

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6240572号
(P6240572)

(45) 発行日 平成29年11月29日 (2017.11.29)

(24) 登録日 平成29年11月10日 (2017.11.10)

(51) Int.Cl.	F I
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 3 8 1
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08 3 2 5
	G03G 9/08 3 1 1
	G03G 9/08 3 7 2
	G03G 9/08 3 7 4
請求項の数 7 (全 11 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2014-149012 (P2014-149012)	(73) 特許権者	596170170
(22) 出願日	平成26年7月22日 (2014.7.22)		ゼロックス コーポレーション
(65) 公開番号	特開2015-34988 (P2015-34988A)		XEROX CORPORATION
(43) 公開日	平成27年2月19日 (2015.2.19)		アメリカ合衆国、コネチカット州 068
審査請求日	平成29年6月19日 (2017.6.19)		56、ノーウォーク、ビーオーボックス
(31) 優先権主張番号	13/961,837		4505、グローバー・アヴェニュー 4
(32) 優先日	平成25年8月7日 (2013.8.7)		5
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100079049
早期審査対象出願			弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(72) 発明者	マーク・イー・マンダ
			アメリカ合衆国 ニューヨーク州 146
			26 ロチェスター モントヴェイル・レ
			ーン 93
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性トナーおよびこれを製造するためのプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

乳化凝集トナー粒子のスラリーから フィルタープレスによって液体を除去すること、
前記乳化凝集トナー粒子を希 HNO₃ 溶液に再懸濁すること、
フィルタープレスによって液体を除去すること、
前記乳化凝集トナー粒子を脱イオン水に再懸濁すること、
フィルタープレスによって液体を除去することによって濾過ケーキを作成すること、お
よび

前記濾過ケーキをメタノールで 5 分～240 分間洗浄すること
 を含む、多孔性トナー粒子を調製するためのプロセス。

10

【請求項 2】

前記乳化凝集トナー粒子が、スチレン、アクリレート、メタクリレート、ブタジエン、
 イソブレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、およびこれらの組み合わせ
 からなる群から選択されるモノマー単位から作られるコポリマーを含む、請求項 1 に記載
 のプロセス。

【請求項 3】

水、酸、塩基、またはこれらの組み合わせを用いた洗浄工程をさらに含む、請求項 1 ま
たは 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記多孔性トナー粒子を乾燥させることをさらに含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に

20

記載のプロセス。

【請求項 5】

乳化凝集トナー粒子のスラリーからフィルタープレスによって液体を除去すること、
前記乳化凝集トナー粒子を希 HNO_3 溶液に再懸濁すること、
フィルタープレスによって液体を除去すること、
前記乳化凝集トナー粒子を脱イオン水に再懸濁すること、
フィルタープレスによって液体を除去することによって濾過ケーキを作成すること、
濾過ケーキをメタノールで 5 分～240 分間洗浄することによって多孔性トナー粒子を
作ること、および
多孔性トナー粒子を乾燥させること
を含む、多孔性トナー粒子を調製するためのプロセス。

10

【請求項 6】

前記乾燥させた多孔性トナー粒子を外部トナー添加剤で処理することをさらに含む、請求項 5 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記外部トナー添加剤が、電荷制御剤、剥離剤、改質シリカ、改質チタニア、有機スパーサー、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 6 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本明細書で開示する実施形態は、トナー粒子を調製するためのプロセスに関する。さらに具体的には、本明細書で開示する実施形態は、多孔性トナー粒子を調製するためのプロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

トナー用途で依然として課題なのは、印刷品質を維持することと、ページあたりの印刷費用とのバランスを維持することである。トナー粒子の大きさを小さくし、顔料保持量を調節することが、このバランスを達成するための一手法である。しかし、トナー粒子の大きさは、適切な機能を保持する程度までしか小さくされないだろう。このバランスを達成する別の方法は、原材料の使用量を減らすことであり、部分的には、多孔性トナー粒子を使用することによって達成されるだろう。

30

【0003】

多孔性トナー粒子は、例えば、粉碎前に、塊状のコンポジット組成物に膨張可能な水溶性塩粒子を組み込むことによって、従来の粉碎したトナー粒子系ですでに入手されている。このような系では、生成物を所定の大きさまで粉碎した後に選択的に可溶化されるように添加剤を設計する。このようなプロセスは、一般的に、添加剤が樹脂マトリックスへの添加剤の均一な分布を確保するために、十分な混合操作を必要とするため、製造を複雑にする。さらに、これらの外因性添加剤を導入することは、実際に、原材料の使用量を減らすのではなく、増やす。

