

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6431816号  
(P6431816)

(45) 発行日 平成30年11月28日 (2018.11.28)

(24) 登録日 平成30年11月9日 (2018.11.9)

(51) Int. Cl.

F I

<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>381</b>
<b>G03G</b>	<b>9/097</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03G</b>	<b>9/097</b>	<b>365</b>
<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>331</b>
<b>G03G</b>	<b>9/09</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03G</b>	<b>9/09</b>	
<b>G03G</b>	<b>9/093</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03G</b>	<b>9/093</b>	

請求項の数 14 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2015-123468 (P2015-123468)  
 (22) 出願日 平成27年6月19日 (2015.6.19)  
 (65) 公開番号 特開2016-14875 (P2016-14875A)  
 (43) 公開日 平成28年1月28日 (2016.1.28)  
 審査請求日 平成30年6月4日 (2018.6.4)  
 (31) 優先権主張番号 14/321,785  
 (32) 優先日 平成26年7月1日 (2014.7.1)  
 (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  
 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 Y K I 国際特許事務所  
 (72) 発明者 シガン・リー  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 145  
 80 ウェブスター ウィッシング・ビュ  
 ー・ドライブ 156エイ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マゼンタトナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マゼンタトナーを製造する方法であって、

(a) アモルファス樹脂および溶媒を含む第1のエマルションの転相乳化 (PIE) によってラテックスを製造し、ジャケットを有する蒸留装置に前記ラテックスを充填し、前記ジャケットを前記アモルファス樹脂の T g より高い温度に設定すると共に、前記ラテックスの温度を前記アモルファス樹脂の T g よりも低い温度に維持しつつ、溶媒を蒸留することと；

(b) 前記ラテックスと、ワックスおよびマゼンタ着色剤とを合わせ、第2のエマルションを作成することと；

(c) 前記第2のエマルションに凝集剤を加え、凝集した粒子を作成することと；

(d) 前記凝集した粒子を融着させ、前記マゼンタトナーを作成することと、を含む、方法。

【請求項 2】

前記溶媒は、メチルエチルケトン (MEK) およびイソプロピルアルコール (IPA) の混合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記アモルファス樹脂は、アモルファスポリエステル樹脂を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記アモルファス樹脂は、少なくとも2種類のアモルファスポリエステル樹脂を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記アモルファス樹脂は、低分子量アモルファスポリエステル樹脂および高分子量アモルファスポリエステル樹脂を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記マゼンタトナーは、 $VD_{84} / VD_{50}$ が1.23以下； $ND_{50} / ND_{16}$ が1.30以下、または両者を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記第1のエマルションは、結晶性ポリエステル樹脂を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項8】

前記マゼンタトナーは、少なくとも700kg/時間のスループットで製造される、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

前記ワックスは、前記マゼンタトナーの1重量%～25重量%の量である、請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

前記マゼンタ着色剤は、前記マゼンタトナーの3重量%～15重量%の量である、請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項11】

前記マゼンタ着色剤は、pigment red (PR) 122、PR185、PR192、PR202、PR206、PR235、PR269、またはこれらの組み合わせを含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

ラテックスをステップ(c)の前記凝集した粒子に加え、シェルを形成することをさらに含む、請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

前記マゼンタ着色剤は、PR122、PR269、またはそれらの組み合わせを含む、請求項11に記載の方法。

30

【請求項14】

前記マゼンタトナーは、PR122とPR269とを同量含む、請求項13に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、マゼンタトナーの製造に有用な樹脂エマルションを製造するための改良された転相乳化(PIE)プロセス、さらに具体的には、PIEのラテックス蒸留段階のもっと迅速かつ効果的な溶媒除去をもたらす改良された溶媒ストリッピングプロセスから始まる、商業的な量のトナーを製造するための改良された方法に関する。本明細書に開示する促進されたプロセスの使用は、ラテックスの製造効率を高め、ラテックスの製造コストを下げ、もっと効率的なトナーの製造をもたらす。

40

【背景技術】

【0002】

樹脂のラテックスエマルションは、水と有機溶媒(例えば、メチルエチルケトン(MEK)、イソプロピルアルコール(IPA)、または両者)の混合物に樹脂を溶解する溶媒再利用PIEプロセスを用いて製造され、均一な油中水(W/O)分散物(すなわち、連続的な油マトリックスに分散した水滴)を作成してもよい。その後、水を加え、分散物を安定な水中油(O/W)ラテックス(連続相として水)に変換する。

【0003】

50

有機溶媒を除去し（一般的に、減圧蒸留によって）、界面活性剤および／または他の試薬（例えば、防腐剤）を加え、樹脂の固体含有量が比較的高い安定なラテックスを与えてもよい。このようなラテックスを、トナー粒子を製造するための乳化凝集（E A）方法に含む多くの目的に使用してもよい（例えば、米国特許第5,853,943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号および第5,994,020号、および米国特許公開第2008/0107989号を参照）。

【0004】

マゼンタトナーの製造効率は、低い場合があり、例えば、低収率、低スループット、高GSD値（例えば、大量の微粒子および／または粗粒子から生じる）などを伴う。赤色着色剤や、他のトナー成分との干渉から変動が生じる場合がある。

10

【0005】

ラテックス製造およびマゼンタトナー製造を向上させるプロセスを開発することが有益であろう。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本開示は、ラテックスエマルションを製造するための改良されたプロセスを用い、商業的な量のマゼンタトナーを製造するための改良されたプロセスを記載する。生成物であるラテックス粒子は、従来の方法によって作られるラテックス粒子よりも、もっと迅速に製造され、トナー組成物（特に、マゼンタトナー）での使用に適している。目的のPIEの蒸留段階は、もっと高温で、例えば、樹脂のT<sub>g</sub>より高く、または溶媒の沸点よりも高い温度で起こり、溶媒の除去を促進し、ラテックス粒子の表面を変える。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

いくつかの実施形態において、

（a）第1の樹脂および溶媒を含む第1のエマルションの転相乳化（PIE）によってラテックスを製造し、アモルファス樹脂のT<sub>g</sub>より高い温度、結晶性樹脂の融点より高い温度、または前記第1のエマルションに含まれるときは両者の温度にさらされた前記第1のエマルションを用い、溶媒が蒸留されることと；

30

（b）ラテックスと、ワックスおよびマゼンタ着色剤とを合わせ、第2のエマルションを作成することと；

（c）前記第2のエマルションに凝集剤を加え、凝集した粒子を作成することと；

（d）前記凝集した粒子を融着させ、前記マゼンタトナーを作成することとを含み、

前記マゼンタトナーは、アモルファス樹脂のT<sub>g</sub>より低い温度、結晶性樹脂の融点より低い温度、またはコントロール樹脂に含まれるときは両者の溶媒蒸留温度で作られた前記コントロール樹脂を含む、同様に作られたコントロールマゼンタトナーと比較した場合、高収率、高スループットで、短い時間で、またはこれらの組み合わせで製造される、商業的な量でマゼンタトナーを製造する方法が開示される。

