など; カチオン性界面活性剤で有効量が例えば約 0 . 0 1 から約 1 0 重量 % の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、ベンゼンアルコニウムクロリド、セチルピリジニウムブロミド、C 1 2、C 1 5、C 1 7 トリメチルアンモニウムブロミド、四級ポリオキシエチルアルキルアミンのハロゲン化塩、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、アルカリルケミカル (Alkaril Chemical) から入手可能なミラポール (MIRAPOL、商標名) 及びアルカコート (ALKAQUAT、商標名)、花王化学 (Kao Chemicals) から入手可能なサニゾール (SANIZOL、商標名) (塩化ベンズアルコニウム)、など、が挙げられる。好ましくは、ラテックスの調製において使用するアニオン性界面活性剤に対する、綿状凝集のために使用されるカチオン性界面活性剤のモル比は約 0 . 5 から 4 の範囲である。

【 0 0 1 6 】

合体が開始する前に凝集体に添加される界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤、例えば、アルドリッチから入手可能な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、硫酸塩及びスルホン酸塩、アビチン酸、花王から入手可能なネオゲン R (商標名) 及びネオゲン S C (商標名)、などとすることができる。界面活性剤はまた、非イオン性界面活性剤、例えば、イゲパル C A - 2 1 0 (商標名)、イゲパル C A - 5 2 0 (商標名)、イゲパル C A - 7 2 0 (商標名)、イゲパル C O - 8 9 0 (商標名)、イゲパル C O - 7 2 0 (商標名)、イゲパル C O - 2 9 0 (商標名)、イゲパル C A - 2 1 0 (商標名)、アンタロックス (ANTAROX) 8 9 0 (商標名) 及びアンタロックス 8 9 7 (商標名) としてローヌ プーランから入手可能な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、からも選択することができる。温度と共に更に成長するのに対し、主に凝集体サイズを安定化させるために合体において使用されるアニオン性または非イオン性界面活性剤の有効量は、例えば、コポリマー樹脂を調製するために使用されるモノマーの約 0 . 0 1 から約 1 0 重量 %、好ましくは約 0 . 5 から約 5 重量 % である。

【 0 0 1 7 】

洗浄または乾燥後にトナー組成物に添加することができる表面添加剤としては、たとえば、金属塩、脂肪酸の金属塩、コロイド状シリカ、それらの混合物、などが挙げられ、それらの添加剤の量は通常、約 0 . 1 から約 2 重量 % である (米国特許第 3 , 5 9 0 , 0 0 0 号、3 , 7 2 0 , 6 1 7 号、3 , 6 5 5 , 3 7 4 号及び 3 , 9 8 3 , 0 4 5 号参照のこと

10

20

30

40

50

）。好ましい添加剤としては、デグッサ（Degussa）から入手可能なステアリン酸亜鉛及びアエロシル（AEROSIL）R 9 7 2（商標名）が挙げられ、その量は 0.1 から 2 % であり、凝集プロセス中に添加することができ、あるいは形成したトナー生成物中に混入することができる。

【0018】

現像液組成物は本発明のプロセスを用いて得られたトナーと、コートキャリアを含む周知のキャリア粒子、例えば、銅、フェライト、など（米国特許第 4,937,166 号及び第 4,935,326 号を参照）とを混合することにより調製することができる。トナー濃度は例えば、約 2 % から約 8 % である。また、キャリア粒子、あるいは成分として、導電性成分、例えば導電性カーボンブラック、が中に分散されているポリメチルメタクリレート（PMMA）コーティングをその上に有するコアを選択することができる。

10

【0019】

本発明のトナーを用いるイメージング方法も想定できる。例えば、この中で述べている複数の特許及び米国特許第 4,265,660 号を参照のこと。

【0020】

【実施例】

実施例 1.

