

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5726648号  
(P5726648)

(45) 発行日 平成27年6月3日(2015.6.3)

(24) 登録日 平成27年4月10日(2015.4.10)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	3 8 1
<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	3 6 5
<b>G03G</b>	<b>9/09</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	3 2 5
			G03G	9/08	3 6 1
			G03G	9/08	3 1 1

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2011-132416 (P2011-132416)

(22) 出願日

平成23年6月14日 (2011.6.14)

(65) 公開番号

特開2012-14169 (P2012-14169A)

(43) 公開日

平成24年1月19日 (2012.1.19)

審査請求日

平成26年6月10日 (2014.6.10)

(31) 優先権主張番号

12/825, 723

(32) 優先日

平成22年6月29日 (2010.6.29)

(33) 優先権主張国

米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者

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  
56、ノーウォーク、ピーオーボックス  
4505、グローバー・アヴェニュー 4  
5  
110001210  
特許業務法人 Y K I 国際特許事務所  
ダリル・ダブリュ・ヴァンペシエン  
カナダ国 オンタリオ州 エル7エル 6  
エル6 バーリントン パスフィンダー・  
ドライブ 2249

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー調製プロセスを制御する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トナー粒子を製造する方法であって、  
ガラス転移点が 51 のスチレンアクリレートラテックスと、  
ポリエチレンワックス分散物と、  
カーボンブラック分散物と、  
ポリ塩化アルミニウム (PAC) および酸水溶液を含む凝集剤溶液と、を含むエマルシ  
ョンをともに混合することによって、スラリーを作ることと；  
前記スラリーを 52 の所定の凝集温度まで加熱し、前記スラリーを前記凝集温度から  
0.5 以内に維持し、前記スラリー中に粒子の凝集物を形成させることと；

ガラス転移点が 55 のスチレンアクリレートのラテックスを攪拌しながら前記スラリ  
ーに加えることによって、前記凝集物表面にシェルを作ることと；  
前記凝集物およびスラリーの混合物の pH を、前記粒子の凝集が止まる pH である 5.  
2 まで上げることによって、前記粒子の凝集を止めることと；

前記混合物を、所定の融着 pH に調節する温度である 80 まで加熱し、次いで、前記  
混合物の pH を、所定の融着 pH である 4.2 ~ 5.0 まで下げることと；  
前記混合物を所定の融着温度である 85 ~ 99 まで加熱することと；  
前記混合物の温度を前記融着温度に維持し、前記凝集物をトナー粒子へと融着させることとを含む、方法。

【請求項 2】

10

20

前記所定の融着温度は、90 ~ 96 である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記トナー粒子は、600 nmにおける紫外線吸収度が0.025以下である、請求項1又は2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、トナー合成中の融着pHを制御することによって、トナー粒子（例えば、乳化凝集トナー）の表面をなめらかにする方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

乳化凝集（EA）トナーは、印刷画像および/またはゼログラフィー画像を作成するのに有用である。乳化凝集技術は、典型的には、樹脂を、必要な場合には、場合により溶媒とともに水中で加熱するか、または、乳化重合を用いて水中でラテックスを製造することによって、粒径が小さな（例えば、直径が約5 ~ 約500ナノメートルの）樹脂粒子のエマルジョンラテックスを作ることを含む。着色剤分散物（例えば、顔料の分散物）を、場合により、さらなる樹脂とともに別個に作成する。この着色剤分散物をエマルジョンラテックス混合物に加え、次いで、凝集剤または錯化剤を加えるか、および/または、他の方法で凝集を開始させ、凝集したトナー粒子を作成する。この凝集したトナー粒子を、融着/融合が起こるようになるまで加熱し、凝集し、融合したトナー粒子を得る。乳化凝集トナーについて記載している米国特許文献としては、例えば、米国特許第5,278,020号；第5,290,654号；第5,308,734号；第5,344,738号；第5,346,797号；第5,348,832号；第5,364,729号；第5,366,841号；第5,370,963号；第5,403,693号；第5,405,728号；第5,418,108号；第5,496,676号；第5,501,935号；第5,527,658号；第5,585,215号；第5,650,255号；第5,650,256号；第5,723,253号；第5,744,520号；第5,747,215号；第5,763,133号；第5,766,818号；第5,804,349号；第5,827,633号；第5,840,462号；第5,853,944号；第5,863,698号；第5,869,215号；第5,902,710号；第5,910,387号；第5,916,725号；第5,919,595号；第5,925,488号；第5,977,210号；第6,576,389号；第6,617,092号；第6,627,373号；第6,638,677号；第6,656,657号；第6,656,658号；第6,664,017号；第6,673,505号；第6,730,450号；第6,743,559号；第6,756,176号；第6,780,500号；第6,830,860号；第7,029,817号；米国特許公開第2008/0107989号が挙げられる。

