

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5877737号  
(P5877737)

(45) 発行日 平成28年3月8日 (2016.3.8)

(24) 登録日 平成28年2月5日 (2016.2.5)

(51) Int. Cl.	F I
<b>G03G 9/087 (2006.01)</b>	G03G 9/08 381
<b>G03G 9/09 (2006.01)</b>	G03G 9/08 331
<b>G03G 9/08 (2006.01)</b>	G03G 9/08 361
	G03G 9/08 365

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2012-58467 (P2012-58467)	(73) 特許権者	596170170
(22) 出願日	平成24年3月15日 (2012.3.15)		ゼロックス コーポレーション
(65) 公開番号	特開2012-220951 (P2012-220951A)		XEROX CORPORATION
(43) 公開日	平成24年11月12日 (2012.11.12)		アメリカ合衆国、コネチカット州 068
審査請求日	平成27年3月10日 (2015.3.10)		56、ノーウォーク、ビーオーボックス
(31) 優先権主張番号	13/082, 742		4505、グローバー・アヴェニュー 4
(32) 優先日	平成23年4月8日 (2011.4.8)		5
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	110001210
早期審査対象出願			特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
前置審査		(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
			2394

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー樹脂と不溶解性化合物の共乳化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの生物系ポリエステル樹脂を、少なくとも1つの水に不溶性の有機溶媒と接触させて有機相樹脂溶液を形成させること、

前記有機相樹脂溶液を、ワックス分散物および、顔料分散物を含有する、前記有機相樹脂溶液に不溶性の成分を含む水相と接触させること、

前記有機相樹脂溶液と前記水相を混合すること、

前記有機溶媒を蒸発させて前記ポリエステル樹脂でカプセル化された不溶性成分を含むラテックスエマルジョンを形成すること、を含み、

前記生物系ポリエステル樹脂が、イソソルビド、アゼライン酸、コハク酸のうち少なくとも1つを含むモノマーから誘導されたものである、プロセス。

10

【請求項 2】

前記モノマーが、エチレングリコール、プロピレングリコール、および1,3-プロパンジオールからなる群から選択されるアルコールをさらに含むことを特徴とする請求項1に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記溶媒が、メチルエチルケトン、ジクロロメタン、エチルアセタート、ヘキサン、およびその組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載のプロセス。

【請求項 4】

20

前記顔料が、カーボンブラック、二酸化チタン、Pigment Yellow 180、Pigment Yellow 12、Pigment Yellow 13、Pigment Yellow 17、Pigment Blue 15、Pigment Blue 15:3、Pigment Blue 15:4、Pigment Red 81:1、Pigment Red 81:2、Pigment Red 81:3、Pigment Yellow 74、Pigment Yellow 14、Pigment Yellow 83、Pigment Orange 34、Pigment Red 238、Pigment Red 122、Pigment Red 48:1、Pigment Red 269、Pigment Red 53:1、Pigment Red 57:1、Pigment Red 83:1、Pigment Violet 23、Pigment Green 7、およびその組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載のプロセス。

10

#### 【請求項 5】

前記ワックスが、直鎖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、官能化ポリエチレンワックス、官能化ポリプロピレンワックス、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、ポリブテンワックス、およびその組み合わせからなる群から選択されるポリオレフィンであることを特徴とする請求項 1 に記載のプロセス。

#### 【請求項 6】

20

前記水相が、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、およびその組み合わせからなる群から選択される中和剤をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のプロセス。

#### 【請求項 7】

前記水相が界面活性剤をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のプロセス。

#### 【請求項 8】

前記ラテックスが、5%～50%の固体含有量、および10nm～500nmの粒子サイズを有することを特徴とする請求項 1 に記載のプロセス。

#### 【請求項 9】

前記蒸発が前記混合物を50 に加熱することによって完成されることを特徴とする請求項 1 に記載のプロセス。

30

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

トナーの調製のための多くのプロセスは同業者にとって想定内である。乳化凝集(EA)はその一方法である。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

ポリエステルEA超低溶融(ULM)トナーは非晶質および結晶質ポリエステル樹脂を用いて調製された。

40

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0003】

トナーの形成に用いられる多くのポリマー材料は化石燃料に基づき、温暖化ガスの増加および環境中の非分解材料の蓄積を招く。化石燃料原材料の必要性を小さくするために生物系ポリエステル樹脂を用いてトナーが作られた。生物系樹脂に伴って発生することのある一つの課題は、トナー粒子中の顔料および/またはワックスを含んで、不溶解性材料を含むのが困難となる可能性があることである。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0004】

50

本開示のプロセスは、少なくとも1つのポリエステル樹脂を少なくとも1つの水に不溶性の有機溶媒と接触させて有機相を形成すること、有機相をワックス分散物、顔料分散物、およびその組み合わせからなる群から選択される有機相に不溶性の成分を含む水相と接触させること、有機相と水相を混合し、有機溶媒を蒸発させて樹脂と不溶性成分を含むラテックスを形成すること、を含む。

【0005】

本開示のプロセスは、脂肪族二量体酸、脂肪族二量体ジオール、D-イソソルビド、ナフタレンジカルボン酸、アゼライン酸、コハク酸、シクロヘキサンジオン酸、ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、グルタミン酸、およびその組み合わせなどのモノマーを含む生物系樹脂を含む少なくとも1つのポリエステル樹脂を、少なくとも1つの水に不溶性の有機溶媒と接触させて有機相を形成させること、有機相を、ワックス分散物、顔料分散物、およびその組み合わせなどの有機相に不溶性の成分を含む水相と接触させること、有機相と水相を混合すること、有機溶媒を揮発させて樹脂でカプセル化された不溶性成分を含むラテックスを形成すること、を含む。

