

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4113298号
(P4113298)

(45) 発行日 平成20年7月9日 (2008.7.9)

(24) 登録日 平成20年4月18日 (2008.4.18)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 G 9/087 (2006.01)

G O 3 G 9/08 3 8 1

C O 9 G 1/00 (2006.01)

C O 9 G 1/00 Z

G O 3 G 9/08 (2006.01)

G O 3 G 9/08 3 6 5

請求項の数 2 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平11-95689	(73) 特許権者	596170170
(22) 出願日	平成11年4月2日 (1999.4.2)		ゼロックス コーポレーション
(65) 公開番号	特開平11-338189		XEROX CORPORATION
(43) 公開日	平成11年12月10日 (1999.12.10)		アメリカ合衆国 コネチカット州 スタン
審査請求日	平成18年3月27日 (2006.3.27)		フォード、ロング・リッジ・ロード 80
(31) 優先権主張番号	09/058,738		O
(32) 優先日	平成10年4月13日 (1998.4.13)	(74) 代理人	100075258
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 吉田 研二
		(74) 代理人	100096976
			弁理士 石田 純
		(72) 発明者	ラージ ディー パティル
			カナダ オンタリオ州 オークビル ペン
			ストリート 2051

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー調製プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 着色剤分散物を調製または提供する工程と、

(ii) 非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤、またはその混合物を有する分散混合物中に含まれる機能性ろうを含む機能性ろう分散物を調製または提供する工程と、

(iii) 機能性ろう分散物 (ii) と着色剤分散物 (i) から得られた混合物を、アニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の混合物中に含まれる樹脂を含むラテックスまたはエマルジョン混合物と共にせん断する工程と、

(iv) (iii) で得られたせん断混合物を樹脂粒子のガラス転移温度よりも低い温度で加熱する工程と、

(v) 必要に応じて、追加のアニオン性界面活性剤を (iv) で得られた凝集懸濁液に添加し、合体 (iv) 中に、静電結合したトナーサイズの凝集体粒子が更に成長するのを防ぐ、あるいはその成長を最小に抑える工程と、

(vi) (v) で得られた混合物を樹脂のガラス転移温度よりも高い温度で加熱する工程と、

(vii) トナー粒子を分離する工程と、を含み、

前記機能性ろうは、ポリエチレン / アミド、ポリエチレン / ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン / ポリエチレンテトラフルオロエチレン / アミド、及びそれらの混合物からなるグループから選択し、(v) において追加のアニオン性界面活性剤を添加し、冷却し、冷却後トナーを分離することを特徴とするトナー調製プロセス。

【請求項 2】

- (i) 着色剤分散物、機能性ろう、と
- (ii) 非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤、またはその混合物と、を
- (iii) 樹脂と、アニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の混合物とを含むラテックスと共に、混合する工程と、
- (iv) (iii) で得られた混合物を樹脂のガラス転移温度 (T_g) 以下の温度で加熱する工程と、
- (v) 必要に応じて、(iv) で得られた凝集体懸濁液に追加のアニオン性界面活性剤と添加する工程と、
- (vi) (v) で得られた混合物を樹脂のガラス転移温度以上の温度で加熱する工程と、
- (vii) トナーを分離する工程と、を含むことを特徴とするトナー調製プロセス。

10

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

この発明は一般に、トナー及びトナープロセスに関し、より詳細には、着色剤を含むろう、及びトナー組成物を調製するための凝集体プロセスに関する。実施の形態においては、この発明はトナーの経済的、化学的な *in-situ* 調製法に関する。この調製方法では、体積平均直径が約 1 から約 25、好ましくは 1 から約 10 μm であり、GSD が狭い、例えばクーラーカウンタで測定した場合約 1.15 から約 1.25 であるトナー組成物を得ることができる。このトナーは、必要に応じて、非機能性ろう成分、例えば分子量 (M_w) が約 800 から 20,000 (これらの数値の間の値は完全に含まれる) の低分子量ろうなどを含み、更に、改良機能性ろう、適したポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリアルキレン類など、あるいは炭化水素を含む。この改良機能性ろうあるいは炭化水素はそれぞれ、ポリマー骨格上でフッ素などのハロゲン化物、アミドイミド類、エステル類、第四級アミン、カルボン酸、それらの混合物などの官能基を含み、このため、例えば、機能性ろうをトナー粒子中に実質的に完全に混入することができる。選択した機能性ろうの量は様々な適した量、例えば約 1 から約 20 重量%、好ましくは約 2 から約 10 重量%であり、これらのろうは多くの供給源、例えば、ペトロライト (*Petrolite*)、ドウコーニング (*Dow Corning*)、E. I. デュポン (*Dupont*)、S. C. ジョンソンワックス (*Johnson Wax*)、日本の三洋化成から入手可能である。完全に全ての機能性ろうをホストトナー樹脂中に混入させる (対照的に、従来技術では、完全な混入が行われず、例えば非機能性ろうの約 20 から約 40 % が混入された場合、イメージとトナーの融解中に剥離と剥がれの問題が生じる) ことが、そのようなトナーを周知の電子写真イメージングプロセスのために選択した場合の剥離目的においては重要である。

20

30

【 0 0 0 2 】

実施の形態における本発明のプロセスを用いると、分級プロセスに頼らずに、平均トナー粒子サイズが小さい、例えば約 3 μm から約 12 μm 、好ましくは約 5 μm のものを得ることができる。この場合、狭いトナーのサイズ幾何平均、例えば約 1.16 から約 1.30、好ましくは約 1.16 から約 1.25、が達成できる。また、本発明のプロセスを用いると高いトナー収率、例えば約 90 % から約 98 %、を得ることができる。

40

【 0 0 0 3 】

【従来の技術】

非機能性ポリプロピレンまたはポリエチレンなどのろうはトナー調製物中の水相中に約 40 から約 70 重量%の範囲で混入させると、ろうの拒否反応が現れる。これらのトナーは融解させると、主にろう濃度が低いため、剥離が悪くなる。一般に、バンベリー (*Banbury*) あるいは押し出し成形機において溶融混合する間に従来プロセスにより、ろうが樹脂 / 着色剤混合物に添加される場合、相溶化剤が通常トナーに添加され、確実に許容程度にホストトナー樹脂中にろうが分散される。ろうがトナー樹脂中によく分散されないと、樹脂 - ろう混合物においてろうの広いドメインが形成される。このろうのドメインは直径が約 10 μm より大きくなることもあり、この場合、微粉状にし、樹脂 / 着色剤 / ろう混合

50

物を噴射させると、トナー粒子の中にはろうと着色剤のみを含むものが生じ、更に遊離したろうが形成され逸出することがある。遊離したろうによりトナーの流動性及びトナーの摩擦電気が著しく変化することが知られている。対照的に、本発明のプロセスにより生成したトナーでは、機能性ろうを有し、ろうの剥離及びトナーのろうの拒否反応を避けるあるいは最小に抑えることができる。このように、機能性ろう、及び水に対する親和性が低くトナー/樹脂/ラテックスに対する親和性が高いことが重要である。より詳細には、直径サイズの範囲が約0.05から約0.5、好ましくは約0.1から約0.3 μm のサブミクロンのろう粒子を含む分散物の型でろうを導入するようにして、更に、ろうの粒子サイズがホスト樹脂と着色剤と同じサイズ範囲になるようにして、機能性ろうを用いると、従来の問題の幾つかを避けることができ、また、相溶化剤が必要でなくなる。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ろうの剥離及び剥がれ問題の生じないトナー組成物を、経済的に直接製造するプロセスを提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明のトナー調製プロセスは、(i)着色剤分散物を調製、または提供する工程と、(ii)非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤、またはその混合物を有する分散混合物中に含まれる機能性ろうを含む機能性ろう分散物を調製、または提供する工程と、(iii)機能性ろう分散物(ii)と着色剤分散物(i)から得られた混合物を、アニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の混合物中に含まれる樹脂を含むラテックスまたはエマルジョン混合物と共にせん断する工程と、(iv)(iii)で得られたせん断混合物を樹脂粒子のガラス転移温度(T_g)よりも低い温度で加熱する工程と、(v)必要に応じて、追加のアニオン性界面活性剤を(iv)で得られた凝集懸濁液に添加し、合体(iv)中に、静電結合したトナーサイズの凝集体粒子が更に成長するのを防ぐ、あるいはその成長を最小に抑える工程と、(vi)(v)で得られた混合物を樹脂の T_g よりも高い温度で加熱する工程と、(vii)トナー粒子を分離する工程と、を含み、前記機能性ろうは、ポリエチレン/アミド、ポリエチレン/ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン/ポリエチレンテトラフルオロエチレン/アミド、及びそれらの混合物からなるグループから選択し、(v)において追加のアニオン性界面活性剤を添加し、冷却し、冷却後トナーを分離する。

