

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4068250号
(P4068250)

(45) 発行日 平成20年3月26日 (2008. 3. 26)

(24) 登録日 平成20年1月18日 (2008. 1. 18)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 9/087 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 8 1

G 0 3 G 9/097 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 3 1

G 0 3 G 9/08 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 4 4

G 0 3 G 9/08 3 6 5

G 0 3 G 9/08 3 7 4

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平11-6738

(22) 出願日 平成11年1月13日 (1999. 1. 13)

(65) 公開番号 特開平11-258853

(43) 公開日 平成11年9月24日 (1999. 9. 24)

審査請求日 平成18年1月10日 (2006. 1. 10)

(31) 優先権主張番号 006612

(32) 優先日 平成10年1月13日 (1998. 1. 13)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 596170170

ゼロックス コーポレイション

XEROX CORPORATION

アメリカ合衆国 コネチカット州 スタン

フォード、ロング・リッジ・ロード 80

0

(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 ダニエル エー. フォーチャー

カナダ国 エム6ジー 3エム1 オンタ

リオ州 トロント ショー ストリート

768

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スルホン化ポリエステルから得られるサブミクロン粒子を凝集してより大きい粒径のサブミクロン粒子を形成する第1の凝集工程と、第1の凝集工程で得られたより大きい粒径のサブミクロン粒子を着色剤分散液及びアルカリハライドと共に凝集する第2の凝集工程と、を含むことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 2】

分散されたスルホン化ポリエステルのサブミクロン粒子を凝集してより大きい粒径のサブミクロン粒子を形成する第1の凝集工程と、第1の凝集工程で得られたより大きい粒径のサブミクロン粒子を着色剤分散液及びアルカリハライドと共に凝集する第2の凝集工程とを含み、第1の凝集工程が前記スルホン化ポリエステルのサブミクロン粒子と、二価カチオンの塩又はアルカリハライドとを混合し加熱することを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 3】

(i) 前記スルホン化ポリエステルの、温度が40～95℃、又は該スルホン化ポリエステルのガラス転移温度よりも5～15℃高い水中で、高速剪断ポリトロン装置を用いて100～5,000回転/分で分散させることにより、サブミクロンサイズの粒子を形成する工程と、

(ii) 分散されたスルホン化ポリエステル粒子に、一価カチオンの塩、もしくは二価カチオンの塩を含む溶液、又は電解質溶液を添加することにより、50～200nmのより大きいサブミクロン粒子へと凝集させる第1の凝集工程と、

(i i i) 前記凝集された粒子に、平均サイズが $50 \sim 150 \text{ nm}$ の着色剤を水中に $20 \sim 50$ 重量% 含む溶液を、更に脱イオン水で希釈した着色剤分散液を添加し、アルカリハライドを滴下方式で添加することにより凝集速度を調節し、次いで光学鏡検法及びクー ルター計数器粒径測定装置により監視して、トナーサイズの凝集体が得られるまで、凝集 温度に近い $40 \sim 60^\circ\text{C}$ の温度で加熱して、その後冷却する第 2 の凝集工程と、

(i v) 得られたトナー組成物又はトナー粒子を回収する工程と、

(v) 前記トナー粒子を乾燥させる工程と、を含む、請求項 1 に記載のトナーの製造方 法。

【請求項 4】

(v i) ワックス、電荷添加剤、及び表面流動添加剤を、前記乾燥トナー粒子、又は樹脂 及び着色剤を含有するトナーに添加する工程を含む、請求項 3 に記載のトナーの製造方法 。

【請求項 5】

前記第 1 の凝集工程における加熱が $40 \sim 60^\circ\text{C}$ の温度で行われる、請求項 2 に記載のト ナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、トナーの製造方法に関し、更に詳細には、特にポリエステルなどのトナー樹脂 及びそれらのトナー組成物の調製のための凝集(aggregation) 方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来のトナーの製造方法では、トナーの粒子サイズを制御するのは困難であった。また、 分級を行わずに粒度分布の狭いトナー粒子を製造する方法が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、着色剤と共にスルホン化ポリエステル樹脂を順次制御して凝集することにより 、トナー粒径を制御でき、粒度分布の狭いトナーの製造方法を提供することを目的とする 。

【0004】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

〈1〉スルホン化ポリエステルを凝集する第 1 の凝集工程と、第 1 の凝集工程で得られた 凝集体を着色剤分散液及びアルカリハライドと共に凝集する第 2 の凝集工程と、を含むこ とを特徴とするトナーの製造方法である。

〈2〉分散されたスルホン化ポリエステル粒子を凝集する第 1 の凝集工程と、第 1 の凝集 工程で得られた凝集体を着色剤分散液及びアルカリハライドと共に凝集する第 2 の凝集工 程とを含み、第 1 の凝集工程が前記スルホン化ポリエステルと、二価カチオンの塩又はア ルカリハライドとを混合し加熱することを特徴とするトナーの製造方法である。

〈3〉(i) 前記スルホン化ポリエステルのガラス転移温度よりも約 $5 \sim 15^\circ\text{C}$ 高い水中で、高速剪断ポリトロン装置 を用いて約 $100 \sim 5,000$ 回転/分で分散させることにより、サブミクロンサイズの 粒子を形成する工程と、(i i) 分散されたスルホン化ポリエステル粒子に、一価カチオ ンの塩、もしくは二価カチオンの塩を含む溶液、又は電解質溶液を添加することにより、 約 $50 \sim 200 \text{ nm}$ のより大きいサブミクロン粒子へと凝結させる第 1 の凝集工程と、(i i i) 前記凝集された粒子に、平均サイズが約 $50 \sim 150 \text{ nm}$ の着色剤を水中に約 $20 \sim 50$ 重量% 含む溶液を、更に脱イオン水で希釈した着色剤分散液を添加し、前記一価 カチオンの塩、もしくは二価カチオンの塩、又は前記電解質を滴下方式で添加すること に より凝集速度を調節し、次いで光学鏡検法及びクー ルター計数器粒径測定装置により監視 して、トナーサイズの凝集体が得られるまで、凝集温度に近い $40 \sim 60^\circ\text{C}$ の温度で加熱

10

20

30

40

50

して、その後冷却する第2の凝集工程と、(iv)得られたトナー組成物又はトナー粒子を回収する工程と、(v)前記トナー粒子を乾燥させる工程と、を含む、前記<1>に記載のトナーの製造方法である。

<4>(vi)ワックス、電荷添加剤、及び表面流動添加剤を、前記乾燥トナー粒子、又は樹脂及び着色剤を含有するトナーに添加する工程を含む、前記<3>に記載のトナーの製造方法である。

【0005】

本発明によれば、スルホン化ポリエステル樹脂及び着色剤を含む乾燥トナー組成物を提供することができ、このトナーは分散されたサブミクロンスルホン化ポリエステル粒子を、より大きい粒径へと凝集する第1の凝集、及び次いでスルホン化ポリエステルの第2の凝集を行うことにより調製され、得られたトナーは、スルホン化ポリエステル、及び顔料、染料、又はそれらの混合物などの着色剤を含んでおり、電荷添加剤、表面添加剤などのトナー添加剤を含んでいてもよい。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明において、前記アルカリハライドとは、アルカリ金属のハロゲン化物とアルカリ土類金属のハロゲン化物との両方を指すものとする。