10

【0006】

本開示のプロセスは、少なくとも1つのポリエステル樹脂を、少なくとも1つの水に不溶性の有機溶媒と接触させて有機相を形成させること、有機相を、ワックス分散物、顔料分散物、およびその組み合わせなどの有機相に不溶性の成分を含む水相と接触させること、有機相と水相を混合すること、有機溶媒を揮発させて樹脂でカプセル化された不溶性成分を含むラテックスを形成すること、ラテックスを任意の着色剤、任意のワックス、および他のトナー添加剤と接触させること、ラテックスをトナー添加剤と凝集させて凝集粒子を形成すること、凝集粒子を一体化してトナー粒子を形成すること、トナー粒子を回収すること、を含む。

20

【0007】

E Aトナーは、乳化凝集(E A)プロセス中に顔料および/またはワックスを加えることができる。トナー粒子に不溶性材料を組み込むことは困難であることを実証できる。例えば、顔料はE Aプロセスおよび/またはトナー製造プロセスの洗浄段階中に拒絶されることがあり、それによってトナーの最終色が変化する。本開示のプロセスはこれらの課題のいくつかを回避することができる。

【0008】

30

生物系樹脂または生成物は、全体または部分的に生物生成物または再生可能な家内農業材料(植物、動物、または海産材料を含む)および/または森林材料から構成することのできる市販および/または工業製品(食品または飼料以外)を含む。

【0009】

トナーを形成するために用いられる樹脂は生物系樹脂を含む。生物系樹脂は石油化学の代わりに植物油などの生物資源から誘導される樹脂または樹脂処方である。環境に対する影響の少ない再生可能なポリマーとして、基本的な利点は有限の石油化学資源の依存が低減され、環境から炭素を隔離することである。生物樹脂は樹脂の少なくとも一部が動物、植物、その組み合わせ等などの天然の生物材料から誘導される樹脂を含む。

【0010】

40

生物系樹脂は天然のトリグリセリド植物油(例えば、菜種油、大豆油、ヒマワリ油)、またはカシューナッツ殻液(CNSL)などのフェノール性植物油、その組み合わせ等を含む。生物系樹脂は、非晶質樹脂とすることができる。適切な生物系非晶質樹脂は、ポリエステル、ポリアミド、ポシイミド、ポリイソブチラート、およびポリオレフィン、その組み合わせ等を含む。

【0011】

非晶質生物系ポリマー樹脂の例は、脂肪族二量体酸または大豆油のジオール、D-イソソルビド、および/またはL-チロシンおよびグルタミン酸などのアミノ酸を含むモノマーから誘導されたポリエステルを含む。

【0012】

50

適切な生物系ポリマー樹脂は、脂肪族二量体酸またはジオール、D - イソソルビド、ナフタレンジカルボン酸、例えば、アゼライン酸、コハク酸、シクロヘキサンジオン酸、ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、グルタミン酸、およびその組み合わせなどのジカルボン酸、および任意にエチレングリコール、プロピレングリコール、および1, 3 - プロパンジオールを含むモノマーから誘導されたポリエステルを含む。前述の生物系樹脂の組み合わせを用いることができる。

#### 【0013】

ポリエステル樹脂は、触媒の存在下で、イソソルビドとコハク酸またはアゼライン酸、またはコハク酸とアゼライン酸の混合物の重縮合によって形成することができる。イソソルビドの量はポリエステル樹脂の約40～約60モル%、約42～約55モル%、約45～約53モル%とすることができる。二酸は、ポリエステル樹脂の約40～約60モル%、約42～約55モル%、約45～約53モル%量とすることができる。二酸がコハク酸とアゼライン酸の組み合わせであるとき、コハク酸の量はポリエステル樹脂の約30～約60モル%とすることができ、アゼライン酸の量はポリエステル樹脂の0以上～約20モル%とすることができる。

10

#### 【0014】

重縮合触媒はチタン酸テトラアルキル、ジアルキルスズ酸化物、テトラアルキルスズ、酸化ジアルキルスズ水酸化物、アルミニウムアルコキシド等を含む。触媒は出発物質である二酸またはジエステル基準で約0.001～約0.55モル%の量で使用されることができる。

20

#### 【0015】

また、非生物系ポリエステル樹脂を用いることもできる。適切な非生物系ポリエステル樹脂は、スルホン酸、非スルホン酸、結晶、非結晶樹脂、その組み合わせ等を含む。ポリエステル樹脂は直鎖、分岐、その組み合わせ等とすることができる。また、適切な樹脂は、非晶質ポリエステル樹脂と結晶質ポリエステル樹脂の混合物を含むこともできる。

#### 【0016】

樹脂は、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)で測定して、約1,000～約50,000、約2,000～約25,000の数平均分子量( $M_n$ )、GPCで測定して約2,000～100,000、約3,000～約14,000の重量平均分子量( $M_w$ )を有することができる。ポリエステル樹脂の分子量分布( $M_w / M_n$ )は約1～約6、約1.5～約4とすることができる。

30

#### 【0017】

樹脂は約30～約120、約40～約90、約45～約75のガラス転移温度( $T_g$ )を有することができる。コハク酸の量に対してより多くのアゼライン酸は樹脂の $T_g$ を低下させる。

#### 【0018】

ポリエステル樹脂は約90～約150、約95～約135、約100～約120の軟化点( $T_s$ )を有することができる。101～103の軟化点を有する樹脂は、105以上の軟化点を有する樹脂によって製造されたトナーよりも高い光沢を有するトナーを生成する。ポリエステル樹脂は約2～約30mg KOH/g、約9～約16mg KOH/g、約10～約14mg KOH/gの酸値を有することができる。