40

【0004】

多孔性トナー粒子を入手可能な他のプロセスは、蒸発制限融着 (evaporative limited coalescence (ELC)) を使用する複雑な複数の乳化懸濁プロセスによるものである。このようなプロセスは、材料 (溶媒) もプロセス時間も集約的である。さらに、このようなプロセスは、一般的に複雑であり、有機溶媒とおよび水の成分混和性を注意深く調整する必要がある。

【発明の概要】

【0005】

ある態様では、本明細書で開示する実施形態は、乳化凝集トナー粒子のスラリーから濾過ケーキを作成することと；濾過ケーキをアルコールで洗浄することによって多孔性トナ

50

ー粒子を作ることとを含む、プロセスを提供する。

【0006】

ある態様では、本明細書で開示する実施形態は、乳化凝集トナー粒子のスラリーから濾過ケーキを作成することと；濾過ケーキをメタノールで洗浄することによって多孔性トナー粒子を与えることと、多孔性トナー粒子を乾燥させることによって多孔性トナー粒子を与えることを含む、プロセスを提供する。

【0007】

ある態様では、本明細書で開示する実施形態は、スチレン - アクリレートコポリマーワックスと着色剤を含み、多孔性トナー粒子の空隙率が約1%～約50%の範囲である多孔性トナー粒子を与える。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、既知の蒸発制限融着プロセスによって調製した多孔性トナー粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）画像を示す。

【図2】図2は、既知の蒸発制限融着プロセスによって調製した多孔性トナー粒子の別のSEM画像を示す。

【図3】図3は、本明細書で開示する実施形態にしたがって調製した多孔性トナー粒子の透過型電子顕微鏡（TEM）画像を示す。

【図4】図4は、本明細書で開示する実施形態にしたがって調製した多孔性トナー粒子の別のTEM画像を示す。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書で開示する実施形態は、後の段階の有機極性プロトン性溶媒での洗浄（例えば、アルコール、メタノールによって例示される）によって、従来の乳化凝集（EA）粒子から直接的に多孔性トナー粒子を調製するプロセスを提供する。有利なことに、この溶媒洗浄工程は、通常のトナー粒子の洗浄および単離の操作中にライン内で行われてもよい。このような溶媒での洗浄は、通常の洗浄処理工程の前、後、または最中に行われてもよい。したがって、トナー粒子の合成が終了した後に、母液を除去し、得られたトナー粒子の濾過ケーキに、全体的な洗浄プロセスの一部として種々の洗浄工程を行なってもよく、本明細書に開示する空隙を作り出す有機溶媒での洗浄を任意の段階に挿入してもよい。一般的な洗浄プロセスは、例えば、（1）母液の除去、トナー粒子を脱イオン水に再懸濁、（2）フィルタプレスによって水を除去、（3）トナー粒子を希HNO₃溶液に再懸濁、（4）再び、フィルタプレスによって水を除去、（5）最後の洗浄として、トナー粒子を脱イオン水に再懸濁、（6）フィルタプレスによって最終的な水の除去を含んでもよい。トナー粒子の濾過ケーキの最終的な洗浄は、一般的に、乾燥プロセスの間に行われるだろう。本明細書に開示する多孔性トナー粒子を達成するために、典型的な洗浄プロセスのラインに沿って、どこかでアルコール溶媒洗浄工程を1回だけ挿入する必要がある。トナーの空隙機能を与えるためのプロセスがこのように単純なことは、複雑な蒸発制限融着（ELC）を利用するプロセスと比べ、かなりの利点を与え、サイクル時間、材料および費用をかなり節約することができる。

【0010】

本明細書に開示されるプロセスは、乳化凝集/融着の間に、粒径および形状の分布が狭いトナー粒子を入手する十分に確立されたプロトコルを保ち、外部から消費性添加剤を組み込む昔の粉碎技術を使用する必要性をなくす。このような消費性添加剤は、多孔性トナー粒子を使用する費用上の利点を弱めるだろう。本明細書に開示する多孔性トナー粒子の他の利点は、当業者には明らかであろう。例えば、約50%の空隙率を有するトナー粒子は、単純な画像化の結果を達成するために、半分の質量しか必要としないだろう。したがって、本明細書に開示する多孔性トナー粒子の使用によって、積み上がりの高さを減らしつつ、ページあたりの費用が下がるだろう。ひいては、もっと薄い画像を与え、湾曲を減らし、画像の起伏を減らし、融合エネルギーを節約し、オフセット印刷と同様の概観およ