【発明を実施するための形態】

40

【0008】

目的のプロセスにおいて、ポリエステル樹脂を溶媒に溶解し、溶媒は、溶媒混合物、例えば、メチルエチルケトン（MEK）およびイソプロパノール（IPA）、蒸留水（DIW）および場合により塩基、例えば、アンモニアであってもよい。少量の塩基を用い、ポリエステルを部分的に中和し、溶媒およびDIWへの樹脂の分散を促進してもよい。第2の量の塩基（例えば、アンモニア）を樹脂溶液に加え、ポリエステル鎖上のさらなる酸末端基を中和してもよく、その後、第2の量のDIWを加え、転相によって、水連続相の中にポリエステル粒子の均一な懸濁物を作成してもよい。次いで、このエマルションを、高温にさらし、溶媒の除去を促進し、凝集が起こりやすい状態に粒子表面を削る。

【0009】

50

E Aプロセスにおいて、粒子の凝集速度は、E Aサイクル時間全体に影響を与え、このことは、E Aトナーの生産性を決定づける。ラテックスは、バッチ内の原材料の中で最も多い量を構成するため、凝集プロセスは、ラテックス粒子の凝集速度によって影響を受ける。従って、例えば、ラテックス粒子（例えば、その形態および他の特性、例えば、粒子の表面構造）を改変することによってラテックス粒子の凝集速度を上げることによって、E Aトナーの生産性を高めることができる。

#### 【0010】

凝集速度は、部分的には、粒子間の衝突確率、衝突中の結合確率およびその後の凝集物からの粒子の脱離に依存する。衝突確率は、(i)系の温度によって決定されるブラウン運動、および(ii)流体媒体の粘度および外部からの攪拌によって決定される流体の流動運動に依存して変わり得る。接着および脱離の確率は、粒子間の物理化学的相互作用の種類によって変わる場合があり、ある程度まで、媒体中の速度勾配によって変わる場合がある。従って、粒子の凝集を促進するために、衝突確率および粒子の結合確率を上げるべきであり、粒子の脱離確率を下げるべきである。

#### 【0011】

Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 理論によれば、凝集速度に影響を与える粒子間の全体的な相互作用は、ファンデルワールス力および静電二重層の相互作用の重ね合わせである。従って、凝集速度を高めるための方策は、ラテックス粒子間のファンデルワールス力および静電二重層の相互作用を下げるか、もっと言えば、なくすことである。

#### 【0012】

文献では、凝集に対する立体障壁を生成し得る、ラテックス粒子周囲の「毛状」層の存在を報告されている (Verdegan & Anderson, J Colloid Interf Sci, 158, 372-381, 1993; Chow & Takamura, J Colloid Interf Sci, 125, 226-236, 1988; および Midmore & Hunter, J Colloid Interf Sci, 122, 521-529, 1988)。

#### 【0013】

熱処理によって、毛状層を減らすことができ、もっと言えば、なくすことができ (Seebergh & Berg, Colloids Surf A, 100, 139, 1995; Rosen & Saville, J Colloid Interf Sci, 140, 82, 1990; および Rosen & Saville, J Colloid Interf Sci, 149, 542, 1992)、理論的なDLVOモデルと実験結果との良好な一致を確立している。

#### 【0014】

樹脂ポリマー鎖が粒子表面から伸び、粒子表面に「毛状部」を生成することがある。ラテックス粒子上の毛状部は、ラテックス変換プロセス中にアンモニアによって中和されるイオン性基の間の静電反発に起因して、塊状の溶液の方へ伸びる。温度がT<sub>g</sub>より上まで上がるにつれて、毛状層のいくつかは崩壊し、粒子表面に戻るだろう。これにより、静電反発が小さくなる。これにより、立体障壁も部分的に取り除かれ、粒子間の凝集を高めるためのもっと露出した粒子表面を与え、トナーの生産性が向上することがある。

#### 【0015】

特段の指示がない限り、本明細書および特許請求の範囲で使用される量、条件などを表現するあらゆる数字は、あらゆる場合に「約」という用語で修正されていると理解すべきである。「約」は、述べられている値の10%以下の変動を示すことを意味する。さらに、本明細書で使用する場合、「等価」、「同様」、「本質的に」、「実質的に」、「おおよそ」、「～と合う」という用語またはこれらの文法的な変形語は、一般的に受け入れられる定義を有するか、または少なくとも「約」と同じ意味であると理解される。

#### 【0016】

本明細書で使用する場合、「商業的な」は、ベンチスケールより大きく、パイロットス

10

20

30

40

50

ケールより大きなトナー製造スケールに関する。乾燥トナーという観点で、商業的なスケールの乾燥トナーは、1回の実施において、約100kgより多い量、約200kgより多い量、約300kgより多い量、約400kgより多い量、約500kgより多い量、約600kgより多い量、約700kgより多い量、約800kgより多い量、約900kgより多い量、約1000kgより多い量、約1250kgより多い量、約1500kgより多い量、約1750kgより多い量、約2000kgより多い量、約2250kgより多い量、約2500kgより多い量、約2750kgより多い量、約3000kgより多い量、約3250kgより多い量、約3500kgより多い量、またはこれより多い量で製造される。パッチ反応という観点で、商業的な製造は、大きさおよび量において、少なくとも約1000gal、少なくとも約1250gal、少なくとも約1500gal、少なくとも約1750gal、少なくとも約2000gal、少なくとも約2250gal、少なくとも約2500gal、少なくとも約2750gal、少なくとも約3000gal、またはこれより多い量の反応器で行う。

#### 【0017】

本開示のラテックスエマルションを作成するときに、任意の樹脂を利用してもよい。樹脂は、アモルファス樹脂、結晶性樹脂、および/またはこれらの組み合わせであってもよい。樹脂は、例えば、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。適切な樹脂は、高分子量アモルファスポリエステル樹脂と低分子量アモルファスポリエステル樹脂の混合物も含んでいてもよい。

#### 【0018】

樹脂は、任意要素の触媒存在下、ジオールと二酸を反応させることによって作られるポリエステル樹脂であってもよい。

#### 【0019】

ジオールは、例えば、樹脂の約40～約60モル%、約42～約55モル%、約45～約53モル%の量になるように選択されてもよく、場合により、第2のジオールは、樹脂の約0～約10モル%、約1～約4モル%の量になるように選択されてもよい。二酸は、例えば、樹脂の約40～約60モル%、約42～約52モル%、約45～約50モル%の量になるように選択されてもよく、場合により、第2の二酸は、樹脂の約0～約10モル%の量になるように選択されてもよい。

#### 【0020】

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を作成するときに、重縮合触媒を利用してもよく、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、ブチ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、酸化第一スズ、またはこれらの組み合わせが挙げられる。このような触媒は、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ルを基準として、例えば、約0.01モル%～約5モル%の量で利用されてもよい。

#### 【0021】

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、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)、ポリ(デシレン-セバケート)、ポリ(デシレン-デカノエート)、ポリ(エチレン-デカノエート)、ポリ(エチレンドデカノエート)、ポリ(ノニレン-セバケート)、ポリ(ノニレン-デカノエート)、コポリ(エチレン-フマレート)-コポリ(エチレン-セバケート)、コポリ(エチレン-フマレート)-コポリ(エチレン-デカノエート)、コポリ(エチレン-フマレート)-コポリ(エチレン-ドデカノエート)、コポリ(2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール-デカノエート)-コポリ(ノニレン-デカノエート)、ポリ(オクチレン-アジペート)であってもよい。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-スクシンイミド)およびポリ(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)およびポリ(ブチレン-スクシンイミド)が挙げられる。