40

#### 【0019】

顔料または他の着色剤を含む他の不溶性材料をポリエステルラテックスの形成中に加えることができる。さまざまな既知の適切な着色剤、染料、顔料、染料の混合物、顔料の混合物、染料と顔料の混合物等などがトナーに含まれることができる。着色剤は、トナーの約0.1～約35重量%、約1～約15重量%、約3～約10重量%の量で加えることができる。

#### 【0020】

着色剤の例は、TiO<sub>2</sub>、REGAL 330(登録商標)およびNIPLEX(登録商標)35などのカーボンブラック、マグネタイト、コロンビアマグネタイト、MAPICO

50

BLACKS (登録商標) および表面処理されたマグネタイト、Pfizer マグネタイト、Bayer マグネタイト、Northern Pigment マグネタイト、Magnox マグネタイト等を含む。着色顔料として、シアン、マゼンタ、イエロー、オレンジ、レッド、グリーン、ブラウン、ブルー、またはその混合物を選択することができる。顔料または複数の顔料は一般に水系顔料分散物として用いられる。

#### 【0021】

顔料の特定例は、SUN Chemicals 製の SUNSPERSE 6000、FLEXIVERSE および AQUATONE 水系顔料分散物、Paul Uhlich & Company, Inc. から入手可能な HELIOGEN BLUE L6900 (商標)、PYLAM OIL BLUE (商標)、PYLAM OIL YELLOW (商標)、PIGMENT BLUE I (商標)、Dominion Color Corporation, Ltd., Tront, Ontario から入手可能な PIGMENT VIOLET I (商標)、PIGMENT RED 48 (商標)、LEMON CHROME YELLOW DCC1026 (商標)、および BON RED C (商標)、Hoechst から入手可能な NOVAPERM YELLOW FGL (商標)、HOSTAPERM PINK E (商標)、E. I. DuPont de Nemours & Company から入手可能な CINQUASIA MAGENTA (商標) 等を含む。マグネタイトの例は、2,9-ジメチル-置換キナクリドン、および色指標 CI 60710、CI Dispersed Red 15 等で識別されるアントラキノン染料である。シアンの具体例は銅テトラ(オクタデシルスルホンアミド)フタロシアニン、Pigment Blue 15:3、Pigment Blue 15:4、および色指標で CI 69810 等として識別される Anthrathrene Blue を含む。イエローの具体例はジアリリドイエロー 3,3-ジクロロベンジデンアセトアセトアニリド、CI Solvent Yellow 16 および Permanent Yellow FGL である。MAPICO BLACK (商標) の混合物およびシアン成分などの着色マグネタイトも着色剤として選択することができる。Sunsperse Carbon Black LHD9303 (Sun Chemicals)、Neopen Blue (BASF)、PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst)、Sunsperse Blue BHD6000 (Sun Chemicals)、Paliogen Blue 6470 (BASF)、Sudan II (Matheson, Coleman, Bell)、Sudan IV (Matheson, Coleman, Bell)、Sudan Orange 220 (BASF)、Paliogen Orange 3040 (BASF)、Ortho Orange OR2673 (Paul Uhlich)、Neopen Yellow (BASF)、Novoperm Yellow FG1 (Hoechst)、Permanent Yellow YE0305 (Paul Uhlich)、Sunsperse Yellow YHD6001 (Sun Chemicals)、Suco-Gelb L1250 (BASF)、Fanal Pink D4830 (BASF)、Cinquasia Magenta (DuPont)、Lithol Scarlet D3700 (BASF)、E.D. Toluidine Red (Aldrich)、Lithol Rubine Toner (Paul Uhlich)、Lithol Scarlet 4440 (BASF)、Oracet Pink RF (Ciba-Geigy)、Paliogen Red 3871K (BASF)、Paliogen Red 3340 (BASF)、前述の組み合わせ等などの着色染料など、他の既知の着色剤を選択することができる。さまざまな供給者から入手可能な他の顔料は、Pigment Yellow 74、Pigment Yellow 180、Pigment Yellow 12、Pigment Yellow 13、Pigment Yellow 17、Pigment Yellow 14、Pigment Yellow 83、Pigment Orange 34、Pigment Red 238、Pigment Red 122、Pigment Red 48:1、Pigment Red 81:1、Pigment Red 81:2、Pigment Ye

10

20

30

40

50

l l o w 7 4、P i g m e n t R e d 8 1、3、P i g m e n t R e d 2 6 9、P i g m e n t R e d 5 3 : 1、P i g m e n t R e d 5 7 : 1、P i g m e n t R e d 8 3 : 1、P i g m e n t V i o l e t 2 3、P i g m e n t G r e e n 7、P i g m e n t B l u e 1 5、これらの組み合わせ等として識別されるさまざまな種類の顔料を含む。

【 0 0 2 2 】

ポリエステルラテックスの形成の間にワックスを含む他の不溶性材料、または代わりに顔料を加えることができる。ワックスの単一の種類または2つ以上の異なるワックスの組み合わせを加えることができる。