20

30

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明においては、紙基質に固着させた後、トナー及び紙に適合した、ガードナーグロス(Gardner Gloss)計測器により測定すると約20 GGU(ガードナーグロス単位)から約70 GGUの光沢を有する像が得られるトナー組成物の調製プロセスを提供する。

【0007】

さらに、本発明においては、着色剤と、トナー摩擦強化剤として機能することができる機能性ろうと、を有する高分子樹脂の複合トナーであって、約90%から約100%の高収率で得ることができると共に分級の要らないトナーを提供する。

40

【0008】

さらに、本発明においては、機能性ろう成分を含むトナー組成物であって、該トナーの融解温度は低く、例えば約110 から約150 であり、約50 から約60 でのトナーの粘着(blocking)特性が優れ、とりわけ静電イメージングシステムに存在するヒューザーロールからの剥離特性が優れているトナー組成物を提供する。

【0009】

本発明のこれらの及び他の特徴はろうを含むトナーとそのプロセスを提供することにより達成される。より詳細には、この発明は、綿状凝集あるいはヘテロ凝固及び合体によりトナー組成物を経済的に直接調製するためのプロセスに関する。このプロセスでは、合体の温度を利用して最終的な粒子サイズ、すなわち平均体積直径を制御することができる。こ

50

の発明は、例えば、着色剤の分散性が優れ、トナーのGSDが狭い、黒色及び着色トナー組成物を直接調製するためのプロセスに関する。この場合、機能性ろうとしては、例えばアクア スーパースリップ (Aqua Superslip) 6550、スーパースリップ6530、マイクロパウダー (Micro powder) 社から入手可能なポリエチレン/アミドのようなアミン類およびアミド類を含むろう；例えば、ポリフルオ (Polyfluo) 190、ポリフルオ200、ポリフルオ523XF、アクアポリフルオ411、ポリエチレン/PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 機能性ろう、アクア ポリシルク19、ポリシルク14、マイクロパウダー社から入手可能なポリエチレン/PTFE/アミド機能性ろう；例えば、マイクロパウダー社から入手可能なマイクロスパーション (Microspersion) 19、混合したフッ素化アミドろう；イミド類、エステル類、第四級アミン類、カルボン酸類あるいはアクリルポリマーエマルジョン類、例えば、ジョンソン & サン (Johnson & Son) からのジョンクリル (Joncryl) 74、89、130として入手可能なフッ素化ろう、塩素化ポリプロピレン類、塩素化ポリエチレン類、などが挙げられる。この発明は、(i) アニオン性及び非イオン性界面活性剤を含む水溶性媒質中で、好ましくはサブミクロンサイズの高分子粒子を含むラテックスエマルジョンを調製あるいは提供する工程と、(ii) カチオン性界面活性剤を含む水中で分散させた、機能性ろうと着色剤の分散混合物、好ましくはサブミクロンの機能性ろうとサブミクロンの着色剤粒子を含む混合物を調製あるいは提供する工程と、(iii) 得られたろう/着色剤分散物をラテックスエマルジョンと共にせん断し、ラテックス粒子とろう及び着色剤との綿状凝集体を形成させる工程であって、該綿状凝集体をさらに攪拌して、クーラーカウンタで計測すると体積平均直径が約2から約20 μm の静電的に安定した凝集体を形成することができる工程と、(iv) 必要に応じて、しかしながら、好ましくは、追加の、例えば約1から約10重量%のアニオン性または非イオン性界面活性剤を形成した凝集体に添加して、例えば、その安定性を向上させると共に加熱中にその粒子サイズ及び粒子サイズ分布を実質的に保持する工程と、(v) トナー組成物、あるいは樹脂、着色剤、機能性ろうを含むトナー組成物を加熱することにより凝集した粒子混合物を合体及び/または融解させる工程であって、実質的にはろうの拒否反応は起こらない工程と、を含む黒色及び着色トナー組成物のためのプロセスに関する。この発明は(i) アニオン性及び非イオン性界面活性剤を含む水溶性媒質中で、サイズが直径約0.1から約0.3 μm の範囲である樹脂粒子を含むラテックスエマルジョンを調製する工程と、(ii) イオン性界面活性剤と、好ましくは非イオン性界面活性剤と、非イオン性界面活性剤中の着色剤分散物と、を含む機能性ろう分散物を調製する工程と、(iii) ポリハロゲン化アルミニウム、とりわけ希硝酸のような希酸などの酸中では塩化物、の凝固溶液を調製する(明細書全体において調製には提供を含む)工程であって、この酸濃度は、例えば水の約3から約10重量%である工程と、(iv) ラテックスをろう着色剤分散物と共にせん断し、ポリハロゲン化アルミニウムと共に凝固させ、樹脂粒子と着色剤とろう粒子との綿状凝集体を得る工程と、(v) 得られた(iv)混合物を約ラテックス樹脂のTgより約2から約10以下の温度まで攪拌、加熱し、サイズが約2から約25 μm 、より具体的には約4から約8 μm の範囲で、粒子サイズ分布が狭いトナーを得る工程と、(vi) 凝集混合物(v)のpHを約3.0から約7.0まで、約0.5から約10重量%、好ましくは約1.0から約8.0重量%の濃度の水酸化ナトリウムのような塩基を用いて、調整あるいは増加させ、例えば凝集粒子が合体中に安定化するようにする工程と、(vii) 凝集体を樹脂のTgより約15から約25より高い温度で加熱し、凝集体を融解あるいは合体させ、樹脂と、着色剤と、機能性ろうとを含むトナーを形成する工程と、を含むプロセスに関する。この発明は、(i) イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤中で、サブミクロン、例えば約0.05から約0.99 μm の樹脂粒子を含むラテックスエマルジョンを調製する工程と、(ii) 水中で機能性ろう/着色剤分散物を調製する工程であって、該分散物は、イオン性界面活性剤と好ましくは非イオン性界面活性剤とを含む水相中に懸濁させた、直径がサブミクロン、約0.05から約0.99 μm の機能性ろう粒子と、非イオン性界面活性剤を含む水相中に懸濁させたサブミクロンの着色剤粒子を含む着色剤分散物と、を含み、これ

10

20

30

40

50

に、ラテックスで使用した界面活性剤とは反対の符号の電荷極性を有する対イオン界面活性剤が添加される工程と、

(iii) 得られた機能性ろう / 着色剤分散物を、樹脂とアニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤と水とを含むラテックスと共にせん断する工程であって、樹脂を含むラテックスの固体分と、機能性ろうと、着色剤とにより、アニオン性、非イオン性及びカチオン性界面活性剤を含む水性（この明細全体において好ましくは水）混合物中で機能性ろうと、着色剤と、樹脂粒子との綿状凝集体を形成させる工程と、

(iv) せん断し、綿状凝集させて得られた混合物を、連続攪拌しながら、樹脂の大体ガラス転移温度（ T_g ）より約 5 から約 25 低い温度まで加熱し、サイズ分布の狭いトナーサイズの凝集体を形成させる工程と、

(v) 静電的に形成した凝集体にアニオン性安定化剤を添加し、凝集した粒子を樹脂の T_g より約 5 から約 50 、好ましくは約 6 から約 25 高い温度まで加熱し、その後冷却して、樹脂と、機能性ろうと、着色剤とを含むトナー組成物を提供する工程であって、ろうのトナー中への混入量は約 90 から約 100 である工程と、

を含むプロセスに関する。この発明は、

(i) アニオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤混合物中で、サブミクロンの樹脂粒子のラテックスエマルジョンを調製（この明細書全体を通して提供を含む）する工程と、

(ii) 水中で機能性ろうを調製する工程であって、該分散物は、イオン性界面活性剤と好ましくは非イオン性界面活性剤とを含む水相中に懸濁させたサブミクロンのろう粒子と、非イオン性界面活性剤を含む水相中に懸濁させたサブミクロンの着色剤粒子を含む着色剤分散物とを含む工程と、

(iii) 塩化物凝固媒質などのポリハロゲン化アルミニウムの酸性水溶液を調製する工程であって、ポリ塩化アルミニウムの量は約 1.5 から約 3.0 g であり、固体量は水の約 10 重量%であり、その後、この溶液を酸、例えば希硝酸溶液に添加し、この酸は約 3 から約 10 g の量で選択され、酸濃度は水の約 3 から約 10 重量%である工程と、

(iv) 得られた機能性ろう / 着色剤分散物を、樹脂とアニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤と水とを含むラテックスと共にせん断し、これにより、アニオン性、非イオン性界面活性剤と、ポリ塩化アルミニウム、あるいはハロゲン化物を含む水性媒質中で機能性ろうと、着色剤と、樹脂粒子との綿状凝集体を形成させる工程と、

(v) せん断し、綿状凝集させて得られた混合物を、連続攪拌しながら、樹脂のガラス転移温度（ T_g ）よりの約 2 から約 10 低い温度で加熱し、サイズ分布の狭いトナーサイズの凝集体を形成させる工程と、

