

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7034807号

(P7034807)

(45)発行日 令和4年3月14日(2022.3.14)

(24)登録日 令和4年3月4日(2022.3.4)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 G	9/097(2006.01)	G 0 3 G	9/097	3 6 5
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 2 5
G 0 3 G	9/08 (2006.01)	G 0 3 G	9/087	3 3 1
C 0 8 L	25/08 (2006.01)	G 0 3 G	9/08	3 8 1

請求項の数 10 (全29頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2018-71769(P2018-71769)
(22)出願日	平成30年4月3日(2018.4.3)
(65)公開番号	特開2018-189949(P2018-189949 A)
(43)公開日	平成30年11月29日(2018.11.29)
審査請求日	令和3年4月2日(2021.4.2)
(31)優先権主張番号	15/499,217
(32)優先日	平成29年4月27日(2017.4.27)
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

(73)特許権者	596170170 ゼロックス コーポレーション XEROX CORPORATION アメリカ合衆国 コネチカット州 068 51-1056 ノーウォーク メリット 7201
(74)代理人	100094569 弁理士 田中 伸一郎
(74)代理人	100109070 弁理士 須田 洋之
(74)代理人	100067013 弁理士 大塚 文昭
(74)代理人	100086771 弁理士 西島 孝喜
(74)代理人	100109335

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プリン誘導体を備える反可塑剤を含むトナー組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

コアと、前記コア上に配置されたシェルとを有する粒子

を備える組成物であって、

前記コアが、

任意選択の第1の反可塑剤と、

第1のスチレン-アクリレート樹脂と

を備え、

前記シェルが、

任意選択の第2の反可塑剤と、

第2のスチレン-アクリレート樹脂と

を備え、

前記粒子が、前記第1の反可塑剤または前記第2の反可塑剤の少なくとも1つを含み、さら

に、前記第1の反可塑剤または前記第2の反可塑剤の少なくとも1つがプリン誘導体を

備える、

組成物。

【請求項2】

前記トナー粒子が、0.940~0.980の円形度を有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記コアがポリエステル樹脂をさらに備える、請求項1に記載の組成物。

【請求項 4】

前記コアが、前記トナー粒子の重量の 0.1 重量% ~ 5 重量% の量で前記第 1 の反可塑剤を備える、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記シェルが、前記トナー粒子の重量の 0.1 重量% ~ 5 重量% の量で前記第 2 の反可塑剤を備える、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記コアが前記第 1 の反可塑剤を備え、前記シェルが前記第 2 の反可塑剤を備え、さらに、前記第 1 の反可塑剤が前記第 2 の反可塑剤と同一または異なる、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 7】

コアと前記コア上に配置されたシェルとを有するトナー粒子を備えるトナー組成物であって、

前記コアが、

前記トナー粒子の総重量の 0.1 重量% ~ 5 重量% の量のカフェインと、

第 1 のスチレン - アクリレート樹脂と、

ポリエステル樹脂と

を備え、

前記シェルが、

前記トナー粒子の総重量の 0.1 重量% ~ 5 重量% の量のカフェインと、

第 2 のスチレン - アクリレート樹脂と

を備える、トナー組成物。

20

【請求項 8】

複数のトナー粒子を製造する方法であって、

樹脂と、任意選択の着色剤と、任意選択のワックスと、任意選択の第 1 の反可塑剤とを備えるエマルジョンを提供するステップであって、前記樹脂が第 1 のスチレン - アクリレート樹脂とポリエステル樹脂とを備える、ステップと、

粒子コアを形成するために前記エマルジョンを凝集させるステップと、

粒子を形成するために前記粒子コア上にシェルを形成するステップであって、前記シェルが任意選択の第 2 の反可塑剤と第 2 のスチレン - アクリレート樹脂とを備える、ステップと、

30

65 ~ 80 の温度、および 3.5 ~ 6.0 の pH で前記粒子を合体させるステップとを備え、

前記任意選択の第 1 の反可塑剤と前記任意選択の第 2 の反可塑剤の少なくとも 1 つがプリン誘導体を備え、さらに、前記トナー粒子が 0.955 ~ 0.980 の円形度を有する、方法。

【請求項 9】

前記コアが、前記トナー粒子の重量の 0.1 重量% ~ 5 重量% の量で前記第 1 の反可塑剤を備え、前記シェルが、前記トナー粒子の重量の 0.1 重量% ~ 5 重量% の量で前記第 2 の反可塑剤を備える、請求項 8 に記載の方法。

40

【請求項 10】

前記コアが、前記組成物の総重量の 2.0 重量% ~ 6.0 重量% の量で前記第 1 のスチレン - アクリレート樹脂を備え、前記シェルが、前記組成物の総重量の 5 重量% ~ 2.0 重量% の量で前記第 2 のスチレン - アクリレート樹脂を備える、請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、コア - シェル型構造とコアおよび / またはシェル中にプリン誘導体反可塑剤とを有するトナー粒子を含むトナー組成物に関する。より詳細には、本明細書の実施形態は、ハイブリッドトナー組成物に関する。本開示において記載されるトナー組成物は、トナ

50

一粒子の円形度を制御する（例えば、低下させる）ことによってトナーブロッキング現象を防止する。トナーブロッキングを回避することにより、転写効率、現像性、クリーニング性および流動性が向上し、最終的に良好な印刷品質が得られる。より具体的には、トナー粒子の円形度を「低下させる」とは、円形度測定値に変換して1.00未満、より具体的には0.980以下、または0.940～0.980の球形に満たないトナー粒子を設計することを意味する。

【背景技術】

【0002】

粉碎法を用いてトナーを調製する場合、粉碎工程中にトナーの表面にワックスが埋め込まれて外方にはみ出すことは避けられない。これは、トナーブロッキング現象と呼ばれるものを引き起こし、低画質およびトナーの貯蔵安定性の低下を引き起こす。ブロッキングは、トナーが高温に曝されその表面が軟化し、トナー粒子が合体または互いに付着する現象である。ブロッキングが発生すると、貯蔵中または現像ユニット内の流動性が急激に低下し、トナーを現像ローラへ搬送することが困難になり、画質に悪影響を及ぼすことがある。

10

【0003】

トナーのブロッキング現象を防止するために当該分野で様々な試みがなされているが、成功していない。例えば、ポリエステルの高いパーセンテージ量（例えば、40重量%）をスチレン/アクリレートで置換しても、トナー円形度を低下させるのには役立たなかった。同様に、トナー製造プロセスの条件を変えること、例えば、合体温度を低下させること、または合体pHを高めることは、トナーの表面形態を悪化させ半滑らかさから非常に粗いものに変えるだけであり、トナー円形度を変化させなかった。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

したがって、定着特性のために適切な分子量を維持しながら、トナー組成物中のトナーブロッキング現象を防止する必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本明細書に示す実施形態によれば、コアと、コア上に配置されたシェルとを有する粒子を備える組成物が提供され、コアは任意選択の第1の反可塑剤と、第1のスチレン-アクリレート樹脂とを備え、シェルは任意選択の第2の反可塑剤と、第2のスチレン-アクリレート樹脂とを備え、

30

粒子が第1の反可塑剤または第2の反可塑剤の少なくとも1つを含み、さらに、第1の反可塑剤または第2の反可塑剤の少なくとも1つがプリン誘導体を備える。

【0006】

特定の実施形態では、コアと、コア上に配置されたシェルとを有するトナー粒子を備えるトナー組成物が提供され、コアは、トナー粒子の総重量の約0.1重量%～約5重量%の量のカフェインと、第1のスチレン-アクリレート樹脂と、ポリエステル樹脂とを備え、シェルは、トナー粒子の総重量の約0.1重量%～約5重量%の量のカフェインと、第2のスチレン-アクリレート樹脂とを備える。

40

【0007】

他の実施形態では、樹脂、任意選択の着色剤、および任意選択のワックス、および任意選択の第1の反可塑剤を備えるエマルションを提供するステップであって、樹脂が第1のスチレン-アクリレート樹脂とポリエステル樹脂とを備えるステップと、粒子コアを形成するためにエマルションを凝集させるステップと、粒子を形成するために粒子コア上にシェルを形成するステップであって、シェルが任意選択の第2の反可塑剤と第2のスチレン-アクリレート樹脂とを備えるステップと、約65～約80の温度、および約3.5～約6.0のpHで粒子を凝集させるステップであって、任意選択の第1の反可塑剤および任意選択の第2の反可塑剤の少なくとも1つがプリン誘導体を備え、さらに、トナー粒子が約0.955～約0.980の円形度を有するステップとを備える、複数のトナー粒子

50

を製造する方法を含むトナー製造方法が提供される。

【 0 0 0 8 】

本実施形態のより良い理解のために、添付図面を参照することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1】図 1 は、非晶質領域内にクラスター化されたポリマー鎖分子のフレームフォーマットを示す図である。分子が集まるときに（赤い楕円で示すように）間隙が作られる。これらの間隙は自由体積と呼ばれる。

【図 2】図 2 は、本開示の一実施形態によるプリン誘導体（カフェイン）と混合されたポリマー分子のクラスターを示す図である。

10

【図 3】図 3 は、様々な円形度を有し、かつハイブリッドトナー粒子の SEM 画像を伴う、本実施形態によるハイブリッドトナーのグラムにおけるデルタ重量損失を示すグラフである。

【図 4 A】図 4 A は、本開示の反可塑剤を含まずに作製された比較例 1 のハイブリッドトナーの形態を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【図 4 B】図 4 B は、本開示の反可塑剤を含まずに作製された比較例 1 のハイブリッドトナーの形態を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【図 5 A】図 5 A は、本開示の反可塑剤を含まずに作製された比較例 2 のハイブリッドトナーの形態を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

20

【図 5 B】図 5 B は、本開示の反可塑剤を含まずに作製された比較例 2 のハイブリッドトナーの形態を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【図 6 A】図 6 A は、本開示の反可塑剤を含まずに作製された比較例 3 のハイブリッドトナーの形態を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【図 6 B】図 6 B は、本開示の反可塑剤を含まずに作製された比較例 3 のハイブリッドトナーの形態を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【図 7 A】図 7 A は、本開示の一実施形態によるハイブリッドトナー（シェル中に 2 % のカフェインを含有する）の形態を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【図 7 B】図 7 B は、本開示の一実施形態によるハイブリッドトナー（シェル中に 2 % のカフェインを含有する）の形態を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【図 8 A】図 8 A は、本開示の一実施形態によるハイブリッドトナー（コア中に 1 . 1 % のカフェインを含有する）の形態を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

30

【図 8 B】図 8 B は、本開示の一実施形態によるハイブリッドトナー（コア中に 1 . 1 % のカフェインを含有する）の形態を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

以下の説明では、本明細書に開示された本実施形態の範囲から逸脱することなく、他の実施形態を利用することができ、構造的および動作的変更を行うことができることが理解される。

【 0 0 1 1 】

本明細書および添付の特許請求の範囲において、「a」、「an」および「the」などの単数形は、その内容が明確に指示しない限り、複数形を含む。本明細書中に開示される全ての範囲は、具体的に示されない限り、全ての終点および中間値を含む。

