

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5562761号
(P5562761)

(45) 発行日 平成26年7月30日(2014.7.30)

(24) 登録日 平成26年6月20日(2014.6.20)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08	381
G03G	9/09	(2006.01)	G03G	9/08	384
B01J	13/04	(2006.01)	G03G	9/08	361
B01J	3/00	(2006.01)	B01J	13/02	A
C08J	3/16	(2006.01)	B01J	3/00	A

請求項の数 14 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-182739 (P2010-182739)
 (22) 出願日 平成22年8月18日 (2010.8.18)
 (65) 公開番号 特開2011-48362 (P2011-48362A)
 (43) 公開日 平成23年3月10日 (2011.3.10)
 審査請求日 平成25年8月19日 (2013.8.19)
 (31) 優先権主張番号 12/546847
 (32) 優先日 平成21年8月25日 (2009.8.25)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 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 068
 56、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 4
 5
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 賢男
 (74) 代理人 100067013
 弁理士 大塚 文昭
 (74) 代理人 100086771
 弁理士 西島 孝喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された乳化凝集トナーのためのラテックス内への染料の超臨界流体マイクロカプセル化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つのモノマーを重合して 100 nm から 200 nm までの粒径のラテックス粒子を形成し、

前記ラテックス粒子を脱イオン水中に分散してラテックス分散体を形成し、

前記ラテックス分散体を少なくとも 1 つの染料及び界面活性剤と接触させ、

超臨界流体及び水を前記ラテックス分散体に添加してラテックス染料混合物を形成し、

前記ラテックス染料混合物から前記超臨界流体を除去し、

過剰の未反応着色剤を前記ラテックス染料混合物から洗い流し、

前記着色剤が中に組み入れられた樹脂を回収する

ステップを含むことを特徴とするプロセス。

【請求項 2】

前記モノマーが、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、及びこれらの組合せからなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記樹脂が、ポリ(スチレンブチルアクリレート)を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの染料が、前記樹脂重量の約 0.2 から約 1.5 パーセントまでの量

10

20

で存在することを特徴とする、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記超臨界流体が、メタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレン、メタノール、エタノール、アセトン、及びこれらの組合せからなる群から選ばれる有機溶媒を伴う、水及び二酸化炭素を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 6】

着色剤が組み入れられた前記樹脂を脱イオン水中に再分散させて樹脂／着色剤分散体を形成し、

前記樹脂／着色剤分散体を随意の添加剤と凝集させて凝集粒子を形成し、

前記凝集粒子を合体させてトナー粒子を形成し、

前記トナー粒子を回収するステップ

をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記プロセスが実施される容器が、密閉された容量可変セル、高圧反応器、及びこれらの組合せからなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 8】

少なくとも 1 つのモノマーを重合して 100 nm から 200 nm までの粒径のラテックス粒子を形成し、

前記ラテックス粒子を脱イオン水中に分散してラテックス分散体を形成し、

前記ラテックス分散体を少なくとも 1 つの染料及び界面活性剤と接触させ、

超臨界流体を前記ラテックス分散体に添加することによって、少なくとも 1 つの着色剤を前記ラテックス分散体の中に組み入れ、ラテックス染料混合物を形成し、

前記ラテックス染料混合物から前記超臨界流体を除去し、

過剰の未反応着色剤を前記ラテックス染料混合物から洗い流し、

着色剤が中に組み入れられた前記樹脂を回収し、

前記着色剤が組み入れられた樹脂を脱イオン水中に再分散させて樹脂／着色剤分散体を形成し、

前記樹脂／着色剤分散体を随意の添加剤と凝集させて凝集粒子を形成し、

前記凝集粒子を合体させてトナー粒子を形成し、

前記トナー粒子を回収するステップ

を含むことを特徴とするプロセス。

【請求項 9】

前記モノマーが、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、及びこれらの組合せからなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記樹脂が、ポリ(スチレンブチルアクリレート)を含むことを特徴とする、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記少なくとも 1 つの染料が、約 1 から約 6 パーセントまでの量で存在することを特徴とする、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記プロセスが実施される容器が、密閉された容量可変セル、高圧反応器、及びこれらの組合せからなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 13】

前記トナー粒子が約 1 ミクロンから約 10 ミクロンまでの粒径を有することを特徴とする、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 14】

前記超臨界流体が、メタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレン、メタノール、エタノール、アセトン、及びこれらの組合せからなる群から選ばれる有機溶媒を伴う、水

10

20

30

40

50

及び二酸化炭素を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、デジタル、イメージ・オン・イメージ、及び同様の装置などのゼログラフィ装置を含む静電写真装置に適したカラートナーを提供する際に有用な、乳化凝集トナー及びプロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

トナーの調製に関して、多くのプロセスが当業者の技術範囲内である。乳化凝集 (EA) 10) はそのような方法の一つである。これらのトナーは当業者の技術範囲内であり、トナーは、着色剤と乳化重合で形成されたラテックスポリマーとを凝集させることによって形成することができる。