本発明は、スルホン化ポリエステル含有トナー組成物の製造方法であり、該製造方法はスルホン化ポリエステルの事前凝集即ち第1の凝集を行い、次いで得られた凝集体を顔料分散液などの着色剤と共に凝集する第2の凝集を行うことを含む。

【0007】

本発明のある態様では、本発明はトナー及びトナー樹脂を経済的に化学的反應系中(in situ)で直接製造することに関し、この方法は公知の微粉碎及び／又は分級方法を利用せずに、最初に例えば体積平均粒子径が約1 µm又はそれ以下のサブミクロンを予め凝集し、スルホン化ポリエステル樹脂を着色剤分散液中の粒径とほぼ等しい粒径にし、次いで第2の凝集によりトナーサイズの粒子を形成することを含む。また、ある態様では体積平均粒子径が約1～25 µm、好適には約1～10 µmであり、クーラー計数器(Coulter Counter)で測定すると例えば約1.16～1.26、又は約1.18～1.28の狭い粒度分布を有するトナー組成物を得ることができ、このトナーは一定量のスルホン化ポリエステル樹脂、特に本願と同時係属中の適切な出願のスルホン化ポリエステルを含む。

【0008】

トナーの段階的調製は、例えば付加的に凝集をプロセス中で制御することを可能とし、これにより着色剤の拒絶を減らし、また、特に顔料などの着色剤と共に凝集され得る樹脂の寛容度を高めることが可能となる。得られたトナーは、カラープロセス、デジタル方法、及びリソグラフィーを含む公知の静電写真画像形成方法及びプリントプロセスのために使用することができる。本発明のトナーの製造方法は、ポリエステル、特に米国特許第5,348,832号、同第5,658,704号、及び同第5,604,076号に示されるようなスルホン化ポリエステルなどの、重縮合反応により得られたポリマーを使用することもできる。これらのポリエステルは低融点のトナーに使用することができる。

【0009】

本発明のある態様は、予め分散されたサブミクロンスルホン化ポリエステル粒子をアルカリハライドと共に凝集する第1の凝集、次いで第1の凝集において調製されたより大きいサブミクロンスルホン化ポリエステル粒子を着色剤分散液及びアルカリハライドと共に凝集する第2の凝集を含む。また、ある態様では、分散されたスルホン化ポリエステル粒子の第1の凝集を行ってより大きいサブミクロンサイズの粒子を得、次いで得られたスルホン化ポリエステル粒子を着色剤分散液及びアルカリハライドと共に凝集する第2の凝集を行うことを含む。

ここでは第1の凝集はスルホン化ポリエステルと二価カチオンの塩とを混合して加熱することにより行われてもよい。また、ここでは第2の凝集は、第1の凝集で調製されたより

大きいサブミクロンスルホン化ポリエステル粒子を着色剤と共に更に加熱及び混合することを含み、ここでは着色剤は顔料が好ましい。また、アルカリハライドは塩化マグネシウムが好ましい。部分的にスルホン化されたポリエステルの、該ポリエステルのガラス転移温度よりも約5～15℃高い温度の温水中に5～50重量%の固形分として分散し、サイズが約5～80nmのサブミクロン粒子を形成することもできる。

【0010】

MgCl₂ 又は同様の二価カチオンの塩の溶液（水中に1重量%）などのアルカリハライドの添加による第1の凝集は、約35～75℃の最適凝集温度まで加熱する前又は加熱した後に行うことができ、約70～150nmの所望の凝集粒径を得るまでの間、約15～480分間この加熱を続けることが好ましい。サンケミカル(Sun Chemical)社の顔料であって、平均サイズが約50～150nmであり、水中に約20～50重量%含む溶液を、更に、脱イオン水150mlなどの水で希釈した顔料分散液などの、分散された着色剤と共に得られた予め凝集されたラテックスを更に凝集することが好ましい。

10

【0011】

最適凝集温度又はそれに近い温度のMgCl₂ 又は同様の二価カチオンの溶液などのアルカリハライドをゆっくりと滴下方式で添加することが好ましい。凝集工程は光学鏡検法及びクールター計数器粒径測定装置により監視することができる。更に、その後にMgCl₂ 又は同様の二価カチオンの塩などのアルカリハライドが添加されてもよく、また、約0.2～5℃まで僅かに昇温することにより、より高速での凝集を可能とする。例えば約30分～5時間の一定時間を経た後、例えば約4～8μm、及び約1.1～1.5の狭い粒度分布の、所望のトナー粒径を得ることができる。

20

【0012】

本発明は、以下の各工程を含むことが好ましい。即ち、

i) スルホン化ポリエステル樹脂を、温度が約40～95℃、好適にはスルホン化ポリエステルのガラス転移温度よりも約5～15℃高い水中で、約100～5,000回転/分で稼働する高速剪断ポリトロン装置により分散して、体積平均粒子径が約5～80nmのサブミクロンサイズの粒子を形成する工程と、

ii) 分散されたスルホン化ポリエステル粒子を約50～200nmのより大きいサブミクロン粒子へと凝集する工程、更に詳細には二価カチオンの塩を含む少量の溶液の添加により、粒子を約5nmから約50～200nm、或いは約80nmから約90～200nmへと成長させる第1の凝集工程と、

30

iii) 例えばサンケミカル社の、平均粒径が約50～150nmの顔料を約20～50重量%含む溶液を、例えば約150～200mlの脱イオン水で希釈した顔料などの着色剤分散液を添加し、凝集速度を、例えば二価カチオンの塩などのアルカリハライド約1～150ml（好適には水中に1重量%の量で存在する）を滴下方式で添加することにより調節し、最適凝集温度に近い温度、約40～60℃、好適には約48～52℃で、光学鏡検法及びクールター計数器粒径測定装置により監視して最適なトナーサイズの凝集体を得るまで加熱する第2の凝集工程と、

iv) 好適には得られたトナー又はトナー粒子を濾過など公知の方法で回収し、洗浄する工程と、

40

v) トナー粒子を例えば真空装置によって乾燥する工程、とを有することが好ましい。更に、本発明は、

vi) 乾燥トナー粒子、又は樹脂及び着色剤を含むトナーにワックスなどの公知のトナー添加物を電荷添加剤、表面流動添加剤などとして添加する工程を有することが好ましい。本発明では、例えば固形分が約20～60重量%のシアン、ブラック、マゼンタ、及びイエローの着色分散液又はそれらの混合物などの種々の顔料、染料、それらの混合物などを添加することができる。

【0013】

本発明のトナーの製造方法はスルホン化ポリエステルの第1の凝集工程と、次いで第1の凝集工程で得られた凝集体を着色剤分散液とアルカリハライドと共に凝集する第2の凝集

50

工程とを含む。また、本発明のトナーの製造方法は、分散されたスルホン化ポリエステル粒子の第1の凝集工程と、次いで第1の凝集工程で得られた凝集体を着色剤分散液とアルカリハライドと共に凝集する第2の凝集工程とを含み、第1の凝集工程が前記スルホン化ポリエステル及び二価カチオンの塩又はアルカリハライドを混合し加熱することを含む。前記着色剤は顔料又は染料が好ましく、アルカリハライドは塩化マグネシウムが好ましい。

【0014】

本発明は、以下の各工程を有することが好ましい。即ち、

(i) 前記スルホン化ポリエステルの、温度が約40～95℃、又は該スルホン化ポリエステルのガラス転移温度よりも約5～15℃高い水中で、高速剪断ポリトロン装置を用いて約100～約5,000回転/分で分散させることにより、サブミクロンサイズの粒子を形成する工程と、

