

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-515210

(P2009-515210A)

(43) 公表日 平成21年4月9日 (2009. 4. 9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 381	2H005
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08 365	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

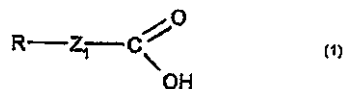
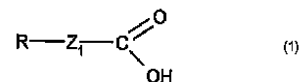
(21) 出願番号	特願2008-538424 (P2008-538424)	(71) 出願人	506139635 フジフィルム・イメージング・カラランツ ・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成18年11月6日 (2006. 11. 6)		
(85) 翻訳文提出日	平成20年7月1日 (2008. 7. 1)		
(86) 国際出願番号	PCT/GB2006/004142		イギリス国マンチェスター エム9 8ズ イーエス, ブラックリー, ヘキサゴン・タ ワー, ビー・オー・ボックス 42
(87) 国際公開番号	W02007/052062	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開日	平成19年5月10日 (2007. 5. 10)	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(31) 優先権主張番号	0522650.1	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成17年11月7日 (2005. 11. 7)	(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーおよびその製造方法

(57) 【要約】

- a) 一次樹脂粒子および界面活性剤を含むラテックス分散物を供給する工程 ;
- b) 一次着色料粒子および界面活性剤を含む着色料分散物を供給する工程 ;
- c) 少なくとも1種類の式 (1) のカルボキシ官能化合物



(式中、Rはカルボサイクリックまたはヘテロサイクリックラジカルであり、所望により置換されていても良く、Z₁は結合またはリンカー基である。)

を提供する工程であって、前記化合物は酸、塩および / または錯体の形であってよく、

供給された式 (1) のカルボキシ官能化合物の量は3重量%を上回る、前記工程 ;

d) ラテックス分散物、着色料分散物、任意成分として

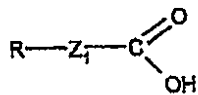
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トナーの製造方法であって、

- a) 一次樹脂粒子および界面活性剤を含むラテックス分散物を供給する工程；
- b) 一次着色料粒子および界面活性剤を含む着色料分散物を供給する工程；
- c) 必要に応じて、一次ワックス粒子および界面活性剤を含むワックス分散物を供給する工程；
- d) 少なくとも 1 種類の式 (1) のカルボキシ官能化合物：

【化 1】



式 (1)

10

(式中、R はカルボサイクリックまたはヘテロサイクリックラジカルであり、所望により置換されていてよく、Z₁ は結合またはリンカー基である。)

を 3 重量 % を上回る量で供給する工程であって、前記化合物は酸、塩および / または錯体の形であってよく、前記カルボキシ官能化合物の量は以下の式

【数 1】

20

$$\text{カルボキシ官能化合物量 (重量\%)} = \frac{100 \times \text{カルボキシ官能化合物重量}}{(\text{カルボキシ官能化合物重量} + \text{ラテックス、着色料および所望によりワックス分散物の固体含量重量} + \text{任意の付加界面活性剤重量})}$$

に従って算出される、前記工程；

e) ラテックス分散物、着色料分散物、任意成分としてのワックス分散物、及び前記カルボキシ官能化合物を混合する工程；及び

f) 混合物中の粒子を会合させる工程；

を含む前記方法。

30

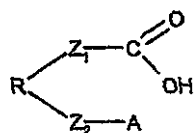
【請求項 2】

R が任意に置換されてよいフェニル及び任意に置換されてよいナフチルからなる群から選択される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

カルボキシ官能化合物が、酸、塩および / または錯体の形であってよく、式 (2)：

【化 2】



式 (2)

40

(式中、Z₂ は結合またはリンカー基であり、A はイオン化可能基である。)

を有する、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

A は、COOH、OH、NH₂ および SH からなる群から選択されるイオン化可能基である、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

A が OH である、請求項 4 記載の方法。

50

【請求項 6】

酸、塩および／または錯体の形であってよいカルボキシ官能化合物を、サリチル酸、置換サリチル酸、ヒドロキシナフトエ酸、置換ヒドロキシナフトエ酸よりなる群から選択する、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

工程 (d) において、2 種類以上の式 (1) のカルボキシ官能化合物からなる混合物を供給する、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

塩の形および／または錯体の形のカルボキシ官能化合物の量が少なくとも 1 重量 % である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 9】

塩の形および／または錯体の形のカルボキシ官能化合物の量が少なくとも 3 重量 % である、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

カルボキシ官能化合物の量が 5 重量 % 以下である、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

工程 (f) において、加熱および攪拌により粒子を会合させる、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

工程 (f) において、無機塩を添加して粒子を会合させる、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 13】

工程 (f) において、有機凝析剤を添加して粒子を会合させる、請求項 1～12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

工程 (f) において、pH 調整により粒子を会合させる、請求項 1～13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

ラテックス、着色料および任意成分としてのワックス分散物のそれぞれが、pH 調整によって、イオン形から非イオン形に変換可能であり且つ非イオン形からイオン形に変換可能な基を有する界面活性剤を含有する、請求項 14 記載の方法。

30

【請求項 16】

界面活性剤がカルボン酸基を含み、前記界面活性剤を、分散物を安定化するアニオン形から分散物を安定化しない非イオン形に変換する酸を添加することにより会合が生じる、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

界面活性剤が、第 3 級アミンの酸塩である基を含み、前記界面活性剤を、分散物を安定化するカチオン形から分散物を安定化しない非イオン形に変換する塩基を添加することにより会合が生じる、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】

工程 (f) における会合の後、会合した混合物を加熱および／または攪拌する更なる工程 (g) を含む、請求項 1～17 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 19】

請求項 18 記載の工程 (f) 及び任意に選択可能な更なる工程 (g) における会合の後、樹脂の T_g を上回る温度まで昇温させ、粒子の融合を引き起こすことを含む更なる工程 (h) を含む、請求項 1～18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

トナーの平均粒径が 2～20 μm の範囲内であり、GSD_n 値が 1.30 以下である、請求項 1～19 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

50

GSD_n値が1.28以下である、請求項20記載の方法。

【請求項22】

GSD_n値が1.25以下である、請求項21記載の方法。

【請求項23】

GSD_v値が1.30以下である、請求項20～22のいずれか一項に記載の方法。

【請求項24】

GSD_v値が1.25以下である、請求項23に記載の方法。

【請求項25】

GSD_v値が1.23以下である、請求項24に記載の方法。

【請求項26】

10

請求項1～25のいずれか一項に記載の方法によって入手できるトナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電画像の形成に用いるためのトナーおよびそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

静電画像を現像するための乾燥トナーは、典型的には50μmを下回るサイズの着色樹脂小粒子を含む。トナー中のトナー粒子の粒径分布は最終画像の品質に影響を与える。理想的には、トナーは、高解像度および高画像密度を有する画像を形成できればならぬ。さらに、トナーは、望ましくは、膜化現象(filming)のような問題に悩まされるべきではない。膜化現象は、少なくとも部分的に粒径分布と関係がある。

20

【0003】

従来、トナーは、顔料、樹脂およびその他のトナー成分の融合混練により、さらに、摩砕または微粉碎によりトナーサイズにした粒子を生成させることにより製造されていた。その後、許容可能な狭い粒径分布のトナー粒子を作り出すために分級が必要となる。

【0004】

ごく最近になって、化学的なトナーの製造経路に注目が集まるようになった。この経路では、好適な粒径を実現ために摩砕を用いないため、分級工程を必要としない。分級工程が省略することによって、特に目標とする粒径を小さくできるので、材料がほとんど浪費されず、トナーをより高い収率で得ることができる。トナーの粒径を小さくすることは、印刷解像度を改善良すること、パイル高をより低くすること、トナーカートリッジからの収率をより大きくすること、より高速でまたはより低温で定着できること、および紙の丸まりをより少なくすることなどの多くの理由で非常に関心が持たれている。