40

【 0 0 1 2 】

約 0 . 9 4 0 ~ 約 0 . 9 8 0、約 0 . 9 5 5 ~ 約 0 . 9 8 0、または約 0 . 9 6 8 ~ 約 0 . 9 7 9 などの所望の低い円形度は、本開示のハイブリッドトナーでは得られないことが判明した。理論に拘泥するものではないが、乳化凝集トナーを調製するプロセスの間に、スチレン - アクリレート樹脂シェルが適切に合体する温度に達すると、スチレン - アクリレートコアは、St - Ac 樹脂シェルが確実に合体して高い円形度をもたらすのに必要な温度で粘度が低下する。高い円形度は、例えば不十分なブレードクリーニングにつながるものが当該技術分野において知られている。広範囲にわたる研究が行われており、その結

50

果、円形度が 0.979 以下のハイブリッドトナーは、トリクルポートを有する現像剤ハウジングからの現像剤損失などの問題を防ぐ可能性があることが実証されている。高度に球状のトナー粒子（例えば、 > 0.995 または > 0.980 ）は、「高度に球状」よりも球状でないトナー粒子と比較して、低い粘度を示し、したがって、現像剤が設計意図以上にトリクルポートから流出する可能性がある。設計意図は、現像剤ハウジングに現像剤が多すぎると、トリクルポートを通して空にし、現像剤の安定レベルに達することである。補充液が流入すると、定常状態になり、補充液の流入が現像剤の流出と一致する。トナー円形度が 0.979 以下の場合には、ハイブリッドトナー現像剤が安定な平衡に達せず、ハウジング内で現像剤量が減少し続ける。したがって、現像剤の損失は過度であり、多量の現像剤が無駄になる可能性がある。

10

【0013】

したがって、ハイブリッドトナーが滑らかな表面および良好な定着ラチチュード、特に定着ロールへのモトルおよび HOT オフセット、および良好なブロッキングおよび帯電を示す、必要とされるより低い円形度（0.979 以下）を有するハイブリッドトナーを提供する必要がある。滑らかな表面は、トナー表面の $> 90\%$ が平均表面平面の上および / または下 $500\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の範囲に表面突起を含まないものである。良好なブロッキングは、本明細書では少なくとも 52、実施形態では > 53 と定義される。良好な定着ラチチュードは、本明細書では、折り目最小定着温度と、少なくとも > 40 、実施形態では > 50 のモトルおよび HOT オフセット温度との間の差として定義される。

【0014】

20

本開示は、樹脂の反可塑化を助長し、それによってトナー粒子の円形度を低下させる反可塑剤としての 1 種以上のプリン誘導体を含む組成物を提供する。本トナー粒子のトナー円形度は、約 0.940 ~ 約 0.995、約 0.955 ~ 約 0.980 または約 0.968 ~ 約 0.979 の範囲である。本開示の反可塑剤をトナー粒子に添加すると、トナー性能を損なうことなく滑らかな表面を維持しながら、トナー粒子の円形度を低下させることができる。

【0015】

典型的なハイブリッドトナーはポリエステル樹脂とスチレン - アクリレート樹脂の両方を含む。例えば、ハイブリッドトナーは、スチレン / アクリレートシェルと、スチレン - アクリレートコポリマーおよび非晶質ポリエステルを備えるコアとを含むことができる。トナーのポリエステル部分は、スチレン / アクリレート部分と比較してはるかに低い粘度および高い分子移動度を有する。プリン誘導体などの低分子量有機化合物をトナーコアに添加して、ポリマーの反可塑化を助長することができる。反可塑性樹脂は、その純粋なまたは整ったバージョンよりも高いモジュラス、高い極限強度、低い極限伸びおよびより低いガラス転移温度を有する樹脂として説明される。最終的に、反可塑性樹脂の特性は、その分子移動度またはその動きの減少に起因する。ポリマー樹脂に小分子（本開示のプリン誘導体など）を添加すると、より高密度に再配列するのに十分な移動度を可能にしつつ、フェニル環の反転を抑制するのにちょうど十分なだけ空隙を充填することによって、ポリマー鎖の移動度を減少させることができる。S. Anderson、E. Grulke、P. De Lassus、P. Smith、C. Kocher および B. Landes「A Model for Antiplasticization in Polystyrene」、Macromolecules, vol. 28, pp. 2944 - 2954, 1995 を参照。本開示の発明者らは、プリン誘導体の化合物をトナー中に含めることにより、シェルの質感を損なうことなくコア材料の粘度を低下させ球状化を遅らせることができることを発見した。したがって、本開示の反可塑剤（すなわち、プリン誘導体）の添加は、滑らかな表面を維持しトナー性能を損なわないようにしながら、トナー粒子の円形度を低下させる可能性がある。

30

40

【0016】

図 1 は、非晶質領域にクラスター化された樹脂鎖分子を示す。分子が集まると（楕円で示すように）空隙が形成され、これらの空隙は自由体積と呼ばれる。本実施形態の反可塑剤

50

は、ポリマー鎖の自由体積空間に浸透することを可能にするプリン誘導体のような有機小分子であってもよい。図2は、カフェインがポリエステル中のテレフタレート基と同様の平面三次元構造をとる、本開示の一実施形態によるカフェインと混合されたポリマー分子のクラスターを示す。仮説は、カフェイン分子が環の反転を妨げるようにテレフタレート基と実際に相互作用するように、カフェインとテレフタレート基との間に相乗的な誘引が存在するということである。

【0017】

プリン誘導体の添加による制御された円形度の1つの利点は、トリクルポートから逃げる高流動の(「滑りやすい」)トナーによる現像剤の浪費の削減である。図3は、様々な程度の円形度を有するハイブリッドトナーのグラムにおけるデルタ重量損失を示す。一般的な傾向として、0.975を超えるトナー(生産トナー仕様のハイエンド)においてトリクルポートから最大の損失があることが確認されている。

10

【0018】

本開示の反可塑剤は、トナー粒子のコア、シェル、またはコアとシェルの両方に含まれてもよい。1種以上の反可塑剤を組成物のコアに組み込むことができ、1種以上の反可塑剤を組成物のシェルに組み込むことができ、または1種以上の反可塑剤を組成物のコアおよびシェルの両方に組み込むことができる。実施形態において、コアは、第1の反可塑剤を含む。実施形態において、シェルは、第2の反可塑剤を含む。第1の反可塑剤は、第2の反可塑剤と同じであっても異なってもよい。第1の反可塑剤は、1種以上の反可塑剤を含んでいてもよい。第2の反可塑剤は、1種以上の反可塑剤を含んでいてもよい。実施形態において、本開示の組成物は、トナー組成物である。

20

【0019】

本実施形態の適切なプリン誘導体反可塑剤の例には、限定されるものではないが、プリン、アデニン、グアニン、ヒポキサンチン、キサンチン、1-メチルキサンチン、3-メチルキサンチン、7-メチルキサンチン、テオフィリン、パラキサンチン、テオブロミン、カフェイン、尿酸、1,3,7-トリメチル酪酸、テアクリン、libertine、methyllibertine、イソグアニン、およびそれらの混合物が挙げられる。

【0020】

コアに含まれる第1の反可塑剤の量は、トナー組成物の総重量を基準にして約0.1重量%~約5重量%、約0.2重量%~約4重量%、または約0.5重量%~約3重量%であり得る。シェルに含まれる第2の反可塑剤の量は、トナー組成物の総重量を基準にして約0.1重量%~約5重量%、約0.2重量%~約4重量%、または約0.5重量%~約3重量%であり得る。組成物中の反可塑剤の総量(すなわち、第1の反可塑剤+第2の反可塑剤)は、トナー組成物の総重量を基準にして約0.1重量%~約10重量%、約0.2重量%~約6重量%、または約0.5重量%~約5重量%であり得る。

30

【0021】

スチレン-アクリレート樹脂

コアは、第1のスチレン-アクリレート樹脂を含むことができる。シェルは、第2のスチレン-アクリレート樹脂を含むことができる。コア中の第1のスチレン-アクリレート樹脂およびシェル中の第2のスチレン-アクリレート樹脂は、同じであっても異なってもよい。

40

【0022】

第1および第2のスチレン-アクリレート樹脂用の具体的なポリマーの例示としての例には、例えば、ポリ(スチレン-n-ブチルアクリレート)、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート)、ポリ(スチレン-アルキルメタクリレート)、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アルキルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(アルキルメタクリレート-アルキルアクリレート)、ポリ(アルキルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(アルキルアクリレート-アクリロニトリル-

50

アクリル酸)、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-イソプレン)、ポリ(メチルスチレン-イソプレン)、ポリ(メチルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(エチルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(プロピルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(ブチルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(メチルアクリレート-イソプレン)、ポリ(エチルアクリレート-イソプレン)、ポリ(プロピルアクリレート-イソプレン)、ポリ(ブチルアクリレート-イソプレン)、ポリ(スチレン-プロピルアクリレート)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-メタクリル酸)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-アクリロニトリル)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン-アクリル酸)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(メチルスチレン-ブタジエン)、ポリ(スチレン-ブタジエン-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン-メタクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-メタクリル酸)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-アクリロニトリル)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(スチレン-イソプレン)、ポリ(スチレン-ブチルメタクリレート)、ポリ(スチレン-ブチルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(ブチルメタクリレート-ブチルアクリレート)、ポリ(ブチルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(アクリロニトリル-ブチルアクリレート-アクリル酸)、およびそれらの混合物が挙げられる。上述のポリマー中のアルキル基は、任意のアルキル基であってもよく、特に、例えば、メチル、エチル、プロピルおよびブチルを含むC₁~C₁₂アルキル基であってもよい。アリール基としては、当該分野で公知の任意のアリール基を用いることができる。

【0023】

実施形態において、コアのスチレン-アクリレート樹脂は、15k~70kの範囲の重量平均分子量(M_w)値を有する。実施形態において、コアのスチレンアクリレート樹脂は、10k~60kの範囲の数平均分子量(M_n)値を有する。実施形態において、コアのスチレンアクリレート樹脂は、1.5~10の範囲の多分散指数(M_w/M_n)値を有する。実施形態において、シェルのスチレン-アクリレート樹脂は、15k~70kの範囲の重量平均分子量(M_w)値を有する。実施形態において、シェルのスチレンアクリレート樹脂は、10k~60kの範囲の数平均分子量(M_n)値を有する。実施形態において、シェルのスチレンアクリレート樹脂は、1.5~10の範囲の多分散指数(M_w/M_n)値を有する。

【0024】

実施形態において、コア中のスチレン-アクリレート樹脂およびシェル中のスチレン-アクリレート樹脂は、独立してスチレン-アルキルアクリレート、より具体的にはスチレン-ブチルアクリレートポリマーなどのスチレン-ブチルアクリレートポリマーであってもよい。

【0025】

実施形態において、コア中のスチレン-アクリレート樹脂は、スチレンおよびn-ブチルアクリレートを含む。実施形態において、シェル中のスチレン-アクリレート樹脂は、スチレンおよびn-ブチルアクリレートを含む。

【0026】

実施形態において、コア中のスチレン-アクリレート樹脂およびシェル中のスチレン-アクリレート樹脂はそれぞれ、スチレンモノマーおよびアクリルモノマーを含む。本明細書

で使用される場合、「スチレンモノマー」という用語は、スチレンそのもの、ならびに3-クロロスチレン、2,5-ジクロロスチレン、4-ブロモスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-メトキシスチレンなど、1つ以上の置換を含むスチレンを意味する。

