

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-540383

(P2009-540383A)

(43) 公表日 平成21年11月19日(2009.11.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 381	2H005
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08 325	
G03G 9/097 (2006.01)	G03G 9/08 331	
	G03G 9/08 321	
	G03G 9/08 365	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-515410 (P2009-515410)	(71) 出願人	590000846
(86) (22) 出願日	平成19年5月30日 (2007.5.30)		イーストマン コダック カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成21年2月3日 (2009.2.3)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/012675		スター ステート ストリート 343
(87) 国際公開番号	W02007/145815	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成19年12月21日 (2007.12.21)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	11/453, 177	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成18年6月14日 (2006.6.14)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 反応性ポリマー粒子及び製造方法

(57) 【要約】

本発明は、UV硬化性静電写真用トナーの製造方法を提供する。この方法は、高分子材料及びUV硬化性材料及びUV光開始剤を有機溶剤中に分散させて、有機相を形成する工程を含む。この有機相を粒子安定剤を含んで成る水性相中分散させて、分散体を形成する。分散体を均質化し、そしてこの分散体の分散粒子から有機溶剤を除去して、その後粒子を回収する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

A) 高分子材料及びUV硬化性材料及びUV光開始剤を有機溶剤中に分散させて、有機相を形成する工程；

B) 粒子安定剤を含んで成る水性相中に該有機相を分散させて、分散体を形成し、そして結果として生じた分散体を均質化する工程；及び

C) 工程(B)で形成された該分散粒子から該有機溶剤を除去し、そして結果として生じた生成物を回収する工程

を含んで成るUV硬化性静電写真用トナーの製造方法。

【請求項 2】

該高分子材料が、ポリウレタン、オレフィンホモポリマー及びコポリマー、ポリトリフルオロオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロクロロエチレン、ポリアミド、アクリル樹脂、ポリスチレン、スチレンのコポリマー、セルロース誘導体、ポリエステル、ポリビニル樹脂、並びにエチレン-ビニルアルコールコポリマーを含む請求項1に記載の方法。

10

【請求項 3】

該高分子材料が、電荷制御剤、顔料、ワックス、又は潤滑剤を、さらに含んで成る請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

該高分子材料が、不飽和基を含有する請求項2に記載の方法。

20

【請求項 5】

該UV硬化性材料が、単官能性、二官能性、若しくは多官能性エチレン系不飽和基、又は多官能性エポキシド基を含有する成分を含む請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

該UV開始剤が、ベンゾイン、ベンゾイン誘導体、ベンジルケタール、ベンジルケタール誘導体、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン、アルキル化又はハロゲン化ベンゾフェノン誘導体、アントラキノン、アントラキノン誘導体、チオキサントン、チオキサントン誘導体、及びミヒラーケトンから成る群から選択される請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

該粒子安定剤が、負荷電又は正荷電コロイドシリカを含む請求項1に記載の方法。

30

【請求項 8】

該有機溶剤が、クロロメタン、ジクロロメタン、エチルアセテート、塩化ビニル、n-プロピルアセテート、イソ-プロピルアセテート、トリクロロメタン、四塩化炭素、塩化エチレン、トリクロロエタン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、及び2-ニトロプロパンから成る群から選択される請求項1に記載の方法。

【請求項 9】

該結果としての生成物を洗浄することをさらに含んで成る請求項1に記載の方法。

【請求項 10】

該水性相が、

スルホン化ポリスチレン、アルギネート、カルボキシルメチルセルロース、水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化アンモニウム、ジエチルアミノエチルメタクリレート、エチレンオキシド、尿素、ホルムアルデヒドの水溶性複合樹脂性アミン縮合生成物、ポリエチレンイミン、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、グルテン、及び非イオン性材料から成る群から選択された促進剤をさらに含む請求項1に記載の方法。

40

【請求項 11】

該促進剤が重量で、水溶液100部当たり約0.2~約0.6部の量である請求項10に記載の方法。

【請求項 12】

該結果としての生成物が、粒子サイズ3~20ミクロンの粒径を有する高分子粒子を含

50

む請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学的トナー技法による、具体的には蒸発制限凝集法 (evaporative limited coalescence process) による、放射線硬化性トナー粒子の調製に関する。放射線硬化性トナーは好ましくは、紫外線 (UV) 硬化性材料を基剤とし、不飽和官能基及び光開始剤を含有する。制限凝集法及び UV 硬化性混合物がトナー粒子調製のために提供される。

