

(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2015-114666  
(P2015-114666A)

(43) 公開日 平成27年6月22日(2015.6.22)

(51) Int.Cl.

**G03G 9/08 (2006.01)**  
**G03G 9/087 (2006.01)**  
**G03G 9/09 (2006.01)**

F 1

GO3G 9/08 3 6 5  
 GO3G 9/08 3 2 5  
 GO3G 9/08 3 6 1  
 GO3G 9/08 3 8 1

テーマコード(参考)

2H500

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2014-240579 (P2014-240579)  
 (22) 出願日 平成26年11月27日 (2014.11.27)  
 (31) 優先権主張番号 14/102,319  
 (32) 優先日 平成25年12月10日 (2013.12.10)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 596170170  
 ゼロックス コーポレイション  
 XEROX CORPORATION  
 アメリカ合衆国、コネチカット州 06856、ノーウォーク、ピーオーボックス 4505、グローバー・アヴェニュー 45  
 (74) 代理人 100079049  
 弁理士 中島 淳  
 (74) 代理人 100084995  
 弁理士 加藤 和詳  
 (72) 発明者 ジュアン・エイ・モラリストイレイド  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14467 ヘンリエッタ ブランチブルック・ドライブ 96

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エマルジョン凝集トナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 プロッキング特性に有害作用をもたらさずに、トナーの光沢及び融合特性の改善を可能にするエマルジョン凝集トナーを提供する。

【解決手段】 ワックス含有エマルジョン凝集トナーの作製により、特定のアスペクト比及び円形度を有するワックスドメインを粒子内部に有し、且つ、特定の形状特性を有するスチレンアクリレート樹脂を含むトナー粒子を提供する。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

スチレンアクリレート樹脂と、  
ワックスと、  
任意選択の着色剤と、

を含む粒子を含み、前記トナー粒子が、約 0.940 ~ 約 0.999 の円形度を有し、前記トナー粒子が、約 1.4 ~ 約 1.8 のアスペクト比を有するワックスドメインを含有し、前記トナー粒子が、約 1.3 ~ 約 1.6 の真円度を有するワックスドメインを含有するトナー組成物。

**【請求項 2】**

前記樹脂がスチレンアクリレートコポリマーを含む、請求項 1 に記載のトナー。

**【請求項 3】**

前記スチレンアクリレート樹脂が、約 8.2 ~ 約 8.6 重量パーセントの量で前記トナー粒子中に存在する、請求項 1 に記載のトナー。

**【請求項 4】**

前記ワックスが、Fisher Tropisch ワックス、パラフィンワックスおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載のトナー。

**【請求項 5】**

前記全ワックスが、約 1.0 ~ 約 1.2 重量パーセントの量でトナー粒子中に存在する、請求項 1 に記載のトナー。

**【請求項 6】**

前記トナー粒子が、顔料着色剤を約 5 ~ 約 7 重量パーセントの量で含有する、請求項 1 に記載のトナー。

**【請求項 7】**

温度約 190 、速度約 220 mm/s およびニップ滞留時間約 3.4 ms で普通紙に印刷および定着した場合、前記トナーが約 3.2 ~ 約 3.9 g/g の光沢を示す、請求項 1 に記載のトナー組成物。

**【請求項 8】**

速度約 220 mm/s およびニップ滞留時間約 3.4 ms で普通紙に印刷および融着した場合、前記トナーが約 1.31 ~ 約 1.37 の最低定着温度を示す、請求項 1 に記載のトナー組成物。

**【請求項 9】**

速度約 220 mm/s およびニップ滞留時間約 3.4 ms で普通紙に印刷および融着した場合、前記トナーが約 1.27 ~ 約 1.30 のコールドオフセット温度を示す、請求項 1 に記載のトナー組成物。

**【請求項 10】**

前記トナーがエマルション凝集トナーである、請求項 1 に記載のトナー組成物。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本開示は光沢および融合特性の改善を示す、連続エマルション凝集工程により調製されるトナーに関する。

**【背景技術】****【0002】**

電子写真トナーの調製のための多数の工程が、当業者の範囲内にある。エマルション凝集 (EA) は、このような方法の 1 つである。エマルション凝集技術は、エマルション重合を使用して樹脂を加熱することにより、樹脂粒子のエマルションラテックスの配合品を引き起こす。

**【0003】**

この数年にわたって、定着に必要なエネルギーが低いトナーを設計する傾向が、トナー

10

20

30

40

50

工業において増加している。より低い定着エネルギーを提供するために、製造業者は、ポリエステル樹脂をスチレンアクリレート樹脂の代わりに使用するトナー設計へと移行している。ポリエステルテクノロジーは、融合過程においてエネルギー消費の低い設計を可能にした。しかし、ポリエステルトナー設計の欠点の1つは、ポリエステルラテックスのコストが高いことである。したがって、スチレンアクリレートトナーの粘弾性を最適化して、必要な融合エネルギーの低下を可能にすることが望ましいと思われる。しかし、それによって、原料のいくつかの特性の変化または原料のいくつかを他のものとの置き換えを伴うであろう。課題は、トナーの融合性能における利益を可能にし、一方で他のすべての機能的特性を変化させないことである。

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

したがって、公知の組成および工程は、それらの意図される目的に適切であるが、制御された、適合可能なレオロジー特性を有するトナー粒子に対する必要性が依然としてある。加えて、制御された、適合可能な融合特性を有するトナー粒子に対する必要性が依然としてある。さらに、トナーレオロジーとは独立して、適合可能な粒子形状のトナー粒子に対する必要性が依然としてある。さらに、連続エマルション凝集法により調製される、上記の有利性を有するトナーに対する必要性が依然としてある。時間およびエネルギーに関して効率的な方法により調製される、上記の有利性を有するトナーに対する必要性もまた存在する。さらに、このようなトナーのプロッキング性に有害作用をもたらさない、適合可能な融着特性を有するトナーに対する必要性が依然としてある。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

スチレンアクリレート樹脂、ワックスおよび任意選択の着色剤を含み、トナー粒子が、約0.940～約0.999の円形度を有し、トナー粒子が、約1.4～約1.8のアスペクト比を有するワックスドメインを含有し、トナー粒子が、約1.3～約1.6の真円度を有するワックスドメインを含有するトナー組成物を、本明細書において開示する。

【0006】

別の実施形態において、スチレンアクリレート樹脂、少なくとも1種のワックスおよび任意選択の着色剤ならびにトナー粒子外部に配置されたシェルを含むトナー粒子を含み、トナー粒子が、約0.940～約0.999の円形度を有し、トナー粒子が、約1.4～約1.8のアスペクト比を有するワックスドメインを含有し、トナー粒子が、約1.3～約1.6の真円度を有するワックスドメインを含有するトナー組成物を提供する。

30

【0007】

(a) (1) 少なくとも1種のポリマー樹脂のラテックス、(2)ワックス分散体、(3)場合により着色剤分散体、および(4)任意選択の添加剤分散体を含むエマルションを調製することにより、粒子を含むスラリーを形成するステップ、(b)スラリーから粒子を凝集させるステップ、(c)場合により第2のポリマーラテックスを加え、粒子を凝集させ、粒子上にシェルを形成するステップ、(d)粒子の凝集を凍結させるステップ、(e)凝集粒子のスラリーを予熱するステップ、(f)凝集粒子のスラリーのpHを上昇させるステップ、(g)凝集粒子を融合させ、凝集粒子を、少なくとも1つの熱交換器を含む系を連続通過させることによってトナー粒子を形成するステップ、(h)ならびに場合により、融合トナー粒子のスラリーのpHを上昇させ、次いで該系を通過させるステップ、ならびに(i)約0.940～約0.999の円形度を有し、約1.4～約1.8のアスペクト比を有するワックスドメインを含有し、約1.3～約1.6の真円度を有するワックスドメインを含有するトナー粒子を系から回収するステップを含む、トナー粒子を形成する方法をさらに提供する。

40

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、4つの熱交換器を組み込み、エマルション凝集工程において昇温／融合

50

を実施するための系を例示する図である。

【図2】図2は、3つの熱交換器を組み込み、第1および第3の熱交換器工程からエネルギーを回収するための閉ループで連結されている、エマルジョン工程において昇温／融合を実施するための系を例示する図である。

【図3】図3は、本明細書に記載の同一組成の2種のトナー、1種はバッチ工程（比較実施例A）により調製され、1種は連続工程（比較実施例1）により調製されたトナーの透過電子顕微鏡画像であり、その中のワックスドメインの形状の違いを例示している。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書に開示のトナーは、トナー形成において使用に適した、任意の所望または適切な樹脂から調製可能なエマルジョン凝集トナーである。このような樹脂は、順に、任意の適切なモノマー（単数または複数）から作製可能である。樹脂形成に有用な適切なモノマーとしては、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、これらの混合物などが挙げられる。

【0010】

適切な樹脂の例としては、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリブチレン、ポリイソブチレート（polyisobutylene）、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-ビニルアセテートコポリマー、ポリプロピレンなどならびにこれらの混合物が挙げられる。使用可能な樹脂の具体例としては、ポリ（スチレン-アクリレート）樹脂、架橋ポリ（スチレン-アクリレート）樹脂、ポリ（スチレン-メタクリレート）樹脂、架橋ポリ（スチレン-メタクリレート）樹脂、ポリ（スチレン-ブタジエン）樹脂、架橋ポリ（スチレン-ブタジエン）樹脂、アルカリスルホン化-ポリエステル樹脂、分枝型アルカリスルホン化-ポリエステル樹脂、アルカリスルホン化-ポリイミド樹脂、分枝型アルカリスルホン化-ポリイミド樹脂、アルカリスルホン化ポリ（スチレン-アクリレート）樹脂、架橋アルカリスルホン化ポリ（スチレン-アクリレート）樹脂、ポリ（スチレン-メタクリレート）樹脂、架橋アルカリスルホン化-ポリ（スチレン-メタクリレート）樹脂、アルカリスルホン化-ポリ（スチレン-ブタジエン）樹脂など、ならびにこれらの混合物が挙げられる。