【0003】

乳化凝集技術樹脂粒子技術は、必要に応じて随意に溶媒と共に、水中で樹脂を加熱することにより、又は乳化重合を用いて水中でラテックスを作成することにより、小さいサイズの粒子、例えば直径が約 5 ナノメートルから約 500 ナノメートルまでの樹脂粒子のエマルジョンラテックスを形成することを伴う。着色剤分散体、例えば、随意に追加の樹脂と共に、水中に分散された顔料は、別個に形成することができる。着色剤分散体をエマルジョンラテックス混合物に添加し、次に凝集剤又は錯化剤を添加して、凝集したトナー粒子を形成する。凝集トナー粒子は随意に、合体 / 融合を可能にするために加熱され、それにより凝集した融合トナー粒子が得られる。このプロセスでは、顔料はトナー全体にわたってあまり良く分散されないことがあり、それゆえ画像ページ上での密度が低くなることがある。

【0004】

ラテックス粒子を染色するためのマイクロカプセル化技術が公知である。そのような技術の一つは乳化 / 溶媒蒸発法であり、この方法においては、スチレン / アクリル酸ブチルモノマーを乳化してラテックス粒子を作り、これに同時に染料を含浸させる。この方法では、粒径及び染料の分散に対する制御が制限される。その他の公知の技術は、特許文献 1 に説明されているように、ラテックス粒子を可塑化して染料の輸送を促進するためのジクロロメタン染料溶液を用いて、予め形成されたトナー粒子内に染料を取り込む。この技術では、粒径及び形状は染料の取り込みの後でも変化しないが、有害な溶媒が用いられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】米国特許第 4,613,559 号

【特許文献 2】米国特許第 4,482,731 号

【特許文献 3】米国特許第 6,120,967 号

【特許文献 4】米国特許第 5,290,654 号

【特許文献 5】米国特許第 5,302,486 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

EA トナーの色域を広げ、着色剤の分散度を改良し、環境への有害性が少ないカラートナーを製造するための改良された方法が、相変わらず所望されている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

少なくとも 1 つのモノマー樹脂を重合してラテックス粒子を形成し、ラテックス粒子を脱イオン水中に分散してラテックス分散体を形成し、ラテックス分散体を少なくとも 1 つの染料及び界面活性剤と接触させ、超臨界流体及び水をラテックス分散体に添加してラテ

10

20

30

40

50

ックス染料混合物を形成し、ラテックス染料混合物から超臨界流体を除去し、過剰の未反応着色剤をラテックス染料混合物から洗い流し、着色剤が中にカプセル化された樹脂を回収することを含む、プロセスが提供される。

【0008】

少なくとも1つのモノマー樹脂を重合してラテックス粒子を形成し、ラテックス粒子を脱イオン水中に分散してラテックス分散体を形成し、ラテックス分散体を少なくとも1つの染料及び界面活性剤と接触させ、超臨界流体をラテックス分散体に添加することによって、少なくとも1つの着色剤をラテックス分散体の中にマイクロカプセル化してラテックス染料混合物を形成し、ラテックス染料混合物から超臨界流体を除去し、過剰の未反応着色剤をラテックス染料混合物から洗い流し、着色剤が中にカプセル化された樹脂を回収し、カプセル化された着色剤を含む樹脂を脱イオン水中に再分散させて樹脂／着色剤分散体を形成し、樹脂／着色剤分散体を随意の添加剤と凝集させて凝集粒子を形成し、凝集粒子を合体させてトナー粒子を形成し、トナー粒子を回収するステップを含む、プロセスが提供される。

10

【0009】

少なくとも1つのモノマー樹脂、樹脂内にマイクロカプセル化された少なくとも1つの着色剤、及び1つ又はそれ以上の随意のトナー添加剤を含むトナーが提供される。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本開示は、着色剤の分散度が改良され、かつ色域が広がったトナー、並びにトナー粒子調製プロセスを提供する。本開示のカラートナーは、所望の色を得るために必要とされる着色剤の量を低減させると同時に色の均質性を最適化する条件の下で調製することができる。

20

【0011】

実施形態において、本開示のトナーは、ラテックスポリマーと、例えば染料のような着色と剤、界面活性剤と、その他の随意の添加剤とを組み合わせることによって調製することができる。ラテックスポリマーは当業者の技術範囲内のいずれかの方法によって調製することができるが、実施形態において、ラテックスポリマーは、半連續式乳化重合を含む乳化重合法によって調製することができ、トナーは乳化凝集トナーを含むことができる。乳化凝集は、両方ともサブミクロンのラテックス及び染料粒子を凝集させてトナーサイズの粒子とすることを伴い、その粒径は、例えば、実施形態において約0.1ミクロンから約15ミクロンである。

30

【0012】

実施形態において、着色剤は、超臨界のCO₂及び水、又は同様の超臨界流体のエマルションがラテックスに添加されるマイクロカプセル化技術によって、ラテックスポリマー内に取り込むことができる。

