

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4063337号
(P4063337)

(45) 発行日 平成20年3月19日(2008.3.19)

(24) 登録日 平成20年1月11日(2008.1.11)

(51) Int.Cl.	F 1
G 03 G 9/087 (2006.01)	G 03 G 9/08 3 8 1
B 01 J 2/00 (2006.01)	B 01 J 2/00 Z
C 08 J 3/12 (2006.01)	C 08 J 3/12 Z

請求項の数 16 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願平10-547800
(86) (22) 出願日	平成10年4月1日(1998.4.1)
(65) 公表番号	特表2001-527657(P2001-527657A)
(43) 公表日	平成13年12月25日(2001.12.25)
(86) 国際出願番号	PCT/GB1998/000964
(87) 国際公開番号	W01998/050828
(87) 国際公開日	平成10年11月12日(1998.11.12)
審査請求日	平成17年2月16日(2005.2.16)
(31) 優先権主張番号	9708815.7
(32) 優先日	平成9年5月1日(1997.5.1)
(33) 優先権主張国	英国(GB)

(73) 特許権者	フジフィルム・イメージング・カラランツ ・リミテッド イギリス国マンチェスター エム9 8ズ ィーエス、ブラックリー、ヘキサゴン・タ ワー、ピー・オー・ボックス 42
(74) 代理人	弁理士 社本 一夫
(74) 代理人	弁理士 小野 新次郎
(74) 代理人	弁理士 小林 泰
(74) 代理人	弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】粒状組成物の製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) イオン化状態にある第1のイオン性界面活性剤によって第1の流体中に安定化された着色剤含有粒子を含む第1の分散液を生成する工程、ここで第1のイオン性界面活性剤はイオン化状態と中性の状態との間で変化可能であり、さらにイオン化状態は中性の状態よりも分散液中の粒子に対して、より大きな安定性を(直接的または間接的に)もたらし、第1のイオン性界面活性剤は可逆的にイオン化可能または脱イオン化可能であり；

(b) イオン化状態にある第2のイオン性界面活性剤によって、第1の流体と混和性がある第2の流体中に安定化されたポリマー粒子を含む第2の分散液を生成させる工程、ここで、第2のイオン性界面活性剤もイオン化状態と中性の状態との間で変化可能であり、さらに前記イオン化状態は前記中性の状態よりも分散液中の粒子に対する、より大きな安定性を(直接的または間接的に)もたらし、第2のイオン性界面活性剤は、可逆的にイオン化可能または脱イオン化可能であり、第1のイオン性界面活性剤とは同一でも異なってもよく、第1のイオン性界面活性剤と同じ符号の電荷を有する；

(c) 第1および第2の分散液を混合する工程後に、分散粒子間の会合を誘導させてクラスターを生成させるために、第1および/または第2のイオン性界面活性剤の状態をイオン化状態から中性の状態に変化させる工程；および

(d) クラスター中の粒子を結合させる工程
を含むトナーの製法。

【請求項 2】

10

20

工程(c)が、会合がある選択された期間起こった後、粒子間のそれ以上の会合を阻止するため、第1および/または第2のイオン性界面活性剤の状態を、中性の状態からイオン化状態に変えることを含む請求項1記載の方法。

【請求項3】

工程(c)が、会合によって生成したクラスターを緩く会合したクラスターの分散マトリックスへ成長させることを加熱および/または攪拌によって誘導し；そして、いったん所望のマトリックスサイズが得られるとそれ以上のマトリックスの成長を低下させることを含む成長プロセスを含む請求項1または2記載の方法。

【請求項4】

(a)可逆的にイオン化可能または脱イオン化可能な第1のイオン性界面活性剤によって安定化された着色剤含有粒子を含む第1の水性分散液を生成する工程； 10

(b)第1のイオン性界面活性剤とは同一でも異なってもよい可逆的にイオン化可能または脱イオン化可能な第2のイオン性界面活性剤によって安定化されたポリマー粒子を含む第2の水性分散液を生成させる工程、ここで第2のイオン性界面活性剤および第1のイオン性界面活性剤は同じ符号のイオン電荷を示すことができ；

(c)第1および第2の分散液を混合し、ついで、着色剤含有粒子およびポリマー粒子の真の電荷が相互に反発しないように、そしてクラスターを生成させる着色剤含有粒子およびポリマー粒子間の会合を誘導できるように、第1および/または第2のイオン性界面活性剤のイオン化状態を調節し；次いで、加熱によって、クラスターを緩く会合したクラスターの分散したマトリックスへと成長させる工程； 20

(d)工程(c)からの混合物を成分ポリマーのガラス転移温度を上回る温度に加熱してマトリックス中の粒子を融合させる工程；そして

(e)洗浄および乾燥後電子リプログラマーで有効なトナーを生成させるために工程(d)からの粒子を集める工程、

を含む請求項1ないし3のいずれか1つの項記載の方法。

【請求項5】

(a)可逆的にプロトン化可能または脱プロトン化可能な第1のイオン性界面活性剤によって安定化された着色剤含有粒子を含む第1の水性分散液を生成させる工程；

(b)可逆的にプロトン化可能または脱プロトン化可能な第2のイオン性界面活性剤によって安定化されたポリマー粒子を含む第2の水性分散液を生成させる工程； 30

(c)会合のない状態で均質な混合物を得るために、粒子の真の電荷が相互に引き合わない条件で第1および第2の分散液を混合し；

着色剤含有粒子およびポリマー粒子の真の電荷が相互に反発せず、クラスターを形成する着色剤含有粒子およびポリマー粒子間の会合を誘導させ得るように第1および/または第2のイオン性界面活性剤のプロトン化状態を変えるために混合物のpHを調節し；そしてクラスターを、緩く会合したクラスターの分散マトリックスへ成長させることを加熱によって誘導する工程；

(d)マトリックス中の粒子を融合させるために、工程(c)からの混合物を成分ポリマーのガラス転移温度を上回る温度に加熱する工程；そして

(e)洗浄および乾燥後電子リプログラマーで有効なトナーを生成させるために工程(d)からの粒子を集める工程、 40

を含む請求項1ないし4のいずれか1つの項記載の方法。

【請求項6】

(a)第1の分散液が、塩基の酸性塩を含む第1のカチオン界面活性剤を含む第1のイオン性界面活性剤によって分散された顔料の水性分散液を含み、ここで、イオン化状態は正に帯電した第四級アンモニウムカチオンを含みそして中性の状態は中性アミンを含む；

(b)第2の分散液はその場(in-situ)でエマルション重合によって生成されたラテックスポリマーを含み、このポリマーは塩基の酸性塩を含む第2のカチオン界面活性剤を含む第2のイオン性界面活性剤によって分散され、ここにおいて、イオン化状態は正に帯電した第四級アンモニウムカチオンを含みそして中性の状態は中性アミンを含む； 50

(c) 工程(c)において、

(c1) 第1および第2分散液を高せん断条件下で混合して、会合の生じない均質の混合物を得る；

(c2) 塩基を加えて第1および第2界面活性剤のカチオンを中性アミンに変えることによって、工程(c1)で生成した均質混合物のpHを高める；

(c3) 工程(c2)からの混合物を攪拌し、顔料及びラテックス粒子のクラスターの成長を誘導して、クラスターマトリックスを生成させる；

(c4) 工程(c3)からのマトリックスが所望の平均サイズに到達すると、以後の工程(i)および/または(ii)を行ってマトリックスのそれ以上の成長を減少させる；

(i) 混合物を含む下記のいずれかの1つ以上から選ばれる安定剤を加える：イオン性および/または非イオン性界面活性剤；有機分散剤および無機分散剤；および/または(ii)酸を添加することによって混合物のpHを低下させ、中性アミンをカチオンに変える；

(d) 工程(c4)から得たマトリックスの分散液を、ポリマーのTgを上回る融合温度に加熱し各マトリックス中の個々の粒子を融合させて、ラテックスおよび顔料を含む不規則な形のトナー粒子を生成させる；そして

(e) 工程(d)から得たトナー粒子を水から回収し、洗浄および乾燥することを含む請求項1ないし5のいずれか1つの項記載の方法。

【請求項7】

(a) 第1の分散液が酸の塩基性塩を含む第1のアニオン界面活性剤を含む第1のイオン性界面活性剤によって分散された顔料の水性分散液を含み、ここで、イオン化状態は負に帯電したカルボキシレートアニオンを含みそして中性の状態は中性カルボン酸を含む；

(b) 第2の分散液が、酸の塩基性塩を含む第2のアニオン界面活性剤を含む第2のイオン性界面活性剤によって分散されるエマルション重合によってその場で生成したラテックスポリマーを含み、ここにおいて、イオン化状態は負に帯電したカルボキシレートアニオンを含みそして中性の状態は中性カルボン酸を含む；

(c) 工程(c)において、

(c1) 第1および第2の分散液を、高せん断条件下で混合して、会合なしに均質の混合物を得る；

(c2) 酸を加えて第1および第2の界面活性剤のアニオンを中性カルボン酸に変えることによって、工程(c1)で生じた均質混合物のpHを低下させる；

(c3) 工程(c2)からの混合物を攪拌し、顔料およびラテックス粒子のクラスターの成長を誘導して、クラスターマトリックスを生成させる；

(c4) 工程(c3)からのマトリックスが所望の平均サイズに達すると、次の工程(i)および/または(ii)を行ってマトリックスの以後の成長を減少させる；

(i) 混合物を含む下記のいずれかの1つ以上から選ばれる安定剤：イオン性および/または非イオン性界面活性剤；有機分散剤および無機分散剤；を加える；および/または(ii)塩基を加えることによって混合物のpHを上げ、第1および第2の界面活性剤の中性カルボン酸をアニオンに変える；

(d) 工程(c4)から得たマトリックスの分散液をポリマーのTgを上回る融合温度に加熱し各マトリックス中の個々の粒子を融合させて、ラテックスおよび顔料を含む不規則な形のトナー粒子を生成させる；そして

(e) 工程(d)から得たトナー粒子を水から回収し、洗浄および乾燥することを含む請求項1ないし5のいずれか1つの項記載の方法。

【請求項8】

工程(d)における粒子の結合を制御するために、第1および/または第2の分散液中の成分ポリマーの少くとも1つが極性官能基を含んでいる請求項1ないし7のいずれか1つの項記載の方法。

【請求項9】

工程(c)における会合および第1および第2の分散液の混合中において、30から8

10

20

30

40

50

0 の範囲の温度に混合物を加熱して、均一分散を助けることを含む請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 つの項記載の方法。

【請求項 1 0】

請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 つの項記載のいずれかの工程を含む電子リプログラマーで有効なトナーおよび / または現像剤組成物の製法。

【請求項 1 1】

請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 つの項記載のいずれかの方法によって得られたかまたは得ることができる粒子を含むトナー。

【請求項 1 2】

電子リプログラマーで有効な請求項 1 1 記載のトナー。

10

【請求項 1 3】

トナー粒子が $2 \mu m$ から $20 \mu m$ の大きさを有する請求項 1 2 記載のトナー。

【請求項 1 4】

電子リプログラマーで有効な不活性キャリヤーおよび / または希釈剤をさらに含む請求項 1 2 または 1 3 記載のトナーを含む現像剤組成物。

【請求項 1 5】

請求項 1 2 または 1 3 記載のトナーを含む電子リプログラマー装置、前記装置の部品および / または前記装置で使用可能な消耗品。

【請求項 1 6】

電子リプログラマー装置の製造における、または前記装置の部品および / または前記装置で使用可能な消耗品としての請求項 1 2 または 1 3 記載のトナーの使用。