【0011】

使用可能な他の適切なラテックス樹脂またはポリマーの例としては、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-イソブレン）、ポリ（メチルスチレン-イソブレン）、ポリ（メチルメタクリレート-イソブレン）、ポリ（エチルメタクリレート-イソブレン）、ポリ（プロピルメタクリレート-イソブレン）、ポリ（ブチルメタクリレート-イソブレン）、ポリ（メチルアクリレート-イソブレン）、ポリ（エチルアクリレート-イソブレン）、ポリ（プロピルアクリレート-イソブレン）、ポリ（ブチルアクリレート-イソブレン）、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-ブタジエン-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-アクリル酸）、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-アクリル酸）、ポリ（スチレン-ブチルアクリレート-ベータカルボキシカルボキシエチルアクリレート）など、ならびにこれらの混合物が挙げられる。ポリマーは、ブロック、ランダムまたは交互コポリマー、ならびにこれらの組み合わせであつてもよい。特定の実施形態において、ポリマーは、スチレン/n-ブチルアクリレート/-カルボキシカルボキシエチルアクリレートコポリマーであり、モノマーのモル比は、約69～約50

10

20

30

40

50

90部のスチレン、約9～約30部のn-ブチルアクリレートおよび約1～約10部の-カルボキシエチルアクリレートであり、M<sub>w</sub>値は、約30,000～約40,000であり、M<sub>n</sub>値は、約8,000～約15,000である。

【0012】

特定の実施形態において、樹脂は、一実施形態において少なくとも約15,000、別の実施形態において少なくとも約20,000、およびさらに別の実施形態において少なくとも約25,000の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)を有し、一実施形態において約55,000以下、別の実施形態において約40,000以下、およびさらに別の実施形態において約35,000以下の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)を有し得る。

【0013】

特定の実施形態において、樹脂は、一実施形態において少なくとも約4,000、別の実施形態において少なくとも約6,000、およびさらに別の実施形態において少なくとも約8,000の数平均分子量(M<sub>n</sub>)を有し、一実施形態において約20,000以下、別の実施形態において約15,000以下、およびさらに別の実施形態において約10,000以下の数平均分子量(M<sub>n</sub>)を有し得る。

【0014】

特定の実施形態において、樹脂は、一実施形態において少なくとも約49、別の実施形態において、少なくとも約52、およびさらに別の実施形態において少なくとも約53のガラス転移開始温度(T<sub>g</sub>)を有し、一実施形態において約55以下、別の実施形態において約57以下、およびさらに別の実施形態において約61以下のガラス転移開始温度(T<sub>g</sub>)を有し得る。

【0015】

エマルションポリマー(エマルション凝集粒子調製用)は、任意の所望または有効な方法により調製可能である。ラテックスポリマーは、当業者の範囲内の任意の方法により調製可能であるが、ラテックスポリマーは、例えば、エマルション重合、例えば半連続エマルション重合により調製可能である。ラテックスはその後、例えばエマルション凝集法によるトナーの調製に使用可能である。エマルション凝集は、ラテックスポリマーのより大きなサイズの粒子への凝集を引き起こす。トナーは、着色剤がラテックスポリマーに含まれて凝集に供されるエマルション凝集により調製可能である。

【0016】

トナーに使用するためのラテックスの調製に適切な任意のモノマーが使用可能である。上記のように、トナーは、例えばエマルション凝集(EA)により作製可能である。ラテックスポリマー-エマルション、したがってラテックスエマルション中に得られるラテックス粒子の形成に有用な適切なモノマーとしては、例えば、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、これらの組み合わせなどが挙げられる。ラテックスポリマーとしては、単一ポリマーが挙げられ、またはポリマーの混合物であってもよい。ポリマーとしては、例えば、スチレンアクリレート、スチレンブタジエン、スチレンメタクリレート、より詳細にはポリ(スチレン-アルキルアクリレート)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン)、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-1,3-ジエン-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(スチレン-1,3-ジエン-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(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)。

10

20

30

40

50

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-イソブレン)、ポリ(メチルスチレン-イソブレン)、ポリ(メチルメタクリレート-イソブレン)、ポリ(エチルメタクリレート-イソブレン)、ポリ(プロピルメタクリレート-イソブレン)、ポリ(ブチルメタクリレート-イソブレン)、ポリ(メチルアクリレート-イソブレン)、ポリ(エチルアクリレート-イソブレン)、ポリ(プロピルアクリレート-イソブレン)、ポリ(ブチルアクリレート-イソブレン)、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-ブタジエン-アクリロニトリル-アクリル酸)、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-ブタジエン-ブチルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(スチレン-イソブレン)、ポリ(スチレン-ブチルメタクリレート)、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-ブチルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(ブチルメタクリレート-ブチルアクリレート)、ポリ(ブチルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(アクリロニトリル-ブチルアクリレート-アクリル酸)およびこれらの組み合わせが挙げられる。ポリマーは、ブロック、ランダムまたは交互コポリマーであってもよい。

10

## 【0017】

トナーは、ラテックス、任意選択の着色剤、任意選択のワックス、任意の他の所望または必要な添加剤、および上記の選択された樹脂を含むエマルションの混合物を場合により界面活性剤中で凝集させるステップ、および混合物を凝集体樹脂の  $T_g$  を超える温度において凝集体混合物を融合させるステップ、を含むエマルション凝集工程により調製可能である。

20

## 【0018】

非イオン性界面活性剤の例としては、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)エタノールが挙げられ、Rhône-Poulenc から I G E P A L C A - 210 (商標) I G E P A L C A - 520 (商標)、I G E P A L C A - 720 (商標)、I G E P A L C O - 890 (商標)、I G E P A L C O - 720 (商標)、I G E P A L C O - 290 (商標)、I G E P A L C A - 210 (商標)、ANTAROX 890 (商標) およびANTAROX 897 (商標) として入手可能である。適切な非イオン界面活性剤の他の例としては、ポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドのブロックコポリマーが挙げられ、SYNPERONIC PE/F、例えばSYNPERONIC PE/F 108 として市販品として利用可能なものを含む。

30

## 【0019】

陰イオン界面活性剤としては、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塩およびスルホン酸塩、Aldrich から入手可能なアビエチン酸などの酸、第一工業製薬(Daiichi Kogyo Seiyaku)から入手可能なNEOGEN R (商標)、NEOGEN SC (商標)、これらの組み合わせなどが挙げられる。他の適切な陰イオン界面活性剤としては、Dow Chemical Company 社製のアルキルジフェニルオキシドジスルホン酸塩であるDOWFAX (商標) 2A1、および/またはTayca Corporation (日本) 社製のTAYCA POWER BN 2060 が挙げられ、これらは分枝型のドデシル

40

50

ベンゼンスルホン酸ナトリウムである。これらの界面活性剤および前述の陰イオン界面活性剤のいずれかの組み合わせが使用可能である。

【0020】

通常正に帶電している陽イオン界面活性剤の例としては、アルキルベンジルジメチル塩化アンモニウム、ジアルキルベンゼンアルキル塩化アンモニウム、ラウリルトリメチル塩化アンモニウム、アルキルベンジルメチル塩化アンモニウム、アルキルベンジルジメチル臭化アンモニウム、塩化ベンザルコニウム、臭化セチルピリジニウム、C<sub>1-2</sub>、C<sub>1-5</sub>、C<sub>1-7</sub>トリメチル臭化アンモニウム、四級化ポリオキシエチル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塩化アンモニウム、Alkari Chemical Company から入手可能なMIRAPOL (商標) およびALKAQUAT (商標) 10 10 )、Kao Chemicals から入手可能なSANIZOL (商標) (塩化ベンザルコニウム)など、ならびにこれらの混合物が挙げられる。

【0021】

場合により、ワックスを、樹脂および他のトナー成分とトナー形成において組み合わせることも可能である。ワックスが含まれる場合、ワックスは、任意の所望または有効な量、一実施形態において少なくとも約1重量%、および別の実施形態において、少なくとも約5重量%でトナー配合物中に存在し、一実施形態において約25重量%以下、および別の実施形態において約20重量%以下でトナー配合物中に存在してもよい。適切なワックスの例としては、例えば、一実施形態において少なくとも約500、および別の実施形態において少なくとも約1,000の重量平均分子量を有するワックス、一実施形態において約20,000以下、別の実施形態において約10,000以下の重量平均分子量を有するワックスが挙げられる。適切なワックスの例としては、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系ワックスが挙げられ、Allied Chemical およびPetrolite Corporation から市販品として入手可能なワックス、例えばBaker Petrolite社製のポリエチレンワックスであるPOLY WAX (商標)、Michaelman, Inc. およびDaniels Products Company から入手可能なワックスエマルション、Eastman Chemical Products, Inc. から市販品として入手可能なEPOLENE N-15 (商標) および、Sanyo Kasei K.K. から入手可能な低重量平均分子量ポリプロピレンのVISCOL 550-P (商標) など、植物系ワックス、例えばカルナウバロウ、ライスロウ、カンデリラロウ、ハゼロウ、ホホバオイルなど、動物系ワックス、例えば、ミツロウなど、鉱物系ワックスおよび石油系ワックス、例えばモンタンロウ、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、ミクロクリスタリンワックス、Fischer-Tropschワックス、例えばQ-436ワックス (Cytelch, Elizabethtown, Kentucky から入手可能) など、パラフィンワックス、例えばN-539 (Cytelch, Elizabethtown, Kentucky から入手可能) 、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、例えばステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニルなど、高級脂肪酸および一価もしくは多価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、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、テトラベヘン酸ペンタエリトリトールなど、高級脂肪酸および多価アルコール多量体から得られるエステルワックス、例えば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レングリコール、ジステアリン酸ジグリセリル、テトラステアリン酸トリグリセリルなど、ソルビタン高級脂肪酸エステルワック、例えば、モノステアリン酸ソルビタンなど、および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、ならびにこれらの混合物が挙げられる。適切な官能化ワックスの例としては、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) 20 30 40 50

O L Y S I L K 1 4 (商標)、混合型フッ化アミドワックス、例えばMicro Powder Inc. から入手可能なMICROSPERSION 19 (商標)、イミド、エステル、第4級アミン、カルボン酸またはアクリルポリマーエマルション、例えば、すべてSC Johnson Wax から入手可能なJONCRYL 74 (商標)、89 (商標)、130 (商標)、537 (商標) および 538 (商標)、Allied Chemical およびPetroelite Corporation およびSC Johnson Wax から入手可能な塩素化ポリプロピレンおよびポリエチレンなど、ならびにこれらの混合物が挙げられる。前述のワックスの混合物および組み合わせもまた使用可能である。ワックスは、例えばフューザーロール剥離剤として含むことも可能である。ワックスが含まれる場合ワックスは、任意の所望または有効な量、一実施形態において少なくとも約1重量%、および別の実施形態において少なくとも約5重量%でトナー配合物中に存在してもよく、一実施形態において約25重量%以下、および別の実施形態において約20重量%以下でトナー配合物中に存在してもよい。

