

(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2016-194680

(P2016-194680A)

(43) 公開日 平成28年11月17日(2016.11.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03G 9/087 (2006.01)</b>	G03G 9/08 3 8 1	2 H 5 0 0
<b>G03G 9/08 (2006.01)</b>	G03G 9/08 3 2 5	
	G03G 9/08 3 3 1	
	G03G 9/08 3 1 1	
	G03G 9/08 3 6 5	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 31 頁)		

(21) 出願番号 特願2016-56011 (P2016-56011)  
 (22) 出願日 平成28年3月18日 (2016. 3. 18)  
 (31) 優先権主張番号 14/676, 509  
 (32) 優先日 平成27年4月1日 (2015. 4. 1)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 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 110001210  
 特許業務法人YKI国際特許事務所  
 (72) 発明者 デイヴィット・ロートン  
 カナダ国 オンタリオ州 エル6エム 4  
 エヌ1 オークビル ビショップス・ゲー  
 ト 1450 ユニット 410

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルシェルを有し、ポリエステルおよびスチレンアクリレートポリマーの両方を含むトナー粒子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れた流動性、帯電性、低いトナー使用量および低減したドラム汚染性を与える、特に高速単色印刷用のトナー調製方法及びトナー組成物を提供する。

【解決手段】コアとシェルを有するトナー粒子を含み、コアがポリエステルポリマーとスチレンアクリレートポリマーとを含み、コアの上でポリエステルラテックス粒子を凝集させてシェルを作製し、得られた凝集粒子に、融着粒子を作製することと、融着粒子を急冷することと回収することとを含む、連続的な融着プロセスを行い、トナーを製造する。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

第 1 に、少なくとも 1 つのポリエステルラテックスと、少なくとも 1 つのスチレンアクリレートラテックスと、場合によりワックス分散物と、場合により顔料分散物とを凝集させてコアを作製することを含み、

コアの上でポリエステルラテックス粒子を凝集させてシェルを作製し、

得られた凝集粒子に、

第 1 の熱交換器中、凝集粒子のガラス転移温度より低い第 1 の温度まで凝集粒子を加熱し、融着粒子を作製することと；

滞留時間の後、融着粒子を、前記ガラス転移温度より低い第 2 の温度まで急冷することと；

急冷した融着粒子を出口で回収することを含む、連続的な融着プロセスを行い、

凝集粒子の真円度は、約 0.900 ~ 約 0.940 であり、融着粒子スラリー中の粒子の真円度が、約 0.940 ~ 約 0.999 の値まで増加し、

得られたトナーが、スチレン/アクリレートおよびポリエステルの両方を含むハイブリッド組成物を含む、トナーを製造する方法。

**【請求項 2】**

コアとシェルを有するトナー粒子を含み、

コアが、少なくとも第 1 のポリエステルポリマーと、少なくとも第 1 のスチレンアクリレートポリマーと、場合によりワックス分散物と、場合により顔料分散物とを含み、

シェルが、第 2 のポリエステルポリマーと、場合により第 2 のスチレンアクリレートポリマーとを実質的に含む、トナー組成物。

**【請求項 3】**

第 1 のポリエステルポリマーと第 2 のポリエステルポリマーが同じである、請求項 2 に記載のトナー組成物。

**【請求項 4】**

第 1 のポリエステルポリマーと第 2 のポリエステルポリマーが異なる、請求項 2 に記載のトナー組成物。

**【請求項 5】**

第 1 のスチレンアクリレートポリマーと第 2 のスチレンアクリレートポリマーが同じである、請求項 2 に記載のトナー組成物。

**【請求項 6】**

第 1 のスチレンアクリレートポリマーと第 2 のスチレンアクリレートポリマーが異なる、請求項 2 に記載のトナー組成物。

**【請求項 7】**

トナー組成物を調製する方法であって、

コアとシェルを有するトナー粒子を作製することを含み、この作製は、連続的な融着プロセスによってトナー粒子を融着させることを含み、

コアが、少なくとも第 1 のポリエステルポリマーと、少なくとも第 1 のスチレンアクリレートポリマーと、場合によりワックス分散物と、場合により顔料分散物とを含み、

トナー粒子は、融合自由度が約 100 ~ 約 240 である、方法。

**【請求項 8】**

トナー粒子は、コールドオフセット温度が約 100 ~ 約 125 である、請求項 7 に記載のトナー組成物。

**【請求項 9】**

トナー粒子は、最低固着温度が約 100 ~ 約 130 である、請求項 7 に記載のトナー組成物。

**【請求項 10】**

トナー粒子は、ホットオフセット温度が約 200 ~ 約 240 である、請求項 7 に記載のトナー組成物。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は、一般的に、ハイブリッドトナー粒子およびトナーを作製するときに使用するためのその調製方法に関する。さらに具体的には、本開示は、ポリエステルおよびスチレンアクリレートポリマーのコアと、主にポリエステルで構成されるシェルとを有するハイブリッドラテックス粒子、およびトナーを作製するときに使用するためのその調製方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

乳化凝集プロセスによって作られるトナーは、印刷物およびゼログラフィー画像を作製するときに有用である。乳化凝集プロセスは、典型的には、水中、必要な場合には、場合により溶媒を用いてポリマーを加熱することによる、または転相乳化（P I E）を用いてポリマー粒子のラテックスエマルションを作製することによる、ポリマー粒子のラテックスエマルションの作製を含む。添加剤（例えば、乳化剤または界面活性剤、着色剤、ワックス、凝集剤およびその他）がこのエマルションに含まれていてもよい。次いで、得られたラテックス粒子を凝集させ、凝集トナー粒子を作製してもよい。場合により、ポリマー粒子の第2のラテックスエマルションを、この凝集粒子に加えてもよく、さらに凝集させ、凝集トナー粒子の上にシェルを作製する。得られた凝集トナー粒子をバッチプロセスまたは連続的なプロセスで加熱して融着／融合を起こさせ、それによって、凝集し、融合した真円度が高いトナー粒子を与えてもよい。

## 【0003】

種々のハイブリッドトナー粒子が調製されてきた。しかし、優れた流動性、帯電性、低いトナー使用量および低減したドラム汚染性を与えるハイブリッドトナー粒子、および高速印刷用、特に、高速単色印刷用のトナーに使用するためのハイブリッドトナーの調製方法が依然として必要とされている。

## 【0004】

以下の詳細な記載は、本明細書の例示的な実施形態を実行する現在想定される最良の態様の記載である。この記載は、本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲によって最も良く定義されるため、限定的な意味であると解釈されるべきではないが、単に、本明細書の例示的な実施形態の一般的な原理を示すためのものである。

## 【0005】

種々の本発明の特徴を以下に記載するが、これをそれぞれ互いに独立して使用してもよく、または他の特徴と組み合わせて使用してもよい。

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

概して、本明細書の開示の実施形態は、一般的に、コアとシェルを有するトナー粒子を含み、コアが、ポリエステルポリマーと、スチレンアクリレートポリマーとを含み、シェルが、ポリエステルポリマーと、場合によりスチレンアクリレートポリマーとを含むトナー組成物を提供する。

## 【0007】

本明細書の開示の別の実施形態において、トナー組成物は、コアとシェルを有するトナー粒子を含み、コアが、第1のポリエステルポリマーと、第1のスチレンアクリレートポリマーとを含み、シェルが、第2のポリエステルポリマーを実質的に含む。

## 【0008】

本明細書に開示のさらに別の実施形態において、トナー組成物を調製するための方法は、コアとシェルを有するトナー粒子を作製することを含み、この作製は、連続的な融着プロセスによってトナー粒子を融着させることを含み、コアが、ポリエステルポリマーと、スチレンアクリレートポリマーとを含み、トナー粒子は、融合自由度が約100 ～ 約2

10

20

30

40

50

40 である。

【0009】

本開示の種々の実施形態を、以下の図面を参照しつつ、本明細書で以下に記載することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、本発明の実施形態にかかる連続的な融着プロセスを示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

明確にするために以下の記載で具体的な用語が使用されているが、これらの用語は、図面10  
で説明するために選択された実施形態の特定の構造のみを指すことを意図しており、本開示の範囲を定義するか、または限定することを意図していない。図面において、また、以下の記載に従って、同様の数字は、同様の機能を有する構成要素を指すと理解されるべきである。

【0012】

本開示において、「1つの(a)」、「1つの(an)」および「その(the)」という単数形は、文脈から特に示されていない限り、複数への言及を含む。

【0013】

本開示において、本出願の明細書と特許請求の範囲の数値は、同じ有効桁数まで減らされたとき、同じ数値と、その値を決定するために本明細書に記載される種類の従来の測定20  
技術の実験誤差より小さな値だけ異なる数値を含むと理解されるべきである。

【0014】

本開示において、本明細書に開示されるすべての範囲は、引用されている終点を含み、独立して組み合わせ可能である(例えば、「2グラム~10グラム」の範囲は、終点である2グラムと10グラムを含み、すべての中間的な値を含む)。

【0015】

本開示において、「約」および「実質的に」のような1つ以上の用語によって修飾された値は、明記されている正確な値に限定されないだろう。修飾語「約」も、2つの終点の絶対値によって定義される範囲を開示するものと考えられるべきである。例えば、「約2~約4」という表現は、「2~4」の範囲も開示する。30

【0016】

本開示において、「連続的な」という用語は、入口の流速が、出口の流速と実質的に等しいシステムを指し、このシステムに入る材料の流れと、このシステムから出る材料の流れが、実質的に同時に起こる。しかし、この材料の流れが、例えば、メンテナンスのために周期的に停止してもよいことが理解されるべきである。

【0017】

本開示において、トナーの固定性能は、温度の関数として特徴づけてもよい。トナーが支持媒体に付着する最も低い温度は、「コールドオフセット温度」(CO温度)と呼ばれる。40

【0018】

本開示において、トナーがフューザーロールに接着しない最も高い温度は、「ホットオフセット温度」(HO温度)と呼ばれる。フューザー温度がホットオフセット温度を超えると、固定中に溶融したトナーの一部がフューザーロールに付着し、現像した画像を含むその後の基質に移り、ぼやけた画像を生じる。この望ましくない現象を「オフセット現象」と呼ぶ。

【0019】

トナーのコールドオフセット温度とホットオフセット温度の間に「最低固着温度」(MFT)があり、支持媒体に対するトナーの許容範囲の付着(すなわち、例えば、折り目生成試験によって決定されるような付着)が起こる最も低い温度である。

【0020】

本開示において、折り目試験または折り目生成試験は、トナーが紙に十分に付着するかを評価するための方法である。折り目試験において、印刷した塗りつぶし領域が文字通り折り曲げられ（折りたたまれ）、折り目をつけた結果として紙からはずれたトナーを払いのけるか、または吹き飛ばす。得られた線の幅、明るさおよび面積は、破壊されたトナーの量を示す。トナーが十分に接着していない場合、折り目から多くのトナーが破壊され、この線は広くなり、もっとかなり明らかになる。

#### 【0021】

本開示において、使用しないときにトナー粒子の顕著な焼結または融着が起こる温度は、「ブロッキング温度」と呼ばれる。高いホットオフセット温度と高いブロッキング温度を有するトナーが望ましい。

10

#### 【0022】

本開示において、「斑点温度」という句は、斑点があらわれるときのトナー組成物の温度を指す。「斑点」は、紙表面にわたる一様でないインク層または不均一なインクの吸収の結果であり、特に、中間色の画像、または塗りつぶしおよび連続的なトーンの画像の構築のような均一な色の領域に見ることができる。この目に見える不均一さは、異なるインク光沢、密度または印刷したインク膜の色の結果であろう。または、無作為につながり、分断している中間トーンのドットの変数であろう。

#### 【0023】

本開示において、「融合自由度」は、特定の紙での最低固着温度（MFT）とホットオフセット（HO）温度の間の温度範囲を指す。広範囲の融合自由度を有することが望ましい。

20

#### 【0024】

本開示において、「溶媒比」は、溶媒の量に対するポリマーの量を指し、すなわち、ポリマー濃度の指標である。

#### 【0025】

本開示において、「中和比」は、ポリマーの酸性基を中和するのに必要な塩基の量を指す。例えば、1.0または100%の中和比は、ポリマー中のすべての酸性部分が塩基によって中和されたことを暗示する。110%の中和比は、酸価に基づき、100%のポリマーを中和するために利用されるよりもさらに10%多い塩基が利用されたことを暗示する。85%の中和比は、酸価に基づき、100%のポリマーを中和するために利用されるよりも15%少ない塩基が利用されたことを暗示する。

