

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-108549

(P2016-108549A)

(43) 公開日 平成28年6月20日(2016.6.20)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
C08J	3/07	(2006.01)	C08J	3/07	CFD
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	331
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	365

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2015-224499 (P2015-224499)	(71) 出願人	596170170
(22) 出願日	平成27年11月17日 (2015.11.17)		ゼロックス コーポレイション
(31) 優先権主張番号	14/561,464		XEROX CORPORATION
(32) 優先日	平成26年12月5日 (2014.12.5)		アメリカ合衆国、コネチカット州 068
(33) 優先権主張国	米国 (US)		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	110001210
			特許業務法人YKI国際特許事務所
		(72) 発明者	シージェン・リー
			アメリカ合衆国 ニューヨーク州 145
			26 ペンフィールド スパロウ・ポワン
			ト 26
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 結晶性ラテックスの製造

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】結晶性ポリエステル(CPE)ラテックスを得るための溶媒再利用プロセスの提供。

【解決手段】第1の濃度の溶媒及び塩基を含む有機混合物に、1個又は複数の酸基を含む結晶性ポリエステル(CPE)樹脂を加え、前記有機混合物中に前記CPEを溶解して分散液を形成し、前記分散液に塩基を加えて1個又は複数の酸基を中和して中和分散液を形成し、水性混合物及び任意選択の水を前記中和分散液に加えてCPE樹脂粒子を含む転相した水中油型(O/W)乳剤を得るステップとを含む、転相乳化(PIE)の方法

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

転相乳化（P I E）の方法であって、

a）第 1 の濃度の溶媒および塩基を含む有機混合物に、1 個または複数の酸基を含む結晶性ポリエステル（C P E）樹脂を加えるステップと；

b）前記有機混合物中に前記 C P E を溶解して分散液を形成するステップと；

c）前記分散液に塩基を加えることにより前記 1 個または複数の酸基を中和して中和分散液を形成するステップと；

d）水性混合物および任意選択の水を前記中和分散液に加えて C P E 樹脂粒子を含む転相した水中油型（O / W）乳剤を得るステップとを含む方法。

10

【請求項 2】

前記有機混合物および前記水性混合物が前の P I E から得られる、請求項 1 に記載の P I E の方法。

【請求項 3】

追加の溶媒および / または塩基が前記有機混合物に加えられる、請求項 1 に記載の P I E の方法。

【請求項 4】

塩基が前記水性混合物中に最大約 0 . 1 重量 % の量で存在する、請求項 1 に記載の P I E の方法。

【請求項 5】

20

該 C P E 樹脂が、ポリ（エチレン - アジパート）、ポリ（プロピレン - アジパート）、ポリ（ブチレン - アジパート）、ポリ（ペンチレン - アジパート）、ポリ（ヘキシレン - アジパート）、ポリ（オクチレン - アジパート）、ポリ（エチレン - スクシナート）、ポリ（プロピレン - スクシナート）、ポリ（ブチレン - スクシナート）、ポリ（ペンチレン - スクシナート）、ポリ（ヘキシレン - スクシナート）、ポリ（オクチレン - スクシナート）、ポリ（エチレン - セバカート）、ポリ（プロピレン - セバカート）、ポリ（ブチレン - セバカート）、ポリ（ペンチレン - セバカート）、ポリ（ヘキシレン - セバカート）、ポリ（オクチレン - セバカート）、ポリ（デシレン - セバカート）、ポリ（デシレン - デカノアート）、ポリ（エチレン - デカノアート）、ポリ（エチレン - ドデカノアート）、ポリ（ノニレン - セバカート）、ポリ（ノニレン - デカノアート）、コポリ（エチレン - フマラート） - コポリ（エチレン - セバカート）、コポリ（エチレン - フマラート） - コポリ（エチレン - デカノアート）、コポリ（エチレン - フマラート） - コポリ（エチレン - ドデカノアート）、コポリ（2 , 2 - ジメチルプロパン - 1 , 3 - ジオール - デカノアート） - コポリ（ノニレン - デカノアート）、ポリ（オクチレン - アジパート）、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）、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）、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）、ポリ（ブチレン - スクシンイミド）およびその組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の P I E の方法。

30

40

【請求項 6】

前記 C P E 樹脂が、約 2 m g K O H / g - 樹脂から約 2 0 0 m g K O H / g - 樹脂、約 5 m g K O H / g - 樹脂から約 5 0 m g K O H / g - 樹脂、または約 1 0 m g K O H / g - 樹脂から約 1 5 m g K O H / g - 樹脂の酸価を有するポリエステル樹脂であってもよい、請求項 1 に記載の P I E の方法。

【請求項 7】

（e）前記 O / W 乳剤から流体を除去するステップをさらに含む、請求項 1 に記載の P I E の方法。

50

【請求項 8】

(f) 前記 O/W 乳剤から CPE 樹脂粒子を分離するステップをさらに含む、請求項 7 に記載の PIE の方法。

【請求項 9】

(g) 前記 CPE 樹脂粒子を水で洗浄して CPE ラテックスを製造するステップをさらに含む、請求項 8 に記載の PIE の方法。

【請求項 10】

(h) 前記 CPE ラテックスを非晶性樹脂、ならびに場合によって、色素および/またはワックスと組み合わせてトナー粒子を形成するステップをさらに含む、請求項 9 に記載の PIE の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、溶媒を再利用する転相乳化 (PIE) プロセスを使用する、トナーを作るのに有用な結晶性ラテックスの製造に関する。

【背景技術】**【0002】**

樹脂ラテックス乳剤は、樹脂が、水、塩基および有機溶媒 (複数可) (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) またはその両方) の混合物中に溶解される PIE プロセスを使用して製造して油中水型 (W/O) 分散液 (すなわち連続的な油中に分散した水小滴) を形成することができる。続いて、水を加えて分散液は水中油型 (O/W) 分散液に変換される。実施形態において、先の PIE からの液体はその後の PIE で再使用することができる。

【0003】

非晶性ポリエステルラテックスは、前の PIE からの有機蒸留液を用いる溶媒再利用プロセスにおいて製造されてもよい。ラテックス乳剤からの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) などの溶媒 (複数可) は、真空下に蒸留し、その後の PIE において樹脂の溶媒として使用することができる。溶媒再利用プロセスは、原料、溶媒 (複数可)、経費および溶媒処分料金の節約をもたらす、製造コストのかなりの低減をもたらす。

【0004】

IPA が溶媒として使用される場合、非晶性樹脂の粒径は主として IPA の量によって決定される。水酸化アンモニウムまたはアンモニアが塩基として使用される場合、水酸化アンモニウムまたはアンモニアの量は、結晶性ポリエステル (CPE) 樹脂の中和比および CPE 粒径に影響を及ぼす。したがって、目的が、溶媒再利用を用いること、および溶媒処分料金を回避することである CPE PIE のためには、塩基量を考慮に入れ、注意深く制御されなければならない。

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本開示は、PIE からの液体が除去されその後の PIE において再使用される転相乳化 (PIE) を使用して、結晶性ポリエステル (CPE) ラテックスを得るための溶媒再利用プロセスを記載する。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