10

## 【0022】

特定の一実施例において、配合物は、Fischer Tropschワックスを、一実施形態において少なくとも約7重量%、別の実施形態において少なくとも約8重量%、およびさらに別の実施形態において少なくとも約8.5重量%の量で含有し、一実施形態において約9重量%以下、別の実施形態において約10重量%以下、およびさらに別の実施形態において約11重量%以下の量で含有する。

20

## 【0023】

特定の一実施形態において、配合物は、パラフィンワックスを、一実施形態において少なくとも約1.5重量%、別の実施形態において少なくとも約1.8重量%、およびさらに別の実施形態において少なくとも約2重量%の量で含有し、一実施形態において約2.4重量%以下、別の実施形態において約2.7重量%以下、およびさらに別の実施形態において約3重量%以下の量で含有する。

## 【0024】

特定の実施形態において、ワックスは、一実施形態において約100以下、別の実施形態において約90以下、およびさらに別の実施形態において約85以下の融点を有する。

30

## 【0025】

適切な着色剤の例としては、顔料、染料およびこれらの混合物などが挙げられる。具体例としては、カーボンブラック、例えば、Cabot社製のRegal 330、磁鉄鉱、Paul Uhlich and Company, Inc. から入手可能なHELIOLGEN BLUE L 6900、D 6840、D 7080、D 7020、PYLAM OIL BLUE、PYLAM OIL YELLOW およびPIGMENT BLUE 1、Dominion Color Corporation, Ltd.、Toronto、Ontarioから入手可能なPIGMENT VIOLET 1、PIGMENT RED 48、LEMON CHROME YELLOW DCC 1026、E.D.TOLUIDINE RED およびBON RED C、Hoechstから入手可能なNOVAPERM YELLOW FGL およびHOSTAPERM PINK E、E.I.DuPont de Nemours and Company から入手可能なCINQUASIA MAGENTA、Color IndexでCI 60710として識別される2,9-ジメチル-置換キナクドリンおよびアントラキノン染料、Dispersed Red 15、Color IndexでCI 26050として識別されるジアゾ染料、CI Solvent Red 19、銅テトラ(オクタデシルホンアミド)フタロシアニン、Color IndexでCI 74160として記載されるx-銅フタロシアニン顔料、CI Pigment Blue、Color IndexでCI 69810として識別されるAnthrathrene Blue、Special Blue X-2137、ジアリーリドイエロー-3,3-ジクロロベンジデンアセトアセトアニリド、Color IndexでCI 12700として識別されるモノアゾ顔料、C

40

50

I Solvent Yellow 16、Color IndexでForon Yellow SE/GLNとして識別されるニトロフェニルアミンスルホンアミド、CI Dispersed Yellow 33、2,5-ジメトキシ-4-スルホニアリドフェニルアゾ-4'-クロロ-2,5-ジメトキシアセトアセトアニリド、Yellow 180、Permanent Yellow FGL、Neopen Yellow 075、Neopen Yellow 159、Neopen Orange 252、Neopen Red 336、Neopen Red 335、Neopen Red 366、Neopen Blue 808、Neopen Black X53、Neopen Black X55、Color Index Constitution Numberの74160を有するPigment Blue 15:3、Color Index Constitution Numberの45160:3を有するMagenta Pigment Red 81:3、Color Index Constitution Numberの21105を有するYellow 17、Pigment Red 122(2,9-ジメチルキナクドリン)、Pigment Red 185、Pigment Red 192、Pigment Red 202、Pigment Red 206、Pigment Red 235、Pigment Red 269、これらの組み合わせなどが挙げられる。

## 【0026】

着色剤はトナー配合物中に、任意の所望もしくは有効な合計量、一実施形態において少なくとも約1%、および別の実施形態において少なくとも約5%で存在し、一実施形態において約15%以下、および別の実施形態において、約10%以下で存在する。

## 【0027】

所望であれば、混合物を均一化することができる。混合物を均一化する場合、均一化は、約600から約4,000回転/分(rpm)で混合することによって実施可能である。均一化は、任意の所望もしくは有効な方法、例えば、IKA ULTRA TURRA X T50プローブホモジナイザーを用いて実施可能である。

## 【0028】

上記混合物の調製後、凝集剤を混合物に加えることができる。任意の所望もしくは有効な凝集剤を使用してトナーを形成可能である。適切な凝集剤としては、二価陽イオンまたは多価陽イオンの水溶液が挙げられる。凝集剤の具体例としては、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(PAC)または対応する臭化物、フッ化物もしくはヨウ化物、ポリケイ酸アルミニウム、例えば、ポリアルミニウムスルホシリケート(PASS)、および水溶性金属塩が挙げられ、水溶性金属塩は、塩化アルミニウム、亜硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、シウ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、臭化マグネシウム、塩化銅、硫酸銅など、ならびにこれらの混合物が挙げられる。特定の実施形態において、凝集剤は、樹脂のTgより低い温度で混合物に添加可能である。

## 【0029】

凝集剤は、トナー形成に使用される混合物に、任意の所望もしくは有効な量、混合物中の樹脂、ワックスおよび顔料の重量の、一実施形態において少なくとも約0.1%、別の実施形態において少なくとも約0.2%、およびさらに別の実施形態において少なくとも約0.5%で添加可能であり、一実施形態において約8%以下、および別の実施形態において、約5%以下で添加可能である。

## 【0030】

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。初期の所定の所望の粒子を含む粒子組成物を得、その後、追加のラテックス粒子を添加して、シェル構造を形成する。所定の所望のサイズは、形成前に決定された、得られるべき所望の粒子サイズを指し、粒子サイズは、成長工程の間、この粒子サイズに到達するまでモニターされる。試料を、成長工程の間に採取し、例えば、Coulter Counterにより平均粒子サイズに関して分析することが可能である。ひとたび所定の所望の粒子サイ

10

20

30

40

50

ズに到達したら、次いで、シェル構造形成用ラテックスを加える。加えるラテックスの量は、既定の粒子形成に基づく。実施形態において、所定の所望の粒子サイズは、最終トナー粒子の所望のサイズの範囲内、例えば、最終トナー粒子の所望の直径の約15%以内、または最終トナー粒子の所望の直径の約2%以内、最終トナー粒子の所望の直径の約0.5%以内である。

【0031】

シェルは、形成された凝集粒子にその後適用可能である。コア樹脂に適切な上記の任意の樹脂を、シェル樹脂として使用可能である。シェル樹脂は、凝集粒子に、任意の所望もしくは有効な方法により適用可能である。例えば、シェル樹脂は、界面活性剤を含むエマルション中に存在してもよい。上記の凝集粒子は、前記シェル樹脂エマルションと、シェル樹脂が、形成された凝集体の外部にシェルを形成するように組み合わせることが可能である。シェル樹脂は、同じ重量平均分子量、数平均分子量およびコア粒子を作製するために使用する樹脂の開始Tgを有しても、または有さなくてもよい。

10

【0032】

特定の一実施形態において、シェルは、コアに見出される樹脂（単数または複数）と同じ趣旨を含む。

【0033】

特定の一実施形態において、粒子は、シェルおよびシェルのTgより低いTgを有する樹脂を含む粒子のコアを有する。特定の実施形態において、コアは、一実施形態において少なくとも約40%、別の実施形態において少なくとも約45%、およびさらに別の実施形態において少なくとも約48%のTgを有し、一実施形態において59%以下、別の実施形態において、約55%以下、およびさらに別の実施形態において約53%以下のTgを有する。特定の実施形態において、シェルは、一実施形態において少なくとも約55%、別の実施形態において少なくとも約58%、およびさらに別の実施形態において少なくとも約59%のTgを有し、一実施形態において65%以下、別の実施形態において約63%以下、およびさらに別の実施形態において約61%以下のTgを有する。

20

【0034】

ひとたび作用されるべき粒子の所望の粒子サイズが得られたら、混合物のpHを塩基を用いて、一実施形態において少なくとも約3%、別の実施形態において少なくとも約4%、さらに別の実施形態において少なくとも約4.45%、およびさらに別の実施形態において少なくとも約5%の値に調整し、一実施形態において約10%以下、別の実施形態において約9%以下、さらに別の実施形態において約6%以下およびさらに別の実施形態において、約5.5%以下の値に調整可能である。pHの調整を使用して、成長の凍結、すなわち停止させることができる。粒子成長を停止するために使用する塩基は、任意の適切な塩基、例えば、アルカリ金属水酸化物を挙げることができ、これらは、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含む。いくつかの実施形態において、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）を加えて、上記の所望の値へのpH調整を助け、凝集剤中に存在する金属イオンをキレートすることが可能である。

30

【0035】

スラリーを融合温度に加熱する前に、スラリーの温度を所定のpH調整温度に到達させることができ、スラリーのpHを、酸水溶液、例えばHNO<sub>3</sub>を加えることにより、所定の融合pHに低下させることができる。pHを所定の融合pHに調整することにより晶粒生成が増加し、高温におけるpHに基づいて円形度を制御することにより粒度分布を維持することができる。これらの工程の例としては、U.S.-20110318685に開示された工程が挙げられ、この開示は全体的に参照により本明細書に組み込まれる。

40

【0036】

その後、融合は、凍結および/または凝集されたトナースラリーを、少なくとも1つの熱交換器を連続通過させることにより実施され、熱交換器（複数可）は、融合に適切な温度、一実施形態において少なくとも約100%、別の実施形態において少なくとも約110%、およびさらに別の実施形態において少なくとも約120%に加熱されており、一実

50

施形態において約 150 以下、別の実施形態において約 145 以下、およびさらに別の実施形態において約 140 以下に加熱されている。

【0037】

熱交換器（複数可）は、大気圧下で水の沸点を超える温度に加熱されることがあるので、系は、（熱交換器に選択された温度において）トナースラリーの水分が沸騰することを避けるために充分な圧力に加圧されてもよい。大気圧は、例えば、約 760 トールまたは 1 気圧（atm）の圧力を指す。「加圧」という用語は、例えば、大気圧を超える熱交換器系の圧力、例えば、約 1 atm を超える、もしくは約 1.5 atm を超えるもしくは約 2 atm を超える圧力を指す。