【0027】

本明細書で使用される「アクリル酸モノマー」という用語は、アクリル酸、メタクリル酸、および β -CEAを意味する。本明細書で使用される「アクリル酸エステルモノマー」という用語は、アクリル酸とメタクリル酸のエステルを意味する。アクリル酸エステルモノマーには、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレートおよびメチルメタクリレートが含まれるが、これらに限定されない。特定の実施形態では、アクリル酸エステルモノマーはn-ブチルアクリレートである。

10

【0028】

実施形態において、スチレンモノマーは、組成物の総重量の約4～約50重量%、または約7～約40重量%の量でコア中に存在する。実施形態において、アクリル酸エステルモノマーは、組成物の総重量の約1～約30重量%、または約2～約18重量%の量でコア中に存在する。実施形態において、スチレンモノマーは、組成物の総重量の約4～約40重量%、または約6～約30重量%の量でシェル中に存在する。実施形態において、アクリル酸エステルモノマーは、組成物の総重量の約0.5～約30重量%、または約1～約25重量%の量でシェル中に存在する。

【0029】

20

実施形態において、第1のスチレン-アクリレート樹脂は、組成物の総重量の約7～約60重量%、約10～約50重量%、約20～約45重量%、または約25～約40重量%の量でコア中に存在する。実施形態において、第2のスチレン-アクリレート樹脂は、組成物の総重量の約3～約20重量%、約5～約15重量%、約8～約13重量%の量でシェル中に存在する。

【0030】

コア中のスチレン-アクリレート樹脂は、約100nm～約250nm、約100nm～約140nm、約140nm～約200nm、または約140～約250nmの平均粒径を有することができる。

【0031】

30

シェル中のスチレン-アクリレート樹脂は、約100nm～約250nm、約100nm～約140nm、約140nm～約200nm、または約140～約250nmの平均粒径を有することができる。

【0032】

非晶質ポリエステル樹脂

本開示のトナー組成物は、非晶質ポリエステル樹脂を備えるコア粒子を含む。非晶質樹脂は、任意選択の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てもよい。非晶質ポリエステルの調製に利用される二酸ビニルまたはジエステルビニルを含む二酸またはジエステルの例には、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、フマル酸、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、シス-1,4-ジアセトキシ-2-ブテン、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、コハク酸、コハク酸無水物、ドデシルコハク酸、ドデシルコハク酸無水物、グルタル酸、グルタル酸無水物、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、フタル酸無水物、ジエチルフタレート、コハク酸ジメチル、フマル酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、ドデシルコハク酸ジメチル、およびこれらの組み合わせなどのジカルボン酸またはジエステルが含まれる。有機二酸またはジエステルは、例えば、樹脂の約40～約60モル%、ある実施形態では樹脂の約42～約52モル%、ある実施形態では樹脂の約45～約50モル%の量で存在してもよい。

40

50

【 0 0 3 3 】

非晶質ポリエステルの生成に利用できるジオールの例には、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、ヘプタンジオール、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、およびこれらの組み合わせが含まれる。選択される有機ジオールの量は、変化させることができ、例えば、樹脂の約 40 ~ 約 60 モル%、ある実施形態では樹脂の約 42 ~ 約 55 モル%、ある実施形態では樹脂の約 45 ~ 約 53 モル%の量で存在してもよい。

10

【 0 0 3 4 】

結晶性ポリエステルまたは非晶質ポリエステルのいずれかを形成するのに利用できる重縮合触媒には、チタン酸テトラアルキル、ジブチルスズオキシドなどの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のテトラアルキルスズ、ブチルスズオキシド水酸化物などの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、およびそれらの混合物および組み合わせが挙げられる。このような触媒は、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またはジエステルを基準にして例えば約 0.01 モル% ~ 約 5 モル%の量で利用され得る。実施形態において、適切な非晶質樹脂には、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、これらの組み合わせなどが挙げられる。利用できる非晶質樹脂の例としては、アルカリスルホン化ポリエステル樹脂、分岐アルカリスルホン化ポリエステル樹脂、アルカリスルホン化ポリイミド樹脂、および分岐アルカリスルホン化ポリイミド樹脂が挙げられる。実施形態において有用であり得るアルカリスルホン化ポリエステル樹脂の例には、コポリ(エチレン - テレフタレート) - コポリ(エチレン - 5 - スルホ - イソフタレート)、コポリ(プロピレン - テレフタレート) - コポリ(プロピレン - 5 - スルホ - イソフタレート)、コポリ(ジエチレン - テレフタレート) - コポリ(ジエチレン - 5 - スルホ - イソフタレート)、コポリ(プロピレン - ジエチレン - テレフタレート) - コポリ(プロピレン - ジエチレン - 5 - スルホ - イソフタレート)、コポリ(プロピレン - ブチレン - テレフタレート) - コポリ(プロピレン - ブチレン - 5 - スルホ - イソフタレート)、コポリ(プロポキシ化ビスフェノール - A フマレート) - コポリ(プロポキシ化ビスフェノール - A - 5 - スルホ - イソフタレート)、コポリ(エトキシ化ビスフェノール - A - フマレート) - コポリ(エトキシ化ビスフェノール - A - 5 - スルホ - イソフタレート)、およびコポリ(エトキシ化ビスフェノール - A - マレエート) - コポリ(エトキシ化ビスフェノール - A - 5 - スルホ - イソフタレート)の金属またはアルカリ塩が含まれ、アルカリ金属は、例えばナトリウム、リチウムまたはカリウムイオンである。

20

30

【 0 0 3 5 】

実施形態では、上記のように、不飽和非晶質ポリエステル樹脂をラテックス樹脂として利用することができる。このような樹脂の例には、米国特許第 6,063,827 号で開示されているものが含まれる。例示的な不飽和非晶質ポリエステル樹脂には、限定されるものではないが、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アート)、ポリ(エトキシ化ビスフェノールコマレアート)、ポリ(ブチルオキシ化ビスフェノールコマレアート)、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アート)、ポリ(1, 2 - プロピレンマレアート)、ポリ(プロ

40

50

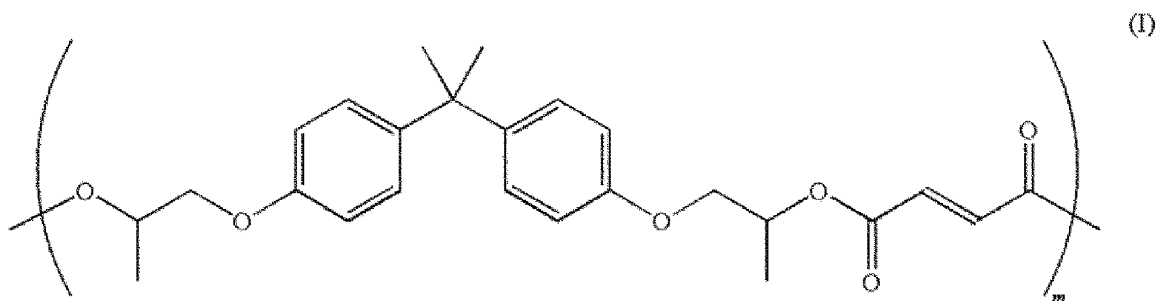
ポキシ化ビスフェノールコイタコネート)、ポリ(エトキシ化ビスフェノールコイタコネート)、ポリ(ブチルオキシ化ビスフェノールコイタコネート)、ポリ(プロポキシ化ビスフェノールコイタコネート)、ポリ(1,2-プロピレンイタコネート)、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0036】

実施形態において、適切なポリエステル樹脂は、以下の式(I)を有するポリ(プロポキシ化ビスフェノールAコフマレート)樹脂などの非晶質ポリエステルであってもよい。

【0037】

【化1】



10

【0038】

mは約5～約1000であってもよい。このような樹脂およびその生産プロセスの例には、米国特許第6,063,827号に開示されているものが含まれる。

【0039】

ラテックス樹脂として利用できる直鎖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SPARIIの商品名で入手可能である。利用することができる、かつ市販されている他のプロポキシ化ビスフェノールAフマレート樹脂には、花王株式会社(日本)のGTUFおよびFPESL-2、およびReichhold、Research Triangle Park、N.C.のEM181635などがある。

【0040】

実施形態において、樹脂コーティングとして利用される樹脂は、約30～約80、実施形態では約35～約70のガラス転移温度を有することができる。さらなる実施形態では、樹脂コーティングとして利用される樹脂は、約130で約10～約1,000,000 Pa・s、実施形態では約20～約100,000 Pa・sの熔融粘度を有することができる。

【0041】

非晶質ポリエステル樹脂は、例えば、トナーの総重量の約10～約95重量%、実施形態ではトナーの総重量の約20～約80重量%、または約40～約70重量%の量でコア中に存在してもよい。

【0042】

結晶性ポリエステル樹脂

「結晶性ポリエステル樹脂」とは、示差走査熱量測定(DSC)において、階段状の吸熱量変動ではなく、明確な吸熱ピークを示すものを指す。但し、結晶性ポリエステル主鎖と少なくとも1つの他の成分とを共重合させて得られるポリマーも、他の成分が50重量%以下であれば結晶性ポリエステルと呼ぶ。

【0043】

結晶性ポリエステル樹脂は、多くの供給源から入手可能であり、重縮合触媒の存在下で有機ジオールと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することができる。一般的に、有機ジオールと有機二酸との化学量論的等モル比が利用されるが、有機ジオールの沸点が約180～約230である場合、過剰量のジオールを利用し、か

20

30

40

50

つ重縮合プロセス中に除去することができる。利用される触媒の量は様々であり、例えば樹脂の約 0.01 ~ 約 1 モル%の量で選択することができる。さらに、有機二酸の代わりに、有機ジエステルも選択することができ、アルコール副生成物が生成される。

【0044】

有機ジオールの例には、約 2 ~ 約 36 個の炭素原子を有する脂肪族ジオール、例えば 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、1, 6 - ヘキサンジオール、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 - ドデカンジオールなど、およびアルカリスルホ脂肪族ジオール、例えばナトリウム 2 - スルホ - 1, 2 - エタンジオール、リチオ 2 - スルホ - 1, 2 - エタンジオール、カリウム 2 - スルホ - 1, 2 - エタンジオール、ナトリウム 2 - スルホ - 1, 3 - プロパンジオール、リチオ 2 - スルホ - 1, 3 - プロパンジオール、カリウム 2 - スルホ - 1, 3 - プロパンジオール、それらの混合物などが挙げられる。脂肪族ジオールは、例えば樹脂の約 45 ~ 約 50 モル%の量で選択され、アルカリスルホ脂肪族ジオールは、樹脂の約 1 ~ 約 10 モル%の量で選択することができる。