20

【0003】

種々のトナー組成物、およびトナー組成物を製造するための方法が知られているが、印刷欠陥（例えば、バックグラウンド、染み、汚れ）が実質的に存在しないような、安定した画像を製造することができるトナーを製造するには、問題点が依然として存在する。これらの印刷欠陥の原因となる因子の1つは、EAトナー粒子表面に着色剤が存在することである。EAトナー粒子表面に着色剤が存在すると、電荷分布が広がってしまい、電荷が低いトナーまたは電荷をもたないトナーが生じてしまう。トナー表面に融着していないラテックス粒子が存在することも、これらの問題の一因となる。

30

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本明細書には、EAトナー粒子表面に存在する着色剤の量を可能な限り減らす方法、お

40

50

およびこれらの方によって製造されたトナー粒子が開示されている。本願発明者らは、トナー合成中の融着pHを下げるこことによって、EAトナー粒子表面に存在する着色剤の量が顕著に減り、なめらかさが増したトナー表面が得られることを発見した。これにより、印刷欠陥（例えば、バックグラウンド、染み、汚れ）が実質的に存在しない安定した画像を製造することが可能な、電荷量が多いトナーが得られる。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0005】

スチレンアクリレートトナーを製造するために、本明細書に開示されているプロセスを用いてもよい。スチレン樹脂およびスチレンポリマーは、当該技術分野で知られている。スチレン樹脂は、例えば、スチレン系モノマー（スチレンアクリレート系モノマーを含む）から作られてもよい。このような樹脂の代表例は、例えば、米国特許第5,853,943号、第5,922,501号、第5,928,829号の中にみいだすことができる。

##### 【0006】

適切なアモルファス樹脂としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリブチレン、ポリイソブチレート、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、ポリプロピレン、これらの組み合わせなどが挙げられる。特定のアモルファス樹脂としては、ポリ（スチレン-アクリレート）樹脂、例えば、約10%～約70%架橋したもの、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したポリエステル樹脂、分枝型のアルカリスルホン酸化したポリエステル樹脂、アルカリスルホン酸化したポリイミド樹脂、分枝型のアルカリスルホン酸化したポリイミド樹脂、アルカリスルホン酸化したポリ（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したポリ（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したポリ（スチレン-メタクリレート）樹脂、アルカリスルホン酸化したポリ（スチレン-ブタジエン）樹脂、架橋したアルカリスルホン酸化したポリ（スチレン-ブタジエン）樹脂が挙げられる。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（プロポキシル化ビスフェノール-A-フマレート）-コポリ（プロポキシル化ビスフェノールA-5-スルホ-イソフタレート）の金属塩またはアルカリ塩のようなアルカリスルホン酸化したポリエステル樹脂を用いてもよい。

##### 【0007】

他の適切なラテックス樹脂またはポリマーの例としては、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

10

20

30

40

50

- 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。

【0008】

1種類、2種類またはそれ以上のトナー樹脂/ポリマーを用いてもよい。2種類以上のトナー樹脂を用いる実施形態では、トナー樹脂は、任意の適切な比率(例えば、重量比)で存在していてもよく、例えば、第1の樹脂が約10%:第2の樹脂が約90%から、第1の樹脂が約90%:第2の樹脂が約10%の比率で存在していてもよい。コアに使用されるアモルファス樹脂は、線状であってもよい。

10

【0009】

樹脂を乳化重合法によって作成してもよく、または、樹脂は、あらかじめ製造しておいた樹脂であってもよい。

【0010】

トナー組成物を作るために使用される着色剤、ワックス、他の添加剤は、界面活性剤を含む分散物の形態であってもよい。さらに、トナー粒子を、樹脂および他のトナー成分を1種類以上の界面活性剤と接触させてエマルションを作り、トナー粒子を凝集させ、融着させ、場合により、洗浄し、乾燥し、回収するような乳化凝集法によって作ってもよい。

20

【0011】

1種類、2種類またはそれ以上の界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤は、イオン系界面活性剤および非イオン系界面活性剤から選択されてもよい。アニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤は、用語「イオン系界面活性剤」に包含される。界面活性剤は、トナー組成物の約0.01~約5重量%、例えば、約0.75~約4重量%、または約1~約3重量%の量で存在してもよい。

【0012】

適切な非イオン系界面活性剤の例としては、例えば、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、Rhone-Poulencから、IGEPAL CA-210<sup>TM</sup>、IGEPAL CA-520<sup>TM</sup>、IGEPAL CA-720<sup>TM</sup>、IGEPAL CO-890<sup>TM</sup>、IGEPAL CO-720<sup>TM</sup>、IGEPAL CO-290<sup>TM</sup>、IGEPAL CA-210<sup>TM</sup>、ANTAROX 890<sup>TM</sup>、ANTAROX 897<sup>TM</sup>として入手可能なものが挙げられる。適切な非イオン系界面活性剤の他の例としては、ポリエチレンオキシドとポリブロピレンオキシドのブロックコポリマー、(SYNPERNIC PE/Fとして市販されているもの、例えば、SYNPERNIC PE/F 108を含む)が挙げられる。