10

20

30

40

50

び感触を与えるだろう。さらに、本明細書に開示する多孔性トナー粒子は、カラートナー印刷物と単色トナー印刷物との間の費用の差も小さくするだろう。

【0011】

本明細書に開示する実施形態によれば、予想できないことに、アルコール（例えば、メタノール）で洗浄したトナー粒子は、内部に孔および中空を有するトナー粒子を与えることを発見した。理論によって束縛されないが、このようなアルコール溶媒は、トナー粒子の内部からポリマー樹脂の一部を選択的に除去し、トナー粒子の多孔性内部構造を与えると推定される。マトリックス支援レーザー脱離イオン化（MALDI）分析は、孔生成の機構に、トナーポリマー樹脂内にみられる極性基（例えば、サルフェート（開始剤から誘導される）および/またはドデカンチオール（連鎖移動剤から誘導される）に対するアルコール溶媒の親和性に関与している可能性があることを示唆する。アクリル酸 n - ブチル、または他の極性モノマー要素の極性末端基および量（鎖長に対する）は、特定のポリマー鎖をアルコール溶媒に簡単に可溶性にし、トナー粒子から選択的に除去可能にすると思われる。したがって、極性プロトン性アルコール溶媒は、官能基化された極性ポリマー基に対する親和性を有し、トナー粒子からこの極性ポリマー基を優先的に除去すると思われる。トナー粒子中の穴の構造的特徴は、トナーマトリックス内で整列する傾向を有する極性の高い分子から生じるだろう。極性基を含むポリマー部分が、全体的なトナー粒子に対して比較的小さな部分であるため、極性基を含まないポリマー鎖（または他の非極性モノマー）内容物は、未反応のまま保存される。

10

【0012】

本明細書に開示されるプロセスによって入手される多孔性トナー粒子を、乾燥形態で、または受容体に現像するための液体ビヒクル中、および乾燥担体または液体ビヒクルを用いた現像剤のための着色剤、固定樹脂および電荷制御剤の任意の組み合わせと合わせて使用してもよい。多孔性トナー粒子のこのような下流の処理は、限定されないが、ゼログラフィー、イオノグラフィーおよびマグネトグラフィーへの用途を有していてもよい。

20

【0013】

ある実施形態では、スラリーから乳化凝集トナー粒子の濾過ケーキを作成することと、濾過ケーキをアルコールで洗浄することによって、複数の多孔性トナー粒子を作ることとを含むプロセスが提供される。このようないくつかの実施形態では、アルコールは、メタノールであってもよいが、他の極性プロトン性溶媒が、実質的に同じ結果を与えることができるだろう。

30

【0014】

本明細書で使用する場合、「スラリー」は、塊状の溶媒にトナー粒子を懸濁することを指し、従来の洗浄で使用する場合、典型的には溶媒は水であろう。トナー粒子を調製するとき、凝集/融着プロセスからの母液が、スラリーの初期のバルク溶媒を構成していてもよい。

【0015】

本明細書で使用する場合、「乳化凝集トナー粒子」は、一般的に、例えば、ワックス、着色剤、融着剤/助剤などを含む任意の数のさらなる添加剤存在下、ポリマー樹脂ラテックスから集合したトナー粒子（すなわち、ポリマー樹脂の分散物）を指す。乳化凝集は、融着プロセスも含む。乳化凝集プロセスは、当該技術分野でよく知られている。乳化凝集トナー粒子は、融着中に別個のシェルラテックスがコアトナー粒子表面周囲に配置される、いわゆるコア-シェルトナー粒子をさらに包含する。

40

【0016】

本明細書で使用する場合、「洗浄」は、トナー粒子から特定の物質を除去するか、または加えることを目的とした、流体を用いたトナー粒子の任意の種類の処理を包含する。本明細書に開示する実施形態によれば、洗浄は、空隙を与えるためにトナー粒子の一部を溶解することも包含する。洗浄は、場合により、動的に行われてもよい。洗浄は、場合により、トナー粒子をスラリーに再懸濁させることを含んでいてもよい。