【0045】

結晶性ポリエステル樹脂の調製のために選択される有機二酸また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、シクロヘキサンジカルボン酸、マロン酸およびメサコン酸、それらのジエステルまたは無水物、およびアルカリスルホ - 有機二酸、例えばジメチル - 5 - スルホ - イソフタレート、ジアルキル - 5 - スルホ - イソフタレート - 4 - スルホ - 1, 8 - ナフタレン酸無水物、4 - スルホ - フタル酸、ジメチル - 4 - スルホ - フタレート、ジアルキル - 4 - スルホ - フタレート、4 - スルホフェニル - 3, 5 - ジカルボメトキシベンゼン、6 - スルホ - 2 - ナフチル - 3, 5 - ジカルボメトキシ - オキシベンゼン、スルホ - テレフタル酸、ジメチル - スルホ - テレフタレート、5 - スルホ - イソフタル酸、ジアルキル - スルホ - テレフタレート、スルホエタンジオール、2 - スルホプロパンジオール、2 - スルホブタンジオール、3 - スルホペンタンジオール、2 - スルホヘキサンジオール、3 - スルホ - 2 - メチル - ペンタンジオール、2 - スルホ - 3, 3 - ジメチルペンタンジオール、スルホ - p - ヒドロキシ安息香酸、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 2 - アミノエタンスルホネートのナトリウム、リチウムまたはカリウム塩、またはそれらの混合物が挙げられる。有機二酸は、例えば樹脂の約 40 ~ 約 50 モル%の量で選択され、アルカリスルホ脂肪族二酸は、樹脂の約 1 ~ 約 10 モル%の量で選択することができる。第 3 ラテックス分岐非晶質樹脂としては、アルカリスルホン化ポリエステル樹脂を選択することができる。適切なアルカリスルホン化ポリエステル樹脂の例には、コポリ(エチレン - テレフタレート) - コポリ(エチレン - 5 - スルホ - イソフタレート)、コポリ(プロピレン - テレフタレート) - コポリ(プロピレン - 5 - スルホ - イソフタレート)、コポリ(ジエチレン - テレフタレート) - コポリ(ジエチレン - 5 - スルホ - イソフタレート)、コポリ(プロピレン - ジエチレン - テレフタレート) - コポリ(プロピレン - ジエチレン - 5 - スルホ - イソフタレート)、コポリ(プロピレン - ブチレン - テレフタレート) - コポリ(プロピレン - ブチレン - 5 - スルホ - イソフタレート)、コポリ(プロポキシ化ビスフェノール - A - フマレート) - コポリ(プロポキシ化ビスフェノール - A - 5 - スルホ - イソフタレート)、コポリ(エトキシ化ビスフェノール - A - フマレート) - コポリ(エトキシ化ビスフェノール - A - 5 - スルホ - イソフタレート)、およびコポリ(エトキシ化ビスフェノール - A - マレエート) - コポリ(エトキシ化ビスフェノール - A - 5 - スルホ - イソフタレート)の金属またはアルカリ塩が含まれ、アルカリ金属は、例えばナトリウム、リチウムまたはカリウムイオンである。

【0046】

結晶性系ポリエステル樹脂の例には、アルカリコポリ(5 - スルホ - イソフタロイル) -

コ - ポリ (エチレン - アジペート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (プロピレン - アジペート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (ブチレン - アジペート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (ペンチレン - アジペート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (オクチレン - アジペート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (エチレン - アジペート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (プロピレン - アジペート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (ブチレン - アジペート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (ペンチレン - アジペート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (ヘキシレン - アジペート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (オクチレン - アジペート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (エチレン - コハク酸)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (ブチレン - コハク酸)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (ヘキシレン - コハク酸)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (オクチレン - コハク酸)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (エチレン - セバケート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (プロピレン - セバケート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (ブチレン - セバケート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (ペンチレン - セバケート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (ヘキシレン - セバケート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (オクチレン - セバケート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コ - ポリ (エチレン - アジペート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (プロピレン - アジペート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (ブチレン - アジペート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (ペンチレン - アジペート)、アルカリコポリ (5 - スルホ - イソフタロイル) - コポリ (ヘキシレン - アジペート)、ポリ (オクチレン - アジペート) が含まれ、アルカリは、ナトリウム、リチウムまたはカリウムの金属などである。実施形態において、アルカリ金属はリチウムである。

【0047】

結晶性ポリエステル樹脂は、例えば、トナー組成物の総重量の約5～約50重量%、実施形態ではトナー組成物の総重量の約10～約35重量%の量でコア中に存在してもよい。結晶性樹脂は、例えば約30～約120、実施形態では約50～約90の様々な融点を有することができる。結晶性樹脂は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で測定して例えば約1,000～約50,000、実施形態では約2,000～約25,000の数平均分子量 (M_n) を有していてもよく、ポリスチレン標準を使用するゲル浸透クロマトグラフィーで測定して例えば約2,000～約100,000、実施形態では約3,000～約80,000の重量平均分子量 (M_w) を有していてもよい。結晶性樹脂の分子量分布 (M_w / M_n) は、例えば、約2～約6、実施形態では約3～約4であり得る。

【0048】

界面活性剤

本開示によるラテックスおよびワックス分散液を調製するために任意の適切な界面活性剤を使用してもよい。エマルション系に依存して、任意の所望の非イオン性またはイオン性界面活性剤 (例えば、アニオン性またはカチオン性界面活性剤) が考慮され得る。

【0049】

適切なアニオン性界面活性剤の例には、限定されるものではないが、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレン硫酸ナトリウム、ジアルキルベンゼンアルキル硫酸塩およびスルホン酸塩、アビエチン酸 (abietic acid)、花王株式会社から入手可能な NEOGEN R (登録商標) および NEOGEN SC (登録商標)、Tayca Corp. から入手可能な Tayca Power (登録商標)、Dow Chemical Co. から入手可能な DOWFAX (登録商標) など、ならびにそれらの混合物が挙げられる。アニオン性界面活性剤は、任意の所望の量また

は有効量で使用してもよく、例えば、ラテックスポリマーを調製するために使用される全モノマーの少なくとも約 0.01 重量%、ラテックスポリマーを調製するために使用される全モノマーの少なくとも約 0.1 重量%、ラテックスポリマーを調製するために使用される全モノマーの約 10 重量%未満、ラテックスポリマーを調製するために使用される全モノマーの約 5 重量%未満であってもよいが、これらの範囲外であってもよい。

【0050】

適切なカチオン性界面活性剤の例には、限定されるものではないが、ジアルキルベンゼンアルキルアンモニウム塩化物、ラウリルトリメチルアンモニウム塩化物、アルキルベンジルメチルアンモニウム塩化物、アルキルベンジルジメチルアンモニウム臭化物、ベンザルコニウム塩化物、セチルピリジニウム臭化物、C₁₂、C₁₅、C₁₇トリメチルアンモニウム臭化物、4級化ポリオキシエチルアルキルアミンのハロゲン塩、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウム塩化物、Alkaryl Chemical Companyから入手可能なMIRAPOL（登録商標）およびALKAQUAT（登録商標）、Kao Chemicalsから入手可能なベンザルコニウム塩化物であるSANIZOL（登録商標）など、ならびにそれらの混合物が含まれる。

10

【0051】

適切な非イオン性界面活性剤の例には、限定されるものではないが、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（IGEPAL CA-210（登録商標）、IGEPAL CA-520（登録商標）、IGEPAL CA-720（登録商標）、IGEPAL CO-890（登録商標）、IGEPAL CO-720（登録商標）、IGEPAL CO-290（登録商標）、IGEPAL CA-210（登録商標）、ANTAROX 890（登録商標）およびANTAROX 897（登録商標）としてRhône-Poulencから入手可能）など、ならびにそれらの混合物が含まれる。

20

【0052】

開始剤

ラテックスプロセスおよびトナープロセスにおいては任意の適切な開始剤または開始剤の混合物を選択してもよい。実施形態において、開始剤は、公知のフリーラジカル重合開始剤から選択される。フリーラジカル開始剤は、フリーラジカル重合プロセスおよびその混合物を開始することができる任意のフリーラジカル重合開始剤であってもよく、このようなフリーラジカル開始剤は、約 30℃ 以上に加熱するとフリーラジカル種を提供することができる。

30

【0053】

水溶性フリーラジカル開始剤は乳化重合反応に使用されるが、他のフリーラジカル開始剤も使用することができる。適切なフリーラジカル開始剤の例には、限定されるものではないが、過酸化物、例えば過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過酸化アセチル、過酸化クミル、過酸化tert-ブチル、過酸化プロピオニル、過酸化ベンゾイル、過酸化クロルベンゾイル、過酸化ジクロロベンゾイル、過酸化プロモメチルベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、テトラリンヒドロペルオキシド、1-フェニル-2-メチルプロピル-1-ヒドロペルオキシドおよびtert-ブチルヒドロペルオキシド；ペルトリフェニルアセテート、tert-ブチルperformate；tert-ブチルペルアセテート；tert-ブチル過安息香酸；tert-ブチルペルフェニルアセテート；tert-ブチルペルメトキシアセテート；tert-ブチルper-N-（3-トルイル）カルバミン酸；過硫酸ナトリウム；過硫酸カリウム、アゾ化合物、例えば2,2'-アゾビスプロパン、2,2'-ジクロロ-2,2'-アゾビスプロパン、1

40

50

、1'-アゾ(メチルエチル)ジアセテート、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)-硝酸塩、2,2'-アゾビスイソブタン、2,2'-アゾビスイソブチルアミド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルプロピオネート、2,2'-ジクロロ-2,2'-アゾビスブタン、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート、1,1'-アゾビス(1-メチルブチロニトリル-3-スルホン酸ナトリウム)、2-(4-メチルフェニルアゾ)-2-メチルマロンジニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、3,5-ジヒドロキシメチルフェニルアゾ-2-メチルマロンジニトリル、2-(4-プロモフェニルアゾ)-2-アリルマロンジニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルバレロニトリル、ジメチル4,4'-アゾビス-4-シアノバレレート、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、1,1'-アゾビスシクロヘキサニトリル、2,2'-アゾビス-2-プロピルブチロニトリル、1,1'-アゾビス-1-クロロフェニルエタン、1,1'-アゾビス-1-シクロヘキシルカルボニトリル、1,1'-アゾビス-1-シクロヘプタンニトリル、1,1'-アゾビス-1-フェニルエタン、1,1'-アゾビスクメン、エチル4-ニトロフェニルアゾベンジルシアノアセテート、フェニルアゾジフェニルメタン、フェニルアゾトリフェニルメタン、4-ニトロフェニルアゾトリフェニルメタン、1'-アゾビス-1,2-ジフェニルエタン、ポリ(ビスフェノールA-4,4'-アゾビス-4-シアノペンタノエート)およびポリ(テトラエチレングリコール-2,2'-アゾビスイソブチレート)；1,4-ビス(ペンタエチレン)-2-テトラゼン；1,4-ジメトキシカルボニル-1,4-ジフェニル-2-テトラゼンなど；およびそれらの混合物が含まれる。

10

20

【0054】

より典型的なフリーラジカル開始剤としては、限定されるものではないが、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過酸化アセチル、過酸化クミル、過酸化tert-ブチル、過酸化プロピオニル、過酸化ベンゾイル、過酸化クロルベンゾイル、過酸化ジクロロベンゾイル、過酸化プロモメチルベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、ジイソプロピルペルオキシカーボネートなどが挙げられる。

【0055】

開始剤は、重合すべきモノマーの総重量を基準にして約0.1%~約5%、約0.4%~約4%、約0.5%~約3%の量で存在していてもよいが、より多いまたはより少ない量で存在してもよい。

30

【0056】

連鎖移動剤を任意選択的に使用して、ラテックスの重合度を制御し、それにより本開示によるラテックスプロセスおよび/またはトナープロセスの生成物ラテックスの分子量および分子量分布を制御してもよい。理解されるように、連鎖移動剤はラテックスポリマーの一部となり得る。