【0038】

圧力は、任意の所望の圧力、例えば水の蒸気圧を超える圧力に維持することができる。通常のバッチ工程の融合ステップは、トナースラリーの水分の蒸発およびバッチリアクター中に存在する水のボイルオフを避けるために、温度が大気圧下で水の沸点より低く（例えば約 96 未満）維持されるが、これとは対照的に、本明細書に開示の系は加圧可能であり、したがって、温度は、水の大気圧沸点を超える温度まで上昇可能であり、トナースラリーの水分の沸騰による水の喪失は最小であるか、またはない。したがって、開示された連続工程、最終トナー粒子の形状および形態を得るための融合工程は、通常のバッチ工程より高い温度で実施可能である。

【0039】

これらの高温の結果として、晶粒生成（融合）の速度は、融合が分オーダーの滞留時間、一実施形態において少なくとも約 1 秒（sec）、別の実施形態において少なくとも約 10 sec、およびさらに別の実施形態において少なくとも約 15 sec 以内に完了可能なように上昇させることができ、一実施形態において約 15 分以下、別の実施形態において、約 10 分以下、およびさらに別の実施形態において約 5 分以下以内に完了可能なように上昇させることができる。本明細書において使用する場合、「温度における滞留時間」は、トナースラリーが熱交換器内で標的温度に加熱された後の、標的温度、例えば、融合に適切な温度においてトナースラリーが費やす時間を指す。温度における滞留時間は、トナースラリーが熱交換器内で費やす時間とは異なると思われる。例えば、トナースラリーは、熱交換器内の温度に加熱されてもよく、その後融合を、温度の降下が最小になるように、スラリーを、配管の断熱された長さの間を流すことによって完了させることができる。いくつかの実施形態において、トナースラリーは、熱交換器の出口の温度に到達可能である。いくつかの実施形態において、トナースラリーは、熱交換器の本体内の温度に到達可能である。

【0040】

標的晶粒生成は、凍結および／または凝集されたトナースラリーを、分オーダーの滞留時間で熱交換器（複数可）を通過させることによって満たされるので、系のスループットは、系の熱交換器のサイズおよび温度にのみ依存すると思われる。対照的に、バッチ工程は、さらにより長く、粒子が標的晶粒生成に到達するためには通常数時間（時として 10 時間を超える）を必要とする。

【0041】

凍結および／または凝集されたトナースラリーは、例えば樹脂の  $T_g$  を超える温度に予熱され、その後、トナースラリーは熱交換器（複数可）中の融合温度に加熱され得る。予熱温度は、樹脂の  $T_g$  を超えていてもよいが、融合温度より低い。例えば、予熱温度は、樹脂の  $T_g$  より、一実施形態において少なくとも約 5 、別の実施形態において少なくとも約 7.5 、およびさらに別の実施形態において少なくとも約 10 高い温度であり、一実施形態において約 30 以下、別の実施形態において、約 25 以下、およびさらに別の実施形態において約 20 以下高い温度であってもよい。例えば、トナースラリーは、約 65 に予熱されてもよい。

【0042】

凍結および／または凝集されたトナースラリーは、樹脂の  $T_g$  を超える温度に予熱され

10

20

30

40

50

、その後、トナースラリーは熱交換器系に加えることが可能である。例えば、トナースラリーは、凝集容器または第2の容器中においてバッチ工程として樹脂のT<sub>g</sub>を超える温度に予熱され、その後トナースラリーは熱交換器系に導入され、粒子を連続融合することができる。スラリーを熱交換器系に加える前に凝集容器においてスラリーを予熱することにより、予熱ステップを実施するための反応機器の追加の部品の必要性が除去される。

【0043】

トナースラリーを樹脂のT<sub>g</sub>を超える温度に予熱し、その後、トナースラリーを熱交換器系に導入することにより、連続融合はいずれのファイン発生させず、これにより、トナーの幾何学的粒度分布(GSD)の変化を防止する。「ファイン」という用語は、約3μm未満の体積中位径を有するトナー粒子を指す。特定の理論に制限されるものではないが、樹脂のT<sub>g</sub>を超えてスラリーを加熱することにより、弱く凝集した粒子が一緒に融着して、これらの粒子を熱交換器における加熱速度による温度ショックに対してより強固にすると考えられる。したがって、バッチ工程において樹脂のT<sub>g</sub>を超える温度にスラリーを加熱し、その後、スラリーを熱交換器系に導入して、粒子を連続的に融合させる場合、この系の生み出すファインはゼロである。

10

【0044】

予熱されたトナースラリーは、樹脂のT<sub>g</sub>を超える温度に加熱後直ちに熱交換器系に導入してもよく、または熱交換器系に導入する前に冷却および/または保存してもよい。ひとたびトナースラリーが予熱されたら、トナースラリーを、樹脂のT<sub>g</sub>を超える温度または樹脂のT<sub>g</sub>未満の温度において熱交換器系に加えることが可能である。凍結および凝集されたトナースラリーをひとたび樹脂のT<sub>g</sub>を超える温度に予熱した場合、トナースラリーは、樹脂のT<sub>g</sub>より低い温度において、ファインを発生することなく熱交換器系に導入可能であり、冷却されたトナースラリーは、ファインの発生を回避するために熱交換器系に導入前に再加熱する必要はない。

20

【0045】

トナースラリーは、熱交換器系に導入後、例えば、樹脂のT<sub>g</sub>を超える温度に予熱してもよい。凍結および/または凝集されたトナースラリーは、樹脂のT<sub>g</sub>を超えるが、融合温度より低い温度に加熱された少なくとも1つの熱交換器を通過することによって予熱可能である。例えば、トナースラリーは、第1の熱交換器および第2の熱交換器が異なる温度に加熱された少なくとも2つの熱交換器を含む熱交換器系を通過させることができる。

30

【0046】

第1の熱交換器は、樹脂のT<sub>g</sub>を超えるが、融合温度より低い温度に加熱され、トナースラリーを、樹脂のT<sub>g</sub>を超える温度に加熱することができる。例えば、第1の熱交換器は、一実施形態において少なくとも約(T<sub>g</sub>+5)、別の実施形態において少なくとも約(T<sub>g</sub>+7.5)、およびさらに別の実施形態において少なくとも約(T<sub>g</sub>+10)の温度に加熱可能であり、一実施形態において約(T<sub>g</sub>+30)以下、別の実施形態において約(T<sub>g</sub>+25)以下、およびさらに別の実施形態において約(T<sub>g</sub>+20)以下の温度に加熱可能である。特定の一実施形態において、第1の熱交換器は、一実施形態において少なくとも約60、別の実施形態において少なくとも約63、およびさらに別の実施形態において少なくとも約65の温度に加熱可能であり、一実施形態において約110以下、別の実施形態において約100以下、およびさらに別の実施形態において約75以下の温度に加熱可能である。第2の熱交換器は、融合に適切な温度に加熱可能である。例えば、第2の熱交換器は、一実施形態において少なくとも約100、別の実施形態において少なくとも約110、およびさらに別の実施形態において少なくとも約120の温度に加熱可能であり、一実施形態において約150以下、別の実施形態において約145以下、およびさらに別の実施形態において約140以下の温度に加熱可能である。第1の熱交換器は、トナースラリーを樹脂のT<sub>g</sub>を超える温度に予熱し、これによりファインの大量発生を防止する。

40

【0047】

トナースラリーを予熱するステップは、トナースラリーが第2(より高温)の熱交換器

50

を通過する場合に、スラリーに対する温度ショックを減少させるように機能することができる。第1の熱交換器における予熱はまた、第1の熱交換器においていくらか部分的に融合させると思われる。第1の熱交換器におけるこの部分的融合は、一実施形態において融合工程の少なくとも約2%、および別の実施形態において少なくとも約5%に当たり、一実施形態において融合工程の約20%以下、および別の実施形態において約15%以下に当たると思われる。例えば、第1の熱交換器における部分的融合は、一実施形態において少なくとも約0.88、別の実施形態において少なくとも約0.89、およびさらに別の実施形態において少なくとも約0.90の平均円形度を有し得る粒子をもたらし、一実施形態において約0.94以下、および別の実施形態において約0.93以下の平均円形度を有し得る粒子をもたらす。このような粒子は次いで、後続の熱交換器においてさらに処理され、一実施形態において少なくとも約0.930、別の実施形態において少なくとも約0.940、およびさらに別の実施形態において少なくとも約0.945の平均円形度を有する粒子を得ることができ、一実施形態において約0.990以下、別の実施形態において約0.985以下、およびさらに別の実施形態において約0.980以下の平均円形度を有する粒子を得ることができる。この初期融着は、より高温の熱交換器を通過後、より強固な粒子を得ることができ、それによって、ファインの大量発生を防止することができる。

10

## 【0048】

他の実施形態において、トナースラリーは、第1の熱交換器が第2の熱交換器より高温である少なくとも2つの熱交換器を通過可能である。例えば、第1の熱交換器は、約100から約150、例えば約110から約145、または約120から約140の温度に加熱可能である。第2の熱交換器は、トナースラリーがより高温の熱交換器を抜け出た後に、第2の熱交換器がトナースラリーの温度を急冷するように、第1の熱交換器より低温であってもよい。実施形態において、第2の熱交換器は、トナースラリーの温度を、pH調整に適切な温度に降下させることができる。例えば、第2の熱交換器は、トナースラリーの温度を、融合温度より約40から約90低い、例えば融合温度より約45から約80低い、または融合温度より約50から約70低い範囲で降下させることができる。実施形態において、温度は、排出に適切な温度に急冷することができ、実施形態においてこれはトナーのT<sub>g</sub>より低い温度であってもよい。

20

## 【0049】

トナースラリーはまた、同じ温度に維持された複数の熱交換器を通過させてもよい。例えば、2以上の熱交換器を順番に連結して、例えば、同じ加熱設備により、2以上の熱交換器が単一のより長い熱交換器として機能するように、熱交換器の同じシェル側において同じ温度に加熱してもよい。

30

## 【0050】

少なくとも1つの熱交換器を含む熱交換器系において、任意の単一の熱交換器内の滞留時間は、任意の所望または有効な期間、一実施形態において少なくとも約0.1分、別の実施形態において少なくとも約1分、およびさらに別の実施形態において少なくとも約3分であってもよく、一実施形態において約30分以下、別の実施形態において約15分以下、およびさらに別の実施形態において約10分以下であってもよい。少なくとも1つの熱交換器を含む熱交換器系におけるトナースラリー全滞留時間は、系の個別の熱交換器の滞留時間の合計である。したがって、熱交換器系におけるトナースラリーの全滞留時間は、系の熱交換器の数および各熱交換器の温度に依存する。