(vi) 前記凝集体混合物の pH を、約 2.3 から 3.3 の範囲の pH から、約 6.5 から約 7.0 の pH まで、濃度が約 0.5 から約 10 重量%の塩基、例えば、水酸化ナトリウム溶液のようなアルカリ金属水酸化物を添加することにより調整する工程と、

(vii) 約樹脂の T_g より約 15 から約 35 高いが 100 より低い温度で、凝集した粒子を加熱し、樹脂と、機能性ろうと、着色剤とを含むトナー組成物を提供する工程であって、ろうは実質的に完全にトナー中に混入されている工程と、

を含むトナー調製プロセスに関する。この発明は、着色剤と必要に応じて電荷制御剤のようなトナー添加剤あるいは添加剤とを、約 0.5 %（特に指示がなければこの明細書全体を通して重量%を示す）から約 10 %の量のカチオン性界面活性剤を含む水性混合物中で分散させる工程と、約 0.5 %から約 10 %の量の非イオン性あるいはイオン性界面活性剤を含む水性混合物、あるいは水混合物中で機能性ろうを分散させる工程と、着色剤とろうの分散物を乳化重合により生成させたラテックスまたは樹脂と共にせん断する工程であって、樹脂は、着色剤分散物のイオン性界面活性剤とは反対の電荷を有し量が約 1 %から約 10 %である対イオン界面活性剤と、約 0 %から約 5 %の量の非イオン性界面活性剤とを含む水溶液中に懸濁させた、例えば、体積平均直径（特に指示がなければこの明細書全体を通してこの意味である）が約 0.01 から約 1 μm のサブミクロン粒子を含む工程と、樹脂粒子と、ろうと、着色剤粒子と、必要に応じて電荷制御剤とを綿状凝集させる工程

10

20

30

40

50

と、続いて、樹脂のT_gより約5から約40 低い温度、好ましくは樹脂のT_gより約5から約25 低い温度で加熱しながら攪拌することにより、樹脂と、ろうと、着色剤とを含む体積平均直径が約1から約10 μmの静電的に結合した凝集体を形成させる工程と、その後、アニオン性安定化剤を添加する工程と、続いて、形成した結合凝集体を樹脂のT_g（ガラス転移温度）よりも高い温度で加熱する工程と、を含むプロセスに関する。この発明は、サイズ直径範囲が約0.1から約0.4 μmで、非イオン性界面活性剤により安定化された機能性ろうを、サイズ直径範囲が約0.1から約0.5 μmで、アニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤により安定化されたサブミクロン樹脂粒子を含むラテックスと共に混合する工程と、この混合物を、サイズ直径範囲が約0.08から約0.2 μmで、非イオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤混合物中で安定化されたサブミクロン着色剤粒子を含む着色剤分散物と共に、ポリトロンなどの高せん断装置を用いてせん断し、これにより、樹脂粒子と、ろうと、着色剤との綿状凝集体またはヘテロ凝固体を形成させる工程と、その後、さらに加熱、攪拌することにより、サイズが約1から約10 μmの範囲の静電的に結合した凝集体を形成させる工程であって、凝集体のサイズ及び分布は温度により、例えば樹脂のT_gよりも約5から約20 低い温度で加熱することにより制御することができる工程と、アニオン性安定化剤を添加する工程と、続いてT_gより約20から約50 高い温度で加熱し、樹脂と、着色剤と、ろう粒子とを焼結あるいは合体させる工程と、を含むプロセスに関する。

【0010】

本発明の観点においては、この発明は、ろうポリマー骨格に付着させたあるいは共有結合させた官能基（そのような官能基の例としては、アミン類、アミド類、イミド類、エステル類、第四級アミン類、カルボン酸基などが挙げられる）を含むろうなどの機能性ろうであって該機能性ろうのサイズは例えば直径が約0.1から約0.4 μm、好ましくは約0.08から約0.3 μmの範囲であって、ろう粒子はイオン性界面活性剤と好ましくは非イオン性界面活性剤により安定化されている機能性ろうを、例えばポリ（スチレンブチルアクリレートアクリル酸）、ポリ（スチレンブタジエンアクリル酸）、ポリ（スチレンイソブレンアクリル酸）、ポリ（スチレンブチルアクリレートイソブレンアクリル酸）、ポリ（スチレ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イソブレンアクリロニトリルアクリル酸）であって、サイズ範囲は約0.1から約0.5 μmであり、ネオゲン（Neogen）RまたはネオゲンRKなどのアニオン性界面活性剤とアントロックス（Anthrox）CA897などの非イオン性界面活性剤により安定化されたサブミクロンの懸濁樹脂粒子を含むラテックスと共に混合する工程と、前記混合物をポリトロンなどの高せん断装置を用いて、サイズ範囲が約0.08から約0.2 μmであり、非イオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤中で安定化されたサブミクロン着色剤粒子の着色剤分散物と共にせん断し、これにより、樹脂粒子と、ろうと、着色剤粒子との綿状凝集体またはヘテロ凝固体を形成させる工程と、その後、さらに、室温より高いが樹脂のT_gよりは低い温度で加熱、攪拌し、例えば約1から約10 μmのサイズの静電的に結合した凝集体を形成させる工程であって、凝集体のサイズおよび分布は加熱温度により制御される工程と、その後アニオン性安定化剤を添加する工程と、続いて、約1から約6時間樹脂のT_gよりも約20から約50 高い温度で加熱することにより樹脂と、着色剤と、ろう粒子とを融解あるいは合体させる工程とを含み、クロロパラフィン類、フルオロパラフィン類及びアミン類、アミド類、エステル類、第四級アミン類及びカルボン酸類を含むろうを含む機能性ろうの選択されたるのは、合体温度では移動性を有するにも関わらず、合体中に樹脂と着色剤粒子と共にそのまま残存し、これによりろうが水相中に移動するのを防ぐあるいは最小に抑えることができる、トナー粒子を含むろうの調製プロセスに関する。この発明は、

（i）着色剤分散物を調製あるいは提供する工程と、

（ii）非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤あるいはこれらの混合物を含む分散混合物中に含まれる機能性ろうを含むろう分散物を調製あるいは提供する工程と、

（iii）ろう分散物（ii）と着色剤分散物（i）から得られた混合物をアニオン性界面活

10

20

30

40

50

性剤と非イオン性界面活性剤の混合物中に懸濁させた樹脂粒子を含むラテックスまたはエマルジョン混合物と共にせん断する工程と、

(iv) (iii) で得られたせん断混合物を樹脂粒子の約ガラス転移温度 (T_g) より低い温度で加熱する工程と、

(v) 必要に応じて、(iv) で得られた凝集懸濁液に追加のアニオン性界面活性剤を添加して、得られた静電的に結合したトナーサイズの凝集体が合体 (iv) 中にさらに粒子成長するのを防ぐあるいはその粒子成長を最小に抑える工程と、

(vi) (v) で得られた混合物を樹脂粒子の T_g よりも高い温度で加熱する工程と、必要に応じて、

(vii) トナー粒子を分離する工程と、

を含むトナー調製プロセスに関する。この発明は、機能性ろうがポリエチレン/アミド、ポリエチレン/ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン/ポリエチレンテトラフルオロエチレン/アミド、及びそれらの混合物からなるグループから選択され、(v) において追加のアニオン性界面活性剤が添加され、冷却後にトナーが分離されるトナープロセスに関する。この発明は、

(i) 非イオン性界面活性剤により安定化された着色剤粒子と水とを含む水性分散物を調製あるいは提供する工程と、

(ii) 非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤あるいはこれらの混合物により安定化されろう粒子を含む機能性ろう分散物を調製あるいは提供する工程と、

(iii) ろうと、着色剤と、樹脂を含むラテックス混合物とをポリハロゲン化アルミニウム溶液と共にせん断し、前記ろうと、着色剤と、ラテックス粒子の綿状凝集体を形成させる工程と、

(iv) 得られたせん断混合物を樹脂ラテックスのガラス転移温度 (T_g) 以下の温度で加熱し、静電的に結合したトナーサイズの凝集体を形成させる工程と、

(v) 塩基を用いて、トナー凝集体 (iv) の pH を約 2 から約 7.5 に調整する工程と、

(vi) 得られた混合物をラテックス樹脂の T_g よりも約 10 から 30 高い温度で加熱する工程と、必要に応じて、

(vii) 得られた水溶性スラリーからトナー粒子を分離し、必要に応じて洗浄する工程と、

を含むトナー組成物調製プロセスに関する。この発明は、

(i) イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤中で、サイズ範囲が体積平均直径で約 0.1 から約 0.4 μm であるサブミクロン樹脂粒子を含むラテックスエマルジョンを提供、または調製する工程と、