30

【0005】

トナーの化学的製造経路のいくつかは、先行技術に例示されている。これらには、懸濁重合、溶液・拡散法、およびいわゆる凝集法が含まれる。いくつかの凝集法が公知であり、例えば、米国特許第4996127号、同第5418108号、同第5066560号および同第4983488号、国際公開公報WO98/50828号および同WO99/50714号に記載されている。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、粒径分布の狭いトナーを確実に生成させることができる、更なるトナーの製造方法を提供することが依然として望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一つの態様では、

a) 一次樹脂粒子および界面活性剤を含有するラテックス分散物を供給する工程；

b) 一次着色料粒子および界面活性剤を含有する着色料分散物を供給する工程；

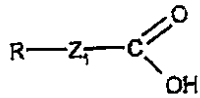
50

c) 必要に応じて、一次ワックス粒子および界面活性剤を含むワックス分散物を供給する工程；

d) 1種類以上の式(1)のカルボキシ官能化合物(該化合物は酸、塩および/または錯体の形であってよい)；

【0008】

【化1】



式(1)

10

【0009】

(式中、Rはカルボサイクリックまたはヘテロサイクリックラジカルであり、所望により置換されていてもよく、Z₁は結合またはリンカー基である。)

を3重量%を上回る量で供給する工程(ただし、該カルボキシ官能化合物の量は、以下の式

【0010】

【数1】

$$\frac{\text{カルボキシ官能化合物量 (重量\%)}}{100} = \frac{100 \times \text{カルボキシ官能化合物重量}}{(\text{カルボキシ官能化合物重量} + \text{ラテックス、着色料および所望によりワックス分散物の固体含量重量} + \text{任意の付加界面活性剤重量})}$$

20

【0011】

に従って算出される。)；

e) ラテックス分散物、着色料分散物、任意成分としてのワックス分散物および該カルボキシ官能化合物を混合する工程；および、

f) 混合物内で粒子を会合させる工程

を含む、トナーの製造方法が提供される。

30

【0012】

別の態様では、本発明は該方法によって製造されるトナーが提供される。

【0013】

有利なことに、本発明による方法は、粒径分布の狭いトナーを製造できる、トナーの製造経路を提供することが分かった。特に、微粒子の割合および粗粒子(グリット)の割合は、式(1)のカルボキシ官能化合物(以後「カルボキシ官能化合物」)を本発明の方法で用いない凝集方法に比べて低下するであろう。

【0014】

本発明による方法は、狭い粒径分布を提供すると同時に、望ましい方法に要求されるその他の数多くの要件を満たすであろう。該方法は、トナーの形状を大いに制御でき、さらに一般的には、形状を変化させるためのさらなる処理を必要としない。特に、形状は、所望により、実質的な球形から実質的な不定形まで提供できる。

40

【0015】

該方法は、トナーの放出性を改善するためにトナー内にワックスを取り入れる場合、及び、帯電制御剤(CCA)のような他の成分を取り入れる場合に非常に効率的である。ワックスは、いくつかの先行技術での方法と比較して比較的多量にトナー内に取り入れることができ、また、均一な大きさのワックスドメインに取り入れることができ、トナーにより形成される印刷の透明性を改善することができる。

【0016】

本方法は、以下の能力の一つ又はそれ以上：熱定着ローラー(heated fusion roller)に

50

よって低温で基体に定着させる能力；広範な定着温度および速度ならびに広範なトナー印字密度で定着ローラーから放出させる能力；良好な貯蔵安定性、印刷透明性、トナー帯電特性を有する能力；を有することのできるトナーを製造することができ、また、(1成分装置用の)計量ブレードあるいは現像ローラーあるいは(2成分装置用の)キャリアービーズまたは光導電体の膜化現象を導かず；光導電体から基体または中間転写ベルトあるいはローラーへの、また、転写ベルトまたはローラーから基体への、高い転写効率を有し；機械的洗浄装置を用いて、画像転写後に残った任意のトナー残さを効率よく洗浄できるため；光導電体の背景現像を誘発しない。

【0017】

カルボキシ官能化合物は、酸の形（即ちプロトン化）、塩の形、錯体の形（定義は下記のとおり）又は2つ以上のこれらの形の混合物として供給することができる。従って、カルボキシ官能化合物について本明細書（請求の範囲を含む）の中に示すすべての式は、特に断りのない限り、酸、塩および/または錯体の形の化合物を包含する。

10

【0018】

誤解が生じないように、上記の式によるカルボキシ官能化合物の量は、すべての形（即ち酸、塩および/または錯体）のカルボキシ官能化合物、並びに、ラテックス、着色料及び任意成分としてのワックス分散物（非界面活性剤固体および界面活性剤を含む）ならびに任意のさらなる界面活性剤（即ちラテックス、着色料および任意成分としてのワックス分散物の中に存在する界面活性剤以外のもの）の固体含量の合計重量に対する割合（重量％）として算出される量である。

20

【0019】

式（1）では、Rは、カルボサイクリックまたはヘテロサイクリックラジカルであり、そのそれぞれは、所望により置換されていてよい。本明細書中に用いられている用語「カルボサイクリックラジカル」は、カルボサイリック環を形成するために連結した原子がすべて炭素原子であるラジカルを意味する。用語「ヘテロサイクリックラジカル」は、本明細書中では、ヘテロサイクリック環を形成するために連結した原子がS、OおよびNから選択された1以上のヘテロ原子を含むラジカルを意味する。

【0020】

カルボサイクリックラジカルは、脂肪族または芳香族ラジカルであってよい。芳香族ラジカルの例には、フェニルまたはナフチルが含まれる。脂肪族ラジカルの例には、シクロアルキル（例えばシクロヘキシル）、シクロアルケニル（例えばシクロヘキセニル）およびシクロアルキニル（例えばシクロヘキシニル）が含まれる。

30

【0021】

ヘテロサイクリックラジカルは、ヘテロ芳香族ラジカルであってよい。ヘテロ芳香族ラジカルの例としては、ピリジニル、ジアジニル、トリアジニルまたはキノリニルが含まれる。他にヘテロサイクリックラジカルの例として、ピペリジニルが含まれる。

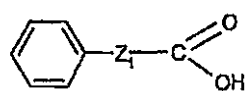
【0022】

好ましくは、Rは、所望により置換されたカルボサイクリック芳香族ラジカルである。より好ましくは、Rは、所望により置換されたフェニルまたはナフチル（1-ナフチルおよび2-ナフチル、好ましくは2-ナフチル）であり、その結果カルボキシ官能化合物は、以下の式；

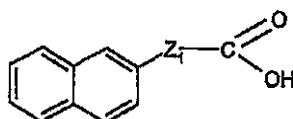
40

【0023】

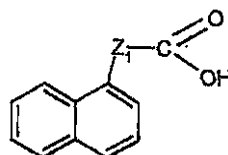
【化 2】



式 (1a)



式 (1b)



式 (1c)

【0024】

10

(式中、式(1a) - (1c)のフェニルまたはナフチル基は、所望により、さらなる置換基で置換されていてよい。)

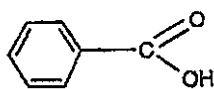
で表すことができる。好ましくは、カルボキシ官能化合物は、式(1a)または(1b)の化合物である

