

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4865420号
(P4865420)

(45) 発行日 平成24年2月1日 (2012. 2. 1)

(24) 登録日 平成23年11月18日 (2011. 11. 18)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 G 9/08 (2006. 01)

G O 3 G 9/08 3 6 8

G O 3 G 9/087 (2006. 01)

G O 3 G 9/08 3 8 1

G O 3 G 9/08 3 1 1

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2006-175318 (P2006-175318)	(73) 特許権者	596170170
(22) 出願日	平成18年6月26日 (2006. 6. 26)		ゼロックス コーポレイション
(65) 公開番号	特開2007-11347 (P2007-11347A)		XEROX CORPORATION
(43) 公開日	平成19年1月18日 (2007. 1. 18)		アメリカ合衆国、コネチカット州 068
審査請求日	平成21年6月24日 (2009. 6. 24)		56、ノーウォーク、ビーオーボックス
(31) 優先権主張番号	11/171, 463		4505、グローバー・アヴェニュー 4
(32) 優先日	平成17年7月1日 (2005. 7. 1)		5
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相対湿度感受性改良のためのシリケートクレー粒子を含有するトナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コアとその上のシェル層を有するトナー粒子を含むエマルジョン凝集トナーであって、前記コアが、シリケートクレー粒子を含むバインダー及び少なくとも1種の着色剤を含み、前記シェル層がシリケートクレー粒子を含まないバインダーを含み、前記シリケートクレー粒子が、5 nm～500 nmの平均粒度と、10 m²/g～400 m²/gの比表面積を有し、前記トナー粒子が5～9 μmの平均粒度を有し、前記コアが、ポリマーバインダーのラテックスとしてのバインダー、着色剤分散液としての少なくとも1種の着色剤、及びシリケートクレー粒子を含有するシリケートクレー粒子分散液、を含むエマルジョンから誘導される、エマルジョン凝集トナー。

【請求項 2】

コアとその上のシェル層を有するエマルジョン凝集トナーの相対湿度感受性の改良方法であって、前記コアが、シリケートクレー粒子を含むバインダー及び少なくとも1種の着色剤を含み、前記シェル層がシリケートクレー粒子を含まないバインダーを含み、前記方法が以下の工程；

シリケートクレー粒子及び水を含むシリケートクレー粒子分散液を形成する工程、及び前記バインダー、少なくとも1種の着色剤、及びシリケートクレー粒子を含有するシリケートクレー粒子分散液から前記コアを形成し、その後前記シェル層をその上に形成する工程、

ここで、前記シリケートクレー粒子が、5 nm～500 nmの平均粒度と、10 m²/g

～400m²/gの比表面積を有し、トナー粒子が、5～9μmの平均粒度を有することを特徴とする前記改良方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

トナー粒子中にシリケートクレイ粒子、好ましくはアルミノシリケート粒子を含ませることによって相対湿度に対する改良された感受性を有するトナー、および該トナー、好ましくはエマルジョン凝集トナーを含有する現象剤を本発明において開示する。

【背景技術】

【0002】

エマルジョン凝集トナーの1つの主なタイプは、アクリレート系、例えば、スチレンアクリレートトナー粒子であるエマルジョン凝集トナーを含む。例えば、米国特許第6,120,967号を参照されたい、該米国特許は、1つの例として、その全体を参考として本明細書に合体させる。

エマルジョン凝集方法は、上記樹脂粒子(例えば、直径で約5～約500ナノメートルの小粒度を有する)のエマルジョンラテックスを、上記樹脂を必要に応じて溶媒と一緒に水中で加熱することによって或いはエマルジョン重合法を使用して水中ラテックスを調製することによって形成させることを典型的に含む。必要に応じてさらなる樹脂も一緒に水中に分散させた、例えば、顔料の着色剤分散液を別個に調製する。該着色剤分散液を、上記エマルジョンラテックス混合物に添加し、その後、凝集剤または錯化剤を添加して凝集トナー粒子を形成させる。該凝集トナー粒子は、必要に応じて加熱して凝集/融合を可能にし、それによって凝集し融合したトナー粒子を得る。

米国特許第5,462,828号は、優れた光沢および低定着温度での高定着特性を提供する、約5,000未満の数平均分子量、約10,000～約40,000の質量平均分子量および6よりも高い分子量分布を有するスチレン/n-ブチルアクリレートコポリマー樹脂を含むトナー組成物を記載している。

アクリレート系エマルジョン凝集トナーにおいて継続している課題は、そのようなトナーが、典型的に、官能基、例えば、アクリル酸を有して粒子を水性相で安定させており、それによって上記粒子を形成せしめていることである。そのような官能基を含ませることは、所望するよりも高い低相対湿度(RH)ゾーン電荷(本明細書において使用するときの低RHゾーンとは、約10℃の温度で15%のRH条件を称する)を有するトナー粒子を生じ得る。この効果に対処する努力は、トナー粒子外表面上への外部添加剤被覆率を増大させることを含んでいるが、そのようなことは、製造コストの増大、上昇させた最低定着温度の必要性等のような負の効果を有し得る。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0003】

本発明においては、改良された相対湿度感受性を有するトナー粒子、好ましくはエマルジョン凝集トナー粒子を開示する。各実施態様において、上記トナーは、バインダー、好ましくはアクリレート含有バインダー、少なくとも1種の着色剤、および上記バインダー中に分布させたシリケートクレイ粒子を含む。