(ii) 分散されたスルホン化ポリエステル粒子に、一価カチオンの塩、もしくは二価カチオンの塩を含む溶液、又は電解質溶液を添加することにより、約50～200nmのより大きいサブミクロン粒子へと凝集させる第1の凝集工程と、

(iii) 前記凝集された粒子に、平均サイズが約50～150nmの着色剤を水中に約20～50重量%含む溶液を、更に脱イオン水で希釈した着色剤分散液を添加し、前記一価カチオンの塩、もしくは二価カチオンの塩、又は前記電解質を滴下方式で添加することにより凝集速度を調節し、次いで光学鏡検法及びクーラー計数器粒径測定装置により監視して、トナーサイズの凝集体が得られるまで、凝集温度に近い40～60℃の温度で加熱して、その後冷却する第2の凝集工程と、

(iv) 得られたトナー組成物又はトナー粒子を回収する工程と、

(v) 前記トナー粒子を乾燥させる工程と、を有することが好ましい。本発明では、更に、

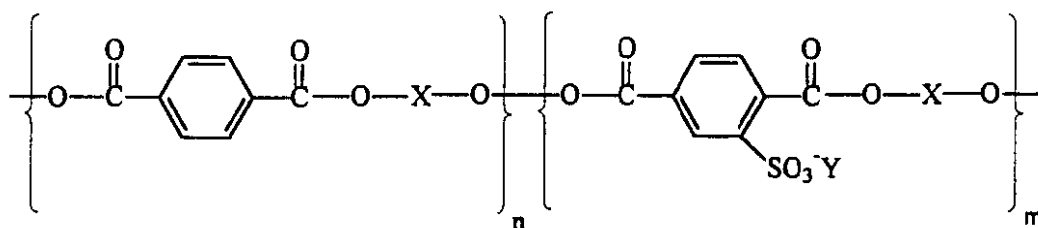
(vi) ワックス、電荷添加剤、及び表面流動添加剤を前記乾燥トナー粒子、又は樹脂及び着色剤を含むトナーに添加してもよい。

前記着色剤としては、固形分が約20～60重量%のシアン、ブラック、マゼンタ、イエロー分散液又はそれらの混合物が好ましい。

また、前記スルホン化ポリエステルは下記式で表されるものが好ましい。

【0015】

【化1】



【0016】

式中、Yはアルカリ金属を表し、Xはグリコールを表し、n及びmはセグメント数を表す。前記グリコールは例えばネオペンチルグリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、プロパンジオール、ジエチレングリコール、又はそれらの混合物である。

【0017】

第1の凝集は加熱によって達成することができる。また、第1の凝集は、例えば一価カチオンの塩を添加することでスルホン化ポリエステルのイオン強度を増加させることによ

て達成することができる。前記塩としては、塩化ナトリウムが好ましい。スルホン化ポリエステルは約 5～30 重量% 含む分散液を使用してもよく、着色剤分散液は約 20～50 重量% の着色剤を含むことが好ましい。スルホン化ポリエステルは約 2.5～20 モル% 程度、スルホン化されていてもよい。また、スルホン化ポリエステルは約 5～10 モル% 程度、スルホン化されていてもよい。ある態様では、約 1.18～1.28 の狭い粒度分布を有する着色トナーが得られる。

【0018】

前記アルカリハライドとしては、例えば塩化ベリリウム、臭化ベリリウム、ヨウ化ベリリウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化ストロンチウム、臭化ストロンチウム、ヨウ化ストロンチウム、塩化バリウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウムなどが挙げられる。

これらの濃度は、約 0.1～5 重量% が好ましい。得られたトナー粒径は、体積平均粒子径で約 3～7 μm である。前記トナーを、分離し、濾過し、水で洗浄し、乾燥してもよい。スルホン化ポリエステル及び着色剤により形成されたトナー表面に、金属塩、脂肪酸の金属塩、シリカ、金属酸化物又はそれらの混合物を、それぞれ得られたトナーの約 0.1～10 重量% の量で添加してもよい。

【0019】

前記ポリトロン装置により分散されたスルホン化ポリエステルの粒径は約 5～200 nm である。スルホン化ポリエステルの一例としては、モル% ベースのポリマー繰返し構成単位でテレフタレート約 0.47 モル%、ナトリウムスルホイソフタレート 0.03 モル%、1,2-プロパンジオール 0.475 モル%、ジエチレングリコール 0.025 モル% を含むランダムスルホン化コポリエステルが挙げられ、このポリエステルは、重量平均分子量 (M_w) 約 3,790 g/モル、数平均分子量 (M_n) 約 2,560 g/モル、及び約 54.6 $^{\circ}\text{C}$ のガラス転移温度 (T_g) を有する。ハロゲン化物としては、塩化物、臭化物、ヨウ化物、及びフッ化物などがある。

【0020】

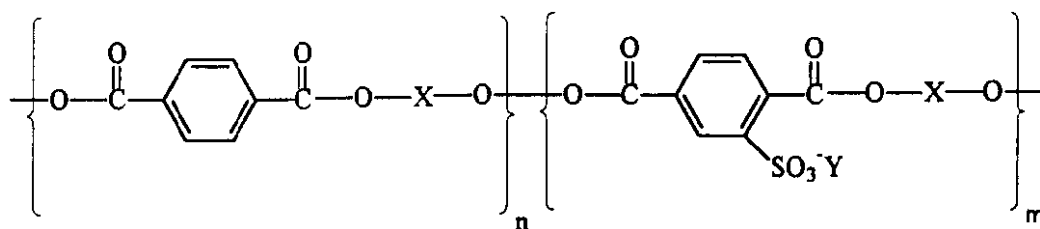
また、本発明は、樹脂粒子を凝集する第 1 の凝集工程と、次いで第 1 の凝集工程で得られた凝集体を着色剤及びアルカリハライドと共に凝集する第 2 の凝集工程とを含み、第 1 の凝集は前記樹脂及び前記アルカリハライドの加熱によって行うことができる。

前記第 1 の凝集のためにアルカリハライドを添加する。前記樹脂はスルホン化ポリエステルであり、前記樹脂粒子のサイズはサブミクロンであり、及びここで加熱が凝集を行うための第 1 の加熱と、形成されたトナー凝集体の凝結を行うための第 2 の加熱とを含む。

前記スルホン化ポリエステルは、例えば、本願と同時係属中の出願及び本明細書中で列挙された特許の中で示され、下記式で表されるものが好ましい。

【0021】

【化 2】



【0022】

式中、Y はナトリウムなどのアルカリ金属を表し、X は脂肪族グリコール、或いはネオペンチルグリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、

ペンチレングリコール、特に1, 2-プロパンジオールなどのプロパンジオール、ジエチレングリコールなどのグリコール混合物、又はそれらの混合物を表し、n及びmはセグメント数を表す。

【0023】

本発明のある態様では、第1の凝集は加熱温度を約2℃から約10℃まで上昇させることにより達成することができる。第1の凝集は、例えば二価カチオンの塩を添加することにより、スルホン化ポリエステルのイオン強度を約0.001から5モルイオン強度に、好適には約0.01から2モルイオン強度に高めることにより達成することができる（モルイオン強度は公知の方法により決定される。特に本願と同時係属中の米国特許出願番号（現段階では割り当てられていない）出願人の参照番号はD/97298）を参照。この開示の全内容は本明細書中に組み込まれて本発明の一部とする）。前記塩としては、塩化マグネシウムが好ましい。スルホン化ポリエステルは固形分を約5～30重量%含む分散液であることが好ましく、着色剤分散液は例えば顔料固形分を約20～50重量%含有していることが好ましい。