Z_1 は、結合(即ちカルボキシ基が直接Rと結合している)又はリンカー基である。 Z_1 は、任意の既知のリンカー基であってよい。 Z_1 は、例えば、 $-O-$ ；所望により置換された C_{1-20} (好ましくは C_{1-4})アルキルリンカー、例えば $-(CH_2)_x-$ ；所望により置換された C_{1-20} (好ましくは C_{1-4})アルケニルリンカー；所望により置換された C_{1-20} (好ましくは C_{1-4})アルコキシリンカー；または、所望により置換された C_{1-20} (好ましくは C_{1-4})ポリエーテルリンカー、例えば $-(OCH_2)_x-$ (式中 x は1~20、好ましくは1~4の整数である)、のうちのいずれか一つであってよい。もっとも好ましくは、 Z_1 は、結合である。従って、式(1a) - (1c)は、好ましくは式(1a') - (1c')

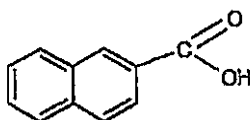
20

【0025】

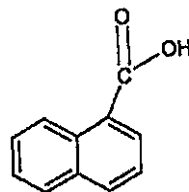
【化 3】



式 (1a')



式 (1b')



式 (1c')

30

【0026】

(式中、式(1a') - (1c')のフェニルまたはナフチル基は、所望によりさらに置換基で置換されていてよい。)

である。

【0027】

式(1)のカルボキシ官能化合物は、酸(即ちプロトン化形)として、塩として、錯体として、または、2つ以上のこれらの混合物として、供給されてもよい。好ましい実施態様において、カルボキシ官能化合物は、実質上、塩の形および/または錯体の形で供給される。

40

【0028】

塩の形は、金属種または非金属種(例えばアンモニウムイオン)の塩であってよい。好ましくは、塩は、金属種の塩である。カルボキシ官能化合物が金属塩を形成することができる金属種は、任意の金属、金属酸化物、金属水酸化物またはハロゲン化金属を含む、任意の好適な金属種であってよい。好ましくは、塩は、金属の塩である。特に、金属は、1A属の金属(例えばリチウム、ナトリウムまたはカリウム)またはIIA属の金属(例えばマグネシウムあるいはカルシウム)、好ましくはIA属の金属を含んでいてよい。

【0029】

50

式(1)のカルボキシ官能化合物の塩の形では、カルボキシ基(1以上の場合を含む)は、好ましくは、イオンの形、即ち $-\text{CO}_2\text{M}^+$ (式中、 M^+ は、金属イオンまたはアンモニウムイオンを表している)の形で存在する。好ましくは、 M^+ は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^+ 、 Ca^+ または NH_4^+ (より好ましくは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、および NH_4^+)から選択される。誤解が生じないように、本明細書中では、用語「塩」は、以下に定義するような錯体を除くものとする。それ故、典型的には、塩は、カルボキシ官能化合物：金属が1：1の比率またはそれより小さい比率(例えば1：2、化合物中に2以上のカルボキシ基がある)を有する。より典型的には、塩は、カルボキシ官能化合物：金属が1：1の比率を有する。

【0030】

用語「錯体」は、本明細書中では、カルボキシ官能化合物：金属が2：1またはそれより高く(例えば3：1)、好ましくは2：1であるような金属錯体を意味する。錯体の金属は、遷移金属(例えば、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅あるいは亜鉛)またはIIIB属金属(例えばアルミニウム又はガリウム)であってよい。カルボキシ官能化合物が金属錯体を形成できる好ましい金属種は、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅または亜鉛(特にアルミニウムおよびクロム)から選択される。

【0031】

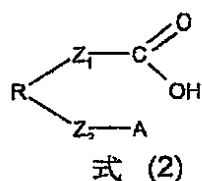
好ましくは、式(1)のカルボキシ官能化合物は、さらに、少なくとも一つの更なるイオン化可能基を(即ち式(1)中のカルボキシ基のほかに)有する。より好ましくは、さらなるイオン化可能基もまた塩を形成するか、または化合物が錯体を形成できる金属種を配位結合し得る。好ましい更なるイオン化可能基には、もう一つの COOH 、 OH 、 NH_2 または SH が含まれ、もっとも好ましい基は OH である。好ましくは、さらなるイオン化可能基はR上にある。言い換えれば、好ましくは、Rは、 $-\text{Z}_1-\text{CO}_2\text{H}$ 基およびさらなるイオン化可能基(好ましくは OH)の両方を持つ。さらなるイオン化可能基は、直接Rと結合することができるが、リンカー基を通して結合することもでき、該リンカー基は、上記の Z_1 のようなリンカー基をはじめとする任意の既知のリンカー基であってよい。

【0032】

上記より、好ましいカルボキシ官能化合物は、式(2)：

【0033】

【化4】



【0034】

(式中、 Z_2 は、一個の結合またはリンカー基であり、Aはイオン化可能基である。)の化合物である。

【0035】

Z_2 は、一個の結合(即ち式中Aは直接Rに結合している)又はリンカー基である。 Z_2 は、任意の既知のリンカー基であってよい。 Z_2 は、例えば、 $-\text{O}-$ ；所望により置換された C_{1-20} (好ましくは C_{1-4})アルキルリンカー、例えば $-(\text{CH}_2)_x-$ ；所望により置換された C_{1-20} (好ましくは C_{1-4})アルケニルリンカー、所望により置換された C_{1-20} (C_{1-4})アルコキシリンカー；または所望により置換された C_{1-20} (好ましくは C_{1-4})ポリエーテルリンカー、たとえば $-(\text{OCH}_2)_x-$ (式中xは1~20、好ましくは1~4の整数である。)の中のひとつであってよい。より好ましくは、 Z_2 は、結合である。最も好ましくは、 Z_1 と Z_2 は両方とも、それぞれ結合である。

【 0 0 3 6 】

A は、好ましくは、 COOH 、 OH 、 NH_2 、または SH からなる群より選択されるイオン化可能基であり、もっとも好ましくは、A は、 OH である。

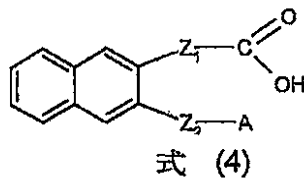
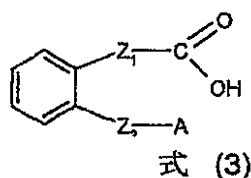
【 0 0 3 7 】

最も好ましくは、 $-\text{Z}_1-\text{CO}_2\text{H}$ と $-\text{Z}_2-\text{A}$ 基が、環の隣接する位置でRと結合している。この位置取りは、化合物が錯体を形成できる金属種への CO_2H およびA基の配位結合を容易にすることができる。例えば、Rがフェニルまたはナフチルである好ましい実施態様では、カルボキシ官能化合物は、式(3)または(4)：

【 0 0 3 8 】

【 化 5 】

10



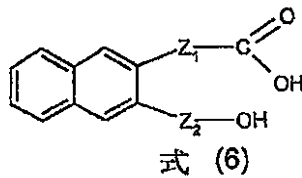
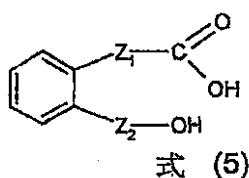
【 0 0 3 9 】

より好ましくは、式(5)または(6)：

【 0 0 4 0 】

20

【 化 6 】



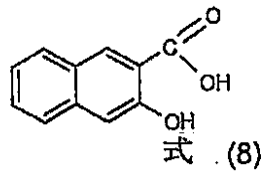
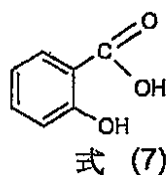
【 0 0 4 1 】