スチレン、ブチルアクリレート及びアクリル酸の乳化重合から導かれるポリマー粒子を含むラテックス乳濁液を以下のように調製した。221.4 g のスチレン、48.6 g のブチルアクリレート、5.4 g のアクリル酸、8.1 g の 1-ドデカンチオール、2.7 g の四臭化炭素及び界面活性剤としての 9.9 のヘキサデカン、391 g の脱イオン水と共に混合した。この水中には 19.2 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムアニオン性界面活性剤、ネオゲン R（商標名）（20 % の活性）と、2.0 g のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル-非イオン性界面活性剤、アンタロック SA 897（商標名）（70 % の活性）と、2.7 g の過硫酸アンモニウム開始剤が溶解している。得られた混合物をヴィルティシアサイクロンホモジナイザー（VirTishear Cyclone Homogenizer）により 10,000 rpm で 10 分間乳化させた。その後得られた混合物を約 25 の室温で、窒素雰囲気下、約 30 分間撹拌した。続いて、混合物を撹拌しながら 1 / 分の割合で 70 まで加熱し、この温度で 6 時間保持した。この乳化重合中に約 2 の非常に穏やかな発熱が観察された。冷却後に得られたラテックスポリマーについて、ウォーターズ（Waters）GPC で測定すると Mw は 26,000、Mn は 7,200 であり、セイコード SC で測定すると Tg 中間値は 58.9 であった。ラテックスポリマー、またはラテックス樹脂については、クールター N4 プラス粒度分布測定器において光散乱技術により測定すると、ポリマーに対する体積平均直径は 250 ナノメートルであった。

20

30

【0021】

ラテックスをまる 2 週間、あるいは 14 日間静置した後、沈殿物は観察されなかった。2 週間後、ICE 遠心分離器により 3,120 G - 力で 50 秒間定量すると、沈殿物の量はラテックスの 0.1 重量 % 未満であった。

【0022】

上記調製したラテックス乳濁液 260.0 g と、7.6 g のシアンピグメント 15:3 と 2.3 g のカチオン性界面活性剤サニゾール B-50（商標名）を含む水溶性藍色顔料分散物 220.0 g を同時に 400 ml の水に添加し、ポリトロン（polytron）により約 3 分間 7,000 rpm で高せん断撹拌を行った。得られた混合物を 2 l の反応容器に移し、53 の温度で 2.5 時間加熱した。その後、40 ml のネオゲン R（商標名）の 20 % 水溶液を添加した。クールターカウンタで測定すると GSD = 1.20 である約 6.2 μm の粒子サイズ（体積平均直径）を有する凝集体が得られた。続いて、混合物を 90 まで加熱し、そのまま 3 時間保持し、その後室温、約 25 まで冷却し、濾過し、水で洗浄し、凍結乾燥機内で乾燥させた。最終的なトナー生成物について、クールターカウンタで測定すると、粒子サイズは体積平均直径で 6.4 μm、粒子サイズ分布は 1.23 であることがわかった。

40

50

【 0 0 2 3 】

得られたトナー、すなわち上記最終トナー生成物は約 93% のポリマー、ポリ（スチレン - ブチルアクリレート - アクリル酸）と、15 : 3 シアンピグメント、トナーの約 7 重量 % で体積平均直径が 6.4 μm 、GSD が 1.23、を含んでいた。これにより、沈殿のない微小乳濁液ポリマーを調製する際にヘキサデカンの界面活性助剤を添加してラテックスの安定性を向上させると、凝集工程で達成されたトナー粒子サイズ及び GSD については合体中に凝集体がばらばらになったり分離したり粒子サイズが過剰に増加したりせずに、保持できることが示唆された。

【 0 0 2 4 】

上記微小乳濁液ラテックスを用いる主な利点は沈殿がないこと、あるいは沈殿が実質的にないこと、バッチ間の変動が減少すること、例えばよりよい再現性が得られること、乳化重合での発熱が減少すること、及び反応速度が加速されることである。

10

【 0 0 2 5 】

実施例 2 .

実施例 1 と同様に、スチレン、ブチルアクリレート及びアクリル酸の乳化重合から導かれるポリマー粒子を含むラテックス乳濁液を調製した。ただし、8.1 g の 1 - ドデカンチオールのかわりに 8.1 g の第 3 ドデカンチオールを使用し、9.9 g のヘキサデカンのかわりに 7.6 g のドデカンを使用した。また、この結果得られたラテックスポリマーの Mw は 27,000、Mn は 6,800（ウォーターズ GPC で測定）であり、Tg の中間値は 58.0（セイコー DSC で測定）であった。

