

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5406500号  
(P5406500)

(45) 発行日 平成26年2月5日(2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月8日(2013.11.8)

(51) Int.Cl.

F I

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 6 5

G 0 3 G 9/08 3 1 1

請求項の数 1 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2008-259492 (P2008-259492)  
 (22) 出願日 平成20年10月6日(2008.10.6)  
 (65) 公開番号 特開2009-93178 (P2009-93178A)  
 (43) 公開日 平成21年4月30日(2009.4.30)  
 審査請求日 平成23年10月6日(2011.10.6)  
 (31) 優先権主張番号 11/867,250  
 (32) 優先日 平成19年10月4日(2007.10.4)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 596170170  
 ゼロックス コーポレーション  
 XEROX CORPORATION  
 アメリカ合衆国、コネチカット州 068  
 56、ノーウォーク、ビーオーボックス  
 4505、グローバー・アヴェニュー 4  
 5  
 (74) 代理人 100079049  
 弁理士 中島 淳  
 (74) 代理人 100084995  
 弁理士 加藤 和詳  
 (72) 発明者 カレン エー. モファット  
 カナダ国 エヌ3ピー 7ピー8 オンタ  
 リオ州 ブラントフォード ロイヤル オ  
 ーク ドライブ 85

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー粒子及びトナー粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー結着剤および少なくとも1種の着色剤を含む乳化液を凝集させてコアを形成することと、

コアの形成に続いて、シェル材料の乳化液を導入し、凝集を続けて、前記コア上に前記シェル材料から成るシェルを形成することと、

その後、凝集を止めて、コア-シェル構造のトナー粒子を回収することと、を含むトナー粒子の製造方法であって、

前記シェル材料は、少なくとも1種の重縮合ポリマーに共有結合した金属酸化物粒子を含み、

前記共有結合が、前記金属酸化物粒子のアミンと前記少なくとも1種の重縮合ポリマーのエポキシドとの間の共有結合である；または

前記共有結合が、前記金属酸化物粒子のエポキシドと前記少なくとも1種の重縮合ポリマーのカルボン酸との間の共有結合である、トナー粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トナーおよび前記トナーを含有する現像剤、特に、改善された摩擦帯電性能(triboelectric charging performance)の安定性を示す乳化凝集トナーに関する。さらに、本発明は、ポリエステル樹脂等の重縮合ポリマ

ーへの金属酸化物粒子のグラフト方法に関する。共有結合した金属酸化物粒子を有する樹脂を、トナー粒子の外表面を形成する材料またはシェルを形成する材料として用いることができる。

【背景技術】

【0002】

乳化凝集 (Emulsion Aggregation: EA) トナーは、トナーのサイズを均一にすることができ、かつ環境にやさしいという点で、印刷画像および/またはゼログラフィ画像の形成に用いるのに優れたトナーである。一般的なEAトナーとしては、ポリエステルをベースとしたトナー、およびアクリレートをベースとしたトナーがある。

10

【0003】

EA技術は、通常、樹脂粒子の乳化ラテックスの形成を含み、この樹脂粒子の粒径は小さく、例えば直径が約3～約500ナノメートルであり、この形成は、水中で必要に応じて溶媒とともに樹脂を加熱することにより、または、乳化重合により水中でラテックスを形成することにより行われる。例えば水中に分散された色素を含む着色剤分散液（この着色剤分散液は、必要に応じて追加の樹脂も含む）を別途調製する。この着色剤分散液は、前記乳化ラテックス混合物に加えられ、例えば、凝集剤または複合化剤 (complexing agent) を添加しつつ凝集が行われ、凝集トナー粒子が形成される。得られた凝集トナー粒子を、必要に応じて加熱して、合一・融合することにより、凝集融合したトナー粒子が得られる。

20

【0004】

通常、外添の表面添加剤がトナー粒子の表面に添加される。このような表面添加剤としては、例えば、シリカおよびチタニア等の金属酸化物が挙げられる。シリカは、トナーの流れ、摩擦帯電性 (triboelectric control) の向上、添加混合の調節、現像および転写安定性の改善、ならびに高いトナーブロッキング温度を目的として、トナー表面に添加される。チタニアは、湿度 (RH: 相対湿度) 安定性の改善、摩擦耐電性の調節、ならびに現像および転写安定性の改善を目的として添加される。

【0005】

トナー粒子表面への表面添加物の付着 (attachment) が弱いとトナーの帯電性能が悪影響を受け、脱落した添加物による汚染を引き起こし、装置内の汚れとなり得る。現在のところ、添加物の付着性を改善する方法では、物理的な付着性を改善するために添加物の混合条件を調節している。

30

【0006】

トナーの帯電性能は、添加物の固着 (impaction) によっても悪影響を受ける。添加剤の固着は、現像容器内でトナーが古くなった際に見られ、現像剤の流れ、帯電、クリーニング、および転写に悪影響を与える。現在のところ、添加剤の固着を改善する方法としては、従来のトナーまたはEAトナーに用いられるポリマーのガラス転移温度 (Tg) を上げるようにトナー樹脂を再設計することが挙げられ、これにより、より高い耐久性のある粒子表面が得られる。

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

改善された摩擦帯電性能の安定性を示すトナー粒子、および、このトナー粒子を製造する方法が得られる。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の或る態様によれば、少なくとも1種の結着剤と、

少なくとも1種の着色剤と、

少なくとも1種の金属酸化物表面添加剤と、を含むトナー粒子であって、

前記少なくとも1種の金属酸化物表面添加剤が、少なくとも1種の重縮合ポリマーに共

50

有結合した金属酸化物粒子を含むことを特徴とするトナー粒子が得られる。

【0009】

また、本発明の別の態様によれば、ポリマー結着剤および少なくとも1種の着色剤を含む乳化液を凝集させてコアを形成することと、

コアの形成に続いて、シェル材料の乳化液を導入し、凝集を続けて、前記コア上に前記シェル材料から成るシェルを形成することと、

その後、凝集を止めて、コア-シェル構造のトナー粒子を回収することと、を含むトナー粒子の製造方法であって、

前記シェル材料は、少なくとも1種の重縮合ポリマーに共有結合した金属酸化物粒子から成る少なくとも1種の金属酸化物表面添加剤を含むことを特徴とするトナー粒子の製造方法が得られる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の或る実施の形態において、結着剤と、少なくとも1種の着色剤と、少なくとも1種の金属酸化物表面添加剤と、を含むトナー粒子が開示される。前記少なくとも1種の金属酸化物表面添加剤は、少なくとも1種の重縮合ポリマーと、この重縮合ポリマーに共有結合した金属酸化物粒子とを含む。