10

#### 【0022】

結晶性樹脂は、例えば、トナー成分の約1~約20重量%、トナー成分の約2~約15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、融点が約30~約120、約50~約90であってもよい。結晶性樹脂は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定する場合、数平均分子量( $M_n$ )が、例えば、約1,000~約50,000、約2,000~約25,000であってもよく、重量平均分子量( $M_w$ )が、GPCによって決定する場合、例えば、約2,000~約100,000、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、約3~約5であってもよい。

20

#### 【0023】

ラテックスに利用されるアモルファス樹脂またはアモルファス樹脂の組み合わせは、ガラス転移温度( $T_g$ )が約30~約80、約35~約70であってもよい。いくつかの実施形態において、ラテックス中で利用される合わされた樹脂は、約130での溶融粘度が約10~約1,000,000 Pa $\cdot$ S、約50~約100,000 Pa $\cdot$ Sである。

30

#### 【0024】

1種類、2種類、またはそれより多種類の樹脂を使用してもよい。2種類以上の樹脂を使用する場合、樹脂は、任意の適切な比率(例えば、重量比)であってもよく、例えば、約1%(第1の樹脂)/99%(第2の樹脂)~約99%(第1の樹脂)/1%(第2の樹脂)、いくつかの実施形態において、約10%(第1の樹脂)/90%(第2の樹脂)~約90%(第1の樹脂)/10%(第2の樹脂)であってもよい。

#### 【0025】

本開示の適切なトナーは、2種類のアモルファスポリエステル樹脂と、1種類の結晶性ポリエステル樹脂とを含んでいてもよい。この3種類の樹脂の重量比は、約30%の第1のアモルファス樹脂/65%の第2のアモルファス樹脂/5%の結晶性樹脂から、約60%の第1のアモルファス樹脂/20%の第2のアモルファス樹脂/20%の結晶性樹脂までであってもよい。

40

#### 【0026】

本開示の適切なトナーは、高分子量樹脂および低分子量樹脂の少なくとも2種類のアモルファスポリエステル樹脂を含んでいてもよい。本明細書で使用する場合、高分子量(HMW)アモルファス樹脂は、重量平均分子量( $M_w$ )が、約35,000~約150,000、約45,000~約140,000であってもよく、低分子量(LMW)アモルファス樹脂は、 $M_w$ が約10,000~約30,000、約15,000~約25,000

50

であってもよい。

【 0 0 2 7 】

この２種類の樹脂の重量比は、約 1 0 % の第 1 のアモルファス樹脂 / 9 0 % の第 2 のアモルファス樹脂から、約 9 0 % の第 1 のアモルファス樹脂 / 1 0 % の第 2 のアモルファス樹脂までであってもよい。

【 0 0 2 8 】

樹脂は、酸性基を有していてもよく、いくつかの実施形態において、ポリマー末端に存在していてもよい。酸性基としては、カルボン酸性基などが挙げられる。酸性基の数は、樹脂を作成するために利用される材料および反応条件を調節することによって制御されてもよい。

10

【 0 0 2 9 】

樹脂は、酸価が、約 2 m g ~ 約 2 0 0 m g    K O H / 樹脂の g 数、約 5 m g ~ 約 5 0 m g 、約 1 0 m g ~ 約 1 5 m g    K O H / 樹脂の g 数であってもよい。

【 0 0 3 0 】

トナーを製造するために使用可能な他の適切な樹脂は、スチレン、アクリレート、例えば、アクリル酸アルキル、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、イソアクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸    n - オクチル、アクリル酸    n - ブチル、アクリル酸    2 - クロロエチル；    - カルボキシエチルアクリレート (    - C E A ) 、アクリル酸フェニル、メタクリレート、ブタジエン、イソプレン、アクリル酸、アクリロニトリル、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など、例えば、    - クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、ブタジエン、イソプレン、メタアクリロニトリル、アクリロニトリル、ビニルエーテル、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテルなど；ビニルエステル、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルおよび酪酸ビニル；ビニルケトン、例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなど；ハロゲン化ビニリデン、例えば、塩化ビニリデン、ビニリデンクロロフルオリドなど；N - ビニルインドール、N - ビニルピロリドン、メタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニル - N - メチルピリジニウムクロリド、ビニルナフタレン、p - クロロスチレン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンおよびこれらの混合物を含む。モノマーの混合物を使用し、コポリマー、例えば、ブロックコポリマー、交互コポリマー、グラフトコポリマーなどを製造してもよい。

20

30

【 0 0 3 1 】

いくつかの実施形態において、シェルラテックス、コアラテックス、または両者は、相対湿度に対する感度を向上させるように、ラテックスを疎水性を付与する基で官能基化されていてもよい。適切な官能基としては、例えば、アルカリ土類樹脂または他の金属樹脂が挙げられ、限定されないが、カルシウム樹脂酸塩、ベリリウム樹脂酸塩、マグネシウム樹脂酸塩、ストロンチウム樹脂酸塩、バリウム樹脂酸塩、ラジウム樹脂酸塩、亜鉛樹脂酸塩、アルミニウム樹脂酸塩、銅樹脂酸塩、鉄樹脂酸塩、およびこれらの組み合わせを含む。いくつかの実施形態において、表面が官能基化されたラテックスは、官能基としてカルシウム樹脂酸塩を含んでいてもよい ( 米国特許第 7 , 5 5 3 , 6 0 1 号を参照 ) 。

40

【 0 0 3 2 】

例えば、アルコール、エステル、エーテル、ケトン、アミン、およびこれらの組み合わせを含め、例えば、樹脂の約 3 0 重量 % ~ 約 4 0 0 重量 % 、樹脂の約 4 0 重量 % ~ 約 2 5 0 重量 % 、樹脂の約 5 0 重量 % ~ 約 1 0 0 重量 % の量の任意の適切な有機溶媒を使用し、樹脂を溶解してもよい。

【 0 0 3 3 】

適切な有機溶媒 ( 時には、転相剤と呼ばれる ) としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、I P A、ブタノール、酢酸エチル、M E K、およびこれらの組み合

50

わせが挙げられる。いくつかの実施形態において、有機溶媒は、水に不混和性であってもよく、沸点が約30～約120であってもよく、除去の後のラテックス生成を向上させるために、もっと下げるように、例えば、樹脂のT<sub>g</sub>より低くなるように、選択されてもよい。いくつかの実施形態において、少なくとも2種類の溶媒を使用するとき、溶媒の比率は、約1:2～約1:15、約1:2.5～約1:12.5、約1:3～約1:10であってもよいが、他の比率を設計上の選択肢として使用してもよい。

