

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6186284号  
(P6186284)

(45) 発行日 平成29年8月23日 (2017.8.23)

(24) 登録日 平成29年8月4日 (2017.8.4)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>C O 8 J</b>	<b>3/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C O 8 J</b>	<b>3/02</b>	<b>C F D A</b>
<b>G O 3 G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G O 3 G</b>	<b>9/08</b>	<b>3 8 1</b>
<b>B O 1 F</b>	<b>3/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G O 3 G</b>	<b>9/08</b>	<b>3 3 1</b>
			<b>B O 1 F</b>	<b>3/04</b>	<b>Z</b>

請求項の数 20 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2014-1802 (P2014-1802)  
 (22) 出願日 平成26年1月8日 (2014.1.8)  
 (65) 公開番号 特開2014-133889 (P2014-133889A)  
 (43) 公開日 平成26年7月24日 (2014.7.24)  
 審査請求日 平成29年1月5日 (2017.1.5)  
 (31) 優先権主張番号 13/741, 278  
 (32) 優先日 平成25年1月14日 (2013.1.14)  
 (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 コーポレーション  
 XEROX CORPORATION  
 アメリカ合衆国、コネチカット州 068  
 56、ノーウォーク、ビーオーボックス  
 4505、グローバー・アヴェニュー 4  
 5  
 (74) 代理人 100079049  
 弁理士 中島 淳  
 (74) 代理人 100084995  
 弁理士 加藤 和詳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー作製プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの樹脂と有機溶媒とを混合して樹脂組成物を作成することと、  
 中和剤の蒸気を作り出すことと、  
 前記中和剤の蒸気と水蒸気とを合わせることと、  
 前記中和剤の蒸気と前記水蒸気の組み合わせに前記樹脂組成物をさらし、前記樹脂組成物の乳化を開始させ、ラテックスエマルションを作成することを含む、ラテックスエマルションを作製するプロセス。

【請求項 2】

前記中和剤が、前記水蒸気と接触することによってさらに蒸気になる、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記中和剤が、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、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、ピリジン誘導体、ジフェニルアミン、ジフェニルアミン誘導体、ポリ(エチレンアミン)、ポリ(エチレンアミン)誘導体、アミン塩基およびピペラジン、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記樹脂は、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、およびこれらの混合物からなる群から選択され

10

20

る、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

ポリエステルの前記樹脂は、非晶質樹脂、結晶性樹脂、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 4 に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記ラテックスエマルションの中の前記中和剤の比率が、25%～500%である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記樹脂が、前記樹脂組成物の合計重量の1重量%～99重量%の量で前記樹脂組成物の中に存在する、請求項 1 に記載のプロセス。

10

【請求項 8】

前記中和剤の蒸気と前記水蒸気を1:100～10:1の重量比で混合する、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記水蒸気の温度は、80℃～150℃である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記樹脂組成物に導入される前記水蒸気の圧力は、0.04 bar～4.76 barである、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記ラテックスエマルションが、平均粒径が5 nm～1000 nmである、請求項 1 に記載のプロセス。

20

【請求項 12】

前記有機溶媒は、ケトン、アルコール、エステル、エーテル、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 13】

少なくとも1つのポリエステル樹脂と溶媒とを混合して樹脂組成物を作成することと、中和剤の蒸気を作り出すことと、  
前記中和剤の蒸気と水蒸気とを合わせることと、  
前記中和剤の蒸気と前記水蒸気の組み合わせに前記樹脂組成物をさらし、前記樹脂組成物の乳化を開始させ、ラテックスエマルションを作成することと、  
前記ラテックスエマルションと、着色剤及びワックスの少なくとも一方とを混合することによってプレトナー混合物を作成することと、  
前記プレトナー混合物から粒子を凝集させることと、  
前記凝集された粒子を融着させてトナー粒子を作製することと、を含む、トナーを作製するプロセス。

30

【請求項 14】

前記中和剤が、前記水蒸気と接触することによってさらに蒸気になる、請求項 13 に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記ラテックスエマルションの中の前記中和剤の比率が、25%～500%である、請求項 13 に記載のプロセス。

40

【請求項 16】

前記ポリエステル樹脂が、前記樹脂組成物の合計重量の1重量%～99重量%の量で前記樹脂組成物の中に存在する、請求項 13 に記載のプロセス。

【請求項 17】

前記ラテックスエマルションが、平均粒径が5 nm～1000 nmである、請求項 13 に記載のプロセス。

【請求項 18】

前記ポリエステル樹脂は、ポリエステル、ポリカーボネート、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 13 に記載のプロセス。

50

**【請求項 19】**

前記中和剤が、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、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、ピリジン誘導体、ジフェニルアミン、ジフェニルアミン誘導体、ポリ(エチレンアミン)、ポリ(エチレンアミン)誘導体、アミン塩基およびピペラジン、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 13 に記載のプロセス。

**【請求項 20】**

乳化を開始させるための反応容器と、

前記反応容器に水蒸気を与えるために前記反応容器に接続する水蒸気発生器と、

中和剤の蒸気を前記反応容器に与えるために前記反応容器に接続する中和剤液の供給源と、を備える、ラテックスまたはエマルジョンを調製するための装置。

10

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本実施形態は、トナー作製プロセスに関する。特に、本実施形態は、帯電特性に関し、優れた相対湿度感受性を同時に示しつつ、低い溶融温度を示す乳化凝集(EA)トナーを記載する。いくつかの実施形態では、このプロセスは、水蒸気および中和剤の蒸気をラテックスエマルジョンに注入することによって、高い比率の樹脂組成物を含むラテックスエマルジョンの調製を含む。

**【背景技術】**

20

**【0002】**

トナーを作成する従来技術分野の常識の範囲内に、多くのプロセスがある。乳化凝集(EA)は、このような方法の1つである。EAトナーは、一般的に、乳化重合によって作られるラテックスポリマーと、着色剤とを凝集させることによって作られる。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を利用するポリエステルトナーが調製されてきた。これらのポリエステルをトナーに組み込むには、まずは、溶媒を含有するバッチ式プロセス(例えば、溶媒による転相乳化(PIE))によって調製したエマルジョンにポリエステルの配合する必要がある。PIEは、現時点で、ポリエステル乳化凝集トナーで使用するための乳化したポリエステル樹脂ラテックスを作成する主なプロセスである。水酸化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{OH}$ )は、一般的に、ポリエステル乳化プロセスで「塩基性中和剤」として用いられる。水酸化アンモニウムは、樹脂が溶解した油相(樹脂/溶媒溶液)を水中で転相させ、安定な水系エマルジョンを生成する。