【0057】

連鎖移動剤

実施形態において、連鎖移動剤は、炭素-硫黄共有結合を有する。炭素-硫黄共有結合は、赤外吸収スペクトルにおいて500~800cm⁻¹の波数領域に吸収ピークを有する。ラテックスおよびラテックスから作られたトナーに連鎖移動剤を配合する場合、吸収ピークを例えば400~4000cm⁻¹の波数領域に変化させることができる。

40

【0058】

代表的な連鎖移動剤には、限定されるものではないが、n-プロピルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、n-アミルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-ヘプチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ノニルメルカプタン、n-デシルメルカプタンおよびn-ドデシルメルカプタンなどのn-C₃-15アルキルメルカプタン；イソプロピルメルカプタン、イソブチルメルカプタン、s-ブチルメルカプタン、tert-ブチルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、tert-ヘキサデシルメルカプタン、tert-ラウリルメルカプタン、tert-ノニルメルカプタン、tert-

50

オクチルメルカプタンおよび *tert*-テトラデシルメルカプタンなどの分岐アルキルメルカプタン；アリルメルカプタン、3-フェニルプロピルメルカプタン、フェニルメルカプタンおよびメルカプトトリフェニルメタンなどの芳香族環含有メルカプタンが含まれる。用語、メルカプタンおよびチオールは、C-SH基を意味するために互換的に使用され得る。

【0059】

このような連鎖移動剤の例には、限定されるものではないが、ドデカンチオール、ブタンチオール、イソオクチル-3-メルカプトプロピオネート、2-メチル-5-*t*-ブチル-チオフェノール、四塩化炭素、四臭化炭素なども含まれる。

【0060】

連鎖移動剤は、重合すべきモノマーの総重量を基準にして約0.1%～約7%、約0.5%～約6%、約1.0%～約5%の量で存在することができるが、より多いまたはより少ない量で存在してもよい。

【0061】

実施形態では、場合により、第1/第2モノマー組成物に分岐剤が含まれて、標的ラテックスの分岐構造を制御することがある。代表的な分岐剤としては、デカンジオールジアクリレート(ADOD)、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、ピロメリット酸およびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0062】

分岐剤は、重合すべきモノマーの総重量を基準にして約0%～約2%、約0.05%～約1.0%、約0.1%～約0.8%の量で存在することができるが、より多いまたはより少ない量で存在してもよい。

【0063】

本開示のラテックスプロセスおよびトナープロセスにおいて、乳化は、任意の適切なプロセス(例えば、高温での混合)によって行われてもよい。例えば、エマルジョン混合物は、約200～約400rpmに設定されたホモジナイザー中で、約40～約80の温度で約1分～約20分間混合され得る。

【0064】

任意のタイプの反応器を制限なく使用することができる。反応器は、その中の組成物を攪拌するための手段、例えばインペラを含むことができる。反応器は、少なくとも1つのインペラを含むことができる。ラテックスおよび/またはトナーを形成するために、反応器は、インペラが約10～約1,000rpmの有効混合速度で動作できるように、プロセス全体を通して動作させることができる。

【0065】

モノマーの添加が完了した後、ラテックスは、冷却前に一定時間、例えば約10～約300分間、条件を維持することによって安定化させることができる。必要に応じて、上記プロセスによって形成されたラテックスは、当該分野で公知の標準的な方法、例えば凝固、溶解および沈殿、濾過、洗浄、乾燥などによって、単離することができる。

【0066】

本開示のラテックスは、公知の方法によってトナー、インキおよび現像剤を形成するための乳化-凝集-合体プロセスのために選択することができる。本開示のラテックスは、例えばワックス分散液、凝固剤、任意選択のシリカ、任意選択の電荷増強添加剤または電荷制御添加剤、任意選択の界面活性剤、任意選択の乳化剤、任意選択の流動添加剤などの様々なトナー成分と溶融ブレンドまたは混合されてもよい。任意選択的に、ラテックス(例えば固形分約40%)を、トナー組成物に配合する前に、所望の固体充填量(例えば、固体重量で約12～約15%)に希釈してもよい。

【0067】

ラテックスは、総トナー重量を基準にして約50%～約100%、約60%～約98%、約70%～約95%の量で存在することができるが、より多いまたはより少ない量で存在してもよい。このようなラテックス樹脂の生産方法は、米国特許第7,524,602号

10

20

30

40

50

に記載されているように行ってもよい。

【 0 0 6 8 】

着色剤

トナーには、染料、顔料、染料の混合物、顔料の混合物、染料と顔料の混合物など、様々な公知の適切な着色剤が含まれていてもよい。着色剤は、例えば、トナーの約 0.1 ~ 約 35 重量%、トナーの約 1 ~ 約 15 重量%、トナーの約 3 ~ 約 10 重量%の量でトナーに含まれていてもよいが、これらの範囲外の量が利用されてもよい。

【 0 0 6 9 】

適切な着色剤の例としては、REGAL 330 (登録商標)のようなカーボンブラック、Mobay マグネタイト MO8029 (商標)および MO8060 (商標)などのマグネタイト; コロンビアのマグネタイト; MAPICO BLACKS (商標)、表面処理マグネタイト; Pfizer マグネタイト CB4799 (商標)、CB5300 (商標)、CB5600 (商標)、MCX6369 (商標)、Bayer マグネサイト、BAYFERROX 8600 (商標)および 8610 (商標); Northern Pigments マグネタイト、NP-604 (商標)および NP-608 (商標); Magnox マグネタイト TMB-100 (商標)または TMB-104 (商標)などが挙げられる。有色顔料としては、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブラウン、ブルーまたはそれらの混合物を選択することができる。一般に、シアン、マゼンタまたはイエローの顔料または染料、またはそれらの混合物が使用される。顔料は、水性顔料分散液であってもよい。

【 0 0 7 0 】

顔料の具体的な例としては、SUN Chemicals の SUNSPERSE 6000、FLEXIVERSE および and AQUATONE 水性顔料分散液、Paul Uhlich & Company, Inc. から入手可能な HELIOGEN BLUE L6900 (商標)、D6840 (商標)、D7080 (商標)、D7020 (商標)、PYLAM OIL BLUE (商標)、PYLAM OIL YELLOW (商標)、PIGMENT BLUE 1 (商標)、Dominion Color Corporation, Ltd. (オンタリオ州、トロント) から入手可能な PIGMENT VIOLET 1 (商標)、PIGMENT RED 48 (商標)、LEMON CHROME YELLOW DCC 1026 (商標)、E.D. TOLUIDINE RED (商標) および BON RED C (商標)、Hoechst の NOVAPERM YELLOW FGL (商標)、HOSTAPERM PINK E (商標)、E.I. DuPont de Nemours & Company から入手可能な CINQUASIA MAGENTA (商標) などが挙げられる。選択できる着色剤は、ブラック、シアン、マゼンタ、イエローおよびそれらの混合物である。マゼンタの例には、2, 9 - ジメチル置換キナクリドン、およびカラーインデックスで CI 60710、CI Dispersed Red 15 として識別されるアントラキノン染料、カラーインデックスで CI 26050、CI Solvent Red 19 として識別されるジアゾ染料などが挙げられる。例示としてのシアンの例には、銅テトラ (オクタデシルスルホンアミド) フタロシアニン、カラーインデックスに CI 74160、CI Pigment Blue として挙げられている x - 銅フタロシアニン顔料、Pigment Blue 15:3、カラーインデックスで CI 69810、Special Blue X-2137 として識別される Anthrathrene Blue などが含まれる。例示としてのイエローの例には、ジアリーライドイエローである 3, 3 - ジクロロベンジデンアセトアセトアニリド、カラーインデックスで CI 12700、CI Solvent Yellow 16 として識別されるモノアゾ顔料、カラーインデックスで Foron Yellow SE/GLN として識別されるニトロフェニルアミンスルホンアミド、CI Dispersed Yellow 33 である 2, 5 - ジメトキシ - 4 - スルホンアニリドフェニルアゾ - 4' - クロロ - 2, 5 - ジメトキシアセトアセトアニリド、および Permanent Yellow FGL が挙げられる。有色マグネタイト、例えば MAPICO BLACK (商標) の混合物およびシアン成分

10

20

30

40

50

も着色剤として選択することができる。他の公知の着色剤が選択可能であり、例えば Levanyl Black A-SF (Miles、Bayer) および Sunspers Carbon Black LHD 9303 (Sun Chemicals)、および有色染料、例えば Neopen Blue (BASF)、Sudan Blue OS (BASF)、PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst)、Sunspers Blue BHD 6000 (Sun Chemicals)、Irgalite Blue BCA (Ciba-Geigy)、Paliogen Blue 6470 (BASF)、Sudan III (Matheson、Coleman、Bell)、Sudan II (Matheson、Coleman、Bell)、Sudan IV (Matheson、Coleman、Bell)、Sudan Orange G (Aldrich)、Sudan Orange 220 (BASF)、Paliogen Orange 3040 (BASF)、Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich)、Paliogen Yellow 152、1560 (BASF)、Lithol Fast Yellow 0991K (BASF)、Paliotol Yellow 1840 (BASF)、Neopen Yellow (BASF)、Novoperm Yellow FG 1 (Hoechst)、Permanent Yellow YE 0305 (Paul Uhlich)、Lumogen Yellow D 0790 (BASF)、Sunspers Yellow YHD 6001 (Sun Chemicals)、Suco-Gelb L1250 (BASF)、Suco-Yellow D1355 (BASF)、Hostaperm Pink E (American Hoechst)、Fanal Pink D4830 (BASF)、Cinquasia Magenta (DuPont)、Lithol Scarlet D3700 (BASF)、Toluidine Red (Aldrich)、Scarlet for Thermoplast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann of Canada)、E.D. Toluidine Red (Aldrich)、Lithol Rubine Toner (Paul Uhlich)、Lithol Scarlet 4440 (BASF)、Bon Red C (Dominion Color Company)、Royal Brilliant Red RD-8192 (Paul Uhlich)、Oracet Pink RF (Ciba-Geigy)、Paliogen Red 3871K (BASF)、Paliogen Red 3340 (BASF)、Lithol Fast Scarlet L4300 (BASF)、これらの組み合わせなどが挙げられる。

【0071】

ワックス

本開示のトナーは、ポリマー樹脂に加えて、ワックスを含有してもよく、ワックスは、単一のタイプのワックスまたは2種以上の異なるワックスの混合物のいずれかであり得る。単一のワックスは、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および量、帯電特性および/または定着特性、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トナー配合物に添加することができる。あるいは、ワックスの組み合わせを添加して、トナー組成物に複数の特性を付与することができる。