40

## 【0051】

滞留時間はまた、流速の面から表す、または計算することができる。系を通るトナースラリーの流速および熱交換器（複数可）の体積は、下記のように滞留時間に関係する。

## 【数1】

流速はリットル／分で表される：  $\frac{L_1}{m_1}$

熱交換器の体積はリットルで表される：  $L_2$

トナースラリーが熱交換器を通過するために必要な時間：  $m_2$

$$\frac{m_1}{L_1} \times L_1 = m_2$$

10

## 【0052】

本明細書において使用される工程の例示的実施例を図1に示し、これは、4つの熱交換器を、粒子を昇温、融合および冷却するように連結できる方法を例示している。図1において、第1の熱交換器10、第2の熱交換器20、第3の熱交換器30および第4の熱交換器40は、凍結および凝集されたトナースラリーを融合温度に昇温し、粒子を融合し、その後粒子を冷却するために使用される。圧力は、背圧制御装置（非記載）により維持される。この装置は、圧力制御装置から出るスラリーの温度が100以下であれば、系内のいずれの場所に配置されてもよい。背圧制御装置は、場合により第2の熱交換器20と第3の熱交換器30との間、場合により少なくとも1つの静的ミキサー（非記載）の前に位置づけられてもよく、さらに第2の熱交換器20と第3の熱交換器30との間、または場合により系の出口に配置されてもよい。

20

## 【0053】

図1に例示した構造に適切な一実施形態において、第1の熱交換器10は、パスP-6に沿って、熱交換器10を越えてパスP-7へ流れる温浴を使用して、約100から約115に加熱される。第2の熱交換器20は、パスP-8から、熱交換器20を越えてパスP-9へ、粒子が所望の融合温度に到達可能なように流れる加熱浴により、約115から約150に加熱される。

30

## 【0054】

他の実施形態において、第1の熱交換器10は、樹脂のTgを超える温度に加熱可能であり、第2の熱交換器20は、融合に適切な温度に加熱可能である。

## 【0055】

冷却浴、例えばドメスティック冷水浴を使用して、冷却浴をパスP-10から熱交換器30を越えてパスP-11に流すことによって、第3の熱交換器を、第2の熱交換器20より低い温度、例えば約40から約90に維持することができる。したがって、粒子は、第2の熱交換器20を通過後に、第3の熱交換器30をパスP-3からパスP-4へ通過することによって冷却され得る。粒子は、pH調整に適切な温度に冷却されてもよい。pH調整のために、塩基水溶液、例えばNaOHをトナースラリーに、例えば、背圧制御器と少なくとも1つの静的ミキサーとの間の、第2の熱交換器20の後の位置において供給してもよい。静的ミキサー（単数または複数）は、次いで塩基水溶液をスラリーに混合可能であり、その後スラリーは第4の熱交換器40に進入し、トナースラリーがパスP-5を通って出て行く前に、そこで排出に適切な温度、例えば、トナーのTgより低い温度に冷却可能である。熱交換器40の温度は、パスP-12から熱交換器40を通ってパスP-13へ浴を流すことによって維持することができる。

40

## 【0056】

さらに、特定の実施形態において、熱交換器の系は、エネルギーが昇温および融合ステップから回収可能なように連結でき、それによって、大きなエネルギー効率を工程によりもたらすことができる。例えば、この系は、少なくとも3つの熱交換器を含むことが可能であり、第1および第3の熱交換器は、閉ループで連結され、第2の熱交換器は、融合に

50

適切な温度に加熱される。第1の熱交換器は、第2の(より高温の)熱交換器を通過する前に、流入するトナースラリーを予熱し、第3の熱交換器は、第2の(より高温の)熱交換器を通過した後にトナースラリーを冷却する。この実施形態において、第1の熱交換器は、トナースラリーの温度をその初期温度から、一実施形態において少なくとも約51、および別の実施形態において少なくとも約60に上昇させ、一実施形態において約95以下、別の実施形態において約85以下、およびさらに別の実施形態において約79以下に上昇させる。この実施形態において、第2の熱交換器は、一実施形態において少なくとも約100、別の実施形態において少なくとも約110、およびさらに別の実施形態において少なくとも約120の温度に加熱され、一実施形態において約150

以下、別の実施形態において約145以下、およびさらに別の実施形態において約140以下に加熱される。この実施形態において、第1の熱交換器と閉ループで連結された第3の熱交換器は、トナースラリーが第2の熱交換器を出た後で、トナースラリーを、一実施形態において少なくとも約60、別の実施形態において少なくとも約70、およびさらに別の実施形態において少なくとも約75に冷却し、一実施形態において約100以下、別の実施形態において約90以下、およびさらに別の実施形態において約85以下に冷却する。第1および第3の熱交換器は閉ループで連結され、トナースラリーの加熱のために系に投入されたエネルギーは回収可能である。

#### 【0057】

粒子を融合する連続工程の工程ステップは、少なくとも1つの熱交換器を融合に適切な温度に加熱するステップ、およびトナースラリー、例えば凍結および凝集されたトナースラリーを、粒子を融合するための熱交換器(複数可)を通過させるステップを含む。実施形態において、系は、平均圧力が、例えば水の蒸気圧より高い値で維持され得るように加圧される。このような加圧系において、トナースラリーの水分を沸騰させずに、温度は水の大気圧沸点を越える温度に上昇させることができる。例えば、熱交換器(複数可)は、一実施形態において少なくとも約100、別の実施形態において少なくとも約110、およびさらに別の実施形態において少なくとも約120に加熱可能であり、一実施形態において約150以下、別の実施形態において約145以下、およびさらに別の実施形態において約140以下に加熱可能である。これらの実施形態において、熱交換器(複数可)の圧力は、所定の温度および圧力に維持することができ、圧力は、(所定の温度において)水の蒸気圧より、一実施形態において少なくとも約1%、別の実施形態において少なくとも約5%、別の実施形態において少なくとも約10%、およびさらに別の実施形態において少なくとも約15%高く、一実施形態において約800%以下、別の実施形態において約30%以下、さらに別の実施形態において約25%以下、およびさらに別の実施形態において約10%以下高い。特定の一実施形態において、所与の温度に対して、系の1以上の熱交換器および/または系全体の圧力は、水の蒸気圧より約10%高くてよい。

#### 【0058】

系の1以上の熱交換器および/または系全体の温度および圧力は、トナースラリーの水分の沸騰を防止するように設定可能である。例えば、1atmより上昇した圧力において、系の1以上の熱交換器および/または系全体は、水の大気圧沸点以上の温度(例えば、約100以上、または約100から約200の範囲)に加熱可能である。特定の実施形態において、系の圧力は、背圧制御器、蠕動ポンプ、ギヤポンプ、プログレッシブキャビティポンプなどにより、所定の圧力に維持することができる。特定の実施形態において、系は、背圧制御ダイアフラムバルブを介して排出することによって、所定の圧力に維持可能であり、ダイアフラムバルブは大気圧への排出を可能にする。

#### 【0059】

本明細書に開示の方法において、スラリーは、所定の融合温度に昇温させることができ、スラリーの温度を、粒子を融合可能にする温度に維持することができる。系の1以上の加圧された熱交換器において高温を使用して、融合が、分オーダーの滞留時間内に完了可能なように、晶粒生成の速度を上昇させることができる。

10

20

30

40

50

## 【0060】

標的晶粒生成は、凍結および凝集トナースラリーを、分オーダーの滞留時間で根雨交換器（複数可）を通過させることによって満たすことができるので、系のスループットは、熱交換器のサイズおよび温度にのみ依存する。実施形態において、融合は、全体的に熱交換器（複数可）内で起こり、トナースラリーは熱交換器（複数可）に連続して加えられ、標的の度合いの晶粒生成を有する完全に融合した粒子は、熱交換器（複数可）から連続的に回収可能である。融合粒子は、定期的に円形度を、例えばSY SME X FPIA 2100 アナライザーまたはSY SME X FPIA 3000 アナライザーにより測定することができる。機器の製造業者に規定されたように、粒子の円形度は、粒子の相当面積の円の円周／粒子の実際の周囲の長さの比である。

10

## 【数2】

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子の相当面積の円の円周}}{\text{粒子の実際の周囲の長さ}}$$

円形度1.000は、完全な円の球形を示す。本明細書に開示の方法により作製された粒子は、一実施形態において少なくとも約0.930、別の実施形態において少なくとも約0.940、およびさらに別の実施形態において少なくとも約0.945の平均円形度を有することができ、一実施形態において約0.990以下、別の実施形態において約0.985以下、およびさらに別の実施形態において約0.980以下の平均円形度を有することができる。標的平均円形度は、一実施形態において少なくとも約1秒、別の実施形態において少なくとも約10秒、さらに別の実施形態において少なくとも約15秒、およびさらに別の実施形態において少なくとも約30秒の滞留時間における温度で到達でき、一実施形態において約15分以下、別の実施形態において約10分以下、さらに別の実施形態において約5分以下、およびさらに別の実施形態において約2分以下の滞留時間における温度で到達できる。

20

## 【0061】

30

特定の一実施形態において、熱交換器（複数可）は、標準的シェル・チューブ熱交換器である。熱交換器のシェル側は、所望の温度を有する浴に曝露され、熱交換器を所望の温度に加熱または冷却可能である。浴はオイルバス、例えばグリコールバス、グリコール／水混合物バスなどであってもよい。

## 【0062】

単一の熱交換器を使用して、融合ステップを実施することも可能である。または、トナースラリーを、昇温および融合工程の間に複数の熱交換器を通過させることも可能である。

## 【0063】

40

融合後、混合物を室温、例えば20から約25に冷却してもよい。所望により、冷却は急速であっても、または緩慢であってもよい。適切な冷却方法としては、冷水を、急冷のための少なくとも1つの追加の熱交換器の周りのジャケットに導入することが挙げられる。冷却後、場合により粒子を水で洗浄し、次いで乾燥させ、最終トナー粒子を形成することができる。乾燥は、任意の適切な方法、例えば凍結乾燥などにより実施可能である。

## 【0064】

50

冷却工程は、所定の冷却pH温度における追加のpH調整を含んでもよい。例えば、少なくとも1つの追加の熱交換器は、トナースラリーの温度を融合温度から、pH調整温度に急冷可能である。所定の冷却pH調整温度は、所定の融合温度より、一実施形態において少なくとも約40、別の実施形態において少なくとも約45、およびさらに別の実