#### 【0034】

場合により、樹脂を弱塩基、バッファーまたは中和剤と混合してもよい。いくつかの実施形態において、中和剤を使用し、樹脂の酸性基を中和してもよく、そのため、本明細書の中和剤は、本明細書の供給源であれ、または内容物であれ、「塩基性中和剤」とも呼ばれることがある。本開示に従って、任意の適切な塩基性中和試薬を使用してもよい。適切な塩基性中和剤としては、無機塩基性剤および有機塩基性剤を含んでいてもよい。適切な塩基性剤としては、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、これらの組み合わせなどを挙げることができる。適切な塩基性剤としては、少なくとも1個の窒素原子を含む単環状化合物および多環状化合物、例えば、二級アミンも挙げることができ、アジリジン、アゼチジン、ピペラジン、ピペリジン、ピリジン、ピピリジン、ターピリジン、ジヒドロピリジン、モルホリン、N-アルキルモルホリン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1,8-ジアザビシクロウンデカン、1,8-ジアザビシクロウンデセン、ジメチル化ペンチルアミン、トリメチル化ペンチルアミン、ピリミジン、ピロール、ピロリジン、ピロリジノン、インドール、インドリン、インダノン、ベンズイミダゾン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾロン、イミダゾリン、オキサゾール、イソオキサゾール、オキサゾリン、オキサジアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、キノリン、イソキノリン、ナフチリジン、トリアジン、トリアゾール、テトラゾール、ピラゾール、ピラゾリン、およびこれらの組み合わせを含む。単環状化合物および多環状化合物は、非置換であってもよく、環の任意の炭素位置で置換されていてもよい。

#### 【0035】

塩基性剤を、樹脂の約0.001重量%～50重量%、樹脂の約0.01重量%～約25重量%、樹脂の約0.1重量%～5重量%の量で利用してもよい。中和剤を水溶液の形態で加えてもよい。中和剤を固体の形態で加えてもよい。複数の形態の塩基を目的のプロセスで使用してもよい。従って、プロセスは、第1の塩基を含んでいてもよく、異なる工程または連続した工程で、第2の塩基を使用する。第1の塩基と第2の塩基は、同じであってもよく、または異なってもよい。

#### 【0036】

上述の塩基性中和剤を、酸性基を有する樹脂と組み合わせて利用するとき、約25%～約300%、約50%～約200%の中和率が達成されてもよい。いくつかの実施形態において、中和率は、樹脂中に存在する酸性基に対する、塩基性中和剤を用いて与えられる塩基性基のモル比に、100%を掛け算して計算されてもよい。

#### 【0037】

塩基性中和剤の添加によって、酸性基を有する樹脂を含むエマルションのpHを約5～約12、約6～約11まで上げてよい。酸性基の中和は、エマルションの生成を向上させるだろう。

#### 【0038】

本開示に従って作られたエマルションは、樹脂が溶融または軟化する温度である約25～約120、約35～約80で、樹脂が溶融または軟化する量の水、いくつかの実施形態において、脱イオン水(DIW)を含む。

#### 【0039】

本開示のプロセスは、例えば、エマルション中、分散物中などで、試薬を組み合わせる前または組み合わせている間に、高温で樹脂に界面活性剤を加えることを含んでいてもよい。樹脂を高温で混合する前に、界面活性剤を加えてもよい。



## 【 0 0 4 0 】

界面活性剤が利用される場合、樹脂エマルジョンまたは分散物は、1種類、2種類またはそれ以上の界面活性剤を含んでいてもよい。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。いくつかの実施形態において、界面活性剤は、固体として加えられてもよく、または、約5重量%～約100重量%（純粋な界面活性剤）の濃度で、約10重量%～約95重量%の濃度で液体として加えられてもよい。いくつかの実施形態において、樹脂の約0.01重量%～約20重量%、約0.1重量%～約16重量%、約1重量%～約14重量%の量で界面活性剤を利用してもよい。

10

## 【 0 0 4 1 】

本発明のプロセスは、任意の既知の方法によって、場合により、室温（RT）より高い温度で、少なくとも1つの樹脂、少なくとも1つの有機溶媒、場合により界面活性剤および場合により中和剤を含有する混合物を作成し、ラテックスエマルジョンを作成することを含む。合わせるか、または混合する前に、樹脂をあらかじめブレンドしてもよい。

## 【 0 0 4 2 】

いくつかの実施形態において、混合物を作成するための高温は、樹脂の $T_g$ 付近または $T_g$ より高い。いくつかの実施形態において、樹脂は、低分子量アモルファス樹脂と高分子量アモルファス樹脂の混合物であってもよい。

## 【 0 0 4 3 】

従って、本開示のプロセスは、短縮されたプロセスにおいて、少なくとも1つの樹脂と有機溶媒とを接触させて樹脂混合物を作成することと、樹脂混合物を高温まで加熱することと、混合物を攪拌することと、場合により、中和剤を加えて樹脂の酸性基を中和することと、転相が起こるまで水を加え、転相したラテックスエマルジョンを作成することと、ラテックスを高温で蒸留して溶媒を除去し、例えば、多分散性が小さく、微粒子の割合が低く、粗粒子の割合が低く、削られた粒子表面を有するなどのラテックスを製造することとを含んでいてもよい。

20

## 【 0 0 4 4 】

転相プロセスにおいて、樹脂を低沸点有機溶媒に溶解してもよく、溶媒は、溶媒中の樹脂の濃度が約1重量%～約75重量%、約5重量%～約60重量%では水に混和性であるか、または部分的に混和性である。次いで、樹脂混合物を、約25～約90、約30～約85の温度まで加熱する。加熱は、一定温度に維持する必要はないが、変動してもよい。例えば、加熱は、望ましい温度に達するまで、ゆっくりと温度を上げてよく、または、段階的に上げてよくよい。

30

## 【 0 0 4 5 】

水を、例えば、2回に分けて加え、転相によって、樹脂粒子の均一な水分散物を作成する。

## 【 0 0 4 6 】

有機溶媒は、この段階では、樹脂粒子および水相の両方の中に留まる。次いで、有機溶媒を、例えば、加熱または減圧蒸留によって留去してもよい。加熱は、現行の手順よりも高い温度であり、エマルジョン中の樹脂の $T_g$ より高くなるように選択される。溶媒は、このような温度で除去する準備ができるように選択されてもよく、すなわち、エマルジョンから除去する準備ができるように、樹脂の $T_g$ より低い沸点、樹脂の $T_g$ と同じ沸点、または樹脂の $T_g$ に近い沸点を有する溶媒を選択してもよい。

40

## 【 0 0 4 7 】

いくつかの実施形態において、樹脂と溶媒の比率は、約8:1～約3:1であってもよい。2種類の溶媒を使用し、LMW樹脂が含まれる場合、LMW樹脂と、第1の溶媒と、第2の溶媒の比率は、例えば、約10:6:1.5であってもよい。HMW樹脂が2種類の溶媒とともに含まれる場合、HMW樹脂と、第1の樹脂溶媒と、第2の溶媒の比率は、例えば、約10:8:2であってもよいが、これと異なる比率を使用してもよい。

50

## 【 0 0 4 8 】

混合温度は、約 3 5 ～ 約 1 0 0 、約 4 0 ～ 約 9 0 、約 5 0 ～ 約 7 0 であってもよい。

## 【 0 0 4 9 】

樹脂、任意要素の中和剤および任意要素の界面活性剤を合わせたら、次いで、混合物を、第 1 の部分の水と接触させ、W / O エマルションを作成してもよい。水を加え、固形分含有量が約 5 % ～ 約 6 0 %、約 1 0 % ～ 約 5 0 % のラテックスを作成してもよい。水温をもっと高くすると、溶解を促進し得るが、ラテックスは、室温程度の低温で作成されてもよい。いくつかの実施形態において、水温は、約 4 0 ～ 約 1 1 0 、約 5 0 ～ 約 9 0 であってもよい。