(ii) 水中で機能性ろう/顔料分散物を調製する工程であって、該分散物は、イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤を含む水相中に懸濁させたサイズ範囲が体積平均直径で約 0.1 から約 0.3 μm であるサブミクロンのろう粒子と、非イオン性界面活性剤を含む水相中に懸濁させたサブミクロン顔料粒子を含む顔料分散物とを含み、これに、ラテックスにおいて使用したイオン性界面活性剤とは反対の符号の電荷極性を有する対イオン界面活性剤が添加される工程と、

(iii) ろう/顔料分散物を、樹脂とアニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤と水とを含むラテックスと共にせん断する工程であって、樹脂を含むラテックス固体量は約 50 重量%から約 20 重量%であり、ろうの固体分は約 20 重量%から約 50 重量%であり、顔料の固体量は約 20 から約 55 重量%であり、これにより、アニオン性、非イオン性、カチオン性界面活性剤を含む水性媒質中でろうと、顔料と、樹脂粒子との綿状凝集体を形成させる工程と、

(iv) 前記せん断した綿状凝集混合物を樹脂の約ガラス転移温度 (T_g) よりも約 5 から約 25 低い温度で加熱する工程と、

(v) 静電的に形成した凝集体にアニオン性安定化剤を添加し、樹脂の約 T_g よりも約 5 から約 50 高い温度で加熱し、樹脂と、ろうと、顔料とを含むトナー組成物を提供する

10

20

30

40

50

工程であって、ろうは完全に、必要に応じて約 95 % から約 100 %、トナー中に混入される工程と、

を含むトナー組成物調製プロセスに関する。この発明は、前記サブミクロン顔料粒子はそのサイズ範囲が体積平均直径で約 0.08 μm から約 0.3 μm であると共に、非イオン性界面活性剤を含む水相中に懸濁されており、さらに、凝固媒質としてポリ塩化アルミニウムの酸性水溶液が調製され、そのポリアルミニウムの量は約 1.0 から 3.0 g であり、これが約 3.0 から約 10 g の範囲の酸性溶液中に添加される工程と、ろう / 顔料分散物を、樹脂とアニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤と水とを含むラテックスと共にせん断する工程と、ラテックス固体は樹脂を含み、機能性ろう、顔料により、アニオン性、非イオン性界面活性剤とポリ塩化アルミニウムを含む水性媒質中でろうと、顔料と、樹脂粒子との綿状凝集体が形成される工程と、せん断して得られた綿状混合物を樹脂のガラス転移温度 (T_g) よりも約 1 から約 10 低い温度で加熱し、トナーサイズの凝集体を形成させる工程と、塩基を添加して凝集体混合物の pH を、約 2.3 から約 3.3 の間にあるものから約 6.3 から約 7.0 の pH に調整する工程と、凝集体粒子を樹脂の約 T_g よりも約 15 から約 25 高い温度で加熱し、樹脂と、機能性ろうと、顔料とを含むトナー組成物を提供する工程であって、ろうは全体的に、約 95 から約 100 %、トナー粒子中に混入される工程と、(v) トナー生成物を冷却及び単離する工程と、を含むプロセスに関する。この発明は、

(i) 着色剤分散物と、

(ii) 非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤あるいはそれらの混合物を含む分散物中にろうを含むろう分散物とを

(iii) アニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤の混合物中に懸濁させた樹脂を含むラテックスまたはエマルジョン混合物と共に、

せん断する工程と、

(iv) (iii) で得られたせん断混合物を樹脂の約ガラス転移温度 (T_g) より低い温度で加熱する工程と、

(v) (iv) で得られた凝集体懸濁液に追加のアニオン性界面活性剤を添加する工程と、

(vi) (v) の混合物を樹脂の約 T_g よりも高い温度で加熱する工程と、

(vii) トナーを分離する工程と、

を含むトナープロセスに関する。この発明は、最初に顔料分散物とイオン性または非イオン性界面活性剤中にサブミクロンサイズの安定化された機能性ろう粒子を含むろう分散物の両方を生成する工程であって、顔料分散物は非イオン性界面活性剤中に、例えば、リーガル (REGAL) 330 (登録商標)、のようなカーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドンあるいはローダミン (RHODAMINE) B (登録商標) 型を含む工程と、それらをポリ (スチレンブタジエン) またはポリ (スチレンブチルアクリレート) などのポリマー成分を含む懸濁樹脂混合物と共に混合する工程であって、懸濁させた樹脂混合物の粒子サイズは、例えば約 0.01 から約 0.5 μm であり、その懸濁樹脂混合物はドデシルベンゼン硫酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤とを含む水性界面活性剤混合物中にあり、希硝酸溶液などの酸中のポリハロゲン化アルミニウム、例えば塩化物を添加し、ポリマーまたは樹脂粒子と、顔料と、ろう粒子の綿状凝集体またはヘテロ凝固体を形成させる工程と、さらに、機械的な攪拌機を用いて約 250 から約 500 rpm で混合物を攪拌しながら樹脂の T_g 以下の温度、例えば約 2 から約 10 低い温度で加熱し、約 3 μm から約 10 μm の範囲の静電的に安定化された凝集体を形成させる工程と、凝集体混合物の pH を約 3.0 から約 6.5 まで調整あるいは増加させる工程と、続いて、樹脂の T_g より高い温度、例えば約 12 から約 50、好ましくは約 15 から約 25

高い温度で加熱し、ラテックスと、顔料と、ろう粒子とを合体させ、更に安定化剤を添加することなしにろうを完全に混入する工程と、分離する工程と、例えば熱水で洗浄することにより、例えば界面活性剤を除去する工程と、エアロマチック流動床乾燥機、凍結乾燥機、または噴霧乾燥機を使用するなどの乾燥を行う工程と、を含むプロセスであって、これにより、様々な粒子サイズ直径、例えばクーラーカウンタで測定すると平均体積粒

10

20

30

40

50

子直径が約 3 から約 20 μm 、の樹脂と、顔料と、必要に応じて電荷制御添加剤とを含むトナー粒子が得られるプロセスに関する。この発明は、(i) ブリンクマン (Brinkmann) ポリトロンまたは I K A ホモジナイザーなどの高せん断装置を約 3,000 回転/分から約 10,000 回転/分の速度で約 1 分から約 120 分の間使用して、トナーの約 2 から約 10 重量%のリーガル 330 (登録商標)、ホスタバームピンク (登録商標)、または P V ファースト (FAST) ブルー (登録商標) のようなカーボンブラックなどの顔料を、花王から入手可能なサニゾール (SANIZOL) B 50 (登録商標) またはアルカリルケミカルズ (Alkali Chemicals) から入手可能なミラポル (MIRAPOL) (登録商標) のようなジアルキルベンゼンジアルキルアンモニウムクロリドなどのカチオン性界面活性剤を水の約 0.5 から約 2 重量%の量で含む水性混合物中に分散させることによりイオン性顔料混合物を調製する工程と、(ii) 機能性ろうの水性分散物を添加する工程と、(iii) 前記イオン性顔料混合物をろう分散物と共に、ろう成分がトナーの最終質量の約 1 から約 20 %、好ましくは約 2 から約 10 % となるような量で、例えば、ポリ (スチレン-ブチルメタクリレート)、プリオトン (PLIOTONE) (登録商標) またはポリ (スチレン-ブタジエン) と、水の約 0.5 から約 2 重量%のドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸またはネオゲン R (登録商標) のようなアニオン性界面活性剤などの対イオン界面活性剤と、水の約 0.5 から約 3 重量%のポリエチレングリコールまたはポリオキシエチレングリコールノニルフェニルエーテルまたは G A F ケミカル社から入手可能なイゲパル (IGEPAL) 897 (登録商標) などの非イオン性界面活性剤とを含む樹脂粒子 (この樹脂粒子は、有効量、例えばトナーの約 40 から約 98 重量%の量で存在しており、ポリマー樹脂ラテックス粒子サイズは体積平均直径が約 0.1 μm から約 3 μm である) の懸濁水溶液中に添加し、これにより、高せん断ホモジナイザーを用いて顔料と、ろうと、樹脂粒子との綿状凝集体を形成させる工程と、(iv) さらに機械的攪拌機を用いて、樹脂の Tg より低い温度、例えば樹脂の Tg よりも約 5 から約 15 低い温度で、約 35 から約 50 の温度で、約 250 から約 500 rpm で攪拌し、平均体積直径が約 0.5 μm から約 5 μm の静電的に安定な凝集体を形成させる工程と、(v) さらにアニオン性界面活性剤または非イオン性界面活性剤を水の約 0.5 から 10 重量%の量で添加し形成した凝集体を安定化させる工程と、静電的に結合した凝集体組成物粒子を約 60 から約 100 の温度で、例えば約 60 分から約 600 分の間加熱し、体積平均直径が約 1 から約 25、より具体的には、約 3 μm から約 7 μm でクーラーカウンタで測定した場合の幾何サイズ分布が約 1.2 から約 1.3 のトナーサイズ粒子を形成する工程と、(vi) トナーサイズの粒子を分離し、洗浄し、濾過し、乾燥させることにより、樹脂と顔料を含む複合トナー粒子を提供する工程と、を含むトナー組成物の調製プロセスに関する。流動性添加剤は流動特性を改善する。そのような添加剤としては例えばアエロシルス (AEROSILS) (登録商標) またはシリカ、すず、チタンなどのような金属酸化物、脂肪酸の金属塩、例えばステアリン酸亜鉛などが挙げられる。これらの添加剤はそれぞれ様々な有効量で、例えばトナーの約 0.1 から約 10 重量%の量で、その後、トナー生成物に添加することができる。