さらなる実施態様においては、その上にシェル層を有するコアを有するトナー粒子を含むトナーを説明し、上記コアはバインダーおよび少なくとも1種の着色剤を含み、上記シェル層はバインダーを含み、上記コアバインダー、上記シェルバインダーまたはその双方は、これらバインダー中に分布させたシリケートクレイ粒子をさらに含む。

さらなる実施態様においては、トナーバインダー中にシリケートクレイ粒子を含ませ、該バインダーからトナー粒子を形成させることを特徴とする、バインダーと少なくとも1種の着色剤を含むトナーの相対湿度感受性の改良方法を説明する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0004】

10

20

30

40

50

本明細書において説明するトナー粒子は、ポリマーバインダー、少なくとも1種の着色剤、および上記バインダーの全体に亘って分布させたシリケートクレイ粒子からなる。また、好ましくは、ワックスを上記トナー粒子に含ませてもよい。

各実施態様においては、上記ポリマーバインダーは、好ましくは、アクリレート含有ポリマーバインダーを含む。上記バインダー用の特定のポリマー樹脂の具体的な例としては、例えば、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート)、ポリ(スチレン-アルキルメタクリレート)、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アルキルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(アルキルメタクリレート-アルキルアクリレート)、ポリ(アルキルメタクリレート-アリールアクリレート)、ポリ(アリールメタクリレート-アルキルアクリレート)、ポリ(アルキルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(アルキルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(エチルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(プロピルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(ブチルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(メチルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(エチルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(プロピルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(ブチルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(スチレン-イソプレン)、ポリ(メチルスチレン-イソプレン)、ポリ(メチルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(エチルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(プロピルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(ブチルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(メチルアクリレート-イソプレン)、ポリ(エチルアクリレート-イソプレン)、ポリ(プロピルアクリレート-イソプレン)、ポリ(ブチルアクリレート-イソプレン)、ポリ(スチレン-プロピルアクリレート)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-メタクリル酸)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-アクリロニトリル)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸)、および他の同様なポリマー類がある。

【0005】

好ましくは、バインダーは、スチレン-アルキルアクリレートバインダーを含む。より好ましくは、上記スチレン-アルキルアクリレートは、スチレン-ブチルアクリレートコポリマー樹脂、最も好ましくは、スチレン-ブチルアクリレート β -カルボキシエチルアクリレートポリマー樹脂である。好ましい実施態様においては、上記スチレン-ブチルアクリレート β -カルボキシエチルアクリレートポリマーは、約70～約85%のスチレン、約12～約25%のブチルアクリレート、および約1～約10%の β -カルボキシエチルアクリレートからなる。

上記高分子バインダーを製造するのに使用するモノマー類(オリゴマー類を含む)は限定されることはなく、使用するモノマー類としては、例えば、スチレン；メタクリレート類、ブチルアクリレート類、 β -カルボキシエチルアクリレート(β -CEA)等のようなアクリレート類；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；ジビニルベンゼン等のようなベンゼン類およびその他の任意の1種以上があり得る。既知の連鎖移動剤を使用してポリマーの分子量特性を調整し得る。連鎖移動剤の例としては、種々の適切な量の、例えば、全モノマーの約0.1～約10質量%、好ましくはモノマーの約0.2～約5質量%のドデカンチオール、ドデシルメルカプタン、オクタンチオール、四臭化炭素、四塩化炭素等がある。また、デカンジオールジアクリレートまたはジビニルベンゼンのような架橋剤を、モノマー系中に、例えば、約0.01質量%～約25質量%、好ましくは約0.5～約10質量%の有効量で含ませて高めの分子量ポリマーを得ることができる。

好ましい実施態様においては、モノマー成分は、上述した任意成分としての添加剤と一緒に、好ましくは、ラテックスエマルジョンとして調製し、その後、重合させて、例えば、約5nm～約500nm程度の小粒度ポリマー粒子を形成させる。上記モノマーおよび薬剤類は、任意成分としての適切な界面活性剤を使用してまたは使用しないで、ラテックスエマルジョンとして調製し得る。勿論、上記ラテックスポリマー粒子をモノマー類から調製する任意の他の適切な方法も制限されることなく使用し得る。

【0006】

各実施態様においては、上記バインダーは、上記バインダーが二峰性分子量分布(即ち、少なくとも2つの異なる分子量範囲における各分子量ピーク)を有するように、異なる分子量を有する2種のバインダー物質の混合物からなり得る。例えば、1つの実施態様においては、上記バインダーは、第1の低めの分子量バインダーと第2の高分子量バインダーからなる。第1バインダーは、好ましくは、例えば、約1,000～約30,000、とりわけ約5,000～約15,000のゲル透過クロマトグラフィー(GCP)により測定したときの数平均分子量(Mn)、例えば、約1,000～約75,000、とりわけ約25,000～約40,000の質量平均分子量(Mw)、および、例えば、約40℃～約75℃のガラス転移温度を有する。第2バインダーは、好ましくは、例えば、MwおよびMnにおいて1,000,000を超える実質的に高めの数平均および質量平均分子量、および、例えば、約35℃～約75℃のガラス転移温度を有する。ガラス転移温度は、例えば、バインダー中のアクリレートの量を調節することによって調整し得る。例えば、高めのアクリレート含有量は、バインダーのガラス転移温度を低下させ得る。第2バインダーは、高度のゲル化および上記ラテックスの高分子量に基づき、ゲル、即ち、高架橋ポリマーと称し得る。この実施態様においては、上記ゲルバインダーは、バインダー全体の約0質量%～約50質量%、好ましくはバインダー全体の約8質量%～約35質量%の量で存在し得る。