最も好ましくは、式(7)または(8)：

【 0 0 4 2 】

30

【 化 7 】



【 0 0 4 3 】

(式(3) - (8)中、フェニル基またはナフチル基は、所望により、さらに置換基で置換されていてもよい。)を有する。

40

【 0 0 4 4 】

R (例えば、式(1a) - (1c)および(3) - (8)のフェニル基およびナフチル基)、 Z_1 および Z_2 の所望による置換基は、好ましくは、以下のリストから選択される；所望により置換されたアルキル(特に所望により置換された C_{1-4} アルキル、所望により置換されたシクロアルキル、所望により置換されたアルコキシ(特に所望により置換された C_{1-4} アルコキシ)、所望により置換されたアリール、所望により置換されたヘテロアリール、所望により置換されたアリールオキシ、所望により置換されたアミノ、ヒドロキシル、ハロ、シアノ、ニトロ、シリル、シリルオキシ、アゾ、スルホ(すなわち SO_3H)、ホスフェート(すなわち PO_3H_2)、 $-\text{COOR}^1$ 、 $-\text{OCOOR}^1$ 、 $-\text{OCOR}^1$ 、 $-\text{COR}^1$ 、 $-\text{CO}$

50

NR^1R^2 , $-\text{OCONR}^1\text{R}^2$, $-\text{SR}^1$, $-\text{SO}^2\text{NR}^1\text{R}^2$ または $-\text{SO}^2\text{R}^1$ (式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立的に、H、所望により置換されたアルキル、所望により置換されたシクロアルキル、または所望により置換されたアリールを表す。)。前述のリストからの任意の置換基がそれ自身所望により置換されているように記載されている場合、置換基は、同一のリストからの任意の置換基で置換されてよい。スルホ、ホスフェートおよびカルボキシ(すなわち COOH)のような基は、塩の形で存在してよい。 $-\text{Z}_1-\text{CO}_2\text{H}$ および $-\text{Z}_2-\text{A}$ 基に加えて、 R は、更なる $-\text{CO}_2\text{H}$ または A 基によって置換されていてよいことが、前記リストから理解されるであろう。 R についての好ましい所望の置換基は、所望により、置換されたアルキル (特に C_{1-4} アルキル)、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチルおよび tert -ブチルである。好ましくは、 R 上の任意の置換基は、6以下の炭素原子を含み、より好ましくは、4以下の炭素原子を含む。

10

【0045】

本発明での使用に適したカルボキシ官能化合物の好ましい例としては、以下のもの：

サルチル酸；

置換サルチル酸；

アルキル置換サルチル酸 (たとえばジ- tert -ブチルサルチル酸)；

ナフトエ酸；

置換ナフトエ酸；

アルキル置換ナフトエ酸；

ヒドロキシナフトエ酸、特に2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸 (例えば "bon acid")；

20

置換ヒドロキシナフトエ酸、特に置換2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸；

アルキル置換ヒドロキシナフトエ酸、特にアルキル置換2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸

；

(およびその塩および錯体)が含まれる。

【0046】

これらの中でより好ましい例としては、所望により置換されたサルチル酸、特にアルキル置換サルチル酸 (たとえば、ジ- tert -ブチルサルチル酸)、および所望により置換されたヒドロキシナフトエ酸、特に所望により置換された2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸 (例えば "bon acid") が含まれる。より好ましい実施態様では、本発明は、これらの例示されたカルボキシ官能化合物の塩および/または錯体を用いる。商品としては、Bontron (登録商標) E 8 1、E 8 2、E 8 4 および E 8 8 (Orient Chem Co.) および LR 1 4 7 (Japan Carlit) が含まれる。

30

【0047】

2種類以上のカルボキシ官能化合物の混合物が供給されてよい。その場合に、用いられる全カルボキシ官能化合物の総量は3重量%を上回る必要がある。カルボキシ官能化合物の好ましい組み合わせには、所望により置換されたサルチル酸 (例えばジ- tert -ブチルサルチル酸) および所望により置換されたヒドロキシナフトエ酸、特に所望により置換された2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸 (例えば bon acid) が含まれ、好ましくは、そのいずれか、あるいは両方が塩および/または錯体の形で供給することができる。特に好ましい組み合わせには、所望により置換されたサルチル酸錯体と所望により置換されたヒドロキシナフトエ酸塩の組み合わせが含まれる。

40

【0048】

上記のように、カルボキシ官能化合物は、塩の形の化合物 (即ちプロトン化形) として、化合物の塩として、錯体として、または2以上のこれらの混合物として、供給することができる。好ましくは、少なくとも、カルボキシ官能化合物の一部分は、塩または錯体の形で存在する。好ましくは、カルボキシ官能化合物の塩および/または錯体、特に錯体の形は、少なくとも1重量%、より好ましくは2重量%より多く、もっとも好ましくは3重量%より多い量で存在する。例えば、カルボキシ官能化合物の塩および/または錯体、特に錯体の形は、1~4重量%の量で存在してよい。

【0049】

50

好ましくは、供給されるカルボキシ官能化合物の量は、10重量%以下、より好ましくは7重量%以下、もっとも好ましくは5重量%以下である。従って、カルボキシ官能化合物（即ちすべての形）の総量の好ましい範囲は3～10%、より好ましくは3～7%であり、もっとも好ましい範囲は、3～5%である。

【0050】

カルボキシ官能化合物のすべて又は少なくともその一部分は、着色料と一緒に摩砕することができ、そうすることによって着色料分散物の一部分が形成される。代わりに又は加えて、カルボキシ官能化合物の少なくとも一部分を、混合工程で分散物と混合する前に、個別に供給することができる。好ましくは、カルボキシ官能化合物の少なくとも一部分、より好ましくはすべてを、個別に供給する。少なくとも一部分のカルボキシ官能化合物を個別に供給する場合、該化合物は、例えばウェットケーキ(wet-cake)または溶液として供給することができる。ウェットケーキまたは溶液は、塩あるいは錯体の形のカルボキシ官能化合物のウェットケーキまたは溶液であってよい。少なくとも一部分のカルボキシ官能化合物を個別に供給する場合、好ましくは、ウェットケーキとして供給される。ウェットケーキまたは溶液の固体含量は、好ましくは、少なくとも10重量%である。カルボキシ官能化合物を個別に供給する場合、次に、該化合物を混合工程(e)で分散物と混合する。

10

【0051】

好ましくは、さらなる界面活性剤を（即ちラテックス、着色料および任意成分としてのワックス分散物の一部分として存在する界面活性剤に加えて）供給する。しかしながら、好ましくは、さらなる界面活性剤は任意成分であって、必須ではない。好ましくは、該方法は、工程(e)で、ラテックス分散物、着色料分散物、任意成分としてのワックス分散物およびカルボキシ官能化合物と共にさらなる界面活性剤を混合することを含む。さらなる界面活性剤は、カルボキシ官能化合物と共に（例えばウェットケーキの一部分として）供給することができ、又は、個別に供給することができる。好ましくは、さらなる界面活性剤は、イオン界面活性剤であり、より好ましくはラテックス、着色料および任意成分としてのワックス分散物を安定化するために用いられる界面活性剤と同一符号の荷電を有するイオン界面活性剤であり、最も好ましくは、ラテックス、着色料および任意成分としてのワックス分散物を安定化するために用いられる界面活性剤と同一のイオン界面活性剤である。このことは、pHスイッチプロセスを用いて工程(f)で粒子会合を生ずる場合、特に好ましい。供給される更なる界面活性剤の量は、カルボキシ官能化合物の総重量、ラテックス、着色料および任意成分としてのワックス分散物の固体含量、ならびに界面活性剤（すなわち追加的界面活性剤）を基準として、好ましくは0.1～10重量%（より好ましくは0.5～5重量%）の範囲である。

