

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7675528号
(P7675528)

(45)発行日 令和7年5月13日(2025.5.13)

(24)登録日 令和7年5月1日(2025.5.1)

(51)国際特許分類	F I			
G 0 3 G	9/08 (2006.01)	G 0 3 G	9/08	3 8 1
G 0 3 G	9/09 (2006.01)	G 0 3 G	9/09	
G 0 3 G	9/093(2006.01)	G 0 3 G	9/093	
G 0 3 G	9/087(2006.01)	G 0 3 G	9/087	3 3 1
G 0 3 G	9/097(2006.01)	G 0 3 G	9/097	3 6 5
請求項の数 3 (全19頁)				

(21)出願番号	特願2021-28000(P2021-28000)	(73)特許権者	596170170
(22)出願日	令和3年2月24日(2021.2.24)		ゼロックス コーポレイション
(65)公開番号	特開2021-149098(P2021-149098 A)		XEROX CORPORATION
(43)公開日	令和3年9月27日(2021.9.27)		アメリカ合衆国 コネチカット州 0 6 8
審査請求日	令和6年2月22日(2024.2.22)		5 1 - 1 0 5 6 ノーウォーク メリット
(31)優先権主張番号	16/822,104	(74)代理人	100094569
(32)優先日	令和2年3月18日(2020.3.18)		弁理士 田中 伸一郎
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100109070
早期審査対象出願			弁理士 須田 洋之
		(74)代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭
		(74)代理人	
			西島 孝喜
		(74)代理人	
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 蛍光白色トナー及び関連方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蛍光白色トナーの製造方法であって、前記方法は、

蛍光剤、第 1 の種類の非晶質樹脂、及び第 2 の種類の非晶質樹脂を含む 1 種以上の蛍光ラテックスであって、前記第 1 の種類の非晶質樹脂及び前記第 2 の種類の非晶質樹脂は、2 : 3 ~ 3 : 2 の範囲の重量比で前記 1 種以上の蛍光ラテックス内に存在する、前記 1 種以上の蛍光ラテックスを形成することと、

前記 1 種以上の蛍光ラテックスと、白色着色剤及び界面活性剤を含む分散体と、結晶性樹脂、前記第 1 の種類の非晶質樹脂、前記第 2 の種類の非晶質樹脂、及び任意選択的にワックス分散体を含む 1 種以上のエマルションとを含む混合物を形成することと、

前記混合物を凝集させて、所定のサイズの粒子を形成することと、

前記所定のサイズの前記粒子の上方にシェルを形成してコア - シェル粒子を形成することと、

前記コア - シェル粒子を合体させて蛍光白色トナーを形成することであって、前記蛍光剤は前記コア - シェル粒子内に封入され、且つ、前記コア - シェル粒子のコア内に均質に分布している、形成することと、を含み、

前記蛍光剤は、前記 1 種以上の蛍光ラテックスの 1 . 5 重量 % ~ 3 . 5 重量 % の範囲で前記蛍光ラテックス中に存在し、

前記界面活性剤はドデシルベンゼンスルホン酸であり、前記分散体中の白色着色剤の量と比較して、1 . 5 重量 % ~ 4 重量 % の範囲の量で存在しており、

前記結晶性樹脂は、ポリ（１，６－ヘキシレン－１，１２－ドデカノエート）であり、
前記第１の種類の非晶質樹脂は、ポリ（プロポキシル化ビスフェノール－コ－テレフタレート－フマレート－ドデセニルサクシネート）であり、

前記第２の種類の非晶質樹脂は、ポリ（プロポキシル化－エトキシル化ビスフェノール－コ－テレフタレート－ドデセニルサクシネート－トリメリト酸無水物）である、方法。

【請求項２】

前記第１の種類の非晶質樹脂及び前記第２の種類の非晶質樹脂は、１：１の重量比で前記１種以上の蛍光ラテックス中に存在する、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記蛍光白色トナーは、 $0.25\text{ mg/cm}^2 \sim 1.15\text{ mg/cm}^2$ の面積当たりのトナー質量（ＴＭＡ）範囲にわたって $72 \sim 78$ の L^* 、 $430\text{ nm} \sim 440\text{ nm}$ の波長範囲で、かつ前記ＴＭＡ範囲にわたって $50 \sim 60$ の範囲の反射率、又はその両方によって特徴付けられる、請求項１に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【０００１】

トナー用途の従来の電子写真式印刷システムは、シアン、マゼンタ、黄色、及び黒色（ＣＭＹＫ）トナーステーションからなる４つのステーションで構成される。例えば、第５の色、又は特殊色の追加によって色域拡張を可能にする追加的な電子写真式ステーションの概念を含む印刷システムが開発されてきた。この機械は、ＣＭＹＫトナーに加えて第５のステーション内の第５の色をいつでも実行することができる。白色トナーは、想定される追加色として開発されてきた。しかしながら、既存の白色トナーの輝度を改善することは困難である。

20

【発明の概要】

【０００２】

本開示は、蛍光白色トナー、当該トナーの製造方法、及び当該トナーの使用方法を提供する。

【０００３】

一態様では、蛍光白色トナーの製造方法を提供する。いくつかの実施形態では、かかる方法は、蛍光剤、第１の種類の非晶質樹脂、及び第２の種類の非晶質樹脂を含む１種以上の蛍光ラテックスを形成することであって、第１の種類の非晶質樹脂及び第２の種類の非晶質樹脂は、 $2:3 \sim 3:2$ の範囲の比率で存在する、ことと、１種以上の蛍光ラテックスと、白色着色剤及び界面活性剤を含む分散体と、結晶性樹脂、第１の種類の非晶質樹脂、第２の種類の非晶質樹脂、及び任意選択的にワックス分散体を含む１種以上のエマルションとを含む混合物を形成することと、混合物を凝集させて、所定のサイズの粒子を形成することと、所定のサイズの粒子の上方にシェルを形成してコア－シェル粒子を形成することと、コア－シェル粒子を合体させて蛍光白色トナーを形成することと、を含む。かかる方法を用いて製造された蛍光白色トナーも提供する。

30

【０００４】

別の態様では、蛍光白色トナーを提供する。いくつかの実施形態では、かかる蛍光白色トナーは、蛍光剤が組み込まれた、第１の種類の非晶質ポリエステル樹脂、蛍光剤が組み込まれた第２の種類の非晶質ポリエステル、封入され、均質に分布する白色着色剤、結晶性ポリエステル樹脂、追加量の第１の種類の非晶質ポリエステル樹脂、追加量の第２の種類の非晶質ポリエステル樹脂、及び任意選択的にワックスを含むコアと、コアの上方のシェルであって、シェルは、第１の種類の非晶質ポリエステル樹脂及び第２の種類の非晶質ポリエステル樹脂を含む、シェルと、を含む。かかる蛍光白色トナーの使用方法も提供する。

40

【発明を実施するための形態】

【０００５】

本開示は、蛍光白色トナー、当該トナーの製造方法、及び当該トナーの使用方法を提

50

供する。

【0006】

蛍光白色トナーは、1種以上のポリマー樹脂中に分散した蛍光剤及び白色着色剤を含むコアと、コアの上方のシェルと、を含み、シェルはまた、コア内の樹脂と同一であってもなくてもよい1種以上のポリマー樹脂を含む。いくつかの非蛍光白色トナーが開発され、いくつかの非白色蛍光トナーが開発されてきたが、蛍光剤の光学特性に悪影響を及ぼすことなく、着色剤と共に蛍光剤をトナーに組み込むことは特に困難である。例えば、蛍光剤の蛍光は、トナー内で容易に消光され、結果として、トナーは、ほとんど又は全く蛍光を有さない。本開示は、かかる消光を阻止し、紫外線(UV)光(太陽光によって提供され得る)下で蛍光を発し、高い明度 L^* 値を有する白色トナーをもたらす、改善されたトナー調製プロセスの開発に少なくとも部分的に基づいている。