30

【0013】

適切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、Aldrichから入手可能なアビエチン酸のような酸、第一工業製薬株式会社から得られるNEOGEN R<sup>TM</sup>、NEOGEN SC<sup>TM</sup>、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、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D

40

50

OWFAX<sup>TM</sup> 2A1、および／または、ティカ株式会社（日本）製の分枝型ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムTAYCA POWER BN2060が挙げられる。これらの界面活性剤と任意の上述のアニオン系界面活性剤との組み合わせを用いてもよい。

【0014】

通常は正電荷をもつカチオン系界面活性剤の例としては、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、臭化セチルピリジニウム、塩化ベンザルコニウム、C<sub>12</sub>、C<sub>15</sub>、C<sub>17</sub>トリメチルアンモニウムプロミド、四級化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<sup>TM</sup>およびALKAQUATT<sup>TM</sup>、Kao Chemicalから入手可能なSANIZOL<sup>TM</sup>（塩化ベンザルコニウム）など、およびこれらの混合物が挙げられる。

10

【0015】

ワックスを含むように樹脂エマルションを調製してもよい。これらの実施形態では、エマルションは、樹脂とワックス粒子とを、別個の樹脂およびワックスのエマルションとから作られるのではなく、単一の樹脂およびワックスのエマルションを作ることができるような所望の保有量で含んでいるであろう。さらに、この組み合わせたエマルションによって、トナー組成物に組み込むために別個のエマルションを調製するのに必要な界面活性剤の量を減らすことができる。このことは、特に、他の方法によってはワックスをエマルションに組み込むことが困難な場合に有用である。しかし、ワックスを、例えば、樹脂と別個に乳化させ、最終製品に別個に組み込むことも可能である。

20

【0016】

ポリマーバインダー樹脂に加え、トナーにワックスが含まれていてもよく、このワックスは、1種類のワックスであってもよく、2種類以上の、好ましくは異なるワックスの混合物であってもよい。例えば、特定のトナー特性（例えば、トナー粒子の形状、トナー粒子表面にワックスが存在すること、およびその量、電荷および／または溶融特性、光沢、はぎ取り、オフセット特性など）を高めるために、1種類のワックスをトナー配合物に加えてよい。または、トナー組成物に複数の特性を与えるために、ワックスを組み合わせたものを加えてよい。

30

【0017】

適切なワックスの例としては、天然の植物ワックス、天然の動物ワックス、鉱物ワックス、合成ワックス、官能化ワックスから選択されるワックスが挙げられる。天然植物ワックスとしては、例えば、カルナバろう、カンデリラろう、米ろう、ウルシろう、ホホバ油、和ろう、ヤマモモろうが挙げられる。天然動物ワックスの例としては、例えば、蜜ろう、ブニックワックス、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。鉱物系ワックスとしては、例えば、パラフィンワックス、微晶質ワックス、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、石油ワックスが挙げられる。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；高級脂肪酸および高級アルコールから得られるエステルワックス、例えば、ステアリル酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル；高級脂肪酸および一価または多価の低級アルコールから得られるエステルワックス、例えば、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；高級脂肪酸および多価アルコールマルチマーから得られるエステルワックス、例えば、ジエチレングリコールモノステアレート、ジグリセリルジステアレート、ジプロピレングリコールジステアレート、トリグリセリルテトラステアレート；ソルビタン高級脂肪酸エステルワックス、例えば、ソルビタンモノステアレート；コレステロール高級脂肪酸エステルワックス、例えば、コレステリルステアレート；ポリプロピレンワックス；およびこれらの混合物が挙げられる

40

50

。

## 【0018】

ある実施形態では、ワックスは、Allied ChemicalおよびBaker Petroliteから市販されているポリプロピレンおよびポリエチレン（例えば、Baker Petrolite製のPOLYWAX<sup>TM</sup>ポリエチレンワックス）、Midelman 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 N-15、三洋化成株式会社から入手可能な、重量平均分子量が小さなポリプロピレンVISCOL 550-P、および同様の物質から選択されてもよい。市販のポリエチレンは、通常は、分子量Mwが、約500～約2,000、例えば、約1,000～約1,500であり、一方、使用されている市販のポリプロピレンは、分子量が、約1,000～約10,000である。官能基化したワックスの例としては、アミン、アミド、イミド、エステル、四級アミン、カルボン酸、またはアクリルポリマー＝エマルション、例えば、JONCRYL 74、89、130、537、538（すべてJohnson Diversey, Inc.から入手可能）、Allied ChemicalおよびPetrolite CorporationおよびJohnson Diversey, Inc.から入手可能な塩素化ポリプロピレンおよび塩素化ポリエチレンが挙げられる。ポリエチレンおよびポリプロピレンの組成物は、英國特許第1,442,835号（全開示内容が、本明細書に参考として組み込まれる）に示されているものから選択されてもよい。