【0013】

超臨界流体（「SCF」）は、その臨界圧より高圧、及び臨界温度（その温度を上回る温度ではどのような圧力量によっても液化することができない温度）より高温で維持される、密度の高い気体である。超臨界流体は、高い圧縮性及び低い粘度といった気体様の性質を有するが、高密度及び高い溶媒和能力といった液体の多くの性質を示す。近超臨界流体は、技術的には超臨界ではないが、高い溶媒和能力及び圧縮性といった超臨界流体の多くの性質を示す。「超臨界流体」という用語の使用は、近超臨界流体を包含することができる。室温にて通常、固体又は液体である物質でさえ、適切な温度及び圧力を与えることによって超臨界流体状態にすることができる。超臨界流体及びその性質についての詳細な議論は、特許文献2で見ることができる。

40

【0014】

トナーにおいて使用するためのラテックスを調製するのに適したいずれかのモノマーを使用することができる。上記のように、実施形態において、トナーは乳化凝集によって背製造することができる。

50

【0015】

実施形態において、ラテックスポリマーは、少なくとも1つのポリマーを含むことができる。実施形態において、少なくとも1つ、とは、約1から約12まで、実施形態においては約3から約10までとすることができます。ポリマーは、ブロック共重合体、ランダム共重合体、又は交互共重合体とすることができます。

【0016】

さらに、樹脂としてポリエステル樹脂を用いることができる。そのようなポリエステルとしては、ビスフェノールAとプロピレンオキシド又はプロピレンカーボネートとの反応生成物から得られるもの、並びにこれらの反応生成物とフマル酸との反応によって得られるポリエステル、並びにテレフタル酸ジメチルと1,3-ブタンジオール、1,2-プロパンジオール、及びペンタエリスリトールとの反応の結果として得られる分岐ポリエステル樹脂が挙げられる。

10

【0017】

実施形態において、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル)を、随意にアクリル酸-カルボキシエチルと組み合わせて、ラテックスとして使用することができる。実施形態において、スチレンアクリレート共重合体ラテックス樹脂は、約50から約60まで、実施形態において約54から約57までのガラス転移温度(T_g)を有するものとすることができます。 T_g は、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定することができる。さらに、樹脂の重量平均分子量(M_w)は、約30から約100kps e、実施形態において約55から約85kps e、他の実施形態において約57から約80kps eとすることができます。実施形態において、樹脂は、約10から約30、実施形態においては約12から約22kps eの数平均分子量(M_n)を有することができる。 M_w 及び M_n は、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)によって測定することができる。

20

【0018】

実施形態において、ラテックスは、界面活性剤又は共界面活性剤を含む水相中で調製することができる。ポリマーと共に使用してラテックス分散体を形成することができる界面活性剤は、固形分で約1から約60重量パーセントまで、実施形態において固形分で約3から約30重量パーセントまでの量の樹脂を有する分散体を与えることができる量の、イオン性又は非イオン性界面活性剤とすることができます。このようにして形成されたラテックス分散体を、次に、凝集及びトナー粒子形成のための反応器に仕込むことができる。

30

【0019】

使用する場合、樹脂分散体は1、2又はそれ以上の界面活性剤を含むことができる。界面活性剤は、イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤から選択することができる。「イオン性界面活性剤」という用語には、陰イオン性界面活性剤及び陽イオン性界面活性剤が含まれる。実施形態において、界面活性剤は、固体として、又は重量で約10%から約100% (純界面活性剤)、実施形態において重量で約15%から約75%までの濃度の高度に濃縮された溶液として添加することができる。実施形態において、界面活性剤は、樹脂重量の約0.01%から約20%まで、実施形態において樹脂重量の約0.1%から約10%まで、実施形態において樹脂重量の約1%から約8%までの量で存在するように、使用することができる。

40

【0020】

実施形態において、本開示のプロセスは、ラテックス粒子内への染料などの着色剤の輸送を促進するために超臨界流体を用いるマイクロカプセル化プロセスを通じて、着色剤を随意に分散体に入れて添加することを含むことができる。凝集及び合体プロセスに先立つて着色剤をラテックス粒子の中に取り込むことによって、より均一に色が分布した、色域が拡がった、溶媒の使用を低減又は排除したトナーを得ることができる。着色剤粒子は、水性の水相内に分散させることができる。

【0021】

本開示によるトナーの形成において有用な着色剤は、染料、染料の混合物などを含む。顔料の代わりに染料を使用することで、費用を削減し、顔料の使用を低減又は排除するこ

50

とができる。（顔料を使用すると、顔料はトナー全体にわたってあまり良く分散されないことがあり、それゆえ画像ページ上での密度が低くなることがある。）顔料インクは一般に、染料インクが有するような明るさ及び広い色範囲（又は色域）を有さない。顔料に基づく印刷は、染料に基づく印刷よりも長い寿命を有するが、染料に基づく印刷も十分な寿命を超える寿命を有し、すなわち、ガラスの下で直接光を避けて保存すると約100年は持つ。染料インクを使用した場合の顔料と比べたもう一つの利点は顔料の条件等色的不良に起因するものであり、これは、印刷物を異なる光源の下で見たときに人間の目が色のずれを検出することである。