10

【0007】

白色着色剤

【0008】

本トナーは、トナーのコア内に白色着色剤を含む。いくつかの実施形態では、白色着色剤は二酸化チタン(TiO_2)である。しかしながら、酸化亜鉛(ZnO)、硫化亜鉛(ZnS)、リトポン($BaSO_4$ 及び ZnS)、アルミナ水和物、炭酸カルシウム($CaCO_3$)、硫酸バリウム($BaSO_4$)、タルク($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)、シリカ(SiO_2)、及び陶土($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)など他の白色着色剤が使用されてよい。異なる種類の白色着色剤の組み合わせが使用されてよい。しかしながら、いくつかの実施形態では、白色着色剤として TiO_2 のみが使用される。白色着色剤は、一般に、粒子の表面に、又は表面上に白色着色剤が存在しないように、トナーの粒子(すなわち、コア-シェル粒子)内に封入されている。いくつかの実施形態では、白色着色剤は、トナーのシェル内又はシェル上に存在しない。封入は、走査透過型電子顕微鏡(SEM/TEM)を使用して確認され得る。白色着色剤は、一般に、トナーの粒子のコアの樹脂マトリックス全体に均質に分布している。この分布はまた、SEM/TEMを使用して確認され得る。

20

【0009】

白色着色剤は、粒子の形態であってよい。いくつかの実施形態では、白色着色剤粒子は、 $180\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ の範囲の平均径を有する。

30

【0010】

本発明のトナー中に存在する白色着色剤の量は様々であり得る。いくつかの実施形態では、白色着色剤は、トナーの35重量%~49重量%の範囲の量で存在する。これは、トナーの38重量%~46重量%及びトナーの40重量%~45重量%を含む。2種類以上の白色着色剤が使用される場合、これらの量は、トナー中の白色着色剤の総量を指す。

【0011】

一般に、トナーには他の着色剤は含まれない。すなわち、いくつかの実施形態では、白色着色剤が、トナー中の唯一の着色剤である。

【0012】

蛍光剤

40

【0013】

本発明のトナーは、トナーのコア内に蛍光剤を更に含む。いくつかの実施形態では、蛍光剤は、電磁スペクトルのUV部分($10\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$)の波長を有する光を吸収する紫外線(UV)蛍光剤である。これは、電磁スペクトルのUV部分において最大(ピーク)吸収を有する蛍光剤を含む。これは、 $330\text{ nm} \sim 370\text{ nm}$ 、 $340\text{ nm} \sim 360\text{ nm}$ 、又は $345\text{ nm} \sim 355\text{ nm}$ の範囲の最大吸収を有する蛍光剤を含む。いくつかの実施形態では、蛍光剤は、(UV光での照明時に) $345\text{ nm} \sim 470\text{ nm}$ 、 $400 \sim 470\text{ nm}$ 、 $420\text{ nm} \sim 460\text{ nm}$ 、又は $345\text{ nm} \sim 450\text{ nm}$ の範囲の波長を有する蛍光を発する蛍光剤である。これらの波長範囲は、蛍光発光におけるピークの位置を指し得る。

50

【 0 0 1 4 】

例示的な蛍光剤としては、2, 5 - チオフェンジイルビス (5 - tert - ブチル - 1, 3 - ベンゾオキサゾール)、4, 4' - スチルベンジカルボン酸、4, 4' - ビス (5 - メチル - 2 - ベンゾオキサゾリル) スチルベン、2 - [4 - [2 - [4 - (ベンゾオキサゾール (Benzoxazol) - 2 - イル) フェニル] ビニル] フェニル] - 5 - メチルベンゾオキサゾール (methylbenzoxazol)、1 - (2 - シアノスチリル) - 4 - (4 - シアノスチリル) ベンゼン、4, 4 - ビス (ジエチルホスホノメチル) ビフェニル、アセナフチレン、1, 2 - ビス (5 - メチル - 2 - ベンゾオキサゾール) エチレン; 2, 2' - (1, 2 - エテンジイル) ビス [5 - メチルベンゾオキサゾール]、2, 2' - (1, 2 - エテンジイルジ - 4, 1 - フェニレン) ビスベンゾオキサゾール、4 - ビス (1, 3 - ベンゾオキサゾール - 2 - イル) ナフタレン、2 - クロロベンジルシアン化物、オキサゾール、2 - (クロロメチル) ベンゾニトリル、2, 5 - チオフェンジカルボン酸、4 - tert - ブチル - 2 - ニトロフェノール、蛍光増白剤 2 8、蛍光増白剤 2 2 0、2 - tert - ブチル - 1, 4 - ベンゾキノン、2, 5 - ビス (ベンゾオキサゾール - 2 - イル) チオフェン; 2, 2' - (2, 5 - チオフェンジイル) ビス - ベンゾオキサゾール、蛍光増白剤 9、蛍光漂白剤 V B L、蛍光増白剤 P f、蛍光増白剤 1 3 5、4, 4' - ビス [2 - (2 - スルホフェニル) エテニル] ビフェニル、4 - ニトロナフタレン - 1, 8 ジカルボン酸無水物、蛍光増白剤 1 9 1、蛍光増白剤 2 0 4、2 - [2 - [4 - [2 - (3 - シアノフェニル) エテニル] フェニル] エテニル] - ベンゾニトリル、蛍光増白剤 3 7 8、5 - ベンゾオキサゾリル (BENZOXAZOLOL)、2 - メチル - が挙げられる。異なる蛍光剤の組み合わせが使用され得る。いくつかの実施形態では、蛍光剤は、蛍光増白剤 1 8 4、蛍光増白剤 1 8 5、蛍光増白剤 3 6 7、又はこれらの組み合わせである。

10

20

【 0 0 1 5 】

一般に、トナーには他の蛍光剤は含まれない。すなわち、いくつかの実施形態では、トナー中の唯一の蛍光剤は、上記から選択される蛍光剤である。一般に、トナーには、(上記の白色着色剤以外の) 顔料は含まれない。すなわち、いくつかの実施形態では、トナーには顔料が使用されていない。

【 0 0 1 6 】

白色着色剤のように、蛍光剤は、一般に、粒子の表面に、又は表面上に蛍光剤が存在しないように、トナーの粒子 (すなわち、コア - シェル粒子) 内に封入されている。いくつかの実施形態では、蛍光剤は、トナーのシェル内又はシェル上に存在しない。同様に、蛍光剤は、一般に、トナーの粒子のコアの樹脂マトリックス全体に均質に分布している。上述したように、また、更に後述するように、蛍光剤がトナー粒子中などで他の構成成分と組み合わせられるとき、蛍光消光を阻止することは困難である。しかしながら、本開示は、蛍光剤の均質な分布及び封入を達成し、かつ消光の問題に対処するトナー調製プロセスの開発に少なくとも部分的に基づいている。更に後述するように、このプロセスは、トナー粒子のコアの形成時に、蛍光剤及び 2 種の非晶質樹脂 (それぞれ異なる種類の非晶質樹脂) を含む別個のラテックスを使用することを含む。

30

【 0 0 1 7 】

蛍光剤は、例えば、トナーの 0 . 1 重量 % ~ - 1 . 0 重量 %、トナーの 0 . 2 重量 % ~ 0 . 8 重量 %、又はトナーの 0 . 3 重量 % ~ 0 . 5 重量 % の量でトナー中に存在してよい。2 種類以上の蛍光剤が使用される場合、これらの量は、トナー中の蛍光剤の総量を指す。

40

【 0 0 1 8 】

樹脂

【 0 0 1 9 】

本発明のトナーは、上記の白色着色剤及び蛍光剤の両方を含有するポリマーマトリックスを提供する様々な樹脂を含んでよい。本発明のトナーは、2 種類以上の異なる種類の樹脂を含んでよい。樹脂は、非晶質樹脂、結晶性樹脂、又は結晶性樹脂及び非晶質樹脂の混合物であってよい。樹脂は、非晶質ポリエステル樹脂、結晶性ポリエステル樹脂、又は結

50

晶性ポリエステル樹脂及び非晶質ポリエステル樹脂の混合物などポリエステル樹脂であってよい。

【 0 0 2 0 】

結晶性樹脂

【 0 0 2 1 】

樹脂は、任意選択的な触媒の存在下でジオールを二酸と反応させることによって形成される結晶性ポリエステル樹脂であってよい。結晶性ポリエステルを形成するための好適な有機ジオールとしては、それらの構造異性体を含め、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、2, 2 - ジメチルプロパン - 1, 3 - 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、これらの組み合わせなど、約 2 ~ 約 36 個の炭素原子を有する脂肪族ジオールが挙げられる。脂肪族ジオールは、例えば、樹脂の約 40 ~ 約 60 モルパーセント、樹脂の約 42 ~ 約 55 モルパーセント、樹脂の約 45 ~ 約 53 モルパーセントの量で選択され得、第 2 のジオールは、樹脂の約 0 ~ 約 10 モルパーセント、又は樹脂の約 1 ~ 4 モルパーセントの量で選択され得る。