10

第1バインダー全体に亘って分布させたバインダーのゲル部分は、トナーの光沢特性を調整するのに使用し得る。ゲルバインダーの量が多いほど、光沢は一般に低い。

【0007】

20

両高分子バインダーは、同じモノマー物質から誘導し得るが、例えば、高い方の分子量のポリマー中に多めの量の架橋を含ませることにより、異なる分子量を有するように調整し得る。第1の低めの分子量のバインダーは、任意の上述したポリマーバインダー物質の中から選択し得る。第2のゲルバインダーは、第1バインダーと同一または異なるものであってもよい。例えば、第2のゲルバインダーは、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート)、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(スチレン-イソプレン)、ポリ(スチレン-アルキルメタクリレート)、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アルキルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(アルキルメタクリレート-アルキルアクリレート)、ポリ(アルキルメタクリレート-アリールアクリレート)、ポリ(アリールメタクリレート-アルキルアクリレート)、ポリ(アルキルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸)、およびポリ(アルキルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸)、および/またはこれらの混合物のような、高架橋物質からなり得る。好ましい実施態様においては、上記ゲルバインダーは、上記第1バインダーと同じであり、双方ともスチレンアクリレート、好ましくはスチレン-ブチルアクリレートである。第2ゲルバインダーの高めの分子量は、例えば、モノマー系中に多め量のスチレンを含ませ、モノマー系に多め量の架橋剤を含ませ、および/または少なめ量の連鎖移動剤を含むことによって得ることができる。

30

好ましくは、上記ゲルラテックスは、界面活性剤を含有する水相中に懸濁した約10～約400ナノメートル、より好ましくは約20～約250ナノメートルのサブミクロン架橋樹脂粒子を含む。

40

【0008】

さらなる実施態様においては、トナー粒子は、コア・シェル構造を有する。この実施態様においては、コアは、少なくとも上記バインダーと着色剤のような、トナー粒子材料を含む。コア粒子を形成させ、所望粒度に凝集させると、その後、薄い外部シェルをコア粒子上に形成させる。シェルは、好ましくは、バインダー物質のみからなるが、他の成分も必要に応じてシェルに含ませ得る。シリケートクレール粒子は、コアバインダー、シェル層バインダーまたはその双方中に分布させ得る。

シェルは、好ましくは、コア粒子ラテックスと同じラテックス樹脂からなるが、シェルは、好ましくは、ゲルラテックス樹脂を含まない。シェルラテックスは、上記で特定した任意のポリマーからなり得るが、該ポリマーは、好ましくはスチレンアクリレートポリマ

50

一、より好ましくはスチレン-ブチルアクリレートポリマーである。シェルラテックスは、トナー凝集物に、バインダー物質全体の約5～約40質量%の量、好ましくはバインダー物質全体の約5～約30質量%の量で添加し得る。好ましくは、トナー凝集物上のシェル即ちコーティングは、約0.2～約1.5 μm 、好ましくは約0.5～約1.0 μm の厚さを有する。

コアおよび存在する場合のシェルを含むバインダーの総量は、好ましくは、固形分基準でトナー粒子(即ち、外部添加剤を除いたトナー粒子)の約60～約95質量%、好ましくはトナー粒子の約70～約90質量%の量である。

【0009】

適切な着色顔料、染料およびこれらの混合物のような種々の適切な着色剤を使用し得る。適切な例としては、例えば、REGAL 330カーボンブラックのようなカーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、アニリンブラック、Chrome Yellow、Zinc Yellow、SICOFAST Yellow、SUNBRITE Yellow、LUNA Yellow、NOVAPERM Yellow、Chrome Orange、BAYPLAST Orange、Cadmium Red、LITHOL Scarlet、HOSTAPERM Red、FANAL PINK、HOSTAPERM Pink、LUPRETON Pink、LITHOL Red、RHODAMINE Lake B、Brilliant Carmine、HELIOGEN Blue、HOSTAPERM Blue、NEOPAN Blue、PV Fast Blue、CINQUASSI Green、HOSTAPERM Green、二酸化チタン、コバルト、ニッケル、鉄粉、SICOPUR 4068 FF、およびMAPICO Black(Columbia社)、NP608およびNP604(Northern Pigment社)のような酸化鉄類、BAYFERROX 8610(Bayer社)、M08699(Mobay社)、TMB-100(Magnox社)、これらの混合物等がある。

着色剤、好ましくは、カーボンブラック、シアン、マゼンタおよび/またはイエロー着色剤は、トナーに所望カラーを付与させるのに十分な量で混入する。一般に、顔料または染料は、固形分基準でトナー粒子の約2質量%～約35質量%、好ましくは約4質量%～約25質量%、より好ましくは固形分基準でトナー粒子の約4質量%～約15質量%の範囲の量で使用する。勿論、各カラー用の着色剤は異なるので、各タイプのカラートナー中に存在する着色剤の量は、典型的に異なっている。

上記ラテックスポリマーバインダーおよび着色剤以外に、トナーは、好ましくは、ワックス分散物も含有する。ワックスは、トナー配合物に、トナーオフセット抵抗性、例えば、定着機ロールからの、とりわけ低オイルまたは無オイル定着機設計におけるトナー剥離を援助するために添加する。エマルジョン凝集(EA)トナー、例えば、スチレン-アクリレートEAトナーにおいては、Baker Petrolite社から入手し得るPOLYWAX^R系のワックスのような線状ポリエチレンワックス類が有用である。勿論、ワックス分散物は、ポリプロピレンワックス類、当該技術において公知の他のワックス類、およびワックス混合物も含み得る。