【 0 0 2 2 】

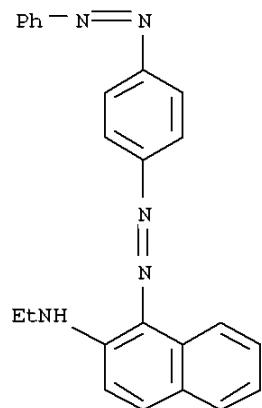
着色剤は、本開示のトナー中に、トナー重量の約0.2から約15パーセントまでの量で、実施形態において、トナー重量の約1から約6パーセントまでの量で存在することができる。

〔 0 0 2 3 〕

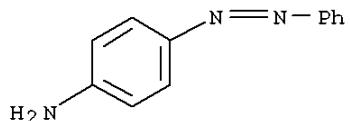
適切な着色剤としては、スタンレッド7B、ソルベントイエロー1、アシッドレッド94、ソルベントバイオレット8、それらの組合せなどを挙げることができる。これらの染料のうちの3つを以下に示す。

[0 0 2 4]

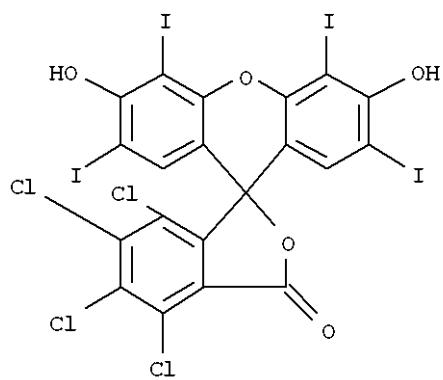
【化 1】



スタンレッド 7B



ソルベントイエロー 1



• 2 K

アシッドレッド 94

【 0 0 2 5 】

上述のように、実施形態において、マイクロカプセル化によって着色剤をラテックス分散体の中に取り込むために、超臨界流体、例えばCO₂を随意に水と共に用いることができる。

【0026】

適切な超臨界流体は、随意に水、メタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレン、メタノール、エタノール、アセトン、及びそれらの組合せなどを伴う、CO₂を含むがそれらに限定されない。

【0027】

実施形態において、超臨界CO₂は、約1%から約80%、実施形態において約30%から約60%までの量で添加することができる。実施形態において、超臨界CO₂は、ポリマーラテックス1グラム当たり約20グラムのCO₂からポリマーラテックス1グラム当たり約80グラムのCO₂まで、実施形態においてポリマーラテックス1グラム当たり約33グラムのCO₂からポリマーラテックス1グラム当たり約56グラムのCO₂までの割合で供給することができる。

10

【0028】

上記の通り、本プロセスは、標準的な乳化凝集プロセスを用いてトナーを形成することを含む。実施形態において、プロセスは、例えば特許文献3に開示されているように、エマルジョン又は重合分散体を通じてラテックスを形成することを含む。実施形態において、プロセスは、少なくとも1つの樹脂を重合して、約100nmから約200nmまでの粒径の粒子を有するラテックスを形成することを含む。1つより多くの樹脂を使用することができる。上記のように、使用される樹脂としては、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、それらの混合物などが挙げられる。実施形態において、スチレン/アクリル酸ブチルポリマーを使用することができる。

20

【0029】

実施形態において、超音波浴を用いてラテックス粒子を脱イオン水中に分散させて、ラテックス分散体を形成することができる。実施形態において、少なくとも1つの着色剤及び界面活性剤をラテックス分散体の中に取り込むことができる。実施形態において、着色剤及び界面活性剤は、ポリマーと着色剤とが均質に混合すること、超臨界流体をその超臨界状態が保持されるのに十分な圧力で導入すること、システムから圧を解放すること、調製物の膨張、及び超臨界流体の分離を可能にする、いずれかの適切な装置内でラテックス分散体に添加することができる。実施形態において、適切な容器は、例えば、Buchiglassusterから市販されている動作条件が350°C/350Barの1-2リットルの高圧/高温反応器Buchiglomboを含む、容量可変セル又は反応器のような密閉容器を含むことができる。

30

【0030】

次いで、超臨界流体を容器に加えることができ、その後、容器を加圧し、超臨界流体及び水を乳化するためにマグネチックスターラーを用いることができる。

【0031】

容器に与える温度及び圧力は、超臨界流体に応じて変化させることができるが、流体の超臨界状態を維持するために、実施形態において約15から約60まで、実施形態においては約25から約45までの温度、及び約50barから約350barまで、実施形態においては約100barから約200barまでに維持される圧力とされる。ラテックスへの染料の取り込みが完了した後、圧を急速に解放し、ラテックス及び超臨界流体を蒸発させ、ラテックス材料内に着色剤が入ったマイクロカプセルを形成する。実施形態において、バッチ処理時間は、約2時間から約40時間、実施形態において約5時間から約24時間である。