【背景技術】

【0002】

静電写真技法又は同様の画像形成法の場合、光受容体上で潜像が形成され、次いでこの潜像が荷電トナー粒子によって現像される。現像されたトナー画像は、受理支持体上に転写され、そして熱によって支持体上に定着される。しかし、融着された画像の物理特性に関連する多くの問題がある。例えば、トナー画像は環境条件いかんでは、貯蔵中に粘着性になるおそれがある。画像が粘着性であると、画像の一部が隣接する支持体又は画像の他方の側に転写することにより、画像が損傷されることがある。このような現象は多くの参考文献においてブロッキングと呼ばれている。両面印刷中、片面上の融着された画像は融着装置を再び通る必要があり、一方の側の画質が、第 2 の加熱中に不都合な影響を及ぼされるおそれがある。トナー画像は第 2 の加熱中に粘着性になり、支持体及び融着装置に対してブロッキングするおそれもある。加えて、トナー画像は、利用中に物理的な摩滅及び摩耗によって損傷されるおそれもある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

これらの問題は、放射線硬化性トナーの取り組みによって解決することができる。この取り組みの場合、熱融着されたトナー画像はさらに、放射線、例えば UV 線によって硬化又は架橋される。トナー画像の機械特性、例えば靱性及びガラス転移は、架橋によって改善される。放射線硬化性トナーの適用は、いくつかの特許明細書、例えば米国特許第 5, 905, 012 号明細書、同第 6, 608, 987 号明細書、同第 5, 470, 683 号明細書、及び同第 6, 535, 711 号明細書に示唆されている。静電写真用トナー粉末のコンベンショナルな製造方法では、バインダーポリマー及びその他の成分、例えば顔料及び電荷制御剤が、加熱されたロール上又は押し出し機内で溶融ブレンドされる。結果として生じた固化ブレンドが次いで粉末を形成するために粉碎又は微粉化される。コンベンショナルな粉碎法は、放射線硬化性トナーの製造に関して 1 つの重大な欠点を有している。放射線硬化性バインダーは、放射線照射時にのみ架橋されることになっている不飽和官能基を含有している。しかしながら、材料が高温に曝される場合、粉碎プロセスの溶融ブレンド中又は押し出し中に、架橋反応が発生するおそれもある。この種類の副反応は、更なる放射線硬化のための官能基を破壊するだけでなく、トナー材料をより強靱にし、また粉碎をより困難にもする。架橋副反応はまた、放射線硬化性トナーのガラス転移温度 (T_g) を高くする。副反応に起因して、その溶融特性に直接的に影響を及ぼす最終トナー生成物の T_g を制御することは困難である。加えて、制御されない架橋反応は溶融ブレンド中又は押し出し中に不均質性を形成し、そして不均質なトナー化合物は広い粒子サイズ分布をもたらす。結果として、有用なトナーの収率は低くなり、従って製造コストが高くなる。また、トナー微粒子がコピー機器の現像ステーション内に蓄積し、現像装置の寿命に不都合な影響を与える。米国特許第 5, 470, 683 号明細書では、エマルジョン重合を介して感光性マイクロカプセルトナーを調製する。この種の調製法は、その比較的低い処理温度及びマイクロカプセル化構造により、架橋副反応を最小限に抑えることもあり得る。しかし、これらのエマルジョンの性質はトナーバインダーの多様性を制限し、また、カプセル化されたトナーの製造は比較的複雑である。

【0004】

本発明は、化学的トナー技法による、具体的には蒸発制限凝集法による、放射線硬化性トナー粒子の調製に関する。この方法では、水と不混和性の溶剤中にポリマーの溶液を形成し、こうして形成された溶液を、固形コロイド安定剤、例えばコロイドシリカを含有する水性媒体中に分散し、そしてこの溶剤を蒸発によって除去することによって、トナー粒子が得られる。結果として生じたポリマー粒子が次いで単離され、洗浄され、そして乾燥させられる。蒸発制限凝集プロセス中、熱は全く使用されないか、又は制限された量しか使用されず、そしてトナーバインダーは、室温を著しく上回る任意の温度に曝される必要はない。これらのプロセス条件は、放射線硬化性材料の不飽和官能基の架橋副反応を防止する。