30

**【0003】**

PIEプロセスにおいて、塩基または中和剤の種類および中和剤と樹脂または溶媒との比率は、非常に重要な役割を果たす。例えば、さまざまに変化し、高分子量の分岐したアモルファスポリエステル樹脂を乳化させ、望ましい粒径範囲(例えば、 $100 \sim 250 \text{ nm}$ )と狭い粒径分布を作り出すことを困難にする樹脂組成物、樹脂の分子量、酸価といった多くの入力プロセスパラメーターが存在する。樹脂の酸価、粘度、樹脂の軟化点のロット毎の変動は、望ましいトナー粒子の粒径を得るために、中和比および溶媒比のようなPIEプロセスパラメーターの調節を必要とする。このような調節の決定は、時間がかかるものであり、あるロットの樹脂をうまく乳化させるような実際の条件を特定するために多くの試行錯誤を必要とする。さらに、これらの修正を行ったとしても、うまくいかないバッチで、うまく乳化されないポリエステルもある。

40

**【0004】**

したがって、バッチ毎の変動がなく、望ましい粒径を一貫して与えることが可能な新しいプロセスを特定することが有益であろう。

**【発明の概要】****【課題を解決するための手段】****【0005】**

本明細書に示す実施形態によれば、少なくとも1つの樹脂と有機溶媒とを混合して樹脂

50

組成物を作成することと、中和剤の蒸気を作り出すことと、中和剤の蒸気と水蒸気とを合わせることと、中和剤の蒸気と水蒸気の組み合わせに前記樹脂組成物をさらし、樹脂組成物の乳化を開始させ、ラテックスエマルションを作成することとを含む、ラテックスエマルションを作製するプロセスが提供される。

【0006】

特に、本実施形態は、少なくとも1つのポリエステル樹脂と溶媒とを混合して樹脂組成物を作成することと、中和剤の蒸気を作り出すことと、中和剤の蒸気と水蒸気とを合わせることと、中和剤の蒸気と水蒸気の組み合わせに前記樹脂組成物をさらし、樹脂組成物の乳化を開始させ、ラテックスエマルションを作成することと、ラテックスエマルションと、場合により着色剤と、場合によりワックスとを混合することによってプレトナー混合物を作成することと、プレトナー混合物から粒子を凝集させることと、凝集粒子を融着させてトナー粒子を作成することと、を含む、トナーを作製するプロセスを提供する。

10

【0007】

さらなる実施形態では、乳化を開始させるための反応容器と、反応容器に水蒸気を与えるために反応容器に接続する水蒸気発生器と、中和剤の蒸気を反応容器に与えるために容器に接続する中和剤液の供給源とを備える、ラテックスまたはエマルションを調製するための装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1A】図1Aは、本実施形態のラテックスまたはエマルションを調製するための装置の図である。

20

【図1B】図1Bは、本実施形態のラテックスまたはエマルションを調製するための代替的な装置の図である。

【図1C】図1Cは、本実施形態のラテックスまたはエマルションを調製するためのさらに代替的な装置の図である。

【図2】図2は、PIEプロセスを用いて達成された粒度分布を示すグラフである。

【図3】図3は、本実施形態のプロセスを用いて達成された粒度分布を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

30

(処理)

本実施形態は、水蒸気および中和剤の蒸気を同時に直接注入することによる、粒径が小さなラテックスエマルションを調製するための新規プロセスを提供する。いくつかの実施形態では、中和剤は、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、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、ピリジン誘導体、ジフェニルアミン、ジフェニルアミン誘導体、ポリ(エチレンアミン)、ポリ(エチレンアミン)誘導体、アミン塩基およびピペラジン、およびこれらの混合物からなる群から選択される。具体的な実施形態では、中和剤は水酸化アンモニウムである。

【0010】

40

本実施形態では、従来のPIEプロセスのように中和剤を液体形態で混合するのではなく、水蒸気および中和剤の蒸気を使用し、樹脂組成物、例えば、ポリエステル樹脂組成物を接触させる。樹脂組成物は、少なくとも1つの樹脂と有機溶媒とを混合して樹脂組成物を作成することによって得られる。いくつかの実施形態では、樹脂は、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、およびこれらの混合物からなる群から選択される。さらなる実施形態では、ポリエステル樹脂は、アモルファス樹脂、結晶性樹脂、およびこれらの混合物からなる群から選択される。一実施形態では、水および液体形態の中和剤を別個に加熱し、水蒸気と中和剤とを作成する。水蒸気および蒸気を混合した後、ポリエステル樹脂組成物に接触するようにシステムに導入する。別の実施形態では、中和剤を水に加え、この2つと一緒に加

50

熱して気相にする。次いで、得られた水蒸気および蒸気になった中和剤をポリエステル樹脂組成物と接触させる。別の実施形態では、まず、水を加熱して水蒸気を作成し、この水蒸気によって中和剤を加熱して蒸気を作成する。得られた水蒸気および蒸気になった中和剤をポリエステル樹脂組成物と接触させる。

#### 【0011】

図1に示すように、本プロセスは、気相によって促進されるため、局所的な乳化が始まり、同じスケールの乳化が全体的にすばやく広がっていく。広がった乳化は、気相によって局所的に高められ、熱/蒸気圧によって全体的に高められる優先的な拡散プロセスによって行われる。水蒸気を作り出され、中和剤の蒸気と混合する。いくつかの実施形態では、ラテックスエマルジョン中の中和剤の中和比は、25%～500%である。いくつかの実施形態では、水蒸気と中和剤の蒸気とを約1:100～約10:1、または約1:50～約1:1、または約1:25～約1:10の重量比で混合する。いくつかの実施形態では、水蒸気の温度は、約80～約150、または約80～約120、または約95～約100である。いくつかの実施形態では、次いで、樹脂組成物に導入される水蒸気の圧力は、0.04bar～約4.76barである。水蒸気の導入温度範囲は、上の範囲からはずれていてもよいが、導入圧力範囲が変わる場合には、例えば、上の標準的な圧力範囲よりも高くなるように大きくてもよく、または上の標準的な圧力範囲よりも低くなるように小さくてもよい。次いで、水蒸気と中和剤の蒸気の混合物を樹脂組成物と接触させ、ラテックスエマルジョンを調製する。

