

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-232319

(P2014-232319A)

(43) 公開日 平成26年12月11日(2014.12.11)

(51) Int.Cl.

G03G 9/08 (2006.01)
G03G 9/10 (2006.01)

F 1

G03G 9/08 374
G03G 9/08 375
G03G 9/10

テーマコード(参考)

2H500

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2014-100399 (P2014-100399)
 (22) 出願日 平成26年5月14日 (2014.5.14)
 (31) 優先権主張番号 13/903,293
 (32) 優先日 平成25年5月28日 (2013.5.28)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 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 110001210
 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
 (72) 発明者 リチャード・ピー・エヌ・ヴェアジン
 カナダ国 オンタリオ州 エル5エル 5
 ティー6 ミシサガ ドヴァー・クレセン
 ト 3218

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】埋伏を減少させるトナー添加剤としてのアルミナナノチューブ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高い電荷を付与し、かつ添加剤のトナー表面への付着を向上させることで添加剤の埋伏を減少させることができるトナー組成物を提供する。

【解決手段】トナー添加剤はアルミナナノチューブを含み、他の非従来型の添加剤(シリカナノチューブおよびチタニアナノチューブ等)と共に用いられる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トナー組成物であって：
樹脂および着色剤を含むトナー粒子と；
該トナー粒子の表面に適用される1つまたは複数の表面添加剤と
を含み、該1つまたは複数の表面添加剤は、アルミナナノチューブを含む、トナー組成物
。

【請求項 2】

前記1つまたは複数の表面添加剤がさらに、微粒子シリカ、微粒子チタニアおよびこれらの混合物の少なくとも1つを含む、請求項1に記載のトナー組成物。

10

【請求項 3】

トナー組成物は、シリカおよびチタニアのうち少なくとも1つを含み、該シリカおよびチタニアのうち少なくとも1つがそれぞれ、トナー組成物の総重量の約0.1wt%から4wt%を構成し；

前記アルミナナノチューブが、トナー組成物の総重量の0.1wt%から4wt%を構成する、請求項1に記載のトナー組成物。

【請求項 4】

前記アルミナナノチューブが、トナー組成物の0.1wt%から約5.0wt%を構成する、請求項1に記載のトナー組成物。

20

【請求項 5】

トナー組成物はさらに、シリカナノチューブ、チタニアナノチューブ、およびこれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つの材料を含む、請求項1に記載のトナー組成物。

【請求項 6】

トナー組成物は、シリカナノチューブおよびチタニアナノチューブの双方を含み；
該シリカナノチューブが、トナー組成物の0.1wt%から4wt%を構成し；
該チタニアナノチューブが、トナー組成物の0.1wt%から4wt%を構成し；
前記アルミナナノチューブが、トナー組成物の0.1wt%から4wt%を構成する、
請求項1に記載のトナー組成物。

30

【請求項 7】

前記アルミナナノチューブの平均粒子径が約5nmから約100nmである、請求項1に記載のトナー組成物。

【請求項 8】

前記アルミナナノチューブの平均粒子全長が約50nmから約2ミクロンである、請求項1に記載のトナー組成物。

【請求項 9】

トナー組成物であって：
樹脂および着色剤を含むトナー粒子と；
該トナー粒子の表面に適用される1つまたは複数の表面添加剤と
を含み、該1つまたは複数の表面添加剤は、アルミナナノチューブを含み、該トナー組成物は、1グラムあたり約-15マイクロクーロンから1グラムあたり約-80マイクロクーロンの高い電荷、および約1から約2の低い相対湿度感度比を有する、トナー組成物
。

40

【請求項 10】

現像剤であって：
トナー組成物と；
トナーキャリアと
を含み、該トナー組成物は、樹脂および着色剤を含むトナー粒子と、該トナー粒子の表面に適用される1つまたは複数の表面添加剤とを含み、該1つまたは複数の表面添加剤は、アルミナナノチューブを含む、現像剤。

50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、一般にトナー添加剤、特にトナー粒子内への埋伏を減少させるトナー添加剤に関するものである。トナー添加剤は、一般的に用いられるトナー添加剤（アルミナ等）と組み合わせて、またはこの代わりに、アルミナナノチューブを含む。

【背景技術】**【0002】**

トナーの特性は、トナーの材料および材料の量によって影響される。トナーの帯電特性もまた、現像剤組成物中に用いられるキャリア（キャリアコーティング等）によって決まり得る。アルミナ（ Al_2O_3 ）は、トナー添加剤の例である。典型的なアルミナ粒子は結晶性構造を有し、全次元が概して類似のサイズであり、外表面が粗く、例えばエッジが鋭利である。アルミナ粒子は、シリカおよびチタニアよりも電荷が中性である。サイズが小さいために、アルミナは、低スループットまたは高トナーエイジ条件下で、トナーの表面中に埋まり込む、または埋伏する所以があるのでその有効性が失われ、結果としてトナーの現像、および感光体から印刷されるべき支持基材へのトナーの転写効率が低下する虞がある。この問題を解決するために、より大きなサイズの「スペーサ」添加剤を用いて、小サイズの添加剤（シリカ、チタニアおよびアルミナ等）をトナー表面中に埋伏することから保護してよい。より大きなサイズの添加剤を用いることで、より小さな添加剤の有効性を向上させることができるが、それらは生産コストを増額させ、そしてトナー表面に十分に付着しない。さらに、より大きなサイズの添加剤は、種々の材料および構造（現像剤材料、現像剤ハウジング、荷電装置、感光体、転写装置、および定着コンポーネント等）を汚染する虞がある。

10

20

30

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

従って、高い電荷を付与し、かつ添加剤のトナー表面への付着を向上させることで添加剤の埋伏を減少させることができる新たな表面添加剤の必要がある。

【課題を解決するための手段】**【0004】**

一実施形態において、トナー組成物が、樹脂および着色剤を含むトナー粒子と、トナー粒子の表面に適用される1つまたは複数の表面添加剤とを含んでよく、1つまたは複数の表面添加剤は、アルミナナノチューブを含む。