30

#### 【0026】

本開示において、「蒸留」は、沸騰する液体混合物中、構成要素の揮発性の違いに基づいて混合物を分離する方法を指す。蒸留は、物理的な分離プロセスであり、化学反応ではない。

#### 【0027】

本開示において、「平均粒径」は、例えば、従来のCoulterカウンタのような任意の適切なデバイスを用いて決定されてもよい体積平均径を指す。粒子の真円度は、例えば、既知のMalvern Sysmex Flow Particle Integration Analysis方法のような任意の適切な方法を用いて決定されてもよい。真円度は、完全な球への粒子の近さの指標である。1.0の真円度は、完全な円形の球の形状を有する粒子であることを証明する。

40

#### 【0028】

累積割合で全トナー粒子の50%に達する粒子直径は、体積D50と定義され、累積割合で全トナー粒子の84%に達する粒子直径は、体積D84と定義される。これらの上述の体積平均粒度分布指数GSDvは、累積的な分布のD50およびD84を用いることによって表すことができ、体積平均粒度分布指数GSDvは、 $(\text{体積D84} / \text{体積D50})$ として表される。

#### 【0029】

これらの上述の数平均粒度分布指数GSDnは、累積的な分布のD50およびD16を

50

用いて表すことができ、数平均粒度分布指数  $GSD_n$  は、(数  $D_{50}$  / 数  $D_{16}$ ) として表される。 $GSD$  値が 1.0 に近いほど、粒子の中の分散物の大きさが小さい。

#### 【0030】

(ハイブリッドトナー粒子)

本明細書のいくつかの実施形態において、トナー粒子は、2種類以上の異なるポリマーの混合物であるため、「ハイブリッド」と呼ばれる。ハイブリッドトナー粒子は、コア/シェル構造を有する。特定の実施形態によれば、コアは、1種類以上のポリエステルポリマーと1種類以上のスチレンアクリレートポリマーの混合物であってもよい。

#### 【0031】

いくつかの実施形態において、シェルは、1種類以上のポリエステルポリマーと、場合により、1種類以上のスチレンアクリレートポリマーを含んでもよい。従って、ある実施形態において、シェルは、実質的に(すなわち、約50%より多くが)1種類以上のポリエステルポリマーであり、もっと少ない程度で、1種類以上のスチレンアクリレートポリマーであってもよい。さらなる実施形態において、シェルは、本質的に(すなわち、約90%以上)が1種類以上のポリエステルポリマーであり、1種類以上のスチレンアクリレートポリマーは本質的に除外される。さらなる実施形態において、シェルは、実質的に(すなわち、約50%より多くが)1種類以上のスチレンアクリレートポリマーであり、もっと少ない程度で、1種類以上のポリエステルポリマーであってもよい。

10

#### 【0032】

さらなる実施形態において、コアおよびシェルのポリエステルポリマーは、同じであってもよく、または異なってもよい。同様に、コアおよびシェルのスチレンアクリレートポリマーは、同じであってもよく、または異なってもよい。

20

#### 【0033】

本発明のハイブリッドトナー粒子は、他の添加剤、例えば、1種類以上の着色剤または顔料、1種類以上の乳化剤または界面活性剤、1種類以上のワックス、1種類以上の凝集剤、1種類以上の凝固剤、および/または1種類以上の他の任意要素の添加剤も含んでもよい。任意の適切な乳化凝集手順を使用し、および/またはこれを改変し、本開示のハイブリッドトナー粒子を調製してもよい。

#### 【0034】

いくつかの実施形態において、ハイブリッドトナー粒子は、コールドオフセット温度が約100 ~ 約125、または約105 ~ 約120、または約110 ~ 約115であってもよい。

30

#### 【0035】

いくつかの実施形態において、ハイブリッドトナー粒子は、ホットオフセット温度が約200 ~ 約240、または約205 ~ 約230、または約210 ~ 約220であってもよい。

#### 【0036】

いくつかの実施形態において、ハイブリッドトナー粒子は、融合自由度が約100 ~ 約240、または約110 ~ 約220、または約120 ~ 約210であってもよい。

40

#### 【0037】

いくつかの実施形態において、ハイブリッドトナー粒子は、外部表面添加剤を除き、以下の特徴を有していてもよい。(1) 体積平均径(「体積平均粒径」とも呼ばれる)が、例えば、約2.5 ~ 約20  $\mu\text{m}$ 、または約2.75 ~ 約10  $\mu\text{m}$ 、または約3 ~ 約7.5  $\mu\text{m}$ ; (2) 数平均幾何粒度分布( $GSD_n$ )が、例えば、約1.10 ~ 約1.30、または約1.15 ~ 約1.25、または約1.20 ~ 約1.23; (3) 体積平均幾何粒度分布( $GSD_v$ )が、約1.10 ~ 約1.30、または約1.15 ~ 約1.25、または約1.20 ~ 約1.23; (4) 真円度が約0.9 ~ 約1.0、または約0.950 ~ 約0.985、または約0.960 ~ 約0.980、または約0.960 ~ 約0.970、または約0.965 (例えば、Sysmex FPIA 2100分析機で測定した場合

50

）。

【 0 0 3 8 】

いくつかの実施形態において、ハイブリッドトナー粒子は、最低固着温度（MFT）が約 1 0 0 ～ 約 1 3 0 、または約 1 0 5 ～ 約 1 2 5 、または約 1 1 0 ～ 約 1 2 0 であってもよい。

【 0 0 3 9 】

いくつかの実施形態において、ポリエステルポリマーおよびスチレンアクリレートポリマーのコア混合物と、実質的にポリエステルポリマーのシェルとを有する連続的に融着された（以下に記載される）本発明のハイブリッドトナー粒子のMFTは、約 1 1 8 であってもよい。

10

【 0 0 4 0 】

（ポリエステルポリマー）

いくつかの実施形態において、当該技術分野で知られる任意のポリエステルポリマーを、開示する実施形態で利用し、ハイブリッドラテックス粒子を作製してもよい。例えば、ポリマーは、アモルファスポリエステルポリマー、結晶性ポリエステルポリマー、および／またはこれらの種々の組み合わせであってもよい。

【 0 0 4 1 】

いくつかの実施形態において、ポリエステルポリマーは、本発明のトナー粒子中、例えば、樹脂の約 5 重量％～約 9 5 重量％、または約 1 5 重量％～約 8 5 重量％、または約 2 5 重量％～約 7 5 重量％の量で存在していてもよい。

20

【 0 0 4 2 】

いくつかの実施形態において、ポリエステルポリマーは、ハイブリッドトナー粒子のコア中、コアポリマーの約 5 重量％～約 9 5 重量％、または約 1 5 重量％～約 8 5 重量％、または約 2 5 重量％～約 7 5 重量％、または約 3 0 重量％～約 7 0 重量％、または約 4 0 重量％～約 6 0 重量％、または約 5 0 重量％の量で存在していてもよい。

【 0 0 4 3 】

いくつかの実施形態において、ポリエステルポリマーは、ハイブリッドトナー粒子のシェル中、シェルポリマーの約 5 重量％～約 1 0 0 重量％、または約 1 0 重量％～約 9 0 重量％、または約 2 0 重量％～約 8 0 重量％、または約 3 0 重量％～約 7 0 重量％、または約 4 0 重量％～約 6 0 重量％、または約 5 0 重量％の量で存在していてもよい。

30

【 0 0 4 4 】

適切なアモルファスポリエステルポリマーとしては、限定されないが、エトキシ化ビス-フェノール-Aおよびプロポキシ化ビス-フェノール-Aから誘導されるポリエステルポリマーが挙げられる。他の適切なポリマーとしては、飽和または不飽和のアモルファスポリエステルポリマー；高分子量または低分子量のアモルファスポリエステルポリマー；およびビス-フェノール-Aから誘導されるアモルファスポリエステルポリマーが挙げられる。他の有用なアモルファスポリエステルポリマーとしては、米国特許第 8, 1 9 2, 9 1 3 号；第 6, 8 3 0, 8 6 0 号；第 6, 7 5 6, 1 7 6 号；第 6, 5 9 3, 0 4 9 号；第 6, 0 6 3, 8 2 7 号；および米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 1 6 4 6 6 8 号および第 2 0 0 6 / 0 2 2 2 9 9 1 号に記載されるものが挙げられる。それに加え、アモルファスポリエステルポリマーは、米国特許第 5, 2 2 7, 4 6 0 号に記載されるような、ビス-フェノール-Aとプロピレンオキシドまたはプロピレンカーボネートとの反応の後、得られた生成物とフマル酸との反応から得られるものを含む。

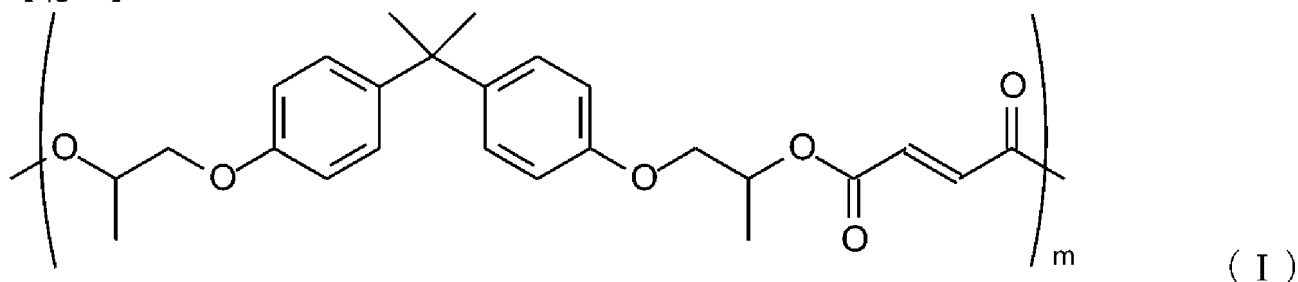
40

【 0 0 4 5 】

いくつかの実施形態において、適切なアモルファスポリエステルポリマーは、プロポキシ化および／またはエトキシ化されたビス-フェノール-A、テレフタル酸、フマル酸および無水ドデセニルコハク酸の任意の組み合わせに基づいていてもよい。例えば、ポリエステルポリマーは、式 I を有していてもよく、

【 0 0 4 6 】

【化 1】



【 0 0 4 7 】

式中、mは、約 5 ～ 約 1 0 0 0 であってもよい。

10

【 0 0 4 8 】

いくつかの実施形態において、K a o C o r p o r a t i o n ( 日 本 ) から入手可能なプロポキシ化ビス - フェノール - A から誘導されるポリエステルポリマーを利用してもよい。これらのポリマーは、酸基を含み、低分子量または高分子量であってもよい。

【 0 0 4 9 】

いくつかの実施形態において、高分子量アモルファスポリエステルポリマーは、重量平均分子量が、約 4 0 , 0 0 0 g / ポリマー 1 m o l ～ 約 1 5 0 , 0 0 0 g / ポリマー 1 m o l、または約 5 0 , 0 0 0 g / ポリマー 1 m o l ～ 約 1 4 0 , 0 0 0 g / ポリマー 1 m o l、または約 6 0 , 0 0 0 g / ポリマー 1 m o l ～ 約 1 2 5 , 0 0 0 g / ポリマー 1 m o l であってもよい。低分子量アモルファスポリエステルポリマーは、重量平均分子量が約 1 0 , 0 0 0 g / ポリマー 1 m o l ～ 約 4 0 , 0 0 0 g / ポリマー 1 m o l、または約 1 5 , 0 0 0 g / ポリマー 1 m o l ～ 約 3 0 , 0 0 0 g / ポリマー 1 m o l、または約 2 0 , 0 0 0 g / ポリマー 1 m o l ～ 約 2 5 , 0 0 0 g / ポリマー 1 m o l であってもよい。

20

【 0 0 5 0 】

いくつかの実施形態において、アモルファス性または結晶性のポリエステルポリマーは、任意要素の触媒存在下、ジオールと二酸とを反応させる重縮合プロセスによって作られてもよい。

【 0 0 5 1 】

アモルファスポリエステルを調製するために選択される二酸またはジエステルの例としては、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、フマル酸、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、無水ドデシルコハク酸、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、およびこれらの混合物からなる群から選択されるジカルボン酸またはジエステルが挙げられる。有機二酸またはジエステルは、例えば、ポリマーの約 4 0 ～ 約 6 0 モル % 存在するように選択されてもよい。