#### 【0012】

本実施形態では、調製したラテックスエマルジョンは、平均粒径が約5nm～約1000nm、または約50nm～約700nm、または約80nm～約300nmと小さい。

#### 【0013】

図1A～1Cに示すようなラテックスまたはエマルジョンを調製するための装置を用い、本実施形態を行うことができる。図1A～1Cは、装置5の代替的な実施形態を示す。図1Aでは、装置5は、水蒸気を与える水蒸気発生器10と、水蒸気発生器10に接続する反応容器15とを備えている。反応容器15を用いてエマルジョンを調製する。反応容器15は、反応容器15への水蒸気および中和剤の蒸気の入口を与える注入ノズル20を有していてもよい。反応容器15は、任意要素のジャケット25も備えていてもよい。中和液の容器30は、中和液を反応容器15に圧送するポンプ35によって反応容器15に接続している。中和液は、反応容器15への経路内で水蒸気発生器10によって与えられる水蒸気と接触すると、蒸気を生成する。いくつかの実施形態では、メカニカルアジテーター40を用い、反応容器15の内容物を混合し、乳化を開始させることができる。

#### 【0014】

図1Bでは、装置5の代替的な構造が提供される。この構造では、水と中和剤の両方が同じボイラー45に入り、水と中和剤がボイラー45内で一緒に蒸気になる。反応容器15は、水蒸気および中和剤の蒸気の入口を与える注入ノズル20を有していてもよい。

#### 【0015】

図1Cでは、装置5の代替的な構造が提供される。この構造では、装置5は、反応容器15に接続し、水蒸気を与える水蒸気発生器10を備えている。反応容器15は、任意要素のジャケット25をさらに備えている。中和剤の蒸気発生器50は、反応容器15に接続しており、乳化のために中和剤の蒸気を反応容器15に与える。反応容器15は、反応容器15への水蒸気および中和剤の蒸気の入口を与える注入ノズル20を有していてもよい。メカニカルアジテーター40を用い、反応容器15の内容物を混合し、乳化を開始させることができる。

#### 【0016】

##### (樹脂)

樹脂組成物は、1種類以上の樹脂、例えば、2種類以上の樹脂を含んでいてもよい。樹脂組成物中の樹脂の合計量は、樹脂組成物の約1重量%～99重量%、例えば、約10重量%～約95重量%、または約20重量%～90重量%であってもよい。

## 【 0 0 1 7 】

本明細書に開示した方法で使用する樹脂は、乳化凝集（E A）トナーを作成するときに利用する任意のラテックス樹脂であってもよい。このような樹脂は、ひいては、任意の適切なモノマーから作られていてもよい。使用する任意のモノマーは、使用する特定のポリマーに依存して選択されてもよい。トナーを作製する主に２種類のE A方法が知られている。第１の方法は、アクリレート系（例えば、スチレンアクリレート）のトナー粒子を生成するE Aプロセスである。

## 【 0 0 1 8 】

架橋していない樹脂および架橋した樹脂またはゲルのために選択されるラテックス樹脂またはポリマーの具体例としては、限定されないが、スチレンアクリレート、スチレンメ  
10  
タクリレート、ブタジエン、イソプレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、ベータ - カルボキシエチルアクリレート、ポリエステル、既知のポリマー、例えば、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  
20  
プレン）、ポリ（メチルスチレン - イソプレン）、ポリ（メタクリル酸メチル - イソプレン）、ポリ（メタクリル酸エチル - イソプレン）、ポリ（メタクリル酸プロピル - イソプレン）、ポリ（メタクリル酸ブチル - イソプレン）、ポリ（アクリル酸メチル - イソプレン）、ポリ（アクリル酸エチル - イソプレン）、ポリ（アクリル酸プロピル - イソプレン）、ポリ（アクリル酸ブチル - イソプレン）、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 - 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  
30  
トリル - アクリル酸）など、およびこれらの混合物が挙げられる。架橋している樹脂および架橋した樹脂を実質的に含まない少なくとも１つの樹脂は、架橋している樹脂および架橋した樹脂を実質的に含まない樹脂の合計重量を基準として、約 0 . 0 5 ~ 約 1 0 重量 % の量でカルボン酸を含んでいてもよい。

## 【 0 0 1 9 】

選択したポリマーを作製するときに使用するモノマーは限定されず、利用するモノマーは、例えば、スチレン、アクリレート、例えば、メタクリレート、ブチルアクリレート、  
- カルボキシエチルアクリレート（ - C E A ）など、ブタジエン、イソプレン、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリロニトリル、ベンゼン、例えば、ジビニルベンゼンなどの任意の１つ以上を含んでいてもよい。限定なく、モノマーからラテックスポリマーを作成する任意の適切な方法を使用してもよい。

## 【 0 0 2 0 】

架橋を実質的に含まない樹脂は、スチレン：ブチルアクリレート：ベータ - カルボキシエチルアクリレートを含んでいてもよく、例えば、架橋していない樹脂モノマーは、限定  
40  
されないが、モノマーの合計重量を基準として、約 7 0 % ~ 約 9 0 % のスチレン、約 1 0 % ~ 約 3 0 % のアクリル酸ブチル、約 0 . 0 5 パーツパーハンドレッド ~ 約 1 0 パーツパーハンドレッドのベータ - C E A、または約 3 パーツパーハンドレッドのベータ - C E A が存在していてもよい。例えば、カルボン酸は、例えば、限定されないが、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、ベータカルボキシエチルアクリレート（ベータ C E A ）、フマル酸、マレイン酸、経皮酸からなる群から選択されてもよい。

## 【 0 0 2 1 】

本明細書での特徴では、架橋していない樹脂は、モノマーの合計重量を基準として、約 7 3 % ~ 約 8 5 % のスチレン、約 2 7 % ~ 約 1 5 % のアクリル酸ブチル、約 1 . 0 パーツ  
50  
パーハンドレッド ~ 約 5 パーツパーハンドレッドのベータ - C E A を含んでいてもよいが

、組成物およびプロセスは、これらの特定の種類のモノマーまたは範囲に限定されない。別の特徴では、架橋していない樹脂は、モノマーの合計重量を基準として、約 81.7% のスチレン、約 18.3% のアクリル酸ブチル、約 3.0 パーツパーハンドレッドのベータ - CEA を含んでいてもよい。

#### 【0022】

開始剤は、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムまたは過硫酸アンモニウムであってもよく、例えば、モノマーの重量を基準として約 0.5 ~ 約 3.0% の量で存在していてもよいが、これらに限定されない。CTA は、モノマー A およびモノマー B を合わせた重量を基準として約 0.5 ~ 約 5.0 重量% の量で存在していてもよいが、これに限定されない。界面活性剤は、水相の重量を基準として約 0.7 ~ 約 5.0 重量% の量で存在するアニオン系界面活性剤であってもよいが、この種類または範囲に限定されない。

10

#### 【0023】

樹脂は、アモルファスポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、および/またはこれらの組み合わせのようなポリエステル樹脂であってもよい。適切な樹脂は、さらに、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含む。