【0005】

別の実施形態において、トナー組成物が、樹脂および着色剤を含むトナー粒子と、トナー粒子の表面に適用される1つまたは複数の表面添加剤とを含んでよく、1つまたは複数の表面添加剤は、アルミナナノチューブを含み、トナー組成物は、1グラムあたり約-15マイクロクーロンから1グラムあたり約-80マイクロクーロンの高い電荷、および約1から約2の低い相対湿度感度比を有する。

【0006】

別の実施形態において、現像剤が、トナー組成物とトナーキャリアとを含んでよく、トナー組成物は、樹脂および着色剤を含むトナー粒子と、トナー粒子の表面に適用される1つまたは複数の表面添加剤とを含み、1つまたは複数の表面添加剤は、アルミナナノチューブを含む。

40

【図面の簡単な説明】**【0007】**

【図1】図1は、アルミナナノチューブがトナー粒子表面に付着している模式図である。

【発明を実施するための形態】**【0008】**

本明細書中で用いられる用語「プリンター」は、特に明記しない限り、任意の目的のた

50

めに印刷出力機能を実行する任意の装置（デジタル複写機、製本機器、ファクシミリ機器、マルチ機能機器、静電写真装置等）を包含する。

【0009】

本開示は、所望される、より高くかつ安定したトナー電荷を付与するトナー添加剤に関する。トナー添加剤として、アルミナナノシートおよび／またはアルミナナノチューブ（以降、特に明記しない限り、一括してアルミナナノチューブ「A1NT」）が、一般的に用いられるアルミナ（ Al_2O_3 ）トナー添加剤および他の添加剤（以下に記載する）の代わりに、またはこれらと組み合わせて、挙げられる。A1NT添加剤は、フローの補助および転写の補助をトナーに付与する特有の形状を有する。A1NTは、ある次元では小粒子のように作用する細い円筒状構造を有し、そしてトナー表面に強く付着することによって、種々のゼログラフィック装置コンポーネントの汚染を減らす。これらA1NTはさらに、より長い次元では大粒子のように作用することで、低スループットまたは高トナーイージ条件下で、トナー表面中への埋伏をより少なく、またはなくすことができるので、より大きなサイズのスペーサ添加剤を必要とすることなく、より一貫した現像性および転写効率をもたらす。

10

【0010】

本教示の実施形態に従うアルミナナノチューブは、特定の方法で機能するように、長く細い円筒形状を有する。狭い幅によりアルミナナノチューブはトナー表面に強く付着することができ、これにより、印刷中のトナー表面からの脱落（*dislodging*）が防止される。埋伏の減少により、トナーは、現像が向上し、かつ転写効率がより良好となり得る。

20

【0011】

図1は、複数のアルミナナノチューブ10のトナー粒子12（1つを図1において表す）への付着を表す概略図（ノンスケール（*not to scale*））である。複数のアルミナナノチューブ10の、複数のトナー粒子12への付着効率は、例えば、アルミナナノチューブのサイズおよびアスペクト比によって決まる。アルミナナノチューブの形態により、アルミナナノチューブは、ある次元にて表面曲率が高くなる円筒形状を有する。従って、各アルミナナノチューブは、その幅が狭いために小粒子のように作用するが、同時に、そのアスペクト比（全長／径）（特に、長い全長を狭い幅と比較した場合）が高いために、アルミナナノチューブの表面とトナー粒子の表面との接触面積が増大する。この表面積の増大により、添加剤のトナー表面への付着が増すことで埋伏が減少し得、このことが他のサブシステムの汚染を起こし難くしている。

30

【0012】

実施形態において、本教示に従う複数のアルミナナノチューブの平均全長は、約50nmから約2,000nm、約100nmから約1000nm、または約150nmから約500nmであってよい。本教示に従う複数のアルミナナノチューブの平均幅（径）は、約5nmから約100nm、約5nmから約50nm、または約6nmから約20nmであってよい。

【0013】

添加剤の引離し力（*pull off force*）は、その質量と比例するが（ $F = ma$ ）、付着力は、接触面積および化学相互作用の性質と比例する。具体的な化学結合が存在しない場合、後者は単に、材料組成によって大きくは異なるファンデルワールス力となるであろう。従って、如何に添加剤がトナー表面に固着するかは、主に、接触表面積の質量に対する比によって、アルミナ添加剤については、密度が全てについて同じであることから、表面積の体積に対する比によって決まる事となる。従って、例えば、以下に記載するような12nmの径かつ500nmの全長のナノチューブは、17nmの球状アルミナ粒子と同じ表面積／質量比を有する。従って、アルミナナノチューブは、小チタニアに類似のトナー粒子の表面に付着する。また、アルミナナノチューブはある次元にて小半径を有するので、トナーフローのような特性に関して、ナノチューブは小粒子のように作用するため、凝集度が粒子半径と比例することから、大粒子よりもフローが向上する

40

50

。しかしながら、添加剤の埋伏に関して、トナー粒子と接触するアルミナナノチューブの面積は、より大きな粒子の面積に等しく、アルミナナノチューブはトナー粒子内により埋伏し難い。従って、埋伏について、前述のアルミナナノチューブは、55 nmの球状アルミナに相当するものである。アルミナナノチューブが長くなるにつれ、これらの望ましい効果は増大する。全体的な効果は、電荷、フローおよびトナーへの付着について、アルミナナノチューブは小粒子の望ましい特性を有するが、埋伏について、アルミナナノチューブは大粒子の望ましい特性を有する、というものである。

【0014】

従って、アルミナナノチューブは、トナー添加剤として、特に表面トナー添加剤として、一般的に用いられるアルミナ粒子に対して有利である。これらの特有の形状、および大きなアスペクト比のために、これらは強くトナー表面に付着し、かつ現像剤材料、現像剤ハウジング、荷電装置、感光体、転写装置、および定着コンポーネントの汚染をなくすと予想される。これらはまた、トナー表面中にあまり埋伏せず、そして低スループット条件下で一貫した現像性および転写効率をもたらすと予想される。アルミナの化学的性質はシリカおよびチタニアと比較して異なるために、アルミナは、トナーの全体的な荷電に及ぼす影響をより少なくし、または、負のトナー現像剤におけるシリカおよびチタニアと比較して電荷を下げる、もしくは正の電荷を正のトナー現像剤に付与する機会を提供することとなる。