実施形態において、PIE の方法であって、第 1 の濃度の溶媒 (複数可) および塩基、任意選択の第 2 の濃度の溶媒 (複数可) および塩基、ならびに場合によって水を含む有機混合物に加えて溶媒混合物を形成するステップと; 溶媒混合物中に 1 個または複数の酸基を有する第 1 の結晶性ポリエステル (CPE) 樹脂を溶解して分散液を形成するステップと; 分散液に塩基を加えることにより 1 個または複数の酸基を中和して中和分散液を形成

10

20

30

40

50

するステップと；中和分散液に水性混合物を加え、中和分散液を転相して第１のＣＰＥラテックスを含む水中油型乳剤を形成するステップとを含む方法が開示される。

【０００７】

実施形態において、ＰＩＥの方法であって、第１の濃度のメチルエチルケトン（ＭＥＫ）、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）および水酸化アンモニウムなどの塩基、任意選択の第２の濃度のＭＥＫ、ＩＰＡまたは水酸化アンモニウム、ならびに場合によって水を含む有機混合物に加えて、溶媒混合物を形成するステップと；溶媒混合物中に１個または複数の酸基を有する第１の結晶性ポリエステル（ＣＰＥ）樹脂を溶解して分散液を形成するステップと；分散液に水酸化アンモニウムを加えることにより１個または複数の酸基を中和して中和分散液を形成するステップと；中和分散液に水性混合物を加え、中和分散液を転相して第１のＣＰＥラテックスを含む水中油型（Ｏ／Ｗ）乳剤を形成するステップとを含む方法が開示される。Ｏ／Ｗ乳剤は、有機溶媒を除去して有機混合物を形成するために、また、水性液体を除去して水性混合物を形成するために処理され、そのどちらかまたは両方をその後のＰＩＥに使用して、樹脂を溶解し油中水型（Ｗ／Ｏ）乳剤を転相することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【０００８】

ポリエステルラテックスを、先のＰＩＥからの液体を使用するＰＩＥにおいて製造することができることが発見された。本プロセスにおいて、ポリエステル樹脂は、例えば、二元溶媒（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））、脱イオン（ＤＩ）水（ＤＩＷ）およびアンモニアまたは水酸化アンモニウムなどの塩基の混合物中に溶解されてもよい。次いで、第２の量の塩基を混合物に加えてポリエステル鎖の酸基をさらに中和し、続いて第２の量のＤＩＷを加えて転相によって水連続相中にポリエステル粒子の様な懸濁液を生成してもよい。次いで、溶媒および水を除去して、その後のＰＩＥにおいて使用される抽出液体を用いてラテックスを製造する。

20

【０００９】

流体が蒸留によって、例えば場合によって真空下で除去される場合、例えばクロマトグラフィー、遠心分離などの他の分離方法を使用することができるが、蒸留液は、２つの部分、主として有機溶媒（複数可）を含有する蒸留液Ⅰおよび主として水を含有する蒸留液Ⅱへ分離されてもよい（例えばガスクロマトグラフィー（ＧＣ）によってモニターされた各画分の化学的濃度に応じて）。樹脂が、中和剤としてアンモニアを使用するＭＥＫおよびＩＰＡの混合物に溶解される場合、蒸留液Ⅰは、より高濃度のＭＥＫ、ＩＰＡおよびアンモニアを含み、これはその後のＰＩＥにおいて樹脂を溶解するために使用されてもよく、蒸留液Ⅱは、必要に応じてまたは設計の選択肢として新鮮な溶媒（複数可）およびアンモニアで償われてもよい。蒸留液Ⅱの大半は、最小限の溶媒（複数可）およびアンモニアを含む水である。次いで、蒸留液Ⅱは、必要に応じてまたは設計の選択肢として水または他の試薬と混合され、樹脂乳剤に加えて溶解した樹脂乳剤の転相が得られる。したがって、蒸留液は、１つの反応から引き続いてのＰＩＥ反応（複数可）に、順次繰り返し連続的に使用することができ、結果として製造コストの低減、および環境へのほぼゼロの危険物放出をもたらす。

30

40

【００１０】

ＣＰＥ由来ラテックスのためのより十分な溶媒再利用に活用するために、また原料（ＭＥＫおよびＩＰＡなど）費を節約し溶媒処分料金を削減するために、ＰＩＥ反応の蒸留液すべてがその後のＰＩＥ反応において再使用されるべきである。水酸化アンモニウム（またはアンモニア）などの塩基の濃度または量が、ＣＰＥの中和比を決定し、主としてＣＰＥラテックス粒径に影響するので、蒸留液およびＰＩＥ反応中の塩基または中和剤の量が問題提起されなければならない。

【００１１】

ＣＰＥラテックスのための溶媒再利用プロセスが考慮される場合、３部分の塩基が関与する - 蒸留液Ⅰ中のアンモニアなどの塩基（塩基Ⅰ、またはこの場合ＡｍｍⅠ）；ＰＩ

50

E中に装填されるアンモニアなどの新鮮な塩基（塩基ⅠⅠ、またはこの場合AmmⅠⅠ）；および蒸留液ⅠⅠ中のアンモニアなどの塩基（塩基ⅠⅠⅠ、またはこの場合AmmⅠⅠⅠ）。これらの3種のアンモニア添加と最終ラテックスの粒径との間の関係が、所定粒径のCPEラテックスを作る強力な再利用プロセスを発展させることが確認された。蒸留液Ⅰが、塩基の量とともに、溶媒、例えばMEKおよびIPAに富み（すなわち蒸留液Ⅰの50重量または体積%超が溶媒である）、CPE樹脂を溶解するために使用されてもよいので、蒸留液ⅠⅠ中の塩基の取扱および/または合計アンモニア濃度に対するCPEラテックスPIEプロセスの許容度はCPE溶媒再利用PIEプロセスの実施にとって重要である。理想的には、蒸留液ⅠⅠから来て、AmmⅠⅠおよびⅠⅠに対する合計中和比を高めるAmmⅠⅠⅠは、溶媒処分料金を回避するために反応に加えられる。そのため、PIEプロセスが、CPEラテックス粒径に影響を与えずに、溶媒再利用プロセスの完全な活用を保証するのに適合し得る最大アンモニア濃度が決定された。

10

【0012】

実施形態において、本プロセスおよび調合物は、溶媒（MEKおよびIPAなど）、塩基およびDIWの混合物であってもよい蒸留液ⅠにCPE樹脂を特定の温度で溶解するステップを含む。塩基は、樹脂のいくつかまたはすべての酸基を中和して樹脂の分散を促進する。樹脂が溶解され分散液を形成した後、大量の塩基が加えられて樹脂酸基をさらに中和する。次いで、樹脂分散液をラテックスへ変換するために、予備加熱したDIWⅠⅠを溶解した樹脂混合物に混合しながら加えて転相を完了する。一態様において、蒸留液ⅠⅠ中の塩基の存在（時には最大でも0.1重量%）は、合計アンモニア量の計算において無視され、または無視されてもよい。

20

【0013】

CPEラテックス粒径は、配合（溶媒と水の比およびポリエステル樹脂の中和比）およびプロセスパラメーター（バッチ温度、混合条件、ならびに蒸留液ⅠⅠ供給温度および速度）の調節により制御されてもよい。