【0017】

50

いくつかの実施形態では、メタノールを用いたトナー粒子の濾過ケーキの洗浄は、特に、メタノールにトナー粒子を懸濁し、次いで、フィルタープレス（例えば、L A R O X（登録商標）フィルタープレス（L a p p e e n r a n t a、フィンランド））で濾過することによって行ってもよい。いくつかの実施形態では、濾過ケーキをプレスの所定の位置に保持してもよく、濾過ケーキにメタノールを連続して循環させてもよい。溶媒の使用を最低限にするために、メタノールは、濾過ケーキに連続して再循環させる固定量であってもよい。他の実施形態では、トナー粒子を再懸濁させる目的でメタノールを加えてもよく、次いで、約5分～約240分かけてメタノール中で攪拌／熟成した後、トナー粒子をフィルタープレスで再び濾過してもよい。一般的に、メタノールを用いて洗浄し、多孔性トナー粒子を作成することは、トナー粒子が溶媒にさらされる態様にかかわらず、メタノールに約5分～約240分さらすことを含んでいてもよい。理論によって束縛されないが、溶媒（この場合には、メタノール）との接触時間によって空隙度を制御してもよいことが推定される。

【0018】

いくつかの実施形態では、洗浄に使用されるメタノールは、周囲温度（すなわち、約25）で与えられてもよい。他の実施形態では、メタノールを冷却してもよく、または加熱してもよい。いくつかの実施形態では、冷却したメタノールは、メタノール（または他のアルコールまたは極性プロトン性溶媒）の凍結点付近の任意の温度まで下げることを含んでいてもよい。同様に、メタノール（または他のアルコールまたは極性プロトン性溶媒）を、その沸点付近の任意の温度まで加熱してもよい。

【0019】

いくつかの実施形態では、本明細書に開示するプロセスで使用されてもよいアルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノールなどが挙げられる。ある実施形態では、アルコールまたは他の極性プロトン性溶媒の組み合わせを使用してもよい。いくつかの実施形態では、例えば、DMF、DMSO、THFなどの極性非プロトン性溶媒を使用してもよい。いくつかの実施形態では、極性プロトン性溶媒と極性非プロトン性溶媒の混合物を使用してもよい。溶媒および温度の実際の選択は、特に、トナー粒子の実際の組成（このような構造中、コアの組成とシェルの組成に存在してもよい任意の組成の差を含む）によって変わってもよい。一例として、典型的なスチレン-アクリレートトナー粒子系では、周囲温度のメタノールで連続的な態様で洗浄すると、トナー粒子の有用な空隙度を与えるだろう。上述のMALDI結果によって示されるように、トナー粒子から溶解したトナー樹脂材料の一部は、ポリマー樹脂の極性部分を実質的に含む。したがって、実際の溶媒系の選択は、特に極性モノマー／非極性モノマー混合物の溶解度を合わせることに基づいて選択され、トナー粒子の極性要素の溶解度を変え、したがって、空隙率を望ましいレベルに調整してもよい。

【0020】

いくつかの実施形態では、乳化凝集トナー粒子は、スチレン、アクリレート、メタクリレート、ブタジエン、イソブレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるモノマー単位を含むコポリマー樹脂を含んでいてもよい。トナー粒子の製造に使用される任意の適切な樹脂を使用してもよい。樹脂組成物は、1つ以上の樹脂（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。いくつかの実施形態では、乳化凝集トナー粒子は、極性モノマー含有量がコポリマー中の合計モノマー含有量の約1重量%～約15重量%のコポリマーを含む。いくつかの実施形態では、多孔性トナー粒子の空隙率は、約1%～約50%の範囲であってもよく、空隙率は、部分的には、極性モノマー要素および非極性モノマー要素の比率に対する機能であってもよい。いくつかの実施形態では、空隙の特徴は、限定されないが、走査型電子顕微鏡（SEM）画像形成、透過電子顕微鏡（TEM）画像形成、粒子密度の測定、Brunauer、EmmettおよびTeller（BET）方法による表面積および孔の体積の測定などを含む

10

20

30

40

50

当業者が知っている標準的な方法によって容易に評価されてもよい。具体的な実施形態では、本明細書に開示する方法によって入手される多孔性トナー粒子は、未処理粒子と比較して、密度の低下がほぼ約1%~50%の範囲であってもよい。いくつかの実施形態では、多孔性構造は、凝集/融着中に、樹脂マトリックスと極性部分との整列を反映していてもよい。つまり、整列は、孔が、どのように孔が作られるかの制御度を付与するかどうかを決定してもよい。