【0015】

アルミナナノチューブは、任意の適切なプロセスを用いて、異なる形態に調製されてよい。例えば、アルミナナノチューブの調製は、以下を参照して議論される：1) Chen, B., Qu, S., Zhou, H., & Wang, Z. (2006), 「Al₂O₃: Cr³⁺ nanotubes synthesized via homogenization precipitation followed by heat treatment」, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 15749 - 15754; 2) Dahlan, I Nyoman Marsih, I G B N Makerti Hartha, Piyanan Praserttham, Joongjai Panpranot, Ismunandar, 「-Alumina Nanotubes Prepared by Hydrothermal Method as Support of Iron, Cobalt and Nickel for Fischer-Tropsch Catalysts」, *Chemistry and Materials Research*, Online, Vol 2, No. 3, 31 - 39, 2012; 3) Lihong Qu, Changqing He, Yue Yang, Yanli He, Zhongmin Liu, 「Hydrothermal synthesis of alumina nanotubes templated by anionic surfactant」, *Materials Letters*, Volume 59, Issues 29 - 30, December 2005, Pages 4034 - 4037; 4) Woo Lee, Roland ScholzおよびUlrich Go, 「A Continuous Process for Structurally Well-Defined Al₂O₃ Nanotubes Based on Pulse Anodization of Aluminum」, *Nano letters*, Vol. 8, No. 8, 2155 - 2160 (2008)。

【0016】

本実施形態において、アルミナナノチューブを有するトナーは、トナーフローが優れている。トナーフローは、米国特許第7485400号明細書に記載されるようにして測定されてよく、凝集度は、約10%から約40%、約20%から約70%、または約10%から73%である。

【0017】

本実施形態において、アルミナナノチューブを有するトナーは、ナノチューブのトナー粒子への高い付着を実現し得るので、アルミナナノチューブは、印刷プロセスの間、トナ

ー粒子上に残存する。アルミナナノチューブのトナー粒子への付着は、米国特許第7485400号明細書（参照によってその全体が本明細書に組み込まれる）に記載されるようにして測定されてよく、これにより、超音波処理工エネルギーが12キロジュールのエネルギーである約10から12分の超音波処理にて、添加剤付着力分布（AAFD）パーセント値が約40%を超える。実施形態において、AAFD値は、6キロジュールのエネルギーである約5から6分の超音波処理にて、約40%を超える、さらなる実施形態において、AAFD値は、3キロジュールのエネルギーである約2.5から3分の超音波処理にて、40%であり得る。実施形態において、本実施形態から製造されたトナーは、約-15から約-80マイクロクーロン/グラム、約-20から約-70マイクロクーロン/グラム、または約-20から約-60マイクロクーロン/グラムの高い電荷を維持する。

10

【0018】

本実施形態において、アルミナナノチューブを含むトナー組成物が提供される。トナーは、化学的方法（エマルジョン/凝集）および物理的方法（グラインディング）によって調製されてよく、これらの双方が等しく用いられてもよい。従って、トナーは任意の従来トナーであってよい。特定の実施形態において、トナーはエマルジョン凝集トナーであってもよい。実施形態において、当該アルミナナノチューブは、トナー表面上にトナー表面添加剤として含まれる。アルミナナノチューブは、他の従来のトナー表面添加剤（例えば、微粒子シリカ、チタニアまたはアルミナ等）の代わりに、またはこれと組み合わされて含まれる。さらに、アルミナナノチューブは、シリカナノチューブ、チタニアナノチューブ、またはシリカナノチューブおよびチタニアナノチューブの双方と組み合わされて、用いられてよいと考えられる。

20

【0019】

先に記載したように、アルミナナノチューブは、構造が、ある次元では円筒状・球状であり、他の次元ではより線状であり得る。実施形態において、アルミナナノチューブは、平均粒子径が約5nmから約100nm、約5nmから約50nm、または約6nmから約20nmである。実施形態において、アルミナナノチューブは、平均粒子全長が、約50nmから約2ミクロン、約100nmから約1ミクロン、または約150nmから約500nmである。

30

【0020】

さらなる実施形態において、アルミナナノチューブは、添加剤を含むトナー粒子の総重量の約0.1wt%から約5重量パーセント(wt%)、約0.5wt%から約3wt%、または約1wt%から約4wt%の量で存在する。他の実施形態において、アルミナナノチューブは、従来の微粒子トナー表面添加剤と組み合わされて用いられる。そのような実施形態において、アルミナナノチューブは、トナー粒子の総重量の約0.1wt%から約5wt%、約0.5wt%から約3wt%、または約1wt%から約4wt%の量で存在する一方で、従来のトナー表面添加剤は、添加剤を含むトナー粒子の総重量の約0.1wt%から約5wt%、約0.5wt%から約3wt%、または約1wt%から約4wt%の量で存在する。従来のトナー表面添加剤は、SiO₂または金属酸化物（TiO₂やAl₂O₃等）およびこれらの混合物からなる群から選択されてよい。微粒子チタニアは、アナターゼまたはルチル構造のものであってよい。従来のトナー表面添加剤は、表面処理されてよい。実施形態において、トナーは、シリカ添加剤およびチタニア添加剤の少なくとも1つを含み、シリカは、トナー組成物の0.1wt%から4wt%、またはトナー組成物の0.5wt%から3wt%を構成し；チタニアは、トナー組成物の0.1wt%から3wt%、またはトナー組成物の約0.5wt%から約2wt%を構成し；アルミナナノチューブは、トナー組成物の0.1wt%から5wt%、トナー組成物の約0.5wt%から約4wt%、またはトナー組成物の約1wt%から約3wt%を構成し；総添加剤ローディング量は、トナー組成物の約0.3wt%からトナー組成物の約8wt%、トナー組成物の約1wt%からトナー組成物の約6wt%、またはトナー組成物の約2wt%からトナー組成物の約5wt%を構成する。