【0014】

CPE樹脂の中和比は、主として塩基Ⅰ（蒸留液Ⅰからの）および塩基ⅠⅠ（装填された新鮮な塩基）に基づく。塩基ⅠⅠⅠは最終のCPE粒径に最小限の影響を及ぼし、よって、無視されてもよい。塩基量に対するCPE粒径の高い感度を考慮すると、蒸留液ⅠおよびⅠⅠの両方をCPEPIEにおいて使用することができ、樹脂中和比の計算のためには塩基ⅠおよびⅠⅠのみが考慮される。再使用される塩基量および樹脂中和比は、CPEラテックス粒径を制御するために使用される。

30

【0015】

酸基を含有する任意の適切なCPE樹脂を使用してよい。任意の適切な塩基試薬が、本明細書において開示されるプロセスにおいて使用されてもよい。実施形態において、塩基は水酸化アンモニウムであってもよい。他の塩基試薬、例えばKOH、NaOH、NaHCO₃、Na₂CO₃などが使用されてもよい。

【0016】

結果として得られた樹脂粒子は、場合によって、例えば、DIWで洗浄し、次いで乾燥し、またはDIWなどの流体中で懸濁され、ラテックスを形成することができる。

40

【0017】

特に断らなければ、本明細書および請求項に使用される量および条件などを表すすべての数字は、すべての例において、「約」という用語によって修飾されていると理解されるべきである。「約」は明示された値から10%以下の変動を示すことを意味する。また本明細書において、用語「等価の」、「同様の」、「本質的に」、「実質的に」、「およそ」および「一致する」またはその文法的変形が使用され、一般に許容される定義を有し、または少なくとも「約」と同じ意味を有するものと理解されるべきである。

【0018】

本明細書において使用される場合、「溶媒再利用」は、PIEO/W乳剤の主として溶媒部分、ならびにO/W乳剤の主として水部分を含むことを意図する。O/W乳剤から

50

相異なる画分として溶媒および水を除去して、例えばトナーに使用するためにラテックスまたは樹脂の粒子を残すことができるように、O/W乳剤は、水のそれと異なる、例えば、沸点（複数可）または他の物理的性質を有する溶媒を含めるように構成することができる。一般に、溶媒部分は、樹脂を溶解するために使用される有機溶媒（複数可）、ならびに塩基性中和剤および任意選択の界面活性剤の量、およびことによると微量または少量の水を含む。水部分は水が優勢であるが、しかし、少量の有機溶媒（複数可）、塩基性中和剤および任意選択の界面活性剤を含むことができる。溶媒部分は、P I Eにおける樹脂の溶解のために有機混合物として使用することができる。水部分は、P I Eにおける転相のために水性混合物として使用することができる。

【0019】

「蒸留液」は、本明細書において、公知のように、真空下に生じ得る蒸留工程によって液体から除去された流体を含めるために、またクロマトグラフィー、濾過、遠心分離などの任意の分離手段または方法によってP I Eから帰結するO/W乳剤から除去された任意の流体を含めるために使用される。したがって、液相、溶液、画分、上清などは、本明細書において蒸留液と同一、同義である。したがって、蒸留液は濾液、画分などを特定する。O/W乳剤から除去された部分は再使用され、少なくとも2つのクラスで構成されるものであり、第1は有機溶媒に富み、すなわち、約50重量または体積%超が有機溶媒（複数可）であり、その後のP I Eにおいて樹脂を溶解するために使用され、その第1の部分は、樹脂溶解のために必要に応じてまたは設計の選択肢として新鮮な試薬（複数可）で補うことができ；第2の部分は水に富み、すなわち、50重量（または体積）%超が水であり、その後のP I Eにおいて使用され、その第2の部分は、必要に応じてまたは設計の選択肢として水、中和剤などで補って、P I EのW/O乳剤のラテックスを含むO/W乳剤への転相を生じさせることができる。第1部分は、「溶媒部分」、「有機混合物」、または「蒸留液I」と同義である。第2の部分は、「水部分」、「水性混合物」、または「蒸留液II」と同義である。

【0020】

現在のところ、極低融点（ULM）ポリエステルトナーは結果として、約150であってもよい従来の乳化凝集（EA）トナーのそれと比較して約20低下したベンチマークの最低固定温度（MFT）をもたらす。実施形態において、本開示のULMトナーは、約100から約130、約105から約125、約110から約120のMFTを有することができる。

【0021】

樹脂

任意の樹脂がラテックス乳剤の形成に使用されてもよい。樹脂は、非晶性樹脂でも結晶性樹脂であってもよい。樹脂は、例えば米国特許第6,593,049号明細書および第6,756,176号明細書に記載されている樹脂などのポリエステル樹脂であってもよい。

【0022】

樹脂は、任意選択の触媒の存在下でポリオールをポリ酸と反応させることにより形成されたポリエステル樹脂であってもよい。

【0023】

ポリオールは、例えば、約40から約60モルパーセント、約42から約55モルパーセントの量で選択されてもよい。ポリ酸は、例えば、約40から約60モルパーセント、約42から約55モルパーセントの量で選択されてもよい。

【0024】

重縮合触媒は結晶性または非晶性ポリエステルの形成に使用されてもよく、テトラアルキルチタナート、ジブチルスズオキシドなどのジアルキルスズオキシド、ジブチルスズジウラートなどのテトラアルキルスズ、ブチルスズオキシドヒドロキシドなどのジアルキ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その組み合わせを含む。そのような触媒は、ポリエス

テル樹脂を生成するために使用される出発ポリ酸またはポリエステルに対して、例えば約 0.01 モルパーセントから約 5 モルパーセントの量で使用されてもよい。

【0025】

結晶性樹脂の例には、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、ポリイソブチラート、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、その混合物などが含まれる。特定の結晶性樹脂は、ポリ(エチレン-アジパート)、ポリ(プロピレン-アジパート)、ポリ(ブチレン-アジパート)、ポリ(ペンチレン-アジパート)、ポリ(ヘキシレン-アジパート)、ポリ(オクチレン-アジパート)、ポリ(エチレン-スクシナート)、ポリ(プロピレン-スクシナート)、ポリ(ブチレン-スクシナート)、ポリ(ペンチレン-スクシナート)、ポリ(ヘキシレン-スクシナート)、ポリ(オクチレン-スクシナート)、ポリ(エチレン-セバカート)、ポリ(プロピレン-セバカート)、ポリ(ブチレン-セバカート)、ポリ(ペンチレン-セバカート)、ポリ(ヘキシレン-セバカート)、ポリ(オクチレン-セバカート)、ポリ(デシレン-セバカート)、ポリ(デシレンデカノアート)、ポリ(エチレン-デカノアート)、ポリ(エチレン-ドデカノアート)、ポリ(ノニレン-セバカート)、ポリ(ノニレン-デカノアート)、コポリ(エチレン-フマラート)-コポリ(エチレン-セバカート)、コポリ(エチレンフマラート)-コポリ(エチレン-デカノアート)、コポリ(エチレン-フマラート)-コポリ(エチレン-ドデカノアート)、コポリ(2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール-デカノアート)-コポリ(ノニレン-デカノアート)、ポリ(オクチレン-アジパート)などのポリエステル系であってもよい。ポリアミドの例は、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-スクシンイミドおよびポリ(プロピレン-セバカミド)を含む。ポリイミドの例は、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)、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)およびポリ(ブチレン-スクシンイミド)を含む。