施形態において少なくとも約50の量低くてもよく、一実施形態において約90以下、別の実施形態において約80以下、およびさらに別の実施形態において約70以下の量低くてもよい。スラリーのpHは、一実施形態において少なくとも約7.0、別の実施形態において少なくとも約7.5、さらに別の実施形態において少なくとも約8.0、およびさらに別の実施形態において少なくとも約8.7の所定の冷却pHに調整されてもよく、一実施形態において約10以下、別の実施形態において約9.5以下、さらに別の実施形態において約9.0以下、およびさらに別の実施形態において約8.9以下の所定の冷却pHに調整されてもよい。このpH調整は、塩基水溶液、例えばNaOHを加えることによって実施可能である。スラリーの温度は、所定の冷却pH調整温度に、任意の効または所望の時間、一実施形態において約1分、および別の実施形態において少なくとも約5分維持され、一実施形態において約60分以下、および別の実施形態において約30分以下維持され、その後室温に冷却することができる。系は、少なくとも1つの追加の熱交換器をさらに含有し、トナースラリーの温度を、pH調整温度から適切な排出温度、例えば室温に急冷可能である。

10

20

30

40

50

#### 【0065】

図2は、3つの熱交換器を、エネルギー回収高温融合に連結可能な方法を例示する。図2において、3つの熱交換器E-1、E-2およびE-3は、凍結および凝集トナースラリーを融合温度に昇温させ、粒子を融合させ、次いでスラリーを冷却するために使用される。第2の熱交換器E-2は、バスP-8からバスP-9に流れる浴により所望の融合温度に加熱され、一方、第1の熱交換器E-1および第3の熱交換器E-3は、熱交換器E-3の周りをバスP-5からバスP-6に沿って流れ、次いで熱交換器E-1の周りをバスP-6からバスP-7を通る浴により閉ループで連結され、ポンプE-4により工程から熱エネルギーを回収し、流入スラリーの予熱のエネルギー必要量を減少させる。例えば、浴は加熱され、第2の熱交換器E-2のシェル側を通ってもよく、一方、浴は、第1および第3の熱交換器であるE-1およびE-3のシェル側を閉ループで通ってもよい。

#### 【0066】

第1および第3の熱交換器は閉ループで連結されるので、系は、スラリーを、例えば約120を超える温度に加熱するために系に投入されるエネルギーの相当量を回収可能である。したがって、全エネルギー投入および要求されるピークエネルギーは大幅に減少される。例えば、図2において、第1の熱交換器E-1が流入スラリーを約51から約79以上の温度に昇温させ、第2の熱交換器E-2がスラリーを約79以上から約120以上に加熱し、第3の熱交換器E-3がスラリーを約120以上の温度から約80の温度に冷却した場合、トナースラリーの入口温度は約51であり、出口温度は約80なので、温度の正味上昇は、わずか約29である。対照的に、バッチ工程において、バッチ-バッチサイクルに伴うタイムスケールにわたってエネルギーを効率的に保存可能な方法の制限のため、トナースラリーの融合温度への昇温からエネルギーを回収することは非常に困難である。

#### 【0067】

トナー粒子作製において、トナー粒子サイズの調節およびトナー中のファインおよび粗トナー粒子の両方の量の制限が望ましい。いくつかの実施形態において、トナー粒子は、非常に狭い粒度分布およびおよそ1.15～およそ1.30、例えばおよそ約1.25未満の、下側数幾何標準偏差(GSDn)を有する。トナー粒子はまた、上側体積幾何標準偏差(GSDv)が約1.15～約1.30、例えば約1.18～約1.22または約1.25未満の範囲であるようなサイズを有してもよい。

#### 【0068】

トナー粒子の特徴は、任意の適切な技術および装置により決定され得る。体積平均粒子径D50v、GSDvおよびGSDnは、BECKMAN COULTER MULTISIZER3および50ミクロンのオリフィス開口部を用いて、製造業者の取扱説明書に従って操作することによって測定可能である。GSDvは、(D84/D50)に関する上側体積幾何標準偏差(GSDv)(融合レベル)を指す。GSDnは、(D50/D1

6 ) に関する数幾何平均標準偏差 ( G S D n ) ( ファインレベル ) を指す。全トナー粒子の 50 % の累積率を達成する粒子径が体積 D 50 として定義され、 84 % の累積率を達成する粒子径が体積 D 84 として定義される。体積平均粒度分布指標 G S D v は、累積分布において D 50 および D 84 を使用して表すことができ、体積平均粒度分布指標 G S D v は、 ( 体積 D 84 / 体積 D 50 ) として表される。数平均粒度分布指標 G S D n は、累積分布において D 50 および D 16 を使用して表すことができ、数平均粒度分布指標 G S D n は、 ( 数 D 50 / 数 D 16 ) として表される。 G S D 値が 1.0 に近いほど、粒子中に存在するサイズ分布が小さい。

#### 【 0069 】

いずれの特定の理論にも限定されることを望むものではないが、本明細書に開示の連続工程により調製されるトナー粒子は、先に教示したバッヂエマルション凝集工程により調製されたトナー粒子に見出される、より長く、より板状のドメインと比較して、より大きく、より球形のワックスドメインを粒子内にもたらすと考えられる。

10

#### 【 0070 】

トナー粒子内のワックスドメインのサイズおよび形状は、透過電子顕微鏡 ( T E M ) によって評価可能である。トナー粒子をエポキシ基板に載せ、 D i a t o m e 超音波ナイフで薄く切り、粒子の横断面の目視観察が可能である。目視評価は、 H i t a c h i T r a n s m i s s i o n E l e c t r o n M i c r o s c o p e により撮影された顕微鏡写真により実施される。本明細書に開示の工程により調製されたトナー粒子中のワックスドメインは、一実施形態において少なくとも約 1.4 、別の実施形態において少なくとも約 1.5 、およびさらに別の実施形態において少なくとも約 1.6 のアスペクト比を有し、一実施形態において約 1.8 以下、別の実施形態において約 1.7 以下、およびさらに別の実施形態において約 1.6 以下のアスペクト比を有する。アスペクト比は、長さが幅より大きい場合の、ワックスドメインの長さ対その幅の比として定義され、 H i t a c h i T r a n s m i s s i o n E l e c t r o n M i c r o s c o p e により撮影された電子顕微鏡写真により決定される。

20

#### 【 0071 】

トナー粒子はまた、他の任意選択の添加剤を所望により含有することができる。例えば、トナーは、正または負の電荷制御剤を、任意の所望もしくは有効量、一実施形態においてトナーの少なくとも約 0.1 重量パーセント、および別の実施形態においてトナーの少なくとも約 1 重量パーセントの量で含むことができ、一実施形態においてトナーの約 10 重量以下パーセント、別の実施形態においてトナーの約 3 重量パーセント以下の量で含むことができるが、これらの範囲の外側の量も使用可能である。適切な電荷制御剤の例としては、限定するものではないが、ハロゲン化アルキルピリジニウムを含む、第 4 級アンモニウム化合物、重硫酸塩、 U S - 4 , 298 , 672 に開示のものを含むアルキルピリジニウム化合物 ( この開示は参照により全体的に本明細書に組み込まれる ) 、 U S - 4 , 338 , 390 に開示のものを含む有機の硫酸塩およびスルホン酸塩化合物 ( この開示は参照により全体的に本明細書に組み込まれる ) 、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スルフェート、 B O N T R O N E 84 ( 商標 ) もしくは E 88 ( 商標 ) ( H o d o g a y a C h e m i c a l ) などのアンモニウム塩、など、ならびにこれらの混合物が挙げられる。このような電荷制御剤は、上記のシェル樹脂と同時に適用されても、またはシェル樹脂の適用後に適用されてもよい。

30

#### 【 0072 】

トナー粒子のスキャンは、潤滑添加剤を含有し、クリーニング部分系統のロバスト性を増強する。潤滑添加剤は、任意の所望または有効な量、一実施形態においてトナーの少なくとも約 0.1 重量パーセント、および別の実施形態においてトナーの少なくとも約 1 重量パーセントの量で含まれてもよく、一実施形態においてトナーの約 3 重量パーセント以下、および別の実施形態においてトナーの約 2 重量パーセント以下の量で含まれてもよいが、これらの範囲の外側の量も使用可能である。適切な潤滑添加剤の例としては、限定するものではないが、高分子量飽和脂肪族第 1 級アルコール、例えば U n i l i n 700 、

40

50

B a k e r P e t r o l i t e 社製が挙げられる。

【0073】

トナー粒子と流動補助剤を含む外添剤粒子をブレンドすることも可能であり、この補助剤は、トナー粒子の表面に存在し得る。これらの添加剤の例としては、金属酸化物、例えば酸化チタン、酸化シリコンなど、およびこれらの混合物、コロイド状および非晶質シリカ、例えばA E R O S I L (登録商標)、ステアリン酸亜鉛、酸化アルミニウム、酸化セリウムなどを含む金属塩および脂肪酸の金属塩、ならびにこれらの混合物が挙げられる。これらの外添剤はそれぞれ、任意もしくは有効な量、一実施形態においてトナーの少なくとも約0.1重量%、および別の実施形態において少なくとも約0.25重量%で存在してもよく、一実施形態においてトナーの約5重量%以下、および別の実施形態において約3重量%以下で存在してもよい。適切な添加剤としては、U S - 3, 590, 000、U S - 3, 800, 588およびU S - 6, 214, 507に開示の添加剤が挙げられ、これらの個々の開示は、参照により全体的に本明細書に組み込まれる。トナー粒子は、バッチ工程により調製された同じ組成のトナーと比較して光沢の改良を示し得る。本明細書に開示の工程により調製されたトナーは、融着温度を125から210の範囲にわたって調整し、融着速度が約220ミリメーター/秒 (mm/s) であり、ニップ滞留時間が約34ミリ秒 (ms) である、Xerox 700 Digital Color Press fuserを装備した内部現像定着器により、普通紙、例えばCXS90gsmに印刷および融着した場合、c BYK-Gardner USAによる光沢度計で測定して、例えば、一実施形態において少なくとも約33ggu、別の実施形態において少なくとも約35ggu、およびさらに別の実施形態において少なくとも約36gguの光沢値を示し、一実施形態において約40ggu以下、別の実施形態において38ggu以下、およびさらに別の実施形態において約37ggu以下の光沢値を示し得る。これらの光沢値は融着温度190に特異的であり、融着温度190は公称操作条件下の標的である。