【0005】

蒸発制限凝集は、トナー粒子を製造するためのコンベンショナルな粉碎方法を凌ぐ数多くの他の利点を提供する。水と不混和性の溶剤中に可溶性の任意のタイプのバインダーポリマーから蒸発制限凝集技法によって、トナー粒子を調製することができる。その結果生じたポリマー粒子のサイズ及びサイズ分布は、採用されるポリマーの相対量、溶剤、水不溶性粒子懸濁液安定剤の量及びサイズ、及び溶剤 - ポリマー液滴が、水性媒体中に有機溶液を分散する際に採用される攪拌によって低減されるサイズ、によって制御することができる。制限凝集によるトナー製造、及びその利点を開示する代表的な特許明細書は、米国特許第4,833,060号、同第4,835,084号、同第4,965,131号、同第5,133,992号、同第6,294,595号、同第6,416,921号、同第6,482,562号明細書を含み、これらのそれぞれを参考のため本明細書中に引用する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、UV硬化性静電写真用トナーの製造方法を提供する。この方法は、有機相を形成するために、高分子材料及びUV硬化性材料及びUV光開始剤を有機溶剤中に分散させる工程を含む。有機相は、分散体を形成するために、粒子安定剤を含有する水性相中に分散される。分散体は均質化され、そして有機溶剤が、分散体中の分散粒子から除去され、次いでこれらの粒子が回収される。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明によれば、高分子材料、UV硬化性材料、UV光開始剤、溶剤、及び任意選択的に電荷制御剤から成る分散体と、顔料分散体とを一緒にすることにより有機相を形成する。この混合物を一晩攪拌しておき、次いで、粒子安定剤及び任意選択的に促進剤を含んで成る水性相中に分散する。

【0008】

結果として生じた混合物に次いで、混合及び均質化を施す。混合/均質化の前又は後に、凝集剤を水性相に添加する。この過程において、粒子安定剤は、有機相中で有機小球間に界面を形成する。小さな粒子に関連する大きい表面積により、粒子安定剤による被覆は完全でない。表面が粒子安定剤によって完全に被覆されるまで凝集が続く。その後は、粒子の更なる成長は起こらない。従って、粒子安定剤の量は、得られるトナーのサイズに対して反比例する。水性相と有機相との間の関係は、容積で、1:1~ほぼ9:1となることができる。このことは、有機相が典型的には総均質化容積の約10~50%の量で存在することを示す。

【0009】

均質化処理に続いて、存在する溶剤を、任意選択的に真空下で、蒸発又は沸騰により除去し、そして結果としての生成物を洗浄して乾燥させる。

【0010】

有機相工程において使用するために選ばれる溶剤は、ポリマーを溶解することができるよく知られた溶剤のうちのいずれかの中から選択することができる。この目的で選ばれる溶剤に典型的なものは、クロロメタン、ジクロロメタン、エチルアセテート、塩化ビニル

10

20

30

40

50

、*n*-プロピルアセテート、イソ-プロピルアセテート、トリクロロメタン、四塩化炭素、塩化エチレン、トリクロロエタン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、及び2-ニトロプロパンなどである。

【0011】

ここで使用するために選択される粒子安定剤は、米国特許第4,965,131号明細書(Nair他)に記載されたタイプの高架橋型高分子ラテックス材料、又は二酸化ケイ素の中から選択することができる。二酸化ケイ素が好ましい。これは一般に、トナー中の総固形分100部を基準として1~15重量部の量で使用される。これらの安定剤のサイズ及び濃度は、最終トナー粒子のサイズを制御し且つ予め決める。換言すれば、このような粒子のサイズが小さければ小さいほど、そして/又はこのような粒子の濃度が高ければ高いほど、最終トナー粒子のサイズは小さくなる。

10

【0012】

固形分散剤、すなわち粒子安定剤をポリマー/溶剤の液滴-水界面に運ぶために、水溶性であり且つ水溶液中の固形分散剤の親水性/疎水性バランスに影響を与える任意の好適な促進剤を用いることができる。このような促進剤に典型的なものは、スルホン化ポリスチレン、アルギネート、カルボキシメチルセルロース、水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、ジエチルアミノエチルメタクリレート、エチレンオキシド、尿素及びホルムアルデヒドの水溶性複合樹脂性アミン縮合生成物、並びにポリエチレンイミンである。この目的では、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、及びグルテンなど、又は非イオン性材料、例えばメトキシセルロースも効果的である。促進剤は一般に、重量で、水溶液100部当たり約0.2~約0.6部の量で使用される。