10

20

30

【0026】

ラテックスを作るために使用することができる他の適切な樹脂は、スチレン、アクリラート、例えば、アルキルアクリラート、例えばメチルアクリラート、エチルアクリラート、ブチルアクリラート、イソブチルアクリラート、ドデシルアクリラート、n-オクチルアクリラート、n-ブチルアクリラート、2-クロロエチルアクリラート；-カルボキシエチルアクリラート(-CEA)、フェニルアクリラート、メタクリラート、ブタジエン、イソプレンおよびアクリル酸、アクリロニトリル、スチレンアクリラート、スチレンブタジエン、スチレンメタクリラートなど、例えば、メチル-クロロアクリラート、メチルメタクリラート、エチルメタクリラート、ブチルメタクリラート、ブタジエン、イソプレン、メタクリロニトリル、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；ビニリデンハライド、例えば、ビニリデンクロリド、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、メタクリラート、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、ビニルプロミド、ビニルフルオリド、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンおよびその混合物を含む。モノマーの混合物は、ブロックコポリマー、交互共重合体およびグラフトコポリマーなどのコポリマーを作るために使用することができる。

40

50

【0027】

ラテックスに使用される非晶性樹脂または非晶性樹脂の組み合わせは、約30 から約80、約35 から約70 のガラス転移温度 (T_g) を有していてもよい。実施形態において、ラテックスに使用される組み合わせた樹脂は、約130 で約10 から約1,000, 000 Pa・s、約130 で約50 から約100, 000 Pa・s の熔融粘度を有していてもよい。

【0028】

1 または2 種以上の樹脂が使用されてもよい。実施形態において、2 種の樹脂が使用される場合、樹脂は、約1% (第1の樹脂) / 99% (第2の樹脂) から約99% (第1の樹脂) / 1% (第2の樹脂)、実施形態において、約10% (第1の樹脂) / 90% (第2の樹脂) から約90% (第1の樹脂) / 10% (第2の樹脂) などの任意の適切な比 (例えば重量比) であってもよい。

10

【0029】

2 種の非晶性樹脂の重量比は、約10%の第1の非晶性樹脂 / 90%の第2の非晶性樹脂から約90%の第1の非晶性樹脂 / 10%の第2の非晶性樹脂であってもよい。

【0030】

実施形態において、樹脂は酸基を有してもよく、実施形態において、樹脂の末端に存在してもよい。存在してもよい酸基はカルボン酸基などを含む。酸基の数は、樹脂を形成するために使用される材料および反応条件の調節により制御されてもよい。

【0031】

20

実施形態において、樹脂は、約2 mg KOH / g - 樹脂から約200 mg KOH / g - 樹脂、約5 mg KOH / g - 樹脂から約50 mg KOH / g - 樹脂、約10 mg KOH / g - 樹脂から約15 mg KOH / g - 樹脂の酸価を有するポリエステル樹脂であってもよいが、その値はこれらの範囲外であってもよい。酸含有樹脂は、例えばテトラヒドロフラン溶液に溶解されてもよく、酸価は、滴定によって指示薬としてフェノールフタレインを含む KOH / メタノール溶液で検出されてもよい。

【0032】

対象とする樹脂粒子は、寸法が約250 nm未満であってもよく、すなわち、寸法は約225 nm以下、約200 nm以下、約175 nm以下であるが、これらの範囲外の寸法も許容される。

30

【0033】

溶媒

任意の適切な有機溶媒、例えばアルコール、エステル、エーテル、ケトン、アミンおよびその組み合わせが、樹脂を溶解するために、例えば、樹脂の約30重量%から約400重量%、樹脂の約40重量%から約250重量%、樹脂の約50重量%から約100重量%の量で使用されてもよい。

【0034】

実施形態において、適切な有機溶媒は、時には、実施形態において、転相剤として本明細書において呼ばれ、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、IPA、ブタノール、酢酸エチル、MEKおよびその組み合わせを含む。実施形態において、有機溶媒は水に混和しなくてもよく、約30 から約120 の沸点を有していてもよい。少なくとも2 種の溶媒が使用される実施形態において、溶媒の比は約1 : 2 から約1 : 15、約1 : 2.5 から約1 : 12.5、約1 : 3 から約1 : 10、約1 : 3.5 から約1 : 7.5 であってもよい。したがって、第1の溶媒がIPAであり第2の溶媒がMEKである場合、IPA対MEKの比は例えば約1 : 4であってもよい。

40

【0035】

中和剤

実施形態において、樹脂は、場合によって、塩基または中和剤と混合されてもよい。実施形態において、中和剤は、樹脂中の酸基を中和するために使用されてもよく、そのため、本明細書において中和剤は、「塩基性薬剤」、「塩基性中和剤」、「塩基」またはその

50

文法的な形態と呼ばれてもよい。任意の適切な塩基性中和試薬が本開示に従って使用されてもよい。実施形態において、適切な塩基性中和剤は、無機塩基性薬剤および有機塩基性薬剤の両方を含んでもよい。適切な塩基性薬剤は、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、重炭酸ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸カリウム、その組み合わせなどを含んでもよい。緩衝剤を使用することができる。

【0036】

塩基性薬剤は、樹脂の約0.001重量%から50重量%、樹脂の約0.01重量%から約25重量%、樹脂の約0.1重量%から5重量%の量で使用されてもよい。実施形態において、中和剤は水溶液の形態で加えられてもよい。実施形態において、中和剤は固体の形態で加えられてもよい。実施形態において、複数の形態の塩基が対象とするプロセスにおいて使用される。したがって、プロセスは第1の塩基を含むことができ、異なるまたは続くステップでは、第2の塩基が使用される。第1および第2の塩基は同じでも異なってもよい。

10

【0037】

上記の塩基性中和剤を、酸基を有する樹脂と組み合わせて使用して、約25%から約300%、約50%から約200%の中和比が達成されてもよい。実施形態において、中和比は、100%をかけた、塩基性中和剤が与える塩基性基と樹脂中に存在する酸基とのモル比として計算されてもよい。

【0038】

上で認められるように、塩基性中和剤は、酸基を有する樹脂に加えられてもよい。塩基性中和剤の添加は、このように約5から約12、約6から約11の酸基を有する樹脂を含む乳剤のpHを上げることができる。酸基の中和は、実施形態において、乳剤の形成を増強し得る。

20

【0039】

界面活性剤

実施形態において、本開示のプロセスは、場合によって、界面活性剤を加えるステップを、例えば、高温で、乳剤、分散液などにおいて、試薬を樹脂に混ぜ合わせる前またはその間に含んでもよい。