【0011】

本発明のさらなる実施の形態において、トナー粒子の作成方法であって、ポリマー結着剤および少なくとも1種の着色剤を含む乳化液を凝集してコアを形成することと、前記コアの形成に続いて、シェル材料の乳化液を導入することと、凝集を続けて前記シェル材料から成るシェルを前記コア上に形成することと、その後、凝集を停止しコア-シェル構造のトナーを回収することと、を含む方法が開示される。前記シェル材料は、少なくとも1種の重縮合ポリマーと、この重縮合ポリマーに共有結合した金属酸化物粒子とを含む、少なくとも1種の金属酸化物表面添加剤を含有する。

20

【0012】

官能化(functionalized)金属酸化物粒子は、ポリエステル等の重縮合ポリマーの官能化部位に共有結合を介してグラフト(共有結合)される。共有結合した金属酸化物粒子とポリマーとは、乳化凝集(EA)トナー形成プロセスにおける成分として、特にシェル形成過程の成分として加えられる。このようにEAトナー中で用いることで、金属酸化物粒子が脱落するのを防止、または、金属酸化物粒子が粒子表面に過度に埋め込まれるのを防止し、これにより摩擦帯電の安定性が改善される。

30

【0013】

したがって、EAトナーの摩擦帯電性能の安定性を改善する方法は、二酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )または二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )等の表面官能化金属酸化物粒子の設計および調製、ならびに、これに続いて、ビニル基をポリエステル樹脂中に含有するポリエステル等の重縮合ポリマーに前記官能化金属酸化物をグラフトすることにより達成される。前記ビニル基は、例えばフマル酸の導入により組み込まれる。本発明の方法では、例として二酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )および二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を用いているが、当業者であれば、その他の金属酸化物も十分に本発明の範囲内に入ることを理解するであろう。

40

【0014】

本発明のトナー粒子は、ポリマー結着剤と、少なくとも1種の着色剤と、少なくとも1種の金属酸化物表面添加剤と、を含む。前記トナー粒子には、ワックスが含まれても良い。

【0015】

本発明の実施の形態において、前記結着剤としては、ポリエステル等の重縮合ポリマーが含まれる。融解温度が極めて低い用途では、結着剤は、結晶性(半結晶性を含む)および不定形の重縮合ポリマーの混合物であり得る。結晶性ポリマーはトナーの融解温度を下げる。

【0016】

50

好適に用いることのできるポリマー結着剤の例としては、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリイミド類、ポリケトン類、およびポリオレフィン樹脂が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

結晶性ポリエステルの具体例としては、ポリ(アジピン酸エチレン)、ポリ(アジピン酸プロピレン)、ポリ(アジピン酸ブチレン)、ポリ(アジピン酸ペンチレン)、ポリ(アジピン酸ヘキシレン)、ポリ(アジピン酸オクチレン)、ポリ(アジピン酸ノニレン)、ポリ(アジピン酸デシレン)、ポリ(アジピン酸ウンデシレン)、ポリ(アジピン酸ドデシレン)、ポリ(グルタル酸エチレン)、ポリ(グルタル酸プロピレン)、ポリ(グルタル酸ブチレン)、ポリ(グルタル酸ペンチレン)、ポリ(グルタル酸ヘキシレン)、ポリ(グルタル酸オクチレン)、ポリ(グルタル酸ノニレン)、ポリ(グルタル酸デシレン)、ポリ(グルタル酸ウンデシレン)、ポリ(グルタル酸ドデシレン)、ポリ(コハク酸エチレン)、ポリ(コハク酸プロピレン)、ポリ(コハク酸ブチレン)、ポリ(コハク酸ペンチレン)、ポリ(コハク酸ヘキシレン)、ポリ(コハク酸オクチレン)、ポリ(コハク酸ノニレン)、ポリ(コハク酸デシレン)、ポリ(コハク酸ウンデシレン)、ポリ(コハク酸ドデシレン)、ポリ(ピメリン酸エチレン)、ポリ(ピメリン酸プロピレン)、ポリ(ピメリン酸ブチレン)、ポリ(ピメリン酸ペンチレン)、ポリ(ピメリン酸ヘキシレン)、ポリ(ピメリン酸オクチレン)、ポリ(ピメリン酸ノニレン)、ポリ(ピメリン酸デシレン)、ポリ(ピメリン酸ウンデシレン)、ポリ(ピメリン酸ドデシレン)、ポリ(セバシン酸エチレン)、ポリ(セバシン酸プロピレン)、ポリ(セバシン酸ブチレン)、ポリ(セバシン酸ペンチレン)、ポリ(セバシン酸ヘキシレン)、ポリ(セバシン酸オクチレン)、ポリ(セバシン酸ノニレン)、ポリ(セバシン酸デシレン)、ポリ(セバシン酸ウンデシレン)、ポリ(セバシン酸ドデシレン)、ポリ(アゼライン酸エチレン)、ポリ(アゼライン酸プロピレン)、ポリ(アゼライン酸ブチレン)、ポリ(アゼライン酸ペンチレン)、ポリ(アゼライン酸ヘキシレン)、ポリ(アゼライン酸オクチレン)、ポリ(アゼライン酸ノニレン)、ポリ(アゼライン酸デシレン)、ポリ(アゼライン酸ウンデシレン)、ポリ(アゼライン酸ドデシレン)、ポリ(ドデカン酸エチレン)、ポリ(ドデカン酸プロピレン)、ポリ(ドデカン酸ブチレン)、ポリ(ドデカン酸ペンチレン)、ポリ(ドデカン酸ヘキシレン)、ポリ(ドデカン酸オクチレン)、ポリ(ドデカン酸ノニレン)、ポリ(ドデカン酸デシレン)、ポリ(ドデカン酸ウンデシレン)、ポリ(ドデカン酸ドデシレン)、ポリ(フマル酸エチレン)、ポリ(フマル酸プロピレン)、ポリ(フマル酸ブチレン)、ポリ(フマル酸ペンチレン)、ポリ(フマル酸ヘキシレン)、ポリ(フマル酸オクチレン)、ポリ(フマル酸ノニレン)、ポリ(フマル酸デシレン)、ポリ(フマル酸ウンデシレン)、ポリ(フマル酸ドデシレン)、フマル酸ブチレン - フマル酸ヘキシレン共重合体(copoly - (butylene - fumarate) - copoly - (hexylene - fumarate))、ドデカン酸エチレン - フマル酸エチレン共重合体(copoly - (ethylene - dodecanoate) - copoly - (ethylene - fumarate))、及びこれらの混合物等の種々のポリエステル類が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

結晶性材料のその他の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリペンテン、ポリデセン、ポリドデセン、ポリテトラデセン、ポリヘキサデセン、ポリオクタデセン、及びポリシクロデセン等のポリオレフィン類、ポリオレフィン共重合体、ポリオレフィン類の混合物、二峰性の(bi-modal)分子量を有するポリオレフィン類、機能性ポリオレフィン類、酸性ポリオレフィン類、水酸化ポリオレフィン類、ならびに分岐状ポリオレフィン等が挙げられ、例えば、三洋化成工業(Sanyo Chemicals)(日本)から入手可能なビスコール(VISCOL)550P(登録商標)およびビスコール660P(登録商標)、三井(Mitsui)製の「ハイワックス」(Hi-wax)NP055およびNP105、ならびに、マイクロパウダー(Micro Powders)製のマイクロプロ(Micropor) - 440および440w等のワックスブレンド等が挙げられる。本発明の実施の形態によっては、前記結晶性ポリオレフィンは、セラマ