10

【 0 0 2 2 】

結晶性樹脂の調製のために選択されるビニル二酸又はビニルジエステルなど有機二酸又は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、フマル酸、ジメチルフマレート、ジメチルイタコネート、シス, 1, 4 - ジアセトキシ - 2 - ブテン、ジエチルフマレート、ジエチルマレエート、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、マロン酸及びメサコン酸、これらのジエステル又は無水物が挙げられる。有機二酸は、例えば、樹脂の約 40 ~ 約 60 モルパーセント、樹脂の約 42 ~ 約 52 モルパーセント、樹脂の約 45 ~ 約 50 モルパーセントの量で選択され得、第 2 の二酸は、樹脂の約 0 ~ 約 10 モルパーセントの量で選択され得る。

20

【 0 0 2 3 】

結晶性（並びに非晶質）ポリエステルを形成するのに利用され得る重縮合触媒としては、テトラアルキルチタネート、ジブチルスズオキシドなどジアルキルスズオキシド、ジブチルスズジラウレートなどテトラアルキルスズ、及びジブチルスズオキシド水酸化物などジアルキルスズオキシド水酸化物、アルミニウムアルコキシド、アルキル亜鉛、ジアルキル亜鉛、酸化亜鉛、酸化第一スズ、又はこれらの組み合わせが挙げられる。このような触媒は、例えば、ポリエステル樹脂を生成するために使用される出発二酸又はジエステルに基づいて、約 0.01 モルパーセント ~ 約 5 モルパーセントの量で利用されてもよい。

30

【 0 0 2 4 】

結晶性樹脂の例としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、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、エチレン - プロピレンコポリマー、エチレン - 酢酸ビニルコポリマー、ポリプロピレン、これらの混合物などが挙げられる。特定の結晶性樹脂は、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）、ポリ（デシレン - セバケート）、ポリ（デシレン - デカノエート）、ポリ（エチレン - デカノエート）、ポリ（エチレン - ドデカノエート）、ポリ（ノニレン - セバケート）、ポリ（ノニレン - デカノエート）、コポリ（エチレン - フマレート） - コポリ（エチレン - セバケート）、コポリ（エチレン - フマレート

40

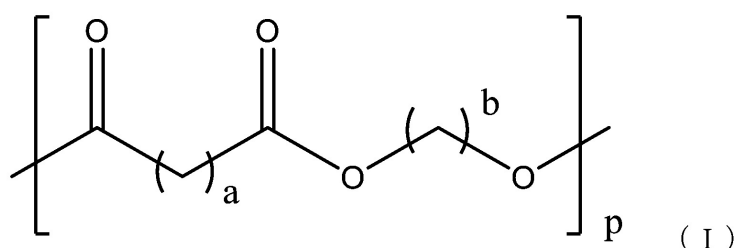
50

)-コポリ(エチレン-デカノエート)、コポリ(エチレン-フマレート)-コポリ(エチレン-ドデカノエート)、コポリ(2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール-デカノエート)-コポリ(ノニレン-デカノエート)、ポリ(オクチレン-アジペート)、及びこれらの混合物などポリエステル系であってよい。ポリアミドの例としては、ポリ(エチレン-アジパミド)、ポリ(プロピレン-アジパミド)、ポリ(ブチレン-アジパミド)、ポリ(ペンチレン-アジパミド)、ポリ(ヘキシレン-アジパミド)、ポリ(オクチレン-アジパミド)、ポリ(エチレン-スクシンイミド)、ポリ(プロピレン-セバカミド)、及びこれらの混合物が挙げられる。ポリイミドの例としては、ポリ(エチレン-アジピミド)、ポリ(プロピレン-アジピミド)、ポリ(ブチレン-アジピミド)、ポリ(ペンチレン-アジピミド)、ポリ(ヘキシレン-アジピミド)、ポリ(オクチレン-アジピミド)、ポリ(エチレン-スクシンイミド)、ポリ(プロピレン-スクシンイミド)、ポリ(ブチレン-スクシンイミド)、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0025】

いくつかの実施形態では、結晶性ポリエステルは、以下の式(I)：

【化1】



を有し、式中、a及びbのそれぞれは、1～12、2～12、又は4～12の範囲であってよく、更に、pは、10～100、20～80、又は30～60の範囲であってよい。いくつかの実施形態では、結晶性ポリエステル樹脂は、ポリ(1,6-ヘキシレン-1,12-ドデカノエート)であり、ドデカン二酸と1,6-ヘキサジオールとの反応によって生成され得る。

【0026】

上記のように、開示する結晶性ポリエステル樹脂は、重縮合触媒の存在下で、好適な有機ジオールと好適な有機二酸とを反応させることによる重縮合プロセスによって調製され得る。有機ジオールと有機二酸との化学量論的等モル比が用いられ得るが、有機ジオールの沸点が約180～約230である場合には、約0.2～1モル当量のエチレングリコール又はプロピレングリコールなど過剰量のジオールが用いられて、蒸留によって重縮合プロセス中に除去され得る。利用される触媒の量は様々であってもよく、例えば、結晶性ポリエステル樹脂の約0.01～約1又は約0.1～約0.75モルパーセントなどの量で選択することができる。

【0027】

結晶性樹脂は、例えば、トナーの約1～約85重量%、トナーの約5～約50重量%、又はトナーの約10～約35重量%の量で存在してよい。

【0028】

結晶性樹脂は、例えば、約30～約120、約50～約90、約60～約80など様々な融点を有し得る。結晶性樹脂は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって測定する場合、例えば、約1,000～約50,000、約2,000～約25,000、又は約5,000～約20,000の数平均分子量(M_n)、及びGPCによって測定する場合、約2,000～約100,000、約3,000～約80,000、又は約10,000～約30,000の重量平均分子量(M_w)を有してよい。結晶性樹脂の分子量分布(M_w/M_n)は、例えば、約2～約6、約3～約5、又は約2～約4であってよい。

【0029】

10

20

30

40

50

非晶質樹脂

【 0 0 3 0 】

この樹脂は、任意選択的な触媒の存在下でジオールを二酸と反応させることによって形成される非晶質ポリエステル樹脂であってよい。非晶質ポリエステルの調製のために利用されるビニル二酸又はビニルジエステルを含む二酸又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、トリメリット酸、ジメチルフマレート、ジメチルイタコネート、シス、1, 4 - ジアセトキシ - 2 - ブテン、ジエチルフマレート、ジエチルマレエート、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、ドデカンジ二酸、ジメチルテレフタレート、ジエチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、ジエチルイソフタレート、ジメチルフタレート、無水フタル酸、ジエチルフタレート、ジメチルサクシネート、ジメチルフマレート、ジメチルマレエート、ジメチルグルタレート、ジメチルアジペート、ジメチルドデシルサクシネート、及びこれらの組み合わせなどの、ジカルボン酸又はジエステルが挙げられる。有機二塩基酸又はジエステルは、例えば、樹脂の約 40 ~ 約 60 モルパーセント、樹脂の約 42 ~ 約 52 モルパーセント、樹脂の約 45 ~ 約 50 モルパーセントの量で存在してもよい。

10

【 0 0 3 1 】

非晶質ポリエステルの生成に用いられ得る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、ヘブタンジオール、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、及びこれらの組み合わせが挙げられる。選択される有機ジオールの量は様々であってもよく、有機ジオールは、例えば、樹脂の約 40 ~ 約 60 モルパーセント、樹脂の約 42 ~ 約 55 モルパーセント、又は樹脂の約 45 ~ 約 53 モルパーセントの量で存在してもよい。

20

【 0 0 3 2 】

好適な非晶質樹脂の例としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、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、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、及びこれらの混合物が挙げられる。