20

【発明の詳細な説明】

本発明は粒状組成物の製法に関する。該組成物は電子リプログラマーの分野に特別の有用性を有する。本発明の好ましい態様は電子リプログラマーに用いるためのトナー組成物の製法に関する。

電子リプログラマーは電気および入射放射線、通常は電磁線、さらに通常は可視光線によって像が再生される方法である。電子リプログラマーは、写真複写およびレーザー印刷技術を含包する電子写真的技術を含む。これら両技術においては、光伝導ドラムを光に曝露することによって帯電させると静電潜像を生じる。この曝露は照射された像から反射した光による場合もあれば（写真複写）、通常コンピューターの命令下にあるドラムを走査するレーザーによる場合（レーザー印刷）もありうる。いったん帯電中に潜像が生じると、該潜像を現像して、像のハードコピーを得るように（たとえば紙に印刷することにより）さらに適当な基質に移すことができる可視像をドラムに形成させなければならない。液体または乾燥現像剤であることができる適当な現像剤は潜像に静電的に吸引されるトナー粒子を含む。液体現像剤は適当な絶縁液中に分散されたトナーを含む。乾燥現像剤はトナーを含む単一成分系またはトナーとキャリヤー（carrier）との混合物を含む二成分系を含むことができる。トナーは、トナー粒子の流動性を改善するためにポリマー成分の粒子、着色剤および、任意に、電荷調節剤および / または表面添加剤のような他の内部および / または外部添加剤を含むことができる。トナーのポリマー成分は電子リプログラマープロセス中にトナーを帯電させるために電気絶縁性がある。該ポリマーはまた、通常加熱により基質上にポリマーを溶融させることによって、トナーを印刷面に固定せざるよう働く。一般に顔料である着色剤はトナーに必要な色を付与する。

30

電子リプログラマー装置で用いている間に、トナー粒子とそのキャリヤーおよび / または装置の部分との間の摩擦がトナー粒子を帯電させる（摩擦帯電）。トナー像を生成させる正確な機構は使用する特定装置によって異なる。たとえば、従来の写真複写機では、摩擦帯電したトナー粒子がドラムの潜像と符号が反対になるように、トナー組成物を配合することができる。したがって、トナーはドラムの潜像に吸引されて、原稿に相当するトナー中の像をドラムに現像させる。現像された像はつぎに紙のような基質に移される（たとえば圧力ロールおよび / または電圧により）。転写像はさらに基質に固定されて（たとえば熱、圧力および / または適当な溶剤により）、像のハードコピーを生じる。ついでこの

40

50

像ドラムを洗浄してドラムが次のコピーを生成する準備をする。このように現像剤組成物は、ドラムの潜像を現像するため、および最終ハードコピーを生成させるための両方に用いられる。

多数のトナーの製法がある。最も一般的な方法は、ボールミルにおいて樹脂の溶融温度を上回る温度で混練することによってポリマーと任意の他の成分を混合することである。この任意の成分は樹脂と同時にまたは樹脂が溶融する前か後に逐次樹脂に加えることができるが、通常は溶融時に樹脂に添加する。概してこれは、任意成分（もしあれば）をトナー樹脂全体に均一に分布させるために、120から200の温度で数時間の間溶融組成物を混合することを含む。ついで生成熔融物を冷却し、押出した後、典型的には平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒子に成形する。この粒子の成形は押出物の破碎、粉碎、挽碎および／または微粉碎のような物理的方法によって達成される。そのようにして得られたトナーまたはトナー樹脂の微粉末は直接使用するか、キャリヤーのような不活性固体で希釈するか、かつ／または適当な混合機等で混合することによってシリカのような表面添加剤で被覆する。10

該物理的方法はエネルギーが極度に強力であるだけでなく、トナーの粒度分布が広くなる。これは著しい不利益をもたらす。広範な粒径範囲は、トナー内部のより不均一な摩擦帶電を生じ、これは最終の像における不均等な印刷濃度をもたらす。このようなトナー組成物中の微細ダスト（dust）は、生成した像に曇りを生じ、またトナーが用いられる装置内部を一層容易に汚染する。大きなトナー粒子の存在は、トナーで現像することができる像の分解能を低下させる。広範な粒度を分級する方法（空気分級または篩い分けのような方法）は、排除する物質を無駄にする。もし、必要な粒度範囲外の物質をリサイクルすれば、コストが増す。20

現代の電子リプログラマー装置は、先の欠点の一部またはすべてを無くし、トナー（およびその製法）に望まれる下記の性質の一部またはすべてを示すトナー（およびその製造法）を必要とする。理想的には、トナー像は、低温で印刷基質に固定でき、トナーの溶融が広い温度範囲にわたって生じる。好都合には、トナーは、トナーが使用される装置の汚染をほとんど生じない。望ましいトナーは、摩擦帶電を、経時的に安定で、適度に温度にも湿度にも左右されない、抑制されたレベルで生成する。粒度が小さくて（好ましくは $<7\text{ }\mu\text{m}$ ）粒度分布が狭いトナーは像分解能が良好である。トナーは大量に製造するために安くなければならない。また着色剤および他の添加剤〔たとえば電荷調節剤（CCAs）およびワックス〕をトナー中に均一に分散させることも望ましい。理想的なトナーは必要に応じて艶消し又は光沢の；光学濃度が大きく；広い発色範囲を有し；かつ／または汚れや染みに対して抵抗性ある、像を生成することができる。これらの性質はトナー樹脂の選択によって強く影響される。前記の従来の押出および混練プロセスを用いてこれらパラメータを有するトナーを製造することは、実現可能なことでも経済的なことでもない。30

したがってこれらの欠点を克服するために、物理的方法によって極めて大きなサイズの物質から摩耗させるのではなくて、凝集又は懸濁のような化学的方法によってトナー粒子を調製する化学的トナー製造法が開発してきた。従来技術の懸濁法によって化学的に製造されたトナーは、該懸濁手段を用いて粒子形状を制御することも狭い粒度分布を得ることも難しいので、不満足である。凝集は、粒度分布、粒子形状および／または粒子組成のような生成トナー粒子の諸性質のより高度の調整が可能である。40

ある従来技術の出願（たとえば、すべてHitachi出願のJP2-259770、JP2-259771、JP2-11968、JP2-061650およびJP2-093659〔公開〕ならびにUS4983488、US5066560ならびにEP0162577）は粒子成長のための不可逆的凝集法を用いるトナーの化学的製造法を開示している。JP2-061650はこれら特許の典型的なものであって、ラテックスの水性分散液と顔料との混合に続く凝集工程を述べている。これらHitachiの特許は、すべて、コロイドの安定性を低下させて半固体のゼラチン状塊を不可逆的に生成させる適当な塩類のような凝集剤の使用を述べている。これらの方法は粒子の成長を容易に調整せず、実際には凝集塊をさらに分粒および／または分級して（たとえばミルにかけたりおよび篩い50

分けにより) 所望の粒度の粒子を製造する必要があり、これは化学的に製造したトナーの利点の1つを無にする。

H i t a c h i プロセスの機構は次の通りである。連続(典型的に水性)層中にそれぞれ分散した粒子を包囲する帯電界面活性剤によって安定化されたコロイドにおいて、対イオン(粒子の真の電荷とは反対の)が過剰にある所謂「二重層」がある。対イオンが過剰である程度は分散粒子からの距離が大きくなるにつれて小さくなる。この二重層の厚さは、(とりわけ)コロイドのイオン強度に依存する、粒子からの距離とともに正味の電荷が減少する割合によって決定される。コロイドは、これら二重層間のイオン斥力が、近距離の引力(ファンデルスワールス力のような)が無意味となるだけの距離に分散粒子を離しておく間安定であるにすぎない。二重層が薄すぎると分散粒子はその引力が支配するほど近く接近することができる。したがってコロイドのイオン強度の変更は二重層の厚さ、したがってコロイドの安定性に影響する。イオン強度を特定の値まで高めると、二重層は薄くなってしまって実際上粒子間のイオン斥力はなくなり、粒子間の力は単に吸引性になって大きな固体塊の生成をもたらす。したがってコロイドに適当なイオン性塩類を加えると(しばしば「塩析」と呼ばれる)、ある濃度において突然不可逆的な、突発的な分散粒子の崩壊を生じて、別個のゼラチン状凝塊または塊となる。10

すべてN i p p o n C a r b i d e の名のE P 0 2 2 5 4 7 6、E P 0 6 0 9 4 4 3、E P 0 3 0 2 9 3 9 は、凝集を誘導する(たとえば加熱により)種々の化学的トナー製造法を述べている。

すべてX e r o x の名の種々の特許出願(たとえばE P 0 6 3 1 1 9 6、E P 0 6 3 1 0 5 7、E P 0 6 3 1 1 9 7、E P 0 6 3 1 1 9 4、E P 0 6 7 1 6 6 4、E P 0 6 3 1 1 9 5、G B 2 2 7 9 4 6 4、G B 2 2 7 9 4 6 5 およびG B 2 2 6 9 1 7 5)は、反対電荷の界面活性剤で安定化した分散液と一緒に混合して凝集を開始させる、化学的トナー製造法の改良を記載している。これら出願の典型的なものは、E P 0 6 3 1 1 9 6(X e r o x)であって、イオン性界面活性剤で安定化した顔料の水性懸濁液と該顔料を安定化するための反対電荷のイオン性界面活性剤で安定化したラテックスの水性懸濁液との混合物の凝集によるトナー製造法を述べている。反対に帯電した界面活性剤は、分散液を混合するやいなや顔料とラテックスを会合させて粒子の集塊とする。集塊は加熱によって成長する。いったん所望の集塊サイズに達すると、集塊の懸濁液を安定化するために補足的界面活性剤を加えて、それ以上の凝集ができるだけ少なくさせる。ついで混合物を、ラテックスのガラス転移温度(T_g)以上に加熱して粒子の集塊を融合させて、収集できる顔料およびラテックスを含む不規則な形状のトナー粒子を生成させる。20

これらの方法では、分散液が混合するやいなや種々の分散粒子が会合し始める。会合の量は、2種類の異なる粒子成分の必要な比率とバランスをとらねばならない2種の界面活性剤間のカチオン官能性とアニオン官能性との比によって制御される。2種の界面活性剤の比は慎重に選ばなければならず、さもなければ成分の満足とはいえない混合が生じことがある。これは最終生成物の粒子内の成分の不均一分布を生じるかもしれない。

したがって先行凝集法のいずれも、完全に満足すべきものではないことがわかる。本発明の目的は、例えトナーのような、粒状組成物の化学的改良製造法を提供することにあり、この方法は、従来技術の方法及びそれによって製造された粒子に関連する問題の一部又はすべてを克服し、そして先に述べた利点の一部又はすべてを有する粒状組成物を製造するものである。40

本発明は、液体内の各粒子の局部的安定化を制御できる粒状組成物(化学的に製造したトナーのような)の改良製造法に関する。安定化は、主として分散粒子の表面における種(たとえば粒子表面に吸着された界面活性剤)間の局部的相互作用による。粒子間に生じた局部力がより効果的に制御できれば、粒子間の会合度が規制されて最終粒状組成物(たとえばトナー)の性質を最適にすることができる。

したがって広範囲に本発明の1つの態様によれば、

(a) 初期状態にある第1の種によって第1流体中に安定化される第1粒子を含む第1分散液を生成する工程であって、第1の種は初期状態と進んだ状態との間を可変性であり、50