20

【0013】

溶剤中の溶解前に、又は溶解工程自体において、静電写真用トナー中に一般に存在する種々の添加剤、例えば電荷制御剤、顔料、ワックス、又は潤滑剤を、ポリマーに添加することができる。好適な電荷制御剤が例えば、米国特許第3,893,935号明細書及び同第4,323,634号明細書(Jadwin他)、米国特許第4,079,014号明細書(Burness他)及び英国特許第1,420,839号明細書(Eastman Kodak)に開示されている。電荷制御剤は一般には、総固形分の重量(トナーの重量)100部を基準として約0~10部、好ましくは100部当たり約0.2~約3.0部のような少量で採用される。

30

【0014】

本発明は、水と不混和性である溶剤中に溶解することができる、例えばオレフィンホモポリマー及びコポリマー、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン及びポリイソペンチレン;ポリトリフルオロオレフィン;ポリテトラフルオロエチレン及びポリトリフルオロクロロエチレン;ポリアミド、例えばポリヘキサメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンセバカミド、及びポリカプロラクタム;アクリル樹脂、例えばポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルメタクリレート及びスチレン-メチルメタクリレート;エチレン-メチルアクリレートコポリマー、エチレン-エチルアクリレートコポリマー、エチレン-エチルメタクリレートコポリマー、ポリスチレン、及びスチレンと不飽和モノマーとのコポリマー、例えばブチルアクリレート-スチレンコポリマー、セルロース誘導体、ポリエステル、ポリビニル樹脂、及びエチレン-ビニルアルコールコポリマーなど、のような組成物を含む任意のタイプのポリマーから高分子トナー粒子を調製するのに適用することができる。好ましくは、ポリマー材料は、ポリエステル、又はブチルアクリレート-スチレンコポリマーである。任意選択的に、ポリマー材料は、UV線源に当てると重合されるようになっているUV硬化性官能基、例えばエチレン系不飽和基、又はエポキシド基を含有してもよい。

40

【0015】

本発明のUV硬化性トナーの態様は、単官能性、二官能性、若しくは多官能性エチレン系不飽和基、又は多官能性エポキシド基を含有するUV硬化性成分を含む。UV硬化性成分は、液状又は固形形態を成してよい。エチレン系不飽和化合物の例は、スチレン誘

50

導体、ビニルエーテル、ビニルエステル、アリルエーテル、アリルエステル、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルカプロラクトン、アクリレート、又はメタクリレートモノマーを含む。このような化合物の例は、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、不飽和ポリエステル、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ビニルアクリレート、及びポリエン/チオール系のオリゴマーを含んでもよい。最も一般的に使用されるUV硬化性成分は、アクリレート不飽和基を含有する。アクリレート化合物の主鎖構造は、脂肪族、脂環式、芳香族、アルコキシル化型の、ポリオール、ポリエステル、ポリエーテル、シリコン、及びポリウレタンを含む。UV硬化性エチレン系不飽和成分は、放射線源、例えばUV線に当てられると光開始剤によって開始されるラジカル重合を介して重合することができる。エチレン系不飽和基は、重合プロセス中に消費され、そして不飽和基変換度は硬化度の尺度となる。多官能性エポキシド化合物は、放射線源、例えばUV線に当てると光生成活性種によって開始されるカチオン性重合を介して重合することができる。しかしながら、カチオン性UV硬化はエポキシドに制限されない。放射線硬化性成分は典型的には、重量平均分子量が100~10,000、好ましくは400~4,000である。不飽和度又はエポキシ基度は、2~30重量%である。具体的な用途及び最終的な硬化された画像特性に応じて、トナー配合物中の非反応性ポリマーバインダーに対するUV硬化性成分の重量比は、0.1~100パーセントとなることができる。