20

30

【0052】

ラテックス分散物は、トナーの大半を占めることになる結合材樹脂の粒子である一次樹脂粒子を含む。

【0053】

好ましくは、ラテックス分散物は、水中の樹脂粒子の分散物である。ラテックス分散物は、好ましくは、分散物中の樹脂粒子を安定化するためのイオン界面活性剤を含む。所望により、非イオン界面活性剤もまた、ラテックス分散物中に取り入れることができる。

40

【0054】

本発明において、アニオン界面活性剤の例としては、
アルキルアリアルスルホネート（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）、
アルキルスルホネート、
アルキルエーテルスルホネート、
スルホスクシネート、
ホスフェートエステル、
アルキルカルボキシレート、
アルキルエトキシレートカルボキシレート、

50

アルキルプロポキシレートカルボキシレート
が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

カチオン界面活性剤の例としては、
第四アンモニウム塩、
ベンズアルコニウムクロリド、
エトキシ化アミン

が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

非イオン界面活性剤の例としては、
アルキルエトキシレート、
アルキルプロポキシレート、
アルキルアリアルエトキシレート、
アルキルアリアルプロポキシレート、
エチレンオキシド / プロピレンオキシドコポリマー
が挙げられる。

10

【 0 0 5 7 】

本発明の方法の好ましい一形態では、工程 (f) の会合が pH スイッチプロセスにより生ずることである。この場合、ラテックス分散物中に存在するイオン界面活性剤は、pH の調整によりイオン形から非イオン形（およびその逆）に変換されうる基を含む。そのような好ましい基には、カルボン酸基または第三級アミン基が含まれる。さらに好ましくは、上記と同じ形態において、ラテックス分散物上のイオン界面活性剤が、以下に記載の着色料分散物および任意成分としてのワックス分散物に用いられるイオン性界面活性剤の電荷と同一符号の電荷（即ち、カチオン性またはアニオン性）を有することである。そのような場合、個々の分散物のそれぞれに同一の界面活性剤を用いることがさらに好ましい。これによって、界面活性剤上の電荷を変化させ、分散物を不安定化させ、その結果会合が生じるように pH を変化させることにより、プロセスの会合工程 (f) が実施されることが可能となる。そのような方法は、国際公開公報 W O 9 9 / 5 0 8 2 8 および国際公開公報 W O 9 9 / 5 0 7 1 4 として公開された出願人の以前の特許出願に記載されており、その全内容を本明細書中に参照により援用する。本発明による前述の好ましい pH スイッチ形
の方法では、会合を誘導する前に個々の成分を特に十分に混合することができ、このことが、次に、最終トナー内での成分の分散均一性を改善するように導くことを可能にする。その上、pH スイッチの実施態様では、会合を誘導するために大量の塩または界面活性剤を添加する必要もない。

20

30

【 0 0 5 8 】

ラテックス分散物は、本技術分野で既知の重合方法によって、好ましくは乳化重合によって、製造できる。

【 0 0 5 9 】

ラテックスの分子量は、連鎖移動剤（例えばメルカプタン）の使用、開始剤の濃度の調整、および / または加熱時間によって、調節することができる。

40

【 0 0 6 0 】

ラテックス分散物は、単一のラテックスを含んでいてもよいが、2 つ以上の別個のラテックスの組み合わせを含んでいてもよい。

【 0 0 6 1 】

ラテックス類は、それらの分子量分布がモノモーダル (monomodal) であっても、バイモーダル (bimodal) であってもよい。一つの好ましい実施態様では、モノモーダル分子量分布の少なくとも一つのラテックスを、バイモーダル分子量分布の少なくとも一つのラテックスと組み合わせる。モノモーダル分子量分布のラテックスとは、g p c スペクトルが一つのピークのみを示すラテックスを意味する。バイモーダル分子量分布のラテックスとは、g p c スペクトルが2つのピーク、または一つのピークと一つのショルダーを示すラテ

50

ックスを意味する。

【0062】

ラテックス分散物中の全樹脂の全分子量分布（即ちトナー中の樹脂の全体的な分子量分布）は、 M_w/M_n が3以上、より好ましくは5以上、もっとも好ましくは10以上を示すことが好ましい。それぞれの樹脂のTgは、好ましくは30～100、より好ましくは45～75、もっとも好ましくは50～70である。Tgが低すぎる場合、トナーの貯蔵安定性は減少するであろう。Tgが高すぎる場合、樹脂の融合粘性は上昇し、このことは定着温度および十分な透明性を得るために必要とされる温度を上昇させるであろう。樹脂中の全成分は実質的に同じTgを有していることが好ましい。

【0063】

ラテックスは、乳化重合用の以下の好ましいモノマーを含んでいてよい：スチレンおよび置換スチレン；アクリルアルキルエステルおよびメタクリレートアルキルエステル（例えばブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレートまたはメタクリレート、オクチルアクリレートまたはメタクリレート、ドデシルアクリレートまたはメタクリレート等）；極性官能基、例えばヒドロキシまたはカルボン酸官能基、好ましくはヒドロキシ官能基を有するアクリレートおよびメタクリレートエステル（特に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、またはヒドロキシ-末端化ポリ(エチレンオキシド)アクリレートあるいはメタクリレート、またはヒドロキシ-末端化ポリ(プロピレンオキシド)アクリレートあるいはメタオクリレート）であって、カルボン酸官能基を有するモノマーの例としてはアクリル酸および α -カルボキシエチルアクリレートが含まれる；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレンおよびブタジエンのようなビニル型モノマー；ビニルアセテートのようなビニルエステル；アクリロニトリル、無水マレイン酸、ビニルエーテルのようなその他のモノマー；1以上から作られた樹脂粒子。樹脂は、2以上の上記モノマーのコポリマーを含むことができる。

【0064】

好ましいラテックスは、(i)スチレンまたは置換スチレン、(ii)少なくとも一種のアルキルアクリレートまたはメタクリレート、および(iii)ヒドロキシ-官能アクリレートまたはメタクリレートのコポリマーからなる樹脂粒子を含む。

【0065】

ラテックス分散物は、乳化重合では使用しないが、以下のものを含むことができる：ポリエステル、ポリウレタン、炭化水素ポリマー、シリコンポリマー、ポリアミド、エポキシ樹脂および本技術分野で既知のその他の樹脂の分散物。

【0066】

ラテックス分散物中の一次樹脂粒子の平均サイズは、光子相関分光法を用いて測定したところ、好ましくは、200nmより小さく、より好ましくは150nmより小さい。一次樹脂粒子の平均サイズは、例えば、80～120nmの範囲内であってよい。

【0067】

好ましくは、着色料分散物は、水中分散物である。着色料分散物を、本技術分野で既知の方法、好ましくは水性媒体中で界面活性剤と共に着色料を摩砕することによって、製造することができる。

【0068】

代替りの方法として、着色料粒子の水性分散物を、以下の方法での溶液分散法によっても製造できる。ポリマー（例えばポリエステル）を有機溶媒中に溶解する。好ましくは、用いられる溶媒は水に対して非混和性である、ポリマーを溶解する、および/または、比較的容易に蒸留によって除去可能であるべきである。適当な溶媒には、キシレン、酢酸エチルおよび/または塩化メチレンが含まれる。この溶液に、着色料、顔料または染料のいずれかを加える。染料を用いる場合、染料は、単にポリマー溶液中に溶解して、着色した液体溶液になる。顔料を用いる場合、好ましくは、1種類以上の適当な顔料分散剤（イオン性であっても非イオン性であっても良い）と共に加えてもよい。次に、着色ポリマー溶

10

20

30

40

50

液を、界面活性剤を含む水中に分散させ、溶媒を蒸留によって除去して、ポリマー内に溶解または分散した着色料を含む顔料性粒子の水性分散物を残留させる。

【0069】

着色料分散物は、好ましくは、分散物中の着色料粒子を安定化させるイオン界面活性剤を含む。また、必要に応じて、非イオン界面活性剤を着色料分散物中に取り入れてもよい。着色料分散用のイオンおよび非イオン界面活性剤の例は、上記のラテックス分散用のそれと同じである。