10

## 【 0 0 5 0 】

第 1 の部分の水を含む水の量は、W / O エマルションを作成するのに適切な量である。転相は、有機相と水相の比率が約 1 : 1 ( w / w または v / v ) で起こり得る。従って、第 1 の部分の水は、一般的に、最終的なエマルションの合計体積または合計重量の約 5 0 % 未満を含む。第 1 の部分の水は、有機相の体積または重量の約 9 5 % 未満、約 9 0 % 未満、約 8 5 % 未満、またはもっと少なくてもよい。適切な W / O エマルションが生成する限り、第 1 の部分にもっと少ない量の水を使用してもよい。

## 【 0 0 5 1 】

任意要素のアルカリ水溶液または塩基性剤、任意要素の界面活性剤および第 2 の部分の水を加えると、転相が起こり、樹脂組成物の溶融した成分を含む液滴を含む分散した相と、水を含む連続相とを含む転相したエマルションを生成する。

20

## 【 0 0 5 2 】

いくつかの実施形態において、当業者の技術の範囲内にある任意の手段を利用して混合を行ってもよい。例えば、アンカーブレードインペラを備えたガラスケトル、押出成形機、すなわち、ツインスクリュウ型押出成形機、ニーダー、例えば、H a a k e ミキサー、バッチ反応器、または粘性材料を密に混合し、ほぼ均一または均一な混合物を作成することができる任意の他のデバイスで混合を行ってもよい。

## 【 0 0 5 3 】

攪拌は必須ではないが、攪拌を利用し、ラテックスの生成を促進してもよい。任意の適切な攪拌デバイスを利用してもよい。いくつかの実施形態において、毎分約 1 0 回転 ( r p m ) ～ 約 5 , 0 0 0 r p m、約 2 0 r p m ～ 約 2 , 0 0 0 r p m、約 5 0 r p m ～ 約 1 , 0 0 0 r p m の速度で攪拌してもよい。攪拌は一定速度である必要はなく、変動してもよい。例えば、混合物の加熱が均一になるにつれて、攪拌速度を上げてよい。いくつかの実施形態において、ホモジナイザ (つまり、高剪断デバイス) を利用し、転相したエマルションを作成してもよい。利用する場合、ホモジナイザを約 3 , 0 0 0 r p m ～ 約 1 0 , 0 0 0 r p m の速度で操作してもよい。

30

## 【 0 0 5 4 】

転相点は、エマルションの成分、加熱温度、攪拌速度などによって変わり得るが、得られる樹脂が、エマルションの約 5 質量 % ～ 約 7 0 質量 %、約 2 0 質量 % ～ 約 6 5 質量 %、約 3 0 質量 % ～ 約 6 0 質量 % の量で存在するように任意要素の塩基性中和剤、任意要素の界面活性剤および水を加えると、転相が起こるだろう。

40

## 【 0 0 5 5 】

転相の後、さらなる任意要素の界面活性剤、水および任意要素のアルカリ性水溶液を加え、転相エマルションを希釈してもよい。

## 【 0 0 5 6 】

エマルションを攪拌しつつ、高温で蒸留を行い、溶媒除去を迅速化し、粒子表面を削る。高温は、T g より高いか、または樹脂の融点より高く、溶媒の沸点付近である。樹脂エマルション粒子は、平均直径が約 3 0 0 n m 未満、約 2 5 0 n m 未満、約 2 0 0 n m 未満であってもよい。

## 【 0 0 5 7 】

50

例えば、ジャケットを用い、エマルションを含む容器の外側表面に適用することによって、加熱を行ってもよい。ジャケットの温度は、高温、すなわち、樹脂のTgより高い温度である。加熱デバイスは、容器の壁を高温にし、次いで、容器に含まれるエマルションへと通る。容器の内容物が攪拌下にあるため、一般的に、容器の内側表面に隣接する流体層は、加熱手段の高温を取り入れる。質量の作用、エマルションの攪拌、機械攪拌、混合などによってエマルションの中央部分に熱が通っていく。その周囲の溶媒が、まず、溶媒の沸点に近い温度、沸点、または沸点より高い温度まで加熱されるため、これらの溶媒分子が蒸発し、その熱が、蒸発した溶媒に運ばれる。このようにして、熱は、蒸発した溶媒から気相に移り、エマルションの温度を下げる。その結果、エマルションの全体的なバッチ温度が、適用される高温よりも約20%低くなり得る。本明細書で記載するレベルで、設計上の選択肢として、使用される樹脂、使用される溶媒などに依存して、加熱デバイスの温度を調節し、全体的なエマルション温度の望ましい平均を得ることができる。

10

#### 【0058】

十分な溶媒が除去されると（既知の分析技術、例えば、ガスクロマトグラフィー（GC）によって決定される）、蒸留を中断し、ラテックスが得られる。当該技術分野で知られるように、液体を除去してもよく、粒子を洗浄などしてもよい。樹脂粒子は、もっと迅速に製造され、トナーでの使用に適しており、トナーの製造を、特に商業的なスケールで促進し、向上させる品質を有する。溶媒ストリッピング段階は、適用される高温に起因して短くなる。溶媒ストリッピング段階は、同様のプロセスであるが、溶媒除去工程中に高温を使用しない溶媒ストリッピング段階よりも約15%短く、約20%短く、約25%短く、またはもっと短くなるだろう。

20

#### 【0059】

樹脂エマルションの望ましい特性（すなわち、粒径および低い残留溶媒レベル）は、溶媒、中和剤の濃度、処理パラメータ（すなわち、反応器の温度、減圧および処理時間）などを調節することによって達成されるだろう。

#### 【0060】

上述のように、樹脂混合物を水と接触させてエマルションを作成し、混合物から溶媒を除去し、得られるラテックスを利用して、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。適切なプロセス、いくつかの実施形態において、乳化凝集および融着プロセスによって、ラテックスエマルションを、マゼンタ着色剤（場合により、分散物で）、ワックス（場合により、分散物で）および他の添加剤と接触させ、トナーを作成してもよい。

30

#### 【0061】

1つ以上の着色剤を加えてもよく、種々の既知の適切な着色剤、例えば、染料、顔料、染料混合物、顔料混合物、染料と顔料の混合物などが、マゼンタトナーに含まれていてもよい。いくつかの実施形態において、着色剤が存在する場合、着色剤は、例えば、トナーの約3%～約15重量%、トナーの約4%～約12重量%、トナーの約5%～約10重量%の量でトナーに含まれていてもよいが、着色剤の量は、これらの範囲からはずれていてもよい。

#### 【0062】

任意の1つ以上の着色剤、例えば、pigment red (PR) 122、PR 185、PR 192、PR 202、PR 206、PR 235、PR 269、またはこれらの組み合わせ、例えば、重量比1:1のPR 122およびPR 269を使用してマゼンタトナーを製造してもよい。

40

#### 【0063】

設計上の選択肢として、目的の色相および/または陰影を得るために、目的のトナーに赤色着色剤以外の着色剤が含まれていてもよい。

#### 【0064】

場合により、トナー粒子を作成するときに、ワックスを樹脂および任意要素の着色剤と合わせてもよい。ワックスは、ワックス分散物で与えられてもよく、1種類のワックスま

50

たは2種類以上の異なるワックスの混合物を含んでいてもよい。

【0065】

ワックスが含まれる場合、ワックスは、例えば、トナー粒子の約1質量%～約25質量%、トナー粒子の約5質量%～約20質量%の量で存在していてもよいが、ワックスの量は、これらの範囲からはずれていてもよい。