さらに初期状態は（直接又は間接に）分散液中の粒子に、進んだ状態より高い安定性をもたらす工程；

(b) 任意に、この初期状態または別の初期状態にある第2の種によって第2流体（第1流体と混和性がある）中に安定化された第2粒子を含む第2分散液を生成する工程であって、第2の種もこの（または別の）初期状態およびこの（または別の）進んだ状態との間を可変性であり、さらに前記初期状態は（直接的または間接的に）分散液中の粒子に、前記進んだ状態よりも高い安定性をもたらす工程；

(c) もし第2分散液が工程b)から生成されたならば、第1および第2分散液を一緒に混合するこの任意の工程後に、実質的に分散粒子間の会合を誘導して集塊を生成させるために、第1および/または任意に第2の種を初期状態から進んだ状態へ変化させる工程；
および

(d) 集塊内の粒子を結合させる工程

を含む粒状組成物の製造法が提供される。

上記の方法によって製造された粒状組成物は、電子リプログラマーで効果的であるのが好ましい。上記の方法が、電子リプログラマー作像装置におけるトナーおよび/または現像剤組成物として使用できる（さらに仕上げ工程を経てからでも良い）のがより好ましい。「電子リプログラマーで効果的」（たとえば本明細書に記載されるトナー、組成物、成分および/または方法に関して）という用語は、トナーおよび/または現像剤に必要な性質を与え、該トナーおよび/または現像剤を配合するのに適当なキャリヤーおよび/または希釈剤（たとえば本明細書に記載するもの）と相溶性があり、電子リプログラマー装置（写真複写機および/またはレーザー印刷機のような）に適合し；かつ/または該装置で印刷可能なことによって電子リプログラマー法に用いるのに効果的であることを意味すると理解されたい。電子リプログラマー成分への使用に許容できるためにはA mes試験にマイナスであることが好ましい。

文脈が明らかに示さない限り、本明細書に使用する、本明細書中の用語の複数の形は単数の形を含むとみなし、逆に単数の形も複数の形を含むとみなす。

本発明の方法によって製造した粒状組成物は、電子リプログラマー用のトナーとしてとくに有用であるが、狭い粒度分布の小粒子および公知の化学組成を含む組成物が、たとえば触媒としても有利であると思われる場合には、該組成物も有用であろう。

第1および/または第2の種の初期状態は、第1および/または第2の種の相当する進んだ状態よりも、それぞれの第1および第2流体中の分散粒子のより一層の分散安定性をもたらす。両状態間の安定性の差は、直接的又は間接的に達成してもよい。直接的機構では、各種の初期状態は進んだ状態よりも分散において単により効果的であってもよい。間接的機構では、第1および/または第2流体中の粒子の分散を助けるために、別の（一定の）分散安定化手段が存在してもよい。この他の（固定(fixed)）分散安定剤は、各々の種に関し初期状態から進んだ状態へ転化するであろう条件下で変化しない（または分散安定性に本質的に影響を与えない）。間接的機構では、各々の種の進んだ状態は、他の（固定）分散安定剤の分散効果を妨害する点で、初期状態よりも効果的である。たとえば、固定分散剤がイオン性界面活性剤（その分散効果は電荷に依存する）であれば、進んだ状態は、初期状態に比べて、固定分散安定剤と反対の符号の大電荷を示すこともできよう。

したがって直接的または間接的のいずれの場合にも、第1および/または第2の種に関する最初の状態から進んだ状態への変化は、それぞれの分散液を不安定にするように働き、その中に分散した粒子を会合させるように促進させるので、全般のことによって効果は同じであろうということが分かる。

工程c)において、会合が選択された期間起こった後、粒子間のそれ以上の会合を実質的に阻止するために、任意に、第1および/または任意に第2の種を進んだ状態から初期状態に戻してもよい。工程(c)中の会合は凝集および/またはフロキュレーションを含むことが好ましい。

任意に、本発明の方法は、工程c)における下記の補足成長プロセスをも含んでもよい。

(i) 会合によって生成した集塊を緩く会合した集塊の分散マトリックスへ成長させるこ

10

20

30

40

50

とを、任意に加熱および／または攪拌によって誘導し；そして

(ii) 任意に、いったん所望のマトリックスサイズが得られると、適當な手段により、例えば非イオンおよび／またはイオン性界面活性剤を加えることおよび／またはpHを変えることによって、それ以上の成長を實質的に低下させるプロセス。

第1および／または任意の第2の種の進んだ状態は、粒子分散を不安定にするように選ぶことができる。初期状態を進んだ状態に、又はその逆に変えるために適當な機構は、適當な方法、たとえばイオン化／脱イオン化、プロトン化／脱プロトン化、ラジカル形成、立体および／または配座変化ならびに任意のこれらの混合を含むことができる。この変化は適當な手段、たとえば化学プロセス（たとえばpH調節）および／または物理的プロセス（たとえば適當な放射線の吸収）によって誘導できる。

本発明のプロセスには第2分散液を用いるのが好ましい。第1および第2の種に関する対応する可変性の状態（すなわち初期状態／他の初期状態；および進んだ状態／他の進んだ状態）はそれぞれの種において互いに独立していてもよく、したがって初期状態と進んだ状態が入れ替わる異なる対が、第1および第2の種において存在してもよい。しかし工程a)およびb)における初期及び進んだ状態の対は、同じ機構および／または實質的に同じように可変性であるのが好ましい。このように工程c)における粒子の会合は、第1の種および第2の種の双方をそれぞれの初期状態から分散液の安定性が劣るそれぞれの進んだ状態に変えるために、同じかまたは類似の手段によって開始させることができる。工程a)およびb)における第1および第2の種は、類似または實質的に同一な、可変性の初期及び進んだ状態の対を形成できるのがより好ましい。

第1及び第2の種は同じでも異なっていてもよい。第1および第2の種の初期および進んだ状態は、第1および第2の種が同一であれば、同じでも異なっていてもよい。前記のように、第1および第2の種の初期及び進んだ状態が異なっていれば、第1および第2の種の初期及び進んだ状態は、幾つかの点で対応するか同等であってもよく、または各々の種の初期及び進んだ状態が全く異なってもよい。各々の種の初期および進んだ状態が交換する機構は同じか、類似するか、または完全に異なることができるが、好ましくは、工程c)におけるクラスターの成長をより容易に誘導するためにいずれも同じ操作で行うことができる。

好ましくは第1及び任意の第2の種は、粒子表面の一部を形成する。該種は表面に直接結合することができる（たとえば粒子が生成する物質〔ポリマーのような〕の一部を形成することによって）。該種は粒子表面とよりゆるやかに会合することもできる（たとえば適當な界面活性剤のような表面への吸収、吸着、物理吸着および／または化学吸着によって）。

好ましくは本発明の方法（前記のように符号を付けた工程）において好ましい特徴は
(a) 可逆的にイオン化可能または脱イオン化可能な第1の種によって第1流体中に安定化された第1粒子を含む第1分散液を生成する工程；

(b) 第1の種とは異なってもよい可逆的にイオン化可能または脱イオン化可能な第2の種によって第1流体と混和性がある第2流体中に安定化された第2粒子を含む第2分散液を任意に生成する工程；

(c) 第1および／または任意に第2の種のイオン化状態を変えて、粒子間に会合を實質的に誘導させてクラスターを生成する工程；

(d) 各クラスター内の粒子を實質的に融合させる温度に該混合物を加熱する工程；そして

(e) 粒状組成物を生成させるため融合クラスターを集める補足的工程を含む。

このように本発明の好ましい態様では、初期状態及び進んだ状態は互いに異なるイオン電荷（中性電荷を含むことができる）を示す。初期状態は、（それぞれの進んだ状態に対して）分散の安定性を改善させる、第1および／または第2の種におけるどのような可変性のイオン化または脱イオン化状態であってもよい。進んだ状態は、（それぞれの初期状態に対して）分散液の安定性を低下させる、第1および／または第2の種における対応する脱イオン化またはイオン化状態であってもよい。

上記工程 b) と c) の間のさらなる任意の工程は、第 1 及び任意の第 2 の種が初期状態（すなわちより分散安定化状態）中に存在して会合を阻止するような実質的な会合なしに、実質的な均一混合物を得るために第 1 および任意に第 2 分散液を混合することを含む。

工程 a) 及び b) からの分散液を混合した後のさらに別の任意の特徴は、混合物の均一な分散を助けるために、生成混合物を高温に加熱してもよいことである。このような場合には、さらなる加熱をすることなく、変化した電離と共に粒子分散液を単に混合することによって、工程 c) において成長が起こってもよい。分散粒子がポリマーを含む場合には、混合温度が成分ポリマーの実質的に約（以下又は以上）ガラス転移温度（Tg）であることができる。したがって、たとえば下記の好ましい方法においては、成長温度またはそのわずかに下の温度に加熱した後に第 1 及び第 2 分散液（たとえば顔料及びラテックス分散液）を混合する。好ましくは、この工程「c」の混合物を攪拌して、成分ポリマー（例えればラテックス）の Tg の約 30 未満から約 30 を上回る範囲の温度（好ましくは ± 20 、より好ましくは約 ± 10 ）に加熱して、顔料／ポリマークラスター粒子の成長を実質的に誘導してマトリックスを生成させる。工程（c）における混合物の温度は好ましくは約 30 から約 80 の範囲にある。10

加熱の利点は、会合した混合物の粘度が決して高過ぎるレベルに達しないことである。この理由は明らかではない。しかし、いかなる理論に拘束されることものぞまないが、高い混合温度においては会合中に若干のクラスターの成長が起こるため；および／または高温ではゲルの粘度が低いためであろう。

本発明の別の好ましい態様は（工程の符号は上述）、20

(a) 第 1 流体中に分散され、第 1 のイオン種によって安定化された第 1 粒子を、含む第 1 分散液を生成する工程；

(b) 第 2 流体中に分散され、第 1 流体と混和し、第 1 イオン種と同じ符号の電荷を有する第 2 イオン種によって安定化された第 2 粒子を、含む第 2 分散液を任意に生成する工程；

(c) 実質的な会合なしに実質的に均一な混合物を得るために、第 1 及び任意に第 2 分散液を混合し；実質的に粒子間の会合を誘導してクラスターを生成させるために、均一混合物中の分散粒子の安定性を低下させる工程、
を含む。

本発明の好ましい方法は、同じ符号の電荷の第 1 および第 2 の種を用いて、任意に着色したトナー組成物を製造する。この方法では初期状態は同じ符号のイオン電荷（したがってすべての粒子は相互に反発する）そして進んだ状態は中性電荷（したがってすべての粒子は相互に反発しない）を有する。したがってこの方法（工程の符号は上述）はさらに、30

(a) 可逆的にイオン化可能または脱イオン化可能な第 1 の種によって安定化された着色剤含有粒子を含む第 1 水性分散液を生成する工程；

(b) 任意に第 1 の種と異なる可逆的にイオン化可能または脱イオン化可能な第 2 の種によって安定化されたポリマー粒子を含む第 2 水性分散液を生成する工程、ここにおいて、第 2 の種及び第 1 の種は同じ符号のイオン電荷を表すことができ；

(c) 実質的な会合がない状態で実質的に均一な混合物を得るために、第 1 及び第 2 分散液を混合し；第 1 および第 2 粒子の正味の電荷が実質的に相互に反発しないようにそしてクラスターを生成させるための第 1 および第 2 粒子間の会合を実質的に誘導するように、第 1 および／または第 2 の種のイオン化状態を調整し；ついで、会合によって生成したクラスターをゆるく会合したクラスターの分散マトリックスへ成長させることを加熱によって誘導する工程；40

(d) 工程「c」からの反応混合物を成分ポリマーのガラス転移温度を上回る温度に加熱してクラスター粒子を溶融させて、任意に着色したトナーの内的に癒着した粒子を生成させる工程；そして