ワックスをトナー中に混入するには、ワックスが水中での固形ワックス水性エマルジョンまたは分散液の形にあるのが好ましく、固形ワックスの粒度は、通常、約100～約500 nmの範囲である。

トナーは、例えば、固形分基準で、トナーの約5～約15質量%のワックスを含有し得る。好ましくは、トナーは、約8～約12質量%のワックスを含有する。

【0010】

また、シリケートクレイ粒子を上記トナー粒子に添加して、トナー粒子のバインダー中に分布させる。シリケートクレイ粒子は、コア・シェルトナー粒子構造内のトナーコア粒子およびシェル層の1つ或いは双方のバインダー中に分布させ得る。好ましいシリケートクレイとしては、カオリンクレイのようなアルミノシリケートクレイを挙げることができる。カオリンクレイは、チャイナクレイまたは製紙用クレイとしても知られている。カオリンクレイは、鉱物カオリナイト、アルミノシリケートからなり、約46%のシリカ、約40%のアルミナおよび約14%の水の組成を有するアルミナの水和シリカである。適切なカオリンクレイ粒子の例は、Huber 80、Huber 90、Polygloss 80およびPolygloss90である。他の適切な天然精製カオリンクレイの例は、R.T. Vanderbilt Company社からのDIXIECLAY^R、PAR^R、BILT-PLATES^R 156である。

カオリンクレイにおけるように、シリケートクレイは、好ましくは、水和されている。また、シリケートクレイは、無機または有機物質により処理し得る。

使用し得る他のシリケートクレーとしては、ヘクトライト(Hectorite)としても知られているケイ酸マグネシウムのようなベントナイトクレーがある。また、シリケートクレーは、モンモリロナイトとしても知られているケイ酸アルミニウム・マグネシウムであり得る。ケイ酸アルミニウム・マグネシウムクレーの例としては、Rockwood Additives社(英国)からのGELWHITE^R MAS 100(SC)、GELWHITE^R MAS 101、GELWHITE^R MAS 102、GELWHITE^R MAS 103、GELWHITE^R L、GELWHITE^R GP、BENTOLITE^R MBおよびCLOISITE^R Na+のような天然精製シリケートがある。また、ケイ酸アルミニウム・マグネシウムクレーは、第四級アンモニウム塩で変性した天然モンモリロナイトであるCLOISITE^R 10A、15A、20A、25A、30Bおよび93A、またはCLAYTONE^R HY、CLAYTONE^R SOのような有機剤(全てRockwood Additives社(英国)から入手し得る)によって処理し得る。他の有機変性モンモリロナイトは、例えば、Rockwood Additives社(英国)からのCLAYTONE^R 40、APA、AF、HT、HO、TG、HYおよび97である。ケイ酸マグネシウムの例としては、例えば、LAPONITE RD、LAPONITE RDS(無機ポリリン酸塩解こう剤を取込んでいる)、LAPONITE B(フルオロシリケート)、LAPONITE S(無機ポリリン酸塩解こう剤を取込んでいるフルオロシリケート)、LAPONITE DおよびDF(フッ素イオンで変性した表面)およびLAPONITE JS(無機ポリリン酸塩分散剤で変性したフルオロシリケート)のような合成層状シリケートマグネシウムがある(いずれもRockwood Additives社(英国)から入手し得る)。

10

【0011】

シリケートクレー粒子は、例えば、平均で約5nm～約500nm、好ましくは約10nm～約200nm程度の小粒度を有する。さらに、シリケートクレー粒子は、約10～約400m²/g、好ましくは約15～約200m²/gの比表面積を有し得る。

20

エマルジョン凝集トナー工程に添加するには、シリケートクレー粒子は、好ましくは、例えば、シリケートクレー粒子を、界面活性剤を使用しまたは使用しないで、水中に分散させて水性分散液を調製することにより、水性分散液として調製する。該分散液の固形分含有量は、制限されないが、好ましくは該分散液の約5～約35%である。

シリケートクレー粒子は、好ましくは、トナー粒子中に、トナー粒子の約2～約15質量%の総量(例えば、コア・シェル構造中のコアとシェル層双方の量を含む)、より好ましくはトナー粒子の約3～約10質量%の量で含ませる。

トナー粒子調製工程においてシリケートクレー粒子を含ませることにより、シリケートクレー粒子は、コア・シェル構造中のトナーコアおよびシェル層のいずれかまたはその双方におけるような、トナー粒子のバインダー中に分布するようにし得る。好ましくは、シリケートクレー粒子は、トナーバインダーおよび/またはトナーコア粒子および/またはトナーシェル層の全体に亘って実質的に均一に分布させる。

30

シリケートクレー粒子の存在は、とりわけ低湿度RHゾーンにおけるトナー粒子RH感受性を改善することを見出している。結果として、トナー粒子の低湿度RHゾーン電荷は、実質的に改善され、RH感受性比、即ち、高湿度RHゾーンにおけるトナー電荷対低湿度RHゾーンにおけるトナー電荷の比は、実質的に改善される。従って、シリケートクレーは、トナーバインダー中のアクリル酸官能基の存在効果に有効に対処し得る。