10

20

## 【0019】

トナーは、任意の量で、例えば、乾燥基準で、トナーの約1重量%～約25重量%、例えば、約3～約15重量%の量でワックスを含有していてもよく、または、トナーの約5～約20重量%、例えば、約5～約11重量%の量で含有していてもよい。

## 【0020】

また、トナーは、少なくとも1つの着色剤を含んでいてもよい。例えば、着色剤または顔料は、本明細書で使用される場合、顔料、染料、染料と顔料の混合物、顔料混合物、染料混合物などを含む。単純化するために、用語「着色剤」は、本明細書で使用される場合、特定の顔料または他の着色剤成分であると特定されていない限り、このような着色剤、染料、顔料、混合物を包含するという意味である。着色剤は、顔料、染料、これらの組み合わせ、カーボンブラック、マグネタイト、ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブルー、ブラウン、およびこれらの混合物を、組成物の合計重量を基準として、約0.1～約35重量%、例えば、約1～約25重量%の量で含んでいてもよい。

30

## 【0021】

一般的に、適切な着色剤としては、Palio gen Violet 5100および5890（BASF）、Normandy Magenta RD-2400（Paul Uhlich）、Permanent Violet VT2645（Paul Uhlich）、Heliogen Green L8730（BASF）、Argyle Green XP-111-S（Paul Uhlich）、Brilliant Green Toner GR 0991（Paul Uhlich）、Lithol Scarlet D3700（BASF）、Toluidine Red（Aldrich）、Scarlet for Thermoplast NSD Red（Aldrich）、Lithol Rubine Toner（Paul Uhlich）、Lithol Scarlet 4440、NBD 3700（BASF）、Bon Red C（Dominion Color）、Royal Brilliant Red RD-8192（Paul Uhlich）、Oracet Pink RF（Ciba Geigy）、Palio gen Red 3340および3871K（BASF）、Lithol Fast Scarlet L4300（BASF）、Heliogen Blue D6840、D7080、K7090、K6910、L7020（BA 40

50

S F )、Sudan Blue OS (BASF)、Neopen Blue FF40  
 12 (BASF)、PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst)、Irgalite Blue BCA (Ciba Geigy)、Paliogen Blue 6470 (BASF)、Sudan II、III、IV (Matheson, Coleman, Bell)、Sudan Orange (Aldrich)、Sudan Orange 220 (BASF)、Paliogen Orange 3040 (BASF)、Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich)、Paliogen Yellow 152 および 1560 (BASF)、Lithol Fast Yellow 0991K (BASF)、Palitol 10 Yellow 1840 (BASF)、Novaperm Yellow FGL (Hoechst)、Permanerit Yellow YE 0305 (Paul Uhlich)、Lumogen Yellow D0790 (BASF)、Suco-Gelb 1250 (BASF)、Suco-Yellow D1355 (BASF)、Suco Fast Yellow D1165、D1355、D1351 (BASF)、Hostaperm Pink E (Hoechst)、Fanal Pink D4830 (BASF)、Cinquasia Magenta (DuPont)、Paliogen Black L9984 9BASF)、Pigment Black K801 (BASF)、カーボンブラック、例えば、REGAL 330 (Cabot)、Carbon Black 5250 および 5750 (Columbian Chemicals) など、およびこれらの混合物が挙げられる。 20

### 【0022】

さらなる着色剤としては、顔料の水系分散物、例えば、Sun Chemical から市販されているもの、例えば、SUNS PERSE BHD 6011X (Blue 15 Type)、SUNS PERSE BHD 9312X (Pigment Blue 15 74160)、SUNS PERSE BHD 6000X (Pigment Blue 15:3 74160)、SUNS PERSE GHD 9600X および GH D 6004X (Pigment Green 7 74260)、SUNS PERSE QHD 6040X (Pigment Red 122 73915)、SUNS PERSE RHD 9668X (Pigment Red 185 12516)、SUNS PERSE RHD 9365X および 9504X (Pigment Red 57 15850:1)、SUNS PERSE YHD 6005X (Pigment Yellow 83 21108)、FLEXIVERSE YFD 4249 (Pigment Yellow 17 21105)、SUNS PERSE YHD 6020X および 6045X (Pigment Yellow 74 11741)、SUNS PERSE YHD 600X および 9604X (Pigment Yellow 14 21095)、FLEXIVERSE LFD 4343 および LFD 9736 (Pigment Black 7 77226) など、およびこれらの混合物が挙げられる。他の着色剤の水系分散物としては、Clariant から市販されているもの、例えば、HOSTAFINE Yellow GR、HOSTAFINE Black T および Black TS、HOSTAFINE Blue B2G、HOSTAFINE Rubine F6B、マゼンタ乾燥顔料、例えば、Toner Magenta 6BVP2213、Toner Magenta EO2 が挙げられ、これらは、使用前に水および/または界面活性剤に分散させてよい。 30 40