【0040】

乳剤は、使用される場合、1または2種以上の界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤は、イオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤から選択されてもよい。陰イオン性界面活性剤および陽イオン性界面活性剤は、用語「イオン性界面活性剤」によって包含される。実施形態において、界面活性剤は、固体として、または約5重量%から約100重量%（純粋な界面活性剤）、実施形態において、約10重量%から約95重量%の濃度を有する溶液として加えられてもよい。実施形態において、界面活性剤が使用されてもよく、その場合、樹脂の約0.01重量%から約20重量%、約0.1重量%から約10重量%の量で存在する。

30

【0041】

加工

本プロセスは、任意の公知の手段によって場合によって室温を超える高温で、少なくとも1種の樹脂、少なくとも1種の有機溶媒、場合によって界面活性剤、および場合によって中和剤を含有する混合物を形成してラテックス乳剤を形成するステップを含む。

40

【0042】

実施形態において、高温は、樹脂（複数可）のT_gの近くの、またはT_gを超える温度であってもよい。

【0043】

実施形態において、本開示に従って形成される乳剤は、水、いくつかの実施形態においては、脱イオン水（DIW）を、約25 から約120 、約35 から約80 の、樹脂を溶融または軟化する量および温度で含む。

【0044】

50

したがって、実施形態において、本開示のプロセスは、少なくとも１種の樹脂を有機溶媒と接触させて樹脂混合物を形成するステップと、樹脂混合物を高温に加熱するステップと、混合物を攪拌するステップと、場合によって中和剤を加えて樹脂の酸基を中和するステップと、転相するまで混合物へ２分割して水を加えて転相したラテックス乳剤を形成するステップと、ラテックスを蒸留して蒸留液中の水溶媒混合物を除去するステップと、例えば低い多分散性、微粉および粗粒の低い百分率などを有するラテックスを製造するステップとを含んでもよい。

【００４５】

転相プロセスにおいて、非晶性などの樹脂、および／または少なくとも１種の非晶性と結晶性ポリエステル樹脂の組み合わせは、低沸点有機溶媒に溶解されてもよく、その溶媒は、ＭＥＫ、および上に示した他の溶媒のように、約１重量％から約７５重量％の樹脂と溶媒、溶媒中の約５重量％から約６０重量％の樹脂の濃度で水と混和性または部分的に混和性である。次いで、樹脂混合物は、約２５ から約９０ 、約３０ から約８５ の温度に加熱される。一定温度で加熱を保持する必要はなく、変えてもよい。例えば、加熱は、所望の温度が達成されるまで、ゆっくりまたは漸増的に上げられてもよい。

【００４６】

開示されるプロセスによれば、分散、転相、除去するステップを必要とする複数の溶媒ＰＩＥプロセスを使用してラテックスを得ることができる。そのプロセスにおいて、複数の有機溶媒、例えば、ＭＥＫおよびＩＰＡを組み合わせる樹脂を溶解して、溶解した樹脂を含有する一様な有機混合物を製造することができる。また、１つのＰＩＥプロセスからの流体を除去し、その後のＰＩＥにおいて再使用することができる。

【００４７】

ある量の塩基（水酸化アンモニウムなど）を有機相に加えて結晶性樹脂などの樹脂の酸基を中和することができる。

【００４８】

水を一括でまたは２分割して加えて転相によって水中の樹脂粒子の一様な分散液を形成する。

【００４９】

有機溶媒は、転相の後、樹脂粒子および水相の両方に残存する。液体試薬は、公知の材料および方法を実施してＯ／Ｗ乳剤および樹脂粒子から除去することができる。真空蒸留によって、例えば、有機溶媒（複数可）をストリップすることができ、有機溶媒（複数可）の沸点（複数可）が水の沸点から識別可能な場合、水（および他の水溶性化合物）の部分を、残存する乳剤または初期のラテックスから蒸留することができる。

【００５０】

実施形態において、樹脂と２種以上の溶媒の比（例えばＭＥＫおよびＩＰＡ）は、約１０：８から約１０：１２、約１０：８．５から約１０：１１．５、約１０：９から約１０：１１であってもよい。２種の溶媒が使用され、ＬＭＷ樹脂が含まれている場合、ＬＭＷ樹脂と第１および第２の溶媒の比は、約１０：６：１．５から約１０：１０：２．５であってもよい。ＨＭＷ樹脂が２種の溶媒とともに含まれている場合、ＨＭＷ樹脂と第１および第２の溶媒の比は、約１０：８：２から約１０：１１：３であってもよいが、上に示した範囲外の量を使用することもできる。

【００５１】

混合温度は、約３５ から約１００ 、約４０ から約９０ 、約５０ から約７０ であってもよい。

【００５２】

樹脂、任意選択の中和剤および任意選択の界面活性剤を混ぜ合わせたら、次に、混合物を水の第１の部分と接触させてＷ／Ｏ乳剤を形成することができる。次いで、水を加えて、約５％から約６０％、約１０％から約５０％の固体含有率を有するラテックスを含むＯ／Ｗ乳剤を形成することができる。より高い水温は溶解を加速し得るが、ラテックスは室温（ＲＴ）ほどの低い温度で形成することができる。実施形態において、水温は約４０

10

20

30

40

50

から約 110、約 50 から約 90 であってもよい。

【0053】

水の第 1 の部分を含む水の量は、W/O 乳剤を形成するのに適切な量である。転相は、有機相と水相の約 1:1 w/w または v/v 比で起こすことができる。したがって、水の第 1 の部分は、一般に最終乳剤の合計体積または重量の約 50% 未満を含む。水の第 1 の部分は、有機相の体積または重量の約 95% 未満、有機相の重量または体積の約 85% 未満、約 75% 未満である。W/O 乳剤が形成される限り、より少量の水を第 1 の部分に使用することができる。

【0054】

任意選択の水性アルカリ性溶液または塩基性薬剤、任意選択の界面活性剤および第 2 の部分の水を加えると、転相が起こって、樹脂組成物の溶融原料を有する小滴の分散相ならびに界面活性剤および/または水組成物を含む連続相を含む転相乳剤を生み出し、ここで、水の第 2 の部分は転相点 (PIP) を獲得して O/W 乳剤を形成する。

10

【0055】

混ぜ合わせは、実施形態において、当業者の理解の範囲内の任意の手段を使用して行われてもよい。例えば、混ぜ合わせは、アンカーブレードインペラーを有するガラスケトル、押出機、すなわちツインスクリュウ押出機、Haake ミキサーなどのニーダー、バッチ式反応器または粘性のある材料をよく混合して均質またはほぼ均質の混合物を作ることができる他の装置で行われてもよい。反応は連続式反応器またはマイクロリアクタ中で起こすことができる。

20

【0056】

攪拌は、必要でないが、ラテックスの形成を強めるために使用されてもよい。任意の適切な攪拌装置が使用されてもよい。実施形態において、攪拌は、毎分約 10 回転 (rpm) から約 5,000 rpm、約 20 rpm から約 2,000 rpm、約 50 rpm から約 1,000 rpm の速度であってもよい。攪拌が等速である必要はなく、変えてもよい。例えば、混合物の加熱がより一様になるにつれて、攪拌速度は増やしても減らしてもよい。実施形態において、ホモジナイザー (すなわち、高剪断装置) が、転相乳剤を形成するために使用されてもよい。ホモジナイザーは、使用される場合、約 3,000 rpm から約 10,000 rpm の速度で運転してもよい。