【0012】

また、上記トナーは、必要に応じて、凝固剤および/またはコロイド状シリカのような流動剤も含み得る。適切な任意成分としての凝固剤には、周知の凝固剤ポリアルミニウムクロライド(PAC)および/またはポリアルミニウムスルホシリケート(PASS)のような、当該技術において公知であるかまたは使用されている任意の凝固剤がある。好ましい凝固剤は、ポリアルミニウムクロライドである。凝固剤は、上記トナー粒子中に、外部添加剤を除き且つ乾燥質量基準において、トナー粒子の0～約3質量%、好ましくはトナー粒子のおよそ0よりも多く約2質量%までの量で存在する。流動剤は、存在する場合、SNOWTEX OL/OSコロイド状シリカのような任意のコロイド状シリカであり得る。コロイド状シリカは、上記トナー粒子中に、外部添加剤を除き且つ乾燥質量基準で、トナー粒子の0～約15質量%、好ましくはトナー粒子のおよそ0よりも多く約10質量%までの量で存在する。

40

また、上記トナーは、例えば、トナーの約0.1～約5質量%の有効な適切量で、アルキル

50

ピリジニウムハライドを含む第四級アンモニウム化合物、重硫酸塩、米国特許第4,338,390号に記載されているような有機硫酸塩およびスルホン酸塩組成物、セチルピリジニウムテトラフルオロボレート、ジステアリン酸ジメチルアンモニウムメチルスルフェート、アルミニウム塩または錯化物等のような、さらなる公知の正または負帯電添加剤も含み得る。

【0013】

上記トナーをエマルジョン凝集手法により調製するに当っては、1種以上の界面活性剤を当該工程において使用し得る。適切な界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性およびノニオン性界面活性剤がある。

ノニオン性界面活性剤としては、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硫酸塩およびスルホン酸塩、アビチン酸(abitic acid)、DOWFAX品目のアニオン性界面活性剤、およびNEOGEN品目のアニオン性界面活性剤がある。好ましいノニオン性界面活性剤の例としては、枝分れドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムから主としてなるDaichi Kogyo Seiyaku社から入手し得るNEOGEN RKがある。

カチオン性界面活性剤の例としては、ジアルキルベンゼンアルキルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムブロマイド、ベンズアルコニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド、 C_{12} 、 C_{15} 、 C_{17} トリメチルアンモニウムブロマイド、第四級化ポリオキシエチルアルキルアミンのハライド塩、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、Alkaril Chemichal Company社から入手し得るMIRAPOLおよびALKAQUAT、Kao社から入手し得るSANISOL(ベンズアルコニウムクロライド)等がある。好ましいカチオン性界面活性剤の例は、ベンジルジメチルアルコニウムクロライドから主としてなるKao Chemicals社から入手し得るSANISOL B-50である。

ノニオン性界面活性剤の例としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、メタロース(methalose)、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社から、IGEPAL CA-210、IGEPAL CA-520、IGEPAL CA-720、IGEPAL CO-890、IGEPAL CO-720、IGEPAL CO-290、IGEPAL CA-210、ANTAROX 890およびANTAROX 897として入手し得る)がある。好ましいノニオン性界面活性剤の例は、アルキルフェノールエトキシレートから主としてなるRhone-Poulenc社から入手し得るANTAROX 897である。

【0014】

任意の適切な方法を使用して、限定することなしに上記トナー粒子を調製し得る。好ましい実施態様においては、エマルジョン凝集手法を、エマルジョン凝集トナー粒子を調製するのに使用し得る。エマルジョン凝集手法は、バインダー(1種以上)を含有するラテックスエマルジョン、1種以上の着色剤、シリケートクレー粒子、任意成分としての1種以上の界面活性剤、任意成分としてのワックスエマルジョン、任意成分としての凝固剤および1種以上のさらなる任意成分としての添加剤を少なくとも凝集させて凝集物を調製する基本処理工程；必要に応じて、凝集コア粒子上にシェルを形成させる工程；その後、必要に応じて、凝集物を凝結または融合させる工程；および、その後、得られたエマルジョン凝集トナー粒子を回収し、必要に応じ洗浄し、必要に応じ乾燥させる工程を含む。

1つの例としてのエマルジョン/凝集/凝結法は、好ましくは、ラテックスバインダー、着色剤分散液、シリケートクレー粒子分散液、任意成分としてのワックスエマルジョン、任意成分としての凝固剤および脱イオン水の混合物を容器内で調製することを含む。混合物を、ホモジナイザーを使用して均質化されるまで攪拌し、次いで、反応器に移し、均質

化混合物を、例えば、少なくとも約45℃の温度に加熱し、そのような温度に所定時間保持して、トナー粒子の所望粒度への凝集を可能にする。その後、さらなるラテックスバインダーを添加して凝集コア粒子上にシェルを形成させ得る。所望粒度の凝集トナー粒子が得られた時点で、混合物のpHを調整してさらなるトナー凝集を抑制する。該トナー粒子を、例えば、少なくとも約90℃の温度にさらに加熱し、pHを低下させて、粒子を融合し球状化させる。その後、加熱機を停止し、反応器混合物を室温に冷却し、この時点で、凝集し凝結したトナー粒子を回収し、必要に応じて洗浄し、乾燥させる。

最も好ましくは、凝集および凝結後、粒子を所望サイズのオリフィスに通して湿式篩掛けし、大き過ぎる粒度を有する粒子を除去し、洗浄し所望pHに処理し、その後、例えば、1質量%未満の水分含有量に乾燥させる。

10

【0015】

各実施態様において、トナー粒子は、好ましくは、約1～約15 μm 、好ましくは約5～約9 μm の平均粒度を有する。粒度は、任意の適切な装置、例えば、通常のコールターカウンターを使用して測定し得る。円形度は、既知のMalvern Sysmex Flow Particle Image Analyzer FPIA-2100を使用して測定し得る。