【0021】

本明細書に開示するようなトナー粒子として使用される樹脂は、乳化凝集(EA)トナーを作成するときに利用される任意のラテックス樹脂であってもよい。ひいては、このような樹脂は、任意の適切なモノマーから作られていてもよい。使用される任意のモノマーは、使用する特定のポリマーによって選択されてもよい。トナーを製造するための主要な2種類のEA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)のトナー粒子を作成するEAプロセスである。第2の方法は、ポリエステル、例えば、スルホン酸化ポリエステルを作成するEAプロセスである。

【0022】

トナー粒子のための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、スチレンメタクリレート、ブタジエン、イソブレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、 β -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-イソブレン)、ポリ(メチルスチレン-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸メチル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸エチル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸プロピル-イソブレン)、ポリ(メタクリル酸ブチル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸メチル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸エチル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸プロピル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸ブチル-イソブレン);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。樹脂またはポリマーは、スチレン/アクリル酸ブチル/カルボン酸ターポリマーであってもよい。架橋す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、架橋す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0.05~約10重量%の量でカルボン酸を含んでいてもよい。

【0023】

選択したポリマーを入手するために使用されるモノマーは、限定されず、利用されるモノマーとしては、例えば、スチレン、アクリレート、例えば、メタクリレート、アクリル酸ブチル、 β -カルボキシアクリル酸エチル(β -CEA)など、ブタジエン、イソブレン、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うち、いずれか1つ以上を挙げることができる。既知の連鎖移動剤(例えば、ドデカンチオールまたは四臭化炭素)を利用し、ポリマーの分子量特性を制御することができる。モノマーからラテックスポリマーを作成するための任意の適切な方法を制限なく使用してもよい。

【0024】

ある実施形態では、トナー粒子で使用されるポリマー樹脂は、上述のコモノマーの乳化重合によって調製されるものに限定される必要はない。一例として、ある実施形態では、トナー粒子樹脂は、もっと極性が高い樹脂の一部の選択的な除去を行うのに十分な異なる

極性を有するポリエステル混合物を含んでもよい。

【0025】

いくつかの実施形態では、乳化凝集トナー粒子は、シェル - コア構造を有する。いくつかの実施形態では、シェルおよびコアに孔が存在する。いくつかの実施形態では、シェルの空隙率は、コアの空隙率より小さい。ある実施形態では、シェルの空隙率は、コアの空隙率より大きい。シェルおよびコア中の空隙率を異なるように調整する能力は、適切なラテックス出発物質を選択することによって達成されてもよい。したがって、例えば、もっと多孔性のコア構造を有することが望ましいと思われる場合には、コアの調製に使用するためにラテックス粒子を合成するときに、極性モノマー要素の割合を増やした樹脂を使用してもよい。具体的な実施形態では、比較的無多孔性の外側のシェル構造を維持しつつ、多孔性が大きいコアを有することが有利な場合がある。例えば、このような利点としては、トナー粒子構造の孔の中に含まれることなく、外側のトナー添加剤（例えば、疎水化されたシリカ、チタニアなど）を表面に簡単に付着させ得る比較的平坦なシェル表面を有することを挙げることができる。同様に、多孔性が少ないコアを含む、多孔性が高いシェル構造を有することが望ましいと思われる用途を得てもよい。

10

【0026】

ある実施形態では、本明細書に開示されるプロセスは、水、酸、塩基、またはこれらの組み合わせを用いたさらなる洗浄工程を含む。いくつかの実施形態では、本明細書に開示するプロセスの洗浄工程は、1つ以上の動的洗浄を含んでもよい。いくつかの実施形態では、洗浄は、望ましいトナー添加剤がトナー粒子に会合したままでありながら、特定の汚染物質を除去するように選択されてもよい。いくつかの実施形態では、洗浄工程は、トナー粒子をスラリーに再懸濁することによって行われてもよく、一方、他の実施形態では、洗浄工程は、スラリーに適切に再懸濁することなく、トナー粒子の濾過ケーキに対して直接行われてもよい。

20

【0027】

洗浄は、約2.5～約12のpH、いくつかの実施形態では、約3～約11のpHで行われてもよい。約10～約45、いくつかの実施形態では、約20～約40の温度で洗浄してもよい。洗浄は、トナー粒子を含む濾過ケーキを脱イオン水で濾過し、再懸濁することを含んでもよい。濾過ケーキを脱イオン水で1回以上洗浄してもよく、または、pH約4で脱イオン水で1回洗浄してもよく、このとき、スラリーのpHを酸で調節し、その後、場合により、脱イオン水で1回以上洗浄してもよい。いくつかの実施形態では、粒子を水で約3回洗浄してもよい。