【0072】

含まれる場合、ワックスは、例えばトナー粒子の約1重量%～約25重量%、実施形態ではトナー粒子の総重量の約5重量%～約20重量%の量で存在することができる。

【0073】

選択され得るワックスとしては、例えば約500～約20,000、実施形態では約1,000～約10,000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は、例えば Allied Chemical および Petrolite Corporation から市販されているポリエチレン、ポリプロピレンおよ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 の POLYWAX (商標) ポリエチレンワックス、Michaelman、Inc. および Daniels Pr

o d u c t s C o m p a n y から入手可能なワックスエマルション、E a s t m a n C h e m i c a l P r o d u c t s、I n c . から市販されているE P O L E N E N - 1 5 (商 標)、S a n y o K a s e i K . K . から入手可能な低重量平均分子量ポリプロピレンV I S C O L 5 5 0 - P (商 標)、植物系ワックス、例えばカルナウバワックス、ライスワックス、カンデリラワックス、スマックワックスおよびホホバ油；動物性ワックス、例えば、蜜ろう；鉱物系ワックスおよび石油系ワックス、例えばモンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスおよびフィッシャートロプシュワックス；高級脂肪酸および高級アルコールから得られるエステルワックス、例えばステアリルステアレートおよびベヘニルベヘネート；高級脂肪酸および一価または多価低級アルコールから得られるエステルワックス、例えばステアリン酸ブチル、オレイン酸プロピル、モノステアリン酸グリセリド、ジステアリン酸グリセリド、テトラベヘン酸ペンタエリスリトール；高級脂肪酸および多価アルコール多量体から得られるエステルワックス、例えばモノステアリン酸ジエチレングリコール、ジステアリン酸ジプロピレングリコール、ジステアリン酸ジグリセリルおよびテトラステアリン酸トリグリセリル；ソルビタンモノステアリン酸などのソルビタン高級脂肪酸エステルワックス、コレステリルステアリン酸などのコレステロール高級脂肪酸エステルワックスを含む。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M i c r o P o w d e r I n c . から入手可能なA Q U A S U P E R S L I P 6 5 5 0 (商 標) およびS U P E R S L I P 6 5 3 0 (商 標)、フッ素化ワックス、例えばM i c r o P o w d e r I n c . から入手可能なP O L Y F L U O 1 9 0 (商 標)、P O L Y F L U O 2 0 0 (商 標)、P O L Y S I L K 1 9 (商 標) およびP O L Y S I L K 1 4 (商 標)、混合フッ素化アミドワックス、例えばM i c r o P o w d e r I n c . から入手可能なM I C R O S P E R S I O N 1 9 (商 標)、イミド、エステル、第四級アミン、カルボン酸またはアクリルポリマーエマルション、例えばS C J o h n s o n W a x から全て入手可能なJ O N C R Y L 7 4 (商 標)、8 9 (商 標)、1 3 0 (商 標)、5 3 7 (商 標) および5 3 8 (商 標)、A l l i e d C h e m i c a l、P e t r o l i t e C o r p o r a t i o n およびS C J o h n s o n w a x から入手可能な塩素化ポリプロピレンおよびポリエチレンが挙げられる。実施形態では、前述のワックスの混合物および組み合わせも使用することができる。ワックスは、例えば、定着ロール離型剤として含まれてもよい。

【0074】

本実施形態のトナー粒子は、約20～約80、または約50～約70、または約40～約45の誘電損失を示す。本実施形態のトナーは、約90～約150、または約100～約130、または約100～約125の最小定着温度(MFT)を有する。本実施形態のトナー粒子は、普通紙上で約10g/gu～約60g/gu、約20g/gu～約70g/gu、または約30g/gu～約70g/guの光沢を示す。本実施形態のトナー粒子は、約4μm～約10μm、約4μm～約7μm、または約4μm～約20μmの平均粒径を有する。本実施形態のトナー粒子は、約0.93～約0.99、約0.96～約0.98、または約0.95～約0.99の平均円形度を有する。本実施形態のトナー粒子は、約120～約140、約110～約130、または約105～約150の形状係数を有する。本実施形態のトナー粒子は、約1.15～約1.25、約1.15～約1.30、または約1.20～約1.25の範囲内の(D84/D50)の体積幾何標準偏差を有する。本実施形態のトナー粒子は、約1.15～約1.25、約1.15～約1.30、または約1.20～約1.25の範囲内の(D16/D50)の数幾何標準偏差を有する。

【0075】

トナーの調製

トナー粒子は、当業者の知識の範囲内の任意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連する実施形態は、乳化凝集プロセスに関して以下で説明されるが、米国特許第5,290,654号および第5,302,486号(各々の開示内容は参照によりその全体が本明細書に組み込まれる)で開示されている懸濁プロセスおよびカプセル化プロセスなどの化学プロセスを含む、トナー粒子を調製する任意の適切な方法を使用して

もよい。実施形態では、トナー組成物およびトナー粒子は、より小さいサイズの樹脂粒子を適切なトナー粒径に凝集させ、次いで合体させて最終的なトナー粒子形状および形態を達成する、凝集および合体プロセスによって調製することができる。

【0076】

実施形態において、トナー組成物は、エマルジョン凝集プロセス、例えば、任意選択のワックスおよび任意の他の所望のまたは必要とされる添加剤、および上記の樹脂を含むエマルジョン、任意選択的に上記のような界面活性剤の混合物を凝集し、次に凝集混合物を合体することによって調製してもよい。混合物は、任意選択のワックスまたは他の物質（これらも界面活性剤を含む分散液中に任意選択的に存在してもよい）を、エマルジョンに添加することによって調製してもよく、エマルジョンは、樹脂を含有する2種以上のエマルジョンの混合物であってもよい。得られる混合物のpHは、例えば酢酸、硝酸などの酸（すなわちpH調整剤）によって調整してもよい。実施形態において、混合物のpHは約2～約6に調整してもよい。実施形態において、混合物のpHは約3～約5に調整してもよい。実施形態において、混合物のpHは約4～約5に調整してもよい。実施形態において、混合物のpHは約5～約6に調整してもよい。さらに、実施形態では、混合物を均質化してもよい。混合物を均質化する場合、均質化は、約600～約4000回転/分（rpm）で混合することによって達成され得る。均質化は、例えば、IKA ULTRA TURRAX T50プローブホモジナイザー、またはGaulin 15MRホモジナイザーを含む任意の適切な手段によって達成され得る。

10

【0077】

上記混合物の調製後、凝集剤を混合物に添加してもよい。適切な凝集剤としては、例えば、二価カチオンまたは多価カチオン材料の水溶液が挙げられる。本実施形態では、ポリハロゲン化アルミニウム、具体的にはポリ塩化アルミニウム（PAC）が用いられる。PACは、二価凝集剤である硫酸アルミニウムと比較して、より強力な多価凝集剤である。PACは、表面上のスチレン-アクリレート量を減少させることによって、表面形態を予想外に改善することが発見された。多価PACは、トナー粒子のコアに、より高い酸価のスチレン-アクリレートラテックスを結合し保持するのに役立つと考えられている。

20

【0078】

PACの使用において、（硫酸アルミニウムのような従来の凝集剤で使用されるものと比較して）約1時間～約3時間、または約1.5時間～約2.5時間まで合体時間を延長するように製作プロセスを改変する。合体時間を延長するこの改変は、トナー表面を平滑化し最適な表面形態を得るために必要であることが発見された。

30

【0079】

使用することができる他の凝集剤には、対応する臭化物、フッ化物またはヨウ化物、およびそれらの組み合わせが含まれる。実施形態において、凝集剤は、トナー粒子の総重量の約0.1～約1.0重量%、または約0.2～約0.8重量%、または約0.25～約0.5重量%の量でトナー組成物中に存在する。実施形態では、樹脂のガラス転移温度（T_g）未満の温度で、凝集剤を混合物に添加することができる。上述のように、使用するより低い合体温度は、約70～約90、または約70～約80、または約70～約77である。

40

【0080】

凝集剤を混合物に添加して、例えばトナー粒子の約0.1pph（parts per hundred）～約1pph、実施形態ではトナー粒子の約0.25pph～約0.75pphの量でトナーを形成することができる。

【0081】

トナーの光沢は、粒子中のAl³⁺などの保持された金属イオンの量によって影響され得る。保持された金属イオンの量は、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）の添加によってさらに調節されてもよい。実施形態では、本開示のトナー粒子中に保持される金属イオン、例えばAl³⁺の量は、約0.1pph～約1pph、実施形態では約0.25pph～約0.8pphであってもよい。

50

【 0 0 8 2 】

この開示はまた、例えば低い定着温度および/または高いオフセット温度を有し、かつビニルオフセットが最小限であるかまたは実質的にビニルオフセットのないトナー組成物のための、低コストで安全な架橋熱可塑性バインダー樹脂を生産するための溶融混合プロセスを提供する。このプロセスにおいて、不飽和ベースのポリエステル樹脂またはポリマーは、実質的に均一に分散されたトナー成分を生成する高剪断条件下で溶融状態で溶融ブレンドされ、このプロセスは、最適な光沢特性を有する樹脂ブレンドおよびトナー生成物を提供する（例えば、米国特許第 5, 5 5 6, 7 3 2 号を参照）。「高度に架橋された」とは、関与するポリマーが実質的に架橋している、すなわちゲル化点以上であることを意味する。本明細書で使用される「ゲル化点」は、ポリマーがもはや溶液中に可溶性ではない点を意味する（例えば、米国特許第 4, 4 5 7, 9 9 8 号を参照）。

10

【 0 0 8 3 】

実施形態では、粒子の凝集および合体を制御するために、経時的に凝集剤を混合物に計量添加してもよい。例えば約 5 ~ 約 2 4 0 分、実施形態においては約 3 0 ~ 約 2 0 0 分の期間をかけて、薬剤を混合物中に計量添加してもよい。薬剤の添加は、混合物を攪拌条件下に維持しながら、実施形態においては約 5 0 r p m ~ 約 1, 0 0 0 r p m、実施形態においては約 1 0 0 r p m ~ 約 5 0 0 r p m、および樹脂の T g 未満の温度で行ってもよい。

【 0 0 8 4 】

予め決定された所望の粒径が得られるまで、粒子を凝集させることができる。予め決定された所望のサイズは、その粒径が達成されるまで、当該技術分野で知られているように、成長プロセス中に粒径を監視しながら、形成前に決定される所望の粒径を意味する。成長プロセスの間にサンプルを採取し、例えばコールターカウンターを用いて、平均粒径を分析してもよい。凝集は、高温を維持するか、または例えば約 4 0 ~ 約 6 5 にゆっくりと温度を上昇させることによって進行し、攪拌を維持しながら混合物をその温度で約 0 . 5 時間 ~ 約 6 時間、実施形態では約 1 時間 ~ 約 5 時間保持することによって、凝集粒子を得ることができる。予め決定された所望の粒径が得られると、成長プロセスは停止する。実施形態では、予め決定された所望の粒径は、上述のトナー粒径範囲内にある。実施形態において、粒径は、約 5 . 0 ~ 約 6 . 0 μm 、約 6 . 0 ~ 約 6 . 5 μm 、約 6 . 5 ~ 約 7 . 0 μm 、約 7 . 0 ~ 約 7 . 5 μm であってもよい。

20

【 0 0 8 5 】

凝集剤添加後の粒子の成長および成形は、任意の適切な条件下で達成され得る。例えば、成長および成形は、凝集が合体とは別に起こる条件下で行われ得る。別個の凝集段階および合体段階のために、凝集プロセスは、高温、例えば約 3 8 ~ 約 5 5 、実施形態では約 4 0 ~ 約 5 0 （樹脂の T g 未満であり得る）の剪断条件下で行われ得る。

30

【 0 0 8 6 】

所望の粒径への凝集後、上記のようなシェルの任意選択的な形成と共に、粒子を所望の最終形状に合体させることができ、合体は、例えば約 6 5 ~ 約 9 0 、実施形態においては約 7 0 ~ 約 8 0 、実施形態においては約 6 8 ~ 約 7 2 、実施形態においては約 7 2 ~ 約 7 8 （可塑化を防止するために結晶性樹脂の融点未満であり得る）の温度に混合物を加熱することによって達成される。より高いまたはより低い温度が使用されてもよく、温度は使用される樹脂の関数であると理解される。