【 0 0 2 3 】

ワックスはトナー粒子の約1～約25重量%、トナー粒子の約5～約20重量%存在することができる。

【 0 0 2 4 】

ワックスは約500～約20,000、約1,000～約10,000の平均分子量を有することができる。用いることのできるワックスは、例えば、直鎖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、官能化ポリエチレンワックス、官能化ポリプロピレンワックス、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、Allied Chemical and Petrolite Corporationから市場で入手可能なポリブテンワックス、例えば、Baker Petroliteから市場で入手可能なPOLY WAX (商標) ポリエチレンワックス、Michaelman, Inc. および the Daniels Products Companyから入手可能なワックスエマルジョン、Eastman Chemical Products, Incから市場で入手可能なEPOLENE N-15 (商標)、Sanyo Kasei K.K. から入手可能な低重量平均分子量のポリプロピレンなどのポリオレフィン、カルナウバワックス、ライスワックス、トウダイグサワックス、スマックワックス、およびホホバ油などの植物系ワックス、ミツバチワックスなどの動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックスなどの鉱物系および石油系ワックス、精製原油の蒸留から誘導されるワックスなどの微細結晶ワックス、シリコンワックス、メルカプトワックス、ポリエステルワックス、ウレタンワックス、改質ポリオレフィンワックス(カルボン酸終端ポリエチレンワックスまたはカルボン酸終端ポリプロピレンワックスなど)、フィッシャートロプシュワックス、ステアリン酸ステアリル、およびベヘン酸ベヒニルなど高級脂肪酸および高級アルコールから得られるエステルワックス、ステアリン酸ブチル、オレイン酸プロピル、モノステアリン酸グリセリド、ジステアリン酸グリセリドおよびテトラベヘン酸ペンタエリスリトールなどの高級脂肪酸と一価または複数価の低級アルコールから得られるエステルワックス、モノステアリン酸ジエチレングリコール、ジステアリン酸ジプロピレングリコール、ジステアリン酸ジグリセリル、およびテトラステアリン酸トリグリセリルなどの高級脂肪酸と多価アルコール多量体から得られるエステルワックス、モノステアリン酸ソルピタンなどのソルピタン高級脂肪酸エステルワックス、およびステアリン酸コレステリルなどのコレステロール高級脂肪酸エステルワックスを含むことができる。官能化ワックスは、例えば、アミン、アミド、例えばMicro Powder Inc. から入手可能なAQUA SUPERSLIP 6550 (商標)、SUPERSLIP 6530 (商標)、フッ素化ワックス、例えばMicro Powder Inc. から入手可能なPOLYFLUO 190 (商標)、POLYFLUO 200 (商標)、POLYSILK 19 (商標)、POLYSILK 14 (商標)、混合フッ素化アミドワックス、例えば脂肪族極性アミド官能化ワックス、ヒドロキシル化不飽和脂肪酸のエステルからなる脂肪族ワックス、例えばやはりMicro Powder Inc. から入手可能なMICROSPERSION 19 (商標)、イミド、エステル、四級アミン、カルボン酸またはアクリルポリマーエマルジョン、例えば全てSC Johnson WAXから入手

10

20

30

40

50

可能な JONCRYL 74 (商標)、89 (商標)、130 (商標)、537 (商標)、538 (商標)、Allied Chemical and Petrolite Corporation および SC Johnson Wax から入手可能な塩化ポリプロピレンおよびポリエチレンを含む。実施形態において前述のワックスの混合物または組み合わせを用いることもできる。ワックスは結晶質または非結晶質とすることができる。

【0025】

ワックスは約 100 nm ~ 約 300 nm のサイズを有する粒子を含むことができる。

【0026】

溶媒を用いて生物系樹脂および不溶性材料、例えば顔料および / またはワックスを含むラテックスを形成することができる。溶媒は、例えば酢酸エチル、メチルエチルケトン、ジクロロメタン、ヘキサン、その組み合わせ等を含むことができる。

10

【0027】

溶媒は約 25 ~ 約 5000 重量%、約 50 ~ 約 2000 重量%、約 100 ~ 約 500 重量%の量で用いることができる。

【0028】

実施形態において、エマルジョンは約 30 % ~ 約 95 %、約 35 % ~ 約 80 % の量の脱イオン水 (DIW) 水も含むことができる。

【0029】

エマルジョンの粒子サイズは約 50 nm ~ 約 300 nm、約 100 nm ~ 約 250 nm とすることができる。

20

【0030】

樹脂および顔料および / またはワックスなどの不溶性成分は、弱い塩基または中和剤と混合することができる。中和剤を用いて樹脂中の酸基を中和することができ、したがって、本明細書において中和剤は「塩基性中和剤」と呼ぶこともできる。適切な塩基性中和剤は無機塩基剤および有機塩基剤の両方を含むことができる。適切な塩基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、その組み合わせ等を含むことができる。また、適切な塩基剤は、少なくとも 1 つの窒素原子を有する単環化合物および多環化合物、例えば、二級アミンを含むことができ、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、およびその組み合わせを含む。単環および多環化合物は環の任意の炭素位置が置換されず、または置換することができる。

30

【0031】

塩基剤は、樹脂の約 0.001 ~ 約 50 重量%、約 0.01 ~ 約 25 重量%、約 0.1 ~ 約 5 重量%の量で用いることができる。中和剤は水性溶液の形でまたは固体として加えることができる。

40

【0032】

樹脂プロセス酸基を有する塩基中和剤は約 25 % ~ 約 500 %、約 50 % ~ 約 300 % の中和比率を達成することができる。中和比率は、樹脂中に存在する酸基に対する塩基中和剤で与えられる塩基のモル比に 100 % を乗じて計算することができる。

【0033】

塩基中和剤の添加は酸基を有する樹脂を含むエマルジョンの pH を約 8 ~ 約 14、約 9 ~ 約 11 上昇させることができる。酸基の中和はエマルジョンの形成を強化することができる。

50

## 【 0 0 3 4 】

樹脂エマルジョンは1つ、2つ、またはそれ以上の界面活性剤を含むことができる。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することができる。界面活性剤は固体または約5%～約100%（純粋な界面活性剤）、約10～約95重量%の濃度の溶液として加えることができる。界面活性剤は樹脂の約0.01～約20重量%、約0.1～約16重量%、約1～約14重量%存在することができる。