(e) 任意に着色したトナー組成物を製造するために、工程「f」から得られた任意に着色した粒状トナーを集め工程であって、任意の洗浄、乾燥および／または他の適当な成分とのブレンド後に行われてもよい工程50

を含む。

上記トナーが無着色（無色）であれば、前記工程（a）の着色剤含有粒子は無色の添加剤（磁性添加剤のような）を含むことができる。上記の方法において初期状態が中性電荷を有することもでき（それゆえ粒子はすべて相互に引き合わない）、その場合には進んだ状態は第1および第2の種において異なる符号のイオン電荷を含むことができよう（したがって第1および第2粒子は相互に引きあうであろう、それ自体同士は反発するであろうが）。第1および／または第2の安定化種を、切替え可能の場合もあってもなくても良い別の任意の安定化種によって補ってもよい。

本発明の好ましい方法（pH切替え）は着色（黒を含む）トナー組成物を生成する。この方法（工程の符号は上述）はさらに、

10

（a）可逆的プロトン化可能または脱プロトン化可能な第1の種によって安定化された着色剤含有粒子を含む第1水性分散液を生成させる工程；

（b）第1の種と異なってもよい可逆的にプロトン化可能または脱プロトン化可能な第2の種によって安定化されたポリマー粒子を含む第2水性分散液を生成する工程；

（c）実質的な会合のない状態で実質的に均一の混合物を得るために、粒子上の真の電荷が実質的に相互に引き合わない条件下で第1および第2分散液を混合し；第1及び第2粒子の真の電荷が実質的に相互に反発せず、そしてクラスターを形成する第1および第2粒子間の会合が誘導されるように、第1および／または第2の種のプロトン化状態を変えるために混合物のpHを調節し；ついで、会合によって生成したクラスターをゆるく会合した集塊の分散マトリックスへ成長させることを加熱によって誘導する工程；

20

（d）集塊粒子を融合させて着色トナーの粒子を生成させるために、工程「c」からの集塊の成長を成分ポリマーのガラス転移温度を上回る温度に加熱する工程；

（e）着色トナー組成物を製造するために、工程「d」から得られた着色粒子を集める工程であって、任意の洗浄、乾燥および／または他の電子写真に効果的な成分とのブレンド後に行われても良い工程、

を含む。

本発明の別の特徴において、本出願人は、工程（a）および／または（b）からの粒子が極性官能基を含むときには、これは工程（d）における粒子の結合を容易にする（たとえば加熱によって融合を制御することにより）を発見した。極性基は好ましくは酸性および／または塩基性極性基以外のものを含み、より好ましくは少なくとも1つのヒドロキシ基、非酸性極性基および／または非塩基性極性基を含み、最も好ましくは1つ以上のヒドロキシおよび／またはエーテル基（たとえばPEG官能性および／またはアルキレングリコールアルキルエーテル）を含む。

30

工程（a）および／または（b）からの粒子が1つ以上のポリマーを含む場合に、該ポリマーの少なくとも1つが極性基を含むならば工程（d）における粒子の結合を制御することが有利である。とくにホモまたはコポリマーであることができるポリマーはヒドロキシまたは他の極性官能基を含むことができる。好ましいヒドロキシ官能性ポリマーは、エマルション重合によって調製されてもよいヒドロキシ官能性ラテックスポリマーである。ヒドロキシ基を含まないけれども溶融を制御するのにも適切な好ましい極性官能性ポリマーは下記を含む：ポリメリックアルキレングリコールエーテル類；たとえばポリ（エチレングリコール）モノメチルエーテルアクリレートおよび／またはメタクリレート；および／またはポリ（プロピレングリコール）モノメチルエーテルアクリレートおよび／またはメタクリレート。

40

コポリマーは、ヒドロキシ官能性および／または他の極性官能性ポリマー前駆物質（好ましくはモノマー）と他のポリマー前駆物質（たとえば他のモノマー）とを共重合させることによって（たとえばエマルション重合により）コポリマー（たとえばスチレン、ブチルアクリレート及びヒドロキシ官能性モノマーのコポリマー）の粒子を生成させることによって調製することができる。好ましくはヒドロキシ官能性モノマーは溶融プロセスを制御するのに有用なために、コポリマー中に約0.1から約10%w/w、好ましくは約1から約5%w/wの量で存在する。適当なヒドロキシ官能性ポリマーおよび／またはそれを

50

つくるためのポリマー前駆物質は下記を含む：2 - ヒドロキシエチルアクリレートおよび / またはメタクリレート；ヒドロキシプロピルおよび / またはヒドロキシブチルアクリレート類および / もしくはメタクリレート類；ポリ(エチレンジリコール)モノアクリレート類および / またはメタクリレート類；およびポリ(プロピレンジリコール)モノアクリレート類および / またはメタクリレート類。

本発明の方法に極性官能性粒子(好ましくはヒドロキシ官能性コポリマー)を用いる利点は溶融プロセスを制御することである。工程(c)において無官能性ポリマー粒子は会合して十分に成長する。また該ポリマーは凝集が容易に起こるという意味において容易に融合する。しかし該ポリマーの場合には「粗粒化」が生じるので粒度分布を維持することが一層困難である。極めて高度の極性官能性(たとえば > 10%)は良好な粒径安定性を示すが、凝集速度が小さいかもしれない。中間レベルの該官能性(約 2% から約 10%)は良好な粒径制御および適当な凝集速度を示すことが認められる。10

本発明の方法は容易に制御可能で、狭い範囲内にある粒度分布の粒子を有する粒状組成物を生成する。本発明の方法は、さらにエネルギー集約型の混練及び分級工程の必要性を省く。該方法は最終粒径の正確な制御を可能にし、そして細粒の少ない小粒子を良好の収率で経済的に製造する。該小粒子は、小粒径が優れた解像力の像を生じるトナーに用いるのに理想的である。本発明の方法によって製造されたトナー組成物は黒を含む任意の色であることができる。

好ましくは第1のイオン化可能 / 脱イオン化可能なイオン種は着色剤含有粒子中に第1イオン性界面活性剤 / 第1イオン官能性を含む。着色剤含有粒子がポリマー成分を含む場合には第1イオン官能性は適当なモノマーを含んでもよい。より好ましくは第1のイオン種は第1イオン性界面活性剤を含む。20

好ましくは第2のイオン化可能 / 脱イオン化可能な種は、第1界面活性剤と異なってもよい第2のイオン性界面活性剤および / または着色剤含有粒子中の第1の適当なイオン官能性と異なってもよいポリマー粒子中の第2の適当なイオン官能性モノマーを含む。より好ましくは第2のイオン種は第2イオン性界面活性剤を含む。

本発明の1つの代りの方法において、工程「c」における第1および第2のイオン種のイオン化は、両者間のイオン力が実質的に相互に引き合うように調整できるように選択される(たとえば pH の選択により)。工程 c)において会合は、第1および第2のイオン種が互いに反対符号のイオン電荷を有するようにイオン化状態を変えて(例えば pH を調節して)電荷のスイッチを入れることによって実質的に始動させることができる。これは着色剤含有粒子およびポリマー粒子間の長距離粒子間イオン引力を生じて、短距離の引力(ファンデルワールス引力のような)が支配する距離まで両者を一層近く接近させるよう助成する。30

最初に同じ符号の電荷を有する第1および第2のイオン種を用いる利点は、分散液を最初に工程「c」で混合するときに、すべての成分が、相互に反発する種(界面活性剤のような)によって安定化されることである(なぜなら同じ符号の電荷を持つから)。したがってすべての成分は、工程「c」においてイオン化状態が変えられる前に、相互にブレンドされ十分に混合されて(例えば pH 調節により)相互反発が解消されて会合が開始される。この前均一化工程は集塊中のすべての種々の成分の混入を改善し、そして最終トナーの収量及び均一性を向上させる。任意の成分を成長及び凝集前の会合中に容易に添加することもできる。40

より好ましくは第1および第2の種(イオン性界面活性剤を含むことができる)は、異なるプロトン化を示すので選択される。したがってある pH では、これらの種は反対符号の電荷を示し、他の pH では同じ符号の電荷を示す。このように工程 c)ではイオン種が同じ符号の電荷を示す pH において、第1および第2分散液は完全に均質化させることができる。したがって第1及び第2の種が結合される(ポリマー主鎖の一部としてまた粒子表面に吸着された界面活性剤により)粒子は長距離の相互反発力をも経験する。ついで工程 c)における会合が誘導される。差異的プロトン化によって第1および第2の種が異なる符号のイオン電荷を示すように、pH を特定値に調節することができる。その場合には異50

なる粒子間に長距離イオン引力が存在するであろう。第1および第2粒子間の相互吸引は急速な会合を促進する。いったん粒子が接近すると、短距離引力（例えばファンデルワールス力）が粒子を結合させて小集塊にするのを助ける。

工程c) [粒子の集塊への成長] 及び工程d) [粒子集塊の融合] の間の任意の工程は、温度を融合を生じる温度に上げる前に粒径分布を安定化させることである。これを達成することができる2つの方法があり、該方法は別個に又は一緒に操作することができる。第1の方法は更なる界面活性剤（イオン性でも非イオン性でもよい）の添加であるが、イオン性界面活性剤の方がうまく作用することが知られている。第2の方法は可変性の界面活性剤を再イオン化することである（たとえばpH調節により）。これは各集塊における同じ符号の全体的な電荷を増大し、集塊間の反発力を大きくしてそれ以上の成長を阻止する。両方の方法は粒子サイズを安定化できる。10

第2の方法（界面活性剤の再イオン化）は生成物から洗い去るべき界面活性剤が少ないので、概して第1の方法よりも有利である。粒子に残るかもしれない界面活性剤を除くことが望ましく、さもなければ生成トナーの摩擦帶電のレベルが湿度に左右されそうである。しかし、場合によっては第2法だけ（界面活性剤の再イオン化）の使用は低凝集速度をもたらすかもしれない。余剰の界面活性剤をも融合前に加えるように、両安定化法を一緒に用いれば、これは凝集速度を高める。しかし、1つの方法だけを用いる場合よりも粒径を安定化させるために必要な界面活性剤はより少ないのである。

工程(a)および(b)において酸性の可変性の界面活性剤を使用し、またさらに界面活性剤を加えて成長を安定化させる場合には（すなわち存在する界面活性剤の再イオン化だけに依存するのでなく）、融合前の混合物のpHは極めて広い範囲の任意のところ、好ましくは約2から約8の範囲にあることができよう。粒子の安定性を存在する界面活性剤を単に再イオン化することによって得るためにには、pHが約4から約8の範囲にあるのが好みしい。同様の配慮は塩基性の可変性の界面活性剤を工程(a)および(b)において用いる場合にも当てはまる。20

本発明における別の選択は、それぞれの初期及び進んだ状態の間で第1および/または第2種の相互転換を行う手段をその場(in-situ)で生じさせることができるとされる種を会合工程c) 前に添加することである。この相互転換手段は特定プロセス条件および/または電磁線、好ましくは紫外線および/または可視光線のような外部刺激であることができる。こうした種はプロセス条件下および/または外部刺激に応えてその場で酸性および/または塩基性基を生成する物質であることができる。たとえば、加水分解して酸（または塩基）官能性（適宜）を生成する物質は潜在性酸または塩基として有効に作用する。このような潜在性酸としてポリリン酸がある。潜在性相互交換手段（たとえば潜在性酸又は塩基）を用いる利点は、こうした潜在性物質が初期には粒子と相互作用しないので、工程a) および/またはb) からの分散液中によく混合できることである。各粒子を包囲する局部環境は、混合物中によく均質化されれば潜在性物質をより多く含んでいそうである。したがって潜在性物質を活性形態に変える場合には（たとえば加水分解により）、各粒子を包囲する局部環境（たとえばpH）をより効果的に変え、そして初期状態をより効果的に進んだ状態に変えて分散液の安定性を低下させる（たとえば界面活性剤の効果を減少させることにより）。これは粒子の会合をより急速に開始させる。このような潜在性物質（たとえば潜在性pH調整剤）を添加することの欠点は、初期及び進んだ状態の転換を行うパラメータ（たとえばpH）がプロセス中調節し続ける恐れがあることである。これは最終粒度分布の制御を低下させるかもしれない。30