20

【 0 0 2 6 】

ラテックスについては、クールター N4 プラス粒度分布測定器において光散乱技術により測定すると、ポリマーに対する体積平均直径は 232 ナノメートルであった。

【 0 0 2 7 】

ラテックスを 2 週間静置した後、沈殿物は観察されなかった。ICE 遠心分離器により 3,120 G - 力で 50 秒間定量すると、沈殿物の量はラテックスの 0.1 重量 % 未満であった。

【 0 0 2 8 】

上記調製したラテックス乳濁液 260.0 g と、7.6 g のシアンピグメント 15 : 3 と 2.3 g のカチオン性界面活性剤サニゾール B - 50（商標名）を含む水溶性藍色顔料分散物 220.0 g を同時に 400 ml の水に添加し、ポリトロン（polytron）により約 3 分間 7,000 rpm で高せん断撹拌を行った。得られた混合物を 2 l の反応容器に移し、53 の温度で 2.5 時間加熱した。その後、40 ml のネオゲン R（商標名）の 20 % 水溶液を添加した。クールターカウンタで測定すると GSD = 1.20 である約 6.1 μm の粒子サイズ（体積平均直径）を有する凝集体が得られた。続いて、混合物を 90 まで加熱し、そのまま 3 時間保持し、その後室温、約 25 まで冷却し、濾過し、水で洗浄し、凍結乾燥機内で乾燥させた。最終的なトナー生成物について、クールターカウンタで測定すると、粒子サイズは体積平均直径で 6.5 μm 、粒子サイズ分布は 1.20 であることがわかった。

30

【 0 0 2 9 】

得られたトナー、すなわち上記最終トナー生成物は約 93% のポリマー、ポリ（スチレン - ブチルアクリレート - アクリル酸）と、15 : 3 シアンピグメント、トナーの約 7 重量 % で体積平均直径が 6.5 μm 、GSD が 1.20、を含んでいた。これにより、沈殿のない微小乳濁液ポリマーを選択する場合、ヘキサデカン界面活性助剤を有するものとし、例えば、ラテックスの安定性を向上させると、凝集工程で達成されたトナー粒子サイズ及び GSD については合体中に凝集体がばらばらになったり粒子サイズが過剰に増加したりせずに、保持できることが示唆された。

40

【 0 0 3 0 】

実施例 3 .

スチレン、ブチルアクリレート及びアクリル酸の乳化重合から導かれるポリマー粒子を含

50

むラテックス乳濁液を以下のように調製した。221.4 g のスチレン、48.6 g のブチルアクリレート、5.4 g のアクリル酸、8.1 g のtert-ドデカンチオール、2.7 g の四臭化炭素及び9.9 g の界面活性助剤としてのヘキサデカン、391 g の脱イオン水と共に混合した。この水中には19.2 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムアニオン性界面活性剤、ネオゲンR（商標名）（20%の活性）と、2.0 g のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル-非イオン性界面活性剤、アンタロックSCA897（商標名）（70%の活性）と、2.7 g の過硫酸アンモニウム開始剤が溶解している。得られた混合物をヴィルティシアサイクロンホモジナイザーにより10,000 rpmで10分間乳化させた。その後得られた乳濁液を約25の室温で、窒素雰囲気下、約30分間攪拌した。続いて、混合物を攪拌しながら1/分の割合で70まで加熱し、この温度で6時間保持した。この乳化重合中に約2の非常に穏やかな発熱が観察された。得られたラテックスポリマーについて、ウォーターズ（Waters）GPCで測定するとMwは28,000、Mnは8,500であり、セイコーDSCで測定するとTg中間値は57.5であった。ラテックスポリマー、またはラテックス樹脂については、クールターN4プラス粒度分布測定器において光散乱技術により測定すると、ポリマーに対する体積平均直径は282ナノメートルであった。

【0031】

ラテックスをまる2週間静置した後、沈殿物は観察されなかった。2週間後、ICE遠心分離器により3,120 G - 力で50秒間定量すると、沈殿物の量はラテックスの0.2重量%未満であった。