また、トナー粒子は、好ましくは、(D80/D50)における上限幾何学容積標準偏差(GSDv)が好ましくは約1.15～約1.25範囲であるような粒度を有する。トナー粒子全体の50%の累積割合が得られる粒子直径は容積D50として定義され、84%の累積割合が得られる粒子直径は容量D84として定義される。これら上述した容積平均粒度分布指数GSDvは、累積分布中のD50およびD84を使用し示すことができ、容積平均粒度分布指数GSDvを(容積D84/容積D50)として表す。トナー粒子の上記上限GSDv値は、トナー粒子が極めて狭い粒度分布を有するように好ましく調製されていることを示唆している。

20

また、トナー粒度を調整し、トナー中の微細なトナー粒子と粗いトナー粒子双方の量を制限することも望ましくあり得る。トナー粒子は、例えば、約1.20～約1.30の低めの数比幾何学標準偏差(GSDn)による極めて狭い粒度分布を有する。

【0016】

トナー粒子は、好ましくは、形成させた後、外部添加剤と混合する。任意の適切な表面添加剤を使用し得る。好ましい外部添加剤としては、1種以上の SiO_2 ；例えば、 TiO_2 および酸化アルミニウムのような金属酸化物；および、例えば、脂肪酸の金属塩(例えば、ステアリン酸亜鉛(ZnSt)、ステアリン酸カルシウム)またはUNILIN 700のような長鎖アルコール類のような潤滑剤がある。一般に、シリカは、トナー流動性、摩擦増強、混合制御、現像および転写安定性の改良、並びに高トナーブロッキング温度のために、トナー表面に適用する。 TiO_2 は、相対湿度(RH)安定性の改良、摩擦制御、並びに現像および転写安定性の改良のために適用する。また、ステアリン酸亜鉛も本発明のトナーの外部添加剤として好ましく使用され、ステアリン酸亜鉛は潤滑特性を付与する。ステアリン酸亜鉛は、その潤滑特性に基づき、現像剤電導率および摩擦の増強、その双方をもたらす。さらに、ステアリン酸亜鉛は、トナーと担体粒子間の接触数を増大させることにより、高めのトナー帯電および帯電安定性を可能にする。ステアリン酸カルシウムおよびステアリン酸マグネシウムは、同様な機能をもたらす。最も好ましいのは、Ferro Corporation社から得られるZinc Stearate Lとして知られる商業的に入手可能なステアリン酸亜鉛である。外部表面添加剤は、コーティングの有無にかかわらず使用し得る。

30

40

最も好ましくは、トナーは、例えば、約0.5～約5質量%のチタニア(約10nm～約50nm、好ましくは約40nmの粒度)、約0.5～約5質量%のシリカ(約10nm～約50nm、好ましくは約40nmの粒度)、約0.5～約5質量%のスペーサー粒子を含有する。

【0017】

使用し得る表面処理シリカとしては、例えば、8ナノメートルの粒度とヘキサメチルジシラザン表面処理を有する、Cabosil Corporation社からのTS-530；HMDSでコーティングしたDeGussa/Nippon Aerosil Corporation社から入手し得るNAX50；アミノ官能化オルガノポリシロキサンでコーティングしたWacker Chemie社から入手し得るH2050EP；Cabot Corporation社から入手し得る、例えば、105～280 m^2/g 表面積を有するTG-709F、TG-308

50

F、TG-810G、TG-811F、TG-822F、TG-824F、TG-826F、TG-828FまたはTG-829FのようなCAB-0-SIL^Rヒュームドシリカ；いずれもNippon Aerosil社から入手し得る、例えば、RY50、NY50、RY200、RY200SおよびR202のようなPDMS-表面処理シリカ等がある。そのような通常の表面処理シリカは、トナー流動性、摩擦電荷増強、混合制御、現像および転写安定性の改良、並びに高トナーブロッキング温度のために、トナー表面に適用する。

適切な表面処理チタニア物質としては、例えば、16ナノメートル粒度とデシルシラン表面処理を有する、Tayca Corporation社からのMT-3103；Tayca Corporation社またはDegussa Chemicals社から入手し得、結晶性二酸化チタンコアからなるSMT5103；DTMS(デシルトリメトキシシラン)でコーティングしたMT500B；Degussa Chemicals社からの表面処理をしていないP-25；Titan Kogyo Kabushiki Kaisha(IK Inabata America Corporation, New York)社から入手し得る、イソブチルトリメトキシシラン(i-BTMS)処理疎水性チタニア等がある。そのような表面処理チタニアは、相対湿度(RT)安定性の改良、摩擦電荷制御並びに現像および転写安定性の改良のために、トナー表面に適用する。上記デシルトリメトキシシラン(DTMS)処理チタニアは、幾つかの実施態様においてとりわけ好ましい。

【0018】

第3の好ましい添加剤パッケージ成分は、スパーサー粒子である。スパーサー粒子、とりわけ、ラテックスまたはポリマースパーサー粒子は、例えば、米国特許出願公報第2004-0137352 A1号に記載されており、その内容全体を参考として本明細書に合体させる。