40

【0021】

50

また、アルミナナノチューブは、非従来型のトナー表面添加剤（シリカナノチューブおよび／またはチタニアナノチューブ等）と組み合わされて用いられてよい。シリカナノチューブおよびチタニアナノチューブのうちの1つとのみ用いられる場合、アルミナナノチューブは、約0.1wt%から約5wt%、約0.5wt%から約4wt%、または約1wt%から約3wt%の量で存在してよい。総添加剤ローディング量は、約0.2wt%から約8wt%であってよい。

【0022】

アルミナナノチューブがシリカナノチューブおよびチタニアナノチューブの双方と組み合わされて用いられる場合、3つの材料はそれぞれ、約0.1wt%から約3wt%、約0.2wt%から約2.5wt%、または約0.4wt%から約2wt%の量で存在してよい。総添加剤ローディング量は、約0.3wt%から約8wt%であってよい。

10

【0023】

さらに、アルミナナノチューブは、シリカナノチューブおよび／またはチタニアナノチューブと比較して、異なる量で存在してよい。アルミナナノチューブは一般に電荷が中性であるので、シリカナノチューブおよび／またはチタニアナノチューブがより多い量、またはより少ない量で加えられて、トナー粒子の全体的な電荷が調整されてよい。従って、アルミナナノチューブが系へ低い電荷を付与する実施形態において、アルミナナノチューブが加えられてスペーサ機能が供給されてよく、この利点としては、他の添加剤の、トナー表面中への埋伏の防止、およびトナー組成物の、トナー粒子のプロッキング（トナー粒子は高温に曝された後にまとまって固着する傾向がある）に対する抵抗性の向上が挙げられる。そのような実施形態において、アルミナナノチューブは、トナー組成物の約0.5wt%から5wt%、約1wt%から約4wt%、または約1.5wt%から約3wt%の量で存在する。シリカ（シリカナノチューブを含む）は一般に、電荷が強い負であると予想されるので、実施形態において、トナー組成物に加えられて、全体的な負の電荷レベルが増大する。従って、シリカが負の電荷を増大させるために加えられる実施形態において、シリカは、約0.1wt%から約4wt%、約0.5wt%から約3wt%、または約1wt%から約2.5wt%の量で存在してよい。しかしながら、シリカは、相対湿度（RH）に影響される傾向があり、相対湿度が増大するにつれ電荷が低下する傾向がある。従って、シリカナノチューブが、所望されるよりも高い相対湿度感応性となる場合には、チタニアナノチューブが製剤に加えられてよい。一般にチタニアは、付与する負電荷がシリカよりも小さい傾向があるが、相対湿度にあまり影響されない。従って、チタニアナノチューブが、トナー組成物の相対湿度感応性を改善するために製剤に加えられてよく、チタニアナノチューブは、トナー組成物の約0.1wt%から約4wt%、約0.5wt%から約3wt%、または約1wt%から約2.5wt%の範囲で加えられてよい。従つて、実施形態において、アルミナナノチューブは、埋伏抵抗性およびプロッキング抵抗性を付与するが、トナー組成物の電荷レベルに影響を及ぼすことがない一方で、シリカは電荷を高くし、そしてチタニアはRHレベルを改善する。従つて、トナーの埋伏、電荷およびRH感応性は、独立して変化し得るので、ある性能属性を別の性能属性のために損なうことなく、トナー設計に柔軟性を与える。これらの実施形態において、シリカナノチューブおよびチタニアナノチューブは、従来のシリカトナー添加剤およびチタニアトナー添加剤によって置き換えられて、アルミナナノチューブにより添加剤の埋伏を、シリカにより負の電荷レベルを、そしてチタニアにより相対湿度感応性を、独立して変化させるという類似の利点がもたらされてよい。しかしながら、アルミナ、シリカおよびチタニアが全てナノチューブである場合、全ての添加剤が、添加剤の埋伏およびトナープロッキングに対して抵抗性であり、そして同様に、従来のシリカ添加剤、チタニア添加剤およびアルミナ添加剤よりも良くトナー表面に付着することとなるので、全体的な埋伏は改善されることとなり、そしてトナーから失われる不安定な添加剤の存在は、実質的に減少することとなり、結果として電子写真式プリンタにおける他のサブシステムの汚染はより少なくなる。

20

30

40

【0024】

50

実施形態において、アルミナナノチューブは正に荷電してよい。実施形態において、アルミナナノチューブは、正の帶電トナー組成物を生じさせるために加えられてよく、有効量が、約0.1wt%から5wt%、約0.5wt%から約4wt%、または約1wt%から約3wt%である。実施形態において、他の正電荷荷電促進添加剤が、アルミナナノチューブと共に加えられてよく、第四級アンモニウム塩（ジステアリルジメチルアンモニウムメチルサルフェート（D D A M S）、塩化セチルピリジニウム（C P C）、およびこれらの組合せ等が挙げられる）、および他の有効な既知の荷電剤または添加剤が挙げられる。

【0025】

アルミナナノチューブは、表面処理されてもよい。実施形態において、アルミナナノチューブは、ドデシルトリメトキシシラン（D T M S）またはヘキサメチルジシラザン（H M D S）を含む化合物により表面処理される。これら添加剤の例として、H M D Sおよびアミノプロピルトリエトキシシランの混合物でコーティングされたアルミナナノチューブ、P D M S（ポリジメチルシロキサン）でコーティングされたアルミナナノチューブ、オクタメチルシクロテトラシロキサンでコーティングされたアルミナナノチューブ、ジメチルジクロロシランでコーティングされたアルミナナノチューブ、D T M Sでコーティングされたアルミナナノチューブコアを含むD T M Sアルミナナノチューブ、およびアミノ官能化オルガノポリシロキサンでコーティングされたアルミナナノチューブがある。