#### 【0024】

樹脂は、ジオールと二酸とを任意の触媒存在下で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。結晶性ポリエステルを作成するために、適切な有機ジオールとしては、炭素原子を 2 ~ 36 個含む脂肪族ジオールが挙げられる。脂肪族ジオールは、例えば、約 40 ~ 約 60 モル%、例えば、約 42 ~ 約 55 モル%、または約 45 ~ 約 53 モル% の量になるように選択されてもよく（しかし、これらの範囲からはずれる量を使用してもよい）、アルカリスルホ脂肪族ジオールは、樹脂の約 0 ~ 約 10 モル%、例えば、約 1 ~ 約 4 モル% の量になるように選択されてもよい（これらの範囲からはずれる量を使用してもよい）。

20

#### 【0025】

結晶性樹脂を調製するために選択される有機二酸またはジエステルの例（ビニル二酸またはビニルジエステルを含む）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、フマル酸、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、cis, 1, 4 - ジアセトキシ - 2 - ブテン、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン - 2, 6 - ジカルボン酸、ナフタレン - 2, 7 - ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マロン酸およびメサコン酸、これらのジエステルまたは酸無水物、および、アルカリスルホ - 有機二塩基酸、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 - ナフタレン酸無水物、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、例えば、いくつかの実施形態では、例えば、樹脂の約 40 ~ 約 60 モル%、いくつかの実施形態では、約 42 ~ 約 52 モル%、いくつかの実施形態では、約 45 ~ 約 50 モル% の量で選択され（しかし、これらの範囲からはずれた量を使用してもよい）、アルカリスルホ脂肪族二酸は、樹脂の約 0 ~ 約 10 モル% の量で選択されてもよい（しかし、これらの範囲からはずれた量を使用してもよい）。

30

40

#### 【0026】

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、

50

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)、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(ブ  
 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)が挙げられ、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 - アジポアミド)、ポリ(プロピレン - アジポアミド)、ポリ(ブチレ  
 ン - アジポアミド)、ポリ(ペンチレン - アジポアミド)、ポリ(ヘキシレン - アジポア  
 ミド)、ポリ(オクチレン - アジポアミド)、ポリ(エチレン - スクシンイミド)、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 -  
 アジポイミド)、ポリ(プロピレン - アジポイミド)、ポリ(ブチレン - アジポイミド)

10

20

30

40

50

、ポリ（ペンチレン - アジポイミド）、ポリ（ヘキシレン - アジポイミド）、ポリ（オクチレン - アジポイミド）、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）、（ブチレン - スクシンイミド）が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

結晶性樹脂は、例えば、トナー構成要素の約 5 ～ 約 5 0 重量 %、例えば、約 1 0 ～ 約 3 5 重量 % の量で存在していてもよい（これらの範囲からはずれた量を使用してもよい）。結晶性樹脂は、さまざまな融点、例えば、約 3 0 ～ 約 1 2 0 、いくつかの実施形態では、約 5 0 ～ 約 9 0 の融点を有していてもよい（これらの範囲からはずれた融点を得てもよい）。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）によって測定する場合、例えば、約 1 , 0 0 0 ～ 約 5 0 , 0 0 0、例えば、約 2 , 0 0 0 ～ 約 2 5 , 0 0 0 であってもよく（これらの範囲からはずれた数平均分子量を得てもよく）、重量平均分子量（ $M_w$ ）は、例えば、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する場合、約 2 , 0 0 0 ～ 約 1 0 0 , 0 0 0、例えば、約 3 , 0 0 0 ～ 約 8 0 , 0 0 0 であってもよい（これらの範囲からはずれた重量平均分子量を得てもよい）。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（これらの範囲からはずれた分子量分布を得てもよい）。

10

【 0 0 2 8 】

アモルファスポリエステルを調製するために用いられるビニル二酸またはビニルジエステルを含む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、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、cis, 1, 4 - ジアセトキシ - 2 - ブテン、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、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が挙げられる。有機二酸またはジエステルは、例えば、樹脂の約 4 0 ～ 約 6 0 モル %、例えば、約 4 2 ～ 約 5 2 モル %、または約 4 5 ～ 約 5 0 モル % の量で存在していてもよい（これらの範囲からはずれた量を使用してもよい）。

20

30

【 0 0 2 9 】

アモルファスポリエステルを作成する際に使用可能な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 - シクロヘキサンジメタノール、1, 3 - シクロヘキサンジメタノール、キシレンジメタノール、シクロヘキサジオール、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。選択す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 4 0 ～ 約 6 0 モル %、例えば、約 4 2 ～ 約 5 5 モル %、または約 4 5 ～ 約 5 3 モル % の量で存在していてもよい（これらの範囲からはずれた量を使用してもよい）。

40

【 0 0 3 0 】

結晶性ポリエステルまたはアモルファスポリエステルを作成する際に使用可能な重縮合触媒としては、チタン酸テトラアルキル、ジアルキルスズオキシド、例えば、ジブチルスズオキシド、テトラアルキルスズ、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジアルキルスズオキシドヒドロキシド、例えば、ブチルスズオキシドヒドロキシド、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

50

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である二酸またはジエステルを基準として約 0.01 モル% ~ 約 5 モル% の量で使用されてもよい（これらの範囲からはずれた量を使用してもよい）。

#### 【0031】

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。使用可能なアモルファス樹脂の例としては、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、および分岐したアルカリスルホン酸化ポリイミド樹脂が挙げられる。いくつかの実施形態では、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-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ポリエステル樹脂が有用であろう。ここで、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。

#### 【0032】

不飽和アモルファスポリエステル樹脂をラテックス樹脂として使用してもよい。例示的な不飽和アモルファスポリエステル樹脂としては、限定されないが、ポリ（プロポキシ化ビスフェノール コ-フマレート）、ポリ（エトキシ化ビスフェノール コ-フマレート）、ポリ（ブチルオキシ化ビスフェノール コ-フマレート）、ポリ（コ-プロポキシ化ビスフェノール コ-エトキシ化ビスフェノール コ-フマレート）、ポリ（1,2-プロピレンフマレート）、ポリ（プロポキシ化ビスフェノール コ-マレエート）、ポリ（エトキシ化ビスフェノール コ-マレエート）、ポリ（ブチルオキシ化ビスフェノール コ-マレエート）、ポリ（コ-プロポキシ化ビスフェノール コ-エトキシ化ビスフェノール コ-マレエート）、ポリ（1,2-プロピレンマレエート）、ポリ（プロポキシ化ビスフェノール コ-イタコネート）、ポリ（エトキシ化ビスフェノール コ-イタコネート）、ポリ（ブチルオキシ化ビスフェノール コ-イタコネート）、ポリ（コ-プロポキシ化ビスフェノール コ-エトキシ化ビスフェノール コ-イタコネート）、ポリ（1,2-プロピレンイタコネート）、およびこれらの組み合わせが挙げられる。適切なポリエステル樹脂は、ポリアルコキシ化ビスフェノールA-コ-テレフタル酸/ドデセニルコハク酸/トリメリット酸樹脂、またはポリアルコキシ化ビスフェノールA-コ-テレフタル酸/フマル酸/ドデセニルコハク酸樹脂、またはこれらの組み合わせであってもよい。