### 【0023】

他の着色剤としては、例えば、マグネタイト、例えば、Mobay のマグネタイト MO 8029、MO 8960；Columbian のマグネタイト、MAPICO BLACK および表面処理されたマグネタイト；Pfizer のマグネタイト CB4799、CB5300、CB5600、MCX6369；Bayer のマグネタイト、BAYFER ROX 8600、8610；Northern Pigments のマグネタイト、NP-604、NP-608；Magnox のマグネタイト TMB-100 または TMB- 50

104など、およびこれらの混合物が挙げられる。特定の顔料のさらなる例としては、フタロシアニンHELIOPEN BLUE L6900、D6840、D7080、D7020、PYLAM OIL BLUE、PYLAM OIL YELLOW、Pigment Blue 1 (Paul Uhlich & Company, Inc. から入手可能)、Pigment VIOLET 1、Pigment Red 48、LEMON CHROME YELLOW DCC 1026、E.D.TOLUIDINE REDおよびBON RED C (Dominion Color Corporation, Ltd. (トロント、オンタリオ) から入手可能)、NOVAPERM YELLOW FGL、HOSTAPERM PINK E (Hoechst から入手可能)、CINQUASIA MAGENTA (E.I.DuPont de Nemours & Company から入手可能) などが挙げられる。マゼンタの例としては、例えば、カラーインデックスでCI 60710で特定される2,9-ジメチル置換されたキナクリドン染料およびアントラキノン染料、カラーインデックスでCI 26050で特定されるジアゾ染料CI Dispersed Red 15、CI Solvent Red 19など、およびこれらの混合物が挙げられる。シアンの代表例としては、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でCI 74160に列挙されているx-銅フタロシアニン顔料、CI Pigment Blue、カラーインデックスでDI 69810で特定されるAnthraethrene Blue、Special Blue X-2137など、およびこれらの混合物が挙げられる。選択可能なイエローの代表例としては、ジアリーリドイエロー 3,3-ジクロロベンジデンアセト酢酸アリド、カラーインデックスでCI 12700で特定されるモノアゾ顔料、CI Solvent Yellow 16、カラーインデックスでForon Yellow SE/GLNで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-スルホンアリドフェニルアゾ-4'-クロロ-2,4-ジメトキシアセト酢酸アリド、Permanent Yellow FGLが挙げられる。着色したマグネタイト(例えば、MAPIC BLACKとシアン原料の混合物)も、顔料として選択してもよい。

#### 【0024】

着色剤(例えば、カーボンブラック、シアン、マゼンタおよび/またはイエローの着色剤)を、トナーに望ましい色を付与するのに十分な量で組み込んでもよい。一般的に、顔料または染料は、トナー粒子の固形分を基準として約1～約35重量%、例えば、約5～約25重量%、または約5～約15重量%の量で使用される。しかし、これらの範囲から外れた量で使用することも可能である。

#### 【0025】

トナーを製造する乳化凝集プロセスで使用する凝集剤としては、一価金属凝集剤、二価金属凝集剤、多価イオン凝集剤などが挙げられる。本明細書で使用される場合、「多価イオン凝集剤」は、塩または酸化物、例えば、価数が少なくとも3、少なくとも4、または少なくとも5の金属種から生成する金属塩または金属酸化物である凝集剤を指す。適切な凝集剤としては、例えば、アルミニウム系凝集剤、例えば、ポリアルミニウムハロゲン化物、例えば、ポリアルミニウムフルオリド、ポリアルミニウムクロリド(PAC)、ポリアルミニウムシリケート、例えば、ポリアルミニウムスルホシリケート(PASS)、ポリアルミニウム水酸化物、ポリアルミニウムホスフェート、硫酸アルミニウムなどが挙げられる。他の適切な凝集剤としては、チタン酸テトラアルキル、ジアルキルスズオキシド、テトラアルキルスズオキシド水酸化物、ジアルキルスズオキシド水酸化物、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、酸化スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド水酸化物、テトラアルキルスズなどが挙げられる。凝集剤が多価イオン凝集剤である場合、凝集剤には、任意の所望な数の多価イオン原子が存在していてもよい。例えば、適切なポリアルミニウム化合物は、化合物中に約2～約13個、例えば、約3～約8個のアルミニウムイオンが存在していてもよい。

#### 【0026】

10

20

30

40

50

このような凝集剤を、粒子を凝集させている間にトナー粒子に組み込んでもよい。この場合、凝集剤は、外部添加剤を除き、乾燥重量を基準として、トナー粒子の0～約5重量%の量でトナー粒子中に存在していてもよく、例えば、0%より多く、約3重量%までの量で存在してもよい。