30

40

【 0 0 5 2 】

アモルファスポリエステルを作製するため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 - シクロヘキサジメタノール；1, 3 - シクロヘキサジメタノール；キシレン - ジメタノール；シクロヘキサン - 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。選択される有機ジ

50



オールの量は、さまざまであってもよく、さらに具体的には、例えば、樹脂の約 40 ~ 約 60 モル%であってもよい。

#### 【0053】

利用可能な他のアモルファスポリマーの例としては、アルカリスルホン酸化ポリエステルポリマーおよび分岐したアルカリスルホン酸化ポリエステルポリマーが挙げられる。アルカリスルホン酸化ポリエステルポリマー、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-(プロボキシル化ビスフェノール-A-フマレート)-コポリ(プロボキシル化ビス-フェノール-A-5-スルホ-イソ-フタレート)、コポリ(エトキシル化ビスフェノール-A-フマレート)-コポリ-(エトキシル化ビス-フェノール-A-5-スルホ-イソフタレート)、およびコポリ(エトキシル化ビスフェノール-A-マレエート)-コポリ-(エトキシル化ビスフェノール-A-5-スルホ-イソフタレート)の金属塩またはアルカリ塩は、いくつかの実施形態において、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。

10

20

#### 【0054】

結晶性ポリエステルを作製するために、適切な有機ジオールとしては、約 2 ~ 約 36 個の炭素原子を含む脂肪族ジオール、例えば、1, 2-エタンジオール; 1, 3-プロパンジオール; 1, 4-ブタンジオール; 1, 5-ペンタンジオール; 1, 6-ヘキサジオール; 1, 7-ヘプタンジオール; 1, 8-オクタンジオール; 1, 9-ノナンジオール; 1, 10-デカンジオール; 1, 12-ドデカンジオールなど; アルカリスルホ-脂肪族ジオール、例えば、ナトリウム 2-スルホ-1, 2-エタンジオール; リチウム 2-スルホ-1, 2-エタンジオール; カリウム 2-スルホ-1, 2-エタンジオール; ナトリウム 2-スルホ-1, 3-プロパンジオール; リチウム 2-スルホ-1, 3-プロパンジオール; カリウム 2-スルホ-1, 3-プロパンジオール; これらの混合物などが挙げられる。脂肪族ジオールは、例えば、ポリマーの約 40 ~ 約 60 モル%になるように選択されてもよく、アルカリスルホ-脂肪族ジオールは、ポリマーの約 1 ~ 約 10 モル%になるように選択されてもよい。

30

#### 【0055】

結晶性樹脂を調製するために選択される有機二酸とジエステルの例としては、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、シクロヘキサジカルボン酸、マロン酸およびメサコン酸、ジエステルまたはその無水物が挙げられ、有機二酸は、例えば、約 40 ~ 約 60 モル%、約 42 ~ 約 52 モル%、または約 45 ~ 約 50 モル%になるように選択されてもよく、アルカリスルホ-有機二酸、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-無水ナフタル酸; 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

40

50

ば、ポリマーの約 40 ~ 約 60 モル % の量になるように選択されてもよく、アルカリスルホ - 脂肪族二酸は、ポリマーの約 1 ~ 約 10 モル % になるように選択されてもよい。

【0056】

ある具体的な結晶性ポリエステルポリマーとしては、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)、アルカリコポリ(5 - スルホイソフタルoil) - コポリ(エチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホイソフタルoil) - コポリ(プロピレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホイソフタルoil) - コポリ(ブチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(ペンチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(ヘキシレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(オクチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(エチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(プロピレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(ブチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(ペンチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(ヘキシレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(オクチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(エチレン - サクシネート)、アルカリコポリ(5 - スルホイソフタルoil) - コポリ(プロピレン - サクシネート)、アルカリコポリ(5 - スルホイソフタルoil) - コポリ(ブチレン - サクシネート)、アルカリコポリ(5 - スルホイソフタルoil) - 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 - イソフタルoil) - 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 - イソフタルoil) - コポリ(エチレン - セバケート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(プロピレン - セバケート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(ブチレン - セバケート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(ペンチレン - セバケート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(ヘキシレン - セバケート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(オクチレン - セバケート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(エチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(プロピレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(ブチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(ペンチレン - アジペート)、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタルoil) - コポリ(ヘキシレン - アジペート)およびポリ(オクチレン - アジペート)が挙げられるだろう。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。

【0057】

結晶性ポリマーは、融点が、例えば、約 30 ~ 約 120、または約 50 ~ 約 90 であってもよい。結晶性ポリマーは、数平均分子量 ( $M_n$ ) が、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって測定される場合、例えば、約 1,000 ~ 約 50,000、または約 2,000 ~ 約 25,000 であってもよく、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が、ポリスチレン標準を用いたゲル浸透クロマトグラフィーによって決定される場合、例えば、約 2,000 ~ 約 100,000、または約 3,000 ~ 約 80,000 であってもよい。結晶性ポリマーの分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) は、例えば、約 2 ~ 約 6、または約 2 ~ 約 4 で

10

20

30

40

50

あってもよい。

【0058】

(スチレンアクリレートポリマー)

いくつかの実施形態において、当該技術分野で知られている任意のスチレンアクリレートポリマーを、開示する実施形態で利用し、ハイブリッドラテックス粒子を作製してもよい。簡便のために、「アクリル」との用語は、この用語がアクリル形態およびメタクリル形態の両方を包含することを理解しつつ、使用されるだろう。スチレンおよびアクリレートの例示的な乳化凝集コポリマーは、米国特許第6,120,967号に示される。

【0059】

いくつかの実施形態において、スチレンアクリレートポリマーは、本発明のトナー粒子中、例えば、樹脂の約5重量%～約95重量%、または約15重量%～約85重量%、または約25重量%～約75重量%の量で存在していてもよい。

10

【0060】

いくつかの実施形態において、スチレンアクリレートポリマーは、ハイブリッドトナー粒子のコア中、コアポリマーの約5重量%～約95重量%、または約10重量%～約90重量%、または約20重量%～約80重量%、または約30重量%～約70重量%、または約40重量%～約60重量%または約50重量%の量で存在していてもよい。

【0061】

いくつかの実施形態において、スチレンアクリレートポリマーは、ハイブリッドトナー粒子のシェル中、シェルポリマーの約0重量%～約95重量%、または約10重量%～約90重量%、または約20重量%～約80重量%、または約30重量%～約70重量%、または約40重量%～約60重量%または約50重量%の量で存在していてもよい。

20

【0062】

いくつかの実施形態において、例示的なポリマーとしては、スチレンアクリレートが挙げられ、さらに具体的には、スチレンアルキル置換されたアクリレートのポリマーが挙げられる。いくつかの実施形態において、アクリレート構成要素は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコールの水不溶性のエチレン不飽和エステルであってもよく、限定されないが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシルなどが挙げられる。

【0063】

いくつかの実施形態において、乳化重合によって作られる非ポリエステルラテックス樹脂を使用してもよい。一般的に、ラテックス樹脂は、第1のモノマー組成物および第2のモノマー組成物で構成されていてもよい。任意の適切なモノマーまたはモノマー混合物は、第1のモノマー組成物および第2のモノマー組成物を調製するために選択されてもよい。第1のモノマー組成物のモノマーまたはモノマー混合物の選択は、独立して、第2のモノマー組成物のためのものであり、また逆も真である。モノマー混合物が使用される場合には、典型的には、ラテックスポリマーは、コポリマーであろう。上述のように、ラテックス樹脂は、少なくともスチレンアクリレート、ポリエステル樹脂および結晶性樹脂で構成される。

30

【0064】

第1および/または第2のモノマー組成物のための例示的なモノマーとしては、限定されないが、ポリエステル、スチレン、アクリル酸アルキル、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-クロロエチル； $\alpha$ -カルボキシエチルアクリレート( $\alpha$ -CEA)、アクリル酸フェニル、メチルクロロアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルおよびメタクリル酸ブチル；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およびメチルイソプロペニルケトン；ハロゲ

40

50

ン化ビニリデン、例えば、塩化ビニリデンおよびクロロフッ化ビニリデン；N - ビニルインドール；N - ビニルピロリドン；メタクリレート；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；臭化ビニル；フッ化ビニル；エチレン；プロピレン；ブチレン；イソブチレンなど、およびこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0065】

ある実施形態において、第1のモノマー組成物および第2のモノマー組成物は、独立して、互いに、2種類または3種類以上の異なるモノマーの組成物であってもよい。（注記 - 上の本願発明者の見出しと非常に良く似た印象）。従って、ラテックスポリマーは、コポリマーを含んでいてもよい。このようなラテックスコポリマーの具体例としては、ポリ（スチレン - アクリル酸 n - ブチル - CEA）、ポリ（スチレン - アクリル酸アルキル）、ポリ（スチレン - 1, 3 - ジエン）、ポリ（スチレン - メタクリル酸アルキル）、ポリ（メタクリル酸アルキル - アクリル酸アルキル）、ポリ（メタクリル酸アルキル - アクリル酸アリール）、ポリ（メタクリル酸アリール - アクリル酸アルキル）、ポリ（メタクリル酸アルキル）、ポリ（スチレン - アクリル酸アルキル - アクリロニトリル）、ポリ（スチレン - 1, 3 - ジエン - アクリロニトリル）、ポリ（アクリル酸アルキル - アクリロニトリル）、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）などが挙げられる。

#### 【0066】

いくつかの実施形態において、第1のモノマー組成物および第2のモノマー組成物は、実質的に水不溶性（例えば、疎水性）であってもよく、反応容器に加えたときに十分に攪拌すると、水相に分散してもよい。

#### 【0067】

第1のモノマー組成物と第2のモノマー組成物の重量比は、約0.1 : 99.9 ~ 約50 : 50の範囲であってもよく、約0.5 : 99.5 ~ 約25 : 75、約1 : 99 ~ 約10 : 90を含む。

#### 【0068】

いくつかの実施形態において、第1のモノマー組成物と第2のモノマー組成物は同じであってもよい。第1 / 第2のモノマー組成物の例は、スチレンおよびアクリル酸アルキルの混合物、例えば、スチレン、アクリル酸 n - ブチルおよび CEAを含む混合物であってもよい。モノマーの合計重量に基づき、スチレンは、約1% ~ 約99%、約50% ~ 約95%、約70% ~ 約90%であってもよいが、もっと多い量またはもっと少ない量で存在していてもよく、アクリル酸アルキル、例えば、アクリル酸 n - ブチルは、約1% ~ 約99%、約5% ~ 約50%、約10% ~ 約30%であってもよいが、もっと多い量またはもっと少ない量で存在していてもよい。

#### 【0069】

（開始剤）

ラテックスプロセスおよびトナープロセスにおいて、任意の適切な開始剤または開始剤

混合物が選択されてもよい。いくつかの実施形態において、開始剤は、既知の遊離ラジカル重合開始剤から選択される。遊離ラジカル開始剤は、遊離ラジカル重合プロセスを開始することができる任意の遊離ラジカル重合開始剤およびこれらの混合物であってもよく、このような遊離ラジカル開始剤は、約 30 より高い温度まで加熱すると、遊離ラジカル種を与えることができる。

#### 【0070】

水溶性遊離ラジカル開始剤は乳化重合反応に使用されるが、他の遊離ラジカル開始剤も使用することができる。適切な遊離ラジカル開始剤の例としては、限定されないが、過酸化化物、例えば、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過酸化アセチル、クミルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシド、プロピオニルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、クロロベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、プロモメチルベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、テトラリンヒドロペルオキシド、1-フェニル-2-メチルプロピル-1-ヒドロペルオキシドおよびtert-ブチルヒドロペルオキシド；ペルトリフェニルアセテート、過ギ酸tert-ブチル；過酢酸tert-ブチル；過安息香酸tert-ブチル；過フェニル酢酸tert-ブチル；過メトキシ酢酸tert-ブチル；tert-ブチルペル-N-(3-トルイル)カルバメート；過硫酸ナトリウム；過硫酸カリウム、アゾ化合物、例えば、2,2'-アゾビスプロパン、2,2'-ジクロロ-2,2'-アゾビスプロパン、1,1'-アゾ(メチルエチル)ジアセテート、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)-硝酸塩、2,2'-アゾビスイソブタン、2,2'-アゾビスイソブチルアミド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、メチル2,2'-アゾビス-2-メチルプロピオネート、2,2'-ジクロロ-2,2'-アゾビスブタン、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート、1,1'-アゾビス(ナトリウム1-メチルブチロニトリル-3-スルホネート)、2-(4-メチルフェニルアゾ)-2-メチルマロノジニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、3,5-ジヒドロキシメチルフェニルアゾ-2-メチルマロノジニトリル、2-(4-プロモフェニルアゾ)-2-アリルマロノジニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルバレロニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸ジメチル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、1,1'-アゾビスシクロヘキサンニトリル、2,2'-アゾビス-2-プロピルブチロニトリル、1,1'-アゾビス-1-クロロフェニルエタン、1,1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、1,1'-アゾビス-1-フェニルエタン、1,1'-アゾビスクメン、エチル4-ニトロフェニルアゾベンジルシアノアセテート、フェニルアゾジフェニルメタン、フェニルアゾトリフェニルメタン、4-ニトロフェニルアゾトリフェニルメタン、1'-アゾビス-1,2-ジフェニルエタン、ポリ(ビスフェノールA-4,4'-アゾビス-4-シアノペンタノエート)およびポリ(テトラエチレングリコール-2,2'-アゾビスイソブチレート)；1,4-ビス(ペンタエチレン)-2-テトラゼン；1,4-ジメトキシカルボニル-1,4-ジフェニル-2-テトラゼンなど、およびこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0071】