【0066】

ワックス分散物を使用する場合、ワックス分散物は、乳化凝集トナー組成物で従来から使用される任意の種々のワックスを含んでいてもよい。選択可能なワックスとしては、例えば、平均分子量が約500～約20,000、約1,000～約10,000のワックスが挙げられる。

10

【0067】

使用可能なワックスとしては、例えば、ポリオレフィン、例えば、直鎖ポリエチレンワックスおよび枝鎖ポリエチレンワックスを含むポリエチレン、直鎖ポリプロピレンワックスおよび枝鎖ポリプロピレンワックスを含むポリプロピレン、ポリエチレン/アミド、ポリエチレンテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテトラフルオロエチレン/アミド、天然に生じるワックス、例えば、植物源または動物源から得られるもの、およびポリブテンワックスが挙げられる。いくつかの実施形態において、上述のワックスの混合物および組み合わせを使用していてもよい。いくつかの実施形態において、ワックスは、結晶性または非結晶性であってもよい。

【0068】

20

いくつかの実施形態において、ワックスが、1つ以上の水系エマルションまたは固体ワックスの水分散物の形態でトナーに組み込まれてもよく、例えば、固体ワックスの粒径は、約100～約500nmの範囲であってもよい。

【0069】

トナー組成物は、EAプロセスによって、例えば、着色剤と、任意要素のワックスと、任意の他の望ましい添加剤または必要な添加剤と、本明細書に記載される熱処理した樹脂を含むエマルションとを含む混合物を、場合により本明細書に記載するような界面活性剤中で凝集させ、次いで、この凝集した粒子を融着させることを含むプロセスによって調製される。着色剤、場合によりワックスまたは他の材料（場合により、界面活性剤を含む分散物の状態であってもよい）を、エマルション（樹脂を含む2種類以上のエマルションの混合物であってもよい）に加えることによって、混合物を調製してもよい。酸、例えば、酢酸、硝酸などによって、得られた混合物のpHを調節してもよい。混合物のpHを約2～約5に調節してもよい。さらに、いくつかの実施形態において、混合物を均質化してもよい。混合物を均質化する場合、例えば、約600～約6000ppmで混合してもよい。任意の適切な手段（例えば、IKA ULTRA TURRAX T50プローブホモジナイザー）を用いて、均質化を達成してもよい。

30

【0070】

上の混合物を調製した後、凝集剤を混合物に加えてもよい。任意の適切な凝集剤を利用してトナーを作成してもよい。適切な凝集剤としては、例えば、二価カチオンまたは多価カチオンの材料の水溶液が挙げられる。凝集剤は、例えば、無機カチオン性凝集剤、例えば、ポリハロゲン化アルミニウム、例えば、ポリ塩化アルミニウム（PAC）、または対応する臭化物、フッ化物またはヨウ化物、ポリケイ酸アルミニウム、例えば、ポリアルミニウムスルホシリケート（PASS）および水溶性金属塩（塩化アルミニウム、亜硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、臭化マグネシウム、塩化銅、硫酸銅を含む）、およびこれらの組み合わせであってもよい。いくつかの実施形態において、樹脂のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）より低い温度で、この混合物に凝集剤を加えてもよい。

40

【0071】

50

凝集剤を、例えば、混合物中の樹脂の約 0.1 質量% ~ 約 10 質量%、約 0.2 % ~ 約 8 質量%、約 0.3 質量% ~ 約 5 質量%の量で、トナーを作成するために利用される混合物に加えてもよい。

【0072】

所定の望ましい粒径が得られるまで、粒子を凝集させてもよい。例えば、平均粒径の場合、COULTER COUNTERを用い、成長プロセス中に粒径を監視してもよい。このように、高温に維持するか、または、例えば約 40 ~ 約 100 の温度までゆっくりと上げ、この温度で、攪拌を維持しつつ、混合物を約 0.5 時間 ~ 約 6 時間、約 1 時間 ~ 約 5 時間保持することによって凝集を進め、凝集した粒子を得てもよい。望ましい粒径に達したら、任意要素のシェル樹脂を加えてもよい。

10

【0073】

いくつかの実施形態において、凝集が終わってから融着の前に、凝集した粒子に樹脂コーティングを塗布し、粒子表面にシェルを形成させてもよい。従って、いくつかの実施形態において、コアは、本明細書に記載するように、アモルファス樹脂および/または結晶樹脂の1つ以上を含んでいてもよい。熱処理した樹脂を含め、任意の上述の樹脂をシェルに利用してもよい。

【0074】

複数の樹脂を任意の適切な量で利用してもよい。従って、第1の樹脂は、シェル樹脂全体の約 20 重量% ~ 約 100 重量%、約 30 重量% ~ 約 90 重量%の量で存在していてもよい。第2の樹脂は、シェル樹脂中に、シェル樹脂の約 0 重量% ~ 約 80 重量%、約 10 重量% ~ 約 70 重量%の量で存在していてもよい。

20

【0075】

当該技術分野の範囲内にある任意の方法によって、凝集した粒子にシェル樹脂を塗布してもよい。いくつかの実施形態において、シェルを作成するために利用される樹脂は、上述の任意の界面活性剤を含むエマルションの状態であってもよい。

【0076】

凝集した粒子の上へのシェルの作成は、約 30 ~ 約 80 、約 35 ~ 約 70 の温度まで加熱しつつ行ってもよい。シェルの作成は、約 5 分 ~ 約 10 時間、約 10 分 ~ 約 5 時間行ってもよい。

【0077】

シェルは、ラテックス粒子の約 10 重量% ~ 約 40 重量%、ラテックス粒子の約 20 重量% ~ 約 35 重量%の量で存在していてもよい。

30

【0078】

トナー粒子の望ましい最終粒径に到達したら、塩基またはバッファーを用いて混合物のpHを約 3 ~ 約 10、約 5 ~ 約 9 の値になるまで調節してもよい。トナー粒子の成長を凍結させる(すなわち、停止する)ためにpHの調節を利用してもよい。トナーの成長を止めるのに利用される塩基としては、任意の適切な塩基、例えば、アルカリ金属水酸化物(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、これらの組み合わせなど)を挙げることができる。いくつかの実施形態において、pHを所望の値まで調製しやすくするために、キレート化剤(例えば、エチレンジアミン四酢酸(EDTA))を加えてもよい。

40

【0079】

望ましい粒径になるまで凝集させ、任意要素のシェルを塗布した後、望ましい最終形状になるまで粒子を融着させてもよく、融着は、例えば、混合物を約 45 ~ 約 100 、約 55 ~ 約 99 の温度(この温度は、トナー粒子を作成するために使用される樹脂のTg以上の温度であってもよい)まで加熱することによって行われてもよい。融着は、約 0.01 ~ 約 9 時間、約 0.1 時間 ~ 約 4 時間で行われてもよい。

【0080】

凝集および/または融着の後、混合物をRT(例えば、約 20 ~ 約 25 )まで冷却してもよい。所望な場合、迅速に冷却してもよく、またはゆっくりと冷却してもよい。適

50

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、その後乾燥させてもよい。例えば、凍結乾燥を含め、任意の適切な乾燥方法によって乾燥を行ってもよい。