本発明の方法は実質的に、好ましくは約2から約20μm、より好ましくは約3から約15μm、もっとも好ましくは約5から約10μmのサイズ（本明細書に規定した通り）のトナー粒子を直接生成させる。粒子の好ましくは80%、より好ましくは90%、最も好ましくは95%が前記サイズの範囲に入る。平均粒径が5μm以下のトナーが高解像力の印刷にとくに有用性を有することができる。

本明細書に示す粒度は実質的に不規則な形状かもしれない当面の特定粒子とほど同じ容積の球の直径に相当する線寸法である。40

凝結に類似するバルクコロイドに及ぼす影響を生じるかもしれない pH 变化の際のイオン強度の増大のために、本発明の会合プロセスの pH 制御が始まるかもしれないということが単純に考えられるかもしれない。しかし、これは事実ではないことが実証されており、本発明の方法はイオン種の可逆的イオン化（好ましくはプロトン化）によって生じることが分かった。

除去可能なプロトンのないカチオン種（第四級アルキルアンモニウム塩）が本発明の方法で第 1 または第 2 のイオン種を含む場合には、第 1 または第 2 の種である脱プロトン可能な置換アンモニウムカチオン（第三級アミンから生成された）で安定化された粒子を会合すると思われる塩基性条件下では、両系においてイオン強度に同じ電荷があるときでさえも、分散粒子は会合しない。これは、置換アンモニウムカチオンからのプロトンの離脱によって会合が誘導されて、中性アミンを生成することを強く示差する。これは、粒子間の反発力を弱め、それにより会合しやすくする。10

同様に極端に低 pH の場合以外はプロトン化不能である種（たとえば極めて低い pKa を有するスルホネート類）が、本発明の方法における第 1 および / または第 2 のイオン種を構成する場合には、第 1 または第 2 の種であるプロトン化可能なカルボン酸塩で安定化された粒子を会合すると思われる酸性条件下では、分散粒子は、両系においてイオン強度の同じ変化がある場合でさえも会合しない。また本出願人は、カルボン酸塩によって安定化された系は塩基ではなくて酸の添加によってのみ会合することを見出した。これはカルボン酸塩へのプロトンの添加によって会合が誘導されて中性のカルボン酸を生成することを強く示差する。これは、粒子間の反発力を弱め、それにより会合しやすくする。20

したがって、いずれの理論に拘束されることも望まないが、前記の証拠は、本発明の好ましい方法における粒子会合の制御が pH 効果であり、バルク混合物のイオン強度における変化によるものではないことを示すと思われる。制御は、粒子に結合した分散安定化種のイオン化状態（プロトン化および / または脱プロトン化）の局所的变化によって生じる。したがって本発明の方法は、種々の界面活性剤の組合せが使用可能であるので、樹脂成分及び着色剤の選択において高度の自由度を与えることができる。本発明は、例えば適当なアミンから生成させたカチオンを脱プロトン化させるかまたは適当な酸から生成させたアニオンをプロトン化させることによって、分散粒子を安定化させる界面活性剤の電荷を変えるために pH を使用することが好ましい。これは、粒径分布のより正確に制御する方法をもたらし、したがって該方法は使用成分及び最終トナー生成物に望まれる性質によって容易にかつ安価に最適化することができる。30

工程「 a 」における着色剤含有粒子の分散液は単に顔料の分散液だけからなるか、または顔料と、たとえば後記の方法の 1 つ以上によって生成させたポリマーとの混合物を含むことができる。着色剤含有粒子を含む着色剤は黒を含む任意の色ができる、かつ染料 [加えられるメジウムに実質的に可溶である] および / または顔料 [加えられるメジウムに実質的に不溶である] を含むことができる。

着色剤含有粒子の水性分散液は次のように溶液分散法によって製造することができる。ポリマー（たとえばポリエステル）を有機溶剤に溶解させる。好ましくは使用溶剤は水と不混和性で、ポリマーを溶解しあつ / または蒸留によって容易に除去可能でなければならぬ。適当な溶剤はキシレン、酢酸エチルおよび / または塩化メチレンを含む。この溶液に顔料あるいは染料を着色剤として加える。染料を用いる場合には、これは単にポリマー溶液に溶解して着色溶液を生成させるだけである。顔料を用いる場合には、好ましくは 1 つ以上の適当な顔料分散液として加40

えることができる。顔料はポリマー溶液中で混練して着色分散液を作ることができる。電荷調整剤及びワックスのような他の任意の添加剤を液体（溶剤に溶解させるか分散させた）に加えることができる。

着色液体をプロトン化可能および / または脱プロトン化可能な第 1 イオン種（好ましくは界面活性剤）を含む水性溶液に加え十分に混合して（たとえば高せん断下で）エマルションを生成させる。第 1 および / または第 2 の安定化種は初期及び進んだ状態間に交換可能であっても交換不能であってもよい別の任意の安定化種で補うことができる。エマルショ50

ンはエマルションの連続水相中に分散した着色有機液体（たとえばポリマー溶液中に分散した固体顔料粒子）の液滴を含む分散相を含む。好ましくは生成液滴は約0.1から約3.0μmの粒子直径を有する。着色有機液体の液滴は第1イオン種によって水相中に安定化される。

ついで蒸留によって分散相から有機溶剤を除去して、固体ポリマー中に分散又は溶解した着色剤を含む着色剤含有粒子の水性分散液を後に残し、分散相は第1イオン性界面活性剤によって水相中に安定化される。分散した着色剤含有粒子は工程a)で原料として使用でき、好ましくは約60nmから約2μm、より好ましくは約10nmから約2μmの粒子径を有することができる。着色剤含有粒子の大きさはイオン種の量及びエマルション混合度によって調節することができる。

工程(a)の着色剤含有粒子の分散液はラテックスを生成させるエマルション重合に法によっても調製することもできる（たとえばスチレンとアクリルモノマーを用いて）。着色剤は種々の方法により、たとえば下記の方法及び／またはその組合せによってラテックスに混入させることができる。純粋な顔料及び／または着色ポリマーの水性分散液（たとえば前記溶液重合法によって製造した顔料入り又は染料入りポリマー）は重合の種として用いることができる。もしくは染料（任意に溶剤に溶解した）はラテックスに加えた後加熱することができる。別の方法は、好ましくはラテックスを生成するのに用いられるモノマーと共に重合させることができる染料の存在下で、エマルション重合を行うことである。

上記のように製造した任意の着色ポリマー粒子は工程(b)のポリマー分散液なしに単独で自己凝集することができてもよい。

好ましくは工程(b)のポリマー分散液は、従来のエマルション重合法（例えばスチレンとアクリルモノマーを用いて）により生成させた任意の無色のラテックスを含む。たとえば異なる分子量分布を有するポリマーのような数種のエマルションポリマーを作ることができ、さらに本発明の方法におけるポリマーブレンドの使用前にこれらをブレンドすることができる。

両工程(a)および(b)において2つの分散液を調製し、それらを混合した後分散混合物を会合させることの1つの利点は、単一の分散液を用いる場合よりもさらに広範囲のポリマー成分及び他の成分を用いてトナー粒子を得ることができることである。種々の成分をそれぞれ別個の分散液に用いることで、さもなければ同じトナー樹脂中に配合することが不適当かまたは難しいと思われる種々の成分を用いることが出来る。例えば、工程(a)に好ましい前記の溶液分散法によって調製されたポリマーは、工程(b)に好ましい前記エマルション重合法では容易に調製されないかもしれません、その逆の場合も同様である。異なるポリマータイプの混合物を用いることは、ポリマーの選択によって強力に影響される最終トナーの性質を調整するための大きな機会をも与える。

粒子は従来の通常の方法、例えば遠視分離、ミクロ濾過、冷凍乾燥および／または噴霧乾燥によって工程(g)で集めることができる。

本発明のとくに好ましい方法をここに説明する。

本発明の第1の一層好ましい方法は、本明細書中工程(a)、(b)、(c1)、(c2)、(c3)、(c4)、(d)および／または(e)において述べた下記特徴の1つ以上、好ましくはすべてを含む：

(a) 第1分散液は、塩基（たとえば第三級アミンの）の酸性塩を含む第1カチオン界面活性剤を含む第1の種によって分散された顔料の水性分散液を含む、ここにおいて、任意に、初期状態は正に帯電した第四級アンモニウムカチオン(QAC)を含み；そして進んだ状態はより少なく正に帯電した形態、より任意には中性アミン、を含む；

(b) 第2分散液は、現場でエマルション重合によって生成されたラテックスポリマーを含み、該ポリマーは塩基（たとえば第三級アミンの）の酸性塩を含む第2カチオン界面活性剤を含む第2の種によって分散され、ここにおいて、任意に、初期状態は正に帯電したQACを含み、そして進んだ状態はより少なく正に帯電した形態、より任意には中性アミン、を含む；

工程(c)中の(c)

10

20

30

40

50

(c1) 第1および第2分散液を、ラテックスのT_gから約±10℃の範囲内の温度に加熱しながら任意に高せん断条件下で、一緒に混合して、実質的な会合の生じない実質的に均質の混合物を得る；

(c2) 塩基（好ましくは1つ以上の、任意の置換アンモニア、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩およびそれらの混合物から選ばれる塩基；より好ましくはNH₃、NaOH、KOHおよび/またはK₂CO₃から選ばれる塩基）を加えて第1および第2界面活性剤のカチオンをより少なく正に帯電した形のカチオンに変えることによって、工程(c1)で生成した均質混合物のpHを高める；

(c3) 工程(2)からの混合物を攪拌し、任意にラテックスのT_gから約±10℃の範囲内の温度に高めて、実質的に顔料及びラテックス粒子の集塊の成長を誘導して集塊マトリックスを生成させる；

(c4) 工程(c3)からのマトリックスが所望の平均粒度に到達すると、以後の工程(i)および/または(ii)を任意に行ってマトリックスのそれ以上の成長を実質的に阻止する；

(i) 下記及びその混合物の1つ以上から選んだ安定剤：イオン性および/または非イオン性界面活性剤；有機分散剤[たとえば、ポリ(ビニルアルコール)、および/またはセルロース系ポリマー]及び無機分散剤[例えば、リン酸カルシウムおよび/またはシリカ]；を加え；および/または

(ii) 酸(好ましくは硫酸、塩酸、硝酸及びリン酸ならびにそれらの混合物の1つ以上から選んだ酸)を加えることによって混合物のpHを低下させて、実質的に、より少なく正に帯電した形にある第1及び第2界面活性剤をカチオンに変える；

(d) 工程(c4)から得たマトリックスの分散液を、ポリマーのT_gを上回る融合温度に加熱して各マトリックス中の個々の粒子を融合させてラテックス及び顔料を含む不規則な形のトナー粒子を生成させる；そして