## 【 0 0 3 5 】

用いることのできるアニオン性界面活性剤は、硫酸塩およびスルホン酸塩、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、およびスルホン酸塩、Aldrichから入手可能なアピチン酸などの酸、Daiichi Kogyo Seiyakuから得られるNEOGEN R（商標）、NEOGEN SC（商標）、その組み合わせ等を含む。実施形態において、他の適切なアニオン性界面活性剤はDow Chemical Company製のDOWFAX（商標）2A1、アルキルジフェニルオキシドスルホン酸、および/またはTayca Corporation（Japan）製のTAYCA POWER BN2060を含み、これらは分岐したドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムである。実施形態において、これらの界面活性剤の組み合わせおよび任意の前述のアニオン性界面活性剤を用いることができる。

## 【 0 0 3 6 】

通常正に荷電したカチオン性界面活性剤の例は、例えば、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド、ジアルキルベンゼンアルキルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムブロミド、ベンズアルコニウムクロリド、セチルピリジニウムブロミド、 $C_{12}$ 、 $C_{15}$ 、 $C_{17}$ トリメチルアンモニウムブロミド、四級化ポリオキシアルキルアミンのハロゲン塩、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、Alkaryl Chemical Companyから入手可能なMIRAPOL（商標）およびALKAQUAT（商標）、Kao Chemicalsから入手可能なSANIZOL（商標）（ベンズアルコニウムクロリド）等、およびその混合物を含む。

## 【 0 0 3 7 】

本明細書に示されるプロセスに用いることのできる非イオン性界面活性剤の例は、例えば、Rhône-PoulencからIGEPAL CA-210（商標）、IGEPAL CA-520（商標）、IGEPAL CA-720（商標）、IGEPAL CO-890（商標）、IGEPAL CO-720（商標）、IGEPAL CO-290（商標）、IGEPAL CA-210（商標）、ANTAROX 890（商標）およびANTAROX 897（商標）として入手可能な、ポリアクリル酸、メタロース、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸、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）エタノールを含む。適切な非イオン性界面活性剤の他の例は、SYNPERONIC PE/F、実施形態においてSYNPERONIC PE/F 108として市場で入手可能なポリエチレンオキサ이드とポリプロピレンオキサイドのブロックコポリマーを含むことができる。実施形態において、これらの界面活性剤および任意の前述の界面活性剤の組み合わせを用いることができる。

## 【 0 0 3 8 】

個別の分散剤として顔料またはワックスなどの不溶性成分をトナー処方に加える代わりに、不溶性成分は樹脂ラテックス粒子中にカプセル化することができる。不溶性成分は、顔料および/またはワックスを生物系樹脂と溶媒蒸発または相転移乳化（PIE）による

10

20

30

40

50



共乳化によってラテックス中にカプセル化し、次いで溶媒系または非溶媒系とすることができる。不溶性成分は水相の一部として導入できるが、不溶性成分は有機相（溶解または溶融した樹脂）中に移動して留まらなければならない。したがって、顔料および／またはワックスが樹脂中に挿入されると、顔料および／またはワックスは、顔料および／またはワックスを含むラテックスを凝集させることによってトナー粒子中に組み込むことができる。

【0039】

2つ以上の樹脂をラテックスに用いることができる。樹脂は生物系樹脂とすることができる。樹脂は生物系樹脂、任意に非晶質樹脂の組み合わせおよび／または非晶質樹脂と結晶質樹脂の混合物とすることができる。

10

【0040】

不溶性成分は水相の一部として導入することができる。したがって、本開示のプロセスは、少なくとも1つの樹脂を水と非混合性の溶媒に接触させて樹脂の混合物を形成するステップと、混合物を均質化の下で水相に加えてラテックスエマルジョンを形成し、水相が顔料分散物またはワックス分散物などの不溶性材料の分散物を含み、任意の界面活性剤および任意に樹脂の酸基を中和するための中和剤を含むステップと、ラテックスを蒸発して蒸発物中の水／溶媒の混合物を除去し、高品質のラテックスを生成するステップを含むことができる。

【0041】

乳化プロセスにおいて、ポリエステル樹脂は溶媒中に約1～約85重量％、約5～約60重量％の濃度で溶解することができる。溶媒中の樹脂は有機相または有機溶媒相と呼ぶことができる。

20

【0042】

次いで、顔料分散物またはワックス分散物などの不溶性材料分散物と一緒に脱イオン水（DIW）を含む水相に、一定量の塩基溶液（水酸化アンモニウムなど）が加えられ、次いで有機溶媒相と水相を接触させ、相転移によって水中の均一なポリエステル粒子分散物を形成する。その段階で、溶媒はポリエステル粒子および水相の両方に残る。真空蒸発によって溶媒は取り除かれる。

【0043】

任意の界面活性剤は、適切な樹脂の中和が行われる本明細書に記載の任意の界面活性剤とすることができ、これは粗悪な含有物のないラテックスをもたらす。

30

【0044】

水相と有機溶媒相を接触させるとき、攪拌が用いられる。水相を有機溶媒相に加えることができ、その逆もできる。任意の適切な攪拌装置を用いることができる。攪拌は分当たり回転（rpm）約10～約50,000rpm、約20rpm～約20,000rpm、約50rpm～約10,000rpmの速度とすることができる。攪拌は変動することができる。例えば、混合物の加熱がより均一になると、攪拌速度を高めることができる。ホモジェナイザ（高せん断装置）を用いることができる。ホモジェナイザは約3,000～約10,000rpmで運転することができる。

【0045】

相転移に続いて、追加の界面活性剤、水および／または水性アルカリ溶液を任意に加えて相転移エマルジョンを希釈することができる。

40

【0046】

用いられるプロセスに関係なく、顔料および／またはワックスなどの不溶性成分が水相ではなく有機相（溶解または溶融した樹脂）中に残るので、有機溶媒の除去の後、顔料および／またはワックスは樹脂ラテックス粒子中にカプセル化することができる。