【0070】

会合がpHスイッチプロセスによって起こる方法の好ましい一実施態様では、着色料分散物はイオン界面活性剤によって安定化されるが、該イオン界面活性剤は、ラテックス分散物及び任意成分としてのワックス分散物に用いられるイオン界面活性剤と同一の符号を有し、また、pH変化によってイオン形から非イオン形へ（およびその逆へ）変換されることが可能である。

10

【0071】

着色料は、例えば黒など、任意の色であってよい。着色料分散物中に含まれる着色料は、顔料または染料を含んでいてよい。好ましくは、着色料は顔料を含む。この技術分野で公知の任意の好適な顔料を用いることができ、該顔料には、黒色および磁性顔料、例えばカーボンブラック、磁鉄鉱、銅フタロシアニン、キナクリドン、キサントン、モノ-およびジス-アゾ顔料、ナフトール等が含まれる。その他の例としては、CI Pigment Blue 15:3、CI Pigment Red 31、57、81、122、146、147、184または185；CI Pigment Yellow 12、13、17、74、155、180または185が含まれる。完全なカラー印刷では、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックのトナーを用いるのが一般的である。しかしながら、スポットカラーまたはカスタムカラーに適用するための特定のトナーを性製造することも可能である。着色料は、好ましくは、カルボキシ官能化合物、ラテックス、着色料および任意成分としてのワックス分散物（界面活性剤を含む）の固体含量ならびに任意の追加的界面活性剤の合計重量に対して1～15重量%、より好ましくは1.5～10重量%、もっとも好ましくは2～8重量%の量で存在する。この範囲は、有機、非磁性顔料についても妥当する。例えば、磁鉄鉱を磁性充填剤／顔料として用いる場合、典型的にはレベルはより高くなるであろう。

20

30

【0072】

好ましくは、本方法の一実施態様では、着色料分散物は、着色剤をイオン性界面活性剤、任意成分としての非イオン性界面活性剤と共に、粒径が適度に減少するまで摩砕することによって製造される。

【0073】

好ましくは、一次着色料粒子の平均粒径は、光散乱法によって測定することができ、300nmより小さく、より好ましくは200nmより小さく、もっとも好ましくは100nmより小さい。

【0074】

好ましくは、本方法ではワックス分散物を用いる。ワックス分散物は、好ましくは水中分散物である。ワックス分散物は、好ましくは、ワックスを、イオン界面活性剤と共に混合し、分散物中のワックス粒子を安定化させることによって製造する。ワックス分散用のイオンおよび任意成分としての非イオン界面活性剤の例として上記のラテックスおよび着色料分散物と同一のものが挙げられる。

40

【0075】

会合がpHスイッチプロセスによって生じる方法の好ましい一実施態様では、ワックス分散物をイオン界面活性剤で安定化させる。該イオン界面活性剤は、ラテックス分散物および着色料分散物に用いられたイオン界面活性剤と同じ符号を有し、pH変化によって、イオン性から非イオン性形に（およびその逆に）変化させることができる。

【0076】

50

ワックスは、示差走査熱量計(dsc)でピーク位置を測定したところ、融点(mpt)が50～150、好ましくは50～130、より好ましくは50～110、特に65～85であるべきである。mptが150を上回る場合、特に高い印刷密度を使用するときには、低い温度での放出性が劣っている。mptが50を下回る場合、トナーの保存安定性が害され、トナーがOPC又は計測ブレードの膜化現象を示す傾向が強くなる可能性がある。

【0077】

ワックスは、任意の慣用のワックスを含んでよい。例としては、炭化水素ワックス(例えばPolywax(登録商標)400、500、600、655、725、850、1000、2000および3000(Baker Petrolite)のようなポリエチレン;COおよびH₂から製造されるパラフィンワックス、特にParaflint(登録商標)C80およびH1のようなFischer-Tropschワックス(Sasol);CarnaubaおよびMontanワックスのような中性ワックスなどのエステルワックス;アミドワックス;ならびに、これらの混合物が含まれる。炭化水素ワックスは、特にFischer-Tropschワックス、パラフィンワックスおよびポリエチレンワックスが好ましい。Fischer-TropschワックスおよびCarnaubaワックスの混合物、又は、パラフィンワックスとCarnaubaワックスの混合物が特に好ましい。

10

【0078】

本方法に用いられるワックスの量は、好ましくは、カルボキシ官能化合物、ラテックス、着色料およびワックス分散物の固体含量ならびに界面活性剤の合計重量に対して1～30重量%、より好ましくは3～20重量%、特に5～15重量%である。ワックス量レベルが低すぎると、放出性がオイルレス定着には不十分であるかもしれない。ワックス量レベルが高すぎると保存安定性が減少し、膜化現象の問題が起こる。トナーへのワックスの分散もまた重要な要素であり、ワックスは実質的にトナーの表面に存在しないことが好ましい。

20

【0079】

一次ワックス粒子の平均粒径は、光散乱法で測定できるが、分散物中では、好ましくは100nm～2μm、より好ましくは100～800nm、さらに好ましくは150～600nm、特に200～500nmである。ワックス粒径は、トナーへのむらのない着実な取り込みが達成されるように選択される。

30

【0080】

本発明の態様および請求の範囲において、実施態様では、ラテックス分散物、着色料分散物および任意成分としてのワックス分散物は、別個の分散物であり、その後混合される(工程(e))。しかしながら、ある実施態様では、ラテックス分散物、着色料分散物および/またはワックス分散物が一個であり同一となるように、一次樹脂粒子を、一次着色料および/またはワックス粒子のいずれか又は両方と一緒に分散物内で製造することができる。また、一次着色料およびワックス粒子を、一個の分散物中で製造して、着色料分散物およびワックス分散物を一個にして同一にすることも可能である。

40

【0081】

本発明の方法は、さらに、金属アゾ錯体、フェノール性ポリマーおよびカリックスアレン、ニグロシン、第四級アンモニウム塩、ならびにアリアルスルホンのような既知の種類の電荷制御剤(CCA)から選択することができるCCAを供給することを含んでよい。好ましいCCAは無色である。

【0082】

CCAは、工程(a)～(c)の分散物の一つの成分として供給することができ、また、CCAは会合前混合物の一部として、好ましくは溶液またはウェットケーキとして、個別に供給し添加することができる。加えて又は代わりに、CCAをプロセス製造されたトナーに外部から添加してもよく、この場合、好適な高速ブレンダー、例えばNara HybridiserまたはHenschelブレンダーを用いるとよい。CCAを外部から添

50

加する場合は、好ましくは乾燥トナーに添加する。

【0083】

好ましくは、それぞれの分散物は水中分散物である。

【0084】

工程(e)での分散物の混合は、分散物を混合する任意の慣用の方法によって実施することができる。混合は、低せん断条件(例えば、低せん断攪拌手段を使用)、および高せん断条件(例えばローターステーター型ミキサーを使用)を含んでよい。混合分散物を、会合前に、Tgより低い温度に加熱することができる。

【0085】

工程(e)で得られた混合物中の粒子を、工程(f)で、本技術分野で公知の任意の好適な方法によって会合させることができる。例えば、会合を、米国特許第4996127号(日本カーバイド工業)などに記載のように加熱し攪拌することによって、又は、米国特許第4983488号(日立化成工業)などに記載のように無機塩を加えることによって、又は、米国特許第5418108号およびその他多数のXerox社の特許に記載されているように対イオン界面活性剤を含む有機凝析剤の作用によって、生じさせることができる。