40

【0032】

ラテックスを形成するために使用されるポリマー樹脂は、超臨界流体と接触すると膨潤することができる。膨潤は、超臨界流体がポリマー内に溶解し又はポリマーに浸透し、ポ

50

リマーの融点の降下をもたらすプロセスである。このポリマーの融点の降下は、融点下 (sub-melting point) の温度において溶解させることなしにポリマーが流体になることを可能にする。それゆえポリマーは、二酸化炭素のような比較的に不活性で無毒性の超臨界流体に可溶になる。

【0033】

実施形態において、本開示は、少なくとも1つの着色剤をラテックス中にマイクロカプセル化することを含むことができる。実施形態において、例えば、超臨界CO₂のような超臨界流体を用いて、ポリマーのガラス転移点よりかなり低い温度にてラテックスポリマー物質を膨潤又は液化させることができるが、超臨界N₂Oのような他の超臨界流体もまた適している。CO₂を非超臨界状態で供給して、その後で超臨界状態にすることもできる。この実施形態は、近超臨界条件においてCO₂を操作することもできる。

10

【0034】

実施形態において、超臨界流体をポリマーラテックスに添加する前又は添加後のいずれかにおいて加圧下でポリマー材料を少なくとも1つの着色剤と均質に混合し、その後、急に圧を解放することで、ラテックスが着色剤の周りで効率的に可塑化又は固化される。上記の方法は、それゆえ、それ以外の方法では、標準大気圧条件下でポリマーシェル材料を溶融するのに必要とされる温度によって悪影響を受けることになるか、又は従来のマイクロカプセル化法においてラテックスを溶解するために典型的に用いられる有機溶媒の存在によって悪影響を受けることになる着色剤をマイクロカプセル化するために有用なものとなり得る。

20

【0035】

実施形態において、超臨界流体を系内に導入する前に、ラテックスが固体の粒子形態である間にラテックスと着色剤とを十分に混合することができる。ラテックス・着色剤混合物は、超臨界流体の導入の後にも、ラテックスと着色剤との均質な混合物が達成されるようさらに混合することができる。実施形態において、混合物は、約1時間 (1s/hours) から約40時間、実施形態において約5時間から約24時間にわたって、約30回転毎分 (rpm) から約200rpm、実施形態において約80rpmから約160rpmの速度で攪拌することができる。マイクロカプセル化を促進するために、隨時、系に熱を与えるか又は系から熱を除去することができる。適切な温度は、約15から約80まで、実施形態において約20から約60までとすることができる。

30

【0036】

染料がラテックスの中に取り込まれるマイクロカプセル化の後、発泡を最小化するために過剰の気体をゆっくりと排気することができる。過剰の未反応染料を除去するために、ラテックス染料混合物を無水エタノールで洗浄液が無色になるまで洗浄することができる。次いで、染色されたラテックス粒子を脱イオン水中に再分散させ、Chemglass Life Sciencesから市販されている2リットルのガラス底反応器のような反応器に加えて、トナー粒子を調製する。

【0037】

本開示の方法を用いたマイクロカプセル化は、ラテックス対着色剤の比が例えば、約1:1から約1:3、実施形態において約1:1から約1:2で達成することができる。

40

【0038】

本開示によれば、本明細書におけるプロセスは、等価な帶電及び融着性能を含めて、開始樹脂と同じ分子量特性を保持するラテックス粒子を生成することができるが見いだされた。

【0039】

このようにして上記のように形成されたラテックスは、当業者の技術範囲内のいずれかの方法によってトナー組成物を形成するために使用することができる。ラテックスエマルションを他の添加剤と接触させて、適切なプロセス、実施形態においては乳化凝集及び合体プロセスによって、トナーを形成することができる。

【0040】

50

実施形態において、ワックス及び他の添加剤を含めたトナー組成物の随意の追加成分は、ラテックス内に染料を取り込んだ後に添加することができる。追加成分は、ラテックスエマルションの形成後に添加することができる。

【0041】

随意に、ワックスを、トナー粒子を形成する際に着色剤を含む樹脂と組み合わせることもできる。ワックスは、ワックス分散体として準備することができ、これは単一の種類のワックス又は2つ若しくはそれ以上の異なるワックスの混合物を含むことができる。単一ワックスは、例えば、トナー粒子形状、トナー粒子表面上のワックスの存在及び量、帯電及び/又は融着特性、光沢、剥離、オフセット特性などのような特定のトナーの特性を向上させるために、トナー配合物に添加することができる。あるいは、トナー組成物に複数の特性を与えるために、ワックスの組合せを添加することができる。