10

【0024】

スルホン化ポリエステルは約2.5～20モル%、好適には約4～15モル%程度、スルホン化されていてもよい。スルホン化ポリエステルは約5～10モル%程度、スルホン化されていてもよい。アルカリハライドとしては、例えば塩化ベリリウム、臭化ベリリウム、ヨウ化ベリリウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化ストロンチウム、臭化ストロンチウム、ヨウ化ストロンチウム、塩化バリウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウムなどが挙げられる。これらの濃度は、約0.1～5重量%が好ましい。

20

【0025】

トナー粒径は体積平均粒子径で約3～7μmである。得られたトナーを濾過し、水で洗浄し、乾燥してもよい。スルホン化ポリエステル及び着色剤により形成されたトナー表面に、金属塩、脂肪酸の金属塩、シリカ、金属酸化物又はそれらの混合物を、それぞれ得られたトナーの約0.1～10重量%添加してもよい。スルホン化ポリエステルの一例としては、モル%ベースのポリマー繰返し構成単位でテフタレート約0.47モル%、ナトリウムスルホイソフタレート0.03モル%、1, 2-プロパンジオール0.475モル%、ジエチレングリコール0.025モル%を含むランダムスルホン化コポリエステルであり、このポリエステルは重量平均分子量（Mw）約3,790g/モル、数平均分子量（Mn）約2,560g/モル、及び約54.6℃のガラス転移温度（Tg）を有する。

30

【0026】

第1の凝集、即ち事前凝集は、予め分散したスルホン化ポリエステルに、例えば塩量がスルホン化ポリエステル及び塩の全成分量に基づき約0.05～5部分又は重量%、好適には約0.05～1部分又は重量%の有効量で例えば二価カチオンの塩を添加することにより達成することもできる。この代わりとして、第1の凝集は、塩化ナトリウムなどの中性の一価カチオンの塩約1～50mlを添加することにより、イオン強度を約0.001M（モル）から約2Mまで高めることにより達成することもできる。又は、ここでは第1の凝集は、例えば約30～50mlの有効量のアイソトーンII（Isotone II: Coulter electronics）の電解質溶液を使用することにより達成することもできる。加熱温度は、約40～60℃が好ましく、約40～45℃がより好ましい。

40

【0027】

更に詳細には、第1の凝集は本発明の形態では以下のように行うこともできる。スルホン化ポリエステル樹脂約50～200gを水中で分散して固形分約5～40重量%、好適には20重量%を生じ、水温を約40～95℃とし、高速剪断ポリトロン装置により、約100～5,000回転/分の速度で分散してサブミクロンサイズの粒子を形成することができる。ここで粒子は、体積平均粒子径が約5～80nmである。必要に応じて、この後にアルカリ塩を1重量%含む溶液又はその代わりとして電解質溶液少量（1～50ml）を調節しながら添加してもよい。

50

その後、好ましくは約150～300nm、より好ましくは約160～250nmの体積平均粒子径が得られるまで、スルホン化ポリエステル／凝固溶液を約40～60℃、好適には約40～45℃まで加熱することができる。ラテックスの凝集成長はニコンプ粒子径測定器(Nicom Particle sizer)を用いて観察された粒子の成長により監視することができ、また、目に見える観察可能なサイズの成長は光学顕微鏡を用いて観察することができる。ラテックス分散液はほぼ透明な青色の溶液から目に見える白色ラテックスへと変化する。

第1の凝集を行うことの利点は、例えば、ラテックスと顔料の粒径が類似しているために、主として凝集成長の制御、及び顔料などの着色剤中の凝集の制御及び安定を確実にすることである。

10

【0028】

第2の凝集では、第1の凝集即ち事前凝集工程で得られた、予め分散されたスルホン化ポリエステルと、特に顔料などの着色剤の分散液とを、塩化マグネシウムなどのアルカリハライドを使用することにより更に凝集させることができる。最適なトナーサイズの凝集体が得られるまで約40～60℃、好適には約48～52℃まで加熱しながら、着色剤分散液を前記混合物に添加し、MgCl₂などの二価カチオンの塩を調節しながら添加することで凝集速度を制御することもできる。得られたトナー粒子は、好適には濾過により回収され、その後トナー粒子を真空装置によって乾燥し、次いで必要に応じて、樹脂及び着色剤を含む乾燥トナーに、電荷添加物、表面流動添加物などの公知のトナー添加物を添加してもよい。

20

【0029】

また、本発明は、樹脂、及び顔料などの着色剤を有してなるトナー粒子の製造方法であり、分散されたスルホン化ポリエステル粒子を分散された着色剤粒子の粒径と等しくなるよう凝集する第1の凝集工程を含み、次いで直径が約5～7μmの粒子を得るための第2の凝集工程を含む。段階的凝集によりトナー組成物を製造する方法は、以下の各工程を含むことが好ましい。

i) スルホン化ポリエステル樹脂を温度が約40～95℃の水中で、高速剪断ポリトロン装置により約100～5,000回転／分で分散して、体積平均粒子径が約5～80nmのサブミクロンサイズの粒子を形成する工程と、

ii) 分散されたスルホン化ポリエステル粒子を、一価又は二価カチオンの塩或いは例えばアイソトーンIIなどの電解質溶液を含む少量（元の溶液の1～20重量%）の溶液を添加することにより、上記(i)の粒子を約50～300nm、好適には約100～250nmのより大きいサブミクロン粒子へと凝集する第1の凝集工程と、

30

iii) 約40～60℃、好適には約48～52℃で加熱しながら、得られた混合物に顔料分散液を添加し、更に、例えばMgCl₂などの二価カチオンの塩を調節しながら添加することで凝集速度を制御し、トナーサイズの凝集体を得る第2の凝集工程と、

iv) 好適にはトナー組成物又は粒子を例えば濾過などの公知の方法で回収する工程と、
v) トナー粒子を例えば真空装置によって乾燥する工程と、を有することが好ましい。また、更に、

vi) 必要に応じて、乾燥トナー粒子、又は樹脂及び着色剤を含むトナーに、電荷添加剤、表面流動添加剤などのトナー添加物を添加してもよい。

40

【0030】

トナー中には、例えばトナーの約1～65重量%、好適には約2～35重量%、更に好適には約1～15重量%、特には顔料などの、種々の公知の着色剤を含有することができる。

具体的には、リーガル 330 (REGAL 330:登録商標)などのカーボンブラック、モベイ(Mobay) マグネタイトMO8029 (商標)、MO8060 (商標)などのマグネタイト類、などが挙げられる。着色顔料としては、例えば、公知のシアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブラウン、ブルー及びそれらの混合物が選択され得る。特には顔料などの着色剤の特定の例としては、フタロシアニンヘリオゲンブルー (HEL

50

IOGEN BLUE) L 6 9 0 0 (商標)、同 D 6 8 4 0 (商標)、同 D 7 0 8 0 (商標)、同 D 7 0 2 0 (商標)、米国特許第 5, 5 5 6, 7 2 7 号のシアン 1 5 : 3 (cyan 1 5 : 3)、マゼンタレッド 8 1 : 3 (magenta Red 8 1 : 3)、及びイエロー 1 7 (Yellow 1 7) が挙げられる。