【0027】

制限事項なく、乳化重合トナー粒子を作るのに任意の適切な乳化重合の手順を用い、改変してもよい。これらの手順は、典型的には、ポリマーバインダーと、場合により1種以上のワックス、1種以上の着色剤、1種以上の界面活性剤、場合により凝集剤と、場合により1種以上のさらなる添加剤とを含むエマルションを少なくとも凝集させ、凝集物を作り、次いで、粒子の凝集を止め、この凝集物を融着させるか、または融合させ、次いで回収し、場合により洗浄し、場合により、得られた乳化重合トナー粒子を乾燥させるという基本的な処理工程を含む。

【0028】

ある実施形態では、乳化凝集プロセスは、第1のガラス転移点( $T_g$ )を有する第1のポリマーまたは樹脂と着色剤分散物とのラテックスを水に分散させ、場合により、このエマルションにワックス分散物を加え、このエマルションを高剪断力で混合し、混合物を均質化することを含む。

【0029】

均質化した混合物に、凝集剤と酸水溶液とを含む凝集剤溶液を加え、スラリーを作る。凝集剤は、凝集剤溶液の合計重量の約0.01重量%～約10重量%、例えば、約0.05重量%～約1重量%、または約0.1重量%～約0.5重量%の量で存在してもよい。酸水溶液は、凝集剤溶液の合計重量の約90重量%～約99.99重量%、例えば、約9.9重量%～約99.95重量%、または約99.5重量%～約99.9重量%の量で存在してもよい。スラリーのpHは、約1.5～約5.5、例えば、約1.5～約3.5、または約2.0～約4.0、または約1.8～約2.4であってもよい。

【0030】

次いで、スラリーを、約30～約60、例えば、約30～約50、または約24～約60、または約49～約54の所定の凝集温度まで加熱する。加熱は、約0.1/分～約2/分、例えば、約0.3/分～約0.8/分の制御された速度で行ってもよい。

【0031】

スラリーの温度が所定の凝集温度に達したら、スラリーを、凝集物が、約3 $\mu\text{m}$ ～約20 $\mu\text{m}$ 、例えば、約3 $\mu\text{m}$ ～約10 $\mu\text{m}$ 、または約10 $\mu\text{m}$ ～約20 $\mu\text{m}$ 、または約4 $\mu\text{m}$ ～約7 $\mu\text{m}$ の所定の第1の平均粒径まで成長する間、凝集温度から約0.5以内に維持するか、または0.4以内、または0.3以内、または0.2以内、または0.1以内に維持する。

【0032】

所定の平均粒径に達したら、混合しつつ、第2のガラス転移点( $T_g$ )を有する第2のポリマーまたは樹脂のラテックスをスラリーに入れる。得られた混合物を、所定の第2の平均粒径になるように凝集させる。第2の平均粒径は、第1の平均粒径よりも約0.1 $\mu\text{m}$ ～約3.0 $\mu\text{m}$ 大きくてもよく、例えば、第1の平均粒径よりも約0.2 $\mu\text{m}$ ～約2.5 $\mu\text{m}$ 、または約0.3 $\mu\text{m}$ ～約2.0 $\mu\text{m}$ 、または約0.5 $\mu\text{m}$ ～約1.5 $\mu\text{m}$ 大きくてもよい。

【0033】

所定の第2の平均粒径に達したら、得られた混合物のpHを、約5.0～約8.0、例えば、約5.1～約7.0、または約5.2～約6.0の凝集が止むpHに調節することによって、凝集を止める。このpHの調節は、塩基水溶液(例えば、NaOH)を加えることによってなされてもよい。次いで、この混合物をさらに0～30分間混合する。

【0034】

その後、得られた混合物を、約85～約99、例えば、約85～約90、また

10

20

30

40

50

は約 8.9 ~ 約 9.9 、または約 8.8 ~ 約 9.2 の所定の融着温度まで加熱する。加熱は、約 0.1 / 分 ~ 約 1.5 / 分、例えば、約 0.3 / 分 ~ 約 0.8 / 分、または約 0.5 / 分 ~ 約 1.5 / 分、または約 0.9 / 分 ~ 約 1.2 / 分の制御された速度で行ってもよい。

【 0035 】

スラリーを所定の融着温度が得られるまで加熱している間に、所定の融着 pH を調節する温度に到達したら、pH を、酸水溶液（例えば、HNO<sub>3</sub>）を加えることによって所定の融着 pH まで下げる。pH を下げるこことによって、トナー粒子表面が流動し、トナーを融着させ、トナー粒子表面に着色剤が少量しか存在しない、なめらかな表面を得ることが可能になる。所定の融着 pH を調節する温度は、所定の融着温度よりも約 0 ~ 約 2.4 10 低くてもよく、例えば、所定の融着温度よりも約 5 ~ 約 2.2 、または約 1.0 ~ 約 2.0 低くてもよい。スラリーを、約 3.9 ~ 約 5.0 、例えば、約 3.95 ~ 約 4.8 、または約 4.0 ~ 約 4.7 の所定の融着 pH に調節する。