10

【0042】

含まれる場合、ワックスは、トナー粒子の例えば約1重量%から約25重量%まで、実施形態において、トナー粒子の約5重量%から約20重量%までの量で存在することができる。

【0043】

ワックス分散体が用いられる場合、ワックス分散体は、乳化凝集トナー組成物において従来用いられる種々のワックスのいずれかを含むことができる。選択することができるワックスは、平均分子量が例えば、約500から約20,000まで、実施形態において約1,000から約10,000までのワックスを含む。

20

【0044】

実施形態において、ワックスは、水中に固体ワックスを含む1つ又はそれ以上の水性エマルション又は分散体の形態でトナー中に取り込むことができ、固体ワックス粒子のサイズは約100nmから約300nmまでの範囲とすることができます。

【0045】

トナー粒子は、当業者の技術範囲内の方法によって調製することができる。トナー粒子生成に関する実施形態を、以下、乳化凝集プロセスに関して説明するが、特許文献4及び特許文献5に開示の懸濁及びカプセル化プロセスのような化学的プロセスを含むいずれかの適切なトナー粒子調製法を用いることができる。実施形態において、トナー組成物及びトナー粒子は、小粒径の樹脂粒子が凝集して適切なトナー粒径となり、次に合体して最終的なトナー粒子形状及びモルフォロジを達成する、凝集及び合体プロセスによって調製することができる。

30

【0046】

実施形態において、本開示は、超臨界流体、実施形態においてCO₂及び水を使用したマイクロカプセル化を通じてラテックス内に着色剤を取り込むことによって色域が広げられたトナー粒子を生成するためのプロセスを提供する。実施形態において、本開示のプロセスは、少なくとも1つの樹脂を重合してラテックス粒子を形成し、ラテックス粒子を脱イオン水中に分散してラテックス分散体を形成し、ラテックス分散体を少なくとも1つの着色剤及び界面活性剤と接触させ、超臨界流体及び水をラテックス分散体に添加してラテックス染料混合物を形成し、ラテックス染料混合物から超臨界流体を除去し、過剰の未反応着色剤をラテックス染料混合物から洗い流すことを含む。

40

【0047】

実施形態において、プロセスは、ラテックス染料混合物を脱イオン水中に再分散させ、ラテックスをカプセル化された着色剤と凝集させて凝集粒子を形成し、凝集粒子を合体させてトナー粒子を形成し、トナー粒子を回収することを含む。

【0048】

全ての成分を合わせたら、得られた混合物のpHを、例えば酢酸、硝酸などの酸によって調整することができる。実施形態において、混合物のpHは、約2から約5に調整することができる。さらに、実施形態において、混合物を均質化することができる。混合物が均質化される場合、均質化は、約600から約6,000回転毎分で混合することによつ

50

て達成することができる。均質化は、例えば IKA ULTRA TURRAX T 50 プロープホモジナイザを含むいすれかの適切な手段によって達成することができる。

【0049】

得られるトナー粒子は、例えば約 2 μm から約 25 μm 、実施形態において約 3 μm から約 15 μm 、他の実施形態において約 4 μm から約 10 μm の容量平均直径を有することができる。

【0050】

上記の混合物の調製の後に、凝集剤を混合物に添加することができる。トナーを形成するためのいすれかの適切な凝集剤を使用することができる。適切な凝集剤としては、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。実施形態において、凝集剤は、樹脂のガラス転移温度 (T_g) より低い温度で混合物に添加することができる。10

【0051】

凝集剤は、トナーを形成するために使用される混合物に対して、例えば、混合物中の樹脂の約 0 重量% から約 10 重量%、実施形態において約 0.2 重量% から約 8 重量%、他の実施形態において、約 0.5 重量% から約 5 重量% の量で添加することができる。これは、凝集のために十分な量の凝集剤を提供すべきである。

【0052】

粒子は、所定の所望の粒径が得られるまで凝集させることができる。所定の所望の粒径とは、形成の前に決定される、達成すべき所望の粒径のことを指し、粒径は、成長プロセスの間、そのような粒径に達するまで監視される。成長プロセスの間に試料を採取し、例えばクールター (Coulter) カウンタによって、平均粒径について分析することができる。凝集は、このようにして、高温を維持し、又は温度を例えば約 40 から約 100 までゆっくりと上昇させ、その温度で混合物を約 0.5 時間から約 6 時間、実施形態において約 1 時間から約 5 時間保持し、その間、攪拌を維持することにより進行させることができ、凝集粒子を得ることができる。所定の所望の粒径に達したら、成長プロセスを停止させる。20

【0053】

凝集剤の添加の後の粒子の成長及び成形はいすれかの適切な条件下で達成することができる。例えば、成長及び成形は、凝集が合体とは別に生じる条件下で行うことができる。別々の凝集及び合体段階のためには、凝集プロセスは、上述のように樹脂のガラス転移温度を下回る温度とすることができる、高温、例えば約 40 から約 90 、実施形態において約 45 から約 80 にて、剪断下で行うことができる。30