【0026】

エマルジョン凝集トナー

実施形態において、樹脂コーティングしたキャリアおよびトナーを含む現像剤が開示され、トナーはエマルジョン凝集トナーであってよく、ラテックス樹脂、ワックスおよびポリマーシェルを含有するが、これらに限定されるものではない。

【0027】

実施形態において、ラテックス樹脂は、第1モノマー組成物および第2モノマー組成物で構成されてよい。任意の適切なモノマーまたはモノマー混合物が、第1モノマー組成物および第2モノマー組成物を調製するために選択されてよい。モノマーまたはモノマー混合物の、第1モノマー組成物のためにする選択は、第2モノマー組成物のためにする選択とは独立しており、逆もまた同様である。第1モノマー組成物および/または第2モノマー組成物のための例示的なモノマーとして、ポリエステル、スチレン、アルキルアクリレート（メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ドデシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート；-カルボキシエチルアクリレート（- C E A）、フェニルアクリレート、メチルアルファクロロアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートおよびブチルメタクリレート等）；ブタジエン；イソブレン；メタクリロニトリル；アクリロニトリル；ビニルエーテル（ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテル等）；ビニルエステル（ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルベンゾエートおよびビニルブチレート等）；ビニルケトン（ビニルメチルケトン、ビニルヘキシリケトンおよびメチルイソプロペニルケトン等）；ビニリデンハロゲン化物（塩化ビニリデンおよび塩化フッ化ビニリデン等）；N-ビニルインドール；N-ビニルピロリドン；メタクリレート；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；ビニルピリジン；ビニルピロリドン；ビニル-N-メチルピリジニウムクロリド；ビニルナフタレン；p-クロロスチレン；塩化ビニル；臭化ビニル；フッ化ビニル；エチレン；プロピレン；ブチレン；およびイソブチレン等、ならびにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。モノマーの混合物が用いられる場合、通常、ラテックスポリマーはコポリマーであろう。

【0028】

実施形態において、第1モノマー組成物と第2モノマー組成物は同じであってよい。第1/第2モノマー組成物の例として、スチレンおよびアルキルアクリレートを含む混合物（スチレン、n-ブチルアクリレートおよび- C E Aを含む混合物等）があり得る。モ

10

20

30

40

50

ノマーの総重量に基づいて、スチレンは、約 1 % から約 9 9 %、約 5 0 % から約 9 5 %、約 7 0 % から約 9 0 % の量で存在してよいが、より多い量、またはより少ない量で存在してもよい；アルキルアクリレート（n-ブチルアクリレート等）は、約 1 % から約 9 9 %、約 5 % から約 5 0 %、約 1 0 % から約 3 0 % の量で存在してよいが、より多い量、またはより少ない量で存在してもよい。

【0029】

界面活性剤

任意の適切な界面活性剤が、本開示に従うラテックス分散系およびワックス分散系の調製に用いられてよい。エマルジョン系に応じて、任意の所望される非イオン性界面活性剤またはイオン性界面活性剤（陰イオンまたは陽イオン界面活性剤等）が考えられ得る。

10

【0030】

開始剤

任意の適切な開始剤または開始剤の混合物が、ラテックスプロセスおよびトナープロセスにおいて選択されてよい。実施形態において、開始剤は既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を開始させることができ任意のフリーラジカル重合開始剤、およびその混合物であってよく、このようなフリーラジカル開始剤は、約 3 0 を超す加熱と同時にフリーラジカル種を与えることができる。

【0031】

水溶性フリーラジカル開始剤がエマルジョン重合反応において用いられるが、他のフリーラジカル開始剤が用いられてもよい。重合されるべきモノマーの総重量に基づいて、開始剤は、約 0 . 1 % から約 5 %、約 0 . 4 % から約 4 %、約 0 . 5 % から約 3 % の量で存在してよいが、より多い量、またはより少ない量で存在してもよい。

20

【0032】

連鎖移動剤が任意で用いられて、ラテックスの重合度が制御されることによって、本開示に従うラテックスプロセスおよび／またはトナープロセスの産物ラテックスの分子量および分子量分布が制御されてよい。理解され得るよう、連鎖移動剤がラテックスポリマーの一部となってよい。

【0033】

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、吸収ピークが、赤外吸収スペクトルにおいて 5 0 0 から 8 0 0 cm^{-1} に及ぶ波数領域内にある。連鎖移動剤が、ラテックスおよびラテックスから製造されるトナー中に組み込まれると、吸収ピークは例えば、4 0 0 から 4 0 0 cm^{-1} の波数領域に変わり得る。

30

【0034】

実施形態において、分岐剤が任意で第 1 / 第 2 モノマー組成物中に含まれて、目標ラテックスの分岐構造が制御されてよい。例示的な分岐剤として、デカンジオールジアクリレート（A D O D）、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、トリメリト酸、ピロメリト酸、およびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0035】

重合されるべきモノマーの総重量に基づいて、分岐剤は、約 0 % から約 2 %、約 0 . 0 5 % から約 1 . 0 %、約 0 . 1 % から約 0 . 8 % の量で存在してよいが、より多い量、またはより少ない量で存在してもよい。

【0036】

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、乳化処理が、任意の適切なプロセス（昇温状態での混合等）によってなされてよい。例えば、エマルジョン混合物は、約 2 0 0 から約 4 0 0 r.p.m. 、および約 4 0 から約 8 0 の温度にセットされたホモジナイザー中で、約 1 分から約 2 0 分の間、混合されてよい。

【0037】

50

モノマー添加完了後、ラテックスは、その条件がある期間（例えば、約10から約300分間）維持されてから冷却されることによって、安定化できるようにされてよい。任意で、前述のプロセスによって形成されたラテックスは、当該技術分野において知られている標準的な方法（例えば、凝析、溶解および析出、濾過、洗浄、乾燥等）によって単離されてよい。