【 0036 】

スラリーが所定の融着温度に達したら、スラリーの温度をこの温度に維持し、粒子を融着させる。融着した粒子を、例えば、Sysmex FPIA 2100 分析機を用い、所望の真円度が得られるまで周期的に真円度を測定してもよい。真円度が 1.000 とは、完全に真円の球を示す。トナー粒子は、真円度が、約 0.920 ~ 約 0.999 、例えば、約 0.940 ~ 約 0.980 、または約 0.960 ~ 約 0.980 、または約 0.965 以上 ~ 約 0.990 であってもよい。 20

【 0037 】

融着させた後、混合物を室温まで、例えば、約 2.0 ~ 約 2.5 まで冷却してもよい。冷却は、所望な場合、迅速であってもゆっくりであってもよい。適切な冷却方法は、反応器の周囲にあるジャケットに冷水を導入すること、または熱交換器で急冷することを含んでいてもよい。冷却した後、トナー粒子を、場合により、水で洗浄し、次いで乾燥してもよい。乾燥は、例えば、凍結乾燥を含む、乾燥に適した任意の方法によって行われてもよい。

【 0038 】

冷却プロセスは、所定の冷却 pH を調節する温度で、さらに pH を調節することを含んでいてもよい。所定の冷却 pH を調節する温度は、所定の融着温度よりも約 4.0 ~ 約 9.0 低くてもよく、例えば、所定の融着温度よりも約 4.5 ~ 約 8.0 、または約 5.0 ~ 約 7.0 低くてもよい。スラリーの pH を、約 7.0 ~ 約 1.0 、例えば、約 7.5 ~ 約 9.5 、または約 8 ~ 約 9 の所定の冷却 pH に調節する。スラリーの温度を、所定の冷却 pH を調節する温度に約 0 分 ~ 約 60 分維持し、その後、室温まで冷却する。 30

【 0039 】

乳化凝集プロセスによって、トナー中の微細なトナー粒子および粗大トナー粒子の量を制限することによって、トナーの粒径分布を大きく制御することができる。ある実施形態では、トナー粒子は、相対的に狭い粒径分布を有し、数による幾何標準偏差 (GSDn) の最小値の比率が約 1.15 ~ 約 1.30 、例えば、約 1.15 ~ 約 1.25 、または約 1.20 ~ 約 1.30 である。また、トナー粒子は、体積による幾何標準偏差 (GSDv) の最大値が、約 1.15 ~ 約 1.30 、例えば、約 1.15 ~ 約 1.21 、または約 1.18 ~ 約 1.25 であってもよい。 40

【 0040 】

特定的には、600 nm で 0.025 nm 以下の紫外線吸収度を有するトナー粒子を製造するために、開示されている乳化凝集プロセスを用いてもよく、この値は、トナー表面に存在する遊離カーボンブラック顔料の量が少ないことを反映している。表面の遊離カーボンブラックは、乾燥トナーを界面活性剤水溶液に懸濁させ、この溶液を 90 分間超音波処理し、トナーを遠心分離によって分離させ、上澄みを分光光度計（株式会社日立製作所製）で波長 600 nm の紫外線の吸光度について分析することによって決定される。カーボンブラックは、600 nm に強い吸収を有している。例えば、トナー粒子は、紫外線吸 50

光度が、600 nmで0.025以下であってもよく、約0～約0.020、または約0.005～約0.015、または約0.015～約0.025であってもよい。

【0041】

トナー粒子を含むトナーおよび現像剤の組成物は、摩擦帶電電荷量が、標準的な Faraday Cage 技術で測定した場合、約32～約48  $\mu$ C/g の範囲であってもよい。

【0042】

(比較例)

20ガロンの反応器に2個のP-4インペラシステムと、伝熱用ジャケットとを取り付け、これに、インラインホモジナイザを用いて高剪断攪拌しつつ、水38 kgに、

10

スチレンアクリレートラテックス (Tg = 51、固体分 = 41.57%) 15 kg、

ポリエチレンワックス分散物 (Tm = 90、固体分 = 31%) 4 kg、

Regal 330カーボンブラック分散物 (固体分 = 17%) 4.16 kg

を分散させた。この混合物に、10重量%のポリ塩化アルミニウム (PAC) および90重量%の0.02M HNO<sub>3</sub>溶液からなる凝集剤溶液1.98 kgを加えた。

【0043】

このスラリーを、約52まで0.5/分の制御された速度で加熱し、この温度に維持し、粒子を約5.8  $\mu$ mまで成長させた。平均粒径が5.9  $\mu$ mに達したら、混合しつつ、異なるスチレンアクリレートラテックス (Tg = 55、固体分 = 41.57%) 7.6 kgを上述の反応器に入れた。さらに30分～1時間後、測定した粒径は、6.7  $\mu$ mであり、GSDvは1.18、GSDnは1.21であった。

20

【0044】

次いで、得られた混合物のpHを、4%NaOH塩基水溶液を用いて2.0～5.4に調節し、さらに15分間混合した。このpH調節は、本明細書で、止める工程と呼ばれている場合がある。