【0016】

本発明の1つの態様は、放射線硬化の目的で一般に使用されているものから選択された光開始剤及び/又は共開始剤を含む。本発明において使用することができる適切な光開始剤は、ベンゾイン及びその誘導体、ベンジルケタール及びその誘導体、アセトフェノン及びその誘導体を含む直接切断(Norrish I又はII型)光開始剤、ベンゾフェノン及びそのアルキル化又はハロゲン化誘導体、アントラキノン及びその誘導体、チオキサントン及びその誘導体を含む水素引き抜き光開始剤、及びミヒラーケトンである。本発明に好適となることができる光開始剤の例は、ベンゾキシフェノン、クロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、アクリル化ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、a,a-ジクロロアセト, p-フェノキシフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルアセトフェノン、a,a-ジメチル, a-ヒドロキシアセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインエーテル、ベンジルケタール、4,4'-ジメチルアミノ-ベンゾフェノン、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2(O-エトキシカルボニル)オキシム、アシルホスフィンオキシド、及び9,10-フェナントレンキニンなどである。光開始剤をラジカル生成開始剤と組み合わせて使用することが必要に応じて有益なことがある。この場合、増感剤は光エネルギーを吸収しこれを開始剤に移動させる。

【0017】

光増感剤の例は、チオキサントン誘導体、及び第三アミン、例えばトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、エチル4-ジメチルアミノベンゾエート、2(n-ブトキシ)エチル4-ジメチルアミノベンゾエート、2-エチルヘキシルp-ジメチル-アミノベンゾエート、アミルp-ジメチル-アミノベンゾエート、及びトリイソプロパノールアミンを含む。光開始型カチオン性重合は、エポキシドを含有するオリゴマー又はモノマー中でカチオン性連鎖重合を開始するために、複合有機分子の塩を使用する。カチオン性光開始剤の一例としては、非求核複合金属ハロゲン化物アニオンを有するジアリアルヨードニウム及びトリアリアルスルホニウム塩が挙げられる。カチオン性光開始剤の例は、一般式 $Ar-N_2^+X^-$ のアリアルジアゾニウム塩(Arは芳香環、例えばブチルベンゼン、ニトロベンゼン、又はジニトロベンゼンなどであり、そしてXは BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、又は $CF_3SO_3^-$ などである)；一般式 $Ar_2I^+X^-$ のジアリアルヨードニウム塩(Arは芳香環、例えばメトキシベンゼン、ブチルベンゼン、ブトキシベンゼン、オクチルベンゼン、又はジデシルベンゼンなどであり、そしてXは低求核度のイオン、例えば

10

20

30

40

50

BF₄、PF₆、AsF₆、SbF₆、又はCF₃SO₃などである)；一般式Ar₃S⁺X⁻のトリアリールスルホニウム塩(Arは芳香環、例えばヒドロキシベンゼン、メトキシベンゼン、ブチルベンゼン、ブトキシベンゼン、オクチルベンゼン、又はジデシルベンゼンなどであり、そしてXは低求核度のイオン、例えばBF₄、PF₆、AsF₆、SbF₆、又はCF₃SO₃などである)である。トナー組成物は0.1~20重量%の光開始剤を含有し、そして好ましくは1~10重量%の光開始剤を含有する。ラジカル重合及びカチオン性重合を介したUV硬化技法がよく知られている。UV硬化材料及び方法は、例えばR. Mehnert, P. Pincus, I. Janorsky, R. Stowe及びA. Berejkaによる“UV & EB Curing Technology & Equipment Volume 1”(この開示内容全体を参考のため本明細書中に引用する)に概説されている。

10

【0018】

任意選択的に、ポリマー中に、水中に不溶性の顔料を分散させることができ、これらの顔料は、強い永久的な色を提供することができる。このような顔料に典型的なのは、有機顔料、例えばフタロシアニン、及びリトールなど、並びに無機顔料、例えばTiO₂、及びカーボンブラックなどである。フタロシアニン顔料に典型的なのは、銅フタロシアニン、モノクロロ銅フタロシアニン、及びヘキサデカクロロ銅フタロシアニンである。本明細書中に使用するのに適した他の有機顔料は、アントラキノンバット顔料、例えばバットイエロー6GLCL1127、キノイエロー18-1、インダントロンCL1106、ピラントロンCL1096、臭素化ピラントロン、例えばジプロモピラントロン、バットブリリアントオレンジRK、アントラミドブラウンCL1151、ジベンゾアントロングリーンCL1101、フラバントロニエローCL1118；アゾ顔料、例えばトルイジンレッドC169、及びハンザイエロー；及び金属化顔料、例えばアゾイエロー及びパーマネントレッドを含む。カーボンブラックは周知のタイプ、例えばチャンネルブラック、ファースブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック、及びアニリンブラックのうちのいずれかとなることができる。顔料は、トナーの重量を基準として約1重量%~40重量%の、好ましくは約4重量%~20重量%のトナー中含有量を提供するのに十分な量で採用される。