【0047】

今は樹脂中に封入された不溶性化合物は、次いでラテックスを含む不溶性化合物を凝集させることによってトナー粒子中に組み込むことができる。例えば、本開示のラテックスエマルジョンを用いてエマルジョン凝集超低溶融プロセスに適した粒子を生成することが

50

できる。

【0048】

水性媒体中の乳化された樹脂粒子は、例えば、約1  $\mu\text{m}$ 以下、約500 nm以下、約100 nm～約500 nm、約50 nm～約400 nm、約100 nm～約300 nmのサブミクロンサイズを有することができる。粒子サイズの調節は樹脂に対する水の比率、中和比率、溶媒濃度、溶媒組成物を変更することによって行うことができる。

【0049】

本開示のラテックス中の粗大含有物は約0.01～約5重量%、約0.1～約3重量%とすることができる。本開示のラテックスの固体含有量は約5～約50重量%、約20～約40重量%とすることができる。

10

【0050】

粒子の分子量は約18,000～約26,000 g/mol、約21,500～25,000 g/mol、約23,000～24,000 g/molとすることができる。

【0051】

ラテックス中に得られる樹脂粒子は樹脂粒子約0.1重量%～約35重量%、約1重量%～約20重量%の量の顔料を有することができる。同様に、得られる粒子は樹脂粒子の約0.1重量%～約25重量%、約5重量%～約20重量%の量のワックスを有することができる。

【0052】

上述のように、樹脂混合物が水に接触してエマルジョンを形成し、溶媒がこの混合物から除去されると、次いで、得られるラテックスを用いて同業者に想定内の任意の方法でトナーを形成することができる。ラテックスエマルジョンは他の任意の樹脂、着色剤および/またはワックス、任意に分散物、および他の添加剤と接触させて、適切なプロセス、エマルジョン凝集、および一体化プロセスによって超低溶融トナーを形成することができる。

20

【0053】

トナー粒子は、樹脂カプセル化された不溶性成分を含んで、同業者には想定内の任意の方法によって上記ラテックスで調製することができる。トナー粒子製造に関する実施形態をエマルジョン凝集プロセスに関して以下に説明するが、懸濁およびカプセル化プロセスなどの化学的プロセスを含んでトナー粒子製造の任意の適切な方法を用いることができる。

30

【0054】

トナーを作るための混合物は、着色剤および任意にワックスまたは任意に界面活性剤を含む分散物である他の材料を、樹脂を含む2つ以上のエマルジョンの混合物とすることのできる樹脂エマルジョンに加えることによって調製することができる。混合物のpHは酢酸、硝酸等の酸によって調節することができる。pHは約2～約5とすることができる。さらに、混合物は均質化することができる。

【0055】

混合物調製に続いて、混合物に凝集剤を加えることができる。任意の適切な凝集剤を用いてトナーを形成することができる。適切な凝集剤は、例えば、二価のカチオン材料または多価のカチオン材料の水性溶液を含む。凝集剤は樹脂のT<sub>g</sub>よりも低い温度で加えることができる。

40

【0056】

凝集剤は、混合物中の樹脂の約0～約10重量%、約0.2～約8重量%、約0.5～約5重量%の量で加えることができる。

【0057】

粒子は所定の所望の粒子サイズが得られるまで凝集させることができる。凝集は高い温度を維持することによって、または温度を例えば、約40～約100にゆっくり上昇させ、その温度で攪拌を維持しながら約0.5～約6時間、約1～約5時間保つことによって進めることができ、凝集した粒子を得る。

50

## 【 0 0 5 8 】

所望の粒子サイズが達成されると、混合物のpHは塩基で約3～約10、約5～約9の値に調節することができる。pHの調節はトナー成長を停止することができる。トナー成長を停止する塩基は、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、その組み合わせ等などのアルカリ金属水酸化物を含むことができる。pHを上述の所望の値に調節するのを助けるためにエチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)を加えることができる。

## 【 0 0 5 9 】

粒子の最終サイズは約2μm～約12μm、約3μm～約10μmとすることができる。

10

## 【 0 0 6 0 】

凝集の後、一体化の前に、凝集した粒子に樹脂コーティングを塗布してその上にシェルを形成することができる。シェルとして上述の任意の樹脂を用いることができる。シェルはポリエステル非晶質樹脂ラテックスを含むことができる。ポリエステル非晶質樹脂ラテックスは異なる樹脂と結合することができ、次いでシェルを形成する樹脂コーティングとして粒子に加えることができる。複数の樹脂を任意の適切な量用いることができる。

## 【 0 0 6 1 】

シェル樹脂は同業者であれば想定内の任意の方法で凝集した粒子に加えることができる。

## 【 0 0 6 2 】

凝集した粒子上のシェルの形成は約30～約80、約35～約70の温度に加熱する間に行うことができる。シェルの形成は約5分～約10時間、約10分～約5時間に行うことができる。

20

## 【 0 0 6 3 】

シェルはトナー成分の約1～約80重量%、約10～約40重量%、約20～約35重量%存在することができる。

## 【 0 0 6 4 】

所望の粒子サイズへの凝集および任意のシェルの付与に続いて、次に、粒子は所望の最終形状に一体化することができ、一体化は、例えば、混合物を樹脂のTg以上である約45～約100、約55～約99の温度に加熱すること、および/または例えば、約1000rpm～約100rpm、約800～約200rpmに攪拌を低下することによって達成される。一体化は約0.01～約9時間、約0.1～約4時間行われる。

30

## 【 0 0 6 5 】

凝集および/または一体化の後、混合物はRTに冷却することができる。冷却は所望により急速または緩慢に行うことができる。冷却の後、トナー粒子は任意に水で洗浄され次いで乾燥することができる。