10

20

30

40

50

ー (CERAMER) (ベーカー・ヒューズ (Baker Hughes) 製) 等のマレイン酸化オレフィンであってもよい。

#### 【0019】

前記結晶性樹脂の融点は、例えば少なくとも約 60、または例えば約 70 ~ 約 80 であり得る。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した、前記結晶性樹脂の数平均分子量 (Mn) は、例えば約 1,000 ~ 約 50,000、または約 2,000 ~ 約 25,000 であり得る。ポリスチレンを標準に用いて GPC で決定した、前記結晶性樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、例えば約 2,000 ~ 約 100,000、または約 3,000 ~ 約 80,000 であり得る。前記結晶性樹脂の分子量分布 (Mw/Mn) は、例えば、約 2 ~ 約 6 であり、特には約 2 ~ 約 4 である。

10

#### 【0020】

或る実施の形態において、使用できる好ましい不定形樹脂の例としては、線状不定形樹脂および分岐状不定形樹脂が挙げられる。

#### 【0021】

不定形ポリエステル類の具体例としては、例えば、ポリ (1,2-プロピレン-ジエチレン)テレフタル酸 (poly (1,2-propylene-diethylene) terephthalate)、ポリ (テレフタル酸エチレン)、ポリ (テレフタル酸プロピレン)、ポリ (テレフタル酸ブチレン)、ポリ (テレフタル酸ペンチレン)、ポリ (テレフタル酸ヘキサレン)、ポリ (テレフタル酸ヘプタレン)、ポリ (テレフタル酸オクタレン)、ポリ (セバシン酸エチレン)、ポリ (セバシン酸プロピレン)、ポリ (セバシン酸ブチレン)、ポリ (アジピン酸エチレン)、ポリ (アジピン酸プロピレン)、ポリ (アジピン酸ブチレン)、ポリ (アジピン酸ペンチレン)、ポリ (アジピン酸ヘキサレン)、ポリ (アジピン酸ヘプタレン)、ポリ (アジピン酸オクタレン)、ポリ (グルタル酸エチレン)、ポリ (グルタル酸プロピレン)、ポリ (グルタル酸ブチレン)、ポリ (グルタル酸ペンチレン)、ポリ (グルタル酸ヘキサレン)、ポリ (グルタル酸ヘプタレン)、ポリ (グルタル酸オクタレン)、ポリ (ピメリン酸エチレン)、ポリ (ピメリン酸プロピレン)、ポリ (ピメリン酸ブチレン)、ポリ (ピメリン酸ペンチレン)、ポリ (ピメリン酸ヘキサレン)、ポリ (ピメリン酸ヘプタレン)、ポリ (プロポキシ化ビスフェノール-フマル酸) 共重合体 (poly (propoxylated bisphenol co-fumarate))、ポリ (エトキシ化ビスフェノール-フマル酸) 共重合体 (poly (ethoxylated bisphenol co-fumarate))、ポリ (ブチロキシ化ビスフェノール-フマル酸) 共重合体 (poly (butyloxylation bisphenol co-fumarate))、ポリ (プロポキシ化ビスフェノール-エトキシ化ビスフェノール-フマル酸) 共重合体 (poly (propoxylated bisphenol co-ethoxylated bisphenol co-fumarate))、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-マレイン酸) 共重合体 (poly (propoxylated bisphenol co-maleate))、ポリ (エトキシ化ビスフェノール-マレイン酸) 共重合体 (poly (ethoxylated bisphenol co-maleate))、ポリ (ブチロキシ化ビスフェノール-マレイン酸) 共重合体 (poly (butyloxylation bisphenol co-maleate))、ポリ (プロポキシ化ビスフェノール-エトキシ化ビスフェノール-マレイン酸) 共重合体 (poly (propoxylated bisphenol co-ethoxylated bisphenol co-maleate))、ポリ (1,2-プロピレンマレエート)、ポリ (プロポキシ化ビスフェノール-イタコン酸) 共重合体 (poly (propoxylated bisphenol co-itaconate))、ポリ (エトキシ化ビスフェノール-イタコン酸) 共重合体 (poly (ethoxylated bisphenol co-itaconate))、ポリ (ブチロキシ化ビスフェノール-イタコン酸) 共重合体 (poly (butyloxylation bisphenol co-itaconate))、ポリ (プロポキシ化ビスフェノール-エトキ

20

30

40

50

シ化ビスフェノール - イタコン酸) 共重合体 (poly(propoxylated bisphenol co-ethoxylated bisphenol co-itaconate))、およびポリ(1,2-プロピレンイタコネート)が挙げられる。前記不定形ポリエステル樹脂は、例えば、広い定着ラチチュード(fusing latitude)を達成する手助けとなるように、または、墨板若しくはつや消し印刷が望まれる場合、架橋または分岐してもよい。

#### 【0022】

本発明に用いることのできる不定形樹脂のその他の例としては、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(メタクリル酸メチル - ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸エチル - ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸プロピル - ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸ブチル - ブタジエン)、ポリ(アクリル酸メチル - ブタジエン)、ポリ(アクリル酸エチル - ブタジエン)、ポリ(アクリル酸プロピル - ブタジエン)、ポリ(アクリル酸ブチル - 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(メタクリル酸メチル - イソプレン)、ポリ(メタクリル酸エチル - イソプレン)、ポリ(メタクリル酸プロピル - イソプレン)、ポリ(メタクリル酸ブチル - イソプレン)、ポリ(アクリル酸メチル - イソプレン)、ポリ(アクリル酸エチル - イソプレン)、ポリ(アクリル酸プロピル - イソプレン)、ポリ(アタクリル酸ブチル - イソプレン)、ポリ(スチレン - アクリル酸プロピル)、ポリ(スチレン - アクリル酸ブチル)、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 - アクリル酸ブチル - アクリル酸)、ポリ(スチレン - アクリル酸ブチル - メタクリル酸)、ポリ(スチレン - アクリル酸ブチル - アクリロニトリル)、ポリ(スチレン - アクリル酸ブチル - アクリロニトリル - アクリル酸)、ポリ(スチレン - ブタジエン - アクリル酸 - カルボキシエチル)、ポリ(スチレン - ブタジエン - アクリロニトリル - アクリル酸 - カルボキシエチル)、ポリ(スチレン - アクリル酸ブチル - アクリル酸 - カルボキシエチル)、およびポリ(スチレン - アクリル酸ブチル - アクリロニトリル - アクリル酸 - カルボキシエチル)が挙げられる。このような不定形樹脂の重量平均分子量(Mw)は、例えば、約20,000 ~ 約55,000、より詳しくは約25,000 ~ 約45,000であり得る。このような不定形樹脂の数平均分子量(Mn)は、例えば、約5,000 ~ 約18,000、より詳しくは、約6,000 ~ 約15,000であり得る。