【0032】

上記調製したラテックス乳濁液260.0 gと、7.6 g のシアンピグメント15:3と2.3 g のカチオン性界面活性剤サニゾールB-50（商標名）を含む水溶性藍色顔料分散物220.0 gを同時に400 mlの水に添加しながらポリトロン（polytron）により約3分間7,000 rpmで高せん断攪拌を行った。得られた混合物を2 lの反応容器に移し、53の温度で2.5時間加熱した。その後、40 mlのネオゲンR（商標名）の20%水溶液を添加した。クールターカウンタで測定するとGSD = 1.20である約5.6 µmの粒子サイズ（体積平均直径）を有する凝集体が得られた。続いて、混合物を90まで加熱し、そのまま3時間保持し、その後室温、約25まで冷却した。その後、濾過し、水で洗浄し、凍結乾燥機内で乾燥させた。最終的なトナー生成物について、クールターカウンタで測定すると、粒子サイズは体積平均直径で5.7 µm、粒子サイズ分布は1.20であることがわかった。

【0033】

得られたトナー、すなわち上記最終トナー生成物は約93%のポリマー、ポリ（スチレン-ブチルアクリレート-アクリル酸）と、15:3シアンピグメント、トナーの約7重量%で体積平均直径が5.7 µm、GSDが1.20、を含んでいた。これにより、沈殿のない微小乳濁液ポリマーを調製する際にヘキサデカン界面活性助剤を添加してラテックスの安定性を向上させると、凝集工程で達成されたトナー粒子サイズ及びGSDについては合体中に凝集体がばらばらになったり分離したり粒子サイズが過剰に増加したりせずに、保持できることが示唆された。

【0034】

実施例 4 .

スチレン、ブチルアクリレート及びアクリル酸の乳化重合から導かれるポリマー粒子を含むラテックス乳濁液を以下のように調製した。19.2 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムアニオン性界面活性剤、ネオゲンR（商標名）（20%の活性）と、2.0 g のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル-非イオン性界面活性剤、アンタロックSCA897（商標名）（70%の活性）と、391 g の脱イオン水と、8.0 g の界面活性助剤としてのセチルアルコールとを65で2時間混合し、約25に冷却しゲル相を形成し、ブロンウィルソニファイアー（Bronwill Sonifier）を用いて超音波処理を行いゲル相を粉碎した。ソニファイアーは60秒間の超音波処理時間の間、衝撃周波50%、出力

10

20

30

40

50

7で作動させた。2.21.4 gのスチレン、4.8.6 gのブチルアクリレート、5.4 gのアクリル酸、8.1 gの1-ドデカンチオール、2.7 gの四臭化炭素、2.7 gの過硫酸アンモニウム開始剤を上記水溶性混合物と共に250 rpmで5分間攪拌することにより混合した。得られた混合物をヴィルティシアサイクロンホモジナイザーにより10,000 rpmで10分間乳化させた。その後得られた混合物を約25の室温で、窒素雰囲気下、約30分間攪拌した。続いて、混合物を攪拌しながら1/分の割合で70まで加熱し、この温度で6時間保持した。この乳化重合中に約1.5の非常に穏やかな発熱が観察された。得られたラテックスポリマーについて、ウォーターズ (Waters) GPCで測定するとMwは23,500、Mnは5,600であり、セイコー DSCで測定するとTg中間値は56.1であった。ラテックスポリマー、またはラテックス樹脂については、クーター N4 プラス粒度分布測定器において光散乱技術により測定すると、ポリマーに対する体積平均直径は185ナノメートルであった。

10

【0035】

ラテックスを2週間静置した後、沈殿物は観察されなかった。ICE遠心分離器により3,120 G - 力で50秒間定量すると、沈殿物の量はラテックスの0.2重量%未満であった。

【0036】

上記調製したラテックス乳濁液260.0 gと、7.6 gのシアンピグメント15:3と2.3 gのカチオン性界面活性剤サニゾール B-50 (商標名)を含む水溶性藍色顔料分散物220.0 gを同時に400 mlの水に添加し、ポリトロン (polytron) により約3分間7,000 rpmで高せん断攪拌を行った。得られた混合物を2 lの反応容器に移し、50の温度で2.5時間加熱した。その後、40 mlのネオゲン R (商標名)の20%水溶液を添加した。クーターカウンタで測定するとGSD = 1.21である約5.7 μmの粒子サイズ (体積平均直径) を有する凝集体が得られた。続いて、混合物を90まで加熱し、そのまま3時間保持し、その後室温、約25まで冷却し、濾過し、水で洗浄し、凍結乾燥機内で乾燥させた。最終的なトナー生成物について、クーターカウンタで測定すると、粒子サイズは体積平均直径で5.9 μm、粒子サイズ分布は1.23であることがわかった。