30

【 0 0 3 3 】

不飽和非晶質ポリエステル樹脂が樹脂として利用されてよい。このような樹脂の例としては、米国特許第 6, 063, 827 号に開示されるものが挙げられ、その開示の全容が、参照により明細書に組み込まれる。例示的な不飽和非晶質ポリエステル樹脂としては、限定するものではないが、ポリ(プロポキシ化ビスフェノールコフマレート)、ポリ(エトキシ化ビスフェノールコフマレート)、ポリ(ブチルオキシ化ビスフェノールコフマレート)、ポリ(コプロポキシ化ビスフェノールコエトキシ化ビスフェノールコフマレート)、ポリ(1, 2 - プロピレンフマレート)、ポリ(プロポキシ化ビスフェノールコマレエート)、ポリ(エトキシ化ビスフェノールコマレエート)、ポリ(ブチルオキシ化ビスフェノールコマレエート)、ポリ(コプロポキシ化ビスフェノールコエトキシ化ビスフェノールコマレエート)、ポリ(1, 2 - プロピレンマレエート)、ポリ(プロポキシ化ビスフェノールコイタコネート)、ポリ(エトキシ化ビスフェノールコイタコネート)、ポリ(ブチルオキシ化ビスフェノールコイタコネート)、ポリ(コプロポキシ化ビスフェノールコエトキシ化ビスフェノールコイタコネート)、ポリ(1, 2 - プロピレンイタコネート)、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

40

【 0 0 3 4 】

50

好適なポリエステル樹脂は、ポリ（プロポキシ化ビスフェノール A コフマラート）樹脂などの非晶質ポリエステルであってもよい。そのような樹脂及びそれらの製造のためのプロセスの例としては、米国特許第 6,063,827 号に開示されるものが挙げられ、その開示の全容が、参照により本明細書に組み込まれる。

【0035】

好適なポリエステル樹脂としては、非晶質酸性ポリエステル樹脂が挙げられる。非晶質酸ポリエステル樹脂は、プロポキシ化ビスフェノール A、エトキシ化ビスフェノール A、テレフタル酸、フマル酸、及びドデセニルコハク酸無水物の任意の組み合わせ、例えばポリ（プロポキシ化ビスフェノール - コ - テレフタレート - フマラート - ドデセニルスクシネート）の系統としてもよい。使用し得る別の非晶質酸ポリエステル樹脂は、ポリ（プロポキシレート - エトキシ化ビスフェノール - コ - テレフタレート - ドデセニルコハク酸 - トリメリト酸無水物）である。

10

【0036】

樹脂として利用され得る直鎖状プロポキシ化ビスフェノール A フマレート樹脂の例は、Resana S/A Industrias Quimicas, Sao Paulo, Brazil から商品名 SPAMII で入手可能である。利用され得る、市販されている、他のプロポキシ化ビスフェノール A フマラート樹脂としては、Kao Corporation, Japan からの GTUF 及び FPESL-2、並びに Reichhold, Research Triangle Park, N.C. からの EM181635 などが挙げられる。

20

【0037】

非晶質樹脂又は非晶質樹脂の組み合わせは、例えば、トナーの約 5 ~ 約 95 重量%、トナーの約 30 重量% ~ 約 90 重量%、又はトナーの約 35 重量% ~ 約 85 重量% の量で存在してよい。

【0038】

非晶質樹脂又は非晶質樹脂の組み合わせは、約 30 ~ 約 80、約 35 ~ 約 70、又は約 40 ~ 約 65 のガラス転移温度を有してよい。ガラス転移温度は、示差走査熱量測定 (DSC) を用いて測定し得る。非晶質樹脂は、GPC によって測定する場合、例えば、約 1,000 ~ 約 50,000、約 2,000 ~ 約 25,000、又は約 1,000 ~ 約 10,000 の M_n を有してよく、GPC によって測定する場合、例えば、約 2,000 ~ 約 100,000、約 5,000 ~ 約 90,000、約 10,000 ~ 約 90,000、約 10,000 ~ 約 30,000、又は約 70,000 ~ 約 100,000 の M_w を有してよい。

30

【0039】

1 種、2 種、又はそれ以上の樹脂が本発明のトナーで使用されてよい。2 種以上の樹脂が使用される場合、樹脂は、例えば、約 1% (第 1 の樹脂) / 99% (第 2 の樹脂) ~ 約 99% (第 1 の樹脂) / 1% (第 2 の樹脂)、約 10% (第 1 の樹脂) / 90% (第 2 の樹脂) ~ 約 90% (第 1 の樹脂) / 10% (第 2 の樹脂) など任意の好適な比率 (例えば、重量比) であってもよい。樹脂が非晶質樹脂と結晶性樹脂との組み合わせを含む場合、樹脂は、例えば、約 1% (結晶性樹脂) / 99% (非晶質樹脂) ~ 約 99% (結晶性樹脂) / 1% (非晶質樹脂)、又は約 10% (結晶性樹脂) / 90% (非晶質樹脂) ~ 約 90% (結晶性樹脂) / 10% (非晶質樹脂) の重量比であってもよい。いくつかの実施形態では、樹脂の重量比は、約 80 重量% ~ 約 60 重量% の非晶質樹脂及び約 20 重量% ~ 約 40 重量% の結晶性樹脂である。このような実施形態では、非晶質樹脂は、非晶質樹脂、例えば、2 つの非晶質樹脂の組み合わせであってもよい。

40

【0040】

本トナー中の樹脂 (複数可) は、樹脂の末端に存在し得る酸基を有し得る。存在し得る酸基としては、カルボン酸基等が挙げられる。カルボン酸基の数は、樹脂を形成するために利用される材料及び反応条件を調整することによって制御してもよい。実施形態では、樹脂は、約 2 mg の KOH / g の樹脂 ~ 約 200 mg の KOH / g、約 5 mg の KOH

50

/ g の樹脂 ~ 約 5 0 m g の K O H / g の樹脂、又は約 5 m g の K O H / g の樹脂 ~ 約 1 5 m g の K O H / g の樹脂の酸価を有するポリエステル樹脂であってもよい。酸含有樹脂は、テトラヒドロフラン溶液中に溶解してもよい。酸価は、指示薬としてフェノールフタレインを含有する K O H / メタノール溶液で滴定することによって検出してもよい。酸価は、次に、滴定の終点として同定された樹脂上の全ての酸基を中和するのに必要な K O H / メタノールの相当量に基づいて計算してもよい。

【 0 0 4 1 】

ワックス

【 0 0 4 2 】

任意選択的に、ワックスが、本発明のトナーに含まれてよい。1 種類のワックス又は 2 種類以上の異なるワックスの混合物が使用されてよい。例えば、トナー粒子の形状、トナー粒子表面上のワックスの有無及び量、帯電及び / 又は融着特性、光沢、ストリッピング、オフセット特性など特定のトナー特性を改善するために、1 種のワックスが添加されてよい。あるいは、ワックスの組み合わせを添加して、複数の特性をトナー組成物に提供することができる。

10

【 0 0 4 3 】

ワックスが含まれる場合、ワックスは、例えば、トナーの約 1 重量 % ~ 約 2 5 重量 % 、又はトナー粒子の約 5 重量 % ~ 約 2 0 重量 % の量で存在してよい。

【 0 0 4 4 】

ワックスが使用される場合、ワックスは、乳化凝集トナーに従来使用されている様々なワックスのいずれかを含んでよい。選択され得るワックスとしては、例えば、約 5 0 0 ~ 約 2 0 0 0 0 、又は約 1 , 0 0 0 ~ 約 1 0 , 0 0 0 の平均分子量を有するワックスが挙げられる。使用され得るワックスとしては、例えば、Allied Chemical and Petrolite Corporation から市販されているような、直鎖状ポリエチレンワックスと分枝状ポリエチレンワックスを含むポリエチレン、直鎖状ポリプロピレンワックスと分枝状ポリプロピレンワックスを含むポリプロピレン、ポリメチレンワックス、ポリエチレン / アミド、ポリエチレンテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテトラフルオロエチレン / アミド、及びポリブテンワックスなどのポリオレフィン、例えば、Baker Petrolite から市販されているような POLYWAX (商標) ポリエチレンワックス、Michaelman, Inc. 及び Daniels Products Company から入手可能なワックスエマルジョン、Eastman Chemical Products, Inc. から市販されている EPOLENE N - 1 5 (商標) 、並びに 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 5 5 0 - P (商標) 、カルナバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、ウルシワックス、及びホホバオイルなど植物系ワックス ; 蜜蝋などの動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレジ、パラフィンワックス、粗油の蒸留に由来するワックスなどの微結晶ワックス、シリコンワックス、メルカプトワックス、ポリエステルワックス、ウレタンワックス、などのミネラル系ワックス及び石油系ワックス、変性ポリオレフィンワックス (カルボン酸末端ポリエチレンワックス又はカルボン酸末端ポリプロピレンワックスなど) 、Fischer-Tropsch ワックス、ステアリスステアレート及びベヘニルベヘネートなどの高級脂肪酸及び高級アルコールから得られるエステルワックス、ステアリン酸ブチル、オレイン酸プロピル、グリセリドモノステアレート、グリセリジステアレート、及びペンタエリスリトールテトラベヘネートなどの高級脂肪酸及び一価又は多価低級アルコールから得られるエステルワックス、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、及びトリグリセリルテトラステアレートなどの高級脂肪酸及び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、ソルビタンモノステアレートなどのソルビタン高級脂肪酸エステルワックス、並びにコレステリルステアレートなどのコレステロール高級脂肪酸エステルワックスが挙げられる。使用され得る官能化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