【0038】

本開示のラテックスは、既知の方法によってトナー、インクおよび現像剤を形成するエマルジョン・凝集・合体プロセスのために、選択されてよい。本開示のラテックスは、種々のトナー成分（ワックス分散系、凝析剤、任意でシリカ、任意で荷電促進添加剤または荷電制御添加剤、任意で界面活性剤、任意で乳化剤、および任意でフロー添加剤等）と溶融混合されてもよいし、または別のやり方で混合されてもよい。任意で、ラテックス（例えばおよそ40%の固体）は、所望の固体ローディング量（例えば、固体の約12から約15重量%）に希釈されてから、トナー組成物に製剤化されてよい。

【0039】

総トナー重量に基づいて、ラテックスは、約50%から約100%、約60%から約98%、約70%から約95%の量で存在してよいが、より多い量、またはより少ない量で存在してもよい。そのようなラテックス樹脂を生産する方法は、米国特許第7524602号明細書の開示中に記載されるようにして、実行されてよい。

【0040】

着色剤

種々の既知の適切な着色剤（染料、顔料、染料の混合物、顔料の混合物、ならびに染料および顔料の混合物等）が、トナー中に含まれてよい。着色剤は、例えば、トナーの約0.1から約35重量%、トナーの約1から約15重量%、トナーの約3から約10重量%の量でトナー中に含まれてよいが、これらの範囲外の量が利用されてもよい。

【0041】

適切な着色剤の例として、カーボンブラック等が挙げられてよい。有色顔料として、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブラウン、ブルーまたはこれらの混合物が選択されてよい。通常、シアン、マゼンタもしくはイエロー顔料または染料、あるいはこれらの混合物が用いられる。顔料または複数の顔料は、水性顔料分散系であってよい。

【0042】

ワックス

ポリマー樹脂に加えて、本開示のトナーは、ワックスを含有してもよく、単一タイプのワックスでも、2種類以上のワックスの混合物であってもよい。単一のワックスがトナー製剤に加えられて、例えば、特定のトナー特性（トナー粒子形状、トナー粒子表面上のワックスの存在および量、電荷および/または融合特性、光沢、剥離、ならびにオフセット特性等）が向上してよい。あるいは、ワックスの組合せが加えられて、複数の特性がトナー組成物に付与されてよい。

【0043】

含まれる場合、ワックスは、例えば、トナー粒子の約1wt%から約25wt%、実施形態においてトナー粒子の約5wt%から約20wt%の量で存在してよい。

【0044】

選択されてよいワックスとして、例えば、重量平均分子量が約500から約20,000、実施形態において約1,000から約10,000のワックスが挙げられる。

【0045】

トナー調製

トナー粒子は、当業者の技能の範囲内の任意の方法によって調製されてよい。トナー粒子生産に関する実施形態が、エマルジョン・凝集プロセスに関して以下に記載されているが、トナー粒子を調製する任意の適切な方法が用いられてよく、化学的プロセス（米国特許第5290654号明細書および米国特許第5302486号明細書に開示される懸濁プロセスおよびカプセル化プロセス等）が挙げられる。実施形態において、トナー組成物

10

20

30

40

50

およびトナー粒子は、凝集プロセスおよび合体プロセスによって調製されてよく、これらのプロセスでは、より小さなサイズの樹脂粒子が適切なトナー粒子サイズに凝集し、続いて合体して、最終トナー粒子の形状および形態が達成される。

【0046】

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（任意でワックスおよび任意の他の所望される、または必要な添加剤の混合物、ならびに先に記載した樹脂を、任意で、先に記載したような界面活性剤と共に含むエマルジョンを凝集させること、その後、凝集混合物を合体させることを含むプロセス等）によって調製されてよい。

【0047】

トナーは、極端なR H条件に曝された場合に、良好な帯電特性を維持し得る。低湿度ゾーン（Cゾーン）は約12 / 15% R Hであり、高湿度ゾーン（Aゾーン）は約28 / 85% R Hであり得る。本開示のトナーは、親トナーの電荷 / 質量比（Q / M）が、約-5 μ C / gから約-80 μ C / g、実施形態において約-10 μ C / gから約-70 μ C / g、表面添加剤混合後の最終トナー電荷が、-15 μ C / gから約-60 μ C / g、実施形態において約-20 μ C / gから約-55 μ C / gであってよい。

【0048】

シェル樹脂

実施形態において、シェルが、形成された凝集トナー粒子に適用されてよい。コア樹脂に適するとして先に記載した任意の樹脂が、シェル樹脂として利用されてよい。シェル樹脂は、当業者の技能の範囲内の任意の方法によって凝集粒子に適用されてよい。実施形態において、シェル樹脂は、本明細書中に記載される任意の界面活性剤を含むエマルジョン中にあってよい。先に記載した凝集粒子は、前記エマルジョンと組み合わされて、樹脂によりシェルが、形成された凝集体を覆うように形成されてよい。実施形態において、アモルファスポリエステルが利用されて、凝集体を覆うようにシェルが形成され、コア・シェル構成を有するトナー粒子が形成されてよい。

【0049】

トナー粒子は、直径サイズが約4から約8 μ m、実施形態において約5から約7 μ mであってよく、最適シェル成分は、トナー粒子の約26から約30重量%であってよい。

【0050】

あるいは、トナー粒子のより大きな表面積によって望ましい帯電特性を付与するために、より厚いシェルが望ましい場合もある。従って、シェル樹脂は、トナー粒子の約30重量%から約40重量%、実施形態においてトナー粒子の約32重量%から約38重量%、実施形態においてトナー粒子の約34重量%から約36重量%の量で存在してよい。

【0051】

実施形態において、光開始剤がシェル中に含まれてよい。従って、光開始剤は、コア、シェルまたはこれら双方中にあってよい。光開始剤は、トナー粒子の約1重量%から約5重量%、実施形態においてトナー粒子の約2重量%から約4重量%の量で存在してよい。