20

【0037】

得られたトナー、すなわち上記最終トナー生成物は約93%のポリマー、ポリ (スチレン - ブチルアクリレート - アクリル酸) と、15:3シアンピグメント、トナーの約7重量%で体積平均直径が5.9 μm、GSDが1.23、を含んでいた。これにより、沈殿のない微小乳濁液ポリマーを調製する際にセチルアルコールの界面活性助剤を添加して、例えば、ラテックスの安定性を向上させると、凝集工程で達成されたトナー粒子サイズ及びGSDについては合体中に凝集体がばらばらになったり、粒子サイズが過剰に増加したりせずに、保持できることが示唆された。

30

【0038】

実施例 5 .

スチレン、ブチルアクリレート及びアクリル酸の乳化重合から導かれるポリマー粒子を含むラテックス乳濁液を以下のように調製した。19.2 gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムアニオン性界面活性剤、ネオゲン R (商標名) (20%の活性) と、2.0 gのポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル - 非イオン性界面活性剤、アンタロック SC A897 (商標名) (70%の活性) と、39.1 gの脱イオン水と、6.1 gの界面活性助剤としてのラウリルアルコールとを65で2時間混合し、約25に冷却しゲル相を形成し、ブロンウィルソニフィアーを用いて超音波処理を行いゲル相を粉碎した。ソニフィアーは60秒間の超音波処理時間の間、衝撃周波50%、出力7で作動させた。2.21.4 gのスチレン、4.8.6 gのブチルアクリレート、5.4 gのアクリル酸、8.1 gの1-ドデカンチオール、2.7 gの四臭化炭素、2.7 gの過硫酸アンモニウム開始剤を上記混合物水溶液と共に250 rpmで5分間攪拌することにより混合した。得られた混合物をヴィルティシアサイクロンホモジナイザーにより10,000 rpmで10分

40

50

間乳化させた。その後得られた乳濁液を約 25 の室温で、窒素雰囲気下、約 30 分間攪拌した。続いて、混合物を攪拌しながら 1 / 分の割合で 70 まで加熱し、この温度で 6 時間保持した。この乳化重合中に約 2 の非常に穏やかな発熱が観察された。冷却後に得られたラテックスポリマーについて、ウォーターズ (Waters) GPC で測定すると Mw は 22,400、Mn は 5,200 であり、セイコー DSC で測定すると Tg 中間値は 56.0 であった。ラテックスポリマー、またはラテックス樹脂については、クールター N4 プラス粒度分布測定器において光散乱技術により測定すると、ポリマーに対する体積平均直径は 173 ナノメートルであった。

【0039】

ラテックスを 2 週間静置した後、沈殿物は観察されなかった。ICE 遠心分離器により 3,120 G - 力で 50 秒間定量すると、沈殿物の量はラテックスの 0.1 重量%未満であった。

【0040】

上記調製したラテックス乳濁液 260.0 g と、7.6 g のシアンピグメント 15:3 と 2.3 g のカチオン性界面活性剤サニゾール B-50 (商標名) を含む水溶性藍色顔料分散物 220.0 g を同時に 400 ml の水に添加し、ポリトロン (polytron) により約 3 分間 7,000 rpm で高せん断攪拌を行った。得られた混合物を 2 l の反応容器に移し、50 の温度で 2.5 時間加熱した。その後、40 ml のネオゲン R (商標名) の 20 % 水溶液を添加した。クールターカウンタで測定すると GSD = 1.18 である約 6.0 μ m の粒子サイズ (体積平均直径) を有する凝集体が得られた。続いて、混合物を 90 まで加熱し、そのまま 3 時間保持し、その後室温、約 25 まで冷却し、濾過し、水で洗浄し、凍結乾燥機内で乾燥させた。最終的なトナー生成物について、クールターカウンタで測定すると、粒子サイズは体積平均直径で 6.1 μ m、粒子サイズ分布は 1.17 であることがわかった。

【0041】

得られたトナー、すなわち上記最終トナー生成物は約 93 % のポリマー、ポリ (スチレン-ブチルアクリレート-アクリル酸) と、15:3 シアンピグメント、トナーの約 7 重量% で体積平均直径が 6.1 μ m、GSD が 1.17、を含んでいた。これにより、上記沈殿のない微小乳濁液ポリマーを調製する際にラルリルアルコールの界面活性助剤を添加して、例えば、ラテックスの安定性を向上させると、凝集工程で達成されたトナー粒子サイズ及び GSD については合体中に凝集体がばらばらになったり粒子サイズが過剰に増加したりせずに、保持できることが示唆された。

【0042】

実施例 6.