【0031】

更に詳細には、着色剤の例としては、カラーインデックス構成番号 7 4 1 6 0 のピグメントブルー 1 5 : 3 (Pigment Blue 1 5 : 3)、カラーインデックス構成番号 4 5 1 6 0 : 3 のマゼンタピグメントレッド 8 1 : 3 (magenta Pigment Red 8 1 : 3)、カラーインデックス構成番号 2 1 1 0 5 のイエロー 1 7 が挙げられる。

10

【0032】

着色剤は顔料、染料、顔料の混合物、染料の混合物、及び染料と顔料との混合物などを含み、好適には顔料である。

【0033】

更に、トナーはアルキルピリジニウムハライド、重硫酸塩、米国特許第 3, 9 4 4, 4 9 3 号、同第 4, 0 0 7, 2 9 3 号、同第 4, 0 7 9, 0 1 4 号、及び同第 4, 5 6 0, 6 3 5 号の電荷制御添加剤、及びアルミニウム錯体などの負の電荷強化添加剤、などの公知の電荷添加剤を例えば 0. 1 ~ 5 重量%の有効量で含有していてもよい。

【0034】

洗浄又は乾燥後にトナー組成物に添加できる表面添加剤としては、例えば金属塩、脂肪酸の金属塩、コロイド状シリカ、チタン、スズなどの金属酸化物、及びそれらの混合物などが挙げられ、これらの添加剤は通常約 0. 1 ~ 2 重量%添加してもよい (米国特許第 3, 5 9 0, 0 0 0 号、同第 3, 7 2 0, 6 1 7 号、同第 3, 6 5 5, 3 7 4 号、及び同第 3, 9 8 3, 0 4 5 号参照)。

20

好適な添加剤は、ステアリン酸亜鉛、及びデグッサ社 (Degussa Company) のエアロジル R 9 7 2 (AEROSIL R 9 7 2 : 登録商標) のような、ヒュームドシリカなどの流動促進、及びカボット社 (Cabot Corporation) 又はデグッサ化学社 (Degussa Chemicals) の他のシリカなどが挙げられる。これらの添加剤は、各々約 0. 1 ~ 2 重量%の量で含有され、凝集工程の間に添加されるか又は形成されたトナー生成物に混ぜ合わすことができる。

30

【0035】

本発明により得られたトナーを、表面被覆されたキャリア、例えばスチール、フェライト類などを含む公知のキャリア粒子と、約 2 ~ 8 % のトナー濃度で混合することによって現像剤組成物を調製することができる (米国特許第 4, 9 3 7, 1 6 6 号及び同第 4, 9 3 5, 3 2 6 号を参照)。

更に、本発明のトナーは画像形成方法に用いることができる (例えば本明細書中で参照した多数の特許や、米国特許第 4, 2 6 5, 9 9 0 号参照)。

【0036】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

40

スルホン化ポリエステルの調製

線状の適度にスルホン化されたポリエステル A (DF 2 0 9) の調製 :

テレフタレート約 0. 4 7 モル%、ナトリウムスルホイソフタレート 0. 0 3 0 モル%、ネオペンチルグリコール 0. 4 5 5 モル%、ジエチレングリコール 0. 0 4 5 モル%を含む、線状のスルホン化されたランダム共重合体樹脂を以下のように調製した。

ジメチルテレフタレート 3 8 8 g、ナトリウムジメチルスルホイソフタレート 4 4. 5 5 g、ネオペンチルグリコール (1 モルの過剰グリコール) 3 1 0. 9 4 g、ジエチレングリコール (1 モルの過剰グリコール) 2 2. 3 6 g、及び触媒としてブチルスズヒドロキシドオキサイド 0. 8 g を、底部排出バルブ、二重のタービン攪拌機及び冷水による冷却

50

器を有する蒸留受けを備えた1リットルのパール反応器(Parr reactor)中に充填した。

【0037】

次に反応器を3時間にわたって攪拌しながら165℃まで昇温させ、蒸留物115gを蒸留受け中に集めた。この蒸留物は、アメリカンオプティカル(American Optical)社のアッペ屈折計(ABBE refractometer)で測定して、メタノール約98vol. %、ネオペンチルグリコール2vol. %を有していた。次いで得られた混合物を1時間にわたり190℃まで昇温させ、次に1時間にわたって圧力を大気圧から約260トル(Torr)までゆっくりと減圧し、その後2時間にわたって蒸留物約122gを蒸留受け中に集めながら5トルまで減圧した。この蒸留物はアッペ屈折計で測定して、ネオペンチルグリコール約97vol. %、メタノール3vol. %を有していた。更に30分間にわたって圧力を約1トルまで減圧し、更にネオペンチルグリコール16gを集めた。

10

【0038】

次いで窒素を用いて反応器を大気圧にもどし、底部排出バルブからコンテナに排出されたポリマーをドライアイスで冷却して3.0モル%のスルホン化ポリエステル樹脂、即ちコポリ(ネオペンチレンジエチレン)テレフタレート-コポリ(ナトリウム スルホイソフタレート ジカルボキシレート)460gを生成した。スルホン化ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、E. I. デュポン(E.I. DuPont)社の910示差走査熱量計を用いて、1分間毎に10℃ずつ昇温させて測定すると54.7℃であった。テトラヒドロフランを溶剤として用いると、数平均分子量(Mn)は2,560g/モル、及び重量平均分子量(Mw)は3,790g/モルであった。ニコンプ粒子径測定器(Nicomp particle sizer)を用いて測定すると、粒径は31nm(容量加重値(volume weighted))であった。

20

【0039】

線状の適度にスルホン化されたポリエステルB(DF210)の調製:

テレフタレート約0.465モル%、ナトリウムスルホイソフタレート0.035モル%、1,2-プロパンジオール0.475モル%、ジエチレングリコール0.025モル%を含む、線状のスルホン化されたランダム共重合体樹脂を以下のように調製した。ジメチルテレフタレート388g、ナトリウムジメチルスルホイソフタレート44.55g、1,2-プロパンジオール(1モルの過剰グリコール)310.94g、ジエチレングリコール(1モルの過剰グリコール)22.36g、及び触媒としてブチルスズヒドロキシドオキサイド0.8gを、底部排出バルブ、二重のタービン攪拌機及び冷水による冷却器を有する蒸留受けを備えた1リットルのパール反応器中に充填した。

30

【0040】

次に反応器を3時間にわたって攪拌しながら165℃にまで昇温させ、蒸留物115gを蒸留受け中に集めた。この蒸留物は、アメリカンオプティカル社のアッペ屈折計で測定して、メタノール約98vol. %、1,2-プロパンジオール2vol. %を有していた。次いで得られた混合物を1時間にわたり190℃まで昇温させ、次に1時間にわたって圧力を大気圧から約260トルまでゆっくりと減圧し、その後2時間にわたって蒸留物約122gを蒸留受け中に集めながら5トルまで減圧した。この蒸留物はアッペ屈折計で測定して、1,2-プロパンジオール約97vol. %、メタノール3vol. %を有していた。更に30分間にわたって圧力を約1トルまで減圧し、付加的に1,2-プロパンジオール16gを集めた。