20

【0019】

R. K. Ilerによる書籍“The Chemistry of Silica”(John Wiley & Sons, 1979, pp.384-396)には、凝集剤が詳細に挙げられている。本発明における使用に適した好ましい凝集剤は、カチオン性界面活性剤、塩基性金属塩、カチオン性ポリマー及び無機コロイドを含む。凝集剤は、有機相内に存在する総固形物の0.0001~50重量%を占めることができる。

30

【0020】

好ましい無機コロイドは、コロイドアルミナ、及び本発明において安定剤として使用されるコロイドシリカとは対向する電荷を有する任意のコロイドシリカ、例えば正荷電型LUDOX CL.RTM.シリカ又は負荷電型NALCOAG 1060.RTM.シリカである。

【0021】

球形粒子が良く知られており、これは、表面上の全ての点が中心点から事実上等距離である三次元物体として定義される。非球形粒子は、表面上の個々の点が中心点から種々の距離を有している三次元物体として定義される。これは、不規則な、又は縦長の、又は皺状の形状及び表面として見られることになる。本発明によって調製されたトナー粒子の粒子サイズは3~20ミクロン、好ましくは4~12ミクロンである。

40

【実施例】

【0022】

本発明は、下記の一例としての態様を参照することにより、より完全に理解される。この態様は単に説明の目的で示すものであり、本発明を限定するものとして解釈されるべきでない。特に断らない限り、全てのパーセンテージは重量パーセンテージである。

【0023】

本発明を下記例によって実証する。

50

例 1

蒸留水約 2 4 0 m l と、Nalco Chemical Company によるナトリウム安定化型シリカ懸濁液である Nalcoag TM1060 (5 0 % 固形分) 1 0 グラム、ポリ (アジピン酸 - コ - メチルアミノエタノール) の 1 0 % 溶液 2 . 2 m l と、フタル酸カリウム 1 . 5 グラムとを混合することにより、水性混合物を調製した。エチルアセテート 1 0 0 グラムと、InChem Corporation から入手される UV-93 と呼ばれる、エチルアセテート中のフェノキシ改質エポキシジアクリレート樹脂の 7 0 % 溶液 3 0 グラムと、2 グラムの CN 968 及び 2 グラムの SR1130 (両方とも Sartomer Company から) とを混合することにより、有機溶液を製造した。有機溶液及び水性相を次いで混合し、そして Silverson 混合器、続いて 2 7 5 k P a で動作する Microfluidics から販売されている Microfluidizer ユニットを使用することにより剪断

次に、白いエマルジョンを真空下で 4 0 に約 3 0 分間にわたって加熱した。この間、有機溶剤エチルアセテートを混合物から蒸発させ、次いで有機エマルジョンは固形粒子になった。固形粒子を水で洗浄し、次いで 1 . 0 N 水酸化ナトリウム溶液中で 3 時間にわたって攪拌することにより、これらの表面からシリカ粒子を除去した。次いで粒子を濾過し、水で洗浄し、そして 4 0 で真空炉内で一晩にわたって乾燥させた。捕集したトナー粒子は、数平均直径 6 . 8 ミクロン及び容積平均直径 7 . 4 ミクロンの球形である。

10

【 0 0 2 4 】

例 1 のトナー粒子を、静電写真プロセスにより現像し、そして支持体表面上に適用し、次いで約 1 3 0 の融着ローラを通して融着した。融着された画像を、Fusion UV Systems, Inc から入手したマイクロ波作動式 UV ランプ下で硬化した。UV 硬化エネルギーを、H タイプ UV ランプから約 2 5 0 m J / c m ² が供給されるように設定し、そしてベルト速度を約 6 0 f / m に設定した。UV 硬化された画像の有機溶剤、例えばエチルアセテート、アセトンに対する耐性は、同じ例 1 のトナーに基づく非硬化画像よりも有意に良好である。

20

【 0 0 2 5 】

UV 硬化された画像を 6 5 及び 9 5 % R H の環境制御炉内に入れた。画像を炉内に一晩にわたって、別の画像と向き合った状態で、そして 5 0 0 枚の積み重ねた紙と等しい所定の圧力を加えた状態で残した。UV 硬化された画像は、炉から取り出された後、変化又はブロッキングの問題の兆候を示さなかった。比較において、例 1 の非 UV 硬化画像と一緒に融着し、表面画像が全体的に損傷された。