【0054】

トナー粒子の所望の最終サイズが達成されたら、混合物の pH を、塩基にて、約 3 から約 10 、実施形態において約 5 から約 9 までの値に調整することができる。pH の調整は、トナーの成長をフリーズ、即ち停止するために使用することができる。トナーの成長を停止するために使用される塩基は、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、それらの組合せなどのアルカリ金属水酸化物のような、いすれかの適切な塩基を含むことができる。実施形態において、pH を上記の所望の値に調整することを補助するために、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を添加することができる。40

【0055】

実施形態において、凝集の後であるが合体の前に、樹脂被膜を凝集粒子に付与して、凝集粒子上にシェルを形成することができる。コア樹脂を形成するために適するものとして上で記載したいすれかの樹脂をシェルとして使用することができる。コア・ラテックスを形成するために上記で使用したいすれのラテックスも、シェル・ラテックスを形成するために使用することができる。実施形態において、シェル・ラテックスを形成するために、スチレン - アクリル酸 n - ブチル共重合体を使用することができる。

【0056】

複数の樹脂をいすれかの適切な量で使用することができる。実施形態において、第 1 の樹脂、例えばアクリレート樹脂は、全シェル樹脂の約 20 重量パーセントから約 100 重50

量パーセントまで、実施形態において、全シェル樹脂の約30重量パーセントから約90重量パーセントまでの量で存在することができる。それゆえ、実施形態において、第2の樹脂は、全シェル樹脂の約0重量パーセントから約80重量パーセントまで、実施形態において、全シェル樹脂の約10重量パーセントから約70重量パーセントまでの量でシェル中に存在することができる。

【0057】

シェル樹脂は、浸漬、噴霧などを含む当業者の技術範囲内のいずれかの方法によって、凝集粒子に付与することができる。実施形態において、シェルを形成するために使用される樹脂は、上記のいずれかの界面活性剤を含むエマルション中に入れることができる。シェルが凝集粒子の上に形成されるように、樹脂を含むエマルションを上記の凝集粒子と合わせることができる。

10

【0058】

凝集粒子上のシェルの形成は、約30から約80まで、実施形態において約35から約70までの温度に加熱している間に生じ得る。シェルの形成は、約5分間から約10時間、実施形態において約10分間から約5時間の期間にわたって行われることができる。

【0059】

シェル・ラテックスは、実施形態において、約3ミクロンから約12ミクロン、他の実施形態において約4ミクロンから約8ミクロンの、トナー粒子の所望の最終粒径が達成されるまで付与することができる。他の実施形態において、トナー粒子は、インサイチュードシード添加する半連続式乳化共重合によって調製することができ、シェル・ラテックスは、凝集粒子が形成されたら添加される。

20

【0060】

所望の粒径まで凝集し、いずれかの随意のシェルを付与した後、次に粒子を合体させて所望の最終形状とすることができる、合体は、例えば、混合物を、トナー粒子を形成するために使用された樹脂のガラス転移温度又はそれより上の温度とすることができる約45から約100、実施形態において約55から約99までの温度まで加熱し、及び/又は攪拌を、例えば、約100 rpmから約1,000 rpm、実施形態において、約200 rpmから約800 rpmまで減らすことによって達成される。それより高い温度又は低い温度を用いることもでき、温度はバインダのために用いられる樹脂に応じたものであることが理解される。合体は、約0.01時間から約9時間、実施形態において、約0.1時間から約4時間の期間で達成することができる。

30

【0061】

凝集及び/又は合体の後、混合物を室温、例えば約20から約25まで冷却することができる。冷却は、所望により急速でも徐冷でもよい。適切な冷却法としては、反応器の周りのジャケットに冷水を導入することが挙げられる。冷却の後、トナー粒子を随意に水で洗浄し、その後、乾燥することができる。乾燥は、例えば凍結乾燥を含む、いずれかの適切な乾燥方法によって達成することができる。

【0062】

実施形態において、トナー粒子は、所望又は必要により、他の随意の添加剤を含むこともできる。

40

形成の後、トナー粒子に、流動補助添加剤を含む外添剤粒子をブレンドすることもでき、これらの添加剤はトナー粒子の表面上に存在することができる。これらの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、酸化すず、それらの混合物などのような金属酸化物、A E R O S I L (登録商標)のようなコロイド状及び非晶質シリカ、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムを含めた金属塩及び脂肪酸金属塩、又はU N I L I N 7 0 0のような長鎖アルコール、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0063】