20

30

40

50

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)、脂肪族極性アミド官能化ワックスなど混合フッ素化アミドワックス；ヒドロキシ化不飽和脂肪酸のエステル、例えば、これもまたMicro Powder Inc. から入手可能なMICROSPERSEION 19(商標)、イミド、エステル、第四級アミン、カルボン酸又はアクリルポリマーエマルション、例えば、いずれもSC Johnson Waxから入手可能なJONCRYL 74(商標)、89(商標)、130(商標)、537(商標)及び538(商標)、並びにAllied Chemical and Petrolite Corporation及びSC Johnson waxから入手可能な塩素化ポリプロピレン及びポリエチレンが挙げられる。前述のワックスの混合物及び組み合わせもまた、実施形態で使用されてもよい。ワックスは、例えば、定着機ロール剥離剤として含まれてもよい。実施形態では、ワックスは、結晶性又は非晶質であってもよい。

【0045】

トナー調製プロセス

【0046】

本発明のトナーを形成するために、上述した樹脂のいずれも、例えば、溶媒系転相乳化プロセスを使用することによって、エマルション(複数可)として提供されてもよい。次いで、エマルションは、例えば、エマルション凝集及び合体(EA)プロセスを使用することによって、トナーを形成するために原材料として利用され得る。

【0047】

白色着色剤の封入及び均質な分布を達成するために、トナー調製プロセスにおいては、白色着色剤及び界面活性剤を含む別個の分散体が一般に使用される。例示的な界面活性剤としては、ジフェニルオキシドジスルホン酸、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルホスフェートのカリウム塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ナフタレン硫酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルムアルデヒド縮合物、及びこれらの混合物、などアニオン表面活性剤、並びに、ポリビニルアルコール、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ノニ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、ジアルキルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール、及びこれらの混合物など非イオン性界面活性剤が挙げられる。しかしながら、いくつかの実施形態では、界面活性剤はドデシルベンゼンスルホン酸であり、この界面活性剤は、白色着色剤の量と比較して、1.5重量%～4重量%の範囲の量で別個の分散体中に存在する。この界面活性剤及びこれらの量は、白色着色剤の封入及び均質な分布を達成するのに有用である。白色着色剤は、この界面活性剤及びこれらの量を使用してトナー粒子に組み込まれると、「封入され、均質に分布する」白色着色剤と称され得る。上記のように、封入及び均質な分布は、SEM/TEMを使用して確認され得る。

【0048】

上記のように、蛍光剤の同様の封入及び均質な分布を達成するために、並びに蛍光消光を阻止するために、一般に、蛍光剤を含む別個のラテックス(蛍光ラテックス)が調製プロセスで使用される。所望の蛍光剤及び所望の非晶質樹脂を含む1種の別個のラテックスが使用されてよい、又は複数種の別個のラテックスが使用されてよい(例えば、所望

10

20

30

40

50

の蛍光剤と、１種類の非晶質樹脂とを含む１種の別個のラテックス、及び所望の蛍光剤と、別の種類の非晶質樹脂とを含む別の別個のラテックス)。いずれにしても、トナーを形成するために使用されるラテックスは、蛍光剤及び２種の非晶質樹脂(それぞれ異なる種類の非晶質樹脂)を含む。これらのラテックスは、２：３～３：２の重量比で２種の非晶質樹脂を提供する。これは、１：１の重量比を含む。すなわち、２種以上のラテックスと一緒に使用される場合、ラテックスは、この重量比の範囲内で２種の非晶質樹脂を提供する。これらの範囲は、トナー粒子中での蛍光剤の封入及び均質な分布を得るため、並びに蛍光消光を阻止するために重要であることが見出されている。これらの範囲外では、蛍光の消光に少なくとも部分的に起因して、トナーの蛍光特性が低下する。いくつかの実施形態では、非晶質樹脂は、非晶質ポリエステル樹脂である。いくつかの実施形態では、非晶質樹脂の一方は、他方よりも大きい M_n 又は M_w を有する。

10

【００４９】

更に、蛍光消光を阻止するために、蛍光ラテックスの総重量と比較して１．５重量％～３．５重量％の範囲の量の蛍光剤を蛍光ラテックス中で使用することが有用である。この範囲外では、蛍光の消光に少なくとも部分的に起因して、トナーの蛍光特性が低下する。蛍光ラテックスが２種以上の蛍光剤を含む場合、又は２種以上の蛍光ラテックスが使用される場合、これらの量は、トナー中の蛍光剤の総量を指す。

【００５０】

蛍光剤／非晶質樹脂は、直前に記したプロセス及び蛍光剤の量を使用してトナー粒子に組み込まれると、「蛍光剤が組み込まれた非晶質樹脂」と称され得る。得られるトナーの蛍光性及び光学特性は、以下の実施例に記載するように、インライン分光光度計(I L S)、例えば、X - R i t e I L S を使用して確認し、明度 L^* 及び反射率を測定することができる。

20

【００５１】

蛍光剤を含まないエマルジョンを使用して樹脂がトナー粒子に組み込まれる場合、当該樹脂は、蛍光剤に組み込まれていない樹脂、又は単に「樹脂」と称されてよい。すなわち、「蛍光剤が組み込まれた」という語句で修飾されない。

【００５２】

ワックスが使用される場合、ワックスは、水中のワックスの別個の分散体としてトナーに組み込まれてよい。

30

【００５３】

いくつかの実施形態では、本発明のトナーは、樹脂、白色着色剤、蛍光剤、及び任意選択的にワックスを含むエマルジョンの混合物を凝集させることと、次いで、混合物を合体させることとを含むプロセスによってなど E A プロセスによって調製される。上記のように、白色着色剤は、一般に、別個の分散体として混合物に提供される。同様に、蛍光剤は、一般に、上記のように１種以上の別個の蛍光ラテックスとして混合物に提供される。樹脂を含むエマルジョンは、１種以上の樹脂を含んでよいが、又は異なる樹脂が異なるエマルジョンとして提供されてよい。樹脂を含むエマルジョンは、一般に、蛍光剤を含まず、したがって蛍光剤は使用されていない。

【００５４】

40

次に、混合物が均質化され得る。これは、毎分約 6 0 0 ~ 約 6 , 0 0 0 回転で混合することによって達成されてよい。均質化は、例えば、I K A U L T R A T U R R A X T 5 0 プローブホモジナイザーを含む任意の好適な手段によって達成してもよい。凝集剤が、混合物に添加されてよい。任意の好適な凝集剤を利用してもよい。好適な凝集剤としては、例えば、二価カチオン又は多価カチオン材料の水溶液が挙げられる。凝集剤としては、例えば、ポリ塩化アルミニウム(P A C) などのポリアルミニウムハロゲン化物、又は対応する臭化物、フッ化物、若しくはヨウ化物など無機カチオン性凝集剤；ポリアルミニウムスルホシリケート(polyaluminum sulfosilicate、P A S S) などのポリアルミニウムシリケート；又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、オキシ

50

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、及び硫酸銅を含む水溶性金属塩；又はこれらの組み合わせであってもよい。凝集剤は、樹脂のガラス転移温度（ T_g ）未満の温度で混合物に添加されてよい。凝集剤は、均質化下で混合物に添加されてもよい。

【0055】

凝集剤は、例えば、樹脂の総量の約0重量%～約10重量%、樹脂の総量の約0.2重量%～約8重量%、又は樹脂の総量の約0.5重量%～約5重量%の量で混合物に添加されてよい。