【0057】

PIP は、乳剤の成分、加熱の温度、攪拌速度などに応じて変化してよいが、得られる樹脂が、乳剤の約 5 重量% から約 70 重量%、約 20 重量% から約 65 重量%、乳剤の約 30 重量% から約 60 重量% の量で存在するように任意選択の塩基性中和剤、任意選択の界面活性剤および水が加えられると; または、水の量が有機溶媒 (複数可) の量を超えると、転相が起こり得る。

30

【0058】

転相に続いて、追加の任意選択の界面活性剤、水および任意選択の水性アルカリ性溶液を加えて転相乳剤を希釈してもよいが、必要ではない。転相に続いて、乳剤は室温 (RT)、例えば約 20 から約 25 に冷やしてもよい。

【0059】

実施形態において、O/W 乳剤の場合によって攪拌しながら、場合によって真空下の蒸留などの分離方法は、有機溶媒 (複数可)、および場合によって水を除去するために実施され、約 250 nm 未満、約 225 nm 未満、約 200 nm 未満の平均直径寸法を樹脂粒子に与えることができる。

40

【0060】

樹脂乳剤 (すなわち粒径および低い残存溶媒レベル) の所望の特性は、溶媒および中和剤濃度ならびにプロセスのパラメーター (すなわち反応器温度、真空およびプロセス時間) の調節により達成されてもよい。

【0061】

本開示のラテックスの粗大物含有率、すなわち、粒子の最も優勢または最も所望される

50

集団より大きい粒子は、約 0.01 重量% から約 5 重量%、約 0.1 重量% から約 3 重量% であってもよい。粗大物含有率は、例えばナノトラックアナライザーまたはベックマン・コールター・マルチサイザーを使用するなどの公知の材料および方法を実行して求めて、例えば、当該分野で知られるように集団パラメーターの統計的考慮事項に基づき、ならびに例えば信頼限界および標準偏差などのある種の統計的条件下で、粒子集団の累積粒度分布を得、集団のグラフ表示から粗粒の量の尺度として D_{84V} / D_{50V} 比を得ることができる。

【0062】

樹脂粒子は DIW で 1 回または複数回洗浄することができる。樹脂粒子は、乾燥することができる、または DIW などの流体中に保存することができる。

10

【0063】

トナー

ラテックスを使用して、当業者の理解の範囲内の任意の方法によってトナーを形成することができる。ラテックス乳剤は、場合によって分散液中で、任意選択の色素および他の添加剤と接触させて、適切なプロセスによって、実施形態において、乳化凝集 (EA) および融合プロセスによってトナーを形成することができる。

【0064】

適切な樹脂は、米国特許第 6,830,860 号明細書に記載されている非晶性ポリエステル樹脂および結晶性ポリエステル樹脂の混合物を含んでもよい。適切な樹脂は、高分子量 (HMW) 非晶性と低分子量 (LMW) 非晶性ポリエステルの混合物を含んでもよい。

20

【0065】

結晶性樹脂は、例えば、トナー成分の約 1 から約 50 重量パーセント、トナー成分の約 5 から約 35 重量パーセントの量で存在してもよい。結晶性樹脂は、様々な融点、例えば、約 30 から約 120、約 50 から約 90 を有してもよい。結晶性樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定して例えば、約 1,000 から約 50,000、約 2,000 から約 25,000 の数平均分子量 (M_n)、GPC によって求めて例えば、約 2,000 から約 100,000、約 3,000 から約 80,000 の重量平均分子量 (M_w) を有することができる。結晶性樹脂の分子量分布 (M_w / M_n) は、例えば、約 2 から約 6、約 3 から約 5 であってもよい。

30

【0066】

実施形態において、本開示の適切なトナーは、2 種の非晶性ポリエステル樹脂および 1 種の結晶性ポリエステル樹脂を含んでもよい。3 種の樹脂の重量比は、約 30% の第 1 の非晶性樹脂 / 65% の第 2 の非晶性樹脂 / 5% の結晶性樹脂から約 60% の第 1 の非晶性樹脂 / 20% の第 2 の非晶性樹脂 / 20% の結晶性樹脂であってもよい。

【0067】

実施形態において、本開示の適切なトナーは、少なくとも 2 種の非晶性ポリエステル樹脂、HMW 樹脂および LMW 樹脂を含んでもよい。本明細書において使用される場合、HMW 非晶性樹脂は、約 35,000 から約 150,000、約 45,000 から約 140,000 の M_w を有してもよく、LMW 非晶性樹脂は、約 10,000 から約 30,000、約 15,000 から約 25,000 の M_w を有していてもよい。

40

【0068】

色素

1 種または複数の色素を加えてもよく、染料、顔料などの様々な公知の適切な色素、染料の混合物、顔料の混合物、染料および顔料の混合物などがトナー中に含まれてもよい。実施形態において、色素は、存在する場合、例えば、トナーの 0 から約 35 重量% の量でトナー中に含まれていてもよいが、色素の量はその範囲外であってもよい。

【0069】

適切な色素の例として、挙げることができるのは、リーガル 330 (登録商標) (カボット)、カーボンブラック 5250 および 5750 (コロンビアン・ケミカルズ)、サン

50

スパーズ・カーボン・ブラック L H D 9 3 0 3 (サン・ケミカルズ) のようなカーボンブラック; モベimagネタイト M O 8 0 2 9 (商標)、M O 8 0 6 0 (商標) などのマグネタイト; コロンビアンマグネタイト; マピコブラック (商標) および表面処理マグネタイト; ファイザーマグネタイト C B 4 7 9 9 (商標)、C B 5 3 0 0 (商標)、C B 5 6 0 0 (商標)、M C X 6 3 6 9 (商標); バイエルマグネタイト、B A Y F E R R O X 8 6 0 0 (商標) および 8 6 1 0 (商標); ノーザンピグメント (N o r t h e r n P i g m e n t s) マグネタイト、N P - 6 0 4 (商標)、N P - 6 0 8 (商標); マグノックスマグネタイト T M B - 1 0 0 (商標) または T M B - 1 0 4 (商標) などである。有色顔料として、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブラウン、ブルーまたはその混合物が選択されてもよい。一般に、シアン、マゼンタもしくはイエローの顔料もしくは染料またはその混合物が使用される。顔料 (複数可) は、一般に、水系顔料分散液として使用される。

10

【0070】

ワックス

場合によって、ワックスもまたトナー粒子を形成するのに使用されてもよい。ワックスは、ワックス分散液で供給されてもよく、これは単一種類のワックスまたは複数の異なるワックスの混合物を含んでもよい。

【0071】

ワックスは、含まれる場合、例えば、トナー粒子の約 1 重量% から約 25 重量%、トナー粒子の約 5 重量% から約 20 重量% の量で存在してもよいが、ワックスの量はその範囲外であってもよい。選択されてもよいワックスは、例えば、約 500 から約 20,000、約 1,000 から約 10,000 の平均分子量を有するワックスを含む。