#### 【0081】

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、任意要素の他の添加剤も含んでいてもよい。例えば、トナーは、正電荷制御剤または負電荷制御剤を、例えば、トナーの約0.1～約10質量%、約1～約3質量%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号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、BONTIRON E84（商標）またはE88（商標）（Orient Chemical Industries, Ltd.）；これらの組み合わせなどが挙げられる。

10

#### 【0082】

トナー粒子を、作成後に流動補助添加剤を含む外部添加剤粒子とブレンドしてもよく、この場合、添加剤は、トナー粒子表面に存在していてもよい。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（商標登録）、金属塩および脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛およびステアリン酸カルシウムを含む）、または長鎖アルコール、例えば、UNILIN 700、およびこれらの混合物が挙げられる。それぞれの外部添加剤は、トナーの約0.1重量%～約5重量%、トナーの約0.25重量%～約3重量%の量で存在していてもよいが、添加剤の量は、これらの範囲からはずれていてもよい。

20

#### 【0083】

本開示のトナーを、適切なTgの適切な樹脂、低融点ワックスなどを含む超低融点（ULM）トナーとして利用してもよい。

#### 【0084】

場合によりシェルを含む乾燥トナー粒子は、外部表面添加剤を除き、以下の特徴を有していてもよい。（1）体積平均径（「体積平均粒径」とも呼ばれる）が、例えば、約3～約25 $\mu\text{m}$ 、約4～約15 $\mu\text{m}$ 、約5～約12 $\mu\text{m}$ ；（2）数平均幾何粒度分布（GSD<sub>n</sub>）および/または体積平均幾何粒度分布（GSD<sub>v</sub>）が、例えば、約1.05～約1.55、約1.1～約1.4；および（3）真円度が約0.93～約1、約0.95～約0.99（例えば、Sysmex FPIA 2100分析機で測定した場合）。

30

#### 【0085】

トナー粒子の特徴は、任意の適切な技術および装置（例えば、Beckman Coulter MULTISIZER 3）によって決定されてもよい。粒径範囲および粒度分布をこのようにして得ることができる。粒度分布は、望ましい平均粒径の粒子に対する微粒子および粗粒子の割合を与える。粗粒子の含有量の測定値は、VD<sub>84</sub>測定基準であり、この場合、粗粒子は、粒径で84%より大きいものである。粗粒子の含有量を評価するための別の測定基準は、VD<sub>84</sub>/VD<sub>50</sub>比率であり、この値が、1.23以下、1.22以下、1.21以下、またはこれより小さいことは、粗粒子の量が少なく、受け入れ可能な量であることの指標である。微粒子の含有量の測定値は、ND<sub>16</sub>測定基準であり、この場合、微粒子は、粒径で16%より小さいものである。微粒子の含有量を評価するための別の測定基準は、ND<sub>50</sub>/ND<sub>16</sub>比率であり、値が1.30以下、1.29以下、1.28以下、またはこれより小さいことは、微粒子の量が少なく、受け入れ可能な量であることの指標である。樹脂を製造するための熱プロセスによって、微粒子含有量が少ないか、粗粒子含有量が少ないか、またはその両方である。

40

#### 【0086】

50

トナーの製造は、目的の熱処理したラテックスを用いると向上する。例えば、単位時間あたりのトナー製造の測定値となるスループットは、目的の熱処理した樹脂を用いると大きくなる。一般的に、トナーのスループットは約600kg/時間である。熱処理した樹脂を含有する目的のマゼンタトナーは、スループットが、少なくとも約700kg/時間、少なくとも約750kg/時間、少なくとも約800kg/時間である。

【0087】

収率は、予想される量の生成物を得るために、100%の反応効率または既知の従来の効率値のいずれかであると推定し、入力量に基づく理論的な計算であってもよい。実際の生成物の量を予想された量と比較する。または、収率は、製造される生成物の従来の平均を反映してもよい。本発明の方法を実施するトナーの収率は、目的の熱処理した樹脂を使用するとき、向上する。収率は、一般的に、トナーに用いられる樹脂を熱処理していない場合に観察されるもの（つまり、熱処理による溶媒ストリッピング工程を行わないPIEによって製造される樹脂）よりも少なくとも約1.5%大きく、少なくとも約1.75%大きく、少なくとも約2%大きく、少なくとも約2.25%大きく、少なくとも約2.5%大きく、またはもっと大きい。トナーが商業的に製造されるレベルで、収率の1%増加は、言い換えると、バッチあたりの乾燥トナーの約17kg増加であり、3000ガロン反応器から乾燥トナー1700kgの収率である。本発明の方法を実施すると、約2%の収率増加が得られる。

10

【0088】

ラテックスの製造を考慮するだけではなく、EAプロセス自体も考慮して、処理時間も短くなる。熱処理によって、凝集を向上させるために、ラテックス粒子の表面を整えるための樹脂の製造時間および製造条件が短くなるためである。収率の増加は、処理時間の短縮と1:1の逆相関がある。商業的な実施の処理時間は、トナーに使用する樹脂が溶媒ストリッピング工程中に熱処理しないPIEによって製造される場合に観察されるよりも少なくとも約1.5%短く、少なくとも約1.75%短く、少なくとも約2%弱く、少なくとも約2.25%弱く、少なくとも約2.5%弱く、またはもっと短い。従って、収率の2%増加は、全体的な処理時間の2%短縮に対応し、商業的な製造において、実施は、4日間の20バッチ集中生産で約10時間未満であろう。

20

【実施例】

【0089】

主題を以下の非限定的な例で例示する。部およびパーセントは、特に指示のない限り、重量による。

30

【0090】

（実施例1 ラテックスの製造）

LMWアモルファスポリエステル樹脂およびHMWアモルファスポリエステル樹脂を使用し、転相乳化（PIE）を用いてラテックスを製造する。ポリエステル樹脂を、MEKおよびIPA、DIW（I）およびアンモニア（I）の混合物に溶解する。アンモニア（I）を使用してポリエステルを中和し、有機溶媒とDIW（I）の混合物への樹脂の分散を促進する。次いで、この均質な樹脂溶液にアンモニア（II）を加え、その後、DIW（II）を添加し、転相によって、水連続相中のポリエステル粒子の均一な懸濁物を作成する。この2種類のエマルジョンの配合物を表1および表2に提示する。

40

【0091】

## 【表 1】

表 1

HMWラテックス		
化学物質	部	パーセント (%)
HMW樹脂	10	26.2
MEK	6	15.7
イソプロピルアルコール	1.8	4.7
アンモニア (I)	0.11	0.3
DIW (I)	6.25	16.4
アンモニア (II)	0.22	0.6
DIW (II)	13.74	36.0
合計	38.12	100

10

## 【0092】

## 【表 2】

表 2.