#### 【0033】

このようなアモルファス樹脂は、重量平均分子量（Mw）が約 10,000 ~ 約 100,000、例えば、約 15,000 ~ 約 80,000 であってもよい。

#### 【0034】

ラテックス樹脂として使用可能な直鎖プロポキシ化ビスフェノールAフマレート樹脂の一例は、商標名 SPARII で S / A Industriais Quimicas (Sao Paulo, Brazil) から入手可能である。使用可能であり、市販されている他のプロポキシ化ビスフェノールAフマレート樹脂としては、花王株式会社（日本）製の GTUF および FPESL-2、Reichhold (Research Trian

10

20

30

40

50

gle Park、North Carolina)製のEM181635などである。  
【0035】

場合により、上述のようにアモルファス樹脂と組み合わせて使用可能な適切な結晶性樹脂としては、米国特許公開第2006/0222991号に開示されているものが挙げられ、参照することでこの開示内容は、その全体が本明細書に組み込まれる。いくつかの実施形態では、適切な結晶性樹脂は、ドデカン二酸と1,9-ノナンジオールとから作られる樹脂を含んでいてもよい。

【0036】

このような結晶性樹脂は、重量平均分子量(Mw)が、約10,000~約100,000、例えば、約14,000~約30,000であってもよい。

10

【0037】

例えば、ポリアルコキシル化ビスフェノールA-コ-テレフタル酸/ドデセニルコハク酸/トリメリット酸樹脂、またはポリアルコキシル化ビスフェノールA-コ-テレフタル酸/フマル酸/ドデセニルコハク酸樹脂、またはこれらの組み合わせをポリドデカン二酸-コ-1,9-ノナンジオール結晶性ポリエステル樹脂と組み合わせてもよい。

【0038】

樹脂は、ガラス転移温度が約30~約80、例えば、約35~約70であってもよい。樹脂は、約130での熔融粘度が約10~約1,000,000Pa・s、例えば、約20~約100,000Pa・sであってもよい。1種類、2種類、またはそれより多いトナー樹脂を使用してもよい。2種類以上のトナー粒子を用いる場合、トナー樹脂は、任意の適切な比率(例えば、重量比)で、例えば、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。樹脂は、乳化重合方法によって作成することができる。

20

【0039】

樹脂を約30~約200、例えば、約50~約150、または約70~約100の高温で作成することもできる。しかし、樹脂を室温で作成することもできる。

【0040】

樹脂の作成を促進するために攪拌を使用してもよい。任意の適切な攪拌デバイスを使用してもよい。いくつかの実施形態では、攪拌速度は毎分約10回転(rpm)~約5,000rpm、例えば、約20rpm~約2,000rpm、または約50rpm~約1,000rpmであってもよい。攪拌速度は一定であってもよく、攪拌速度を変えてもよい。例えば、混合物全体で温度がもっと均一になるにつれ、攪拌速度を上げることができる。しかし、本明細書で開示する方法で、機械的な攪拌または磁気的な攪拌は必要ではない。

30

【0041】

(溶媒)

樹脂組成物へ樹脂を溶解するのに役立たせるために、樹脂組成物中で任意の適切な有機溶媒を樹脂と接触させることができる。本明細書に開示する適切な有機溶媒としては、例えば、約1重量%~99重量%、約20重量%~80重量%、または約20重量%~約50重量%の量のアルコール、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、およびこれより高級の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、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、ペンゾニトリルなど、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、テトラヒドロフラン、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

40

50

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。

【0042】

有機溶媒は、水に不混和性であってもよく、沸点が約30～約100であってもよい。任意の適切な有機溶媒を転相剤または溶媒転換剤として使用することもできる。有機溶媒を樹脂の約1重量%～約25重量%、例えば、約5重量%～約20重量%、または約10重量%～約15重量%の量で使用してもよい。

【0043】

(中和剤)

中和剤を樹脂組成物中の樹脂と接触させ、例えば、樹脂中の酸基を中和することができる。中和剤を固体または水溶液として樹脂と接触させてもよい。本発明の中和剤は、「塩基性中和剤」と呼ばれてもよい。任意の適切な塩基性中和試薬を本開示にしたがって使用してもよい。

10

【0044】

適切な塩基性中和剤には、無機塩基性薬剤および有機塩基性薬剤の両方が含まれる。適切な塩基性薬剤としては、例えば、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、炭酸水素カリウム、これらの組み合わせなどが挙げられる。適切な塩基性薬剤としては、少なくとも1個の窒素原子を含む単環化合物および多環化合物が挙げられ、例えば、二級アミン(アジリジン、アゼチジン、ピペラジン、ピペリジン、ピリジン、ピリジン誘導体、ビピリジン、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-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン、1,8-ジアザビスクロウンデカン、1,8-ジアザビスクロウンデセン、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、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジフェニルアミン、ジフェニルアミン誘導体、ポリ(エチレンアミン)、ポリ(エチレンアミン誘導体、アミン塩基、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、ベンズインダゾン、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が挙げられる。単環化合物および多環化合物は、置換されていなくてもよく、または環上の任意の炭素位置で置換されていてもよい。

20

30

【0045】

塩基性薬剤(例えば、水酸化ナトリウムフレーク)を固体として使用してもよく、その結果、樹脂の約0.001重量%～50重量%、例えば、約0.01重量%～約25重量%、または約0.1重量%～約5重量%の量で存在する。

【0046】

上述のように、酸基を保有する樹脂に塩基性中和剤を加えてもよい。塩基性中和剤を添加し、酸基を保有する樹脂を含むエマルションのpHを約5～約12、いくつかの実施形態では、約6～約11まで上げててもよい。酸基の中和によって、エマルションの生成を促進することができる。

40

【0047】

中和比は、約25%～約500%、例えば、約50%～約450%、または約100%～約400%であってもよい。

【0048】

(界面活性剤)