【0056】

混合物の粒子を、所定の所望の粒径が得られるまで凝集してもよい。所定の所望のサイズとは、形成前に決定される際に得られる所望の粒径を指し、粒径は、そ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。サンプルは、成長プロセス中に採取され、体積平均粒径について、例えば、Coulter Counterで分析してもよい。したがって、凝集は、高温を維持すること、又は温度を、例えば、いくつかの実施形態では約30～約100、いくつかの実施形態では約30～約80、又はいくつかの実施形態では約30～約50にゆっくり上昇させることによって進行してよい。温度は、凝集粒子を提供するために、攪拌しながら、約0.5時間～約6時間、又は実施形態では約1～約5時間の期間保持されてもよい。所定の所望の粒径に達すると、シェルを添加してよい。シェルの適用前の粒子の体積平均粒径は、例えば、約3 μm ～約10 μm 、いくつかの実施形態では約4 μm ～約9 μm 、又は約6 μm ～約8 μm であってよい。

【0057】

シェル樹脂

【0058】

実施形態では、凝集後であるが合体前に、凝集粒子に樹脂コーティングを適用して、その上にシェルを形成し得る。上述した任意の樹脂をシェルに利用してもよい。実施形態では、非晶質ポリエステル樹脂がシェルに利用される。いくつかの実施形態では、2種の非晶質ポリエステル樹脂がシェルで用いられる。実施形態では、結晶性ポリエステル樹脂及び2つの異なる種類の非晶質ポリエステル樹脂がコアに利用され、同じ2つの種類の非晶質ポリエステル樹脂がシェルに利用される。シェル樹脂は、一般に、蛍光剤を含まず、したがって蛍光剤は使用されない。

【0059】

シェルは、上述したようにエマルション（複数可）の形態でシェル樹脂を使用することによって、凝集粒子に適用され得る。このようなエマルションは、凝集粒子上にコーティングを形成するのに十分な条件下で凝集粒子と組み合わされてもよい。例えば、凝集粒子の上方でのシェルの形成は、約30～約80、又は約35～約70の温度に加熱しながら生じてよい。シェルの形成は、約5分～約10時間、又は約10分～約5時間の期間にわたって行われてもよい。

【0060】

トナー粒子の所望のサイズが達成されると、混合物のpHを、pH制御剤、例えば、塩基を用いて、約3～約10、又はいくつかの実施形態では約5～約9の値に調整してよい。pHの調整は、トナー成長を停止させる凍結に利用されてもよい。トナー成長を停止するために利用される塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、これらの組み合わせなどのアルカリ金属水酸化物などの任意の好適な塩基を挙げることができる。実施形態では、上記の所望の値にpHを調整するのに助けるために、エチレンジアミン四酢酸（ethylene diamine tetraacetic acid、EDTA）などのキレート剤を添加してもよい。他のキレート剤が使用されてもよい。

【0061】

いくつかの実施形態では、コア-シェルトナー粒子のサイズ（合体前）は、約3 μm ～約10 μm 、約4 μm ～約10 μm 、又は約6 μm ～約9 μm であってよい。

【 0 0 6 2 】

合体

【 0 0 6 3 】

所望の粒径への凝集及びシェルの適用に続いて、粒子は、次いで、所望の最終形状に合体させられてよく、この合体は、例えば、約 45 ～ 約 150 、約 55 ～ 約 99 、又は約 60 ～ 約 90 の温度に混合物を加熱することによって達成されてよい（この温度は、トナー粒子を形成するために用いられる樹脂のガラス転移温度以上であってよい）。加熱は継続してもよく、又は混合物の pH は、所望の円形度に達するように一定時間にわたって調節（例えば、低減）されてもよい。その時間は、約 1 時間～約 5 時間、又は約 2 時間～約 4 時間であってよい。合体中に様々な緩衝剤を使用し得る。合体の総期間は、約 1 ～ 約 9 時間、約 1 ～ 約 8 時間、又は約 1 ～ 約 5 時間としてもよい。攪拌は、合体中において、例えば、約 20 rpm ～ 約 1000 rpm、又は約 30 rpm ～ 約 800 rpm が利用され得る。

10

【 0 0 6 4 】

凝集及び / 又は合体後、混合物を室温まで冷却してもよい。冷却は、所望に応じて急速であっても遅くてもよい。好適な冷却プロセスは、反応器の周囲のジャケットに冷水を導入することを含んでもよい。冷却後、所望のサイズのふるいでトナー粒子を篩分けし、濾過し、水で洗浄し、次いで乾燥させてもよい。乾燥は、例えば凍結乾燥を含む任意の好適な乾燥プロセスによって達成されてもよい。

【 0 0 6 5 】

他の添加剤

【 0 0 6 6 】

実施形態では、本発明のトナーはまた、他の任意選択の添加剤を含有し得る。例えば、トナーは、正電荷又は負電荷制御剤を含んでもよい。表面添加剤も使用されてもよい。表面添加剤の例としては、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化スズ、これらの混合物などの金属酸化物；AEROSIL（登録商標）などコロイド状の非晶質シリカ、金属塩及び脂肪酸の金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、及びステアリン酸マグネシウムなど）、これらの混合物など；UNILIN 700 など長鎖アルコール；並びにこれらの混合物が挙げられる。これらの表面添加剤は、トナーの約 0.1 % 重量 % ～ 約 5 重量 %、又はトナーの約 0.25 % 重量 % ～ 約 3 重量 % の量で存在してよい。

20

30

【 0 0 6 7 】

トナー特性

【 0 0 6 8 】

実施形態では、乾燥トナー粒子は、外部表面添加剤を除いて、以下の特性のうちの 1 つ以上を呈する。

【 0 0 6 9 】

(1) 約 5.0 μm ～ 約 10.0 μm 、約 6.0 μm ～ 約 10.0 μm 、又は約 7.0 μm ～ 約 9.0 μm の体積平均粒径。

【 0 0 7 0 】

(2) 約 0.90 ～ 約 1.00、約 0.92 ～ 約 0.99、又は約 0.95 ～ 約 0.98 の円形度。

40

【 0 0 7 1 】

これらの特性は、以下の実施例に記載する技法に従って測定されてよい。

【 0 0 7 2 】

実施形態では、乾燥トナー粒子は、外部表面添加剤を除いて、以下の特性のうちの 1 つ以上を呈する。

【 0 0 7 3 】

(3) 0.25 mg / cm^2 ～ 1.15 mg / cm^2 の面積当たりのトナー質量 (TMA) にわたって少なくとも 70、TMA 範囲にわたって少なくとも 72、TMA 範囲に

50

わたって少なくとも74、TMA範囲にわたって少なくとも76、TMA範囲にわたって少なくとも78、又はこのTMA範囲にわたって72~78の範囲の明度 L^* 。

【0074】

(4) 430nm~440nmの範囲で少なくとも50、この波長範囲で少なくとも55、この波長範囲で少なくとも60、又はこの波長範囲で50~60の範囲の反射率。これらの反射率値は、 $0.25\text{ mg/cm}^2 \sim 1.15\text{ mg/cm}^2$ のTMA範囲を参照し得る。

【0075】

明度 L^* 、CIE L A B色空間(CIE $L^* a^* b^*$ としても知られているか、又は時には単に「Lab」色空間と略される)は、International Commission on Illumination(CIE)によって定義される色空間である。黒色(0)から白色(100)までの明度の L^* 、緑色(-)から赤色(+)までの a^* 、及び青(-)から黄色(+)までの b^* の3つの値として色を表す。

10

【0076】

3つのパラメータが測定されるので、空間自体それ自体は、無限に多くの取り得る色を可能にする3次元実数空間である。実際には、その空間は、通常、デジタル表現のための3次元整数空間上にマッピングされ、したがって、 L^* 、 a^* 、及び b^* 値は、通常、予め定義された範囲で絶対的である。明度値 L^* は、 $L^* = 0$ で最も暗い黒色を表し、 $L^* = 100$ で最も明るい白色を表す。色チャネル a^* 及び b^* は、 $a^* = 0$ 及び $b^* = 0$ で真のニュートラルグレー値を表す。 a^* 軸は、緑色-赤色成分を表し、負方向が緑色であり、正方向が赤色である。 b^* 軸は、青色-黄色成分を表し、負方向が青色であり、正方向が黄色である。 a^* 軸及び b^* 軸のスケールリング及び限界値は、特定の実装に依存するが、多くの場合、 ± 100 又は $-128 \sim +127$ の範囲で実行される(符号付き8ビット整数)。