さらに典型的な遊離ラジカル開始剤としては、限定されないが、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、アセチルペルオキシド、クミルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシド、プロピオニルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、クロロベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、プロモメチルベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、ジイソプロピルペルオキシカーボネートなどが挙げられる。

#### 【0072】

重合されるモノマーの合計重量を基準として、開始剤は、約0.1%~約5%、約0.4%~約4%、約0.5%~約3%の量で存在していてもよいが、これより多い量、また

10

20

30

40

50

は少ない量で存在していてもよい。

【0073】

連鎖移動剤を、場合により使用し、ラテックスの重合度を制御してもよく、それによって、本開示のラテックスプロセスおよび/またはトナープロセスのラテックス製品の分子量および分子量分布を制御してもよい。理解することができるように、連鎖移動剤は、ラテックスポリマーの一部になるだろう。

【0074】

(連鎖移動剤)

いくつかの実施形態において、連鎖移動剤は、炭素 - 硫黄共有結合を有する。炭素 - 硫黄共有結合は、赤外吸収スペクトル中、 $500 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$  の波数領域に吸収ピークを有する。連鎖移動剤をラテックスおよびラテックスから作られるトナーに組み込む場合、吸収ピークは、例えば、 $400 \sim 4,000 \text{ cm}^{-1}$  の波数領域に移動してもよい。

【0075】

例示的な連鎖移動剤としては、限定されないが、 $n - C_{3 \sim 15}$  アルキルメルカプタン、例えば、 $n$  - プロピルメルカプタン、 $n$  - ブチルメルカプタン、 $n$  - アミルメルカプタン、 $n$  - ヘキシルメルカプタン、 $n$  - ヘプチルメルカプタン、 $n$  - オクチルメルカプタン、 $n$  - ノニルメルカプタン、 $n$  - デシルメルカプタンおよび  $n$  - ドデシルメルカプタン；分岐したアルキルメルカプタン、例えば、イソプロピルメルカプタン、イソブチルメルカプタン、 $s$  - ブチルメルカプタン、 $tert$  - ブチルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、 $tert$  - ヘキサデシルメルカプタン、 $tert$  - ラウリルメルカプタン、 $tert$  - ノニルメルカプタン、 $tert$  - オクチルメルカプタンおよび  $tert$  - テトラデシルメルカプタン；芳香族環を含有するメルカプタン、例えば、アリルメルカプタン、3 - フェニルプロピルメルカプタン、フェニルメルカプタンおよびメルカプトトリフェニルメタンなどが挙げられる。メルカプタンおよびチオールという用語は、 $C - SH$  基を意味するために相互に置き換え可能に使用されてもよい。

【0076】

このような連鎖移動剤の例としては、限定されないが、ドデカンチオール、ブタンチオール、イソオクチル - 3 - メルカプトプロピオネート、2 - メチル - 5 -  $t$  - ブチル - チオフェノール、四塩化炭素、四臭化炭素なども挙げられる。

【0077】

重合されるモノマーの合計重量を基準として、連鎖移動剤は、約 0.1% ~ 約 7%、約 0.5% ~ 約 6%、約 1.0% ~ 約 5% の量で存在していてもよいが、もっと多い量または少ない量で存在していてもよい。

【0078】

いくつかの実施形態では、場合により、標的ラテックスの分岐構造を制御するために、第 1 / 第 2 のモノマー組成物に分岐剤が含まれていてもよい。例示的な分岐剤としては、限定されないが、デカンジオールジアクリレート (ADOD)、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの混合物が挙げられる。

【0079】

重合されるモノマーの合計重量を基準として、分岐剤は、約 0% ~ 約 2%、約 0.05% ~ 約 1.0%、約 0.1% ~ 約 0.8% の量で存在していてもよいが、もっと多い量または少ない量で存在していてもよい。

【0080】

本開示のラテックスプロセスおよびトナープロセスにおいて、乳化は、任意の適切なプロセス (例えば、場合により高温での混合) によって行われてもよい。例えば、エマルジョン混合物を、約 40 ~ 約 80、約 200 ~ 約 400 rpm に設定したホモジナイザで約 1 分 ~ 約 20 分混合してもよい。

【0081】

任意の種類の反応器を制限なく使用してもよい。反応器は、内部の組成物を攪拌する手

10

20

30

40

50

段（例えば、インペラ）を備えていてもよい。反応器は、少なくとも１つのインペラを備えていてもよい。ラテックスおよび／またはトナーを作製するために、インペラが約１０～約１，０００rpmの有効混合速度で操作することができるように反応器をプロセス全体で操作することができる。

【００８２】

モノマー添加が終了した後、冷却する前に、その条件を所定時間（例えば、約１０～約３００分）維持することによって、ラテックスを安定化させてもよい。場合により、上述のプロセスによって作られるラテックスは、例えば、凝集、溶解および沈殿、濾過、洗浄、乾燥などの当該技術分野で既知の標準的な方法によって単離されてもよい。

【００８３】

本開示のラテックスは、既知の方法によってトナー、インク、および現像剤を作製するために、乳化－凝集－融着プロセスについて選択することができる。本開示のラテックスを溶融混合またはその他の方法で種々のトナー成分、例えば、任意要素のワックス分散物、任意要素の着色剤、任意要素の凝固剤、任意要素のシリカ、任意要素の帯電向上添加剤または電荷制御添加剤、任意要素の界面活性剤、任意要素の乳化剤、任意要素の流動添加剤などと混合してもよい。場合により、トナー組成物に配合する前に、ラテックス（例えば、固形分が約４０％）を、望ましい固形分保持量になるまで希釈してもよい（例えば、固形分が約１２～約１５重量％）。

【００８４】

トナーの合計重量を基準として、ラテックスは、約５０％～約１００％、約６０％～約９８％、約７０％～約９５％の量で存在していてもよいが、これより少ない量で存在していてもよい。このようなラテックス樹脂を製造する方法は、米国特許第７，５２４，６０２号の開示に記載されるように行われてもよい。

【００８５】

（中和剤）

開示するポリエステルおよび／またはスチレンアクリレートポリマーに存在する酸基は、中和（ハイブリッドラテックス粒子の凝集前に起こる）の間に、中和剤、例えば、塩基溶液の導入によって部分的に中和されてもよい。適切な塩基としては、限定されないが、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、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、ピリジンおよびその誘導体、ジフェニルアミンおよびその誘導体、ポリ（エチレンアミン）およびその誘導体、これらの組み合わせなどが挙げられる。中和の後、ポリマーの親水性、従って、乳化性は、このような中和プロセスを受けなかったポリマーと比較して向上するだろう。

【００８６】

（着色剤）

限定されないが、顔料、染料、顔料と染料の混合物、顔料混合物、染料混合物などを含め、１種類以上の着色剤をハイブリッドラテックス粒子のスラリーに加えてもよい。着色剤は、例えば、カーボンブラック、シアン、イエロー、マゼンタ、レッド、オレンジ、ブラウン、グリーン、ブルー、バイオレットまたはこれらの混合物であってもよい。

【００８７】

着色剤は、ハイブリッドラテックス粒子のスラリー中に、例えば、固体（すなわち、スラリーから溶媒を引いたもの）の約１～約２５重量％、または約２～約１５重量％、約５～約１０重量％の量で含まれていてもよい。

【００８８】

適切な着色剤としては、カーボンブラック、例えば、REGAL ３３０（登録商標）およびNipex ３５；マグネタイト、例えば、Mobayマグネタイト、MO8029（商標）およびMO8060（商標）；Columbianマグネタイト、MAPICO（登録商標）BLACK；表面処理されたマグネタイト；Pfizerマグネタイト、CB4799（商標）、CB5300（商標）、CB5600（商標）、MCX6369

10

20

30

40

50

(商標) ; Bayer マグネタイト、BAYFERROX 8600 (商標) および 8610 (商標) ; Northern Pigment マグネタイト、NP604 (商標)、NP-608 (商標) ; Magnox マグネタイト、TMB-100 (商標) または TMB104 (商標) などを含む着色剤も挙げられる。

#### 【0089】

着色した顔料として、シアン、マゼンタ、オレンジ、バイオレット、ブラウン、ブルーまたはこれらの混合物を使用してもよく、着色した顔料は、ゼンスペクトル範囲である約 400 ~ 約 700 nm にわたって、 $R = 0.20$  以下のスペクトル応答反射率を示す。さらなる 1 種類以上の顔料を水系顔料分散物として使用してもよい。

#### 【0090】

適切な顔料の例としては、SUN Chemicals 製の SUNSPERSE 6000、FLEXIVERSE および AQUATONE 水系顔料分散物 ; HELIOGEN BLUE L6900 (商標)、D6840 (商標)、D7080 (商標)、D7020 (商標)、PYLAM OIL BLUE (商標) および PIGMENT BLUE I (商標) (Paul Uhlich & Company, Inc. から入手可能) ; Dominion Color Corporation, Ltd. から入手可能な PIGMENT VIOLET I (商標) などが挙げられる。

#### 【0091】

Levanyl Black ASF (Miles, Bayer) および Sunspers Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals) ; および着色した染料、例えば、Neopen Blue (BASF)、Sudan Blue OS (BASF)、PV Fast Blue B2G 01 (American Hoechst)、Sunspers Blue BHD 6000 (Sun Chemicals)、Irgalite Blue BCA (Cibacigey)、Paliogen Blue 6470 (BASF)、Sudan Orange G (Aldrich)、Sudan Orange 220 (BASF)、Paliogen Orange 3040 (BASF)、Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich) ; 上の組み合わせなどの他の既知の着色剤を使用してもよい。

#### 【0092】

ある実施形態において、例えば、ファーンエスカーボンブラック (例えば、Nipex 35) の顔料保持量の一部を、黒色ではない 2 種類以上の第 2 の着色剤または顔料に置き換えてもよい。特定の実施形態において、顔料保持量は、黒色の一部を、カーボンブラックと実質的に同じスペクトル応答を示す一連のカラー顔料に置き換えることによって、少なくとも約 10 %、または少なくとも約 20 %、または少なくとも約 30 % 以上増加し、このようなカラー顔料は、スペクトル応答曲線データに基づいて選択されてもよい。

#### 【0093】

ある実施形態において、2 種類を超える着色剤が、トナー粒子中に存在していてもよい。例えば、3 種類の着色剤が、トナー粒子中に存在していてもよく、例えば、顔料の第 1 の着色剤が、固体基準でトナー粒子の約 1 重量 % ~ 約 10 重量 %、または約 2 重量 % ~ 約 8 重量 %、または約 3 重量 % ~ 約 5 重量 % の量で存在していてもよく、顔料の第 2 の着色剤が、固体基準でトナー粒子の約 1 重量 % ~ 約 10 重量 %、または約 2 重量 % ~ 約 8 重量 %、または約 3 重量 % ~ 約 5 重量 % の量で存在していてもよく、顔料の第 3 の着色剤が、固体基準でトナー粒子の約 1 重量 % ~ 約 10 重量 %、または約 2 重量 % ~ 約 8 重量 %、または約 3 重量 % ~ 約 5 重量 % の量で存在していてもよい。

#### 【0094】

(乳化剤)

1 種類以上の乳化剤または界面活性剤が、ハイブリッドラテックス粒子のスラリー中に存在していてもよく、ラテックスを作製するときに使用するのに適した任意の界面活性剤を含んでいてもよい。本開示のプロセスを用いてラテックスを調製する乳化段階中に利用可能な界面活性剤は、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤および / または非イ

10

20

30

40

50



オン系界面活性剤を含む。

【0095】

利用可能なアニオン系界面活性剤としては、限定されないが、サルフェートおよびスルホネート、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サルフェートおよびスルホネート、アビエチン酸のような酸、これらの組み合わせなどが挙げられる。他の適切なアニオン系界面活性剤としては、Dow Chemical Company製のアルキルジフェニルオキシドジスルホネートDOWFAX（登録商標）2A1、および/またはTayca Corporation（日本）製の分枝鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムTAYCA POWER BN2060が挙げられる。これらの界面活性剤と任意の上述のアニオン系界面活性剤の組み合わせを使用してもよい。アニオン系界面活性剤は、任意の望ましい量または有効な量、例えば、ラテックスポリマーを調製するために使用される全モノマーの少なくとも約0.01重量%、ラテックスポリマーを調製するために使用される全モノマーの少なくとも約0.1重量%、ラテックスポリマーを調製するために使用される全モノマーの約10重量%以下、ラテックスポリマーを調製するために使用される全モノマーの約5重量%以下の量で存在してもよいが、この量は、これらの範囲からなる群からはずれていてもよい。

10

【0096】

非イオン系界面活性剤の例としては、限定されないが、アルコール、酸およびエーテル、例えば、ポリビニルアルコール、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、これらの混合物などが挙げられる。

20

【0097】

カチオン系界面活性剤の例としては、限定されないが、アンモニウム化合物、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、ベンザルコニウムクロリド、C12，C15，C17トリメチルアンモニウムブロミド、これらの混合物などが挙げられる。他のカチオン系界面活性剤としては、セチルピリジニウムブロミド、四級化したポリオキシエチルアルキルアミンのハロゲン化物塩、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロリドなど、およびこれらの混合物が挙げられる。特定の界面活性剤またはこれらの組み合わせの選択、および使用されるそれぞれの量が、当業者の技術常識の範囲内にある。

30

【0098】

（ワックス）

40

1種類以上のワックスが凝集粒子スラリー中に存在していてもよく、1種類以上のワックスは、本明細書に記載するように、1種類のワックスまたは2種類以上の異なるワックスのいずれであってもよい（以下、「ワックス」と特定する）。ワックスをトナー配合物または現像剤配合物に加え、例えば、トナーの特定の特性、例えば、トナー粒子の形状、耐電、融合特徴、光沢、ストリッピング性、オフセット特性などを高めることができる。または、ワックスの組み合わせを加え、トナー組成物に複数の特性を与えてもよい。ワックスは、例えば、フューザーロールの剥離剤として含まれていてもよい。ワックスを、トナー粒子を作製するためのポリマーを生成する組成物と合わせてもよい。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%、または約5重量%～約20重量%、または約10重量%～約15重量%の量で存在していてもよい。

50

## 【 0 0 9 9 】

選択可能なワックスとしては、例えば、重量平均分子量が約 5 0 0 ~ 約 2 0 , 0 0 0、または約 1 , 0 0 0 ~ 約 1 0 , 0 0 0、または約 2 , 0 0 0 ~ 約 8 , 0 0 0 のワックスが挙げられる。使用可能なワックスとしては、例えば、ポリオレフィン、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリブテンワックス、例えば、市販のワックス、例えば、Baker Petrolite 製の POLYWAX (商標) ポリエチレンワックス、Michaelman, Inc. または Daniels Products Co. 製のワックスエマルジョン、Eastman Chemical Products, Inc. から市販されている EPOLENE N15 (商標)、三洋化成工業株式会社 (Sanyo Kasei K. K.) から入手可能な重量平均分子量が小さいポリプロピレン VISCOL 550P (商標) ; 植物系ワックス、例えば、カルナバワックス、米ろう、カンデリラワックス、木ろうおよびホホバ油 ; 動物系ワックス、例えば、蜜ろう ; 鉱物系ワックスおよび石油系ワックス、例えば、モンタンワックス、オゾケライト、セレンワックス、パラフィンワックス、微結晶性ワックスおよび Fischer Tropischワックス ; 高級脂肪酸と高級アルコールから得られるエステルワックス、例えば、ステアリン酸ステアリルおよびベヘン酸ベヘニル ; 高級脂肪酸と一価または多価の低級アルコールから得られるエステルワックス、例えば、ステアリン酸ブチル、オレイン酸プロピル、グリセリドモノステアレート、グリセリジステアレートおよびペンタエリスリトールテトラベヘネート ; 高級脂肪酸と多価アルコールマルチマーから得られるエステルワックス、例えば、ジエチレングリコールモノステアレート、ジプロピレングリコールジステアレート、ジグリセリルジステアレートおよびトリグリセリルテトラステアレート ; ソルビタン高級脂肪酸エステルワックス、例えば、ソルビタンモノステアレート ; コレステロール高級脂肪酸エステルワックス、例えば、ステアリン酸コレステリルなどが挙げられる。

## 【 0 1 0 0 】

使用可能な官能基化されたワックスの例としては、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)、混合してフッ素化したもの、アミドワックス、例えば、脂肪族極性アミドで官能基化されたワックス ; ヒドロキシル化された不飽和脂肪酸からなる脂肪族ワックス、例えば、これも Micro Powder Inc. から入手可能な MICROSPERSSION 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、JONCRYL 74 (商標)、89 (商標)、130 (商標)、537 (商標) および 538 (商標) (すべて SC Johnson Wax から入手可能)、Allied Chemical, Petrolite Corp. および SC Johnson から入手可能な塩素化されたポリプロピレンおよびポリエチレンが挙げられる。いくつかの実施形態において、上のワックスの混合物および組み合わせも使用してもよい。

## 【 0 1 0 1 】

( トナー粒子を調製するためのプロセス )

既知の乳化凝集手順を使用し、および / またはこれを改変し、本開示のハイブリッドトナー粒子を調製してもよい。種々の実施形態において、これらの手順は、

( a ) ポリエステルポリマー、スチレンアクリレートポリマー、場合により、着色剤または顔料、乳化剤 ( 界面活性剤 )、ワックス、凝集剤、凝固剤、および / または他の任意要素の添加剤を含む第 1 のエマルジョンを調製することによって、ハイブリッドラテックス粒子のスラリーを作製する工程と、

( b ) 前記スラリー中、ハイブリッドラテックス粒子を凝集させ、凝集したハイブリッドラテックス粒子を作製する工程と、

( c ) ポリエステルポリマー、場合により、スチレンアクリレートポリマー ( 第 1 のエ

マルションと同じものであってもよく、または異なるものであってもよい)を含有する第2のエマルションを前記凝集したハイブリッドラテックス粒子に加え、この粒子をさらに凝集させ、その上にシェルを作製する工程と、

(d) 連続的な融着プロセス中、凝集したハイブリッドラテックス粒子を融着させ、融着した凝集ハイブリッドトナー粒子を作製する工程と、

(e) この融着した凝集ハイブリッドトナー粒子を冷却し、集め、トナーでの使用に適したハイブリッドトナー粒子を与える工程とを含んでいてもよい。

#### 【0102】

いくつかの実施形態において、連続的な融着プロセスを使用するとき、融着した凝集ハイブリッドトナー粒子は、1種類以上のポリエステルポリマーと1種類以上のスチレンアクリレートポリマーの混合物のコアを、排他的にポリエステルポリマーを含むシェルと共に有する。他の実施形態において、シェルは、ポリエステルポリマーであり、場合により、スチレンアクリレートポリマーを含んでいてもよい。

#### 【0103】

連続的な融着は、主に、融着持続時間がバッチ型の融着とは異なり、バッチプロセスでは数時間(～3時間)と比較して、連続的なプロセスでは、数分(<～3分)程度で起こる。これにより、融着中の拡散時間が短くなり、丸くなりすぎた(すなわち、真円度が高すぎる)粒子を生成することなく、もっと高い温度を使用することができる。

#### 【0104】

以下にさらに記載されるように、ポリエステルポリマーとスチレンアクリレートポリマーを混合したコア組成物と、ポリエステルポリマーの凝集したシェル組成物とを有する凝集したハイブリッドラテックス粒子の連続的な融着プロセス中、コアに由来するスチレンアクリレートポリマーは、粒子表面に制御可能な状態で拡散し、融着し、ポリエステルポリマー/スチレンアクリレートポリマーのコアを、ポリエステルおよびスチレンアクリレートポリマーの両方で構成されるシェルと共に含むハイブリッドトナー粒子を生成するだろう。

#### 【0105】

制御された拡散は、凝集したハイブリッドトナー粒子のスラリーを、トナーポリマーのガラス転移温度より高い温度で所定時間(滞留時間)加熱し、このスラリーをガラス転移温度より低い温度まで急冷することによって行うことができる。加熱プロセス中、ガラス転移温度より高い温度までスラリーの温度を上げる速度および滞留時間を使用し、コアから粒子表面へと拡散するスチレンアクリレートポリマーの量を制御してもよい。いくつかの実施形態において、滞留時間は、約0.5分～約5分、または約0.75分～約3分、または約1分～約2分であってもよい。

#### 【0106】

(乳化)

本発明のトナー粒子は、当業者の技術の範囲内にある任意の方法によって調製されてもよく、例えば、任意の転相乳化(P I E)方法を、本明細書に教示するポリマーと任意構成要素と共に使用しつつ、スチレンアクリレートのために任意の既知の乳化重合を使用してもよい。

#### 【0107】

(凝集)

上のラテックス粒子混合物を調製した後、多くはナノメートルサイズである最初のポリマー反応の小さい粒子よりも、多くはマイクロメートルサイズであるもっと大きな粒子または凝集物を作製することが望ましい場合がある。この混合物に凝集剤を加えてもよい。適切な凝集剤としては、二価カチオン、多価カチオンまたはこれらを含む化合物の水溶液が挙げられる。凝集剤は、例えば、ポリハロゲン化アルミニウム、例えば、ポリ塩化アルミニウム(P A C)、ポリアルミニウムスルホシリケート(P A S S)、硫酸アルミニウム、硫酸亜鉛、硫酸マグネシウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ベリリウム、アルミニウム、ナトリウムの塩化物、および一価および二価のハロゲン化物を含む他の金属ハ

10

20

30

40

50

ロゲン化物のような無機カチオン性凝集剤であってもよい。凝集因子は、エマルション中、トナー粒子の固形分を基準として約 0.01 ~ 約 10 重量%、または約 0.05 ~ 約 5 重量%、または約 0.1 ~ 約 3 重量%の量で存在していてもよい。凝集因子は、少量の他の構成要素（例えば、硝酸）も含んでいてもよい。

#### 【0108】

ポリマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）より低い温度で、例えば、反応混合物の約 0.1 pph ~ 約 1 pph、または約 0.25 pph ~ 約 0.75 pph、または約 0.5 pph の量で凝集因子を混合物に加えてもよい。凝集因子を混合物の構成要素に加え、トナーを作製してもよい。

#### 【0109】

ラテックス粒子の凝集を制御するために、混合物中で凝集因子を経時変化にともなって計量してもよい。例えば、約 5 ~ 約 240 分、または約 30 ~ 約 200 分かけて凝集因子を混合物に漸増的に加えてもよい。凝集因子の添加は、混合物を攪拌状態、例えば、約 50 rpm ~ 約 1,000 rpm、または約 100 rpm ~ 約 500 rpm の攪拌状態、ポリマー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 に維持しつつ行われてもよい。凝集因子を加えた後のラテックス粒子の成長および成形は、任意の適切な条件下で達成されてもよい。

#### 【0110】

所定の望ましい粒径が得られるまで、ラテックス粒子を凝集させてもよい。所定の望ましい粒径とは、作る前に決定されるような、得られるべき望ましい粒径、および、このような粒径に達するまで成長プロセス中に監視される粒径を指す。成長プロセス中にサンプルを採取し、例えば、COULTER COUNTERを用い、平均粒径を分析してもよい。このように、高温に維持するか、または、例えば約 40 ~ 約 100、または約 50 ~ 約 90 の温度までゆっくりと上げ、この温度で、攪拌しつつ、混合物を約 0.5 時間 ~ 約 6 時間、または約 1 時間 ~ 約 5 時間保持することによって凝集を進め、所望の凝集した粒子を得てもよい。所定の望ましい粒径に達したら、成長プロセスを止める。