上述のように、ラテックスエマルションを作成するために使用する樹脂組成物を作成する前に、界面活性剤を樹脂と接触させてもよい。1種類、2種類、またはそれより多い界面活性剤を使用してもよい。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。トナーを作成する際に利用する樹脂を作成するためのラテッ

50

クスは、場合により、不活性ガス（例えば、窒素）下、界面活性剤または共界面活性剤を含む水相中で調製することができる。ラテックス分散物を作成するために樹脂とともに使用する界面活性剤は、固体の約 0.01 ~ 約 15 重量%、例えば、約 0.1 ~ 約 10 重量%のイオン系界面活性剤または非イオン系界面活性剤であってもよい。

#### 【0049】

（トナーの調製）

上述のように、本明細書に開示する方法にしたがって製造したラテックスエマルションを使用し、トナー（例えば、EAトナー）を作成することができる。例えば、EA融着プロセス中に粒子凝集の前にラテックスエマルションをプレトナー混合物に加えてもよい。ラテックスまたはエマルション、およびバインダー樹脂、ワックス（例えば、ワックス分散物）、着色剤、および任意の他の望ましい添加剤または必要な添加剤（例えば、界面活性剤）からプレトナー混合物を作成してもよい。

10

#### 【0050】

プレトナー混合物を調製することができ、得られた混合物のpHを酸（例えば、酢酸、硝酸など）によって調節することができる。混合物のpHを約4 ~ 約5に調節することができるが、この範囲からはずれたpHを使用してもよい。さらに、混合物を均質化してもよい。混合物を均質化する場合、均質化は、毎分約600 ~ 約4,000回転の混合速度で混合することによって達成されてもよいが、この範囲からはずれる速度を使用してもよい。例えば、IKA ULTRA TURRAX T50プローブホモジナイザーを含む任意の適切な手段によって均質化を達成してもよい。

20

#### 【0051】

（凝集）

本明細書に開示する方法によって製造されるラテックスエマルションのプレトナー混合物に加えるか、または組み込むことを含み、上の混合物を調製した後、この混合物に凝集剤を加えてもよい。トナーを作成するために任意の適切な凝集剤を使用してもよい。適切な凝集剤としては、例えば、二価カチオン材料または多価カチオン材料の水溶液が挙げられる。トナーを作成するために、この混合物に、例えば、混合物中の樹脂の約0.01% ~ 約8重量%、例えば、約0.1% ~ 約1重量%、または約0.15% ~ 約0.8重量%の量で凝集剤を加えてもよいが、これらの範囲からはずれた量を使用してもよい。上の量は、凝集のために十分な量の薬剤を与えてもよい。

30

#### 【0052】

粒子の凝集、その後の融着を制御するために、時間をかけて混合物に凝集剤を秤量しつつ加えてもよい。例えば、この薬剤を約5 ~ 約240分、例えば、約30 ~ 約200分かけて混合物に加えてもよいが、所望な場合、または必要な場合、これより長い時間または短い時間を使用してもよい。この薬剤の添加は、混合物を例えば、毎分約50回転 ~ 約1,000回転、または毎分約100回転 ~ 約500回転の撹拌条件に維持しつつ行ってもよいが、これらの範囲からはずれた速度を使用してもよい。この薬剤の添加は、混合物を上述の樹脂のガラス転移温度より低い温度、例えば、約30 ~ 約90、または約35 ~ 約70に維持しつつ行うこともできるが、これらの範囲からはずれた温度を使用してもよい。

40

#### 【0053】

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。所定の望ましい粒径とは、作成前に決定されるような、得られることが望ましい粒径、および、成長プロセス中に、このような粒径に達するまでモニタリングされる粒径を指す。成長プロセス中にサンプルを採取し、例えば、平均粒径の場合、Coulter Counterで分析してもよい。このような凝集は、撹拌を維持しつつ、高温に維持することによって、または、例えば、約30 ~ 約99の温度までゆっくりと上げ、混合物をこの温度に約0.5時間 ~ 約10時間、例えば、約1 ~ 約5時間維持し（しかし、これらの範囲からはずれた時間を利用してもよい）、凝集粒子を得ることによって行ってもよい。所定の望ましい粒径に達したら、成長プロセスを止める。所定の望ましい粒径は、上述のトナー粒子の粒径の範

50

圈内である。

【 0 0 5 4 】

凝集剤を加えた後の粒子の成長および成形は、任意の適切な条件下で行ってもよい。例えば、成長および成形は、凝集と融合とを別個に行う条件で行ってもよい。別個の凝集段階および融着段階では、凝集プロセスは、剪断条件下、高温、例えば、約 40 ～ 約 90 、例えば、約 45 ～ 約 80 で行われてもよく（しかし、これらの範囲からはずれた時間を利用してよい）、この温度は、上述の樹脂のガラス転移温度よりも低い温度であってもよい。

【 0 0 5 5 】

トナー粒子の望ましい最終粒径に到達したら、塩基を用いて混合物の pH を約 3 ～ 約 10 、例えば、約 5 ～ 約 9 の値になるまで調節してもよいが、これらの範囲からはずれた pH を使用してもよい。

10

【 0 0 5 6 】

トナー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では、pH を上述の所望な値に調節しやすくするために、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）を加えてもよい。

【 0 0 5 7 】

20

（コア - シェル構造）

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。トナー樹脂を作成するのに適していると上に述べた任意の樹脂をシェルとして利用してもよい。

【 0 0 5 8 】

シェルの樹脂を、当業者の技術常識の範囲内にある任意の方法によって、凝集した粒子に塗布してもよい。シェルを形成させるの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。樹脂を含むエマルションを、凝集した粒子の表面にシェルが形成されるように、上述の凝集した粒子と組み合わせてもよい。いくつかの実施形態では、シェルの厚みは、作成した凝集物全体にわたって、約 5 ミクロンまで、例えば、約 0.1 ～ 約 2 ミクロン、または約 0.3 ～ 約 0.8 ミクロンであってもよいが、これらの範囲からはずれた厚みが得られてもよい。

30

【 0 0 5 9 】

凝集した粒子表面でのシェルの形成は、約 30 ～ 約 80 、いくつかの実施形態では、約 35 ～ 約 70 の温度に加熱しつつ行ってもよいが、これらの範囲からはずれた温度を利用してよい。シェルの形成は、約 5 分～ 約 10 時間、例えば、約 10 分～ 約 5 時間行ってもよいが、これらの範囲からはずれた時間を使用してよい。