#### 【0023】

前記不定形樹脂の量は、例えば、トナーの約50 ~ 約90重量%、例えば約65 ~ 約85重量%であり得る。ここで、樹脂は、分岐状または線状の不定形ポリエステル樹脂であってよく、この不定形樹脂の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した数平均分子量(Mn)は、例えば約5,000 ~ 約500,000、より詳しくは、例えば約5,000 ~ 約250,000であり得、ポリスチレンを標準に用いてGPCで決定される重量平均分子量(Mw)は、例えば約7,000 ~ 約600,000、より詳しくは、例えば約7,000 ~ 約300,000であり得る。さらに、分子量分布(Mw/Mn)は、例えば約1.5 ~ 約6、より詳しくは約2 ~ 約4である。結晶性ポリマーが存在する場合、前記不定形ポリマーと共に含まれてよく、該結晶性ポリマーの量は前記結着剤の約1 ~ 約50重量%、例えば約2 ~ 約30重量%であり得る。

#### 【0024】

所望により、上記ポリマーの2種以上の混合物を用いてもよい。

#### 【0025】

前記結晶性樹脂は、前記不定形樹脂のポリマーと同じポリマーであっても、類似したポリマーであっても、または異なるポリマーであってもよい。或る実施の形態において、前記結晶性樹脂および不定形樹脂は、両方共にポリエステル樹脂である。

#### 【0026】

本発明の実施の形態において、前記ポリマー結着剤は、いずれか適した方法によりラテ

ックス乳化液に調製される。例えば、水溶液中において、好適なモノマーから小粒径（例えば、約5 nm～約500 nm）のポリマー粒子としてポリマーを形成する。ポリマーは、必要に応じて、好適な界面活性剤を用いてまたは用いずにラテックス乳化液としてもよい。もちろん、ポリマー粒子の乳化液の形成に用いられるその他の好適な方法も用いることができる。

#### 【0027】

本発明の或る実施の形態において、本発明のトナーはコア-シェル構造を有する。このような実施形態においては、コアは、不定形ポリマーのみで構成されてもよいし、または、結晶性ポリマーと不定形ポリマーとの混合物で構成されてもよいが、シェルは、望ましくは結晶性ポリマーを含まないことが望ましく、すなわち不定形ポリマーのみから構成されることが望ましい。コアは、少なくとも前記結着剤および着色剤を含むトナー粒子材料から構成される。コア粒子を凝集により所望の大きさに形成した後、薄い外殻シェルをコア粒子上に形成する。これは、例えば、シェル材料を含む乳化液を、凝集したコア粒子に添加し、さらに凝集を続け、凝集したコア上にシェルを形成することにより達成することができる。シェルは、必要によりその他の成分を含んでもよいが、結着剤材料のみにより構成してもよい。前記シェル材料は、ポリマーに共有結合した金属酸化物粒子表面添加剤をさらに含むことが望ましい。

#### 【0028】

本発明の実施の形態によって、結着剤の全量（コアおよびシェルが存在する場合はコアおよびシェルを含めた全量）は、固形分基準でトナー粒子（すなわち、外添の添加剤を除いたトナー粒子）の約60～約95重量%、例えば、トナーの約70～約90重量%である。

#### 【0029】

好適な顔料、染料、顔料の混合物、染料の混合物、および顔料と染料との混合物を含む、各種好適な着色剤を用いることができる。着色剤の好適な例として、例えば、リーガル330（REGAL 330）カーボンブラック等のカーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、アニリンブラック、クロームイエロー（Chrome yellow）、ジンクイエロー（Zinc yellow）、サイコファーストイエロー（SICOFAST yellow）、サンブライトイエロー（SUNBRITE yellow）、ルナイエロー（LUNA yellow）、ノバパームイエロー（NOVAPERMYellow）、クロームオレンジ（Chrome Orange）、ベイブラストオレンジ（BAYPLAST Orange）、カドミウムレッド（Cadmium Red）、リゾールスカーレット（LITHOL Scarlet）、ホスタパームレッド（HOSTAPERMRed）、フェイナルピンク（FANAL Pink）、ホスタパームピンク（HOSTAPERMPink）、LUPRETONピンク、リゾールレッド（LITHOL Red）、ローダミンレーキB（RHODAMINE Lake b）、ブリリアントカーマイン（Brilliant Carmine）、ヘリオゲンブルー（HELIOGEN Blue）、ホスタパームブルー（HOSTAPERMBLue）、ネオパンブルー（NEOPAN Blue）、PV Fastブルー、CINQUASSIグリーン、ホスタパームグリーン（HOSTAPERMGreen）、二酸化チタン、コバルト、ニッケル、鉄粉、サイコプアー（SICOPUR）4068FF、マピコブラック（MAPICO Black）（コロンビア社（Columbia）製）、NP608およびNP604（ノーザンピグメント社（Northern pigment）製）、バイフェロックス（BAYFERROX）8610（バイエル社（Bayer）製）、M08699（モーベイ社（Mobay）製）、およびTMB-100（マグノックス社（Magnox）製）等の酸化鉄類、ならびにこれらの混合物等が挙げられる。

#### 【0030】

ブラック、シアン、マゼンタおよび/またはイエロー着色剤などの着色剤は、トナーに所望の色を付与するのに十分な量で導入される。通常、着色剤の量は、固形分基準でトナー粒子の約2～約35重量%の範囲、例えば約4～約25重量%または約4～約15重量

10

20

30

40

50

%である。もちろん、各カラー用の着色剤は異なるので、各カラータイプのトナーに存在する着色剤の量は異なっていてよい。

【0031】

本発明の実施の形態によっては、前記結着剤および着色剤に加えて、トナーはワックス分散物を含んでいてもよい。ワックスは、トナーのオフセット抵抗性を助けるために、例えば、特に低オイルまたは無オイル設計の定着機において定着ロールからのトナーの脱着を助けるために、トナー配合物に添加される。乳化凝縮(EA)トナー、例えば、融解温度が極めて低いポリエステルEAトナーに対しては、ベーカーペトロライト社(Baker Petroleumite)から入手可能なポリワックス(POLYWAX:登録商標)系列のワックス等の線状ポリエチレンワックス類を使用できる。もちろん、前記ワックス分散物は、ポリプロピレンワックス類、当該技術において公知のその他のワックス類、およびワックス混合物を含んでもよい。