プロセス再現性

スチレン、ブチルアクリレート、アクリル酸の乳化重合から導かれるポリマー粒子を含む 4 バッチのラテックス乳濁液を以下のように調製した。221.4 g のスチレン、48.6 g のブチルアクリレート、5.4 g のアクリル酸、8.1 g の 1-ドデカンチオール、2.7 g の四臭化炭素及び界面活性助剤としての 9.9 のヘキサデカン、391 g の脱イオン水と共に混合した。この水中には 19.2 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムアニオン性界面活性剤、ネオゲン R (商標名) (20 % の活性) と、2.0 g のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル-非イオン性界面活性剤、アンタロック SC A 897 (商標名) (70 % の活性) と、2.7 g の過硫酸アンモニウム開始剤が溶解している。得られた混合物をヴィルティシアサイクロンホモジナイザー (VirTishear Cyclone Homogenizer) により 10,000 rpm で 10 分間乳化させた。その後得られた混合物を約 25 の室温で、窒素雰囲気下、約 30 分間攪拌した。続いて、混合物を攪拌しながら 1 / 分の割合で 70 まで加熱し、この温度で 6 時間保持した。この乳化重合中に約 2 の非常に穏やかな発熱が観察された。得られた 4 バッチのラテックスのキャラクターゼーションを以下の表 1 に示す。

【0043】

10

20

30

40

50

【表 1】

微小乳濁液プロセスを用いて調製したラテックスの特性

バッチ番号	ラテックス直径 (nm)	T _g °C	M _w	M _n
1	250	58.9	26,000	7,200
2	243	57.7	25,000	6,800
3	259	58.5	26,000	7,000
4	247	58.2	25,000	6,700

表 1 には、クールター N 4 プラス粒度分布測定器において光散乱技術により測定すると体積平均直径が 250 ナノメートルであり、ウォーターズ (Waters) GPC で測定すると M_w は 25,500、M_n は 6,900 であり、セイコー DSC で測定すると T_g 中間値は 58.4 である 1 つのポリマーラテックスが示されている。

【0044】

上記 4 バッチのラテックスを 2 週間静置した後、沈殿物は観察されなかった。ICE 遠心分離器により 3,120 G - 力で 50 秒間定量すると、各バッチのラテックスの沈殿物の量はラテックスの 0.1 重量%未満であった。

【0045】

上記調製した 4 バッチを用いて 4 バッチのトナーを以下のように調製した。ラテックス乳濁液 260.0 g と、7.6 g のシアンピグメント 15:3 と 2.3 g のカチオン性界面活性剤サニゾール B-50 (商標名) を含む水溶性藍色顔料分散物 220.0 g を同時に 400 ml の水に添加し、ポリトロン (polytron) により約 3 分間 7,000 rpm で高せん断撹拌を行った。得られた混合物を 2 l の反応容器に移し、53 の温度で 2.5 時間加熱した。その後、40 ml のネオゲン R (商標名) の 20% 水溶液を添加した。続いて、混合物を 90 まで加熱し、そのまま 3 時間保持し、その後室温、約 25 まで冷却し、濾過し、水で洗浄し、凍結乾燥機内で乾燥させた。上記凝集及び合体を各バッチのラテックスに使用して 4 バッチのトナーを調製した。各バッチの最終トナー生成物の粒子サイズをクールターカウンタで測定した。結果を表 2 に示す。

【0046】

【表 2】

微小乳濁液ラテックスを用いて調製したトナーの特性

バッチ番号	d ₅₀ (μm)	GSD
1	6.4	1.23
2	6.0	1.21
3	6.5	1.24
4	6.2	1.20

得られた 4 バッチのトナー生成物は約 93% のポリマー、ポリ (スチレン - ブチルアクリレート - アクリル酸) と、15:3 シアンピグメント、トナーの約 7 重量% で体積平均直径が 6.3 μm、GSD が 1.22、を含んでいた。これにより、例えば、本発明のプロセスの再現性が示唆される。