1つの実施態様においては、スパーサー粒子は、ラテックス粒子からなる。任意の適切なラテックス粒子を、限定することなしに使用し得る。例えば、ラテックス粒子は、ゴム、アクリル、スチレンアクリル、ポリアクリル、フッ化物またはポリエステルラテックスを含み得る。これらラテックス類は、コポリマーまたは架橋ポリマーであり得る。特定の例としては、45～550nm範囲の粒径と65℃～102℃範囲のガラス遷移温度を有する、Nippon Paint社からのアクリル、スチレンアクリルおよびフッ化物ラテックス(例えば、FS-101、FS-102、FS-104、FS-201、FS-401、FS-451、FS-501、FS-701、MG-151およびMG-152)がある。これらのラテックス粒子は、当該技術における任意の通常の方法により誘導し得る。適切な重合方法としては、例えば、エマルジョン重合、懸濁重合および分散重合があり、これら各方法は当業者にとって周知である。調製方法にもよるが、上記ラテックス粒子は、極めて狭い粒度分布或いは広い粒度分布を有し得る。後者の場合、調製したラテックスポリマーは、得られたラテックス粒子が適切な粒度を有して上述したようなスパーサーとして作用するように分類される。Nippon paint社から商業的に入手し得るラテックス粒子は、極めて狭い粒度分布を有し、後処理分類を必要としない(但し、そのような分類も必要であれば制限するものではない)。

さらなる実施態様においては、スパーサー粒子は、ポリマー粒子も含み得る。任意のタイプのポリマーを使用してこの実施態様のスパーサー粒子を調製し得る。例えば、ポリマーは、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、例えば、Soken Chemical Engineering社からの500～1500Kの分子量と120℃のガラス遷移温度開始を有する150nmのMP1451または300nmのMP116；フッ化PMMA；例えば、Pennwalt社からの300nmのKYNAR^R(ポリフッ化ビニリデン)；ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、例えば、Daikin社からの300nmのL2；またはメラミン、例えば、Nippon Shokubai社の300nmのEPOSTAR-S^Rであり得る。

好ましい実施態様においては、スパーサー粒子は、大粒度シリカ粒子である。即ち、好ましくは、スパーサー粒子は、上述したシリカおよびチタニア物質の平均粒度よりも大きい平均粒度を有する。例えば、この実施態様におけるスパーサー粒子は、ゾル・ゲルシリカ類である。そのようなゾル・ゲルシリカの例としては、例えば、X24、即ち、Shin-Etsu Chemical社から入手し得るヘキサメチルジシラザンで表面処理した150nmのゾル・ゲルシリカがある。

【0019】

トナー粒子は、必要に応じて、トナー粒子を担体粒子と混合することによって、現像剤組成物として調製し得る。トナー組成物と混合するのに使用し得る担体粒子の具体的な例としては、トナー粒子の極性と反対極性の電荷を摩擦電氣的に得ることができる粒子であ

る。従って、1つの実施態様においては、担体粒子は、負帯電しているトナー粒子が担体粒子およびその周辺に付着するために正極性を有するように選定し得る。そのような担体粒子の具体的な例としては、粒状ジルコン、粒状ケイ素、ガラス、スチール、ニッケル、鉄フェライト類、二酸化ケイ素等がある。さらに、担体粒子としては、ニッケルの結節性担体ビーズからなり、再生性凹凸を有する表面に特徴を有し、それによって比較的大きな外表面積を有する粒子を与える米国特許第3,847,604号に記載されているようなニッケルベリー状担体も使用し得る(該米国特許の開示は、その全体を本明細書に参考として合体させる)。他の担体は、米国特許第4,937,166号および第4,935,326号に記載されており、これら米国特許の開示は、その全体を参考として本明細書に合体させる。

選定した担体粒子は、コーティングの有無にかかわらず使用し得るが、コーティングは、一般に、ポリフッ化ビニリデン樹脂のようなフルオロポリマー；スチレン、メチルメタクリレートおよびトリエトキシシランのようなシランとのターポリマー；テトラフルオロエチレン、他の公知のコーティング等からなる。

本明細書における好ましい担体は、約0.5質量%～約5質量%、好ましくは約1.5質量%のメタクリレートとカーボンブラックからなる導電性ポリマー混合物でコーティングした粒度約35～75 μm のマグネタイトコアである。別の好ましい担体コアは、粒度約35～75 μm (ミクロン)の鉄フェライトコア、または、例えば粒度約50～約75 μm のスチールコアである。

担体粒子は、トナー粒子と種々の適切な組合せにおいて混合し得る。その濃度は、通常、約1質量%～約20質量%のトナーおよび約80質量%～約99質量%の担体である。しかしながら、当業者であれば、異なるトナーと担体の割合を使用しても、所望の特性を有する現像剤組成物を得ることができることを認識されたい。

【0020】

トナーは、公知の静電写真像形成方法において使用し得る。即ち、例えば、トナーまたは現像剤は、例えば電気摩擦的に帯電させ、感光体またはイオノグラフ受像体のような像形成部材上の反対帯電潜像に適用し得る。その後、得られたトナー像は、紙または透明シートのような像受入れ基体に、直接または中間輸送部材によって転写させ得る。その後、トナー像は、例えば加熱定着機ロールによる熱および/または圧力を加えることにより、像受入れ基体に定着させ得る。

以下、上記トナーを、下記の実施例によってさらに説明する。

【実施例】

【0021】

シリケートクレイ粒子分散液の調製：

アルミノシリケートとしての80グラムのカオリンクレイ(Huber社からのPOLYGLOSS 80)を2グラムのDOWFAX 2A1と400グラムの脱イオン水に添加した。溶液を、スチール球を使用して、15時間ボールミリングする。得られた溶液を篩分けして、スチール球を分別する。得られた分散液は、16.7質量%の固形分を有する。