【0011】

機能性ろうの例はの中で例示してある。例としては、ジョンクリル (Joncryl) 74、89、130、537、538 (全て S C ジョンソンワックス (Jonson Wax) から入手可能)、アライド (Allied) ケミカル、ペトロライト (Petrolite) コーポレーション及び S C ジョンソンワックスから市販されている塩素化ポリプロピレン及びポリエチレン; 例えば約 8 から約 40、好ましくは約 8 から約 40 の炭素原子を含み、末端官能基を含む炭化水素ろう、例えば無水マレイン酸、ポリイミド類、ポリアミン類、ポリ第四級アミン類、ポリ酸類、ポリエステル類、ポリエステル酸類など、これらの分子量 Mw は約 2,000 から約 10,000 の範囲である; 機能性ユニリン (UNILIN) (登録商標) アルコール、例えばユニリン 350、425、550、ユニトックス (UNITHOX) (登録商標)、エキルオキシル化アルコール、例えば、ユニトックス 420、450、480、520、ユニシド (UNICID) (登録商標) カルボン酸、例えば、ユニシド 350、425、550、バイバー (VYBAR) (登録商標) 炭化水素、例えばバイバー 103、253、260、マ

10

20

30

40

50

レイン機能性ポリマー、例えばポリマー骨格上に無水マレイン酸の半エステルを含むセラマー（CERAMER）R 6 7、5 0 0 5、5 0 7 5、及びアルファオレフィン/無水マレイン酸のコポリマー、例えばX - 8 0 4 3、X - 8 0 4 4、Q - 0 0 4 8、X - 8 0 4 0（これらは全て高い酸価をし、酸価は例えば約150から約400の範囲である）、などが挙げられる。一般に、非機能性ろう、例えばポリエチレン100Pろうを含むトナー凝集体を樹脂のTgより高い温度、例えば約90から約105の範囲の温度で加熱すると、その温度ではろうは移動性を有し、通常かなりのろうの拒否反応、例えば約25から約60%、が起こる。官能基、例えばアミン類、アミド類、イミド類、エステル類、第四級アミン類、アルコール類、カルボン酸類、炭化水素類などを有するろうを使用すると、水に対する親和性が低くラテックス樹脂に対する親和性が高くなり、実質的には、合体する間に水相中に移動または逸出しない。

10

【0012】

本発明のプロセスのために選択され、ラテックス及び最終トナー中に存在する特定の樹脂粒子、樹脂またはポリマーの例示的な例としては、ポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（パラ-メチルスチレン-ブタジエン）、ポリ（メタ-メチルスチレン-ブタジエン）、ポリ（アルファ-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（パラ-メチルスチレン-イソブレン）、ポリ（メタ-メチルスチレン-イソブレン）、ポリ（アルファメチルスチレン-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）、などの周知のポリマーが挙げられる。選択された樹脂、実施の形態においては一般に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またはポリエステル、は有効量、例えばトナーの約85重量%から約98重量%の量で存在しており、その平均粒子サイズは小さく、例えば、ブルックヘーブン（Brookhaven）ナノサイズ粒子アナライザーで測定すると平均体積直径が約0.01から約1μmである。実施の形態においては、樹脂粒子、例えばポリ（スチレンブチルアクリレートアクリル酸）またはポリ（スチレンブタジエンアクリル酸）のコポリマーに対し、それ以外のサイズ及び有効量を選択してよい。

20

30

【0013】

本発明のプロセスのために選択された樹脂は、好ましくは乳化重合法により調製される。そのようなプロセスにおいて使用されるモノマーとしては、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、及び必要に応じて、酸または塩基性オレフィンモノマー、例えば、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、ジアルキルまたはトリアルキルアクリルアミドまたはメタクリルアミドの第四級アンモニウムハロゲン化物、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニル N-メチルピリジウムクロリド、などが挙げられる。必要に応じて、ポリマー上に酸または塩基性官能基が存在するが、存在する場合、そのような官能基はポリマー樹脂の約0.1から約10重量%の様々な量で存在することができる。乳化重合により樹脂粒子を調製する場合、周知の連鎖移動剤、例えばドデカンチオールを、約1から約10%の量で、ブタンチオール、プロパンチオールまたは四臭化炭素などの水溶性チオールを有効量、例えば約1から約10%の量で選択することもできる。

40

【0014】

トナー中に有効量、例えばトナーの約1から約25重量%、好ましくは約1から約15重量%の量で存在している、選択可能な様々な周知の着色剤としては、リーガル330（登録商標）のようなカーボンブラック；モーベイ（Mobay）磁鉄鉱MO8029（登録商標）、MO8060（登録商標）などの磁鉄鉱；コロンピア磁鉄鉱；マピコブラック（登録商標）及び表面処理磁鉄鉱；ファイザー（Pfizer）磁鉄鉱CB4799（登録商標）、な

50

どが挙げられる。着色顔料としては、藍色（シアン）、紫紅色（マジェンタ）、黄色、赤色、緑色、茶色、青色またはこれらの混合物を選択することができる。選択した着色剤は、様々な有効量、例えばトナーの約 1 重量%から約 65 重量%、好ましくは約 2 から約 12 重量%の量で存在する。

【0015】

着色剤としては、顔料、染料、顔料と染料の混合物、染料混合物、顔料混合物、などが挙げられる。

【0016】

非機能性ろうである第2のろうの例としては、この中で例示したものが挙げられ、例えば、アライドケミカル及びベトライトコーポレーションから市販されているポリプロピレン及びポリエチレン、ミカエルマン（Michaelman）社及びダニエルスプロダクトカンパニーから入手可能なろうエマルジョン、イーストマンケミカルプロダクト社から市販されているエポレン（Epolen）N-15、三洋化成株式会社から入手可能な重量平均分子量が1,000から20,000と低いポリプロピレンであるビスコール550-P、及び同様の材料が挙げられる。選択される市販のポリエチレンの分子量は、約1,000から約1,500であり、一方、本発明のトナー組成物のために使用される市販のポリプロピレンの分子量は約4,000から約6,000であると考えられる。本発明において有効なポリエチレン及びポリプロピレン組成物の多くは英国特許第1,442,835号において説明されている。この特許の開示内容は全てこの中で引用され、参照される。

【0017】

第2の低分子量ろう材料は本発明のトナー組成物中に様々な量で存在している。一般に、これらのろうはトナー組成物中に、約1重量%から約15重量%の量で、好ましくは約1重量%から約5重量%の量で存在する。トナーはまた、有効量の、例えば約0.1から5重量%の周知の電荷添加剤、例えばアルキルピリジニウムハロゲン化物、重硫酸塩、米国特許第3,944,493号、第4,007,293号、第4,079,014号、第4,394,430号及び第4,560,635号の電荷制御添加剤、アルミニウム錯体のような負電荷強化添加剤、E84、E88、ブロマット（Bromat）S1、などを含んでも良い。

【0018】

実施の形態においては、例えば0.1から約25重量%の量の界面活性剤としては、例えば、ロン-ポーレナク（Rhone-Poulenc）からイゲパルCA-210（登録商標）、イゲパルCA-520（登録商標）、イゲパルCA-720（登録商標）、イゲパルCO-890（登録商標）、イゲパルCO-720（登録商標）、イゲパルCO-290（登録商標）、イゲパルCA-210（登録商標）、アンタロックス890（登録商標）及びアンタロックス897（登録商標）として入手可能なジアルキルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノールなどの非イオン性界面活性剤が挙げられる。非イオン性界面活性剤の有効濃度は実施の形態においては、例えば、コポリマー樹脂を調製するのに使用されるモノマーの約0.01から約10重量%、好ましくは約0.1から約5重量%である。

【0019】

イオン性界面活性剤の例としてはアニオン性及びカチオン性界面活性剤が挙げられる。アニオン性界面活性剤の例としては、例えば、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、硫酸塩及びスルホン酸塩、アピチン酸、これらはアルドリッチから入手可能、及び花王から入手可能なネオゲンR（登録商標）、ネオゲンSC（登録商標）、などが挙げられる。一般に使用されるアニオン性界面活性剤の有効濃度は、エマルジョンまたはラテックス混合物のコポリマー樹脂粒子を調製するために使用されるモノマーの、例えば約0.01から約10重量%、好ましくは約0.1から約5重量%である。