## 【 0 0 6 6 】

また、トナー粒子は所望または必要によって他の任意の添加剤を含むことができる。例えば、トナーは正または負の電荷制御剤、有機硫酸およびスルホン酸組成物、セチルピリジニウムテトラフルオロホウ酸、ジステアリルジメチルアンモニウムメチル硫酸、アルミニウム塩、金属酸化物、コロイド状または非晶質シリカ等を含むことができる。

40

## 【 0 0 6 7 】

外部添加剤の各々はトナーの約0.1～約5重量%、約0.25～約3重量%の量で存在することができるが、添加剤の量はこれらの範囲外とすることができる。

## 【 0 0 6 8 】

本開示によって生成されるトナーは、トナー粒子を形成するために用いられるラテックス中に不溶性である顔料および/またはワックスの拒絶が少ないことが判明した。したがって、例えば、ラテックスの製造に用いられる顔料またはワックスの少なくとも約80%、約90重量%～約100重量%、約92重量%～約98重量%が後にラテックスで生成されるトナーに存在することができる。

50

## 【 0 0 6 9 】

特記ない限り部およびパーセントは重量による。本明細書に用いられる「室温（R T）」は約 2 0 ～ 約 2 5 を指す。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 7 0 】

## （ 比較例 1 ）

顔料分散物がトナー処方に個別に加えられたエマルジョン凝集（E A）トナーの調製。磁石攪拌棒とホットプレートを装備した 1 0 0 0 m l のガラスビーカーに、5 0 % イソソルピド、4 5 % のコハク酸、および 5 % のアゼライン酸から作られた 1 0 0 重量 % の生物系樹脂を含むエマルジョン約 2 9 6 . 7 4 g、シアン顔料分散物（P i g m e n t B l u e 1 5 : 3）（1 7 重量 %）約 2 0 . 4 5 g、D O W F A X（商標）2 A 1、アルキルジフェニルオキシドジスルホン酸（D o w C h e m i c a l C o . D E）（約 4 7 重量 %）2 . 9 1 g を加えた。氷浴を用いて上記混合物を約 8 に冷却した。p H が約 4 . 2 に調節された後、約 2 2 . 2 9 g の A l <sub>2</sub>（S O <sub>4</sub>）<sub>3</sub> 溶液（約 1 重量 %）を均質化の下で加えた。約 9 0 0 r p m で攪拌しながら温度を約 1 7 . 9 に上昇させた。粒子サイズは核粒子が約 5 . 8 3 μ m の容積平均粒子サイズ、約 1 . 2 7 の容積平均幾何サイズ分布（G S D v）に達するまで C o u l t e r C o u n t e r で監視した。

10

## 【 0 0 7 1 】

その時点で取り出されたサンプルは視覚的に強い顔料拒絶を示した。

## 【 0 0 7 2 】

20

トナーの成長を停止するために、約 1 . 7 2 g の E D T A（約 3 9 重量 %）および N a O H（約 4 重量 %）を用いて反応スラリーの p H を約 7 . 5 に上昇させた。停止後、反応混合物を約 4 0 . 7 に加熱し、一体化のために p H を約 7 . 0 1 に低下させた。トナーは一体化の後急冷し、約 5 . 4 8 μ m の最終粒子サイズ、約 1 . 3 3 の G S D v、約 0 . 9 6 5 の真円度を有した。

## 【 0 0 7 3 】

上記トナースラリーのサンプルを取り出し、ガラス瓶に静置した。サンプルは強い顔料拒絶を有し、トナーは瓶の底部に非常に明るい色を有した。

## 【 0 0 7 4 】

## （ 実施例 1 ）

30

生物樹脂粒子中にカプセル化された顔料でのラテックスの調製。比較例 1 で上述した 1 0 0 % 生物系樹脂約 5 6 . 7 g を約 5 0 0 g のジクロロメタン（D C M）を含む 2 リットルのビーカーに計量した。混合物を R T で約 3 0 0 r p m で攪拌して D C M 中に樹脂を溶解し樹脂溶液を形成した。

## 【 0 0 7 5 】

比較 1 で上述したシアン顔料分散物（1 0 0 部当たり 9 部（p p h）の T a y c a C o r p o r a t i o n（J a p a n）製の分岐ドデシルベンゼンスルホン酸界面活性剤（約 1 7 重量 %）約 2 1 . 1 6 g を、約 1 . 1 4 g の重炭酸ナトリウムと約 2 . 4 1 g の D O W F A X（商標）2 A 1 と一緒に約 3 0 0 g の D I W を含む 3 リットルの P y r e x ガラスフラスコ反応器に計量して水溶液を形成した。水溶液は I K A U l t r a T u r r a x T 5 0 ホモジェナイザで 4 0 0 0 r p m で均質化を開始した。次いで、樹脂溶液をゆっくり水溶液中に注いだ。混合物が連続的に均質化されるとホモジェナイザの速度を約 8 , 0 0 0 r p m に上昇させ、均質化を約 3 0 分間行った。均質化が完了するとガラスフラスコ反応器を加熱マントルに入れ、蒸発装置に接続した。

40

## 【 0 0 7 6 】

混合物を約 2 0 0 r p m で攪拌し、温度は約 1 / 分の速度で約 5 0 に上昇させて混合物から D C M を蒸発させた。攪拌は約 5 0 で約 1 8 0 分間継続し、続いて約 2 / 分で室温まで冷却した。生成物は 2 5 μ m の篩で濾過した。

## 【 0 0 7 7 】

得られた樹脂エマルジョンは水中に約 1 9 . 3 9 重量 % の固体を含み、平均粒子サイズ

50

は 141.2 nm であった。

【0078】

(実施例2)