10

【0032】

ワックスをトナーに導入するには、水中に固形ワックスを乳化または分散して水性乳液または分散液状としてよい。この際の固形ワックス粒子の粒経は、通常、約100nm~約500nmの範囲である。

【0033】

トナーはワックスを、例えば、固形分基準でトナーの約5~約20重量%含んでいてよい。或る実施の形態では、トナーは約8~約15重量%のワックスを含む。

【0034】

20

トナーは、必要により、凝固剤および/またはコロイダルシリカ等の流動化剤(flow agent)等の他の添加剤を含んでもよい。流動化剤が存在する場合、この流動化剤は、スノーテックス(SNOWTEX)OL/OSコロイダルシリカ等、いずれのコロイダルシリカであってよい。コロイダルシリカは、外添添加物を除いた乾燥重量基準で、トナー粒子の0重量%~約15重量%、例えば、トナー粒子の0重量%より多い量から約10重量%の量でトナー粒子中に存在する。

【0035】

トナーはさらに、公知の正帯電または負帯電添加物を、効果的かつ適切な量、例えば、トナーの約0.1~約5重量%の量で含んでもよい。これらの正帯電または負帯電添加物の例としては、ハロゲン化アルキルピリジニウムを含む4級アンモニウム化合物、重硫酸塩、有機硫酸塩、スルホン酸塩組成物、テトラフルオロホウ酸セチルピリジニウム、硫酸メチルジステアリルジメチルアンモニウム、アルミニウム塩およびアルミニウム錯体などが挙げられる。

30

【0036】

本発明の実施の形態によって、トナー粒子の平均粒経は約1μm~約15μm、例えば約3μm~約12μmである。粒径は、いずれか適切な装置、例えば通常のコールターカウンタを用いて決定できる。円形度は、公知のマルバーン・シスメックス・フロー・パーティクル・イメージアナライザー(Malvern Sismex flow Particle Image Analyzer)FPIA-2100を用いて決定することができる。

40

【0037】

EA法によるトナーの調製において、1種以上の界面活性剤を調製に用いてもよい。好適な界面活性剤の例としては、アニオン性、カチオン性、およびノニオン性界面活性剤が挙げられる。

【0038】

アニオン性界面活性剤の例としては、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレン硫酸ナトリウム、ジアルキルベンゼンアルキル、硫酸塩およびスルホン酸塩、アビチン酸(abitic acid)、ダウファックス(DOWFAX)ブランドのアニオン性界面活性剤、ならびにネオゲン(NEOGEN)ブランドのアニオン性界面活性剤が挙げられる。アニオン性界面活性剤の一例と

50



して、第一工業製薬株式会社 (Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) から入手可能な分岐状ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを主成分とするネオゲン RK (NEOGEN RK) が挙げられる。

【0039】

カチオン性界面活性剤の例としては、ジアルキルベンゼンアルキルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムブロマイド、ベンズアルコニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイド、C<sub>12</sub>トリメチルアンモニウムブロマイド、C<sub>15</sub>トリメチルアンモニウムブロマイド、C<sub>17</sub>トリメチルアンモニウムブロマイド、4級化ポリオキシエチルアルキルアミン類のハライド塩、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、アルカリル・ケミカル社 (Alkaryl Chemical Company) から入手可能なミラポール (MIRAPOL) およびアルカクワット (ALKAKUAT)、ならびに花王ケミカル (Kao Chemicals) から入手可能なサニソール (SANISOL) (ベンズアルコニウムクロライド) 等が挙げられる。カチオン性界面活性剤の一例として、花王株式会社から入手可能なベンジルジメチルアルコニウムクロライドを主成分とするサニソール (SANISOL) B-50 が挙げられる。

【0040】

ノニオン性界面活性剤の例としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、メタロース (methalose)、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、ローンポウレンク社 (Rhône-Poulenc Inc.) から入手可能なイゲパール (IGEPALE) CA-210、イゲパール CA-520、イゲパール CA-720、イゲパール CO-890、イゲパール CO-720、イゲパール CO-290、イゲパール CA-210、アンタロックス (ANTAROX) 890、およびアンタロックス 897 が挙げられる。ノニオン性界面活性剤の一例として、ローンポウレンク社から入手可能なアルキルフェノールエトキシレートを主成分とするアンタロックス 897 が挙げられる。

【0041】

本発明の或る実施の形態において、EA法をEAトナー粒子の調製に用いてもよい。EA法は、基本処理過程として、結着剤 (1種以上) を含み、かつ所望により1種以上の着色剤、所望により1種以上の界面活性剤、所望によりワックス乳化液、所望により凝固剤および所望により1種以上の追加の添加剤を含むラテックス乳化液を、凝集させて凝集体を形成すること、凝集したコア粒子の上にシェルを形成すること、これに続いて必要に応じて凝集物を合一または融合すること、その後、得られたEAトナー粒子を回収すること、ならびに必要に応じて洗浄すること、および必要に応じて乾燥することを少なくとも含む。

【0042】

所望により好適に用い得る凝固剤は、当該技術分野において公知のまたは使用されているいずれの凝固剤であってよく、例えば、よく知られている凝固剤であるポリ塩化アルミニウム (PAC) および/またはポリスルホケイ酸アルミニウム (PASS) および/または硫酸アルミニウム、またはその他の多価カチオン塩材料が挙げられる。或る実施の形態では、凝固剤は、ポリ (塩化アルミニウム) および/または硫酸アルミニウムである。凝固剤は、トナー粒子の約0~約5重量%の量、例えばトナー粒子の約0より多い量から約3重量%の量で用いることができる。

【0043】

或る例示的なEA法には、ラテックス結着剤、着色剤分散液、所望によりワックス乳化

10

20

30

40

50

液、所望により凝固剤、および脱イオン水の混合物を容器内で調製する工程が含まれる。混合物を、ホモジナイザーを用いて均一になるまで攪拌したのち反応器に移し、この均一になった混合物を、例えば少なくとも約45の温度に加熱し、トナー粒子が凝集して所望の粒径となるまでこの温度に一定時間保持する。そこに、追加のラテックス結着剤を加え、凝集したコア粒子の上にシェルを形成させる。所望の粒径の凝集コア-シェルトナー粒子が得られたら、トナーがさらに凝集するのを防止するために混合物のpHを調節する。さらに、トナー粒子を例えば少なくとも約90の温度で加熱し、pHを下げて粒子が合一して球状になるようにする。次に、ヒータを切って、反応混合物を室温まで放冷する。室温になったら、凝集合一したトナー粒子を回収し、必要に応じて洗浄および乾燥する。

10

**【0044】**

トナー凝集物に、全結着剤材料の約5～約40重量%となる量、特に全結着剤材料の約5～約30重量%となる量のシェルラテックスを加える。本発明の実施の形態によって、前記トナー凝集物上のシェルまたはコーティングの厚さは、約0.2μm～約1.5μm、例えば約0.5μm～約1.0μmである。