【0020】

カチオン性界面活性剤は通常正に帯電しており、本発明のトナー及びプロセスのために選択されるカチオン性界面活性剤の例としては、例えば、ジアルキルベンゼンアルキルアン

モニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムブロミド、ベンズアルコニウムクロリド、セチルピリジニウムブロミド、 C_{12} 、 C_{15} 、 C_{17} トリメチルアンモニウムブロミド、第四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、アルカリルケミカル社から入手可能なミラポール (MIRAPOL) 及びアルカクワット (ALKAQUAT) (登録商標)、花王化学から入手可能なサニゾール (登録商標) (ベンズアルコニウムクロリド)、など、及びこれらの混合物が挙げられる。この界面活性剤は様々な有効量、例えば、水の約 0.1 から約 5 重量%の量で使用される。好ましくは、綿状凝集のために使用されるカチオン性界面活性剤の、ラテックスの調製において使用されるアニオン性界面活性剤に対するモル比は約 0.5 から約 4、好ましくは約 0.5 から 2 の範囲である。B 6 6 0 8 対イオン界面活性剤はここで説明したようなアニオン性あるいはカチオン性界面活性剤のいずれかを指示した量で含み、工程 (i) のイオン性界面活性剤がアニオン性界面活性剤である場合、対イオン性界面活性剤はカチオン性界面活性剤である。

10

【0021】

凝集粒子に添加され、粒子サイズ及び凝集体において達成された GSD を凍結させるあるいは保持する、または粒子の成長を最小に抑える界面活性剤の例としては、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、硫酸塩及びスルホン酸塩、アピチン酸、これらはアルドリッチから入手可能、及び花王から入手可能なネオゲン R (登録商標)、ネオゲン SC (登録商標)、などのアニオン性界面活性剤から選択することができる。これらの界面活性剤はまた、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、これらはロン・ポーレナクからイゲパル CA - 210 (登録商標)、イゲパル CA - 520 (登録商標)、イゲパル CA - 720 (登録商標)、イゲパル CO - 890 (登録商標)、イゲパル CO - 720 (登録商標)、イゲパル CO - 290 (登録商標)、イゲパル CA - 210 (登録商標)、アンタロックス 890 (登録商標) 及びアンタロックス 897 (登録商標) として入手可能である、などの非イオン性界面活性剤から選択することもできる。一般に凍結剤または安定化剤として使用されるアニオン性または非イオン性界面活性剤の有効濃度は、例えば、樹脂ラテックスと、顔料粒子と、水と、イオン性及び非イオン性界面活性剤混合物を含む凝集体の総重量の約 0.01 から約 10 重量%、好ましくは約 0.5 から約 5 重量%である。

20

30

【0022】

洗浄または乾燥後にトナー組成物に添加することができる表面添加剤としては、例えば、金属塩、脂肪酸の金属塩、コロイド状シリカ、それらの混合物、などが挙げられる。これらの添加剤はそれぞれ通常、約 0.1 から約 2 重量%の量で存在する。米国特許第 3, 590, 000 号、第 3, 720, 617 号、第 3, 655, 374 号、第 3, 983, 045 号を参照のこと。好ましい添加剤としては、二酸化チタン、チタノチクス、例えばストロンチウムチタナイト、ステアリン酸亜鉛シリカ、及びコートシリカ、例えばデグッサから入手可能なアエロシル R 972 (登録商標) などが挙げられる。それぞれ、約 0.1 から約 2% の量で、凝集プロセス中に添加され、あるいは形成したトナー生成物中に混入される。

40

【0023】

現像液組成物は、本発明のプロセスを用いて得られたトナーを周知のキャリア粒子と共に混合することにより調製することができる。キャリア粒子としては、コートキャリア、例えば鋼、フェライト、などが挙げられる。米国特許第 4, 937, 166 号及び第 4, 9

50

35, 326号を参照のこと。その量は約2%トナー濃度から約8%トナー濃度である。

【0024】

ラテックスの調製：

ラテックスは、以下のように、水中の非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤の混合物中、スチレン：ブチルアクリレートの比が82：18であり、アクリル酸が2pphの組成物の乳化重合により調製した。1,408gのスチレンと、192gのブチルアクリレートと、32gのアクリル酸と、48gのドデカンチオールを2,400mlの脱イオン水と共に混合し、室温、全体を通して約25で、30分の間攪拌した。この脱イオン水には、36gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムアニオン性界面活性剤(60%の活性成分を含むネオゲンR(登録商標))と、34.4gのポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル非イオン性界面活性剤(アンタロックス897(登録商標) 70%の活性)と、16gの過硫酸アンモニウム開始剤が溶解してあった。その後、エマルジョンを70で6時間重合させた。得られたラテックスは60%の水と、ポリスチレン/ポリブチルアクリレート/ポリアクリル酸、82/18/2pphのコポリマーを含む40%の(全体を通して重量%)固体とを含んでいた。ラテックスの乾燥サンプルのTgは、デュボンのDSCで測定すると、53.1であった。ヒューレットパッカードGPCで定量すると、Mwは26,600、及びMnは9,000であった。ブルックヘブンBI90粒子ナノサイザーで測定すると、ラテックスの粒子サイズは160ナノメートルであった。以下の実施例全てにおいて、前記ラテックスを用いてトナー調製を行った。

【0025】

【実施例】

実施例1.

トナーの調製：

反応器において、水の40重量%の固体分を含む上記ラテックス260gに、水中53.4重量%の固体分を有するブルー15.3顔料分散物7.6gと、水150gと、カチオン性界面活性剤(サニゾールB)1.5gとを含む顔料溶液と、ベーカーペトロライトから得られ、水/非イオン性界面活性剤溶液中で40重量%の固体分を有するフッ素化パラフィンろう分散物(LX1118)の機能性ろう30gと、水100gと、カチオン性界面活性剤(サニゾールB)0.7gとを添加し、IKAホモジナイザーを用いて350gの水中、5000RPMの速度でポリトロン処理を行った。得られた混合物をその後、反応ケトルに移した。ケトル内の内容物を攪拌しながら温度を50まで上げると、6.2μm(全体を通して体積平均を示す)で、GSDが1.20の凝集体が得られた。2時間後、20重量%の水を50ml添加し、凝集体を安定化させた。その後、温度を83まで上げ、その温度で4時間保持した。得られた粒子は、クーラーカウンタで測定すると、サイズが6.4μm、GSDは1.21であった。反応器の内容物をその後冷却し、濾過すると、澄んだ濾過液が得られた。このことから、ろうは約95から約100%、ラテックスのホスト樹脂中に混入されたことが示唆された。pH11の水酸化カリウムを用いて2回トナーを洗浄し、さらに、脱イオン水で2回洗浄した。その後粒子を凍結乾燥させ、摩擦評価のために送り出した。その評価はファラデー箱を用いるもので、トナーの摩擦値は-33uC/gであることが示された。ろうを有しない同じ藍色トナーでは摩擦値は-26uC/gであった。

【0026】

この機能性ろうトナーの融解挙動を、ゼロックス5765コピー/プリンタから取り出した融解サブアセンブリを基にし、加熱された融解ロールの温度の制御と測定ができるように改良されたベンチ融解取り付け具を用いて評価した。トナー層の加熱ヒューザーロールからの剥離挙動を評価するために、オイリングシステムを使用せずにユニットを操作させた。このトナーを用いると、130から200の間の温度範囲では、加熱トナー層とヒューザーロールの間の接着あるいはトナーの剥がれの兆候は見られなかった。

【0027】

実施例2.

トナーの調製：

水の40重量%の固体分を含む上記ラテックス260gに、水中53.4重量%の固体分を有するブルー15.3顔料分散物7.6gと、水150gと、カチオン性界面活性剤(サニゾールB)1.5gとを含む顔料溶液と、ベーカーペトロライトから得られたエステル無水マレイン酸ろう分散物(LX1306)を有し水/非イオン性界面活性剤溶液中で40重量%の固体分を有するポリプロピレン機能性ろう30gと、水100gと、カチオン性界面活性剤(サニゾールB)0.7gとを添加し、IKAホモジナイザーを用いて350gの水中、5000RPMの速度でポリトロン処理を行った。

【0028】

得られた混合物をその後、反応ケトルに移した。ケトル内の内容物を攪拌しながら温度を50℃まで上げると、6.0μmで、GSDが1.20の凝集体が得られた。2.2時間後、20重量%の水を50ml添加し、凝集体を安定化させた。その後、温度を83℃まで上げ、その温度で4時間保持した。得られた凝集粒子は、クールターカウンタで測定すると、サイズが6.3μm、GSDは1.21であった。内容物をその後25℃まで冷却し、濾過すると、澄んだ濾過液が得られた。このことから、ろうは約97%、ラテックスのホスト樹脂中に混入されたことが示唆された。pH11の水酸化カリウムを用いて2回トナーを洗浄し、さらに、脱イオン水で2回洗浄した。その後粒子を凍結乾燥させ、摩擦評価のために送り出した。トナーの摩擦値は-29uC/gであり、それとは対照的に、ろうを含まない同じ藍色トナーでは摩擦値は-26uC/gであった。

【0029】

上記機能性ろうトナーの剥離挙動を実施例1と同様にして評価した。130℃から200℃の間の温度範囲では、加熱トナー層とヒューザーロールの間の接着の兆候は見られなかった。

【0030】

実施例3.