40

【0041】

次いで窒素を用いて反応器を大気圧にもどし、底部排出バルブからコンテナに排出されたポリマーをドライアイスで冷却して3.5モル%のスルホン化ポリエステル樹脂、即ちコポリ(1,2-プロピレンジエチレン)テレフタレート-コポリ(ナトリウム スルホイソフタレート ジカルボキシレート)460gを生成した。スルホン化ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、E. I. デュポン社の910示差走査熱量計を用いて1分間毎に10℃ずつ昇温させて測定すると59.5℃であった。テトラヒドロフランを溶剤として用いると、数平均分子量(Mn)は3,250g/モル、及び重量平均分子量(Mw)は

50

5, 290 g / モルであった。ニコンプ粒子径測定器を用いて測定すると、粒径は57 nm (容量加重値 (volume weighted)) であった。

【0042】

ラテックス原液の調製

先ず蒸留脱イオン水をスルホン化ポリエステルのガラス転移温度よりも10～15℃高い温度まで加熱し、次いで上記により得られたスルホン化ポリエステルA (DF209) を攪拌しながらゆっくりと添加し、完全に分散されるまで攪拌することによりスルホン化ポリエステルのサブミクロン分散液を調製した。ラテックスは通常独特な青色を呈し、粒径は約5～150 nmであった。得られたラテックス原液は無期限に安定している。以下の実施例1～12では、この前記スルホン化ポリエステルA (DF209) を含むラテックス原液を使用した。

10

【0043】

段階的凝集工程によるトナーの製造

(実施例1)

乳濁液凝集の段階的手順を伴う、MgCl₂ を含有するシアントナーの製造

前記粒径が31 nmのスルホン化ポリエステルA (DF209) を分散したスルホン化ポリエステル固形分20重量%のラテックスA溶液150 mlを、蒸留脱イオン水中に1重量%のMgCl₂ を含む溶液70 mlと共に1リットルの反応がまに入れた。この反応がまを約45℃まで3時間加熱した。ラテックスの粒径は31 nmから120 nmに成長した。粒子の成長は、ほぼ透明な青色の溶液から目に見える白色サブミクロンラテックス粒子へと変わったことから確認できた。顔料の平均サイズが90 nmのシアン分散液 (サンケミカル (Sun Chemical) : 固形分40重量%) 3.0 gを、蒸留脱イオン水150 mlを用いて更に分散し、次いで上記ラテックス粒子に添加した。その後MgCl₂ を1重量%含有する溶液50 mlを上記の溶液に滴下方式で更に添加し、温度を約50℃で5時間維持した。着色粒子の成長は実験室用顕微鏡で明瞭に認識でき、クールター計数器で測定した粒径は3.0 μmであった。MgCl₂ を1重量%含有する溶液20 mlを上記の溶液に滴下方式で更に添加し、52℃まで昇温した。2時間後、試料約5 gを取り出し、顕微鏡で観察したところ、顔料とポリマーとを共に含んだ球状のトナー粒子が観察された。最終的に得られたシアントナーは粒径が5.0 μm、粒度分布が1.3であり、このトナーはスルホン化ポリエステルA (DF209) 96.25重量%、シアン顔料3.5重量%を含有していた。

20

30

【0044】

(実施例2)

乳濁液凝集の段階的手順を伴う、電解質とMgCl₂ とを含有するシアントナーの製造

前記粒径が31 nmのスルホン化ポリエステルA (DF209) を分散したスルホン化ポリエステル固形分20重量%のラテックスA溶液150 mlを、アイソトーンII (クールター電解質溶液) 30 mlと共に1リットルの反応がまに入れた。この反応がまを約45℃まで3時間加熱した。ラテックスの粒径は31 nmから120 nmに成長した。粒子の成長は、ほぼ透明な青色の溶液から目に見える白色サブミクロンラテックス粒子へと変わったことから確認できた。顔料の平均サイズが90 nmのシアン分散液 (サンケミカル (Sun Chemical) : 固形分40重量%) 3.0 gを、蒸留脱イオン水150 mlを用いて更に分散し、次いで上記ラテックスA粒子に添加した。その後MgCl₂ を1重量%含有する溶液50 mlを上記得られた溶液に滴下方式で更に添加し、温度を約50℃で11.75時間維持した。着色粒子の成長は実験室用顕微鏡で明瞭に認識でき、クールター計数器で測定した粒径は2.7 μmであった。MgCl₂ を1重量%含有する溶液15 mlを上記の溶液に滴下方式で更に添加し、52℃まで昇温した。2時間後、試料を取り出し、顕微鏡で観察したところ、顔料とポリマーとを共に含んだ球状の粒子が観察された。最終的に得られたシアントナーは粒径が4.1 μm、粒度分布が1.2であり、このトナーはスルホン化ポリエステルA (DF209) 96.25重量%、シアン顔料3.5重量%を含有していた。

40

50

【0045】

(実施例3)

乳濁液凝集の段階的手順を伴う、 NaCl と MgCl_2 とを含有するシアントナーの製造
前記粒径が31nmのスルホン化ポリエステルA（DF209）を分散したスルホン化ポリ
エステル固形分20重量%のラテックスA溶液150mlを、 NaCl を1重量%含有
する溶液31mlと共に1リットルの反応がまに入れた。この反応がまを約45℃まで3
時間加熱した。ラテックスの粒径は31nmから120nmに成長した。粒子の成長は、
ほぼ透明な青色の溶液から目に見える白色サブミクロンラテックス粒子へと変わったこと
からも確認できた。顔料の平均サイズが90nmのシアン分散液（サンケミカル(Sun Che
mical)：固形分40重量%）3.0gを、蒸留脱イオン水150mlで更に分散し、次い
で上記ラテックス粒子に添加した。その後 MgCl_2 を1重量%含有する溶液50mlを
前記得られた溶液に滴下方式で更に添加し、温度を45～50℃で11.75時間維持し
た。着色粒子の成長は実験室用顕微鏡で明瞭に認識でき、クールター計数器で測定した粒
径は2.7μmであった。 MgCl_2 を1重量%含有する溶液15mlを得られた溶液に
滴下方式で更に添加し、52℃まで昇温した。2時間後、試料を取り出し、顕微鏡で観察
したところ、顔料とポリマーとを共に含んだ球状の粒子が観察された。最終的に得られた
シアントナーは粒径が4.1μm、粒度分布が1.2であり、このトナーはスルホン化ポリ
エステルA（DF209）96.25重量%、シアン顔料3.5重量%を含有していた
。

10

【0046】

(実施例4)

乳濁液凝集の段階的手順を伴う、 MgCl_2 を含有するマゼンタトナーの製造
前記粒径が31nmのスルホン化ポリエステルA（DF209）を分散したスルホン化ポリ
エステル固形分20重量%のラテックスA溶液150mlを、蒸留脱イオン水中に MgCl_2
を1重量%含有する溶液70mlと共に1リットルの反応がまに入れた。この反応
がまを約45℃まで3時間加熱した。ラテックスの粒径は31nmから120nmに成長
した。粒子の成長は、ほぼ透明な青色の溶液から目に見える白色サブミクロンラテックス
粒子へと変わったことからも確認できた。顔料の平均サイズが80nmのマゼンタ分散液
（サンケミカル(Sun Chemical)：固形分40重量%）3.0gを、蒸留脱イオン水150
mlで更に分散し、次いで上記ラテックス粒子に添加した。その後 MgCl_2 を1重量%
含有する溶液50mlを上記得られた溶液に滴下方式で更に添加し、温度を約50℃で5
時間維持した。着色粒子の成長は実験室用顕微鏡で明瞭に認識でき、クールター計数器で
測定した粒径は3.0μmであった。 MgCl_2 を1重量%含有する溶液20mlを得ら
れた溶液に滴下方式で更に添加し、52℃まで昇温した。2時間後、試料約10gを取り
出し、顕微鏡で観察したところ、顔料とポリマーとを共に含んだ球状の粒子が観察され
た。最終的に得られたマゼンタトナーは、粒径が5.0μm、粒度分布が1.3であった。
上記得られたトナーはスルホン化ポリエステルA（DF209）95.0重量%、マゼン
タ顔料5.0重量%を含有していた。