#### 【0111】

ラテックス粒子または凝集物の望ましい最終粒径が達成されたら、混合物の pH を、塩基を用いて約 6 ~ 約 10、または約 6.2 ~ 約 7 の値に調節してもよい。トナーの成長を凍結させる（すなわち、停止する）ために pH の調節を利用してもよい。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において、pH を上述の所望な値に調節しやすくするために、EDTA を加えてもよい。塩基を混合物の約 2 ~ 約 25 重量%または約 4 ~ 約 10 重量%の量で加えてもよい。

#### 【0112】

ある実施形態において、凝集中または凝集が終了した後に、金属捕捉剤またはキレート化剤を導入し、pH を調製するか、および / または凝集プロセスからの金属錯化イオン（例えば、アルミニウム）を捕捉または抽出してもよい。従って、凝集が終了した後に用いられる金属捕捉剤、キレート化剤または錯化剤は、錯化する構成要素、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）、グルコナール、ヒドロキシル - 2, 2' イミノジコハク酸（HIDS）、ジカルボキシルメチルグルタミン酸（GLDA）、メチルグリシジル二酢酸（MGDA）、ヒドロキシ - ジエチルイミノ二酢酸（HIDA）、グルコン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸ナトリウム、ニトロ三酢酸塩、フミン酸、フルボ酸；EDTA 塩、例えば、EDTA のアルカリ金属塩、酒石酸、グルコン酸、シュウ酸、ポリアクリレート、糖アクリレート、クエン酸、ポリアスパラギン酸、ジエチレントリアミン五酢酸、3 - ヒドロキシ - 4 - ピリジノン、ドーパミン、ユーカリ、イミノジコハク酸、エチレンジアミン - ジサクシネート、多糖、ナトリウムエチレンジニトリロ四酢酸、チオミンピロホスフェート、ファルネシルピロホスフェート、2 - アミノエチルピロホスフェート、ヒドロキシルエチリデン - 1, 1 - ジホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン

10

20

30

40

50

酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸およびこれらの混合物を含んでいてもよい。

【0113】

凝集段階および融着段階を別個に行うために、凝集プロセスを、例えば、約40～約90、または約45～約80の高温で、剪断条件で行ってもよく、この温度は、ポリマーのガラス転移点より低い温度であってもよい。

【0114】

ある実施形態において、凝集ラテックス粒子は、粒径が約3μm未満、または約2μm～約6μm、または約3μm～約5μmであってもよい。

【0115】

(覆うシェル)

凝集の後ではあるが融着の前に、凝集したラテックス粒子にポリマーコーティングを塗布し、その上にシェルを作製してもよい。本明細書に記載される任意のポリマーまたは当該技術分野で知られている任意のポリマーをシェルとして利用してもよい。ある実施形態において、1種類以上のポリエステルポリマーおよび/または1種類以上のスチレンアクリレートポリマーがシェルに含まれていてもよい。

【0116】

当業者の技術常識の範囲内にある任意の方法によって、凝集したラテックス粒子にシェル樹脂を塗布してもよい。ある実施形態において、シェルを作製するために使用されるポリマーは、エマルジョン、場合により、本明細書に記載する任意の界面活性剤を含むエマルジョンであってもよい。ポリマーを含むエマルジョンを、凝集粒子の上にシェルを生成するように、凝集したラテックス粒子と合わせてもよい。凝集した粒子の上にシェルを作製することは、約30～約80、または約35～約70、または約40～約60の温度まで加熱しつつ行われてもよい。シェルの作製は、約5分～約10時間、または約10分～約5時間かけて行われてもよい。シェルは、ラテックス粒子の構成要素の約1重量%～約80重量%、または約10重量%～約40重量%、または約20重量%～約35重量%の量で存在していてもよい。

【0117】

(融着)

望ましい粒径まで凝集させ、シェルを塗布した後、凝集したラテックス粒子を望ましい最終的な形状(例えば、円形)になるまで融着させ、形状および大きさの不規則性を補正してもよい。融着は、米国特許出願公開第20140295346号に記載されるような連続的な融着プロセスによって達成されてもよい。

【0118】

連続的な融着は、例えば、まず、凝集したラテックス粒子のエマルジョンスラリーのpHを下側に(すなわち、酸性方向に)調節することによって達成されてもよい。次いで、凝集粒子スラリーを第1の熱交換器中、ポリマーのガラス転移温度より低い第1の温度まで加熱してもよい。次いで、加熱した凝集粒子スラリーを滞留時間の間、この反応器に流し、粒子が融着し、融着粒子スラリーを生成する。次いで、融着粒子スラリーを、ポリマーのガラス転移温度より低い第2の温度まで急冷する。急冷は、例えば、第2の熱交換器で行ってもよい。十分な滞留時間の後、冷却した融着粒子スラリーを回収してもよい。

【0119】

連続的な融着プロセスのために、その前の乳化凝集プロセスは、1種類以上の着色剤または顔料、1種類以上の乳化剤(界面活性剤)、1種類以上のワックス、1種類以上の凝集剤、1種類以上の凝固剤または他の任意要素の添加剤を加え、エマルジョンを高剪断下で混合し、混合物を均質にすることを含んでいてもよい。

【0120】

図1に示される例示的な連続的な融着装置は、凝集したトナー粒子のスラリーを、ポリマーのガラス転移温度より高い温度まで加熱し、加熱したスラリーを所定時間(滞留時間)保持し、次いで、ポリマーのガラス転移温度より低い温度までスラリーを急冷すること

10

20

30

40

50

を含む。凝集したハイブリッド粒子スラリーは、以下に記載する第 1 の熱交換器に入る前の出発時の pH が約 5.0 ~ 約 9.0、または約 5.5 ~ 8.5、または約 6.0 ~ 約 8.0 であってもよい。

【0121】

図 1 において、供給タンク 100 は、凝集したスラリーを保持する。スラリーは、供給タンク 100 から、加熱ユーティリティ (130) に接続する熱交換器 110 および 120 に移動する。

【0122】

熱交換器 110 および 120 の下流は、滞留時間部分 140 であり、特定の滞留時間の間、スラリーをある温度に保持する特定の体積を有する管であってもよい。粒子の融着は、熱交換器で始まり、次いで、滞留時間部分 140 で終了してもよい。滞留時間部分 140 の機能は、別個の滞留時間、反応器を流れることなく融着を終了し得るような十分に大きな熱交換器によっても達成されるだろう。

【0123】

さらに下流は、内部の冷水 (~ 10 ) によって、トナーをガラス転移温度より低い温度まで急冷するために用いられる熱交換器 150、160 である。急冷は、処理工学分野の当業者に知られている任意の手段で行うことができる。

【0124】

連続的な融着プロセスの特定の実施形態において、凝集したハイブリッドトナー粒子スラリーは、第 1 の熱交換器 110 に入る前の出発時の温度が周囲温度 ~ 約 65 であってもよく、一方、熱交換器 160 から出るときの温度は、約 40 ~ 約 10、または約 30 ~ 約 20、またはほぼ周囲温度であってもよい。

【0125】

いくつかの実施形態において、熱交換器 110 および 120 の温度は、約 70 ~ 約 110、または約 80 ~ 約 100、または約 90 ~ 約 100 であってもよい。

【0126】

滞留時間部分中の滞留時間は、特定の実施形態によれば、約 0.5 分 ~ 約 5 分、または約 0.75 分 ~ 約 3 分、または約 1 分 ~ 約 2 分であってもよい。

【0127】

場合により、融着剤を使用してもよい。適切な融着剤の例としては、限定されないが、安息香酸アルキルエステル、エステルアルコール、グリコール / エーテル型溶媒、長鎖脂肪族アルコール、芳香族アルコール、これらの混合物などが挙げられる。安息香酸アルキルエステルの例としては、直鎖または分枝鎖、置換または非置換であってもよく、約 2 ~ 約 30 個の炭素原子を有するアルキル基の安息香酸アルキルエステルが挙げられ、例えば、安息香酸デシルまたは安息香酸イソデシル、安息香酸ノニルまたは安息香酸イソノニル、安息香酸オクチルまたは安息香酸イソオクチル、安息香酸 2 - エチルヘキシル、安息香酸トリデシルまたは安息香酸イソトリデシル、安息香酸 3, 7 ジメチルオクチル、安息香酸 3, 5, 5 - トリメチルヘキシル、これらの混合物などが挙げられる。ある実施形態において、融着剤は、後の乳化 / 凝集プロセス段階の間に、例えば、一般的にポリマーのガラス転移温度より高い第 2 の加熱工程中に蒸発する。従って、最終的なトナー粒子は、任意の残りの融着剤を含まないか、または本質的に含まないか、または実質的に含まない。任意の残りの融着剤が、最終的なトナー粒子中に存在してもよい程度まで、残りの融着剤の量は、その存在がトナーまたは現像剤の特性または性能に影響を与えないような量である。

【0128】

融着工程または融合工程の前に、融着剤を任意の望ましい量または適切な量で加えてもよい。例えば、融着剤を、反応媒体中の固体含有量を基準として約 0.01 ~ 約 10 重量 % の量で加えてもよい。もちろん、これらの範囲からはずれた量を所望な場合に使用してもよい。ある実施形態において、凝集と融着の間の任意の時間に融着剤を加えてもよいが、ある実施形態において、例えば、pH を調節することによって (例えば、塩基を加える

10

20

30

40

50

ことによって)、凝集を「凍結させる」か、または終了させた後に融着剤を加えることが望ましいだろう。融着の後、トナー粒子を、場合により、連続的な融着システムからの出口温度より低い温度まで冷却してもよい。冷却した後、トナー粒子を、場合により水で洗浄し、その後、乾燥させてもよい。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乾燥を行ってもよい。

#### 【0129】

融着プロセス前の凝集粒子の真円度は、約0.900～約0.940であってもよく、一方、融着プロセスから回収された得られたトナー粒子の真円度は、約0.940～約0.999、または約0.960～約0.990、または約0.970～約0.980であってもよい。

10

#### 【0130】

いくつかの実施形態において、融着したトナー粒子は、粒径が約4～約8  $\mu\text{m}$ 、または約4.5～約7.5  $\mu\text{m}$ 、または約5～約7  $\mu\text{m}$ 、または約5.5～約6.5  $\mu\text{m}$ 、または約6  $\mu\text{m}$  (D50)であってもよい。

#### 【0131】

いくつかの実施形態において、融着したトナー粒子は、(D84/D50)の体積による上側幾何標準偏差(GSD)(粗粒子のレベル)が、約1.10～約1.30、または約1.15～約1.25、または約1.20～約1.23であってもよい。(D50/D16)の数による幾何標準偏差(GSD)(微粒子のレベル)は、約1.10～約1.30、または約1.15～約1.25、または約1.23～約1.25であってもよい。

20

#### 【0132】

(表面添加剤)

ある実施形態において、融着したハイブリッドトナー粒子を、1種類以上の表面添加剤、例えば、二酸化ケイ素またはシリカ( $\text{SiO}_2$ )、チタニアまたは二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、および/または酸化セリウムと混合してもよい。これらの添加剤は、トナーの流動性、摩擦の制御、混合制御、現像安定性および転写安定性の向上、トナーのブロッキング温度を高くする場合がある。表面添加剤を、コーティングまたはシェルと共に、またはコーティングまたはシェルを用いずに使用してもよい。

#### 【0133】

ある実施形態において、シリカは、第1のシリカと第2のシリカを含んでもよい。第1のシリカは、直径で測定された平均一次粒径が、例えば、約5 nm～約50 nm、または約5 nm～約25 nm、または約20 nm～約40 nmの範囲であってもよい。第2のシリカは、直径で測定された平均一次粒径が、例えば、約100 nm～約200 nm、または約100 nm～約150 nm、または約125 nm～約145 nmであってもよい。第2のシリカは、第1のシリカよりも大きな平均粒径(直径)を有していてもよい。

30

#### 【0134】

チタニアは、平均一次粒径が、例えば、約5 nm～約50 nm、または約5 nm～約20 nm、または約10 nm～約50 nmの範囲であってもよい。

#### 【0135】

酸化セリウムは、平均一次粒径が、例えば、約5 nm～約50 nm、または約5 nm～約20 nm、または約10 nm～約50 nmの範囲であってもよい。

40

#### 【0136】

ステアリン酸亜鉛を添加剤として使用してもよい。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、同様の機能を与えるだろう。ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはステアリン酸マグネシウムは、現像剤の導電性、摩擦の向上、高いトナー電荷および電荷安定性も当たるだろう。ステアリン酸亜鉛は、平均一次粒径が、例えば、約500 nm～約700 nm、または約500 nm～約600 nm、または約550 nm～約650 nmの範囲であってもよい。