10

20

30

40

50

【0074】

本明細書に開示の工程により調製されたトナーを、改良型DC12コピー機を使用して印刷および融着した。インプレッションを、1.00mg/cm<sup>2</sup>のトナー質量/単位標的面積でCXS90gsm紙に作成した。光沢およびクリース領域の標的は、頁の中心に配置した四角の画像であった。

【0075】

印刷および融着した場合、本明細書に開示の工程により調製されたトナーのクリース領域は、125～160のフューザー温度範囲にわたって測定された。インプレッションのクリース領域は、CCDカメラ、モーター駆動ステージおよび目視分析ソフトウェアからなる社内の画像分析により測定される。融着印刷を折り畳み、次いで折り目を開き、折り目のしわに沿ってコットンボールで拭き取り、割れたトナーを除去した。折り目を付けた印刷を、画像分析系の下に配置し、シートから除去されたトナーの量を決定した。次いで、クリース領域が80の値に到達する温度を計算した。本明細書に開示の工程により調製されたトナーは、一実施形態において少なくとも約130、別の実施形態において少なくとも約133、およびさらに別の実施形態において少なくとも約136のクリース領域値を示し、一実施形態において約136以下、別の実施形態において約137

以下、およびさらに別の実施形態において約135以下のクリース領域値を示す。クリース領域が40の値に到達する温度もまた計算した。本明細書に開示の工程により調製されたトナーは、一実施形態において少なくとも約139、別の実施形態において少なくとも約140、およびさらに別の実施形態において少なくとも約142のクリース領域値を示し、一実施形態において約143以下、別の実施形態において約145以下、およびさらに別の実施形態において約146以下のクリース領域値を示す。トナー粒子の最低定着温度(MFT)は、クリース領域が80単位または40単位である温度から決定可能である。この比較実施例において、これらは、80クリース単位において測定されるMFT(80)および40クリース単位において測定されるMFT(40)と称される。最低定着温度は、融着された画像があらかじめ規定された標的クリース領域を越え

ないために、トナー粒子が融着するために必要な最低温度を定義する。例えば、本明細書に開示の工程により調製されたトナーは、印刷および融着した場合、80のクリース領域に対して、一実施形態において少なくとも約131、別の実施形態において少なくとも約135、およびさらに別の実施形態において少なくとも約136の最低定着温度を示し、一実施形態において約136以下、別の実施形態において約137以下、およびさらに別の実施形態において約135以下の最低定着温度を示す。

#### 【0076】

トナー粒子は、現像組成物に配合可能である。トナー粒子は、キャリア粒子と混合して、2成分現像組成物を得ることができる。現像剤中のトナー濃度は、任意の所望または有効な濃度、一実施形態において現像剤の全重量の少なくとも約1重量%、および別の実施形態において少なくとも約2重量%であってもよく、一実施形態において現像剤の全重量の約25重量%以下、および別の実施形態において約15重量%以下であってもよい。

10

#### 【0077】

特定の実施形態を、ここに詳細に記載したい。これらの実施例は例示の目的であって、特許請求の範囲は、これらの実施形態に説明した材料、条件または工程のパラメーターに限定されない。すべての部および百分率は、特に明示しない限り重量によるものである。

#### 【実施例】

#### 【0078】

##### 比較実施例A

##### 凝集粒子スラリーのバッチ融合

20

凝集トナースラリーを、20ガロンの反応器に、33.95kgの脱イオン水、固形分約41.5%を有するラテックエマルション中14.9kgのスチレン-ブチルアクリレート樹脂および固形分約17%を有する4.16kgのCabot Regal Rカーボンブラック顔料分散体を充填することによって調製した。次いで、反応器中の内容物を一緒に混合した。

#### 【0079】

混合後、固形分約31%を有する3.20kgのCytech Q-436ポリメチレンワックス分散体、固形分約31%を有する0.80kgのCytech N-539パラフィンワックス分散体、および0.198kgのポリ塩化アルミニウムの酸性溶液を混合物に加えた。ワックス分散体は、均一化ループを介して加え、大型の団粒をより小さいサイズの粒子に確実に粉碎した。ワックス分散体およびポリ塩化アルミニウム溶液を反応器に添加後、反応器中の成分を、45分間、または分散体中の粒子のサイズ分布が、5から12ミクロンの間の体積基準の百分率が2%未満であるように均一した。粒子サイズは、Beckman Coulter Multisizer IIIを使用して決定した。

30

#### 【0080】

反応器中の原料を均一化した後で、混合物の温度を約51.5に、粒子が凝集し標的サイズである約5.3から5.5ミクロンに到達するまで上昇させた。粒子サイズは、Beckman Coulter Multisizer IIIを使用して測定した。この時点で、シェル形成前凝集体またはコアの形成は完了している。

40

#### 【0081】

ひとたび粒子が上記の標的サイズに到達したら、追加の7.59kgのラテックスエマルション中スチレン-ブチルアクリレート樹脂を反応器に加えた。ラテックスを、粒子が、それらの最終標的サイズである約6.4から7.0ミクロンに到達するまで反応器内で混合し、シェルの添加の終了と、分散体中の粒子が標的サイズに到達する時間との間に少なくとも30分が経過した。すべての追加のラテックスエマルションをコア粒子の表面に組み込むために、30分が充分な時間であることが決定された。この条件が達成された場合、3ミクロンより小さいファイン粒子の濃度は安定し、安定期に到達する。

#### 【0082】

ひとたび標的サイズに到達し、シェル形成ステップが完了したら、粒子の成長を、凝集

50

トナースラリーの pH を約 3.95 から約 4.05 の範囲に、1 モルの水酸化ナトリウム溶液を使用して調整することによって停止させた。さらに、pH 調整と同時に、0.085 kg のエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を凝集粒子に加えた。pH が約 3.95 から約 4.05 の範囲内に到達後、凝集トナースラリーの pH を、約 5.3 から約 5.5 の範囲内に、1 モルの水酸化ナトリウム溶液を使用してさらに調整した。

【0083】

凝集スラリーを、次いで 80 に加熱した。ひとたびこの温度に到達したら、凝集スラリーの pH を測定して、それが約 5 から約 5.4 の標的 pH 範囲内であることを確認した。次いで、粒子スラリーを、96 の温度に到達するまで加熱した。ひとたび 96 の温度に到達したら、温度を 3 時間一定に保持した。3 時間の間、粒子の円形度を、FPIA - System x 3000 を使用して測定した。3 時間の期間内に、スラリーの pH を 6.5 から 7.1 に、1 モルの水酸化ナトリウム溶液を加えることによって調整した。3 時間の終了時に、スラリーの温度を 43 に降下させた。温度降下の間に、スラリーの温度が 63 に到達した時に、スラリーの pH を、約 8.7 から約 8.9 の範囲内に、1 モルの水酸化ナトリウム溶液を加えることによって調整した。

10

【0084】

シェルを含む凝集トナー粒子は、約 83 % のスチレン - ブチルアクリレート樹脂、6 % のカーボンブラック顔料、8.8 % のポリメチレンワックスおよび 2.2 % のパラフィンワックスを含有する。カーボンブラック顔料濃度を、Q500 热重量分析器、TA Instruments 社製を使用して、熱重量分析 (TGA) を実施することによって検証した。有機原料は温度限界により分解するので、分析は、広範囲の温度にわたる試料の重量減少に基づく。ワックス濃度を、Q100 の差次の走査熱量計、TA Instruments 社製を使用して、差次の走査熱量分析 (DSC) を実施することにより検証した。この分析は、試料を特定の温度に維持するために必要な熱伝達の速度および試料もしくは試料中の成分が相転移を起こす時、熱伝達の速度がどのように変化するかに基づく。被験試料および参照の熱伝導の変化を観察することによって、計器が相転移の間に試料により吸収または放出される熱量を測定可能である。この情報は、その後、相転移を起こした試料内の成分濃度、例えば、トナー試料中のワックス濃度を決定するために使用可能である。

20

【0085】

30

表 1 は、バッチ様式で融合された 2 種のスラリーの融着試験の試験結果を示す。

【表 1】

表 1 : バッチ様式で融合された凝集スラリーの特徴付け

スラリー	190°Cにおける光沢	MFT (C80)	MFT (C40)	コールドオフセット温度°C
1	32	142	151	133
2	33	142	149	133

【0086】

40

比較実施例 1

凝集粒子スラリーの連続融合

凝集トナースラリーを、比較実施例 A と同じロットの原料を用いて、20 ガロンの反応器に、33.95 kg の脱イオン水、固形分約 41.5 % を有するラテックエマルション中 14.9 kg のスチレン - ブチルアクリレート樹脂および固形分約 17 % を有する 4.16 kg の Cabot Regal R カーボンブラック顔料分散体を充填することによって調製した。次いで、反応器中の内容物を一緒に混合した。

【0087】

混合後、固形分約 31 % を有する 3.20 kg の Cytech Q-436 ポリメチレンワックス分散体、固形分約 31 % を有する 0.80 kg の Cytech N-539 パ

50

ラフィンワックス分散体、および0.198kgのポリ塩化アルミニウムの酸性溶液を混合物に加えた。ワックス分散体は、均一化ループを介して加え、大型の団粒をより小さいサイズの粒子に確実に粉碎した。ワックス分散体およびポリ塩化アルミニウム溶液を反応器に添加後、反応器中の成分を、45分間、または分散体中の粒子のサイズ分布が、5から12ミクロンの間の体積基準の百分率が2%未満であるように均一化した。粒子サイズは、Beckman Coulter Multisizer IIIを使用して決定した。

【0088】

反応器中の原料を均一化した後で、混合物の温度を約51.5に、粒子が凝集し、標的サイズである約5.3から5.5ミクロンに到達するまで上昇させた。粒子サイズは、Beckman Coulter Multisizer IIIを使用して測定した。この時点で、シェル形成前凝集体またはコアの形成は完了している。

10

【0089】

ひとたび粒子が上記の標的サイズに到達したら、追加の7.59kgのラテックスエマルジョン中スチレン-ブチルアクリレート樹脂を反応器に加えた。ラテックスを、粒子が、それらの最終標的サイズである約6.4から7.0ミクロンに到達するまで反応器内で混合し、シェルの添加の終了と、分散体中の粒子が標的サイズに到達する時間との間に少なくとも30分が経過した。すべての追加のラテックスエマルジョンをコア粒子の表面に組み込むために、30分が充分な時間であることが決定された。この条件が達成された場合、3ミクロンより小さファイン粒子の濃度は安定し、定期的に到達する。