30

【0028】

例えば、いくつかの実施形態では、トナー粒子を40の脱イオン水で洗浄し、濾過し、HCl酸を加えて再懸濁させ、濾過し、新しい脱イオン水で再懸濁してもよい。濾液の溶液導電性が低い（例えば、約10マイクロジーメンス/センチメートル未満）と測定されるまで、洗浄を続けてもよく、このことは、イオン含有量が顕著に減り、任意の表面金属処理（例えば、亜鉛イオンを用いた処理）を妨害しないことを示す。

【0029】

いくつかの実施形態では、トナー粒子に要素を加え、特に、トナー粒子表面に接着し得る添加剤を与えるために、洗浄工程を選択してもよい。いくつかの実施形態では、金属イオン溶液を用いた洗浄工程を使用してもよい。金属イオン溶液を用いた洗浄を、約30～約50の温度で行ってもよい。金属イオン溶液（いくつかの実施形態では、亜鉛を含む）を、トナー粒子のスラリーに約1～約120滴の量で滴下してもよい。金属イオン溶液をスラリーに約1滴/分～約120滴/分、いくつかの実施形態では、約5滴/分～約100滴/分、いくつかの実施形態では、約10滴/分～約60滴/分の速度で滴下し、約0.5時間～約1.5時間、いくつかの実施形態では、約0.75時間～約1.25時間、いくつかの実施形態では、約1時間混合してもよい。この混合時間中に、スラリーを、わずかに、約20～約60、他の実施形態では、約30～約55、さらなる実施形態では、約35～約45まで加熱してもよい。粒子がまとめて凝集することなく

40

50

、制御された様式で亜鉛イオンをトナー表面に付着させてもよい。

【 0 0 3 0 】

いくつかの実施形態では、次いで、粒子に対し、金属イオンを溶液で含むさらなる洗浄工程を行い、粒子の帯電特徴を高めてもよい。トナー粒子表面にある特定の金属に由来する帯電剤（いくつかの実施形態では、サリチル酸亜鉛または他の同様の薬剤）の量を増やすと、トナー粒子の帯電量が増えるだろう。したがって、本開示によれば、このような金属イオンを含む洗浄工程は、トナー粒子の帯電量を増やすだろう。

【 0 0 3 1 】

ある実施形態では、本明細書に開示するプロセスは、多孔性トナー粒子を乾燥させることをさらに含む。したがって、いくつかの実施形態では、乳化凝集トナー粒子のスラリーを濾過して濾過ケーキを作成することと、濾過ケーキを無希釈のメタノールで洗浄することによって多孔性トナー粒子を作り、多孔性トナー粒子を洗浄し、乾燥させることによって複数の多孔性トナー粒子を与えることを含むプロセスが提供される。

【 0 0 3 2 】

ある実施形態では、このプロセスは、洗浄し、乾燥させた多孔性トナー粒子を外部トナー添加剤で処理することをさらに含む。ある実施形態では、外部トナー添加剤は、電荷制御剤、剥離剤、改質シリカ、改質チタニア、有機スペーサー、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるいずれかを含む。

【 0 0 3 3 】

適切な粒状トナー添加剤は、典型的にはトナー組成物の調製の下流でブレンドされる任意の添加剤を含んでいてもよい。このようなトナー添加剤は、典型的には、トナー粒子表面をコーティングする。ある実施形態では、トナー添加剤は、有機スペーサー粒子、シリカ、チタニア、アルミナ、金属脂肪酸塩、希土類金属酸化物、電荷制御剤、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるいずれかを含む。ある実施形態では、トナー添加剤は、トナー粒子を濾過し、洗浄した後に、通常はトナー粒子に下流で塗布される、表面添加剤パッケージ中に存在する 1 つ以上の添加剤であってもよい。このような添加剤は、トナー粒子の塊に組み込まれるのではなく、トナー粒子の外側表面に付着するように設計されてもよい（が、自由に流動してもよい）。このような添加剤は、トナーの優れた流動特性、高いトナー電荷、電荷安定性、濃い画像および / または低い装置の汚染を与えるのに役立ってもよい。

【 0 0 3 4 】

ある実施形態では、トナー添加剤は、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）で表面処理されたシリカを含め、1 つ以上のシリカを含んでいてもよい。ある実施形態では、シリカは、ゾルゲルシリカであってもよい。ある実施形態では、トナー添加剤は、ポリジメチルシロキサン（PDMS）シリカを含んでいてもよい。