**【0045】**

本発明の或る実施の形態においては、凝集および合一の後、粒子を所定サイズのオリフィスにより湿式分級して大きな粒子を取り除き、所定のpHになるよう洗浄および処理し、水分量が例えば1重量%より少なくなるまで乾燥する。

**【0046】**

20

本発明の或る実施の形態においては、二酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )ナノ粒子または二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )ナノ粒子などの表面官能化金属酸化物粒子を設計および調製し、続いてこれら官能化金属酸化物をポリエステル樹脂等の重縮合ポリマー上にグラフトする方法が用いられる。こうして得られたポリマー/金属酸化物複合体は、シェル材料の成分としてコア-シェルトナーに組み込むことができる。シェル材料は、不定形樹脂等の追加の結着剤材料を含有してもよい。粒子のシェル成分として添加される不定形樹脂の重量百分率は、例えば約15～約35重量%の範囲、例えば約20～約30重量%である。金属酸化物の重量百分率は、シェルの不定形樹脂の量をに対して約0.5～約30重量%であり得る。

**【0047】**

30

本発明の或る実施の形態において、前記ポリマー/金属酸化物複合体の形成に用いられる金属酸化物としては、例えば、二酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )、二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、および酸化アルミニウムから選択される1種以上が挙げられる。通常、シリカは、トナーの流れおよび摩擦性の向上、添加混合の調節、現像および転写安定性の改善、ならびに高いトナーブロッキング温度を目的に、トナー表面に添加される。二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )は、相対湿度(RH)安定性の改善、摩擦帯電性の調節、および現像および転写安定性の改善を目的に添加される。

**【0048】**

このように、例えば、EATナーの摩擦帯電性能を改善するために、二酸化珪素および二酸化チタンなどの表面官能化金属酸化物を調製し、続いてこの表面官能化金属酸化物をポリエステル樹脂等の重縮合ポリマーにグラフトして、グラフトした金属酸化物をEATナー粒子のシェル中に組み込むことができる。

40

**【0049】**

本発明の或る実施の形態において、トナーは、ポリマー成分と金属酸化物成分とを合わせて(すなわち、ポリマー成分と金属酸化物成分との合計)、トナー粒子に対して、例えば約0.5～約15重量%、例えば約1～約10重量%含んでいてよい。

**【0050】**

本発明の実施の形態によって、金属酸化物粒子は、大きさが約10nm～約500nmの範囲、例えば、約10nm～約400nmのナノサイズの金属酸化物粒子である。非スパーサー金属酸化物粒子の場合、その粒径は好ましくは約10nm～約50nmである。

50

或る実施の形態において、スペーサー金属酸化物粒子は、大きなナノサイズ粒子（例えば、約100nm～約400nmの粒子）である。

【0051】

金属酸化物の表面を官能化するいくつかの異なる方法が本発明の範囲内に含まれるが、或る実施の形態においては、ポリマーの官能化の後に（during post polymer functionalization）ポリマー鎖が分解しない、すなわちポリマー鎖が短くならない限り、ポリエステル鎖上で作用可能な官能基（例えば、アミン、ヒドロキシル、エポキシド、またはカルボン酸など）を組み込むことができる。本発明のさらなる実施の形態では、金属酸化物の表面を官能化するのに種々の試薬を用いることができ、これにより、（以下の実施例1で示されるように）2つの成分を添加すると金属酸化物がポリエステル樹脂に付着するようになる。これにより、さらなる反応、例えば、3-アミノプロピル官能化シリカ粒子または3-グリシドキシプロピル官能化シリカ粒子のポリアクリル酸上へのグラフト等に使用され得る、露出したアミン官能基またはエポキシ官能基が生じる。シリカ粒子は、ビニル末端基を含む -メタクリロキシプロピル-トリメトキシシラン等のシランカップリング剤で修飾することができ、続いて、前記 -メタクリロキシプロピル-トリメトキシシランを乳化重合によりスチレンと共重合することで、シリカ/ポリスチレンナノ複合体粒子が生成される。

10

【0052】

或る実施の形態において、シェルの結着剤は不定形ポリエステルであり、官能化金属酸化物にグラフトした鎖もポリエステルである。金属酸化物にグラフトするポリエステルの化学的な性質としては、融解温度が極めて低いポリエステルトナーの設計に用いられる不定形ポリエステル樹脂と適合性（compatible）のある設計とする必要がある。こうすることで、凝集および合一プロセスにおいて、粒子のポリエステル鎖が合し、金属酸化物由来のナノ構造表面形態を有し、ピンホールの無い滑らかな粒子表面が提供される。ポリエステル以外のポリマーを使う場合も、上記適合性の要件を満たすことが望ましい。金属酸化物粒子はポリマー鎖に沿ってペンダント部（pendant moieties）として整然と（in a controlled manner）分布しており、ゼログラフィ印刷中に、二酸化珪素（ $\text{SiO}_2$ ）粒子または二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）粒子がトナー粒子表面から脱落するのを防止している。

20

【0053】

その後、表面官能化金属酸化物粒子を、いずれか好適な反応により重縮合ポリマーに共有結合させる。上記結晶性ポリマーおよび不定形ポリマーのいずれも、金属酸化物粒子とグラフトさせる重縮合ポリマーとして用いることができる。ポリマー鎖は、いずれか公知の方法で適切に官能化され、金属酸化物表面の官能化された部位との反応部位が得られる。例えば、金属酸化物がアミン基で官能化されている場合、ポリマー鎖はエポキシド基で官能化され得る。官能化の組み合わせの2つの例として、アミンとエポキシドとの反応（すなわち、アミンで官能化してエポキシ基でグラフトする）と、エポキシドとカルボン酸との反応（すなわち、エポキシ基で官能化してカルボキシル基でグラフトする）が挙げられる。ポリマー鎖を官能化する方法の一例として、下記「ステップ1」が挙げられる。

30

【0054】

重縮合ポリマーを表面官能化金属酸化物にグラフトする方法の一例として以下の方法が挙げられる。

40

【0055】

エポキシ化を行う過程：ジクロロメタン等の溶媒中で、ポリエステル樹脂中の不飽和単位の含有量基準で2当量のメタ-クロロパーオキシ安息香酸（mCPBA）を用いてエポキシ化を行う。この反応は、攪拌下で、室温または50℃までのやや高温で、二重結合変換が完了するまで行う。反応が完了した後、当該ポリマーを冷ヘキサン中で沈殿させて、エポキシ化（epoxidized）ポリマーを得る。

【0056】

アミン官能基によりシリカ粒子表面を官能化する過程：この過程は、アミン含有成分の

50

存在下で共縮合によりシリカゾル - ゲル (sol - gel silica) ナノ粒子を直接生成することにより達成される。例えば、テトラエトキシシラン (TEOS) またはテトラメトキシシラン (TMOS) を (3 - アミノプロピル) トリメトキシシランまたは (3 - アミノプロピル) トリエトキシシランと 0.85 ~ 0.15 のモル比で、適当な量のエタノール (またはメタノール)、水、およびアンモニアと一緒に混合して、アミン含有成分を調製する。その後、この溶液を室温で約 2 ~ 約 10 時間攪拌する。