30

【 0 0 2 6 】

例 2

2 グラムの CN 968 及び 2 グラムの SR1130 (両方とも Sartomer Company から) に加えて、1 0 0 グラムのエチルアセテート、1 8 . 4 グラムの p3125 及び 4 . 6 グラム P3307 (両方とも DSM から) から有機相を調製したことを除けば、例 1 の手順を繰り返した。蒸発制限凝集プロセスから得られたトナー粒子は、数平均直径 6 . 0 ミクロン及び容積平均直径 8 . 2 ミクロンの球形である。

【 0 0 2 7 】

例 2 のトナー粒子を、静電写真プロセスにより現像し、そして支持体表面上に適用し、次いで約 1 3 0 の融着ローラを通して融着した。融着された画像を、H タイプ UV ランプによって約 2 5 0 m J / c m ² 及びベルト速度約 6 0 f / m で硬化した。UV 硬化された画像の有機溶剤、例えばエチルアセテート、アセトンに対する耐性は、同じ例 2 のトナーに基づく非硬化画像よりも有意に良好である。UV 硬化された画像を 6 5 及び 9 5 % R H の環境制御炉内に入れた。画像を炉内に一晩にわたって、別の画像と向き合った状態で、そして 5 0 0 枚の積み重ねた紙と等しい所定の圧力を加えた状態で残した。UV 硬化された画像は、炉から取り出された後、変化又はブロッキングの問題の兆候を示さなかった。比較において、例 2 の非 UV 硬化画像と一緒に融着し、表面画像が全体的に損傷された。

40

【 0 0 2 8 】

例 3

50

100グラムのエチルアセテート、Kao Corporationから入手した24グラムの低分子量ポリエステルFPESL-2、Sartomer Companyから入手した0.1グラムのCN968、Orient Chemicals Companyから入手した0.05グラムのBontron E84、Sartomerから入手した1グラムのESACURE ONEから有機相を調製したことを除けば、例1の手順を繰り返した。白いエマルジョンからエチルアセテートを除去した後、トナー粒子を水で洗浄し、次いで十分な1N水酸化ナトリウム溶液を液滴状に添加することにより、白い懸濁液のpHを12まで上昇させた。次いで1分間の攪拌後、粒子を濾過し、水で洗浄し、そして40℃で真空炉内で一晩にわたって乾燥させた。捕集したトナー粒子は、数平均直径7.4ミクロン及び容積平均直径7.9ミクロンの球形である。

【0029】

例3のトナー粒子を、静電写真プロセスにより現像し、そして支持体表面上に適用し、次いで約130℃の融着ローラを通して融着した。融着された画像を、HタイプUVランプによって約250mJ/cm²及びベルト速度約60f/mで硬化した。UV硬化された画像の有機溶剤、例えばエチルアセテート、アセトンに対する耐性は、同じ例2のトナーに基づく非硬化画像よりも有意に良好である。UV硬化された画像を60%及び95%RHの環境制御炉内に入れた。画像を炉内に一晩にわたって、別の画像と向き合った状態で、そして500枚の積み重ねた紙と等しい所定の圧力を加えた状態で残した。UV硬化された画像は、炉から取り出された後、変化又はブロッキングの問題の兆候を示さなかった。比較において、例3から得られた、しかしUV硬化していない画像と一緒に融着し、表面画像が全体的に損傷された。

【0030】

例4

110グラムのエチルアセテート、Sartomerから入手した24グラムのPro7403及び0.1グラムのCN968、Sigma-Aldrichから入手した0.36グラムのジフェニルスルホン、及びCiba Specialty Chemicalsから入手した1グラムのIrgacure 184から有機相を調製したことを除けば、例1の手順を繰り返した。有機溶液及び水性相を次いで混合し、そしてSilverson混合器、続いて275kPaで動作するMicrofluidicsから販売されているMicrofluidizerユニットを使用することにより剪断した。Microfluidizerによって均質化しながら、得られたエマルジョンにポリ(アジピン酸-コ-(メチルアミノエタノール)₉₀-コ-(N-メチル-N-ベンジル-ジエタノールアンモニウムクロリド)₁₀)の1%水溶液4gを液滴状に同時に添加した。次に、白いエマルジョンを真空下で40℃に約30分間にわたって加熱した。この間、有機溶剤エチルアセテートを混合物から蒸発させ、次いで有機エマルジョンは固形粒子になった。トナー粒子を水で洗浄し、そして十分な1N水酸化ナトリウム溶液を液滴状に添加することにより、白い懸濁液のpHを12まで上昇させた。次いで1分間の攪拌後、粒子を濾過し、水で洗浄し、そして40℃で真空炉内で一晩にわたって乾燥させた。捕集したトナー粒子は、数平均直径6.9ミクロン及び容積平均直径8.7ミクロンの、不規則なジャガイモ状である。