【 0 0 6 0 】

（融着）

所望の粒径になるまで凝集させ、任意のシェルを塗布した後、粒子が所望の最終形状になるまで融着させてもよい。融着は、例えば、混合物を、トナー粒子を作成するために使用する樹脂のガラス転移温度以上であってもよい約 45 ～ 約 100 、例えば、約 55 ～ 約 99 の温度（これらの範囲からはずれた温度を使用してよい）まで加熱し、および/または、例えば、毎分約 100 回転～ 約 1,000 回転、例えば、毎分約 200 回転～ 約 800 回転まで撹拌を遅くすることによって行われてもよい（これらの範囲からはずれた速度を使用してよい）。融合した粒子について、例えば、Sysmex FPIA 2100 分析機を用い、望ましい形状が得られるまで形状因子または真円度を測定してもよい。

40

【 0 0 6 1 】

これより高い温度または低い温度を使用してよく、温度が、バインダーのために使用

50

する樹脂の関数であることが理解される。融着は、約 0.01 ~ 約 9 時間、例えば、約 0.1 ~ 約 4 時間で達成されてもよい（これらの範囲からはずれた時間を使用してもよい）。

#### 【0062】

凝集および/または融着の後、混合物を室温まで、例えば、約 20 ~ 約 25 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を含む。冷却した後、トナー粒子を水で洗浄し、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ってもよい。

#### 【0063】

（ワックス）

トナー粒子を作成するときに、ワックスをラテックスまたはエマルション、着色剤などと合わせてもよい。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 重量% ~ 約 25 重量%、例えば、約 5 重量% ~ 約 20 重量%の量で存在していてもよいが、これらの範囲からはずれた量を使用してもよい。

#### 【0064】

適切なワックスとしては、例えば、重量平均分子量が約 500 ~ 約 20,000、例えば、約 1,000 ~ 約 10,000 のワックスが挙げられるが、これらの範囲からはずれた分子量を利用してもよい。

#### 【0065】

（着色剤）

本明細書に記載のトナー粒子は、さらに着色剤を含んでいてもよい。着色剤としては、顔料、顔料、染料混合物、顔料混合物、染料と顔料の混合物などが挙げられる。

#### 【0066】

存在する場合、着色剤を有効な量で、例えば、粒子の約 1 ~ 約 25 重量%、例えば、約 2 ~ 約 12 重量%の量で加えてもよい。適切な着色剤としては、例えば、カーボンブラックが挙げられる。カラー顔料として、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブラウン、ブルー、またはこれらの混合物を選択してもよい。

#### 【0067】

（他の添加剤）

所望な場合、または必要な場合、トナー粒子は、他の任意要素の添加剤も含んでいてもよい。例えば、トナーは、例えば、トナーの約 0.1 ~ 約 10 重量%、例えば、約 1 ~ 約 3 重量%の量で正または負の電荷制御剤を含んでいてもよい（これらの範囲からはずれた量を使用してもよい）。また、作成後にトナー粒子と外部添加剤粒子（流動補助添加剤を含む）とをブレンドしてもよく、この場合、添加剤は、トナー粒子の表面に存在しているだろう。

#### 【0068】

これらのそれぞれの外部添加剤は、トナーの約 0.1 重量% ~ 約 5 重量%、例えば、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。トナーは、例えば、約 0.1 重量% ~ 約 5 重量%の二酸化チタン、約 0.1 重量% ~ 約 8 重量%のシリカ、または約 0.1 重量% ~ 約 4 重量%のステアリン酸亜鉛を含んでいてもよい（これらの範囲からはずれた量を使用してもよい）。また、これらの添加剤も、上述のシェル樹脂と同時に塗布してもよく、または、シェル樹脂を塗布した後に塗布してもよい。

#### 【0069】

トナー粒子は、重量平均分子量（ $M_w$ ）が約 17,000 ~ 約 80,000 ダルトンであってもよく、数平均分子量（ $M_n$ ）が約 3,000 ~ 約 10,000 ダルトンであってもよく、 $MWD$ （トナー粒子の  $M_n$  に対する  $M_w$  の比率、ポリマーの多分散性または幅の測定値）が約 2.1 ~ 約 10 であってもよい（これらの範囲からはずれた値が得られてもよい）。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 0 】

## ( 材料の調製 )

1 0 g のアモルファス樹脂 1 (  $M_w = 44120$ 、 $T_g$  開始 =  $56.8$  ) を、室温で攪拌しつつ、2 0 g の M E K および 2 g の I P A 溶媒の混合物に溶解した。

## 【 0 0 7 1 】

## 比較例：旧プロセスでの乳化

3 . 4 8 g のサンプル 1 を 1 0 m l のガラスバイアルに移した後、0 . 0 2 5 g の 1 0 重量% 水酸化アンモニウムを加えた。ガラスバイアルの内容物を完全に混合し、機械攪拌しつつ、脱イオン水 ( D I W ) を滴下することによって乳化させた。得られたエマルションは、図 2 に示すように、平均粒径が  $135.2 \text{ nm}$  であった。

10

## 【表 1】

実施例番号	粒径 (nm)	$M_w$	$M_n$	P O I	プロセス
実施例	89.6	43.4	5.8	7.4	新
比較例	135.2	47.6	5.8	8.2	旧

## 【 0 0 7 2 】

## 実施例 1：新プロセスを用いた乳化

1 0 % の水酸化アンモニウムをシリンジにあらかじめ入れておき、これを後に「中和剤注射」入口 4 0 に接続する。次いで、3 . 2 4 g の樹脂 / 溶媒溶液を 5 0 m l のエレンマイヤーフラスコに移した(「反応容器」4 5 と呼ばれる)。脱イオン水を「水蒸気発生器」5 0 に入れ、沸騰させて水蒸気を作り出した。沸騰プロセス中、「反応容器」中、乳化プロセスを監視しながら、要求によって約 3 g の 1 0 % 水酸化アンモニウムを「中和剤注射」入口を通して注入した。このプロセスでは、沸騰中、水蒸気によって水酸化アンモニウムをすぐに蒸気にし、クーバー管を介し、「反応容器」に入れた。乳化は、注入開口部付近で局所的にすぐに始まり、水蒸気および中和剤の蒸気の混合物を連続的に注入しつつ、樹脂組成物中の他の未反応領域へと自然に広がっていった。完全な乳化を得るための全プロセスは約 1 0 分であった。調製したラテックスを粒径分析のために送り、粒径が約  $89.6 \text{ nm}$  であり、図 3 に示すような粒度分布であった。表 1 のゲル透過クロマトグラフィー ( G P C ) 分析は、「新」プロセスによる実施例と、「旧」プロセスによる比較例との間に有意な分子量差はないことを示している。したがって、実施例で使用した方法は、元々の樹脂を分解しなかった。