#### 【0057】

アミン官能化シリカ粒子をエポキシ化ポリエステル樹脂にカップリングする過程：エポキシ化樹脂をジメチルホルムアミド等の適当な溶媒に溶解し、窒素の不活性雰囲気にて溶液を発泡させ、そこにアミン官能化シリカ粒子を添加する。その後、混合物を約 70 の高温で約 24 時間攪拌する。混合物を室温に冷却した後、グラフト化されたポリマーをろ過、および洗浄することにより、有機不純物ならびに未反応シリカおよび未反応ポリマーを除去する。

#### 【0058】

トナー粒子は、調製後、追加の外添の添加剤と混合してもよい。いずれの好適な表面添加剤、例えば、脂肪酸の金属塩 (例えば、ステアリン酸亜鉛 (ZnSt)、ステアリン酸カルシウム) またはユニリン (UNILIN) 700 等の長鎖アルコール類など、を使用することができる。ステアリン酸亜鉛は、その潤滑性 (lubricating nature) により、現像剤の導電性および摩擦帯電性の両方が向上する。加えて、ステアリン酸亜鉛は、トナーとキャリア粒子との接触の数 (number of contacts) を増加して、高いトナー帯電性および高い帯電安定性を可能とする。ステアリン酸カルシウムおよびステアリン酸マグネシウムは、上記と同様な機能を有する。また、ジンクステアレート (Zinc Stearate) L として知られているフェロ (Ferro) 社から入手可能である市販のステアリン酸亜鉛も用いることができる。本発明の実施の形態によって、外添の表面添加剤は、コーティングと共に使用されてもよく、またはコーティングと共に使用されなくてもよい。

#### 【0059】

追加の表面添加剤として用いることのできる表面処理シリカとしては、例えば、ヘキサメチルシラザンで表面処理された、粒径 8 nm の TS - 530 (カーボシル (Carbosil) 社から入手可能)、HMDS で被覆された NAX50 (デグサ/ニッポンアエロジル (Degussa/Nippon Aerosil) 社から入手可能)、アミノ官能化有機ポリシロキサンで被覆された H2050EP (ワッカーヘミー (Wacker Chemie) から入手可能)、例えば、TG - 709F、TG - 308F、TG - 810G、TG - 811F、TG - 822F、TG - 824F、TG - 826F、TG - 828F、または TG - 829F などの、表面積が 105 ~ 280 m<sup>2</sup>/g であるキャボシル (CAB - O - SIL : 登録商標) ヒュームドシリカ (キャボット (Cabot) 社から入手可能)、ならびに、例えば、RY50、NY50、RY200、RY200S、および R202 等の PDMS で表面処理したシリカ (日本アエロジル株式会社から入手可能) などが挙げられる。このような従来の表面処理シリカは、トナーの流れ、摩擦帯電性の向上、添加混合の調節、現像性および転写安定性の改善、ならびに高いトナーブロッキング温度を目的として、トナーの表面に添加される。

#### 【0060】

追加の表面添加剤として好適な表面処理チタニア材料としては、例えば、粒径が 16 nm であり、かつデシルシランで表面処理した MT - 3103 (タイカ (Tayca) 社から入手可能)、結晶性二酸化チタンコアから成る SMT5103 (タイカ社またはデグサケミカルズ (Degussa Chemicals) から入手可能)、DTMS (デシルトリメトキシシラン) で被覆された MT500B、表面処理されていない P - 25 (デグサケミカルズから入手可能)、およびイソブチルトリメトキシシラン (i - BTMS) 処理疎水性チタニア (チタン工業株式会社 (IK イナバタ アメリカ社、ニューヨーク) から入手可能) などが挙げられる。このような表面処理チタニアは、RH 安定性の改善、

摩擦帯電性の調節、ならびに現像性および転写安定性の改善を目的として、トナーの表面に添加され得る。或る実施の形態においては、デシルトリメトシキシラン（DTMS）処理チタニアも用いることができる。

#### 【0061】

表面処理シリカは、スパーサー粒子としての追加の表面添加剤としても用いることができる。このような表面処理シリカの例としてゾル-ゲルシリカが挙げられる。このゾル-ゲルシリカの例としては、例えば、ヘキサメチルジシラザンで表面処理した150nmのゾル-ゲルシリカであるX24（信越化学工業株式会社から入手可能）が挙げられる。

#### 【0062】

トナー粒子は、単一成分現像剤として用いてもよいし、または、必要に応じて、トナー粒子とキャリア粒子とを混合して2成分現像剤組成物として処方してもよい。トナー組成物との混合に選択可能なキャリア粒子の具体例としては、トナー粒子の電荷とは反対極性の電荷を摩擦帯電で獲得することのできる粒子が挙げられる。従って本発明の実施の形態の一つにおいては、負に帯電したトナー粒子がキャリア粒子に付着してキャリア粒子を取り囲むように、キャリア粒子は正の極性となるように選択される。そのようなキャリア粒子の具体例としては、粒状ジルコン、粒状シリコン（granular silicon）、ガラス、鋼鉄（スチール）、ニッケル、鉄フェライト、および二酸化珪素等が挙げられる。さらに、キャリア粒子としてニッケルベリー（nickel berry）を選ぶことができる。ニッケルベリーはニッケルの結節性の（nodular）キャリアビーズからなり、凹部と凸部が繰り返される表面を有するという特徴を有し、それにより粒子の該表面積が比較的大きくなっている。

#### 【0063】

選択されたキャリア粒子はコーティングがあってもよく、または無くてもよい。コーティングの例としては、通常、ポリビニリデンフルオライド樹脂等のフルオロポリマー、スチレンとメタクリル酸メチルとトリエトキシシラン等のシランとの三元重合体（ターポリマー）、テトラフルオロエチレン類、及びその他公知の被覆材等が挙げられる。

#### 【0064】

或る実施の形態において、キャリアは、大きさが約35μm～約75μmのマグネタイトコアを含み、このコアは、約0.5～約5重量%、特には約1.5重量%のアクリル酸メチルとカーボンブラックとを含む導電性ポリマー混合物により被覆される。代替のキャリアコアとして、大きさが約35μm～約75μmの鉄フェライトコア、または大きさが例えば約50μm～約75μmの鋼鉄（スチール）コアなどを用いてもよい。

#### 【0065】

キャリア粒子はトナー粒子と種々の適切な組み合わせで混合することができる。これらの濃度（concentration）は、通常、トナーが約1～約20重量%であり、キャリアが約80～約99重量%である。しかしながら、当業者であれば、所望の特性の現像剤組成物を得るために異なる割合のトナーおよびキャリアを用いてもよいことを認めるであろう。