#### 【0137】

表面添加剤は、ハイブリッドトナー粒子の約0.1～約10重量%、または約0.5～

50

約 7 重量 %、または約 1 ~ 約 5 重量 % の量で使用されてもよい。

【 0 1 3 8 】

表面添加剤の他の例としては、米国特許第 3, 590, 000 号; 第 3, 720, 617 号; 第 3, 655, 374 号; および第 3, 983, 045 号に開示されるものが挙げられる。

【 0 1 3 9 】

トナーの光沢は、粒子に保持されている金属イオン (例えば、 $Al^{3+}$ ) の量によって影響を受けることがある。保持される金属イオンの量は、キレート化剤 (例えば、EDTA) の添加によってさらに調節されてもよい。ある実施形態において、本開示のハイブリッドトナー粒子に保持されている触媒 (例えば、 $Al^{3+}$ ) の量は、約 0.1 pph ~ 約 1 pph、約 0.25 pph ~ 約 0.8 pph であってもよい。本開示のトナーの光沢レベルは、Gardner 光沢単位 (gu) によって測定される場合、光沢が約 20 gu ~ 約 100 gu、または約 50 gu ~ 約 95 gu、または約 60 gu ~ 約 90 gu であってもよい。

10

【 0 1 4 0 】

他の表面添加剤としては、潤滑剤、例えば、脂肪酸金属塩 (例えば、ステアリン酸カルシウム) または長鎖アルコール、例えば、Baker Petrolite から入手可能な UNILIN 700 および Degussa から入手可能な AEROSIL R972 (登録商標) が挙げられる。米国特許第 6, 190, 815 号および第 6, 004, 714 号のコーティングされたシリカ。

20

【 0 1 4 1 】

(トナー組成物 - 現像剤)

このようにして作られたハイブリッドトナー粒子を、現像剤組成物に配合してもよい。例えば、ハイブリッドトナー粒子を担体粒子と混合し、2 成分現像剤組成物を得てもよい。現像剤中のハイブリッドトナー粒子の濃度は、現像剤の合計重量の約 1 ~ 約 25 重量 %、または約 2 ~ 約 15 重量 % であってもよく、現像剤組成物の残りの部分は担体である。しかし、異なるハイブリッドトナー粒子および担体の割合を用い、望ましい特徴を有する現像剤組成物を得てもよい。

【 0 1 4 2 】

(トナー組成物 - 担体)

トナー組成物は、場合により、不活性粒子を含んでいてもよく、不活性粒子は、ハイブリッドトナー粒子担体として機能することができる。不活性粒子は、例えば、特定の機能に役立つように改質されてもよい。従って、その表面が誘導体化されていてもよく、または、望ましい目的のために、例えば、電荷を保有するように、または磁場を有するように、ハイブリッドトナー粒子を製造してもよい。ハイブリッドトナー粒子と混合するための担体粒子の例としては、トナー粒子とは反対の極性の電荷を静電的に与えることができる粒子が挙げられる。適切な担体粒子の具体例としては、顆粒状ジルコン、顆粒状ケイ素、ガラス、鋼鉄、ニッケル、フェライト、鉄フェライト、二酸化ケイ素、1 種類以上のポリマーなどが挙げられる。他の担体としては、米国特許第 3, 847, 604 号、第 4, 937, 166 号、第 4, 935, 326 号に開示されるものが挙げられる。

30

40

【 0 1 4 3 】

ある実施形態において、担体粒子は、コアと、コアの上にコーティングとを有していてもよく、コーティングは、帯電列に近接していないポリマーまたはポリマー混合物 (例えば、当該技術分野で既知のもの) から作られてもよい。コーティングは、フルオロポリマー、例えば、ポリフッ化ビニリデン、スチレン、メタクリレート、メタクリル酸メチル、シクロヘキシルメタクリレートのターポリマー、シクロヘキシルメタクリレートとアルキルアミンメタ (アクリレート)、例えば、ジメチルアミノメタクリル酸エチルのコポリマー、シラン、例えば、トリエトキシシラン、テトラフルオロエチレン、他の既知のコーティングなどであってもよい。例えば、KYNAR 301F (商標) として入手可能なポリフッ化ビニリデンを含有するコーティング、および / またはポリメチルメタクリレート

50



(PMMA)、例えば、重量平均分子量が約300,000~約350,000のもの、例えば、Sokenから市販されるものを使用してもよい。ある実施形態において、PMMAおよびポリフッ化ビニリデンを、約30対約70重量%から約70対約30重量%、または約40対約60重量%から約60対約40重量%の比率で混合してもよい。コーティングは、コーティング重量が、例えば、担体の約0.1~約5重量%、または約0.5~約2重量%であってもよい。担体粒子は、例えば、機械的な衝撃および/または静電引力によって担体コアへの付着が得られるまで、担体コアと、コーティングされた担体粒子の重量を基準として約0.05~約10重量%、または約0.01~約3重量%の量のポリマーとを混合することによって調製されてもよい。

#### 【0144】

10

(トナー組成物 - 電荷付加)

トナー組成物は、任意の既知の電荷添加剤をトナー組成物の約0.1~約10重量%、または約0.5~約7重量%の量で含んでもよい。このような電荷添加剤の例としては、ハロゲン化アルキルピリジニウム、硫酸水素塩、米国特許第3,944,493号、第4,007,293号、第4,079,014号、第4,394,430号、第4,560,635号に記載の電荷制御添加剤、負の帯電向上添加剤、例えば、アルミニウム錯体などが挙げられる。トナー粒子に正電荷または負電荷のいずれかを付与するために、電荷向上分子を使用してもよい。例としては、四級アンモニウム化合物、例えば米国特許第4,298,672号参照；有機サルフェートおよびスルホネート化合物、例えば米国特許第4,338,390号参照；セチルピリジニウムテトラフルオロボレート；ジステア

20

#### 【0145】

(トナー組成物 - 界面活性剤)

トナー組成物は、界面活性剤を含む分散剤の状態であってもよい。界面活性剤は、本明細書に記載されるようなイオン系界面活性剤および非イオン系界面活性剤、またはこれらの組み合わせから選択されてもよい。アニオン系界面活性剤およびカチオン系界面活性剤は、「イオン系界面活性剤」という用語に包含される。トナー組成物中の界面活性剤または複数の界面活性剤の合計量は、トナー組成物の約0.01重量%~約5重量%、または約0.05重量%~約3重量%、または約0.1重量%~約2重量%の量で使用されてもよい。

30

#### 【0146】

ラテックス粒子からトナー粒子を作製するのに適したプロセスの例は、米国特許第8,192,913号中に見出されるだろう。

#### 【実施例】

#### 【0147】

以下の実施例は、本開示の例示的な実施形態を示す。これらの実施例は、本発明のトナー粒子を調製するいくつかの方法の1つを示すためのものの具体例であることを意図しており、本開示の範囲を限定することを意図していない。また、部および割合は、特に示されていない限り、重量基準である。

#### 【0148】

40

実施例1：凝集したトナースラリーの調製

20ガロン反応器中、3.4kgのアモルファスポリエステルラテックス(ポリエステルエマルジョンA、エマルジョン中のアモルファスポリエステル樹脂、平均分子量( $M_w$ )が約86,000、数平均分子量( $M_n$ )が約5,600、ガラス転移開始温度( $T_g$ 開始)が約56、固形分が約35%)、3.4kgの第2のアモルファスポリエステルラテックス(ポリエステルエマルジョンB、エマルジョン中のアモルファスポリエステル樹脂、 $M_w$ が約19,400、 $M_n$ が約5,000、 $T_g$ 開始が約60、固形分が約35%)、6.0kgのスチレン-アクリル酸n-ブチルラテックス(乳化重合されたラテックス、粒径が約200nmであり、76.5%のスチレンと23.5%のnBAを含み、 $M_w$ が35,000、 $T_g$ 開始が約51、固形分が約40%)、2.1kgの結晶性

50

ポリエステル（CPE、エマルション中の結晶性ポリエステル樹脂、 $M_w$ が約23,300、 $M_n$ が約10,500、融点（ $T_m$ ）が約71、固形分が約35.4%）、4.2kgのカーボンブラック顔料分散物（Nipex 35）、0.7kgのシアン顔料分散物（PB15:3）、3.4kgのワックス分散物（エマルション中のポリエチレンワックス、 $T_m$ が約90、固形分が約30%）、33kgの脱イオン（DI）水を投入した。この物質のpHを、0.3M硝酸を用いて4.2に調節し、0.2kgのポリ塩化アルミニウム溶液および2.4kgの0.02M硝酸溶液の混合物を5分かけて加えつつ、反応器に接続した閉じたループホモジナイザを用いて均質化した。ホモジナイザのループを流すために、別の2kgのDI水を加える前に、ホモジナイザを30分間動かした。次いで、温度を約2時間かけて45まで上げつつ、反応器を約275RPMで混合し、混合した組成物のハイブリッドコアを含む4.44 $\mu$ mのコア粒径を得た。2.7kgの第1のアモルファスポリエステルラテックス（ポリエステルエマルションA）および2.7kgの第2のアモルファスポリエステルラテックス（ポリエステルエマルションB）を含むシェル配合物を、0.3M硝酸を用いてpH3.3に調節し、反応器に投入した。次いで、インペラ速度を335RPMにして、ジャケット温度を53まで上げ、シェル組成物をコア粒子の上で約80分間凝集させた。次いで、1M水酸化ナトリウム溶液の添加によって粒子を「凍結させ」（凝集を止めて）pH4.2を得て、次いで、攪拌速度を150RPMまで下げ、その後、キレート化剤（Versene 100-EDTA）を0.4kgの量で加えた（トナーに対するEDTAの比率が1.5ppH）。この物質は、最終粒径が5.90 $\mu$ m、GSDv84/50が1.22、GSDn50/16が1.26であった。この物質を、以下に示す後の連続的な融着例の供給材料として使用した。

#### 【0149】

##### 実施例2：連続的に融着させたトナー粒子スラリーの調製

実施例1からの約4Lの凝集したスラリーのpHを6.2に調節し、図1に示される供給反応器（100）に投入した。次いで、圧力制御器を用い、この反応器を加圧空気で40psiまで加圧した。図1に見られるプロセスの出口にあるぜん動ポンプは、供給タンクから、熱交換器および滞留時間部分を通り、システムを出て集められるポンプへと240mL/分でシステムを通るスラリーの流量を計量するように設定された。スラリーは、最初に、2つのシェル管の熱交換器を通して流れ、出口温度である93まで加熱される（110および120を出て行く）。次いで、このスラリーは、体積が240mLの滞留時間部分（140）に入り、滞留時間1分が得られる。次いで、このスラリーは、最終的な2つの急冷熱交換器（150および160）を通過し、内部の冷却水（ $\sim 10$ ）によって冷却され、約25の出口温度を得る。次いで、このスラリーをポンプによって計量し、集める。集めたトナーをSysmex FPIA-2100によって測定し、得られた真円度は、0.954であることがわかった。Beckman Coulter Multisizer 3（開口部の管50 $\mu$ m）によって測定される粒径は、5.83 $\mu$ m（D50v）であり、GSDv84/50が1.23、GSDn50/16が1.28であった。

#### 【0150】

##### 実施例3：連続的に融着させたトナー粒子スラリーの調製

実施例1からの約4Lの凝集したスラリーのpHを5.8に調節し、図1に示される供給反応器（100）に投入した。次いで、圧力制御器を用い、この反応器を加圧空気で40psiまで加圧した。図1に見られるプロセスの出口にあるぜん動ポンプは、供給タンクから、熱交換器および滞留時間部分を通り、システムを出て集められるポンプへと240mL/分でシステムを通るスラリーの流量を計量するように設定された。スラリーは、最初に、2つのシェル管の熱交換器を通して流れ、出口温度である95まで加熱される（110および120を出て行く）。次いで、このスラリーは、体積が240mLの滞留時間部分（140）に入り、滞留時間1分が得られる。次いで、このスラリーは、最終的な2つの急冷熱交換器（150および160）を通過し、内部の冷却水（ $\sim 10$ ）によって冷却され、約25の出口温度を得る。次いで、このスラリーをポンプによって計量

し、集める。集めたトナーをS y s m e x F P I A - 2 1 0 0によって測定し、得られた真円度は、0.954であることがわかった。Be c k m a n C o u l t e r M u l t i s i z e r 3 (開口部の管50 $\mu$ m)によって測定される粒径は、5.83 $\mu$ m (D50 $v$ )であり、G S D  $v$  8 4 / 5 0が1.23、G S D  $n$  5 0 / 1 6が1.27であった。