20

30

【図 1 A】

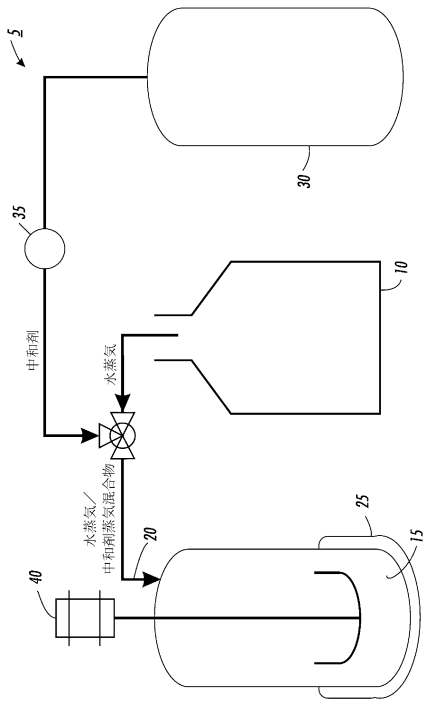


図 1 A

【図 1 B】

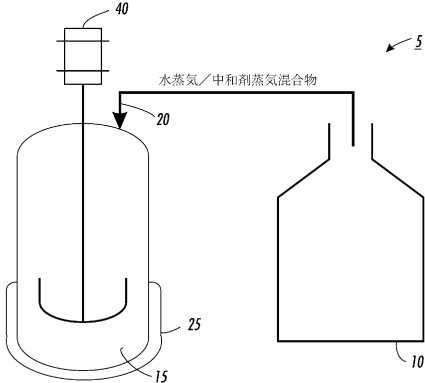


図 1 B

【図 1 C】

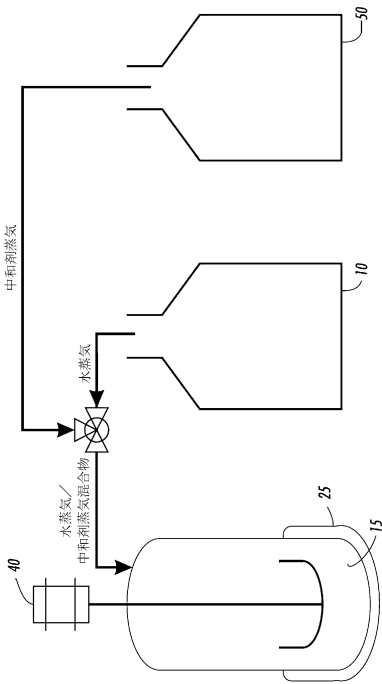


図 1 C

【図 2】

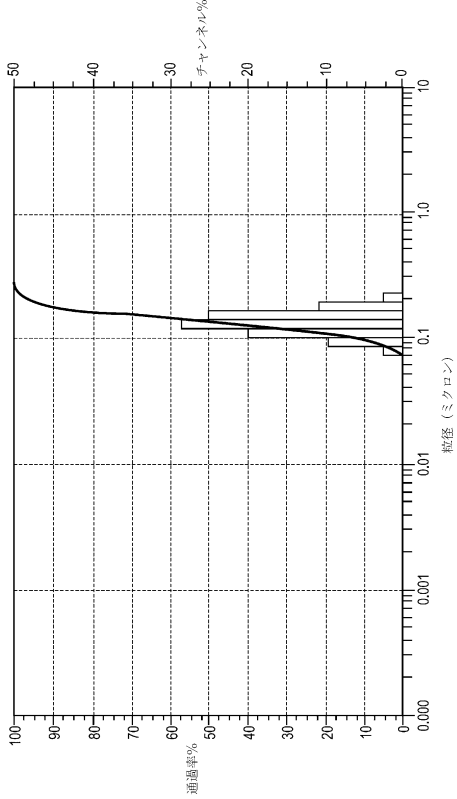
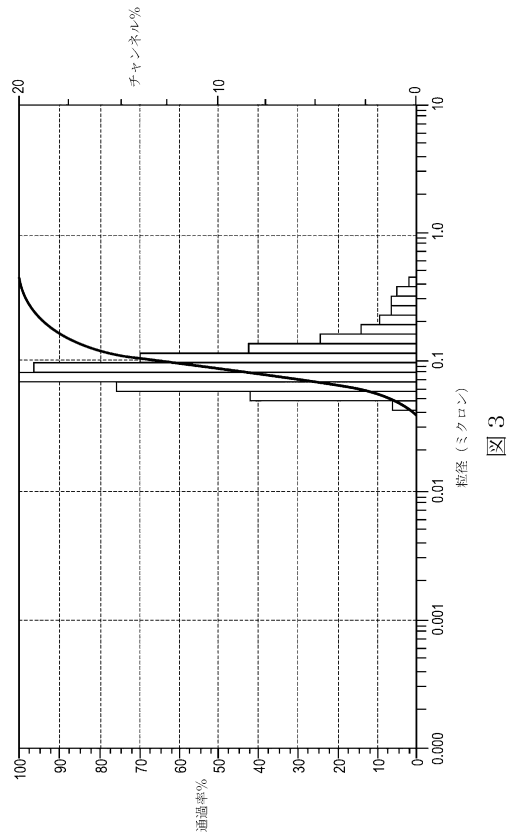


図 2

【図 3】



## フロントページの続き

- (72)発明者 ユー・リウ  
カナダ国 オンタリオ州 エル5 ケイ 1 シー7 ミシサガ シェリダン・パーク・ドライブ 2  
185 アパートメント707
- (72)発明者 ユーリン・ワン  
カナダ国 オンタリオ州 エル6 エム 3 シー2 オークビル ヘリテージ・ウェイ 1409
- (72)発明者 フランク・ピン・ヘイ・リー  
カナダ国 オンタリオ州 エル6 エイチ 4 ケイ4 オークビル マンズ・アベニュー 2128
- (72)発明者 ケ・チョウ  
カナダ国 オンタリオ州 エル6 エイチ 0 シー6 オークビル テイラーウッド・ドライブ 2  
394
- (72)発明者 シンガン・エス・キウ  
カナダ国 オンタリオ州 エム9 ピー 3 ジェイ6 トロント デキャリー・サークル 29-9  
5

審査官 中川 裕文

- (56)参考文献 特開2011-094142(JP, A)  
特開昭55-139424(JP, A)  
特開昭54-143306(JP, A)  
特表昭63-500359(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00 - 3/28  
99/00  
C08C 19/00 - 19/44  
C08F 6/00 - 246/00  
301/00  
C08G 63/00 - 64/42  
G03G 9/00 - 9/09  
9/097 - 9/113  
9/16  
B01F 3/04