【0047】

参考例

スチレン、ブチルアクリレート及びアクリル酸の乳化重合から導かれるポリマー粒子を含むラテックス乳濁液を以下のように調製した。25 の水中での溶解度が $3.0 \times 10^{-5} \text{ g/l}$ である 1-ドデカンチオールを界面活性助剤として、及び第一連鎖移動剤として使用した。442.8 g のスチレン、96.6 g のブチルアクリレート、10.8 g のアクリル酸、14.6 g の 1-ドデカンチオールを 782 g の脱イオン水と共に混合した。この水中には 38.3 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムアニオン性界面活性剤、ネオゲン R (商標名) (20% の活性) と、11.6 g のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル-非イオン性界面活性剤、アンタロック SC A 897 (商標名) (70% の活性) と、5.4 g の過硫酸アンモニウム開始剤が溶解している。得られた混合物をヴィルティシアサイクロンホモジナイザーにより 10,000 rpm で 25 分間乳化させた。その後得られた混合物を約 25 の室温で、窒素雰囲気下、約 30 分間攪拌した。続いて、混合物を攪拌しながら 1 / 分の割合で 70 まで加熱し、この温度で 6 時間保持した。この乳化重合中に約 2 の非常に穏やかな発熱が観察された。得られたラテックスポリマーについて、ウォーターズ (Waters) GPC で測定すると Mw は 26,600、Mn は 7,000 であり、セイコー DSC で測定すると Tg 中間値は 57.8 であった。ラテックスポリマー、またはラテックス樹脂については、クールター N4 プラス粒度分布測定器において光散乱技術により測定すると、ポリマーに対する体積平均直径は 129 ナノメートルであった。

【0048】

ラテックスをまる 2 週間静置した後、沈殿物は観察されなかった。2 週間後、ICE 遠心分離器により 3,120 G - 力で 50 秒間定量すると、沈殿物の量はラテックスの 0.3 重量% 未満であった。

【0049】

上記調製したラテックス乳濁液 260.0 g と、7.6 g のシアンピグメント 15:3 と 2.8 g のカチオン性界面活性剤サニゾール B-50 (商標名) を含む水溶性藍色顔料分散物 220.0 g を同時に 400 ml の水に添加し、ポリトロンにより約 3 分間 7,000 rpm で高せん断攪拌を行った。得られた混合物を 2 l の反応容器に移し、50 の温度で 2 時間加熱した。その後、20 ml のネオゲン R (商標名) の 20% 水溶液を添加した。クールターカウンタで測定すると GSD = 1.20 である約 6.1 μm の粒子サイズ (体積平均直径) を有する凝集体が得られた。続いて、混合物を 94 まで加熱し、そのまま 2 時間保持し、その後室温、約 25 まで冷却、濾過し、水で洗浄し、凍結乾燥機内で乾燥させた。最終的なトナー生成物について、クールターカウンタで測定すると、粒子サイズは体積平均直径で 6.4 μm 、粒子サイズ分布は 1.23 であることがわかった。

【0050】

得られたトナー、すなわち上記最終トナー生成物は約 93% のポリマー、ポリ (スチレン-ブチルアクリレート-アクリル酸) と、15:3 シアンピグメント、トナーの約 7 重量% で体積平均直径が 6.4 μm 、GSD が 1.23、を含んでいた。これにより、沈殿のない微小乳濁液ポリマーを調製する際に長鎖アルキルメルカプタン、例えば 1-ドデカンチオールの界面活性助剤及び連鎖移動剤を用いてラテックスの安定性を向上させると、凝集工程で達成されたトナー粒子サイズ及び GSD については合体中に凝集体がばらばらになったり分離したり粒子サイズが過剰に増加したりせずに、保持できることが示唆された。

【0051】

比較例 A .