一般に、シリカは、トナーの流動、摩擦帶電の強化、混合性制御、現像及び転写安定性

50

の改良、及びより高いトナープロッキング温度のために、トナー表面に付与される。TiO₂は、相対湿度 (R H) 安定性、摩擦帶電制御並びに現像及び転写安定性の改良のために付与することができる。ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム及び/又はステアリン酸マグネシウムもまた、潤滑特性、現像剤の導電性、摩擦帶電強化を与えること、及びトナーとキャリア粒子との間の接点の数を増やすことによってより高いトナー電荷及び帶電安定性を可能にすることのために、隨意に外添剤として用いることができる。実施形態において、Ferro Corporationから入手されるZinc Stearate Lとして知られる市販のステアリン酸亜鉛を用いることができる。外添剤は、被膜と共に、又は被膜無しで用いることができる。

【0064】

10

これらの外添剤の各々は、トナーの約0.1重量%から約5重量%まで、実施形態において、約0.25重量%から約3重量%までの量で存在することができる。実施形態において、トナーは、例えば、約0.1重量%から約5重量%までのチタニア、約0.1重量%から約8重量%までのシリカ、及び約0.1重量%から約4重量%までのステアリン酸亜鉛を含むことができる。

【実施例1】

【0065】

20

CO₂ / 水乳化法を用いるマイクロカプセル化のプロセスを以下に説明する。約4wt%の染料、例えばアシッドレッド94を、約75wt%のラテックス、例えば乳化重合又は分散重合によって形成されたスチレン/アクリル酸ブチルに組み入れる。初めに、スチレン/アクリル酸ブチルのモノマーを乳化重合により重合させて約100nmから約200nmまでの粒子を形成する。次にこれらの粒子を約48時間の間凍結乾燥機内に置く。ラテックス粒子を、超音波槽を用いて脱イオン水 (DI) 中に分散させる。次にこの溶液を可変容積セルに移し、そこで所望の染料、及び約1wt%の界面活性剤、例えばポリエチレンオキシド/ポリプロピレンオキシドブロックコポリマー (PLURONIC F108) をラテックス分散液に添加する。セルを密閉し、約350グラムの超臨界CO₂を添加する。ひとたび超臨界CO₂が添加されると、セルを加圧し、マグネチックスターラーを用いて超臨界CO₂及び水を乳化する。混合物は約10時間攪拌することができる。染料がラテックス内に組み入れられた後、即ち約12時間後、発泡を最少にするようにCO₂をゆっくり排気する。あらゆる過剰の未反応染料を除去するために、ラテックス染料混合物を無水エタノールで洗浄液が無色になるまで洗浄する。これらの染色されたラテックス粒子をDI水中に再分散させ、Chemglass Life Sciencesから市販されている4リットルのガラス底反応器のような反応器に入れる。さらに、ワックスをラテックス染料混合物に添加することができる。次に、混合物を、例えばポリ塩化アルミニウムのような凝固剤による高剪断条件において約20分間均質化する。

【0066】

30

次に混合物を、粒径がラテックス・シェルの添加のために十分 (例えば約3.0μmから約7.0μmまで) になるまで所定の時間の間凝集させる。ラテックス・シェルを安定化するまで添加し、次いで粒子を、最適な粒径に達するまでさらに成長させる。次に凝集を、例えば水酸化ナトリウム又は塩化アンモニウムのような塩基を添加することにより停止させる。約20分後、このバッチを、約85から約100までの融合温度に加熱し、所望の形状に応じて約1時間から約8時間までの間その高温に保持する。次に粒子バッチを約60の低温まで冷却し、そのpHを、塩基を用いて約8に調節する。次に粒子バッチをふるいにかけ、DI水で数回洗浄し、次いで酸で調整した洗浄水で洗浄した後、最終的にDI水で洗浄する。このバッチを乾燥させ、機械試験用の選択された一組の添加剤とブレンドする。

【0067】

40

上で開示された及び他の特徴及び機能、又はそれらの代替技術は、多くの他の異なるシステム又は用途と望ましく組み合せ得ることが理解されるであろう。さらに、当業者であれば、後で、現在は予想又は予測されていない様々な代替技術、修正、変形態様、又は改

50

良を本明細書に行なうことができ、これらはさらに、下記の特許請求の範囲に包含されることが意図される。特許請求の範囲において特に記載されていない限り、特許請求の範囲のステップ又は構成要素は、いずれの特定の順序、数、位置、大きさ、形状、角度、色、又は材料に関して、明細書又は如何なる他の特許請求の範囲からも示唆又は意味されるべきではない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 8 J 3/16 C E T
C 0 8 J 3/16 C F D

(74)代理人 100109070

弁理士 須田 洋之

(74)代理人 100109335

弁理士 上杉 浩

(72)発明者 マウラ エイ スウェニー

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14617 アイロンデコイト ノブ ヒル 152

(72)発明者 グラジーナ イー クミエチク ラウリノヴィツツ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14450 フェアポート ウィンディング ブルック ドラ
イブ 14

(72)発明者 ロバート ディー ベイリー

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14450 フェアポート カーター ロード 2172

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2004-161824 (JP, A)

特開2001-312098 (JP, A)

特開2006-133470 (JP, A)

特開2006-227379 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 G 9 / 0 8

C 0 8 J 3 / 0 0