#### 【0151】

実施例4：混合したコア組成物と凝集したポリエステルシェルを含む、バッチ凝集および連続的な融着によるトナーの調製

4 L 反応器中、171 gのアモルファスポリエステルラテックス(ポリエステルエマルジョンA)、171 gの第2のアモルファスポリエステルラテックス(ポリエステルエマルジョンB)、300 gのスチレン-アクリル酸n-ブチルラテックス(粒径が約200 nm、76.5%のスチレンと23.5%のnBAをと含む、乳化重合したラテックス、 $M_w$ が35,000、Tg開始が約51、固形分が約40%)、109 gの結晶性ポリエステル(エマルジョン中の結晶性ポリエステル樹脂、 $M_w$ が約23,300、 $M_n$ が約10,500、融点(Tm)が約71、固形分が約35.4%)、215 gのカーボンブラック顔料分散物(N i p e x 35)、36 gのシアン顔料分散物(P B 1 5 : 3)、172 gのワックス分散物(エマルジョン中のポリエチレンワックス、Tmが約90、固形分が約30%)、1.5 kgの脱イオン(D I)水を投入した。この物質のpHを、0.3 M硝酸を用いて4.2に調節し、134 gの硫酸アルミニウム溶液を5分かけて加えつつ、プローブホモジナイザ(I K A U l t r a T u r r a x T - 5 0)を用い、3000~4000 R P Mで均質化した。次いで、温度を約50分かけて46まで上げつつ、反応器を約200 R P M~160 R P Mで混合し、混合した組成物のハイブリッドコアを含む4.6 $\mu$ mのコア粒径を得た。シェル配合物は、270 gの第1のアモルファスポリエステルラテックス(ポリエステルエマルジョンA)および270 gの第2のアモルファスポリエステルラテックス(ポリエステルエマルジョンB)を含む。0.3 M硝酸溶液を用い、pHを3.3に調節し、反応器に投入した。次いで、インペラ速度を150 R P Mにして、ジャケット温度を52まで上げ、温度を51まで上げつつ、シェル組成物をコア粒子の上で約70分間凝集させた。次いで、1 M水酸化ナトリウム溶液の添加によって粒子を「凍結させ」(凝集を止めて)pH 4.2を得て、次いで、攪拌速度を90 R P Mまで下げ、その後、キレート化剤(V e r s e n e 1 0 0 - E D T A)を21.5 gの量で加えた(トナーに対するE D T Aの比率が1.5 p p H)。凍結させた後、物質を150 R P Mで65まで上げ、10分間保持した後、取り出し、室温で一晩冷却した。この物質は、最終粒径が6.55 $\mu$ mであり、G S D  $v$  8 4 / 5 0が1.220、G S D  $n$  5 0 / 1 6が1.299であった。次いで、凝集したスラリーを、0.3 M硝酸を用いて室温で7.6~6.0のpHに調節し、図1に示される供給反応器(100)に投入した。次いで、圧力制御器を用い、この反応器を加圧空気40 p s iまで加圧した。図1に見られるプロセスの出口にあるぜん動ポンプは、供給タンクから、熱交換器および滞留時間部分を通り、システムを出て集められるポンプへと240 mL/分でシステムを通るスラリーの流量を計量するように設定された。スラリーは、最初に、2つのシェル管の熱交換器を通して流れ、出口温度である約92まで加熱される(110および120を出て行く)。次いで、このスラリーは、体積が240 mLの滞留時間部分(140)に入り、滞留時間1分が得られ、約92の温度で出て行く。次いで、このスラリーは、最終的な2つの急冷熱交換器(150および160)を通過し、内部の冷却水(約10)によって冷却され、約32の出口温度を得る。次いで、このスラリーをポンプによって計量し、集める。集めたトナーをS y s m e x F P I A - 2 1 0 0によって測定し、得られた真円度は、0.973であることがわかった。Be c k m a n C o u l t e r M u l t i s i z e r 3 (開口部の管50 $\mu$ m)によって測定される粒径は、6.41 $\mu$ m (D50 $v$ )であり、G S D  $v$  8 4 / 5 0が1.25、G S D  $n$  5 0 / 1 6が1.37であった。

#### 【0152】

10

20

30

40

50

実施例 5：混合したコア組成物と凝集したポリエステルシェルを含む、バッチ凝集および連続的な融着によるトナーの調製

4 L 反応器中、171 g のアモルファスポリエステルラテックス（ポリエステルエマルジョン A）、171 g の第 2 のアモルファスポリエステルラテックス（ポリエステルエマルジョン B）、300 g のスチレン - アクリル酸 n - ブチルラテックス（粒径が約 200 nm、76.5 % のスチレンと 23.5 % の n B A を含む、乳化重合したラテックス、 $M_w$  が 35,000、Tg 開始が約 51、固形分が約 40 %）、109 g の結晶性ポリエステル（エマルジョン中の結晶性ポリエステル樹脂、 $M_w$  が約 23,300、 $M_n$  が約 10,500、融点（Tm）が約 71、固形分が約 35.4 %）、215 g のカーボンブラック顔料分散物（Nipex 35）、36 g のシアン顔料分散物（PB15:3）、172 g のワックス分散物（エマルジョン中のポリエチレンワックス、Tm が約 90、固形分が約 30 %）、1.5 kg の脱イオン（DI）水を投入した。この物質の pH を、0.3 M 硝酸を用いて 4.2 に調節し、134 g の硫酸アルミニウム溶液を 5 分かけて加えつつ、プローブホモジナイザ（IKA Ultra Turrax T-50）を用い、3000 ~ 4000 RPM で均質化した。次いで、温度を約 70 分かけて 48 まで上げつつ、反応器を約 190 RPM で混合し、混合した組成物のハイブリッドコアを含む 4.7  $\mu$ m のコア粒径を得た。シェル配合物は、270 g の第 1 のアモルファスポリエステルラテックス（ポリエステルエマルジョン A）および 270 g の第 2 のアモルファスポリエステルラテックス（ポリエステルエマルジョン B）を含む。0.3 M 硝酸溶液を用い、pH を 3.3 に調節し、反応器に投入した。次いで、インペラ速度を 145 RPM にして、ジャケット温度を 52 まで上げ、シェル組成物をコア粒子の上で約 165 分間凝集させた。次いで、次いで、1 M 水酸化ナトリウム溶液の添加によって粒子を「凍結させ」（凝集を止めて）pH 4.2 を得て、次いで、攪拌速度を 150 RPM まで下げ、その後、キレート化剤（Versene 100 - EDTA）を 21.5 g の量で加えた（トナーに対する EDTA の比率が 1.5 ppm）。凍結させた後、物質を取り出し、室温で一晩冷却した。この物質は、最終粒径が 6.76  $\mu$ m、GSDv84/50 が 1.18、GSDn50/16 が 1.25 であった。次いで、凝集したスラリーを、0.3 M 硝酸を用いて室温で 7.6 ~ 6.0 の pH に調節し、図 1 に示される供給反応器（100）に投入した。次いで、圧力制御器を用い、この反応器を加圧空気で 50 psi まで加圧した。図 1 に見られるプロセスの出口にあるぜん動ポンプは、供給タンクから、熱交換器および滞留時間部分を通り、システムを出て集められるポンプへと 240 mL / 分でシステムを通るスラリーの流量を計量するように設定された。スラリーは、最初に、2 つのシェル管の熱交換器を通して流れ、出口温度である約 93 まで加熱される（110 および 120 を出て行く）。次いで、このスラリーは、体積が 240 mL の滞留時間部分（140）に入り、滞留時間 1 分が得られ、約 92 の温度で出て行く。次いで、このスラリーは、最終的な 2 つの急冷熱交換器（150 および 160）を通過し、内部の冷却水（~ 10）によって冷却され、約 27 の出口温度を得る。次いで、このスラリーをポンプによって計量し、集める。集めたトナーを Sysmex FPIA - 3000 によって測定し、得られた真円度は、0.978 であることがわかった。Beckman Coulter Multisizer 3（開口部の管 50  $\mu$ m）によって測定される粒径は、6.48  $\mu$ m（D50v）であり、GSDv84/50 が 1.20、GSDn50/16 が 1.25 であった。

【0153】

結果

実施例 2、3、4 および 5 で製造された粒子の融合性能は、参照として使用される市販のポリエステル系トナーである EA - Eco トナーよりも広い融合自由度を特徴とする。融合結果を以下の表 1 にまとめている。

【0154】

## 【表 1】

表 1：実施例 2 および 3 の融合結果のまとめ

	EA-HG トナー	EA-Ec トナー	実施例 2	実施例 3
コールドオフセット (°C)	140	127	117	113
MFT (°C)	141	123	119	119
光沢斑点 (°C)	210	200	>210	>210
ホットオフセット (°C)	>210	210	>210	>210

## 【0155】

## 【表 2】

表 2：実施例 4 の融合結果のまとめ

	EA-HG トナー	EA-Ec トナー	実施例 4
コールドオフセット (°C)	137	123	117
MFT (°C)	140	124	118
光沢斑点 (°C)	205	195	200
ホットオフセット (°C)	>210	210	>210

## 【0156】

## 【表 3】

表 3：実施例 5 の融合結果のまとめ

	EA-HG トナー	EA-Ec トナー	実施例 5
コールドオフセット (°C)	137	127	127
MFT (°C)	140	123	122
光沢斑点 (°C)	205	200	205
ホットオフセット (°C)	>210	210	>210

## 【0157】

表 1 に示されるように、MFT（折り目の面積 = 80）の実施例 2、3、4 および 5 に従って調製されたトナー粒子は、EA-Ec トナーの MFT より約 1 ～ 6 低く、EA-HG トナーの MFT より約 10 ～ 22 低い（EA-Ec トナーは、市販のポリエステル系トナーであり、EA-HG は、市販のスチレン/アクリレートトナーである）。実施例 2、3、4 および 5 のトナーは、210 でホットオフセット現象が起きず、これは、EA-Ec のホットオフセット温度より高く、EA-HG トナーのホットオフセット温度と同様である。開示されるハイブリッドトナーの融合性能は、EA-Ec トナーおよび EA-HG トナーの融合性能を超えることがわかるだろう。

【図 1】

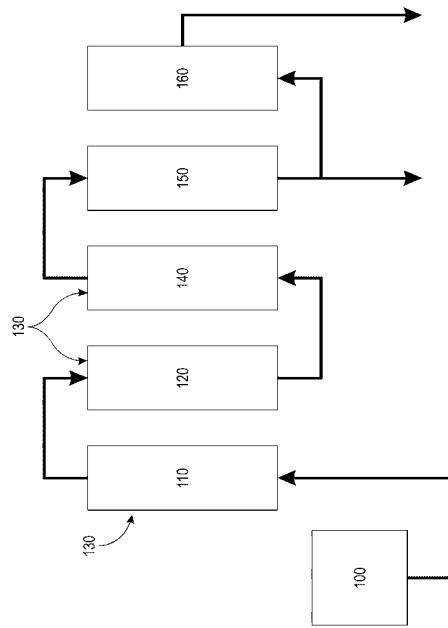


図 1

## フロントページの続き

- (72)発明者 エドワード・ジー・ザルツ  
カナダ国 オンタリオ州 エル5 ジェイ 4 ビー 2 ミシサガ インバーハウス・ドライブ 9 1  
5 ユニット 8 5
- (72)発明者 キンバリー・ディー・ノセッラ  
カナダ国 オンタリオ州 エル5 エム 7 ジェイ 9 ミシサガ ストリート・マーティン・ミュウ  
ズ 4 8 2 1
- (72)発明者 メラニー・リン・デイヴィス  
カナダ国 オンタリオ州 エル8 エル 3 ワイ 5 ハミルトン ウッド・ストリート・イースト  
7 3
- (72)発明者 リチャード・ピー・エヌ・ヴェアジン  
カナダ国 オンタリオ州 エル5 エル 5 ティー 6 ミシサガ ドヴァー・クレセント 3 2 1 8
- (72)発明者 ゲリノ・ジー・サクリパンテ  
カナダ国 オンタリオ州 エル6 エイチ 4 ティー 7 オークビル エヴァーグリーン・クレセン  
ト 3 4 9
- F ターム(参考) 2H500 AA01 AA08 BA12 BA17 CA03 CA06 CA27 EA11A EA12A EA44B  
EA57A EA60A FA12