スチレン、ブチルアクリレート及びアクリル酸の乳化重合から導かれるポリマー粒子を含むラテックス乳濁液を以下のように調製した。221.4 g のスチレン、48.6 g のブチルアクリレート、5.4 g のアクリル酸、8.1 g の 1-ドデカンチオール、2.7 g の四臭化炭素を、391 g の脱イオン水と共に混合した。この水中には 19.2 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムアニオン性界面活性剤、ネオゲン R (商標名) (20

10

20

30

40

50

%の活性)と、2.0 gのポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル-非イオン性界面活性剤、アンタロックSCA 897(商標名)(70%の活性)と、2.7 gの過硫酸アンモニウム開始剤が溶解している。得られた混合物をヴィルティシアサイクロンホモジナイザーにより10,000 rpmで10分間乳化させた。その後得られた混合物を約25の室温で、窒素雰囲気下、約30分間撹拌した。続いて、混合物を撹拌しながら1/分の割合で70まで加熱し、この温度で6時間保持した。この乳化重合中に約6の高い発熱が観察された。得られたラテックスポリマーについて、ウォーターズ(Waters)GPCで測定するとMwは27,000、Mnは6,000であり、セイコーDSCで測定するとTg中間値は57.0であった。ラテックスについては、クールターN4プラス粒度分布測定器において光散乱技術により測定すると、ポリマーに対する体積平均直径は256ナノメートルであった。

10

【0052】

ラテックスを2日間静置させると、Mwが低くTgが低いポリマー粒子を含む沈殿が観察された。ICE遠心分離器により3,120 G-力で50秒間定量すると、沈殿物の量は調製したラテックスの約5.8重量%未満であり、Mw = 16,600と低く、ガラス転移温度が28と低い、望ましくないポリマー粒子が含まれていた。この望ましくないラテックスの部分は周知の沈殿技術により残りのラテックスから除去することができる。この望ましくない沈殿の量は、界面活性剤を使用する本発明の微小乳化重合プロセスにより大きく減少した。沈殿は粒子サイズが大きく、分子量が低く、Tgが低い望ましくないポリマー粒子を含むラテックスである。いくつかの沈殿を含む乳濁生成物は凝集/合体プロセス及びトナー組成物の生成の両方に対し適していない。最終的な粒子サイズ及びGSDから明らかなように、沈殿により凝集体がばらばらになったり粒子サイズが過剰に増加したりする傾向が強くなる。そのため、沈殿は通常凝集/合体前に除去され、GSDの狭いトナー粒子サイズが保持される。乳化重合中に生成する沈殿により材料の損失が生じ、生成収率が低下し、廃棄物処理が必要となり、遠心分離などの沈殿除去装置のために更に資本投下が必要となる。

20

【0053】

この比較例では、この比較例と実施例1から5までの結果が比較できるように望ましくないポリマー粒子を除去しなかった。上記調製したラテックス乳濁液260.0 gと、7.6 gのシアンピグメント15:3と2.3 gのカチオン性界面活性剤サニゾールB-50(商標名)を含む水溶性藍色顔料分散物220.0 gを同時に400 mlの水に添加し、ポリトロンにより約3分間7,000 rpmで高せん断撹拌を行った。得られた混合物を2 lの反応容器に移し、53の温度で2.5時間加熱した。その後、40 mlのネオゲンR(商標名)の20%水溶液を添加した。クールターカウンタで測定するとGSD = 1.24である約5.5 μmの粒子サイズ(体積平均直径)を有する凝集体が得られた。続いて、混合物を90まで加熱し、そのまま3時間保持し、その後室温、約25まで冷却し、濾過し、水で洗浄し、凍結乾燥機内で乾燥させた。最終的なトナー生成物について、クールターカウンタで測定すると、粒子サイズは体積平均直径で6.4 μm、粒子サイズ分布は1.33であることがわかった。

30

【0054】

実施例1から5における結果により、微小乳濁液では乳化重合中のラテックスの安定性が向上すること、乳化重合中に生成する沈殿、望ましくないポリマー粒子の量が最小に抑えられる/除去されることが示唆される。望ましくない特性を有する沈殿含有乳濁液生成物は凝集/合体プロセス及びトナー組成物の生成の両方に対し適していない。この比較例で実証されているように、乳濁液中の沈殿により、凝集体はばらばらになったり、実質的に成長する。上記実施例1から5により実証されているように、界面活性剤を有する微小乳化重合を使用するとラテックスの安定性が増加すると共に、凝集プロセスにおいて使用するのに望ましい特性を有するラテックスが得られる。

40

フロントページの続き

(72)発明者 ミン ホン フ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ウェブスター ロングブッシュ レーン 396

審査官 高松 大

(56)参考文献 特開平07-160041(JP,A)

特開平07-261453(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/08

G03G 9/087