(e) 工程(d)から得たトナー粒子を水から回収し、洗浄して乾燥した後、任意に流動添加剤(疎水性シリカのような)とブレンドする。

本発明の第2のより好ましい方法は、下記の点を除けば前記の第1法と同様である。

上記工程(a)および(b)において第1および第2界面活性剤は、酸(たとえばカルボン酸)の塩基性塩を含む第1および第2アニオン界面活性剤をそれぞれ含み；

工程(c2)において酸を加えることにより混合物のpHを低下させて第1および第2界面活性剤の負に帯電したアニオン(たとえばカルボキシレートアニオン)をより少なく負に帯電した形(たとえば中性カルボン酸)に変え；そして

任意の工程(c4ii)において塩基を加えることにより混合物のpHを上げて、第1および第2界面活性剤のより少なく負に帯電した形(たとえば中性カルボン酸)をアニオンに変える。

この第2のより好ましい方法では、それぞれの工程：(酸の場合はc2)および(塩基の場合はc4)；において好まれる酸および塩基を、第1のより好ましい方法の工程(酸の場合はc4ii)および(塩基の場合はc2)の中で先に挙げた好ましい酸および塩基からそれぞれ選ぶことができる。

前記の第1および第2のより好ましい方法において、各方法の第1および第2界面活性剤は同じであっても異なっていてもよい。これらイオン性界面活性剤は一価もしくは多価の酸性または塩基性基を含むことが出来、そして複数の酸性又は塩基性基を含むことができる。初期状態が多重イオン電荷を示す場合には、進んだ状態は中性種(たとえば中性アミンまたはカルボン酸分子)である必要はないが、初期状態の多価イオンとは異なる(しかしより低い)電荷を示すように部分中和させることができる。此のように部分中和された(より低い電荷の)進んだ状態は、分散液を(イオン的に)安定化させる点では多重電荷の初期状態よりも有効ではないと思われ、したがってこれらの状態間において界面活性剤を切替えることは、本発明の方法において分散液を不安定化および/または安定化させるのに有効であろう。

本発明の第3のより好ましい方法において、分散粒子はさらに、吸収されたプロトン化不

10

20

30

40

50

能または脱プロトン化可能のイオン化界面活性剤（プロセス条件下で永久的に帯電する）を含み、そして第1および／または第2の種は粒子表面に酸性又は塩基性官能性モノマーを含み、pHの調整によって永久帯電イオン性界面活性剤と反対符号の電荷のイオンを生成することができる。これは粒子の真の電荷を減少させ、したがって界面活性剤の安定効果を低下させる。

たとえば分散ポリマー粒子はカルボン酸モノマーを含有し、第四級アミン基を含むカチオン界面活性剤で安定化させることができる。低pHでは、粒子の真の電荷は正であって、酸性モノマーが帯電しないときにのみカチオン界面活性剤から生じるであろう。塩基を加えてpHを上げるときには、第四級アルカリ塩がpH交換可能でないのでカチオン界面活性剤を中和するカルボン酸塩が生成される。したがって粒子は双性イオンではあるが、ここでは低い全般的な電荷を有し、高pHでは界面活性剤の安定化効果が低下している。
10

他方、例えれば分散ポリマー粒子は第四級アミン官能性モノマーを含み、スルホナート基を含むアニオン界面活性剤によって安定化させることができる。高いpHでは、粒子の真の電荷は負であって、アミンモノマーが帯電しないときにのみアニオン界面活性剤から生じるであろう。pHを下げるために酸を加える時には、スルホネート基は低pKaを有するために最強の酸性条件以外のいかなる条件においてもプロトン化されないので、アニオン界面活性剤を中和するアルキルアンモニウム塩が生成される。したがって粒子は双極イオンではあるが、ここでは低い全般的な電荷を有し、低pHにおいて界面活性剤の安定化効果を低下させた。

基本的に、容器が高せん断ミキサーおよびバルク搅拌機を備えていれば、会合工程(c)は工程(a)および(b)からの分散液を最初に混合するのと同じ容器で行うことが出来よう。実用的には、循環システムと1パスシステムの2つの方法が好ましい。
20

循環システムでは、工程(a)および(b)からの分散液(任意にポリマーのTg近くに加熱する。後記参照)の混合物を、外部の高せん断ミキサーを過ぎて搅拌タンクからループに圧入してから反応容器に戻す。高せん断ヘッドおよび／または反応容器の直前でストリームに酸(または塩基)を加えることによりpHを調節して粒子の会合を行わせる。

1パス法では、工程(a)および(b)からの分散液混合物を1つの(任意に加熱した)反応容器から高せん断ヘッドを過ぎて別の反応容器に圧送する。やはり、せん断ヘッドおよび／または反応容器の直前で、同時に所要の速度で酸(または塩基)を加えることによつてpHを調節する。
30

本発明の別の態様は、本明細書に述べたいずれかの本発明の方法により得られるか／または得ることが出来る粒子を含む。好ましくは本発明の粒状組成物は電子リプログラマーで有効な組成物(たとえばトナーおよび／または現像剤組成物)を含む。好ましいトナーは本明細書に記載した粒度を示す。好ましい現像剤はさらに電子リプログラマーで有効な不活性キャリヤーおよび／または希釈剤を含む。キャリヤーおよび／または希釈剤は実質的に約20μmから約100μmの範囲内の粒度の粒子を含むことができる。

本発明のさらに別の態様は電子リプログラマー装置(たとえば写真複写機、レーザー印刷機および／またはファックス機のようなカラーおよび／または黒および白印刷用装置)、該装置の部品および／または該装置に使用出来る消耗品を提供し；そのいずれも本明細書に記載する本発明のいずれかの方法によって得ることができる組成物を含む。
40

本発明の組成物は、全体の装置とは別に売られようと売られまいと電子リプログラマー装置および／またはその部品内に密封されて存在することができる。より一般的には、本発明の組成物は、装置で使用する消耗品として装置およびその部品とは別に販売される。該装置に使用出来る消耗品は液体および／または固体であることができる本発明のトナーおよび／または現像剤を含むカートリッジを含むことができる。カートリッジは封止された使い捨てカートリッジ(事前に充填されて一度使用されるもの)、または再充填可能なリサイクルカートリッジ(空にし、かつ／または使用者が充填出来、かつ／または再充填のために装置のメーカーまたは第三者に送れることがあるもの)であることができる。カートリッジは装置から取出可能(全体または部分的に)であるか、特定装置又は一般的装置に適合するように成形されているか、または使用される装置の機構の他の部品を含むこ
50

ともできる。カートリッジは単色トナー（たとえば黒）を分配するための单一貯蔵区分室を含むか、または部分若しくは全色像を印刷出来る装置に用いるための複数の区分室を含むこともできる。したがって4つの区分室を有するカートリッジは3色トリコマット（*trichomat*）プラス黒を分配することができる。あまり一般的ではないが、トリコマットの3色を混合して黒をつくろうとするのであれば3つの区分室を有するカートリッジで十分であろう。

本発明のさらに別の態様は、電子リプログラマー装置の製造において前記装置の部品および／または前記装置に用いるための消耗品として使用可能な組成物の使用を提供する。本発明のトナーは好ましくは結合剤として樹脂を含む。樹脂およびポリマーという用語は、両者の間に技術的相違がないので、本明細書では区別なく使用する。トナー組成物に任意に添加できる他の成分は後記およびその適当な混合物の1つ以上を含む：トナーの流動、帯電、溶融および／または転移性を改良し、かつ／またはトナーを使用する装置（たとえば像ドラム）の洗浄を助けるための着色剤、磁性添加剤、電荷調整剤、ワックスおよび／または他の添加剤。

可変性のワックス（たとえばpHを調節することによってプロトン化可能および／または脱プロトン化可能であるもの）を本発明の会合プロセスで用いることもできる。可変性の界面活性剤によってワックスを安定化させる場合には水性ワックス分散液の使用によるか、または酸性官能性ワックス、例えばエチレン／アクリル酸コポリマーの使用によって、この可変性の性質を導入させることができる。

トナー樹脂は電子リプログラマーで有効なトナー組成物を調製するのに用いることができる熱可塑性樹脂を含むことができる。好ましくはトナー樹脂は1種以上の下記を含む：スチレンおよび／または置換スチレンポリマー、（ホモポリマー[たとえばポリスチレン]および／またはコポリマー[たとえばスチレン-ブタジエンコポリマーおよび／またはスチレン-アクリルコポリマー{たとえばスチレン-ブチルメタクリレートコポリマーおよび／またはスチレン-ブチルアクリレートおよびヒドロキシアクリレート類またはヒドロキシメタクリレート類のような他のアクリルモノマーからつくったポリマー}]）；ポリエステル類（特別にアルコキシリ化したビスフェノール系ポリエステル樹脂[たとえば米国特許第5,143,809号に記載されているもの]）、ポリ酢酸ビニール、ポリアルケン類、ポリ（塩化ビニル）、ポリウレタン類、ポリアミド類、シリコーン類、エポキシ樹脂およびフェノール樹脂。トナー樹脂は任意に架橋させることができる（たとえば必要な溶融レオロジーをもたらすために）。したがってトナー樹脂に多官能性モノマーを加えて（たとえば重合により）架橋ポリマー粒子を作ることが出来る（たとえば二官能または三官能性アクリレート類またはメタクリレート類および／またはジビニルベンゼンをスチレン-アクリルコポリマーに加えることができる）。分子量を低下させるためにトナー樹脂に連鎖移動剤を加えることができる（たとえばチオール類をスチレン-アクリル樹脂に加えることができる）。トナー樹脂は樹脂化学者にとって周知の他の通常の方法により変性して（たとえば重合の前、途中および／または後の適当なときに）とくに望ましい性質を得ることもできる。前記の樹脂およびトナーに用いるのに同様に有効な他の樹脂の別の例がR.M.Shafert(Focal Press)の書籍“Electrophotography”ならびに次の特許および特許出願に示されている：GB2,090,008、US4,206,064、およびUS4,407,924。トナー樹脂は、該樹脂中に配合して透明で耐久性がありかつ鮮明な電子複写像を生じることが容易なように使用される着色剤と相溶することがとくに好ましい。樹脂が溶融する温度は好ましくは約120から約220、より好ましくは約140から約180の範囲にある。しかしある種の樹脂（たとえば着色トナーに用いられる一部の樹脂）は低い溶融温度を有する。本明細書に用いられる着色剤という用語は、染料（加えられるメディウムに実質的に可溶）および顔料（用いられるメディウムに実質的に不溶）を含む。着色剤は、任意の機構、たとえばヒトの目に見える電磁スペクトルの領域の放射線の減弱、吸収、反射および／または散乱によってメディウムの色を与える物質を含む。本明細書で用いられる色は黒、白および灰色のみならず赤、緑および青のような色相を含む。たとえば色は化学的プロセス（例え

10

20

30

40

50

ば吸收、再放射、りん光および／または蛍光）、物理的プロセス（たとえば入射放射線の波長と大きさが類似する粒子による放射線の散乱）および／または他のプロセスによって生じることができる。本明細書で用いられる着色剤および色という用語は、文脈が別に示していなければヒトの目には見えない電磁スペクトル（赤外または紫外線）の領域に効果を有する物質を含むこともできる。此のような不可視着色剤は、低（又は無）可視度のトナーが望まれる（たとえば通貨のような高価値の物品用の安全の表示および偽造防止策として）用途を有することができる。

着色剤は適切ならば [たとえば工程 (a) の着色剤含有粒子中に] 染料（加えられるメジウムに可溶）および／または顔料（加えられるメジウムに不溶）を含むことができる。染料は 1 つの溶剤（たとえば水）に分散可能であるが他の溶剤には可溶となる（たとえばいったんトナー粒子が溶融するとその樹脂中に）分散染料を含むことができる。トナー用には染料か顔料を用いることが出来、それぞれ異なる利点を有する。
10