【0031】

例4のトナー粒子を、静電写真プロセスにより現像し、そして支持体表面上に適用し、次いで約130℃の融着ローラを通して融着した。融着された画像を、HタイプUVランプによって約250mJ/cm²及びベルト速度約60f/mで硬化した。UV硬化された画像の有機溶剤、例えばエチルアセテート、アセトンに対する耐性は、同じ例2のトナーに基づく非硬化画像よりも有意に良好である。UV硬化された画像を60%及び95%RHの環境制御炉内に入れた。画像を炉内に一晩にわたって、別の画像と向き合った状態で、そして500枚の積み重ねた紙と等しい所定の圧力を加えた状態で残した。UV硬化された画像は、炉から取り出された後、変化又はブロッキングの問題の兆候を示さなかった。比較において、例4の非UV硬化画像と一緒に融着し、表面画像が全体的に損傷された。

【0032】

比較例1

10

20

30

40

50

Sartomerから入手した光開始剤ESACURE ONEを有機相に添加しなかったことを除けば、例3の手順及び調製を繰り返した。捕集したトナー粒子は、数平均直径7.2ミクロン及び容積平均直径8.7ミクロンの球形である。

【0033】

比較例1のトナー粒子を、静電写真プロセスにより現像し、そして支持体表面上に適用し、次いで約130の融着ローラを通して融着した。融着された画像を、HタイプUVランプによって約250mJ/cm²及びベルト速度約60f/mで硬化した。UV硬化された画像を60及び95%RHの環境制御炉内に入れた。画像を炉内に一晚にわたって、別の画像と向き合った状態で、そして500枚の積み重ねた紙と等しい所定の圧力を加えた状態で残した。しかし、トナー配合物中に光開始剤が欠如していることにより、一緒に融着した硬化された画像は、UV硬化していない画像とは差異を示さなかった。

10

【0034】

特定の好ましい態様を具体的に参照しながら本発明を詳細に説明してきたが、本発明の思想及び範囲の中で変更及び改変を加え得ることは言うまでもない。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2007/012675
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G03G9/08 G03G9/087 C08J3/07 G03G9/097		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03G C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/116778 A (XEIKON INTERNAT N V [BE]; OP DE BEECK WERNER [BE]; DEPREZ LODE [BE]; V) 8 December 2005 (2005-12-08) page 9, line 5 - page 11, line 7 page 5, line 24 - line 26 page 8, line 15 - line 21 page 20, line 3 - line 4 claim 11	1-12
Y	US 4 833 060 A (NAIR MRIDULA [US] ET AL) 23 May 1989 (1989-05-23) abstract; claim 1	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
11 December 2007		27/12/2007
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bolger, Walter

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/012675

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005116778 A	08-12-2005	EP 1756675 A1	28-02-2007
		US 2007231730 A1	04-10-2007
US 4833060 A	23-05-1989	DE 68925372 D1	22-02-1996
		DE 68925372 T2	12-09-1996
		EP 0334095 A2	27-09-1989
		JP 2006535 A	10-01-1990
		JP 2688438 B2	10-12-1997

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	G 0 3 G 9/08	3 4 6
	G 0 3 G 9/08	3 5 1
	G 0 3 G 9/08	3 7 5

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72) 発明者 チン, シン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 5 3 4, ピッツフォード, レン フィールド レーン 5 3

(72) 発明者 ロボ, ロイド アンソニー

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 2 5, ロチェスター, スカーバラ パーク 5 1

(72) 発明者 チャギ, ディネッシュ

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 4 5 0, フェアポート, ホワイト アルダー サークル 1
8

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB03 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CA13 CA14
CA17 CA20 CA30 CB13 DA02 DA03 EA05 EA07