【 0 0 3 5 】

ある実施形態では、本明細書で開示するプロセスで使用されるトナー添加剤は、正または負の電荷制御剤を含んでいてもよい。適切な電荷制御剤の例としては、ハロゲン化アルキルピリジニウムを含む四級アンモニウム化合物；硫酸水素塩；アルキルピリジニウム化合物；有機サルフェートおよびスルホネート組成物；セチルピリジニウムテトラフルオロボレート；ジステアリルジメチルアンモニウムメチルサルフェート；アルミニウム塩、例えば、BONTROL E 88（商標）、または亜鉛塩、例えば、E - 84（Orient Chemical）；これらの組み合わせなどが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

ある実施形態では、本明細書に開示するプロセスで使用されるトナー添加剤は、有機スペーサー、例えば、ポリメチルメタクリレート（PMMA）を含んでいてもよい。

【 0 0 3 7 】

濾過、洗浄中に使用される他のトナー添加剤としては、例えば、金属塩、脂肪酸金属塩、コロイド状シリカ、金属酸化物、チタン酸ストロンチウム、これらの組み合わせなどが挙げられる。他のトナー添加剤としては、ステアリン酸亜鉛および Degussa から入

10

20

30

40

50

手可能な A E R O S I L R 9 7 2 (登録商標) が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

具体的な実施形態では、トナー添加剤は、潤滑性を付与し得る脂肪酸金属塩であってもよい。この目的に適した脂肪酸金属塩としては、限定されないが、ステアリン酸塩、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムまたはステアリン酸カルシウムを挙げることができる。

【 0 0 3 9 】

いくつかの実施形態では、スチレン - アクリレートコポリマー、ワックスを含む多孔性トナー粒子が提供される。いくつかの実施形態では、多孔性トナー粒子は、任意要素の着色剤をさらに含んでもよい。多孔性トナー粒子の空隙率は、約 1 % ~ 約 5 0 % の範囲であってもよい。いくつかの実施形態では、本明細書に開示される多孔性トナー粒子は、未処理の粒子と比較して、密度の低下がほぼ約 1 % ~ 5 0 % の範囲であってもよい。いくつかの実施形態では、本明細書に開示する多孔性トナー粒子は、粒径が約 3 ~ 約 7 ミクロンの範囲であってもよい。いくつかの実施形態では、このような多孔性トナー粒子は、シェル - コア構造を有していてもよい。このような実施形態では、多孔性粒子は、シェルの空隙率がコアの空隙率より小さくてもよい。いくつかの実施形態では、コアは、空隙率が約 1 % ~ 約 5 0 % であってもよい。このような多孔性トナー粒子は、本明細書に開示する方法によって入手可能であってもよい。例えば、空隙率がコアより小さいトナー粒子のシェル部分は、コアラテックスで使用する量に対し、シェルラテックスの極性モノマー部分を減らすことによって入手可能であってもよい。

【実施例】

【 0 0 4 0 】

以下の実施例は、本開示の実施形態を示すために提示される。本明細書で使用する場合、「室温」は、約 2 0 ~ 約 2 5 の温度を指す。

【 0 0 4 1 】

この実施例は、E A トナー粒子をメタノール洗浄することによる多孔性トナー粒子の調製を記載する。

【 0 0 4 2 】

乳化凝集粒子を以下のように洗浄した。生成した粒子を含むスラリーを L a r o x フィルタープレスに入れ、液体を除去した。得られた濡れたケーキを計量し、混合容器に加えた。濡れたケーキを 6 : 1 の比率の 4 0 の水と 0 . 3 M 硝酸で再び懸濁させ、混合物に加えた。濡れたケーキの重量に基づき、0 . 0 4 2 8 の比率で酸を加えた。混合物を約 4 0 分かけて再懸濁させた。スラリーを L a r o x に供給し、プレスした。2 回目の酸洗浄を上述のように行った。L a r o x 中でスラリーをプレスして液体のほとんどを除去し、比率が 6 : 1 の脱イオン水を用い、3 回目の洗浄を行った。粒子約 1 0 0 g を 5 0 0 m L のプラスチック瓶に加えた。瓶の中の粒子を完全に覆うのに十分な室温のメタノールを加えた (約 2 0 0 m L)。混合物をシェーカー台に約 2 0 分間置いた。実験室で、メタノールをブフナー漏斗によって濾別した。得られた濡れたケーキを約 4 0 分間かけて 4 0 の脱イオン水で再懸濁させ、ブフナー漏斗を用いて水を除去した。得られた洗浄済トナー粒子を凍結乾燥機で乾燥させた。