20

【0072】

使用されてもよいワックスは、例えば、直鎖状ポリエチレンワックスおよび分岐ポリエチレンワックスを含むポリエチレン、直鎖状ポリプロピレンワックスおよび分岐ポリプロピレンワックスを含むポリプロピレンなどのポリオレフィン、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、植物起源または動物起源から得られたものなどの天然に存在するワックスおよびポリブテンワックスを含む。前述のワックスの混合物および組み合わせも、実施形態において使用されてもよい。実施形態において、ワックスは結晶性であってもよい。

30

【0073】

実施形態において、ワックスは、1 種または複数の水性乳剤または固体ワックスの水分分散液の形態で、場合によって、界面活性剤とともにトナーに組み込まれてもよく、ここで、固体ワックス粒径は約 100 から約 500 nm の範囲にあってもよい。

【0074】

トナーの調製

トナー粒子は、当業者の理解の範囲内の任意の方法によって調製されてもよい。トナー粒子製造に係る実施形態が E A プロセスに関して以下に記載されるが、米国特許第 5,290,654 号および第 5,302,486 号明細書に開示されている懸濁およびカプセル化プロセスなどの化学プロセスを含む、トナー粒子を調製する任意の適切な方法が使用されてもよい。

40

【0075】

実施形態において、トナー組成物は、任意選択の色素、任意選択のワックス、および他の任意の所望のまたは必要とする添加剤の混合物、および場合によって上記の界面活性剤中に上記の樹脂を含む乳剤の凝集するステップ、次いで、凝集した混合物を融合するステップを含むプロセスなどの E A プロセスによって調製されてもよい。場合によって、界面活性剤を含む分散液 (複数可) 中にあってもよい任意選択の色素および場合によってワックスまたは他の材料を、樹脂を含有する 2 種以上の乳剤の混合物であってもよい乳剤に加えることにより、混合物が調製されてもよい。結果として得られた混合物の pH は、例えば、酢酸、硝酸などの酸によって調節されてもよい。結果として得られた混合物の pH は

50

約 2 から約 5 に調節されてもよい。さらに、実施形態において、混合物は均質化されてもよい。混合物が均質化される場合、それは約 600 から約 6,000 rpm の混合によってもよい。均質化は、例えば IKA ULTRA TURRAX T50 プロープホモジナイザーを含む任意の適切な手段によって遂行されてもよい

【0076】

上記の混合物の調製に続いて、凝集剤を混合物に加えてもよい。任意の適切な凝集剤がトナーを形成するために使用されてもよい。適切な凝集剤は、例えば、二価陽イオンまたは多価陽イオン材料の水溶液を含む。凝集剤には、例えば、無機陽イオン性凝集剤、例えば、ポリアルミニウムクロリド (PAC)、または対応するブロミド、フルオリド、またはヨージドなどのポリアルミニウムハライド、ポリアルミニウムスルホシリカート (PASS) などのポリアルミニウムシリカート、ならびに、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、硫酸アルミニウムカリウム、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、硫酸銅およびその組み合わせを含む水溶性金属塩が含まれる。

10

【0077】

実施形態において、凝集剤は、樹脂 (複数可) の Tg 未満である温度で混合物に加えられてもよい。凝集剤は、混合物中の樹脂の、例えば、約 0.1 重量% から約 10 重量%、約 0.2 重量% から約 8 重量% の量で混合物に加えられてもよい。

20

【0078】

所望の粒径が得られるまで、粒子を凝集させてもよい。粒径は、成長過程の間、例えばコールターカウンターを用いて平均粒径についてモニターすることができる。凝集は、高温を維持する、または、温度を例えば約 40 から約 100 に徐々に上げ、約 0.5 時間から約 6 時間、約 1 時間から約 5 時間の時間、攪拌を維持しながらこの温度に混合物を保持することにより進めて、凝集粒子を得てもよい。所望の寸法に到達したら、任意選択のシェル樹脂を加えることができる。

【0079】

トナー粒子の所望の最終寸法が達成されたら、混合物の pH を塩基で約 3 から約 10、約 5 から約 9 の値に調節してもよい。pH の調節は、トナー粒子の成長を凍結する、すなわち停止するために使用してもよい。トナーの成長を停止するために使用される塩基は、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、その組み合わせなど) などの任意の適切な塩基を含んでもよい。実施形態において、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) などのキレート化剤を、上に示した所望値に pH を調節するのを助けるために加えてもよい。

30

【0080】

シェル

実施形態において、凝集の後であるが、しかし融合の前に、樹脂被膜を凝集した粒子に施してその上にシェルを形成してもよい。任意の 1 種または複数の樹脂もシェルとして使用されてもよい。

40

【0081】

シェル樹脂を、当業者の理解の範囲内の任意の方法によって凝集した粒子に塗布してもよい。実施形態において、シェルを形成するために使用される樹脂は、上記の任意の界面活性剤を含む乳剤中であってよい。乳剤は、当該分野で公知の通り、または上記の通り樹脂を含んでもよい。

【0082】

凝集した粒子を覆うシェルの形成は、約 30 から約 80、約 35 から約 70 の温度に加熱しながら行ってよい。シェルの形成は、約 5 分から約 10 時間、約 10 分から約 5 時間の時間で行ってもよい。

【0083】

50

シェルは、ラテックス粒子の約 10 重量 % から約 40 重量 %、ラテックス粒子の約 20 重量 % から約 35 重量 % の量で存在してもよいが、その範囲外の量も使用することができる。

【0084】

実施形態において、トナー粒子の最終寸法は、約 8 μm 未満、約 7 μm 未満、約 6 μm 未満の寸法であってもよい。

【0085】

融合

所望の粒径への凝集および任意選択のシェルの塗布の後、次に粒子を所望の最終形状に融合してもよい。融合は、例えば、トナー粒子を形成するのに使用される樹脂の T_g 以上であってよい、約 45 から約 100、約 55 から約 99 の温度に混合物を加熱することによって達成される。融合は、約 0.01 から約 9 時間、実施形態において約 0.1 から約 4 時間の時間をかけて遂行してもよい。

10

【0086】

凝集および / または融合の後、混合物は約 20 から約 25 などの室温に冷却してもよい。冷却は、所望に応じて、速くても遅くてもよい。適切な冷却方法は、反応器のまわりのジャケットへの冷水の導入を含んでもよい。冷却後、トナー粒子は、場合によって水で洗浄し、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切な任意の方法によって達成することができる。

20

【0087】

添加剤

実施形態において、望ましい場合または必要な場合、トナー粒子は他の任意選択の添加剤を含んでもよい。例えば、トナーは、正または負の電荷制御剤を、例えば、トナーの約 0.1 から約 10 重量 %、トナーの約 1 から約 3 重量 % の量で含んでもよい。適切な電荷制御剤の例には、アルキルピリジニウムハライドを包括する第四級アンモニウム化合物；重硫酸塩；米国特許第 4,298,672 号明細書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 号明細書に開示されているものを含む有機スルファートおよびスルホナート組成物；セチルピリジニウムテトラフルオロボラート；ジステアリルジメチルアンモニウムメチルスルファート；BONTROL E84（商標）または E88（商標）（オリエント化学工業株式会社）などのアルミニウム塩；その組み合わせなどが含まれる。