トナーの調製：

水の40重量%の固体分を含む上記ラテックス260gに、水中53.4重量%の固体分を有するブルー15.3顔料分散物7.6gと、水150gと、カチオン性界面活性剤(サニゾールB)1.5gとを含む顔料溶液と、水/非イオン性界面活性剤溶液中で30重量%の固体分を有するベーカーペトロライトから得られた無水マレイン酸ろう分散物(LX1306)(30g)と、水100gと、カチオン性界面活性剤(サニゾールB)0.7gとを添加し、IKAホモジナイザーを用いて350gの水中、5000RPMの速度でポリトロン処理を行った。得られた混合物をその後、反応ケトルに移した。ケトル内の内容物を攪拌しながら温度を50℃まで上げると、6.5μmで、GSDが1.21の凝集体が得られた。2.5時間後、20重量%の水を50ml添加し、凝集体を安定化させた。その後、温度を80℃まで上げ、その温度で4時間保持した。得られた凝集粒子は、クールターカウンタで測定すると、サイズが6.8μm、GSDは1.23であった。反応器内容物をその後25℃まで冷却し、濾過すると、澄んだ濾過液が得られた。このことから、ろうは約95%から約100%、ラテックスのホスト樹脂中に混入されたことが示唆された。pH11の水酸化カリウムを用いて2回トナーを洗浄し、さらに、脱イオン水で2回洗浄した。その後粒子を凍結乾燥させ、摩擦評価のために送り出した。トナーの摩擦値は-35uC/gであり、これに比べ、ろうを含まない同じ藍色トナーでは摩擦値は-26uC/gであった。

【0031】

上記機能性ろうトナーの剥離挙動を実施例1と同様にして評価した。130℃から200℃の間の温度範囲では、加熱トナー層とヒューザーロールの間の接着の兆候は見られなかった。

【0032】

実施例4.

トナーの調製：

水の40重量%の固体分を含む上記ラテックス260gに、水中53.4重量%の固体分を有するブルー15.3顔料分散物7.6gと、水150gと、カチオン性界面活性剤(サニゾールB)1.5gとを含む顔料溶液と、水/非イオン性界面活性剤溶液中で30重量%の固体分を有するミクロパウダース社から得られたポリエチレン/アミドろう分散物(アクアスーパースリップ6650)30gと、水100gと、カチオン性界面活性剤(サニゾールB)0.7gとを添加し、IKAホモジナイザーを用いて、5000RPMの速度でポリトロン処理を行った。得られた混合物をその後、反応ケトルに移した。ケトル内の内容物を撹拌しながら温度を48℃まで上げると、6.1μmで、GSDが1.22の凝集体が得られた。2.0時間後、20重量%の水を60ml添加し、凝集体を安定化させた。その後、温度を80℃まで上げ、その温度で4時間保持した。得られた粒子(実施例全体を通してトナー)は、クーラーカウンタで測定すると、サイズが6.5μm、GSDは1.23であった。ケトル内容物をその後、室温、約25℃まで冷却し、濾過すると、澄んだ濾過液が得られた。このことから、ろうは全体として、約100%、ラテックスのホスト樹脂中に混入されたことが示唆された。pH11の水酸化カリウムを用いて2回トナーを洗浄し、さらに、脱イオン水で2回洗浄した。その後、6.5μmのトナー粒子を凍結乾燥させ、摩擦評価のために送り出した。トナーの摩擦値は-30uC/gであり、これに比べ、ろうを含まない同じ藍色トナーでは摩擦値は-26uC/gであった。

10

【0033】

上記ろうトナーの剥離挙動を実施例1と同様にして評価した。130℃から200℃の間の温度範囲では、加熱トナー層とヒューザーロールの間の接着の兆候は見られなかった。

20

【0034】

実施例5.

トナーの調製:

水の40重量%の固体分を含む上記ラテックス260gに、水中53.4重量%の固体分を有するブルー15.3顔料分散物7.6gと、水150gと、カチオン性界面活性剤(サニゾールB)1.5gとを含む顔料溶液と、水/非イオン性界面活性剤溶液中で30重量%の固体分を有するミクロパウダーINCから得られたポリエチレン/PTFE/アミドろう分散物(ポリシルク14)30gと、水100gと、カチオン性界面活性剤(サニゾールB)0.7gとを添加し、IKAホモジナイザーを用いて350gの水中、5000RPMの速度でポリトロン処理を行った。得られた混合物をその後、反応ケトルに移した。ケトル内の内容物を撹拌しながら温度を48℃まで上げると、6.4μm(全体を通して体積平均)で、GSDが1.22の凝集体が得られた。2.3時間後、20重量%の水を50ml添加し、凝集体を安定化させた。その後、温度を82℃まで上げ、その温度で3.5時間保持した。得られたトナー粒子は、クーラーカウンタで測定すると、サイズが6.3μm、GSDは1.22であった。内容物をその後冷却し、濾過すると、澄んだ濾過液が得られた。このことから、ろうは、約95から約100%、ラテックスのホスト樹脂中に混入されたことが示唆された。pH11の水酸化カリウムを用いて2回トナーを洗浄し、さらに、脱イオン水で2回洗浄した。その後、粒子を凍結乾燥させ、摩擦評価のために送り出した。トナーの摩擦値は-31uC/gであり、これとは対照的に、ろうを含まない同じ藍色トナーでは摩擦値は-26uC/gであった。上記本発明のろうトナーの剥離挙動を実施例1と同様にして評価した。130℃から200℃の間の温度範囲では、加熱トナー層とヒューザーロールの間の接着の兆候は見られなかった。

30

40

【0035】

実施例6.

トナーの調製:

水の40重量%の固体分を含む上記ラテックス260gに、水中53.4重量%の固体分を有するブルー15.3顔料分散物7.6gと、水150gと、カチオン性界面活性剤(サニゾールB)1.5gとを含む顔料溶液と、水/非イオン性界面活性剤溶液中で30重量%の固体分を有するS.C.ジョンソンワックスから得られたスチレンアクリルろう分

50

散物（ジョンクリル１３０）３０ｇと、水１００ｇと、カチオン性界面活性剤（サニゾールＢ）０．７ｇとを添加し、ＩＫＡホモジナイザーを用いて３５０ｇの水中、５０００ＲＰＭの速度でポリトロン処理を行った。得られた混合物をその後、反応ケトルに移した。ケトル内の内容物を攪拌しながら温度を４８℃まで上げると、２．３時間後、６．２μｍで、ＧＳＤが１．２１の凝集体が得られた。２０重量％の水を５０ｍｌ添加し、凝集体を安定化させた。その後、温度を８２℃まで上げ、その温度で３．５時間保持した。得られた粒子は、クーラーカウンタで測定すると、サイズが６．３μｍ、ＧＳＤは１．２１であった。ケトルの内容物をその後冷却し、濾過すると、澄んだ濾過液が得られた。このことから、ろうは、約９５から約１００％、ラテックスのホスト樹脂中に混入されたことが示唆された。ｐＨ１１の水酸化カリウムを用いて２回トナーを洗浄し、さらに、脱イオン水で２回洗浄した。その後、粒子を凍結乾燥させ、摩擦評価のために送り出した。トナーの摩擦値は－３０μＣ／ｇであり、これと比べて、ろうを含まない藍色トナーでは摩擦値は－２６μＣ／ｇであった。以上のように調製したろうトナーの剥離挙動を実施例１と同様に評価した。１３０から２００℃の間の温度範囲では、加熱トナー層とヒューザーロールの間の接着の兆候は見られなかった。