【0086】

好ましい方法では、pHスイッチ、即ち、pHを(好ましくは塩基性pHから酸性pHへ、又は、酸性pHから塩基性pHへのいずれかに)変化させることにより会合を生じさせる。このような会合プロセスは、国際公開公報WO98/50828及び同公報WO98/50714に記載されている。この場合には、各分散物中に存在する界面活性剤は、可逆的にイオン化性又は脱イオン化性になり、即ちpHを調節することによってイオン形から非イオン形(およびその逆)に変化できる基を含む。特に好ましい例では、界面活性剤は、カルボン酸基を含み、分散物は中性から高いpH(即ち中性より上)で混合することができ、その後に酸を加えることによりpHを低下させて、界面活性剤を、分散を安定化させるアニオン形から不安定化させる非イオン形に変化させることにより、会合を生じさせる。代わりに、別の好ましい例では、界面活性剤は、第三級アミンの酸性塩である基を含んでよく、分散物は中性から低い(即ち中性より下)pHで混合することができ、その後に塩基を加えることによってpHを上昇させ、界面活性剤を、分散を安定化させるカチオン形から不安定化させる非イオン形に変化させることにより、会合を生じさせる。pHスイッチプロセスは、界面活性剤の非常に効率的な利用を可能にし、全界面活性剤レベルを非常に低く保つことできる。このことは、最終トナー中の残留界面活性剤は問題が多く、特にトナーの荷電性に影響を与える(特に高湿度で)可能性があるため、好都合である。加えて、そのような方法は、いくつかの先行技術の方法に必要とされよう大量の塩を必要とせず、後に洗浄除去を行う必要もない。

【0087】

攪拌および混合は、好ましくは、会合工程の間中に行われる。

【0088】

会合工程は、好ましくは、ラテックス中の樹脂のTg値より下で行われる。

【0089】

会合工程(f)の後、方法は、好ましくは、会合した混合物を(好ましくは樹脂粒子のTgより下の温度で)加熱および/または攪拌するさらなる工程(g)を含む。好ましくは、会合した混合物のそのような加熱および/または攪拌は、ゆるい凝集を形成する原因となる。凝集は、樹脂、着色料および任意成分としてのワックスの一次粒子を含む混合粒子である。好ましくは、凝集は、粒径が1~20μm、より好ましくは2~20μmである。ひとたび望ましい凝集粒径が確立されたならば、更なる凝集の成長が起こらないように、凝集を安定化することができる。この安定化は、例えば、さらなる界面活性剤を添加することによって、および/または、本技術分野で公知(例えばWO98/50828)のとおりに、pHスイッチプロセスを会合に用いてpHを変化させることによって、実施することができる。

【0090】

会合工程(f)、並びに、必要に応じて、望ましい粒径を確立するための加熱および/または攪拌を行う更なる工程(g)の後、次に、工程(h)で温度を樹脂のT_gより高く上げて、トナー粒子を形成することができる。工程(h)は、例えば、それぞれの凝集体内部および/または凝集体間にトナー粒子の融合をもたらし、トナー粒子を形成する。トナー粒子は、典型的には、平均粒径が2~20 μm、より好ましくは4~10 μm、さらにより好ましくは5~9 μm、もっとも好ましくは6~8 μmである。T_gより上へ加熱するこの工程の間、温度および加熱時間を選択することによって、トナーの形状を調節することができる。

【0091】

次に、トナー粒子の分散物を冷却し、その後に電子写真用トナーとして用いるために、トナー粒子を(例えばろ過により)回収することができる。その後、トナーを、必要に応じて洗浄(例えば少なくともいくつかの界面活性剤を除去)し、さらに/または必要に応じて本技術分野で公知の方法を用いて乾燥させてもよい。洗浄工程は、例えば、水または希酸あるいは希塩基で洗浄することを含んでよい。洗浄工程は、典型的には、プロトン形または塩の形で存在するカルボキシ官能化合物の任意の一部(好ましくは大部分)を除去する。かくして、金属錯体の形でないカルボキシ官能化合物を本発明の方法に用いてることにより、狭い粒径分布を有するトナーの生成を促進するが、実質的には洗浄工程後に最終トナー中には残留しない。

【0092】

トナー粒子、特に回収された乾燥トナー粒子を、本技術分野で公知のように、1種類以上の表面添加剤と混合して、トナーの粉末流動性を改善、又は、摩擦帯電性を調整することができる。典型的な表面添加剤には、限定するものではないが、シリカ、チタニアおよびアルミナのような金属酸化物、高分子ビーズ(例えば、アクリルまたはフルオロポリマービーズ)、ならびに金属ステアレート(例えば、ステアリン酸亜鉛)が含まれる。また、スズ酸化物を基材とした粒子(例えばアンチモンスズ酸化物またはインジウムスズ酸化物が含まれる)を含む伝導性添加剤粒子を用いることができる。

【0093】

個々の表面添加剤は、ブレンドされていないトナー(即ち表面添加剤を添加する前のトナー)の重量に対して0.1~5.0重量%、好ましくは0.2~3.0重量%、より好ましくは0.25~2.0%で用いることができる。用いられる表面添加剤の全量は、ブレンドされていないトナーの重量に対して約0.1~約10重量%、好ましくは約0.5~5.0重量%であってよい。

【0094】

添加剤は、例えば、Henschel blender、Nara HybridiserまたはCyclomix Blender(Hosokawa)を用いて、トナーとブレンドすることによって添加することができる。

【0095】

前記表面添加剤の粒子、例えば、シリカ、チタニアおよびアルミナなどは、例えば、シランおよび/またはシリコーンポリマーと反応させることによって、疎水性にすることができる。疎水化基の例としては、アルキルハロシラン、アリールハロシラン、アルキルアルコキシシラン(例えばブチルトリメトキシシラン、イソ-ブチルトリメトキシシランおよびオクチルトリメチルシラン)、アリールアルコキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ジメチルポリシロキサンおよびオクタメチルシクロテトラシロキサンなどが挙げられる。その他の疎水化基には、アミン基またはアンモニウム基を含む基が含まれる。疎水化基の混合物(例えばシリコーン基およびシラン基、またはアルキルシランおよびアミノアルキルシランの混合物)を用いることもできる。

【0096】

疎水化シリカの例には、日本エアロジル社、Degussa、Wacker-Chemie及びCabot Corporationから商品として入手できるものが含まれる。

具体例としては、ジメチルジクロロシラン（例えば、DegussaからのAerosil（登録商標）R972、R974、R976）との反応によって作られるシリカ；ジメチルポリシロキサン（例えば、DegussaからのAerosil（登録商標）RY50、NY50、RY200、RY200S および R202）との反応によって製造されるシリカ；ヘキサメチルジシラザン（例えば、DegussaからのAerosil（登録商標）RX50、NAX50、RX200、RX300、R812およびR812S）との反応によって製造されるシリカ；アルキルシラン（例えば、DegussaからのAerosil（登録商標）R805およびR816）との反応によって製造されるシリカ；ならびにオクタメチルシクロテトラシロキサン（例えば、DegussaからのAerosil（登録商標）R104およびR106）との反応によって製造されるシリカが含まれる。

10

【0097】

適当な表面添加剤（特にシリカ）の一次粒径は、典型的には5～200nm、好ましくは7～50nmである。添加剤（特にシリカ）のBET表面積は10～350m²/g、好ましくは30～300m²/gであってよい。異なる粒径および/または異なる表面積を有する添加剤（特にシリカ）の組み合わせを用いてよい。