20

【0090】

ひとたび標的サイズに到達し、シェル形成ステップが完了したら、粒子の成長を、凝集トナースラリーのpHを約3.95から約4.05の範囲に、1モルの水酸化ナトリウム溶液を使用して調整することによって停止させた。さらに、pH調整と同時に、0.085kgのエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を凝集粒子に加えた。pHが約3.95から約4.05の範囲内に到達後、凝集トナースラリーのpHを、約5.3から約5.5の範囲内のpHに、1モルの水酸化ナトリウム溶液を使用してさらに調整した。次いで粒子を予熱し、65まで昇温させ、15分間保持し、その後保存して連続融合に移行した。

【0091】

融合ステップを、凝集トナースラリーを少なくとも1つの熱交換器を連続的に通過させることによって実施し、この少なくとも1つの熱交換器は融合に適切な温度に加熱されている。例えば、少なくとも1つの熱交換器は、約100から約150、例えば約110から約145、または約120から約140の温度に加熱されてもよい。凝集粒子スラリーを、次いで、異なる流量およびpH条件下で、後続の各連続融合実験条件に使用した。全部で7種のスラリーを、異なる条件下で連続融合を用いて作製した。表2は、連続様式で融合された7種のスラリーの融着試験結果を示す。簡潔に言うと、表2に記載の実施例の作製に利用された連続融合工程は、スラリーを融合温度に加熱するために使用する2つの熱交換器、融合温度維持するために断熱された、滞留時間に利用される一定の長さの配管、スラリーをpH処理に適切な温度に冷却するために使用される単一の熱交換器、スラリーを指定のpHまで一定量の水酸化ナトリウム溶液と混合する静的ミキサー、およびスラリーを樹脂のガラス転移温度以下に急冷し、それによって融合を停止させる最終の単一熱交換器を含む。融合されたトナー粒子スラリーを、次いで洗浄し、乾燥させ、その後分析した。

30

40

## 【表2】

表2：連続様式で融合された凝集スラリー粒子の特徴付け

スラリー	190°Cにおける光沢	MFT (C80)	MFT (C40)	コールドオフセット温度°C
1	39	135	140	130
2	35	134	139	130
3	32	137	146	127
4	36	136	142	130
5	33	134	140	127
6	39	134	139	127
7	36	136	143	127

## 【0092】

図3に、トナー粒子横断面の3500×拡大の走査電子顕微鏡写真を示す。左は、比較実施例Aに記載のバッチ工程により調製されたトナーであり、右は、実施例1に記載の連続工程による正確な組成物のトナーである。見て分かるように、左の比較トナーは、本明細書に開示の工程で調製されたトナーと比較して、より長く、より板状のドメインを示し、本明細書に開示の工程で調製されたトナーは、より大型でより球形のワックスドメインを示す。

## 【0093】

比較実施例A対比較実施例1の結果の比較により、連続融合工程により作製された粒子の光沢は、バッチ融合工程により作製された粒子の光沢より高いことが示される。クリース領域80および40の最低定着温度(MFT)は、連続融合工程により作製された粒子が、バッチ工程により作製された粒子より低い温度で基材に定着することを示している。これらの結果は、連続融合工程により作製された粒子が、基材により有効に浸透し、定着の改良をもたらし、機械内の融着部分系統において粒子を溶融した場合、より均一なトナー層がさらに形成されることを示している。粒子を連続様式で融合した場合、より均一なトナー層がより高い光沢値の観察をもたらす。連続的に融合された粒子が、バッチ工程により作製された粒子よりも低いコールドオフセット値を示すこともまた理解可能であろう。この結果は、連続様式の粒子融合が、トナーのフューザーロールへの裏移りが起こる前に、より低い融着温度で基材に融着可能であることを示す。言い換えれば、連続的に融合された粒子は、バッチ様式で融合された粒子より大きな定着寛容度を有する。図3は、トナー粒子横断面の3500×拡大の走査電子顕微鏡写真を示す。左は、比較実施例Aに記載のバッチ工程により調製されたトナーであり、右は、実施例1に記載の連続工程による正確な組成物のトナーである。粒子内のワックスドメインの形状が、融合工程に依存して異なることが観察できる。見て分かるように、左の比較トナーは、本明細書に開示の工程で調製されたトナーと比較して、より長く、より板状のドメインを示し、本明細書に開示の工程で調製されたトナーは、より大型でより球形のワックスドメインを示す。概して、閉じていない、または粒子表面を突き出る球形のワックスドメインは、優れたトナーの流れの維持、およびさらにトナー粒子が一緒にブロッキングし、画質の人為的結果につながり得る大型粒子を形成する可能性の低減にとって魅力的である。

【図1】

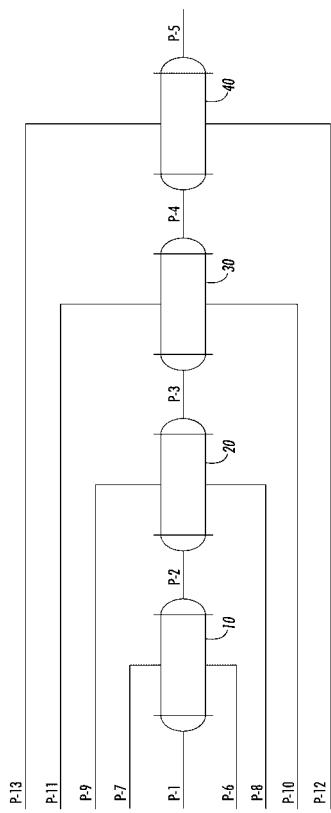


図1

【図2】

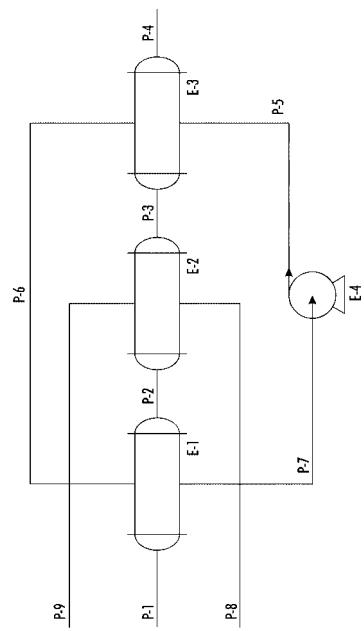


図2

【図3】

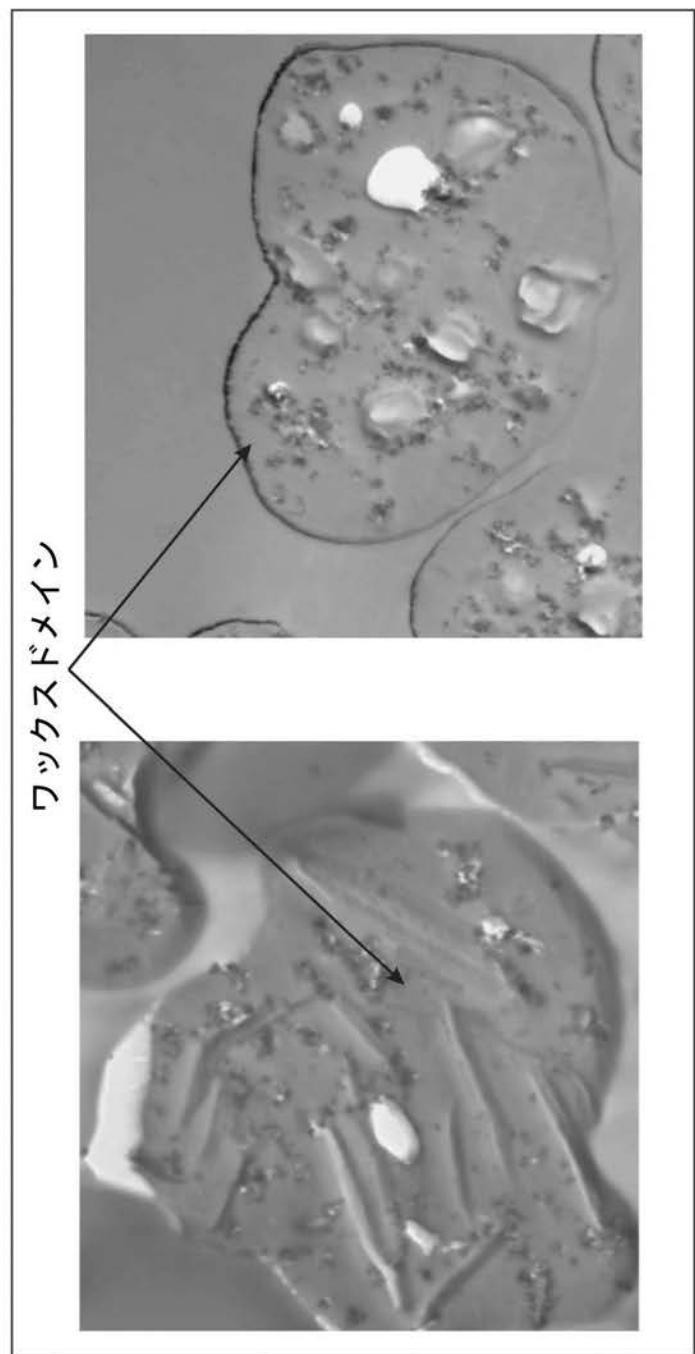


図3

---

フロントページの続き

(72)発明者 デイヴィッド・ジェイ・ダブリュ・ロートン  
カナダ国 オンタリオ州 エル8イー 4ゼット9 ストーニー・クリーク ウォーターフォード  
・クレセント 72

(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 インヴァーハウス・ドライブ 9  
15 ユニット ナンバー85

(72)発明者 ヴィンチェンツオ・ジー・マルセロ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14526 ペンフィールド クラウン・ポワント・ドライブ  
11

(72)発明者 ヨランダ・イー・マルドナド  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580 ウェブスター ウエスト・メイン・ストリート  
88

(72)発明者 デイヴィッド・アール・カーセバ  
カナダ国 オンタリオ州 エル9エイ 5ケイ3 ハミルトン クレラー・ドライブ 401

F ターム(参考) 2H500 AA01 AA06 AA08 BA11 CA03 CA30 EA23A EA42B EA42C EA57A  
EA57C EA58C EA61C FA12