20

【0077】

明度 L^* 及び反射率の両方は、製造業者の指示に従って操作されるX-Rite ILSなどILSを使用して測定することができる。 $L a b$ 値を測定するためにX-Rite ILSを用いて典型的に使用される2つの設定値は、M0(白色光及び未定義のUV)及びM1(白色光及び定義済みUV)である。M0は、基本色を評価するために最も一般的に使用されている。M1は、蛍光の測定値を評価するために最も一般的に使用されている。M1設定は、上記の本発明のトナーの L^* 及び反射率値を得るために使用される。

30

【0078】

現像剤及び担体

【0079】

本発明のトナーは、現像剤組成物に配合されてもよい。現像剤組成物は、本開示のトナーを、鋼、フェライトなどのコーティングされた担体を含む既知の担体粒子と混合することによって調製することができる。かかる担体としては、米国特許第4,937,166号及び同第4,935,326号に開示されているものが挙げられ、これらのそれぞれの開示全体は、参照により本明細書に組み込まれる。トナーは、約1重量%~約15重量%、約2重量%~約8重量%、又は約4重量%~約6重量%の量で担体内に存在してよい。担体粒子はまた、ポリメチルメタクリレート(polymethylmethacrylate、PMMA)などのポリマーコーティングを有するコアも含むことができ、その中に導電性カーボンブラックのような導電性成分が分散されている。担体コーティングとしては、メチルシルセスキオキサンなどのシリコン樹脂、ポリフッ化ビニリデンなどのフルオロポリマー、ポリフッ化ビニリデン及びアクリルなどの摩擦電気系列表(triboelectric series)で近接していない樹脂の混合物、アクリルなどの熱硬化性樹脂、これらの組み合わせ、及びその他の既知成分が挙げられる。

40

【0080】

適用

【0081】

50

本発明のトナーは、様々な電子写真式プロセスで、様々な電子写真式プリンタと共に使用し得る。電子写真式イメージングプロセスには、例えば、帯電構成要素、イメージング構成要素、光導電性構成要素、現像構成要素、転写構成要素、及び定着構成要素を含む電子写真式プリンタで画像を調製することが含まれる。実施形態では、現像構成要素は、担体を本明細書に記載のいずれかのトナーと混合することによって調製される現像剤を含んでもよい。電子写真式プリンタは、高速プリンタ、白黒高速プリンタ、カラープリンタなどであってよい。画像がトナー／現像剤で形成されると、画像はその後、紙などの画像受容媒体に転写され得る。定着機ロール部材は、熱及び圧力を使用することによって、トナーを画像受容媒体に定着させるために使用され得る。

【実施例】

10

【0082】

以下の実施例は、本開示の実施形態を説明するために提出される。これらの実施例は例示的なものにすぎず、本開示の範囲を限定することを意図するものではない。また、別途記載のない限り、割合及び百分率は重量による。本明細書全体を通して使用するとき、「室温」は、20 ～ 25 の温度を指す。

【0083】

トナーの調製。まず、蛍光ラテックスを以下のように調製した。240 gの第1の種類の非晶質ポリエステル樹脂、240 gの第2の種類の非晶質ポリエステル樹脂、及び7.2 gの蛍光剤の混合物を、60 の2 L反応器内において、(145 / 48 / 40 g)の比率の酢酸エチル、イソプロピルアルコール、及びアンモニア水溶液の混合物に溶解させた。追加のアンモニア溶液を添加して、ポリエステル樹脂を完全に中和してよい。この混合物に、界面活性剤(Pilot Chemical Company製のCalfax DB-45)を含有する500 gの脱イオン水を添加して、エマルションを形成した。反応器に蒸留塔を充填し、有機溶媒を留去した。最後に、得られたエマルションを25 µmのふるいを通して濾過した。エマルションの平均粒径は218 nmであり、固形分含量は約41重量%であった。エマルション中の蛍光剤含量は、約3重量%であった。

20

【0084】

次に、蛍光白色トナーを以下のように調製した。脱イオン水、TiO₂粒子(40重量%～45重量%)、及び界面活性剤(TiO₂の重量と比較して2重量%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩)を含む分散体を調製した。混合物は、蛍光ラテックス、TiO₂分散体、結晶性ポリエステル樹脂を含む第1のエマルション、第1の種類の非晶質ポリエステル樹脂を含む第2のエマルション、及び第2の種類の非晶質ポリエステル樹脂を含む第3のエマルションを組み合わせることによって形成した。混合物を均質化しながら、硫酸アルミニウム(ALS)溶液をゆっくり添加した。高粘度混合物を2 L反応器に移し、温度を約40～48 に上昇させることによって凝集を開始させた。粒径(D50_v)が約7.5 µmに達したら、2種の非晶質ポリエステル樹脂を含有するエマルションを混合物に添加して、粒子の上方にシェルを形成し、粒子を引き続き成長させた。キレート剤及び塩基を添加することによって粒子を凍結させた。反応器の温度を、約84 に上昇させて合体させた。粒子が所望の円形度に達したら、加熱を停止した。粒子スラリーをクエンチし、粒子分散体を回収し、次いで一晩攪拌した。次いで、粒子をふるいにかけて、洗浄し、乾燥させた。

30

40

【0085】

蛍光白色トナー粒子は、40重量%のTiO₂と、0.4重量%の蛍光剤とを有した。白色着色剤としてTiO₂を使用するが、蛍光剤は使用せずに、2種の比較用トナーを調製した。これらの非蛍光白色比較用トナーは、それぞれ45重量%のTiO₂及び40重量%のTiO₂を有した。

【0086】

トナー特性。製造業者の指示に従って操作されたBeckman Coulter Multisizer 3を使用して、外部表面添加剤を除く乾燥トナー粒子から、トナー粒径を分析した。代表的なサンプリングを以下のように実施した。すなわち、少量(約1

50

グラム)のトナーサンプルを得て、 $25\text{ }\mu\text{m}$ のふるいを通して濾過した後、等張液に入れて約10%の濃度を得て、その後、そのサンプルをマルチサイザーで測定した。蛍光白色トナーのD50vサイズは $7.85\text{ }\mu\text{m}$ であり、比較用非蛍光白色トナーは、それぞれ $8.29\text{ }\mu\text{m}$ 及び $8.38\text{ }\mu\text{m}$ のD50vサイズを有した。

【0087】

製造業者の指示に従って操作したSysmex 3000を使用して、外部表面添加剤を除いて、乾燥トナー粒子から円形度を分析した。蛍光白色トナーの円形度は0.966であり、比較用非蛍光白色トナーは、それぞれ0.961及び0.972の円形度を有した。

【0088】

SEM及びTEMによって、外部表面添加剤を除いて、乾燥トナー粒子からトナー粒子の形態を分析した。蛍光白色トナー粒子の画像(データは図示せず)は、完全にTiO₂を封入したコア-シェル構造(TiO₂は粒子の表面に若しくは表面上に、又はシェル内に存在しない)及び均質なTiO₂分布を明確に示した。

【0089】

蛍光白色トナー及び比較用非蛍光白色トナーの光学特性を、製造業者の指示に従って操作したX-Rite ILSを使用して分析した。 $0.25\text{ mg/cm}^2 \sim 1.15\text{ mg/cm}^2$ のTMA範囲にわたって、72~78の明度L*を得た。同時に、430nm~440nmの波長で50~60の反射率を得た。最後に、蛍光白色トナーは、UV照明下で蛍光を発した。この蛍光を測定し、その中の蛍光剤の量を計算するのに使用した。この蛍光剤の測定量を、蛍光剤の理論量(上記のトナー調製プロセスで使用した量に基づいて計算した)と比較した。この比較は、測定量が理論量とほぼ同一であることを示した。合わせて、これらの結果は、著しい蛍光消光を生じさせない、蛍光剤の封入及び均質な分布を確認する。

【0090】

上記で開示されたものの变形例、並びに他の特徴及び機能、又はこれらの代替物が、他の異なるシステム又は用途に組み合わせられ得ることが理解されるであろう。様々な現在予期されない、又は先行例のない代替物、修正、変形、又は改善が、当業者によって後に行われてもよく、これらはまた、以下の特許請求の範囲によって包含されることが意図されている。