生物樹脂エマルジョン中にカプセル化された顔料を有する E A トナーの調製。磁石攪拌棒とホットプレートを装備する 1000 ml のガラスビーカーに約 3.07 g の DOW F A X (商標) 2 A 1 を、カプセル化されたシアン顔料を有する生物系樹脂を含む実施例 1 のラテックス約 304.05 g と結合した。混合物は氷浴を用いて約 8 に冷却した。成分の pH を約 4.2 に調節した後、約 23.02 g の  $Al_2(SO_4)_3$  溶液を均質化の下で加えた。混合物の温度を混合しながら約 900 rpm で約 19 に上昇させた。核粒子が約 6.15  $\mu m$  の容積平均粒子サイズ、約 1.26 の G S D v になるまで、粒子サイズを C o u l t e r C o u n t e r で監視した。

10

【0079】

この時点で取り出したサンプルは透明な母液を有した。次いで、反応スラリーの pH は約 1.79 g の E D T A および N a O H を用いて約 7.3 に上昇させ、トナー成長を停止した。

【0080】

停止の後、反応混合物を約 40.3 に加熱し、pH は約 7 であった。トナーは一体化の後に急冷し、最終粒子サイズは約 5.48  $\mu m$ 、容積平均幾何サイズ分布は約 1.26、真円度は 0.969 であった。

【0081】

20

上記トナースラリーのサンプルを取り出し、ガラス瓶中に静置した。サンプルはほどほどの透明な母液を有し、トナーは底部に沈殿した予期通りのシアン色を有した。

【0082】

上述の合成に続いて、有機系顔料はラテックス粒子に留まることが判明した。このようにして顔料は顔料含有ラテックスの凝集によって問題なくトナー粒子に組み込まれた。

【0083】

(実施例3)

生物樹脂粒子にカプセル化されたワックスを有するラテックスの調製。約 69 g の比較例 1 で上述した生物系樹脂を約 700 g の D C M を含む 2 リットルのビーカーに計量した。混合物は R T で約 300 rpm で攪拌して樹脂を D C M に溶解し、樹脂溶液を形成した。

30

【0084】

分散物(約 30.37 重量%)中のポリエチレンワックス I G I 約 36.45 g、および約 41.8 g の比較例 1 で上述したシアン顔料分散物を、約 1.1 g の重炭酸ナトリウムおよび約 2.94 g の DOW F A X (商標) 2 A 1 と一緒に約 500 g の D I W を含む 3 リットルの P y r e x フラスコ反応器に計量して水溶液を形成した。水溶液は I K A U l t r a T u r r a x T 50 ホモジェナイザで均質化した。次いで、樹脂溶液をゆっくり水溶液中に注いだ。混合物が連続的に均質化されるとホモジェナイザの速度を約 8,000 rpm に上昇させ、均質化を約 30 分間行った。

【0085】

40

均質化が完了するとガラスフラスコ反応器を加熱マントルに入れ、蒸発装置に接続した。混合物を約 200 rpm で攪拌し、混合物の温度を約 1 / 分の速度で約 50 に上昇させて混合物から D C M を蒸発させた。混合物の攪拌は約 50 で約 150 分間継続し、続いて約 2 / 分で室温まで冷却した。生成物は 25  $\mu m$  の篩で濾過した。得られた樹脂エマルジョンは水中に約 14.26 重量%の固体を含んだ。

【0086】

(実施例4)

樹脂カプセル化されたワックスを有する E A トナーの調製。約 3.59 g の DOW F A X (商標) 2 A 1 および約 391.13 g の実施例 3 からのラテックスを、オーバーヘッド攪拌機を装備した 2 リットルのガラス反応器に加えた。混合物は氷浴を用いて約 8 に

50

冷却し、pHを約4.2に調節した。均質化の下で約46.79gの $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液を加えた。約300rpmで攪拌しながら混合物の温度を約17.1に上昇させた。核粒子が約6.15 $\mu\text{m}$ の容積平均粒子サイズ、約1.19のGSD<sub>v</sub>になるまで、粒子サイズをCoulter Counterで監視した。エマルジョン(約17.84重量%、ワックスも顔料も含まない)中の実施例3で用いたものと同じ生物系樹脂150.48gをシェルとして加え、平均粒子サイズ約6.21 $\mu\text{m}$ および約1.23のGSD<sub>v</sub>を有する粒子を得た。

【0087】

その後、約3.62gのEDTAとNaOHを用いて反応スラリーのpHを約8に上昇させ、トナー成長を停止した。停止後、反応混合物を約40.3に加熱し、pHは約7であった。一体化の後トナーを急冷し、約9.44 $\mu\text{m}$ の最終粒子サイズおよび約1.35の容積平均GSDを有した。

【0088】

トナーサンプルの示差走査カロリーメータ(DSC)は、最初にトナー処方に投入した9%のワックスに較べてトナー中に約11%のワックスが組み込まれたことを示した。したがって、ワックス含有ラテックスの凝集の後、DSCはIGIポリエチレンワックスがトナー中に十分組み込まれたことを示した。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ソニア・ハッドジデディック  
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ アイジェイ3 オークビル オークデイル・ドライブ  
150
- (72)発明者 ゲリノ・ジー・サクリバンテ  
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 4ティ7 オークビル エヴァーグリーン・クレセント  
349
- (72)発明者 キンバリー・ディー・ノセツラ  
カナダ国 オンタリオ州 エル5エム 7ジェイ9 ミシソーガ サン・マルタン・ミューズ 4  
821

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2006-084953(JP,A)  
特開2010-102338(JP,A)  
特表2008-537786(JP,A)  
特開2007-057764(JP,A)  
特開2005-165068(JP,A)  
特開2005-249848(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G9/08-9/097