20

30

【0047】

(実施例5)

乳濁液凝集の段階的手順を伴う、電解質と MgCl_2 とを含有するマゼンタトナーの製造
前記粒径が31nmのスルホン化ポリエステルA（DF209）を分散したスルホン化ポリ
エステル固形分20重量%のラテックスA溶液150mlを、アイソトーンII（クー
ルター電解質溶液）30mlと共に1リットルの反応がまに入れた。この反応がまを約4
5℃まで3時間加熱した。ラテックスの粒径は31nmから120nmに成長した。粒子
の成長は、ほぼ透明な青色の溶液から目に見える白色サブミクロンラテックス粒子へと変
わったことからも確認できた。顔料の平均サイズが90nmのマゼンタ分散液（サンケミ
カル(Sun Chemical)：固形分40重量%）3.0gを、蒸留脱イオン水150mlで更に
分散し、次いで上記ラテックス粒子に添加した。その後 MgCl_2 を1重量%含有する溶
液50mlを前記溶液に滴下方式で更に添加し、温度を約50℃で11.75時間維持し

40

50

た。着色粒子の成長は実験室用顕微鏡で明瞭に認識でき、クールター計数器で測定した粒径は $2.7\mu\text{m}$ であった。 MgCl_2 を1重量%含有する溶液 15ml を得られた溶液に滴下方式で更に添加し、 52°C まで昇温した。2時間後、試料を取り出し、顕微鏡で観察したところ、顔料とポリマーとを共に含んだ球状の粒子が観察された。最終的に得られたマゼンタトナーは、粒径が $4.1\mu\text{m}$ 、粒度分布が1.2であり、このトナーはスルホン化ポリエステルA (DF209) 95.0重量%、マゼンタ顔料5.0重量%を含有していた。

【0048】

(実施例6)

乳濁液凝集の段階的手順を伴う、 NaCl と MgCl_2 とを含有するマゼンタトナーの製造

前記粒径が 31nm のポリエステルA (DF209)を分散したスルホン化ポリエステル固形分20重量%のラテックスA溶液 150ml を、 NaCl を1重量%含有する溶液 30ml と共に1リットルの反応がまに入れた。この反応がまを約 45°C まで3時間加熱した。ラテックスの粒径は 31nm から 120nm に成長した。粒子の成長は、ほぼ透明な青色の溶液から目に見える白色サブミクロンラテックス粒子へと変わったことから確認できた。顔料の平均サイズが 90nm のマゼンタ分散液(サンケミカル(Sun Chemical): 固形分40重量%) 3.0g を、蒸留脱イオン水 150ml で更に分散し、次いで上記ラテックス粒子に添加した。その後 MgCl_2 を1重量%含有する溶液 50ml を上記の溶液に滴下方式で更に添加し、温度を約 50°C で11.75時間維持した。着色粒子の成長は実験室用顕微鏡で明瞭に認識でき、クールター計数器で測定した粒径は $2.7\mu\text{m}$ であった。 MgCl_2 を1重量%含有する溶液 15ml を得られた溶液に滴下方式で更に添加し、 52°C まで昇温した。2時間後、試料を取り出し、顕微鏡で観察したところ、顔料とポリマーとを共に含んだ球状の粒子が観察された。最終的に得られたマゼンタトナーは、粒径が $4.1\mu\text{m}$ 、粒度分布が1.2であり、このトナーはスルホン化ポリエステルA (DF209) 95.0重量%、マゼンタ顔料5.0重量%を含有していた。

【0049】

(実施例7)

乳濁液凝集の段階的手順を伴う、 MgCl_2 を含有するブラックトナーの製造

前記粒径が 31nm のスルホン化ポリエステルA (DF209)を分散したスルホン化ポリエステル固形分20重量%のラテックスA溶液 150ml を、 MgCl_2 を1重量%含有する溶液 70ml と共に1リットルの反応がまに入れた。この反応がまを約 45°C まで3時間加熱した。ラテックスの粒径は 31nm から 120nm に成長した。粒子の成長は、ほぼ透明な青色の溶液から目に見える白色サブミクロンラテックス粒子へと変わったことから確認できた。顔料の平均サイズが 90nm のブラック分散液(サンケミカル(Sun Chemical): 固形分40重量%) 3.0g を、蒸留脱イオン水 150ml で更に分散し、次いでラテックス粒子に添加した。その後 MgCl_2 を1重量%含有する溶液 50ml を上記の溶液に滴下方式で更に添加し、温度を約 50°C で5時間維持した。着色粒子の成長は実験室用顕微鏡で明瞭に認識でき、クールター計数器で測定した粒径は $3.0\mu\text{m}$ であった。 MgCl_2 を1重量%含有する溶液 20ml を得られた溶液に滴下方式で更に添加し、 52°C まで昇温した。2時間後、試料を取り出し、顕微鏡で観察したところ、顔料とポリマーとを共に含んだ球状の粒子が観察された。最終的に得られたブラックトナーは、粒径が $5.0\mu\text{m}$ 、粒度分布が1.3であり、上記得られたトナーはスルホン化ポリエステルA (DF209) 94.0重量%、ブラック顔料6.0重量%を含有していた。

【0050】

(実施例8)

乳濁液凝集の段階的手順を伴う、電解質と MgCl_2 とを含有するブラックトナーの製造

前記粒径が 31nm のスルホン化ポリエステルA (DF209)を分散したスルホン化ポリエステル固形分20重量%のラテックスA溶液 150ml を、アイソトーンII (クールター電解質溶液) 30ml と共に1リットルの反応がまに入れた。この反応がまを約4

10

20

30

40

50

5℃まで3時間加熱した。ラテックスの粒径は31nmから120nmに成長した。粒の成長は、ほぼ透明な青色の溶液から目に見える白色サブミクロンラテックス粒子へと変わったことから確認できた。顔料の平均サイズが90nmのブラック分散液（サンケミカル(Sun Chemical)：固形分40重量%）3.0gを、蒸留脱イオン水150mlで更に分散し、次いで上記ラテックス粒子に添加した。その後MgCl₂を1重量%含有する溶液50mlを上記の溶液に滴下方式で更に添加し、温度を約50℃で11.75時間維持した。着色粒子の成長は実験室用顕微鏡で明瞭に認識でき、クールター計数器で測定した粒径は2.7μmであった。MgCl₂を1重量%含有する溶液15mlを得られた溶液に滴下方式で更に添加し、52℃まで昇温した。2時間後、試料を取り出し、顕微鏡で観察したところ、顔料とポリマーとを共に含んだ球状の粒子が観察された。最終的に得られたブラックトナーはクールター計数器で測定した体積平均粒子径が4.1μm、粒度分布が1.2であり、このトナーはスルホン化ポリエステルA（DF209）94.0重量%、ブラック顔料6.0重量%を含有していた。