本発明のまた別の態様は、以下の通りであってもよい。

〔1〕蛍光白色トナーの製造方法であって、前記方法は、

蛍光剤、第1の種類の非晶質樹脂、及び第2の種類の非晶質樹脂を含む1種以上の蛍光ラテックスを形成することであって、前記第1の非晶質樹脂及び前記第2の種類の非晶質樹脂は、2:3~3:2の範囲の比率で存在する、ことと、

前記1種以上の蛍光ラテックスと、白色着色剤及び界面活性剤を含む分散体と、結晶性樹脂、前記第1の種類の非晶質樹脂、前記第2の種類の非晶質樹脂、及び任意選択的にワックス分散体を含む1種以上のエマルジョンとを含む混合物を形成することと、

前記混合物を凝集させて、所定のサイズの粒子を形成することと、

前記所定のサイズの前記粒子の上方にシェルを形成してコア-シェル粒子を形成することと、

前記コア-シェル粒子を合体させて蛍光白色トナーを形成することと、を含む、方法。

〔2〕前記第1の種類の非晶質樹脂及び前記第2の種類の非晶質樹脂は、1:1で前記1種以上の蛍光ラテックス中に存在する、前記〔1〕に記載の方法。

〔3〕前記蛍光剤は、前記1種以上の蛍光ラテックスの1.5重量%~3.5重量%の範囲で前記蛍光ラテックス中に存在する、前記〔1〕に記載の方法。

〔4〕前記界面活性剤はドデシルベンゼンスルホン酸であり、前記白色着色剤の量と比較して、1.5重量%~4重量%の範囲の量で存在する、前記〔1〕に記載の方法。

〔5〕前記蛍光剤は、前記1種以上の蛍光ラテックスの1.5重量%~3.5重量%の範囲で前記蛍光ラテックス中に存在し、前記界面活性剤はドデシルベンゼンスルホン酸であ

10

20

30

40

50

り、前記白色着色剤の量と比較して、 1.5 重量%～ 4 重量%の範囲の量で存在する、前記〔１〕に記載の方法。

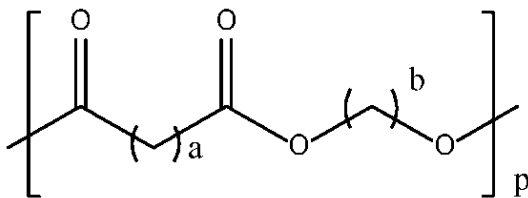
〔６〕前記蛍光白色トナーは、 $0.25\text{ mg/cm}^2 \sim 1.15\text{ mg/cm}^2$ の面積当たりのトナー質量（ＴＭＡ）範囲にわたって $72 \sim 78$ の L^* 、 $430\text{ nm} \sim 440\text{ nm}$ の波長範囲で、かつ前記ＴＭＡ範囲にわたって $50 \sim 60$ の範囲の反射率、又はその両方によって特徴付けられる、前記〔１〕に記載の方法。

〔７〕前記白色着色剤は TiO_2 であり、前記蛍光剤は、蛍光増白剤１８４、蛍光増白剤１８５、蛍光増白剤３６７、及びこれらの組み合わせから選択される、前記〔１〕に記載の方法。

〔８〕前記結晶性樹脂、前記第１の種類の非晶質樹脂、及び前記第２の種類の非晶質樹脂はポリエステルである、前記〔１〕に記載の方法。

〔９〕前記結晶性ポリエステル樹脂は、式Ⅰ：

【化２】



式Ⅰ

を有し、式中、 a 及び b のそれぞれは $1 \sim 12$ の範囲であり、 p は $10 \sim 100$ の範囲である、前記〔８〕に記載の方法。

〔１０〕前記結晶性ポリエステル樹脂は、ポリ（１，６－ヘキシレン－１，１２－ドデカノエート）である、前記〔８〕に記載の方法。

〔１１〕前記第１の種類の非晶質ポリエステル樹脂は、ポリ（プロポキシル化ビスフェノール－コ－テレフタレート－フマレート－ドデセニルサクシネート）であり、前記第２の種類の非晶質ポリエステル樹脂は、ポリ（プロポキシル化－エトキシル化ビスフェノール－コ－テレフタレート－ドデセニルサクシネート－トリメリト酸無水物）である、前記〔８〕に記載の方法。

〔１２〕前記白色着色剤は TiO_2 であり、前記蛍光剤は、蛍光増白剤１８４、蛍光増白剤１８５、蛍光増白剤３６７、又はこれらの組み合わせから選択され、前記結晶性ポリエステル樹脂は、ポリ（１，６－ヘキシレン－１，１２－ドデカノエート）であり、前記第１の種類の非晶質ポリエステル樹脂は、ポリ（プロポキシル化ビスフェノール－コ－テレフタレート－フマレート－ドデセニルサクシネート）であり、前記第２の種類の非晶質ポリエステル樹脂は、ポリ（プロポキシル化－エトキシル化ビスフェノール－コ－テレフタレート－ドデセニルサクシネート－トリメリト酸無水物）である、前記〔１〕に記載の方法。

〔１３〕前記蛍光白色トナーは、 $0.25\text{ mg/cm}^2 \sim 1.15\text{ mg/cm}^2$ のＴＭＡ範囲にわたって $72 \sim 78$ の L^* 、 $430\text{ nm} \sim 440\text{ nm}$ の波長範囲で、かつ前記ＴＭＡ範囲にわたって $50 \sim 60$ の範囲の反射率、又はその両方によって特徴付けられる、前記〔１２〕に記載の方法。

〔１４〕蛍光白色トナーであって、前記トナーは、前記〔１〕に記載の方法に従って形成され、前記蛍光剤、前記白色着色剤、前記結晶性樹脂、前記第１の種類の非晶質樹脂、前記第２の種類の非晶質樹脂、及び任意選択的に前記ワックスを含むコアを含み、前記トナーは、前記コアの上方に前記シェルを更に含む、蛍光白色トナー。

〔１５〕蛍光白色トナーであって、

蛍光剤が組み込まれた第１の種類の非晶質ポリエステル樹脂、蛍光剤が組み込まれた第２の種類の非晶質ポリエステル、封入され、均質に分布する白色着色剤、結晶性ポリエステル樹脂、追加量の前記第１の種類の非晶質ポリエステル樹脂、追加量の前記第２の種類の非晶質ポリエステル樹脂、及び任意選択的にワックスを含むコアと、

前記コアの上方のシェルであって、前記シェルは、前記第１の種類の非晶質ポリエステ

10

20

30

40

50

ル樹脂及び前記第 2 の種類の非晶質ポリエステル樹脂を含む、シェルと、を含む、蛍光白色トナー。

〔 1 6 〕 $0.25 \text{ mg/cm}^2 \sim 1.15 \text{ mg/cm}^2$ の TMA 範囲にわたって $72 \sim 78$ の L^* 、 $430 \text{ nm} \sim 440 \text{ nm}$ の波長範囲で、かつ前記 TMA 範囲にわたって $50 \sim 60$ の範囲の反射率、又はその両方によって特徴付けられる、前記〔 1 5 〕に記載の蛍光白色トナー。

〔 1 7 〕 前記〔 1 5 〕に記載の蛍光白色トナーの使用方法であって、前記方法は、
電子写真式プリンタを使用して前記トナーを含む画像を形成することと、
前記トナーを含む前記画像を画像受容媒体に転写することと、
前記画像受信媒体に前記トナーを融着させることと、を含む、方法。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 上杉 浩
(74)代理人 100120525
弁理士 近藤 直樹
(74)代理人 100139712
弁理士 那須 威夫
(72)発明者 ユ・チ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 2 6 ペンフィールド, レガシーサークル 3 5
(72)発明者 ジュディス・ヴァンデウインケル
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 4 8 7 リヴونيا サウスフロストホローロード 4 1 6 1
(72)発明者 シーコン・リ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 2 6 ペンフィールド, スパローポインテ 2 8
(72)発明者 チュンリアン・ル
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, ロイヤルサンセットドライブ 7 7 5
(72)発明者 チーミン・チェン
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 6 2 5 ロチェスター, カードガンスクエア 2 6
審査官 河内 悠
(56)参考文献 特開平 0 1 - 1 0 1 5 5 8 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 0 0 0 9 8 2 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 9 1 0 1 8 (J P , A)
米国特許第 0 5 6 0 4 0 7 6 (U S , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
G 0 3 G 9 / 0 0 - 9 / 1 6