【 0 0 4 3 】

S E M および T E M を用いた粒子の試験は、内部および外部の両方で高い空隙率を示した。M A L D I (マトリックス支援レーザー脱離イオン化) からの結果は、樹脂内にみられる極性基 (例えば、サルフェート (開始剤中) およびドデカンチオール (連鎖移動剤) に対するメタノールの親和性が存在し得ることを示した。ポリ n - ブチルアクリレートの極性末端基および量が多いことによって、鎖がメタノール中で容易に可溶性になり、粒子から簡単に除去されると思われる。これらの鎖が、全体的なトナー粒子に対して比較的小さな部分であるという事実に起因して、ポリスチレン含有量または非極性基含有量が大きな鎖は、未反応のまま保存される。

【図 1】

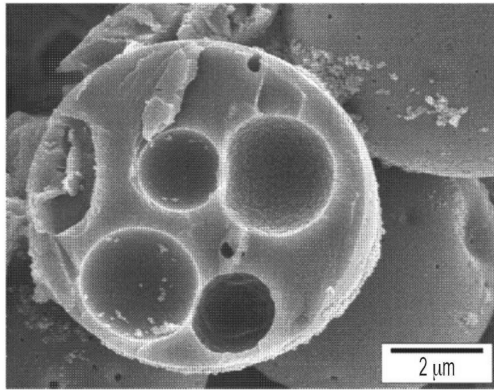


図 1
従来技術

【図 2】

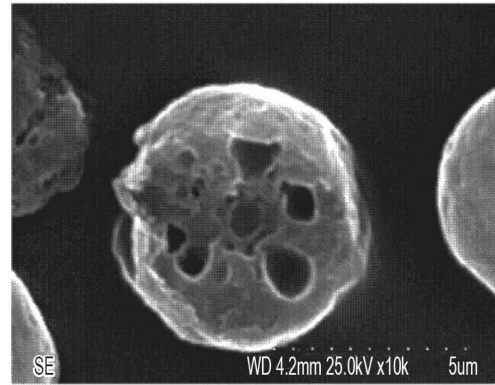


図 2
従来技術

【図 3】

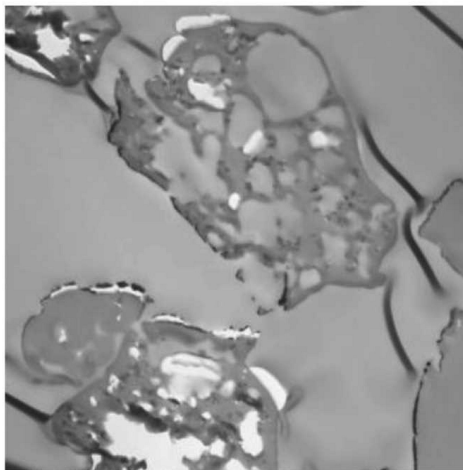


図 3

【図 4】

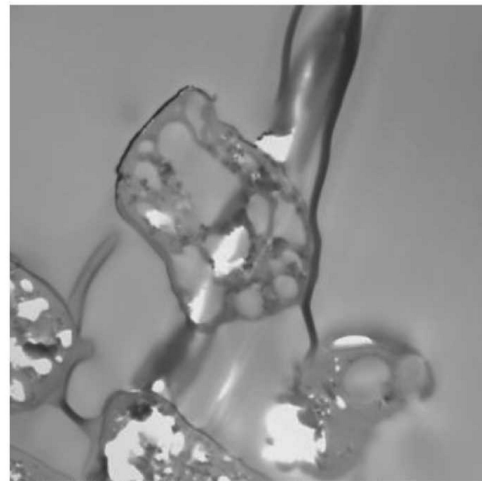


図 4

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 G 9/08 3 7 5

- (72)発明者 グラジーナ・イー・クミーシク - ローリノウィクス
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 4 5 0 フェアポート ウィンディング・ブルック・ドラ
イブ 1 4
(72)発明者 マーク・エイ・アーノルド
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 6 1 7 ロチェスター サビル・ドライブ 1 6 9
(72)発明者 ジェウ・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 タラミナ・コート 7

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2012-068331(JP,A)
特開2007-292833(JP,A)
特開2007-279180(JP,A)
再公表特許第2007/102263(JP,A1)
特許第5368427(JP,B2)
特表2010-525410(JP,A)
特開平10-207125(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 G 9 / 0 8 - 9 / 0 9 7