LMWラテックス		
化学物質	部	パーセント (%)
LMW樹脂	10	27.0
MEK	6	16.2
イソプロピルアルコール	0.7	1.9
アンモニア (I)	0.11	0.3
DIW (I)	5.0	13.5
アンモニア (II)	0.22	0.6
DIW (II)	15.0	40.5
合計	37.0	100

20

30

## 【0093】

## (実施例 2 熱処理)

実施例 1 のラテックスを、2 つの蒸留装置に分割した。片方の蒸留装置は、従来の 58 に設定された加熱ジャケットを備えており、他方は、65 に設定されたジャケットを有しており、この温度は、HMW樹脂および LMW樹脂の T<sub>g</sub> より高い。揮発性有機化合物 (VOC) の含有量が、ガスクロマトグラフィー (GC) によって決定される場合、約 300 ppm を下回るまで蒸留を続けた。次いで、蒸留したラテックスを凍結乾燥し、特性決定した。表 3 は、58 および 65 で蒸留したラテックスの特性を列挙している。

40

## 【0094】



【表 3】

表 3

ラテックス	ジャケット温度 (°C)	PS (nm)	酸価 (mg KOH /g)	開始T <sub>g</sub> (2回目の加熱)	MW (kpse)	Mp (kpse)	Mn (kpse)	Mz (kpse)	MWD (pse)
LMW	58	180±47	11.6	61.1	18.1	11.4	4.5	44.7	4.1
LMW	65	173±49	11.5	61.1	17.6	11.2	4.5	43.1	3.9
HMW	58	194±48	12.6	56.8	77.1	11.9	5.1	437.3	15.1
HMW	65	202±51	12.2	57.1	78.9	12.0	5.2	447.0	15.2

p s e は、ポリスチレン (P S) 当量である。G P C は、既知の分子量の P S 標準を用いて較正され、g / m o l であらわされる。k p s e は、キロ p s e である。

## 【 0 0 9 5 】

6 5 のジャケット温度を用いて目的の方法を実施する蒸留プロセス中、ラテックス粒子は、温度がラテックス粒子の T<sub>g</sub> より高い容器表面とすぐに十分に接触するだろう。減圧下で溶媒を連続的に蒸留したため、溶媒が蒸発した。反応器から熱を除去する蒸発による冷却に起因して、約 4 5 の安定なバッチ温度が得られた。従って、攪拌しながら容器の内側表面と接触させたとき、ラテックス粒子のみが迅速で一時的な熱処理を受ける。

## 【 0 0 9 6 】

このデータは、高いジャケット温度が、トナーの組成および特性に重要であると広く考えられているラテックスの特性 (例えば、粒径、T<sub>g</sub> および分子量) に悪影響を与えないことを示す。従って、6 5 のジャケット温度。以下の実施例 3 のトナーで明らかになるように、ラテックスの特性を含むことなく、ラテックス粒子表面の立体障壁のかなりの部分が取り除かれた。この温度は、溶媒をもっと迅速に蒸留し、蒸留サイクル時間を 2 5 % 短くし、生産費用を下げた。

## 【 0 0 9 7 】

( 実施例 3 熱処理したラテックスを用いたトナーの製造 )

マゼンタトナーは、他の色と比較して、収率が悪く、幾何粒度分布 ( G S D ) が非常に広く ( 粗粒子および微粒子の両方 ) 、製造するのが最も困難なトナーである。問題は、赤色着色剤と関係があるだろう。

## 【 0 0 9 8 】

マゼンタコア - シェルトナーを、標準的な E A 手順によって製造した。得られたトナーは、3 9 % の L M W アモルファスポリエステル樹脂と、3 9 % の M H W アモルファスポリエステル樹脂と、7 % の結晶性ポリエステル樹脂と、9 % のワックスと、6 % のマゼンタ着色剤とを含んでいた。アモルファス樹脂を、標準的な P I E プロセスによって、または本明細書で教示するような蒸留中の熱処理を用いて製造した。

## 【 0 0 9 9 】

マゼンタトナーの製造に熱処理したラテックスを使用すると、収率は、9 6 % を超えた。このことは、特に、この月に終了したバッチの数が少ない ( 従前の 5 ヶ月に平均 1 2 / 月と比較して、7 バッチ ) という点を考慮すると、予測できなかった。全体的な収率は、一般的に、全体的な集中生産の長さおよびこの集中生産中に製造されるバッチ数と正の相関関係があり、集中生産をもっと長くすれば、通常は、全体的な収率はもっと高くなる。コントロールラテックスを使用したとき、マゼンタトナーの平均的な収率は、一般的に、約 9 3 % であった。マゼンタトナーの収率は、この月の黒色、シアン、イエローのトナーの収率よりも高かった。

## 【 0 1 0 0 】

収率の向上を観察した後、もっと短い集中生産期間の下で、データをさらに分析した。収率向上の主な理由は、容積による  $D_{84/50}$  によって測定される場合、全体的な粗粒子含有量は、4ヶ月の平均よりも約0.004単位小さく、この期間内の従前の低い値よりも0.002単位小さいことがわかった。粗粒子含有量の低下に起因する収率の向上は、1年にわたる名目上の平均生産の収率よりも0.005単位高かった。全体的な粗粒子含有量 ( $VD_{84/50}$ ) を小さくすると、湿式ふるい分けプロセス (過剰な粗粒子が集められ、捨てられる) によって失われるトナーが少なかった。

【0101】

(実施例4 サイクル時間の向上)

収率の上昇と同等に、このプロセスが、標準的なプロセスと少なくとも同等か、またはもっと高いスループットをもたらさない場合には、効率的で経済的な生産とは逆効果であろう。データから、従来の製造された樹脂を用いて作られたマゼンタトナー、または他の色のトナーの600kg/時間未満の1ヶ月の平均値と比較して、この1ヶ月で最も高いスループット (800kg/時間) は、熱処理したラテックスを用いたマゼンタトナーで得られたことがわかった。製造設備において、湿度が高いときに、夏の1ヶ月中の製造量が、ポリエステル粒子を乾燥させる能力を下げるとわかることは、予測できない (ポリエステルが水に高い親和性を有することに起因する)。予想できないことに、さらなる環境に関する課題と同等に、熱処理したラテックスを用いて最も高いスループットが得られ、驚くべきことに、マゼンタトナーのロットで起こった。

## フロントページの続き

- (72)発明者 クリストファー・エム・ウォルフ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 6 2 2 ロチェスター ベイ・ショア・ブルバード 2  
1 9 5
- (72)発明者 ランディー・ピー・ティン  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 6 1 0 ロチェスター イースト・アベニュー 2 1 3 5  
- エイチ
- (72)発明者 エリック・ゴッドシャル  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 0 2 マセドン パークサイド・トレイル 4 4 8
- (72)発明者 シガン・チウ  
カナダ国 オンタリオ州 エム9ビー 3 ジェイ5 トロント デカリ・サークル 9 5
- (72)発明者 ピーター・ヴィ・グエン  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 8 0 ウェブスター ポンドブルック・ポイント 9 5  
2
- (72)発明者 ジェイ・エル・シュナイダー  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 4 2 4 キャナンデーグア ウッド・ストリート 1 2
- (72)発明者 リンダ・エス・シュリエバー  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 2 6 ベンフィールド ジャクソン・ロード 1 4 2 4
- (72)発明者 スティーブン・エム・マハウスキ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 4 4 5 イースト・ロチェスター ウェスト・フィルパー  
ト・ストリート 2 2 9
- (72)発明者 エイミー・エイ・グリッロ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 6 0 9 ロチェスター エルムクロフト・ロード 1 1 0
- (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 1 4 6 2 5 ロチェスター カードガン・スクエア 2 6

審査官 樋口 祐介

- (56)参考文献 特開2009-031426(JP,A)  
特開2010-055032(JP,A)  
特開2014-119758(JP,A)  
特開2012-159840(JP,A)  
特開2012-078423(JP,A)  
特開2006-208758(JP,A)  
特開2008-146063(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G9/00-9/113