【0045】

その後、得られた混合物を、pHを5.4に維持しつつ、1.0/分で融着温度96まで加熱し、測定した粒径は6.8  $\mu$ mであり、GSDvは1.18、GSDnは1.21であった。80で、スラリーを融着温度まで加熱している間、スラリーのpHをpH5.4に維持した。次いで、得られた混合物について、真円度を30分おきにモニタリングしつつ、96の温度で3時間融着させた。真円度が0.963に達したら、pHを6.8に調節し、トナースラリーを、融着時間が合計で3時間になるまで融着させた。

30

【0046】

冷却し、温度が63になつたら、スラリーのpHを8.8に調節し、20分間保持した後、室温まで冷却した。これは、本明細書で冷却pHを調節することと呼ばれている場合がある。次いで、粒子を、室温で脱イオン水を用いて3回洗浄し(2回目の洗浄はpH4.0であった)、その後乾燥させた。

【0047】

600 nmで0.025以下の紫外線吸収度を有するトナー粒子を製造するために、開示されている乳化凝集プロセスを用いてもよく、この値は、トナー表面に存在する遊離力ーボンブラック顔料の量が少ないことを反映している。600 nmでの紫外線吸光度を測定するために、以下の手順を用いてもよい。

40

(1) トナー1重量部を、イオン交換水90重量部、表面活性剤 (Triton X 100) 0.5重量部とともにサンプル瓶に入れ、

(2) トナーをボルテックスミキサーで10秒間攪拌し、次いで、超音波処理によって90分間洗浄し、

(3) 遠心分離器を4600 rpmで10分間操作することによってトナーを分離し、

(4) 瓶の上澄みをピペットで集め、

(5) この上澄みを、分光光度計(株式会社日立製作所製)によって、波長600 nmを用いて紫外線吸光度を分析する。

50

## 【0048】

(実施例1～5)

比較例で概説したプロセスを繰り返したが、ただし、各サンプルの融着工程について、80で、表1に示しているように、融着pHを0.3M HNO<sub>3</sub>酸溶液を用いて異なるpHになるように調節するという点を変更した。さらに、実施例5では、融着温度は、96ではなく90であった。

## 【表1】

表1

実施例	融着pH	融着温度	D <sub>50</sub> (μm)	GSD <sub>v</sub>	GSD <sub>n</sub>	真円度	600nmでのUVABS
比較例	5.4	96°C	6.78	1.220	1.258	0.973	0.068
1	5.0	96°C	6.83	1.182	1.272	0.980	0.014
2	4.7	96°C	6.75	1.182	1.220	0.979	0.005
3	4.4	96°C	6.76	1.195	1.272	0.978	0.006
4	4.2	96°C	6.75	1.182	1.272	0.980	0.001
5	4.2	90°C	6.81	1.182	1.220	0.970	0.002

10

20

## 【0049】

比較例は、80、pH5.4では、表面に顕著なカーボンブラックが存在していることを示している。実施例1～5は、融着pHが下がるにつれて、表面のカーボンブラック量が顕著に改良され、最終的に、pH4.2で融着させると、表面のカーボンブラックは実質的に存在しないことを示している。また、融着pHを4.2にすると融着温度を下げることが可能であり、これにより、トナー粒子の製造に係るエネルギーおよび時間を顕著に節約することができることもわかった。

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ポール・ジェイ・ジェロイア  
カナダ国 オンタリオ州 エル6エル 1ピー9 オークヴィル サール・コート 2074
- (72)発明者 カレン・エー・モーファット  
カナダ国 オンタリオ州 エヌ3アール 7ピー8 ブラントフォード ロイヤル・オーク・ドライヴ 85
- (72)発明者 メラニー・デイヴィス  
カナダ国 オンタリオ州 エル8エル 3ワイ5 ハミルトン ウッド・ストリート・イースト 73
- (72)発明者 アブディサムド・シーク・カシム  
カナダ国 オンタリオ州 エム9アール 1エス8 エトビコーク ディクソン・ロード 320  
アパートメント ナンバー1613
- (72)発明者 デイヴィッド・アール・カーセバ  
カナダ国 オンタリオ州 エル9エー 5ケイ3 ハミルトン クリーラー・ドライヴ 401
- (72)発明者 ファイサル・シャムシャッド  
カナダ国 オンタリオ州 ミシソーガ エイコーン・プレイス 202-80
- (72)発明者 マイケル・ダマト  
カナダ国 オンタリオ州 トーンヒル バンカー・ロード 18
- (72)発明者 ジュアン・エイ・モラリス・ティレイド  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14586 ウエスト・ヘンリエッタ バタフライ・レーン 8

審査官 中村 直子

- (56)参考文献 特開2009-020519 (JP, A)  
国際公開第2005/013012 (WO, A1)  
特開2008-046640 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 9 / 087  
G 03 G 9 / 08  
G 03 G 9 / 09