トナーに色を付与するための染料の使用が顔料に勝る若干の利点は下記のいずれかを含む：少量の染料で済む；摩擦帶電効率に対するマイナスの影響が少なそうである；より光沢のある色を得ることが出来、優れた色の混合および広い色範囲が得られる；染料の典型的な吸収／反射スペクトルは鋭く狭いピークを含む；生成像は粒子が粗くない；トナーの融点および／または粘度を低くできる；染料を化学的に変性してトナーの性質を変えることができる；そして染料は容易に精製することができる。

トナーに色を付与するための顔料の使用が染料に勝る若干の利点は下記のいずれかを含む：像におけるブルームまたはブリード問題の減少；すぐれた光および溶剤堅牢度；高い熱安定性；とくに直径が 1 0 0 n m 未満の粒子の場合の高い吸光係数；そして化学的不活性に優れる。
20

本発明の利点の 1 つは、両着色剤の利点を有する染料および顔料の両方を含むトナー粒子を容易に製造できることである。あるいは本発明の方法において多種類の異なる着色剤が使用できるので、特定用途のトナーの性質をより正確に最適にできるように特定着色剤を選ぶことができる。

トナーが黒（黒と白の像を生成させるために）であれば、適當な着色剤はカーボンブラック顔料を含むことができる。着色トナー（たとえばカラー複写機およびカラーレーザー印刷機で用いるために）は三色セットのトナーを含むことが出来、三色トナーセット中の各トナーは好ましくはトナー樹脂およびそれ respective シアン着色剤、マゼンタ着色剤および黄色着色剤を含む。着色トナー用の通常の着色剤は、たとえば U S 5 , 1 0 2 , 7 6 4 ; U S 5 , 0 3 2 , 4 8 3 および E P O , 1 5 9 , 1 6 6 に記載されている。トナー組成物に用いるための他の適當な着色剤は下記およびその適當な混合物の 1 つ以上から選ぶことができる：フェライト、マグネタイト、金属化フタロシアニン類（たとえば銅またはニッケルフタロシアニン類 P c とも呼ばれ青色である）、キナクリドン、ペリレン、ベンジジン、ニグロシン、アニリン、キノリン、アントラキノン、アゾ分散染料（たとえばアゾピリドン類、A P とも呼ばれ黄色である）、ベンゾジフラノン類（B D F とも呼ばれ、たとえば赤色のものがある）、金属化レーキ顔料；水不溶性または可溶性塩基染料（とくに水可溶性トリフェニルメタン染料）；キサンテン類；モノアゾおよびジアゾ顔料；ジアリライド類；ベンズイミダゾロン類；イソリンドリン類；イソインドリノン類およびそれらの混合物。トナー組成物は、トナー組成物の最大 2 0 重量%、好ましくは約 0 . 1 から約 1 0 重量%、より好ましくは約 0 , 5 から約 1 0 重量%、もっとも好ましくは約 1 から約 8 重量% の着色剤を含有することができる。
30

トナー組成物に用いるための着色剤は通常、適用される基質に対する低ブリード性とともに良好な熱および光堅牢性を有する。好ましくは着色剤は着色性が強く、使用が容易で、色相範囲を拡げるための種々の誘導体が入手可能である。より好ましくは着色剤は配合時に遭遇するプロセス条件に安定であり、基質に適用されるときに良好な安定性および堅牢性を示し、そして色空間において少数の着色剤から広範囲で有用な色調範囲をもたらす。通常着色剤は顔料を含むが、着色剤は染料、好ましくは分散染料または溶剤可溶性染料を含むこともできる。
40
50

着色剤は、任意に着色顔料と混合された磁性添加剤（たとえばフェライトおよび／またはマグネタイト）を含むことができ、この場合には着色剤は、トナー組成物の好ましくは約5から約70重量%、より好ましくは約10から約50重量%存在する。カーボンブラックおよびマグネタイトの重量に基づいてカーボンブラックが好ましくは約1から約15%、より好ましくは約2から約6%存在するカーボンブラックとマグネタイトの混合物が市販されている。

適当な人為的手段（例えば検出器）によって容易に検出することができるトナーを製造することが有利な場合が多い。人為的手段による検出を助けるために加えられる成分および／または全トナーが実質的に目に見えないことも望ましいかもしれない（例えば保護手段として）。したがってこのような場合には、本明細書中の着色剤は、任意に「目に見えない」トナーに適当な性質を与えて人為的手段によって検出可能にするが、それ自体は裸眼には実質的に見えないかまたは僅かしか見えない添加剤で置き換えるか、または該添加剤を含むことができる。このような添加剤は1つ以上の適当な磁性添加剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、リン光物質、蛍光物質および／またはこれらの適当な混合物を含む。

たとえば光を投射する透明基質に任意に着色像を生じさせるためにトナーを用いる場合（オーバーヘッドプロジェクターに用いるためにスライドに印刷する場合のような）には、本発明のある種のトナーを透明にするのが有利であろう。透明性が望ましければトナーは、トナー中に小サイズの顔料粒子を含むことができる。したがってそのような透明なトナーを生成させるためには、本発明の好ましい方法において用いられる顔料分散液中の粒子が、好ましくは平均粒径が約300nm未満の小さい粒子であることができる。

磁性添加剤を含むトナー（可視又は不可視）は磁気文字認識（MICR）のような方法に使用する印刷用品として有用であることができる。MICRは大量の印刷データ（たとえば小切手）を機械処理するのに用いられる。本発明の化学的に製造したトナーであって磁性を有するものは、粒度が制御されているため、鮮明な印刷像をもたらしあつ機械が原像を不完全に検出するかまたは読み取り損なう傾向を少なくする。このように本発明のMICRトナーは大量の使用における誤差率を低下させる。ある用途（たとえば小切手）においては機密保持が問題となることがある。磁性トナーを用いて印刷した物品の磁性は使用者には容易には検知されない。このように不法のコピーを作ろうとする人は通常（非磁性）のトナーを使用し、通常の複写法では現物の磁性は容易には再生されない。したがってMICRは現物と不法コピーを識別するのに用いることができる。

着色トナーは、シートまたはフィルム材料、特に紙およびスライド（たとえばオーバーヘッドスライドとして用いるためのポリエステルおよびアセテートのようなプラスチック材料からつくったもの）の上に着色像を生成させる電子リプログラマーに用いられる。特に有用な着色トナーは鮮明で濃い色を呈し、堅牢性の良好な像を生成するトナーであり、該トナーは紙上にレーザー印刷するのにとくに有用である。

トナー組成物は、ドラムの潜像に吸引されて潜像を現像できるように、容易に静電荷（摩擦帯電）を得ることができる粒子を含むのが望ましいことがわかる。容易に摩擦帯電するトナーは、像ドラムから残留トナーを急速かつより完全に除去（たとえば静電反発）することを促進するという別の利点を有することもできる。これは像の品質を改善（先のコピーからゴースト像を減少させることにより）し、コピー間のサイクル時間を短縮し、したがってコピー速度を上げることができる。

トナー組成物へのある種の電荷調整剤（以後CCAsと呼ぶ）の添加は、トナー中の摩擦電荷の生成および安定性を助けることが見出された。CCAsの使用は、潜像を紙に移すときに優れた像品質をもたらすこともできる。CCAsの作用は明らかではないが、業界はCCAsのような優れた能力を有する化合物を求め続けている。理想的なCCAsに望ましい性質；添加されるトナー組成物；および／またはその製造するハードコピーは当業者にとって周知である。此のような性質は下記のいずれかまたはすべてを含むかも知れない：大きな摩擦電荷を安定させる能力；個々のトナー粒子中および／またはトナー組成物中の母集団間の優れた摩擦電荷の分布および／または電荷の均一性；低コスト；低毒性又は無毒性；使用条件下の優れた安定性；トナー中の結合剤樹脂との相溶性；優れた解像

10

20

30

40

50

力；像生成の優れた速度；ハードコピー中の印刷ブリードの低減および／または優れた着色剤性状。

C C A s は着色または実質的に無色であってもよい。着色 C C A s は用いられる基質によってトナー中の着色剤、例えば染料又は顔料、としての用途を有する。無色 C C A s は、黒でない着色トナー（色調の弱い色の場合のように）において、無色の C C A s の添加が加えられるトナーの色を実質的に変えるとは思われない場合にとくに効用がある。

C C A s は正の静電荷（正に帯電）および／または負の静電荷（負に帯電）を安定化させることができ。正に帯電した C C A s の好ましいものはアミン誘導体を含み、より好ましくはアルコキシリ化アミン類および／または第四級アンモニウム化合物たとえばセチルピリジニウムクロリドまたはプロミドを含む。負に帯電した C C A s の好ましいものは金属錯体または塩類を含み、より好ましくは 2 : 1 の金属錯体またはヒドロキシナフト酸および／またはナフテン酸を含む。Z n または C r の錯体は、有効な負に帯電した C C A s （たとえばジ第三級ブチルサルチレート錯体）かもしれない。C C A s は適当な電子供与性染料（例えばニグロシン）を含むこともできる。10

配合されるトナー樹脂との相溶性を改善するように C C A s の置換基を選ぶことができる。したがって置換基のサイズおよび長さを、樹脂との物理的からみ合いもしくは座間を最適にするように選ぶことができるかまたは置換基が樹脂と化学的に反応できる反応物を含有することができる。

トナー中の C C A s の量はトナー量の好ましくは少くとも約 0 . 1 重量%、より好ましくは少なくとも約 0 . 5 重量%、もっとも好ましくは少くとも約 1 重量% である。トナー中の C C A s の量はトナー重量の望ましくは最大約 1 2 重量%、好ましくは最大約 1 0 重量%、より好ましくは最大約 5 重量%、特に最大約 3 重量% である。20

好ましくはトナーは下記の 1 つ以上のような粒子の流動を制御するのに適当な薬剤を含むことができる：アルミナ、シリカ、ベンゾグアナミン - ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシアパタイト、フッ素樹脂、アクリルポリマービーズ、チタニアおよび／またはこれらの適当な混合物。

本明細書に挙げた成分の 1 つ以上を本発明のトナー組成物に加えて 1 つ以上の機能に役立たせることができる。たとえばマグネタイトは着色剤と磁性物質の両方に役立つことができる。

ここで下記の非限定例によって本発明を説明するが、量 (w / w のような) の参照はすべて、特にそうでないように示されていなければ、それが加えられる組成物の成分の質量対総質量のパーセントである。30

実施例 1

(a) 顔料水性分散液の生成

63 . 6 g の水と界面活性剤を含む水溶液にアンモニアを加えて溶液の pH を 8 . 3 に調節した。使用した界面活性剤は 2 . 0 6 g の Marlowe t 4538 (Huels Ltd. から市販) および 0 . 9 3 g の Solsperser 27000 (Zeneca Ltd. から市販) であった。ついで着色剤 (18 . 5 g の Lutetia Blue EN J, Zeneca Ltd., から市販) を水相に加えてビードミル (Dispermat) を用いて混合物を約 2000 rpm で 8 時間攪拌した。このように生成した顔料水性分散液は 26 . 0 % w / w の固形分を含んだ。40