【0052】

エマルジョンは、固体ローディング量が、約5重量%の固体から約20重量%の固体、実施形態において約12重量%の固体から約17重量%の固体であってよい。

【0053】

トナー粒子の所望の最終サイズが達成されると、混合物のpHが、塩基（すなわち、pH調整剤）により、約6から約10、実施形態において約6.2から約7の値に調整されてよい。pH調整が利用されて、トナー成長が凍結、すなわち止められてよい。トナー成長を止めるために利用される塩基として、任意の適切な塩基が挙げられてよく、例えばアルカリ金属水酸化物（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、およびこれらの組合せ等）等である。実施形態において、EDTAが、pHの先に言及された所望の値への調整を補助するために加えられてよい。塩基は、混合物の約2から約25重量%、実施形態において混合物の約4から約10重量%の量で加えられてよい。実施形態において、シェルは、T_gが凝集トナー粒子よりも高い。

10

20

30

40

50

【0054】

合体

所望の粒子サイズへの凝集（任意で先に記載したシェルの形成を伴う）後、粒子は所望の最終形状に合体されてよく、合体は、例えば、混合物が約55から約100、実施形態において約65から約75の温度に加熱されることによって達成され、この温度は、可塑化を防ぐために結晶性樹脂の融点未満であってよい。より高い温度またはより低い温度が用いられてもよく、温度は、用いられる樹脂の関数であることが理解され得る。

【0055】

合体は、約0.1から約9時間、実施形態において約0.5から約4時間にわたって進行してよい。

10

【0056】

合体の後、混合物は室温（約20から約25等）に冷却されてよい。冷却は、所望に応じて、早くても遅くてもよい。適切な冷却方法は、リアクタ周りのジャケットに冷水を導入することを含み得る。冷却後、トナー粒子は任意で、水で洗浄されてから乾燥されてよい。乾燥は、任意の適切な方法（例えば、凍結乾燥）によって達成されてよい。

【0057】

キャリア

種々の適切な固体コアまたは粒子材料が、本開示のキャリアおよび現像剤に利用されてよい。特徴的な粒子特性として、実施形態において、トナー粒子が正の電荷または負の電荷を得ることができること、およびキャリアコアが、電子写真画像化装置内に存在する現像剤リザーバにおいて望ましいフロー特性をもたらすことが挙げられる。コアの他の望ましい特性として、例えば、磁気ブラシ現像プロセスにおける磁気ブラシ形成を可能にする適切な磁気特性；望ましい機械エージング特性；ならびに、キャリアおよび適切なトナーを含む任意の現像剤の高い電気伝導率を可能にする望ましい表面形態が挙げられる。

20

【0058】

利用されてよいキャリア粒子またはコアの例として、鉄および/または鋼（アトマイズ鉄または鋼粉末等）（Hoeganaes CorporationまたはPomaton S.p.A（Italy）から入手可能）；フェライト（Cu/Zn-フェライト（例えば、約11%の酸化銅、約19%の酸化亜鉛および約70%の酸化鉄を含有する）（D.M. Steward CorporationまたはPowder tech Corporationから市販されているものが挙げられる）、Ni/Zn-フェライト（Powder tech Corporationから入手可能）、Sr（ストロンチウム）-フェライト（例えば、約14%の酸化ストロンチウムおよび約86%の酸化鉄を含有する）（Powder tech Corporationから市販）、およびBa-フェライト等）；マグネタイト（例えば、Hoeganaes Corporation（Sweden）から市販されているものが挙げられる）；ニッケル；ならびにこれらの組合せ等が挙げられる。実施形態において、得られたポリマー粒子が用いられて、任意の既知のタイプのキャリアコアが種々の既知の方法によってコーティングされてよく、キャリアは続いて、既知のトナーと組み合されて、電子写真印刷用の現像剤が形成される。他の適切なキャリアコアが、例えば、米国特許第4937166号明細書、米国特許第4935326号明細書および米国特許第7014971号明細書（それぞれの開示は、参照によってその全体が本明細書に組み込まれる）において説明されており、粒状ジルコン、粒状シリコン、ガラス、二酸化ケイ素、およびこれらの組合せ等が挙げられてよい。実施形態において、適切なキャリアコアは、平均粒子サイズが、例えば直径約20μmから約400μm、実施形態において直径約40μmから約200μmであってよい。

30

【0059】

実施形態において、本開示のキャリアは、コア、実施形態においてフェライトコアを含んでよく、サイズが約20μmから約100μm、実施形態において約30μmから約75μmであり、約0.5重量%から約10重量%、実施形態において約0.7重量%から約5重量%の本開示のポリマーコーティングでコーティングされ、任意でカーボンプラッ

40

50

クが含まれる。

【0060】

従って、本開示のキャリア組成物およびプロセスにより、いくつかの異なる組合せを利用して、高い摩擦帶電特性および／または導電率の値が選択された現像剤が、製剤化されてよい。

【0061】

現像剤

このように形成されたトナー粒子は、現像剤組成物に製剤化されてよい。トナー粒子はキャリア粒子と混合されて、2成分現像剤組成物が達成されてよい。現像剤中のトナー濃度は、現像剤の総重量の約1重量%から約25重量%、実施形態において現像剤の総重量の約2重量%から約15重量%であってよい。

10

【0062】

画像化

トナーは、電子写真プロセス（米国特許第4295990号明細書中に開示されるものが挙げられる）に利用されてよい。実施形態において、任意の既知のタイプの画像現像系が、画像現像装置において用いられてよく、例えば、磁気ブラシ現像、ハイブリッドスカベンジレス現像（HSD）等が挙げられる。これらおよび類似の現像系が、当業者の技能の範囲内である。

20

【実施例1】

【0063】

アルミナナチューブの合成および特性評価

机上の例として、外径が6nmから8nm、および全長が最大200nmのアルミナナチューブを調製してよい。アルミナナチューブを形成するために、2.8gのドデシルスルホン酸ナトリウムを、70gの蒸留水中に50で溶解させ、溶液Aを調製してよい。続いて、22.9gのAl(NO₃)₃·9H₂Oを40gの蒸留水中に室温で溶解させて、溶液Bを得てよい。続いて、溶液Bを溶液A中に攪拌下でゆっくり加えてよく、そして混合物を50で数分間連続的に攪拌してよい。その後、12.0gの水性アンモニアを、pH値が5.0~5.5になるまで、混合物中に滴下してよい。さらに数分間攪拌した後に、生じた懸濁液をテフロン（登録商標）加工のオートクレーブ（100ml）中に移してよく、そして120で90時間加熱してよい。水熱処理の完了後、オートクレーブを室温に自然に冷却させてよく、そして固体産物を遠心によって回収し、蒸留水および95%エタノールからなる溶液で数回洗浄し、最後に50で一晩乾燥させてよい。固体中のテンプレートを、焼成および抽出によってそれぞれ取り出してよい。焼成中に、サンプルを空気中で室温からある温度（500から800の範囲）に1min⁻¹の温度勾配で加熱し、そしてその温度で5時間維持してよい。0.2M酢酸アンモニウムのエタノール溶液を用いて、溶媒抽出を室温で4日間攪拌しながら行ってよい。