30

【0088】

流動補助添加剤を含む形成の後に、トナー粒子に外部添加剤粒子を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もよい。添加剤の例には、例えば、酸化チタン、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化スズ、その混合物などの金属酸化物；アエロジル（登録商標）などのコロイド性および非晶性シリカ、ステアリン酸亜鉛およびステアリン酸カルシウムを包括する脂肪酸の金属塩、または UNILIN 700 などの鎖状アルコールおよびその混合物が含まれる。

【0089】

外部添加剤のそれぞれは、トナーの約 0.1 重量 % から約 5 重量 %、トナーの約 0.2 5 重量 % から約 3 重量 % の量で存在してもよいが、添加剤の量はこの範囲外であってもよい。

40

【0090】

適切な添加剤は、米国特許第 3,590,000 号明細書、第 3,800,588 号明細書および第 6,214,507 号明細書に開示されているものを含む。

【0091】

実施形態において、本開示のシェルを有する乾燥トナー粒子は、外表面添加剤を除いて、以下の特性を有することができる。（1）約 3 から約 25 μm の体積平均直径（「体積平均粒径」とも呼ばれる）；（2）約 1.05 から約 1.55 の数平均幾何学径分布（ GSD_n ）および / または体積平均幾何学径分布（ GSD_v ）；および（3）約 0.93 か

50

ら約 1 の円形度（例えば、シスメックス F P I A 2100 アナライザーを用いて測定して）。トナー粒子の特性は、ベックマン・コールター・マルチサイザー 3 などの任意の適切な技法および装置によって求めることができる。

【0092】

本明細書において記載されるように製造された結晶性樹脂を含む、対象とするトナーは、任意の公知のゼログラフィーもしくは電子写真装置または他の画像化装置において使用されてもよい。

【0093】

主題は、ここで、以下の非限定的な実施例において例示される。特に断らなければ、部および百分率は重量による。

【実施例】

【0094】

実施例 1 蒸留液 I I 用に再使用される蒸留液 I および D I W (A m m I I I は該当しない)

6 部の M E K、1 部の I P A、0.16 部のアンモニア N H ₄ O H (I) および 5 部の D I W I を秤量し、150 r p m 未満の 2 L フラスコへ装填して混合物を形成した。10.4 の酸価 (A V) を有する 10 部の結晶性ポリエステル樹脂を 250 r p m でフラスコに加えた。パッチ温度は 65 に設定した。65 で 30 分樹脂を溶解した後、さらに 0.31 部の新鮮な 10 % N H ₄ O H 溶液 (A m m I I) を樹脂分散液へ 2 分以内に装填した。中和比は 10 % N H ₃ としして計算し、10 % N H ₃ の量 (部) は以下の式に基づいて計算した：

$$10 \% N H _ { 3 } = \text{中和比} * \text{樹脂の量 (部)} * A V * 0.303 * 0.01.$$

【0095】

149 % の中和比を使用した。混合物を 10 分間攪拌した。次いで 65 の 15 部の D I W I I をフラスコに 60 分以内にポンプ注入した。処方を表 1 にリスト化する。

【0096】

【表 1】

C P E 溶媒再利用のための調合

化学物質	部	百分率 (%)	量 (g)
C P E 樹脂	10.0	26.69	200
¹ M E K	6.0	16.01	120
¹ I P A	1.0	2.67	20
¹ A m m I	0.16	0.4	3.2
¹ D I W I	5	13.34	100
A m m I I	0.31	0.8	6.2
² D I W I I	15	40.03	300
合計	37.5	100.00	749.4

¹蒸留液 I 中の項目および²蒸留液 I I 中の項目。

【0097】

D I W I I の後に製造した乳剤は、ナノトラック粒径アナライザーによって測定して 148 n m の粒径 (D ₅₀) を有していた。D ₉₅ および幅を、粒径分布を評価するために使用し、そのデータは表 3 に示す。

【0098】

実施例 2 蒸留液 I の再使用および蒸留液 I I の再製品化

実施例 1 の材料および方法を実施して、転相前の樹脂混合物を得た。

【0099】

G C (表 2) によって測定した蒸留液組成によれば、蒸留液 I I は、2.76 重量%の M E K、4.27 重量%の I P A、0.0943 重量%の A m m I I I および 92.88 重量%の D I W を含む。

【0100】

【表 2】

G C によって測定した蒸留液組成

	M E K (重量%)	I P A (重量%)	N H ₃ (重量%)	D I 水 (重量%)	
蒸留液 I	59.21	7.56	0.1915	32.12	10
蒸留液 I I	2.76	4.27	0.0943	92.88	

【0101】

15 部の蒸留液 I I を、表 2 に提示したデータに基づいて新鮮な M E K、I P A、アンモニアおよび D I W を用いて調製し、65 に加熱し、樹脂混合物を含むフラスコに 60 分以内にポンプ注入して転相を誘発した。調製した蒸留液 I I を加えた後に製造した O / W 乳剤は、ナノトラック粒径アナライザーによって測定して 156 nm の粒径 (D₅₀) を有していた。粒径および集団のデータを表 3 に提示する。

【0102】

実施例 3 実際の蒸留液 I および I I

20

P I E からの蒸留液 I を秤量し、表 1 の蒸留液 I の処方による量に達するように新鮮な化学物質を償った。そうでなければ、実施例 1 の材料および方法を実施して樹脂混合物を形成した。

【0103】

P I E からの蒸留液 I I を分析し、表 2 の蒸留液 I I の処方に基づいて必要に応じて補った。次いで、表 1 の調合物中の D I W I I を置き換えた、15 部のそのように製造した蒸留液 I I を 65 に加熱し、溶解した樹脂を含むフラスコに 60 分以内に注入した。実際の蒸留液 I I が転相を誘発した後に製造した乳剤は、ナノトラック粒径アナライザーによって測定して 151 nm の粒径 (D₅₀) を有していた。粒径および集団のデータを表 3 に提示する。

30

【0104】

【表 3】

粒径データ

試料	D ₅₀ (nm)	D ₉₅ (nm)	幅 (nm)
実施例 1	148	234	80
実施例 2	156	290	110
実施例 3	151	251	90

40

【0105】

表 3 から、純粋な D I W を用い A m m I I I を用いないで完成した実施例 1 のラテックスと比較して、調製した蒸留液 I I または実際の蒸留液 I I のいずれかを用いて完成した実施例 2 および 3 で製造したラテックスは一貫した粒径を有することが観察された。これは、樹脂中和比が、主として A m m I (蒸留液 I からの) および A m m I I (装填した新鮮なアンモニア) に基づくことを示唆する。A m m I I I は無視してよく、最終粒径にはほとんど影響を及ぼさない。塩基量に対する C P E 粒径の高い感度を考慮すると、蒸留液 I および I I の両方を C P E P I E において使用することができ、A m m I および I I のみを、樹脂中和比の計算に考慮する必要がある。また、この結果から、再使用する塩基量および樹脂中和比を、C P E ラテックス粒径を制御するために使用してもよ

50

いことが確認される。

フロントページの続き

- (72)発明者 ヤンジア・ズオ
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 ピカデリー・スクエア 2 3
- (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 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