40

【 0 0 8 7 】

合体は、約 0 . 1 ~ 約 9 時間、実施形態では約 0 . 5 ~ 約 4 時間にわたって進行し得る。

【 0 0 8 8 】

合体後、混合物を室温、例えば約 2 0 ~ 約 2 5 に冷却することができる。冷却は、必要に応じて速くまたは遅くしてもよい。適切な冷却方法には、反応器の周囲のジャケットに冷水を導入することが含まれ得る。冷却後、トナー粒子を任意選択的に水で洗浄し、次いで乾燥させることができる。乾燥は、例えば凍結乾燥を含む、任意の適切な乾燥方法によって達成することができる。

【 0 0 8 9 】

50

本開示の（乾燥）トナー粒子は、約0.940～約0.995、約0.955～約0.980、または約0.968～約0.975の円形度を有する。円形度は、Malvern Instruments Ltd. (Worcestershire, UK) の Sysmex FPIA-3000 Particle Characterization Systemを用いて測定することができる。

【実施例】

【0090】

実施例 1

トナー中の全結合剤樹脂に対して1.18%のカフェインを有するコアトナーラテックスの調製

0.3 M硝酸中のカフェイン6.67 gの溶液を調製した。この溶液の総重量は111.91 g (5.96 重量%のカフェイン) であった。2 Lのガラス反応器中で、93.66 gの非晶質ポリエステルエマルションA、92.92 gの非晶質ポリエステルエマルションB、および18.41 gのカフェイン溶液を混合した。次いで、79.03 gのスチレン-アクリレートラテックスエマルションCを反応器に添加し、続いて29.65 gの結晶性ポリエステルエマルションDを加えた。さらに3.40 gのカフェイン溶液を添加し、続いて20.12 gのポリエチレンワックス、10.72 gのシアン顔料(PB15:3)、55.45 gの黒色顔料(Nipex-35)および248.02 gの脱イオン水を加えた。別の4.67 gのカフェイン溶液を、残りの434 gの脱イオン水と共に、スラリーに添加した。

【0091】

コア中に1.18%のカフェインを含有するハイブリッドトナーの調製

上記で調製したラテックスエマルションを含有する2 Lのガラス反応器に、2.70 gのPAC(ポリ塩化アルミニウム)を33.30 gの0.02 M硝酸と混合し、次いで3000～4000 RPMで均質化してスラリーに添加し、pHは前の工程で0.3 M硝酸中のカフェインを添加する間に7.47から3.04に調整した。反応器を370 RPMに設定し、38 に加熱してトナー粒子を凝集させた。粒径が5～6 μmに達したとき、47.24 gのスチレン-アクリレートラテックスエマルションCを含有するシェルコーティングを加え、攪拌速度を200 RPMに低下させた。反応混合物をさらに43 に加熱した。トナー粒径が約6 ミクロンに達したとき、攪拌速度をさらに70 RPMに低下させ、スラリーを12.09 gのキレート剤(Versene 100)でpHが7.00に達するまでpHを調整することにより凍結を開始した。反応器の温度を69 に上げた。69 になったら、スラリーのpHを、81.39 gの0.3 M硝酸で7.03から4.00に低下させた。反応器の温度をさらに75 に上げた。合体温度になったら、流動粒子像分析(FPIA)装置で測定して粒子円形度が0.968～0.975の間になるまで、スラリーを90分間合体させた。次いで、このスラリーを718.6 gのDI水中で急冷した。最終粒径は5.51 ミクロンであり、GSDv 1.22、GSDn 1.44および円形度0.970であった。その後、トナーを洗浄し、凍結乾燥させた。

【0092】

実施例 2

シェル中に2%のカフェインを含有するハイブリッドトナーの調製

2 L 反応器中で、83.69 gの非晶質ポリエステルエマルションA、82.85 gの非晶質ポリエステルエマルションB、107.85 gのスチレン-アクリレートラテックスC、31.73 gの結晶ポリエステルエマルションD、20.16 gのパラフィンワックス、9.91 gのシアン顔料(PB15:3)、黒色顔料(Nipex(登録商標)-35)54.54 gおよび脱イオン水727.12 gを混合してスラリーを形成した。続いて、2.70 gのPAC(ポリ塩化アルミニウム)を33.30 gの0.02 M硝酸と混合し、次いで3000～6400 RPMで均質化してスラリーに添加した。pHは本質的に4.11であったため、pH調整は行わなかった。反応器の攪拌機を270 RPMに設定し、48 に加熱してトナー粒子を凝集させた。トナー粒径が4.8～5 μmに達した

とき、37.34 g のスチレン - アクリレートラテックス C および 0.3 g のカフェインを含むシェルコーティングを添加し、これらは反応器に添加する前に予め混合した。反応物をさらに 50 に加熱した。トナー粒径が 5.6 ~ 6 ミクロンに達した時点で、12.52 g の Versene 100 (EDTA) を用いてスラリーの pH を 7.80 に調整して凍結を開始した。次いで反応器の RPM をこの時間中に 46 に低下させ、合体工程中のさらなる粒子凝集を減少させるために 6.42 g の Tayca Power アニオン性界面活性剤を添加した。反応器の温度を 70 に上げた。温度が 70 に達したら、84.53 g の 0.3 M 硝酸でスラリーの pH を 7.41 から 4.00 に低下させた。反応器の温度をさらに 75 に上げた。温度が合体温度に達したら、スラリーを約 90 分間合体させた。次いで、DI 氷 658.5 g 中でスラリーを急冷した。流動粒子像分析 (FPIA) によって測定して、最終粒径 5.89 はミクロンであり、GSDv 1.23、GSDn 1.42 および円形度 0.967 であった。次いでトナーを洗浄し、凍結乾燥した。

10

【0093】

実施例 3

比較例 1 の調製

プリン誘導体をコアに添加せず、使用したワックスが IGI ポリエチレンワックスの代わりに N539 パラフィンワックスであったこと以外は、実施例 1 に記載されたプロセスと同じプロセスを用いて対照トナー例 1 を調製した。対照トナー例 1 は 75、pH 5.5 で 90 分間合体させ、最終粒径 6.1 ミクロン、GSDv 1.21、GSDn 1.29 および円形度 0.991 であった。

20

【0094】

実施例 4

比較例 2 の調製

プリン誘導体をシェルに添加しなかったこと以外は、実施例 2 に記載したプロセスと同じプロセスを用いて対照トナー例 2 を調製した。対照トナー例 3 は 75、pH 4 で 90 分間合体させ、最終粒径 5.8 ミクロン、GSDv 1.22、GSDn 1.24 および円形度 0.981 であった。

【0095】

実施例 5

比較例 3 の調製

プリン誘導体をコアに添加しなかったこと以外は、実施例 2 に記載したプロセスと同じプロセスを用いて対照トナー例 3 を調製した。対照トナー例 3 は 70、pH 4 で 90 分間合体させ、最終粒径 5.7 ミクロン、GSDv 1.21、GSDn 1.23 および円形度 0.971 であった。

30

【0096】

実施例 6

比較例 4 の調製

プリン誘導体をコアに添加しなかったこと以外は、実施例 2 に記載したプロセスと同じプロセスを用いて対照トナー例 4 を調製した。対照トナー例 3 は 80、pH 4 で 90 分間合体させ、最終粒径 6.3 ミクロン、GSDv 1.22、GSDn 1.21 および円形度 0.987 であった。

40

【0097】

実施例 7

トナー評価

ベンチ現像剤の性能は、親トナー粒子 (すなわち、外部トナー添加剤を含まない) および一組の外添剤とブレンドしたトナーの両方について得られた。

【0098】

トナー添加剤ブレンド

各サンプルについて、約 50 g のトナーをシリカ、チタニアおよびステアリン酸亜鉛を含む添加剤パッケージと共に SKM ミルに添加し、次いで約 12500 rpm で約 30 秒間

50

ブレンドした。表面添加剤は、1.29% RY50L シリカ、0.86% RX50 シリカ、0.88% STT100H チタニア、1.73% X24 ゼルゲルコロイドシリカ、および0.18% ステアリン酸亜鉛、0.5% PMMA および0.28% 酸化セリウム粒子であった。

【0099】

トナー帯電

トナー帯電は、表面添加剤を含まない親トナー粒子および表面添加剤を含むブレンドトナー粒子の両方について集めた。親トナー粒子については、担体中に5pphのトナーを調製し、1.5gのトナーと、30gのXEROX（登録商標）700担体とを60mLのガラス瓶に入れ、担体中にトナー6pphのブレンドトナーについては、1.8gのトナーと、30gのXerox 700担体とを60mLガラス瓶に入れた。サンプルは21.1 および10%RHの低湿度ゾーン（Jゾーン）で、別のサンプルは約28/85%相対湿度の高湿度ゾーン（Aゾーン）で、3日間コンディショニングした。親トナー粒子を有する現像剤はTurbulaミキサー中で10分間帯電させ、添加剤ブレンドトナーを有する現像剤はTurbulaミキサー中で60分間帯電させた。

10

【0100】

トナーブロッキング

トナーブロッキングは、室温より高い温度でトナー凝集力を測定することによって決定した。トナーブロッキング測定は以下のようにして完了する：2gの添加剤トナーを開放皿に秤量し、指定された高温および50%相対湿度で環境チャンバー中でコンディショニングした。約17時間後、サンプルを取り出し、周囲条件で約30分間順化させた。それぞれの再順化されたサンプルは、予め計量した2つのメッシュふるいの積み重ねを通してふるいにかけることによって測定し、ふるいは1000μmを上、106μmを下にして積み重ねた。ふるいを、ホソカワフローテスターを用いて約1mmの振幅で約90秒間振動させた。

20

【0101】

現像剤損失手順

Xerox 700 現像剤ハウジングに現像剤約1600gを8重量%TCで充填した。現像剤を含むハウジングの重量を測定した。500枚の空白ページを印刷し、100枚ごとに印刷を中断して、現像剤ハウジングの重量を測定した。円形度が0.979以下の場合、ハウジング内の現像剤量は1540g付近で安定した。円形度が0.979より大きい場合、現像剤量は減少を続け、500枚の印刷で安定した値に達しなかった。

30

【0102】

パラフィンワックスを用いた75でpH5.5の合体条件を使用した30%ポリ（スチレン-n-ブチルアクリレート）で製造されたハイブリッドトナー（比較例1）は、表面形態がわずかに粗い非常に球状のトナーを生じ、これを顕微鏡（例えば、走査型電子顕微鏡）を用いて観察した。図4Aおよび図4Bは、比較例1のハイブリッドトナーの形態を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。コア中に30%のポリ（スチレン-n-ブチルアクリレート）を有するトナー粒子（比較例1）と比較して、40%ポリ（スチレン-n-ブチルアクリレート）で製造されたトナー（比較例2および比較例3）は、円形度の点で改善を示した。表1に示すように、比較例2は75の合体でも高いトナー円形度（0.981）を示す。合体温度を70に下げると、他のトレードオフが起こった。例えば、比較例3は、より低いトナー円形度（0.971）を示し、より低い合体温度の結果として許容可能であるが、トナー表面はより粗いものであった。粗い表面はトナー表面積を増加させ、これは効果的な添加剤被覆率の低下につながり、その結果トナー表面の添加剤の効果を低下させる。トナーが現像剤ハウジング内を長期間循環する場合、効果的な添加剤被覆率が低いとエージング性能が低下することもある。図5Aおよび図5Bは、本開示の反可塑剤を含まずに作製された比較例2のハイブリッドトナーの形態を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。図6Aおよび図6Bは、本開示の反可塑剤を含まずに作製された比較例3のハイブリッドトナーの形態を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像