(b) その場 (in-situ) におけるエマルジョン重合によるラテックス水性分散液の生成

8 . 6 % w / w 界面活性剤 (Marlowe t 4538) を含む主溶液にアンモニアを加えて pH を 8 . 5 に調節した。該溶液 (31 . 3 g) を 523 . 7 g の水に加えた後攪拌しながら 85 ℃ に加熱した。この水溶液を 85 ℃ に保持して 1 . 8 g の重合開始剤 (WAKO から V501 という商標で市販されているアゾ化合物) を加えた後、スチレン (36 . 1 g)、アクリル酸ブチル (7 . 9 g)、アクリル酸 (9 . 0 g) 及びラウリルメルカプタン (1 . 3 g) を加えた。ついで混合物を 3000 rpm で 30 分以上攪拌して分散液を生成させた。さらに 3 . 5 時間にわたり下記成分を同時に加えた： i) スチレン (324 . 9 g)、アクリル酸ブチル (71 . 1 g)、アクリル酸 (81 g) およびラウリルメルカプタン (1 . 3 g)。50

ルカプタン(11.7g)の混合物；およびii)125.3gのMarlowe t 453 8溶液(前記のようにpH8.5において調製)と53.2gの水との混合物および2.7gのアゾ開始剤V501の混合物。これらの成分を加えた後エマルションを加熱し、さらに70分攪拌した後、周囲温度に冷却し、濾過して大きな固体不純物を除いた。得られた濾液のpHを、アンモニア溶液で8.0に調節した。このように得られたラテックス分散液は35.8%の固体分を含んだ。

(c1) 分散液の混合

先に得られたラテックスエマルション(25.0g)および顔料分散液(1.81g)を高せん断下で水(51.7g)と十分に混合して均質混合物を得た。

(c2) 会合の誘導

さきの工程c)から得た均質混合物を、混合物のpHが2.5に達するまで、2%HCl水溶液を加えながら高せん断下で(IKA Ultra Turax T-25高せん断ミキサーを用いて)10,000rpmで攪拌した。

(c3) 集塊の成長

上記工程(c2)から得た混合物を攪拌しながら46で2時間加熱した。この混合物にドデシルベンゼンスルホネート(4.6g)の10%水溶液を加えてそれ以上の成長を阻止した。

(d) 融合

工程c3)から得た混合物をさらに85に1.75時間加熱してマトリックス中の粒子を融合させた。

(e) トナー粒子の捕集

上記工程d)から得た混合物を25に冷却してから濾過して融合粒子を捕集した。水とのスラリーを生成させることによって粒子を洗浄した後、濾過して捕集した。稀アンモニア(3回)について稀HCl(1回)そして最後に水を用いてこのスラリー法を繰り返した。洗ったトナー粒子を減圧下30で乾燥した。得られた乾燥トナー粒子は、コールターチ計数器で測定すると平均粒径が11.30μmで幾何学的粒度分布が1.28であった。

実施例2

(a) 顔料水性分散液

Eigerビードミルならびに分散剤Akypo RLM100(顔料に対して10%w/w、Kao Corporationから市販)およびSolisperse 27000(顔料に対して10%w/w)を用い、前記実施例1a)で作った分散液と同様にしてHelloogen Blue 7080(Pigment Blue 15:3、BASF)の水分散液(27.3%固体分)をつくった。

(b) ラテックス

エマルション重合によってポリマーラテックスを調製した。該ポリマーはスチレン(82.5%)、アクリルエステルモノマー(15.2%)および2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2.5%)からつくられたものであった。開始剤として過硫酸アンモニウム(モノマーの0.5%w/w)を使用し、チオール連鎖移動剤(2.5%)を使用した。重合中に用いた界面活性剤はAkypo RLM100(モノマーの3%w/w)であった。ラテックスの固体分レベルは40%であった。ポリマーのTgは61で、ポリスチレンを標準とするGPC分析の結果Mnが7,500、Mwが23,700と求められた。

(c1) 分散液の混合

ラテックス(677g)、顔料分散液(52.2g)および水(1050g)を攪拌タンクで混合して57に加熱した。攪拌速度は550rpmであった。ついで混合物をぜん動ポンプを用いてタンクから圧送し、10,000rpmで作動するUltra Turax T50高せん断ミキサーを備えたフローセル(flow cell)を経て攪拌タンクに戻した。

(c2) 会合の誘導

循環中、高せん断ヘッド近くで12分間にわたり2%硫酸溶液(120g)を加えた。会

10

20

30

40

50

合した混合物の最終 pH は 2.1 であった。さらに循環 3 分後、高せん断混合を停止してフローセル中に存在する会合物質をポンプで攪拌タンクに戻した。

(c3) 集塊の成長

工程 (c2) からのタンク中の混合物の温度を 66 に上げて、混合物を 1 時間攪拌した。ついで水酸化ナトリウム 1% 水溶液を加えて pH を 7.9 に調節して、さらに 5 分間混合物を攪拌した。

(d) 融合

(c3) からの混合物の温度を 92 に上げてその温度に 2 時間保持してから室温に冷却した。ついで少量の試料にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (トナーの 2% w/w 、 10% 水溶液として添加) を加えた。混合物を圧力下 110 で 2 時間加熱して試料を絶えず攪拌した。生成した青色トナー粒子は平滑ではあるが非球形外観を呈した。コールター計数器による分析の結果は平均容量粒径が 7.2 μm で GSD が 1.34 であった。別の試料を前記のように 2% ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムと混合し圧力下 120 で 30 分間融合させた。コールター計数器による分析結果は平均容量粒径が 7.0 μm で GSD が 1.30 であった。

実施例 3

(a) 顔料水性分散液

Eiger ビードミルならびに分散剤 Alkylo RLM100 (顔料の 10% w/w) および Solperse 27000 (顔料の 10% w/w) を用いて前記実施例 1a) と同様に Monolite Rubine 3B (顔料、 Red 122, Zeneca) の分散液 (固体分 24.6%) を調製した。

(b) ラテックス

ラテックスは実施例 2 に使用したものと同じであった。

(c1) 分散液の混合

ラテックス (451 g) 、顔料分散液 (38.6 g) および水 (1310 g) を攪拌タンクで混合して 66 に加熱した。攪拌速度は 510 rpm であった。ついでぜん動ポンプを用いて混合物をタンクから圧送し、 10,000 rpm で作動する Ulttra Turrax T50 高せん断ミキサーを備えたフローセルを経て攪拌タンクに戻した。

(c2) 会合の誘導

循環中、 10 分間にわたり攪拌タンクに 2% 硫酸 (85 g) を加えた。会合された混合物の最終 pH は 2.1 であった。高せん断混合を停止してフローセル中に存在する会合物質をポンプで攪拌タンクに戻した。

(c3) 集塊の成長

混合物を 66 で 1 時間攪拌した後、 1% 水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH を 7.7 に調節した。

(d) 融合

(c3) からの混合物の温度を 92 に上げて、その温度に 2 時間保持してから室温に冷却した。ついで小試料にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (トナーの 2% w/w 、 10% 水溶液として添加) を加えた。混合物を圧力下 120 で 30 分加熱して、試料を絶えず攪拌した。生成マゼンタトナー粒子は滑らかであったが非球形外観を呈した。コールター計数器による分析結果は平均容量粒径が 8.6 μm で GSD が 1.22 であった。

実施例 4

(a) 顔料水性分散液

Eiger ビードミルならびに分散剤 Alkylo RLM100 (顔料の 10% w/w) および Solperse 27000 (顔料の 10% w/w) を用いて前記実施例 (1a) と同様に Pigment Yellow 3G (Tennants から市販の顔料 Yellow 110W17) の分散液 (固体分 25.7%) を調製した。

(b) ラテックス

このラテックスは実施例 2 および 3 に用いたものと同じであった。

(c1) 分散液の混合

10

20

30

40

50

ラテックス(890g)、顔料分散液(73g)および水(1386g)を搅拌タンクで混合して66に加熱した。

(c2) 会合の誘導

ついでぜん動ポンプを用いて混合物をタンクから圧送し、10,000 rpmで作動するUltrataurrax T50高せん断ミキサーを備えたフローセルを経て別の搅拌タンクに入れた。これと同時に高せん断ヘッドの近くのフローセルに3.5分間にわたり2%硫酸(150g)溶液を注入してラテックスおよび顔料の混合物と混合した。

(c3) 集塊の成長

ついで会合混合物を66で1時間搅拌した後ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(トナーの5%w/w、10%水溶液として添加)を加えた。

10

(d) 融合

ついで温度を約100に上げてこの温度に6時間保持した後室温に冷却した。生成黄色トナー粒子は滑らかであったが非球形外観を呈した。コールター計数器により分析した結果平均容量粒径が6.4μmでGSDが1.25であった。

実施例5

(a) 顔料水性分散液

Eigerビードミルならびに分散剤Akypol RLM100(顔料の10%w/w)およびSolisperse27000(顔料の10%w/w)を用いて前記と同様にHeliogen Blue L7080(BASF製Pigment Blue 15:3)の水分散液(固体分24.2%)を調製した。

20

(b) ラテックス

ラテックスは実施例2、3および4に用いたものと同じであった。

(c1) 分散液の混合

ラテックス(891g)、顔料分散液(77.5g)および水(1382g)を搅拌タンクで混合して62に加熱した。

(c2) 会合の誘導

ついでぜん動ポンプを用いて混合物をタンクから10,000 rpmで作動するUltrataurrax T50高せん断ミキサーを備えたフローセルを経て別の搅拌タンクに入れた。これと同時に高せん断ヘッド近傍で硫酸(150g)の2%溶液を3.5分間にわたりフローセル内に注入して、ラテックスおよび顔料混合物と混合した。

30

(c3) クラスターの成長

会合混合物を550 rpmで搅拌して、温度を68に上げた。1時間後水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを9に上げた。

(d) 融合

工程9(c3)からの混合物の温度を100に上げて4時間搅拌した。次いで分散液を冷却して搅拌つき圧力容器に移して温度を120に上げた。分散液はこの温度で1時間搅拌後室温に冷却した。30分後生成青色トナー粒子は滑らかであったが非球形外観を呈した。コールター計数器の分析結果は平均容量粒径が7.4μmでGSDが1.25であった。1時間後にはトナー粒子はほどく球形となり平均容量粒径が7.4μmでGSDが1.26であった。

40

フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 富田 博行

(74)代理人

弁理士 野矢 宏彰

(74)代理人

弁理士 松山 美奈子

(74)代理人

弁理士 松田 豊治

(74)代理人

弁理士 寺地 拓己

(72)発明者 ベデルス , アリソン・ダウン

イギリス国マン彻スター エム9・8ズィーエス , ブラックリー , ピー・オー・ボックス 42
, ヘクサゴン・ハウス

(72)発明者 エドワーズ , マーティン・ラッセル

イギリス国マン彻スター エム9・8ズィーエス , ブラックリー , ピー・オー・ボックス 42
, ヘクサゴン・ハウス

(72)発明者 モーリス , ダニエル・パトリック

イギリス国ウエスト・ヨークシャー エイチディー2・1エフエフ , ハダースフィールド , ピー・
オー・ボックス エイ38 , リーズ・ロード

(72)発明者 アブヒナヴァ , クマー

イギリス国ウエスト・ヨークシャー エイチディー2・1エフエフ , ハダースフィールド , ピー・
オー・ボックス エイ38 , リーズ・ロード

(72)発明者 ウッド , ウィリアム・マルコム・ローガン

イギリス国ウエスト・ヨークシャー エイチディー2・1エフエフ , ハダースフィールド , ピー・
オー・ボックス エイ38 , リーズ・ロード

審査官 磯貝 香苗

(56)参考文献 特開平07-261453 (JP, A)

特開昭60-106835 (JP, A)

特開平04-324868 (JP, A)

特開平10-198070 (JP, A)

特開平04-051251 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/087

B01J 2/00

C08J 3/00