30

【0064】

シリカナナチューブの全長、外径および内径を、高倍率TEM分析（加速電圧が100.0kVのJ EOL - JEM - 2000EX装置により実行される）を介して、特徴付けてよい。

40

【実施例2】

【0065】

トナーおよび現像剤の調製

ALNTを利用する添加剤パッケージの机上の例を、以下の表1において示す。

【0066】

【表1】

成分	Wt%
親粒子	94.28%
RX50	0.86%
RY50	1.29%
STT100H	0.88%
アルミナナノチューブ	1.73%
ZnSt微粉末	0.18%
PMMA	0.50%
CeO ₂	0.28%

表1

10

【0067】

トナーを、10リットルのHenschelミキサー内で約2640rpmにて約5分間混合してよい。Xerox 700キャリアにより8%のトナー濃度で現像剤を調製してよい。トナーおよびキャリアの重さを量り、1リットルのガラスジャー内で合計約450グラムの現像剤にしてよい。ガラスジャーをシールし、Turbulaミキサーで10分間混合してよい。続いて、これらのトナーおよび現像剤を、印刷用Xerox 700機器において用いてよい。

20

【実施例3】

【0068】

現像剤電荷の特性評価

0.5グラムのトナーを10グラムのXerox 700キャリアに加えることによって、現像剤を調製してよい。再現用(duplicate)現像剤サンプル対を、評価する各トナーについて調製してよい。サンプル対の一方の現像剤をAゾーン(28/85%RH)中で一晩調整してよく、他方をCゾーン(10/15%RH)中で一晩調整してよい。翌日、現像剤サンプルをシールし、約2分間攪拌してから、Turbulaミキサーを用いて約1時間攪拌してよい。混合後、トナーの摩擦帶電を、電界が100V/cmのチャージスペクトログラフを用いて測定してよい。トナー電荷(q/d)を、トナー電荷分布の中間点として視覚的に測定してよい。電荷を、ゼロラインからの変位ミリメータで報告してよい(0.092を掛けることによって、mm変位をフェムトクーロン/ミクロン(fC/μm)に変換してよい)。

30

【0069】

約1時間の混合後、さらなる0.5グラムのトナーを、既に帶電した現像剤に加え、さらに15秒間混合してよく、そこでq/d変位を再び測定してから、さらに45秒間混合してよく(合計1分の混合)、そして再びq/d変位を測定してよい。この手順により、トナーの混合を測定することとなる。

40

【0070】

Q/Mを、トータルブローオフ(total blow-off)法(2成分トナーの測定に主に用いられる方法)によって測定してもよく、当業者の技能の範囲内である。ブローオフ法では、最初に粒子を堆積させてから、気流を用いて吹き払い、異なる表面に対する粒子の摩擦電気特性を特徴付ける。

【0071】

本教示の実施形態に従って調製したアルミナナノチューブは、トナー添加剤としての使用に望ましい以下の特性を有し得る。実施形態において、アルミナナノチューブは優れたトナーフローおよびブロッキングをもたらし、後者によりトナーは高温で流れる。実施形態において、アルミナナノチューブは、トナー組成物中の他の添加剤の埋伏を減少させて、優れたトナー電荷および優れた相対湿度抵抗性を付与するように他の添加剤を有効なま

50

まとすることができるので、優れた電荷が高い相対湿度でも維持される。また、アルミナノチューブは、実施形態において、添加剤のトナー粒子に対する優れた付着をもたらして、他のサブシステムの汚染を導き得る添加剤のロスを防止する。添加剤のこのようなロスは、ストリーク、スポット、もしくは低濃度領域、または印刷物中のバックグラウンドにつながる。添加剤付着を A A F D によって測定してよく、A A F D の値が高い程、添加剤がトナー表面により良く付着していることが示される。実施形態において、アルミナノチューブは、負または正の電荷をトナーに付与するので、他のトナー添加剤および荷電促進添加剤と共に用いられて、電子写真式プリンタにおけるトナーの電荷レベルを調整することができる。従って、印刷物上にバックグラウンドのない、優れた印刷品質である（様々な環境条件にわたって印刷物中の画像ノイズが低い等）優れた暗色のソリッド画像が可能となる。

10

【図 1】

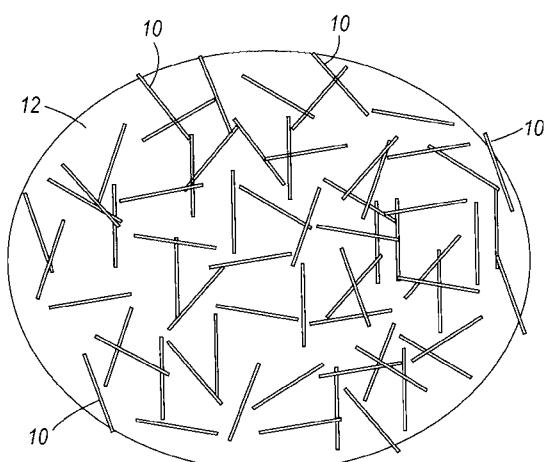


図 1

フロントページの続き

(72)発明者 パダム・ケイ・アングラ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14534 ピツツフォード ローリンズ・クロッシング 6

F ターム(参考) 2H500 AA09 CB05 CB07 CB12 EA03A EA03D EA42D EA45D EA52D EA58D

FA04