40

50

である。

【 0 1 0 3 】

ポリ（スチレン - n - ブチルアクリレート）シェル中に 2 % のカフェインを添加することにより（実施例 2）、許容可能なトナー円形度が 7 5 の合体温度で得られた。類似の許容可能な円形度を示した比較例 3 と比較して、表面形態において顕著な改善が見られた。図 7 A および図 7 B は、シェル中に 2 % のカフェインを含めて作製された実施例 2 のハイブリッドトナーの形態を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。カフェイン負荷が十分に高く、トナーのシェル成分に局在するため、カフェインは「反可塑化様」挙動から「可塑化様」挙動に移行した。カフェインは、実施例 1 に見られるように、コアポリエステル樹脂と混合して「反可塑剤」として機能することができなかった。トナーのバルク（コア）に低濃度のカフェインを添加すると、鎖の移動性が妨げられ、それによって凝集温度でのトナーの粘度が低下し、円形粒子が少なくなった。実施例 2（7 5 の合体温度を有する）のブロッキングは、比較例 3（7 0 の合体温度を有する）のブロッキングよりも良好である。

10

【 0 1 0 4 】

比較例 4 では、ワックスをパラフィンワックスからポリエチレンワックスに変更した。ポリエチレンワックスと 8 0 で合体したとき、表面は非常に滑らかであったが、円形度は非常に高い。また、定着時のモトル温度は 1 5 0 では低すぎ、これはテストした全てのトナーの中で最悪であった。MFT（1 3 3）からモトル温度（1 5 0）までの定着ラチチュードはわずか 1 7 であり、定着器内で機能するには余りに狭かった。理論によって制限されることは望ましくないが、8 0 の合体温度はワックス融点よりも低いいため、トナー中のワックスが完全に溶融することはなく、ワックスドメインは十分に成長せず、定着器内に良好なモトル温度をもたらすためにトナー表面に十分に付着することがない。また、8 0 では、特にスチレン - アクリレートシェル中の樹脂流動が相対的に小さいため、ワックスドメインは表面に拡散することができない。これを解決するためには、合体温度を上昇させてワックスをより完全に溶融し、樹脂流動を増加させる必要があるが、これはトナーをより球状にするだけであり、このトナーは既に球状になっている。

20

【 0 1 0 5 】

比較例 4 と同じポリエチレンワックスを用いて 1 . 1 % のカフェインをトナーのコア部分に導入し（実施例 1）、より低い 7 5 および pH = 4 でも合体させると、許容可能な円形度を有する球状度の低いトナーが得られた。図 8 A および図 8 B は、コア中に 1 . 1 % のカフェインを含めて作製された実施例 1 のハイブリッドトナーの形態を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。他の顕著な改良点としては、良好なピーク光沢（例えば、6 0 ~ 6 5）、比較サンプルと同様の MFT、優れたモトルおよび HOT オフセット、および折り目 MFT とモトルと HOT オフセット温度との間の広い定着ラチチュードを示すことが挙げられる。実施例 1 におけるカフェインの反可塑化効果は、ポリマー鎖間の自由体積を埋め、これは鎖の剛性を維持するのに役立ったが、トナーのガラス転移温度に近づいてもなお樹脂が流動することを可能にし、それによってワックスがトナーの表面に容易に付着することを可能にしたため、ブロッキングは、同じワックスを用いた比較例 4 に匹敵した。ブロッキング温度の点で改善は見られなかったが、実施例 1 は全体的により良い性能のトナーであると考えられる。

30

40

【 0 1 0 6 】

表 1 は、トナーのコアおよびシェル組成、合体条件およびトナー評価結果をまとめたものである。

【 0 1 0 7 】

【表 1】

表 1

	ハイブリッドトナー（対照）				カフェイン反可塑剤を含有するハイブリッドトナー	
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例1	実施例2
ワックス	4%パラフィンワックス	4%パラフィンワックス	4%パラフィンワックス	4%ポリエチレンワックス	4%-ポリエチレンワックス	4%パラフィンワックス
CPE	C10:C6	C10:C6	C10:C6	C10:C6	C10:C6	C10:C6
St-nBAcラテックス (T _g /M _w)	(55.3 ° C, 24.3K)	(55.3 ° C, 24.3K)	(55.3 ° C, 24.3K)	(55.3/24.3)	(55.3 ° C, 24.3K)	(55.3 ° C, 24.3K)
コア/シェルst-nBAc	30%, 12.5%	40%, 10%	40%, 10%	10%/28%	30%, 12.5%	40%, 10%
その他の添加剤					コア中に1.1%のカフェイン	シェル中に2%のカフェイン
合体条件	75 ° C, pH = 5.5	75 ° C, pH = 4	70 ° C, pH = 4	80 ° C/pH=4	75 ° C, pH = 4	75 ° C, pH = 4
サイズ/GSD _v /GSD _n	6.1 μm, 1.21, 1.29	5.8 μm, 1.22, 1.24	5.7 μm, 1.21, 1.23	6.3/1.22/1.21	5.5 μm, 1.22, 1.44	5.9 μm, 1.23, 1.41
円形度	0.991	0.981	0.971	0.987	0.970	0.967
表面形態	比較的滑らかな表面	比較的滑らかな表面	粗い表面	非常に滑らかな表面	やや粗い	やや粗い
コールドオフセット温度 (COT)	123 ° C	123 ° C	116 ° C	126 ° C	123 ° C	124 ° C
ピーク光沢	61	63	60	55	61	65
T40光沢	137 ° C	131 ° C	130 ° C	136 ° C	134 ° C	129 ° C
MFT	133 ° C	129 ° C	129 ° C	133 ° C	129 ° C	126 ° C
モトル/ホットオフセット	185 ° C, 185 ° C	189 ° C, 189 ° C	190 ° C, 195 ° C	150 ° C/180 ° C	189 ° C/194 ° C	186 ° C/186 ° C
ブロッキング温度	55.3 ° C	55.2 ° C	53.5 ° C	54.2 ° C	53.5 ° C	54.3 ° C
親Q/M	72, 16.7	71.1, 11.2	65.7, 11.2	80.4/11.2	84.1, 13	63.6, 11.7
添加剤Q/M	64.0, 31.9	67.8, 23.9	74.5, 30.4	58.4/21.4	81.0, 32.1	69.8, 27.1

s t - n B A c = ポリ（スチレン-n-ブチルアクリレート）

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1】

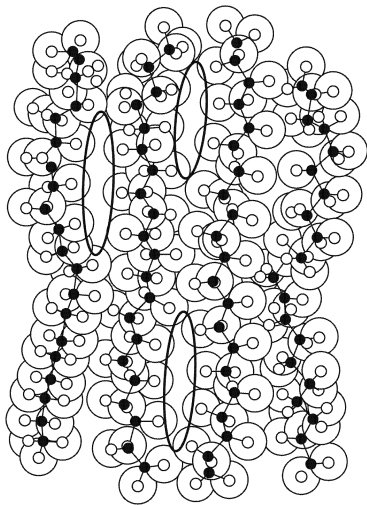


図 1

【図 2】

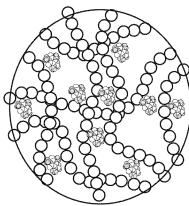
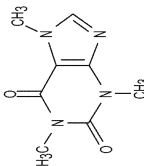


図 2



10

20

【図 3】

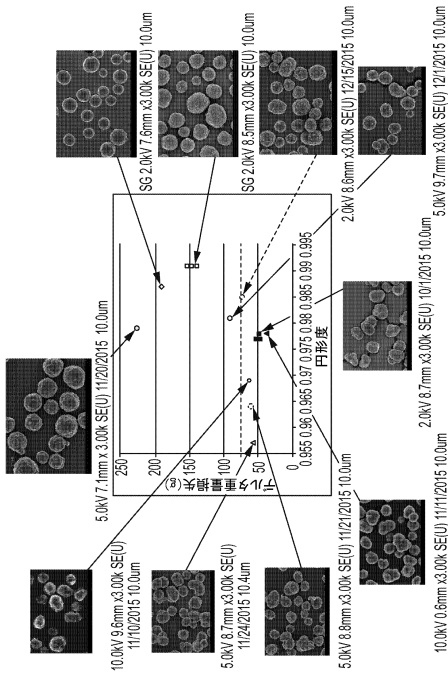


図 3

【図 4 A】

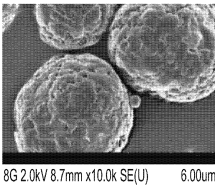


図 4 A

30

40

50

【 図 4 B 】

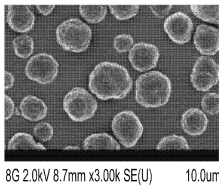


図 4 B

【 図 5 A 】

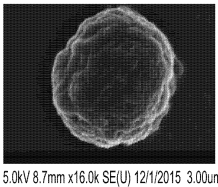


図 5 A

10

【 図 5 B 】

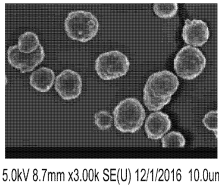


図 5 B

【 図 6 A 】

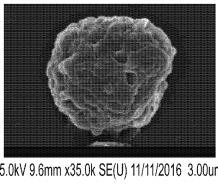


図 6 A

20

【 図 6 B 】

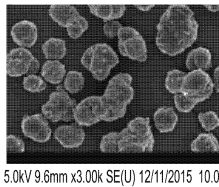


図 6 B

【 図 7 A 】

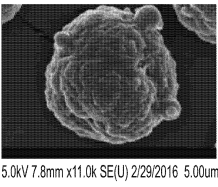


図 7 A

30

40

50

【 図 7 B 】

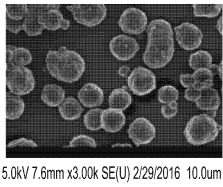


図 7 B

【 図 8 A 】

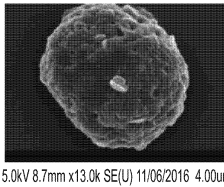


図 8 A

10

【 図 8 B 】

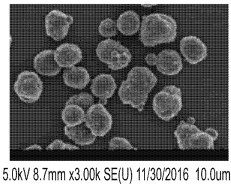


図 8 B

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
C 0 8 L 25/08

弁理士 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 ヴァレリー・エム・ファルジア

カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 7ヴィ8 オークビル リンドハースト・ドライブ 2 4 6 8

(72)発明者 リチャード・フィリップ・ネルソン・ヴェルジン

カナダ国 オンタリオ州 エル5エル 5ティー6 ミシソーガ ドーヴァー・クレッセント 3 2 1 8

審査官 川村 大輔

(56)参考文献 特開昭62-127754(JP,A)

特開平06-051559(JP,A)

特開2016-212396(JP,A)

特開2015-138265(JP,A)

特開2017-021338(JP,A)

特開2006-330278(JP,A)

特開2015-114666(JP,A)

米国特許出願公開第2015/0323879(US,A1)

中国特許出願公開第107526256(CN,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

G 0 3 G 9 / 0 8 - 9 / 0 9 7