10

【0051】

（実施例9）

乳濁液凝集の段階的手順を伴う、NaClとMgCl₂とを含有するブラックトナーの製造

前記粒径が31nmのスルホン化ポリエステルA（DF209）を分散したスルホン化ポリエステル固形分20重量%のラテックスA溶液150mlを、NaClを1重量%含有する溶液30mlと共に1リットルの反応がまに入れた。この反応がまを約45℃まで3時間加熱した。ラテックスの粒径は31nmから120nmに成長した。粒子の成長は、ほぼ透明な青色の溶液から目に見える白色サブミクロンラテックス粒子へと変わったことから確認できた。顔料の平均サイズが90nmのブラック分散液（サンケミカル(Sun Chemical)：固形分40重量%）3.0gを、蒸留脱イオン水150mlで更に分散し、次いで上記ラテックス粒子に添加した。その後MgCl₂を1重量%含有する溶液50mlを前記溶液に滴下方式で更に添加し、温度を約50℃で11.75時間維持した。着色粒子の成長は実験室用顕微鏡で明瞭に認識でき、クールター計数器で測定した粒径は2.7μmであった。MgCl₂を1重量%含有する溶液15mlを得られた溶液に滴下方式で更に添加し、52℃まで昇温した。2時間後、試料を取り出し、顕微鏡で観察したところ、顔料とポリマーとを共に含んだ球状の粒子が観察された。最終的に得られたブラックトナーは、粒径が4.1μm、粒度分布が1.2であり、このトナーはスルホン化ポリエステルA（DF209）94.0重量%、ブラック顔料6.0重量%を含有していた。

20

30

【0052】

（実施例10）

乳濁液凝集の段階的手順を伴う、MgCl₂を含有するイエロートナーの製造

前記粒径が31nmのスルホン化ポリエステルA（DF209）を分散したスルホン化ポリエステル固形分20重量%のラテックスA溶液150mlを、MgCl₂を1重量%含有する溶液70mlと共に1リットルの反応がまに入れた。この反応がまを約45℃まで3時間加熱した。ラテックスの粒径は31nmから120nmに成長した。粒子の成長は、ほぼ透明な青色の溶液から目に見える白色サブミクロンラテックス粒子へと変わったことから確認できた。顔料の平均サイズが90nmのイエロー分散液（サンケミカル(Sun Chemical)：固形分40重量%）3.0gを、蒸留脱イオン水150mlで更に分散し、次いで上記ラテックス粒子に添加した。その後MgCl₂を1重量%含有する溶液50mlを上記の溶液に滴下方式で更に添加し、温度を約50℃で5時間維持した。着色粒子の成長は実験室用顕微鏡で明瞭に認識でき、クールター計数器で測定した粒径は3.0μmであった。MgCl₂を1重量%含有する溶液20mlを得られた溶液に滴下方式で更に添加し、52℃まで昇温した。2時間後、試料を取り出し、顕微鏡で観察したところ、顔料とポリマーとを共に含んだ球状の粒子が観察された。最終的に得られたイエロートナーは、粒径が5.0μm、粒度分布が1.3であった。このトナーはスルホン化ポリエステルA（DF209）92.0重量%、イエロー顔料8.0重量%を含有していた。

40

50

【0053】

(実施例11)

乳濁液凝集の段階的手順を伴う、電解質とMgCl₂とを含有するイエロートナーの製造
前記粒径が31nmのスルホン化ポリエステルA（DF209）を分散したスルホン化ポ
リエステル固形分20重量%のラテックスA溶液150mlを、アイソトーンII（クー
ルター電解質溶液）30mlと共に1リットルの反応がまに入れた。この反応がまを約4
5℃まで3時間加熱した。ラテックスの粒径は31nmから120nmに成長した。粒子
の成長は、ほぼ透明な青色の溶液から目に見える白色サブミクロンラテックス粒子へと変
わったことから確認できた。顔料の平均サイズが90nmのイエロー分散液（サンケミ
カル(Sun Chemical)：固形分40重量%) 3.0gを、蒸留脱イオン水150mlで更に
分散し、次いで上記ラテックス粒子に添加した。その後MgCl₂を1重量%含有する溶
液50mlを前記溶液に滴下方式で更に添加し、温度を約50℃で11.75時間維持し
た。着色粒子の成長は実験室用顕微鏡で明瞭に認識でき、クールター計数器で測定した粒
径は2.7μmであった。MgCl₂を1重量%含有する溶液15mlを得られた溶液に
滴下方式で更に添加し、52℃まで昇温した。2時間後、試料を取り出し、顕微鏡で観察
したところ、顔料とポリマーとを共に含んだ球状の粒子が観察された。最終的に得られた
イエロートナーは、粒径が4.1μm、粒度分布が1.2であり、このイエロートナーは
スルホン化ポリエステルA（DF209）92.0重量%、イエロー顔料8.0重量%を
含有していた。

10

【0054】

(実施例12)

乳濁液凝集の段階的手順を伴う、NaClとMgCl₂とを含有するイエロートナーの製
造
前記粒径が31nmのスルホン化ポリエステルA（DF209）を分散したスルホン化ポ
リエステル固形分20重量%のラテックスA溶液150mlを、NaClを1重量%含有
する溶液30mlと共に1リットルの反応がまに入れた。この反応がまを50～52℃ま
で3時間加熱した。ラテックスの粒径は31nmから120nmに成長した。粒子の成長
は、ほぼ透明な青色の溶液から目に見える白色サブミクロンラテックス粒子へと変
わったことから確認できた。顔料の平均サイズが90nmのイエロー分散液（サンケミカル(S
un Chemical)：固形分40重量%) 3.0gを、蒸留脱イオン水150mlで更に分散し
、次いで上記ラテックス粒子に添加した。その後MgCl₂を1重量%含有する溶液50
mlを前記溶液に滴下方式で更に添加し、温度を45～50℃で11.75時間維持した
。着色粒子の成長は実験室用顕微鏡で明瞭に認識でき、クールター計数器で測定した粒
径は2.7μmであった。MgCl₂を1重量%含有する溶液15mlを得られた溶液に滴
下方式で更に添加し、52℃まで昇温した。2時間後、試料を取り出し、顕微鏡で観察
したところ、顔料とポリマーとを共に含んだ球状の粒子が観察された。最終的に得られた
イエロートナーは、粒径が4.1μm、粒度分布が1.2であり、このトナーはスルホン化
ポリエステルA（DF209）92.0重量%、イエロー顔料8.0重量%を含有してい
た。

20

30

【0055】

【発明の効果】

本発明によれば、着色剤と共にスルホン化ポリエステル樹脂を順次制御して凝集すること
により、トナー粒径を制御でき、粒度分布の狭いトナーの製造方法を提供することができ
る。

40

フロントページの続き

- (72)発明者 ラジュ ディー．ペイテル
カナダ国 エル6エイチ 3エル2 オンタリオ州オークビル ペン ストリート 2051
- (72)発明者 ゲリノ ジー．サクリバンテ
カナダ国 エル6エイチ 4ティーブイ オンタリオ州 オークビル エバーグリーン クレセン
ト 349
- (72)発明者 ウォルター ミシャロースキー
カナダ国 エル5ビー 4エー1 オンタリオ州 ミシソーガ ウェブ ドライブ 335 スウ
ィート ダブリュー1610

審査官 高松 大

- (56)参考文献 特開平05-107807 (JP, A)
特開平05-197206 (JP, A)
特開平05-265256 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/087
G03G 9/08
G03G 9/097