5質量%シリケートクレイを含むトナーの調製：

164.4グラムの41.6質量%の固形分を有するスチレン/ブチルアクリレート/ β -カルボキシエチルアクリレート(β -CEA)ポリマーラテックス(ラテックス1)と66.98グラムの30.3質量%の固形分を有するPOLYWAX 725ワックスエマルジョンを、506.1グラムの脱イオン水に添加し、4,000rpmで作動するホモジナイザーを使用して攪拌する。その後、90.27グラムのREGAL 330カーボンブラック顔料分散液(17質量%の固形物)、72グラムの25質量%の固形分を有するスチレン/ブチルアクリレート/ β -カルボキシエチルアクリレート(β -CEA)ポリマーゲルラテックス(ラテックス2)および54.12グラムのシリケートクレイ分散液を上記混合物に添加し、引続き、3.06グラムのポリ塩化アルミニウム(PAC)と27.54グラムの0.02モル硝酸溶液を含有する30.6グラムの凝固剤混合物を滴下して添加する。凝固剤を添加するとき、ホモジナイザー速度を5,200rpmに上昇させ、均質化を5分間続ける。その後、混合物を49℃に加熱し、約220～約250rpmの攪拌速度下に約1.5～2時間保持する。次に、さらなる121.2グラムのラテックス1を反応器混合物に添加し、49℃でさらに30分間凝

集させて、コア粒子上にシェルを形成させ、約 $5.7\mu\text{m}$ (ミクロン)の全体容積平均粒径を有する粒子を得る。混合物を1M水酸化ナトリウムでpH6に調整し、凝集を中止させる。その後、混合物を 95°C に加熱し、引続き、0.3M硝酸溶液でpHを3.9に調整する。穏やかな攪拌を5時間続け、粒子を融合させ球状化する。Sysmex FPIA形状分析器でモニターしたときに、所望の形状が得られた時点で、pHを7.0にする。全体で5時間の終了後、反応器を停止し、混合物を室温に冷却する。

得られたトナー混合物は、約16.7%のトナー、約0.25%のアニオン性界面活性剤および約83%の水からなる。トナーは、約66%のラテックス1ポリマー、約10%のゲルラテックス(ラテックス2)ポリマー、約8%のカーボンブラック着色剤、約5%シリケートクレイおよび約11%のワックスからなる(いずれも質量パーセント)。トナー粒子は、約 $5.7\mu\text{m}$ (ミクロン)の容量平均粒径と約1.19のGSDvを有する。

10

粒子を、 63°C およびpH10で1回目の洗浄、室温の脱イオン水による次の3回の洗浄、次の 40°C およびpH4での洗浄、および室温の脱イオン水による最終洗浄の6回洗浄する。

【0022】

帯電性評価：

現像剤を、60mLガラスボトル内で、0.4グラムのトナーを10グラムの担体粒子(1.6質量%の10質量%カーボンブラック含有PMMAポリマーでコーティングした $65\mu\text{m}$ (ミクロン)粒度のマグネタイト粒子からなる)と混合することにより、4%のトナー濃度で調製する。現像剤の1部を高RHゾーン(約 28°C の温度で85%RH)において、他の1部を低RHゾーンにおいて、共に一夜状態調節する。トナー電荷(Q/D)を、60分の帯電において、電荷スペクトルグラフで測定する。

20

帯電性結果：

トナー電荷は、100V/cmの縦方向電界および30cmカラム長で操作する電荷スペクトルグラフで測定した。電荷は、ゼロ帯電点からのトナーのmmでの平均変位として測定した。また、トナー電荷は、mmでの変位に係数0.092を乗じることによって、 μm (ミクロン)当りのフェムトクーロン単位で示すこともできる。実施例トナーは、-4.8mmの低RHゾーン電荷および-2.3mmの高RHゾーン電荷(即ち、0.48の高RHゾーン対低RHゾーン比)を示した。比較例として、比較トナーにおいてシリケートクレイ粒子を省いた以外は、同じトナーを調製する。比較トナーは、-10.2mmの低RHゾーン電荷および-2.6mmの高RHゾーン電荷を示す(即ち、0.25の高RHゾーン対低RHゾーン比)を示す。明らかに、シリケートクレイ粒子を含むトナーは、高RHゾーン電荷に対する効果をほとんど有しないで、低RHゾーン電荷を劇的に低下させている。また、シリケートクレイ含有トナーは、改良された高RHゾーン対低RHゾーン比によって確認されるように、はるかに改良されたRH感受性を有している(より理想的なRH感受性を得るには、測定した比が1に近いほど望ましい)。

30

【0023】

上記で開示したおよび他の各種の特徴および機能、またはこれらの代替手段は、多くの他の種々の系または用途と望ましく組合せ得ることを認識されたい。また、各種の現在は予見または予期し得ない上記特徴および機能における代替手段、修正、変更または改良は、当業者であれば、引き続いてなし得ることであり、これらも特許請求の範囲に属するものとする。

40

フロントページの続き

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 リチャード ピー エヌ ヴェルジン

カナダ エル5エル 5シー3 オンタリオ ミシソーガ チェリントン クレッセント 351
5

(72)発明者 ダリル ヴァンプジーン

カナダ エル7エル 6エル6 オンタリオ バーリントン パスフィンダー ドライヴ 224
9

(72)発明者 クオン ヴォン

カナダ エル9シー 3エイチ5 オンタリオ ハミルトン アマンダ ストリート 45

審査官 中村 直子

(56)参考文献 特開平08-006295 (JP, A)

特表2003-515795 (JP, A)

特開2003-202708 (JP, A)

特開2004-004207 (JP, A)

特開2006-195467 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/08