10

【００３６】

実施例７．

ポリ塩化アルミニウム（ＰＡＣ）を用いたトナーの調製：

水の４０重量％の固体分を含む上記ラテックス２６０ｇに、水中５３．４重量％の固体分を有するブルー１５．３顔料分散物７．６ｇと、水１５０ｇとを含む顔料溶液と、水／非イオン性界面活性剤溶液中で４０重量％の固体分を有するペイカーペトロライトから得られたフッ素化パラフィン機能性ろう３０ｇと、水５５０ｇと、１０重量％の濃度のＰＡＣ２．３ｇとを添加し、ＩＫＡホモジナイザーを用いて３５０ｇの水中、５０００ＲＰＭの速度でポリトロン処理を行った。得られた混合物をその後、反応ケトルに移した。ケトル内の内容物を攪拌しながら温度を５４℃まで上げると、２．３時間後、５．８μｍで、ＧＳＤが１．２０の凝集体が得られた。混合物のｐＨを、水の約４重量％の水酸化ナトリウム溶液を用いて３．０から６．５に調整し、温度を８２℃まで上げ、その温度で３．５時間保持した。得られた粒子は、クーラーカウンタで測定すると、サイズが６．０μｍ、ＧＳＤは１．２１であった。ケトルの内容物をその後冷却し、濾過すると、澄んだ濾過液が得られた。このことから、ろうは、約１００％、ラテックスのホスト樹脂中に混入されたことが示唆された。ｐＨ１１の水酸化カリウムを用いて２回トナーを洗浄し、さらに、脱イオン水で２回洗浄した。その後、粒子を凍結乾燥させ、摩擦評価のために送り出した。トナーの摩擦値は－３０μＣ／ｇ（全体を通して、マイクロカラム／ｇである）であり、これと比べて、ろうを含まない藍色トナーでは摩擦値は－２６μＣ／ｇであった。以上のように調製した機能性ろうトナーの剥離挙動を実施例１と同様に評価した。１３０から２００℃の間の温度範囲では、加熱トナー層とヒューザーロールの間の接着の兆候は見られなかった。

20

30

【００３７】

比較例１．

トナーの調製（ろうなし）：

水の４０重量％の固体分を含む上記ラテックス２６０ｇに、水中５３．４重量％の固体分を有する藍色分散物７．６ｇと、水２００ｇと、カチオン性界面活性剤（サニゾールＢ）２．３ｇとを含む顔料溶液を添加し、ＩＫＡホモジナイザーを用いて４００ｇの水中、５０００ＲＰＭの速度でポリトロン処理を行った。得られた混合物をその後、反応ケトルに移した。ケトル内の内容物を攪拌しながら温度を４８℃まで上げると、６．２μｍで、ＧＳＤが１．２１の凝集体が得られた。２．３時間後、２０重量％の水５０ｍｌを添加して凝集体を安定化させた後、温度を８３℃まで上げ、その温度で３．５時間保持した。得られた粒子は、クーラーカウンタで測定すると、サイズが６．５μｍ、ＧＳＤは１．２１であった。ｐＨ１１の水酸化カリウムを用いて２回トナーを洗浄し、さらに、脱イオン水で２回洗浄した。その後、粒子を凍結乾燥させた。トナーの摩擦は（全体を通して、周知

40

50

のファラデー箱法により決定すると) $26 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。以上のように調製したトナーの加熱ヒューザーロールからの剥離挙動を実施例 1 と同様にして評価した。ヒューザーロールの保持温度が 160°C を超えると、加熱トナー層は重大な相互作用を示し、剥がれ問題が生じることがわかった。

【0038】

比較例 2 .

トナーの調製 (機能性ろうなし) :

水の 40 重量 % の固体分を含む上記ラテックス 260 g に、水中 53.4 重量 % の固体分を有するブルー 15.3 顔料分散物 7.6 g と、水 150 g と、カチオン性界面活性剤 (サニゾール B) 1.5 g とを含む顔料溶液と、水 / 非イオン性界面活性剤溶液中で 30 重量 % の固体分を有するペイカーペトロライトから得られた非機能性ポリプロピレンろう分散物 (P1, 000) 40 g と、水 100 g と、カチオン性界面活性剤 (サニゾール B) 0.7 g とを添加し、IKA ホモジナイザーを用いて 350 g の水中、 5000 RPM の速度でポリトロン処理を行った。得られた混合物をその後、反応ケトルに移した。ケトル内の内容物を撹拌しながら温度を 48°C まで上げると、 $6.2 \mu\text{m}$ で、 GSD が 1.21 の凝集体が得られた。2.3 時間後、20 重量 % の水 50 ml を添加して凝集体を安定化させた後、温度を 82°C まで上げ、その温度で 3.5 時間保持した。得られた粒子は、クールターカウンタで測定すると、サイズが $6.3 \mu\text{m}$ 、 GSD は 1.21 であった。ケトルの内容物を室温まで冷却すると、ろうの拒否反応が見られ、濾過すると、濾過液中に白色粒子が観察された。 $\text{pH} 11$ の水酸化カリウムを用いて 2 回トナーを洗浄し、さらに、脱イオン水で 2 回洗浄した。その後、粒子を凍結乾燥させ、摩擦評価のために送り出した。トナーの摩擦は $-30 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。これとは反対に、ろうを含まない藍色トナーでは $-26 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。以上のように調製した非機能性ろうトナーの加熱ヒューザーロールからの剥離挙動を実施例 1 と同様にして評価した。ヒューザーロールの保持温度が 170°C を超えると、加熱トナー層は重大な相互作用を示し、剥がれ問題が生じることがわかった。

【0039】

比較例 3 .

トナーの調製 (機能性ろうなし) :

水の 40 重量 % の固体分を含む上記ラテックス 260 g に、非イオン性界面活性剤を含まない水中 21 重量 % の固体分を有するブラック顔料 (リーガル 330) 分散物 32 g と、水 150 g と、カチオン性界面活性剤 (サニゾール B) 1.5 g とを含む顔料溶液と、水 / 非イオン性界面活性剤溶液中で 30 重量 % の固体分を有するペイカーペトロライトから得られた非機能性ろう、ポリエチレンろう分散物 (P725) 40 g と、水 100 g と、カチオン性界面活性剤 (サニゾール B) 0.7 g とを添加し、IKA ホモジナイザーを用いて 350 g の水中、 5000 RPM の速度でポリトロン処理を行った。得られた混合物をその後、反応ケトルに移した。ケトル内の内容物を撹拌しながら温度を 48°C まで上げると、2.3 時間後、 $6.5 \mu\text{m}$ で、 GSD が 1.21 の凝集体が得られた。20 重量 % の水 50 ml を添加して凝集体を安定化させた後、温度を 80°C まで上げ、その温度で 4 時間保持した。得られた粒子は、クールターカウンタで測定すると、サイズが $6.7 \mu\text{m}$ 、 GSD は 1.22 であった。内容物を冷却すると、ろうの拒否反応が見られ、濾過すると、濾過液中に白色粒子が観察された。 $\text{pH} 11$ の水酸化カリウムを用いて 2 回トナーを洗浄し、さらに、脱イオン水で 2 回洗浄した。その後、粒子を凍結乾燥させ、摩擦評価のために送り出した。トナーの摩擦値は $-24 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。これと比較して、ろうを含まない同じ藍色トナーでは $-20 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。以上のように調製したろうトナーの加熱ヒューザーロールからの剥離挙動を実施例 1 と同様にして評価した。ヒューザーロールの保持温度が 170°C を超えると、加熱トナー層は重大な相互作用を示し、例えば、トナーイメージがヒューザーロールに付着したり、剥がれ問題が生じる、すなわち、像と紙がヒューザーロールの周りに巻きついたままとなることがわかった。

【0040】

機能性ろうとしては、変性ポリエチレンまたはポリプロピレンまたは炭化水素が挙げられ、それらは各々、ポリマー骨格上にハロゲン化物、好ましくはフッ素、アミド、イミド、エステル、第四級アミン、カルボン酸、及びそれらの混合物などの官能基を含む。トナー中のそのようなろうは、水に対する親和性が小さく、ラテックス樹脂粒子に対する親和性がより大きいことが示されており、ろうは移動しない、あるいは移動量が最小であり、また、トナー合体中に水相中に逸出しない。

【 0 0 4 1 】

非機能性ろうとしては、例えば、骨格鎖上に付着した官能基を有しないポリエチレン、ポリプロピレン及び炭化水素が挙げられる。これらのろうは水に対し親和性を示し、通常トナー粒子中へのろうの混入は約 2 0 から約 4 0 重量%しか達成されない。そのため、この中で指摘したような剥離及び剥がれの問題が生じる。

フロントページの続き

- (72)発明者 マイケル エー ホッパー
カナダ オンタリオ州 トロント グレンドンウィン ロード 93
- (72)発明者 ポール エフ スミス
カナダ オンタリオ州 トロント ガーデン アベニュー 12
- (72)発明者 ベング エス オング
カナダ オンタリオ州 ミッシソーガ ハーベイ クレセント 2947
- (72)発明者 アラン ケー チェン
カナダ オンタリオ州 オークビル バリーブルック ドライブ 1137

審査官 高松 大

- (56)参考文献 特開平10-301332(JP, A)
特開平10-301333(JP, A)
特開平11-002922(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/08
C09G 1/00
G03G 9/097