#### 【0066】

トナーは、公知の静電写真（electrostatic）画像形成法またはゼログラフィ（xerographic）画像形成法に用いることができる。すなわち、例えば、トナーまたは現像剤を、例えば摩擦帯電により帯電させて、感光体またはイオノグラフィ受容体等の画像形成部材上の反対極性に帯電した潜像に付着させることができる。得られたトナー像は、その後、直接または中間転写部材を介して、紙または透明シートなどの画像受容支持体に転写することができる。その後、トナー像は、例えば加熱定着ローラ等で熱および/または圧力を加えることにより画像受容支持体に定着することができる。

#### 【実施例】

#### 【0067】

以下、実施例について説明する。

## 【 0 0 6 8 】

## 実施例 1

以下に、官能化二酸化珪素（ $\text{SiO}_2$ ）ナノ粒子の官能基として働く一級アミンと共有結合を形成するための反応部位を提供する、ポリエステル鎖上のエポキシ基の具体例を示す。

ステップ 1：ポリエステル樹脂の官能化

## 【 0 0 6 9 】

## 【 化 1 】



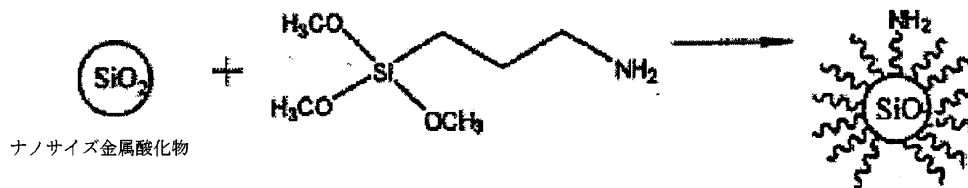
10

## 【 0 0 7 0 】

ステップ 2：金属酸化物ナノ粒子の表面の官能化

## 【 0 0 7 1 】

## 【 化 2 】



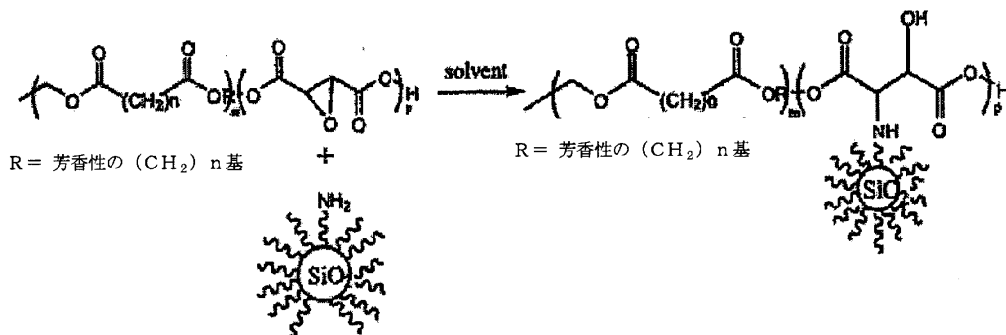
20

## 【 0 0 7 2 】

ステップ 3：官能化ポリエステル樹脂への官能化  $\text{SiO}_2$  金属酸化物のグラフト

## 【 0 0 7 3 】

## 【 化 3 】



30

## 【 0 0 7 4 】

乳化凝集プロセスにおいてシェル成分として金属酸化物を用いることについての具体例を記載する。特に、粒子コア用の不定形樹脂 56.1 重量%、結晶性樹脂 12 重量%、3.9 重量%のピグメントブルー（Pigment Blue）15：3、ならびにシェル用樹脂のみとして用いられる、またはコア用の不定形樹脂と組み合わせて用いられるポリエステル樹脂にグラフトしたシリカナノ粒子 28 重量%を含むシアントナーの調製の一般的な手順を記載する。この調製においては、凝固剤として作用する種々の量の硫酸アルミニウムを用い、さらに、所望の粒子径ならびに粒径分布を達成するために、合一化の間に温度および pH を変化させる。粒子の理論収量 120 グラムに対して、次の成分を用いる。2 リットルのケトルに、220 グラムの樹脂濃度 30 重量%の不定形ポリエステル樹脂乳化液、14.4 グラムの樹脂濃度 25 重量%の結晶性ポリエステル樹脂乳化液、370 グラムの水、4.7 グラムのシアンピグメントブルー（Cyan pigment Blue）15：3 分散液（固形分 17%、サンケミカルズ（Sun Chemicals）から入手可能）、および 3.7 グラムのダウファックス（DOWFAX、登録商標）界面

40

50

活性剤（４７．５％水溶液）を入れる。その後、混合物を１００ｒｐｍで攪拌する。次に、ｐＨが約４．２となるまで０．３Ｎ硝酸溶液を８２．５グラム添加し、続いて２，０００ｒｐｍで均一化し、硫酸アンモニウム溶液を５９．７グラム添加する。硫酸アルミニウムの添加終了時点で、ホモジナイザーの速度を４，２００ｒｐｍに上昇させる。その後、混合物をオーバーヘッド攪拌機を用いて２００～３００ｒｐｍで攪拌し、加熱マントルに配置する。次に、３０分かけて温度を４７．５　まで上昇させる。この間に、粒子は体積平均直径が約７μｍまで成長する。その後、溶液中の固形分濃度３０重量％で乳化したポリエステル樹脂に共有結合した、グラフトシリカナノ粒子を３３．６グラム添加して２８重量％のシェル層を着色コア粒子の周りに形成する。温度を上げて所望の粒径８．３μｍになるまで粒子を成長させ続ける。その後、水酸化ナトリウムを含む水溶液（ＮａＯＨが約４重量％）を加え、混合物のｐＨを約６．８から７．５にして粒径を固定する（粒子がさらに成長するのを止める）。この添加の間、攪拌機の速度を約１５０ｒｐｍに減速し、その後、混合物を６０分間６３　で加熱する。その後、水酸化ナトリウム水溶液（４重量％）を滴下してｐＨを約６．６～約６．８に維持する。続いて、所望の粒径ならびに粒子形状となる最終温度で混合物を加熱して合一する。前記粒子形状は円形度として測定され、シスメックス（ＳＹＳＭＥＸ）ＦＰＩＡ－２１００フロー型ヒストグラムアナライザーで測定して０．９６０～０．９８０程度である。

10

【００７５】

上記トナーは、塗料の振とう試験（代表的なトナーの使用環境）において優れた外部添加粒子の保持性を有すると共に、従来のトナー／添加物の組み合わせとは異なり、長期に渡って摩擦帯電を有利に保持する。

20

---

フロントページの続き

審査官 神尾 寧

(56)参考文献 特開平06-170214(JP,A)  
特開2006-267231(JP,A)  
特開平07-271093(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 9/08