【0098】

単一のブレンド工程で異なるサイズの添加剤をブレンドすることは可能であるが、個別のブレンド工程でブレンドすることが好ましい。この場合、大きい添加剤を小さい添加剤より前又は後にブレンドしてよい。さらに、二工程でのブレンドを用いることが好ましく、その工程の少なくとも一つは、異なる粒径の添加剤の混合物を用いる。例えば、低粒径の添加剤を第一工程で用い、異なる粒径の添加剤混合物を第二工程で用いることができる。

20

【0099】

チタニアを用いる場合には、例えばアルキルシランおよび/またはシリコーンポリマーとの反応により、疎水化されたグレード品を用いることが好ましい。チタニアは、結晶であっても無定形であってもよい。結晶の場合、チタニアはルチル、アナターズ又はその2相の混合物から構成され得る。例として、日本エアロジル社製のグレードT805またはNKT90、およびチタン工業社製のSTT-30Aが含まれる。

【0100】

アルミナでは親水性または疎水性のグレードを用いることができる。その例としては、DegussaからのAluminium Oxide Cが挙げられる。

30

【0101】

シリカおよびチタニアの組み合わせ、またはシリカ、チタニアおよびアルミナの組み合わせを用いることがしばしば好まれる。上記のような、大きいシリカと小さいシリカの組み合わせを、チタニア、アルミナと一緒に、またはチタニアとアルミナのブレンド物と一緒に用いることもできる。また、シリカ単独で用いることもしばしば好まれる。その場合、上記のように、大きいシリカと小さいシリカの組み合わせを用いてすることができる。

【0102】

表面添加剤の好ましい組成物には、以下の組成物が挙げられる：

40

疎水化シリカ；

大粒径および小粒径のシリカの組み合わせ（該シリカは所望により疎水化されたものでよい）；

疎水化シリカならびに疎水化チタンおよび親水性あるいは疎水化アルミナの片方または両方；

上記のような、大粒径シリカおよび小粒径シリカの組み合わせ；ならびに

疎水化チタニアおよび親水性あるいは疎水化アルミナの一方または両方。

【0103】

高分子ビーズまたはステアリン酸亜鉛を用いてトナーの転写効率またはクリーニング効率を改善することができる。電荷制御剤（CCAs）を外部組成物（即ち表面添加剤組成

50

物)に加えて、電荷レベル (charge level) またはトナーの帯電率 (charging rate) を調節することができる。

【0104】

本発明の方法は、特に、狭い粒径分布の生成に好適である。

【0105】

本発明の更なる態様では、本発明の方法によって得られるトナーが供給され、該トナーは平均粒径が $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内であり、 GSD_n 値が 1.30 より大きくない。

【0106】

トナーの平均粒径は、好ましくは $4 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは $5 \sim 9 \mu\text{m}$ 、もっとも好ましくは $6 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲である。以下に定義されるような平均粒径および粒径分布 (GSD_n および GSD_v) は、 $100 \mu\text{m}$ 孔を有する *Coulter* (登録商標) カウンターを用いて測定したサイズを指す。例えば、米国特許第 $4,985,327$ 号に記載されているように、*Coulter* (登録商標) カウンター測定の結果を得るために別のトナー製造法を用いることに気づくであろう。しかし、*Coulter* (登録商標) カウンター測定は、本発明プロセスの融合工程後に生成されたトナー粒子の分散物を分析することにより、本発明では簡便に実施することができる。

10

【0107】

GSD_n 値は、以下の式：

$$GSD_n = D_{50} / D_{15.9}$$

(式中、 D_{50} は、トナー粒子数の 50% が該値より下の値を持つ粒径であり、 $D_{15.9}$ は、トナー粒子数の 15.9% が該値より下の値を有する粒径である。) によって定義される。

20

【0108】

好ましくは GSD_n 値は、 1.28 以下、より好ましくは 1.25 以下である。

【0109】

GSD_v は、以下の式：

$$GSD_v = D_{84.1} / D_{50}$$

(式中、 $D_{84.1}$ は、トナー粒子の数の 84.1% が該値より下の値を持つ粒径であり、 D_{50} は、トナー粒子の数の 50% が該値より下の値を持つ粒径である。) によって定義される。

30

【0110】

好ましくは、 GSD_v 値は、 1.30 以下、より好ましくは 1.25 以下、さらにより好ましくは 1.23 以下、もっとも好ましくは 1.20 以下である。

【0111】

本発明のトナーの GSD_n 値および GSD_v 値は、上記のような $100 \mu\text{m}$ の孔を用いる *Coulter* (登録商標) Counter によって得られた粒径分布から算出される。例えば、*Coulter* (登録商標) Multisizer II 装置を用いることができる。

【0112】

本発明のトナーの低い GSD_n および GSD_v は、特に、トナーがより均一な電荷分布を持ち、改善された画像品質がもらされること、膜化現象傾向が低いことを示している。

40

【0113】

本発明のトナーは、好ましくは、Flow Particle Image Analyser によって測定したところ、 0.90 以上、より好ましくは 0.93 以上の平均真円度 (定義は下記のとおり) を有する。

【0114】

さらに好ましくは、トナー粒子の形状計数 $SF1$ (定義は下記のとおり) は、 165 以下、より好ましくは 155 以下である。

【0115】

さらに好ましくは、トナー粒子の形状計数 $SF2$ (定義は下記のとおり) は、 155 以下

50

、より好ましくは 145 以下である。

【0116】

また、融合段階後のトナーの平滑度は、例えば BET 法によって、トナーの表面積を測定することによって評価できる。非ブレンドトナーの BET 表面積は、 $0.5 \sim 1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にある。

【0117】

上記形状特性を有するトナーは、光導電体から基板へ（または中間転写ベルトまたはローラーへ）の高い転写効率、ある場合には 100% に近い転写効率を持つことが分かった。

【0118】

トナーの形状は、Flow Particle Image Analyser (Sysmex FPIA) を用いることによって、および走査電子顕微鏡 (SEM) によって生じた像の解析によって、測定できる。

【0119】

真円度は、

$$L_0 / L$$

（式中、 L_0 は、粒子に対して等価な面積の円形の円周であり、 L は粒子自身の周囲の長さである。）

の比率として定義される。

【0120】

形状係数 (SF1) は、

$$SF1 = (ML)^2 / A \times 100 / 4 \times 100$$

（式中、 ML はトナーの最大長であり、 A は投影面積である。）

として定義される。

【0121】

形状係数 SF2 は：

$$SF2 = P^2 / A \times 100 / 4 \times 100$$

（式中、 P はトナー粒子の周囲であり、 A は投影面積である。）

として定義される。

【0122】

おおよそ 100 粒子の平均をとり、トナーの形状係数 (SF1、SF2) を測定する。

【0123】

機械的クリーニング装置を用いていないプリンターまたは複写機用トナーを設計する場合、実質的に球形の形状が得られるまで、例えば平均真円度が少なくとも 0.98 になるまでトナーを融合させることが好ましいかもしれない。しかしながら、機械的クリーニング装置を用いて像転写後に光導電体から残余トナーを除去するプリンターまたは複写機に用いるためにトナーを設計する場合、平均真円度が 0.90 ~ 0.99、好ましくは 0.93 ~ 0.98、より好ましくは 0.94 ~ 0.98、さらにより好ましくは 0.96 ~ 0.94 の範囲であり、SF1 が 105 ~ 165、好ましくは 105 ~ 155、より好ましくは 105 ~ 150、さらにより好ましくは 105 ~ 145 であり、SF2 は 105 ~ 155、好ましくは 105 ~ 145、より好ましくは 105 ~ 140、さらにより好ましくは 105 ~ 135 であるような、平滑であるが球状でない形状を選択することが好ましいかもしれない。平滑であるが球状でない形状では、SF1 は、特に好ましくは 130 ~ 150 であり、もっとも好ましくは 135 ~ 145 であり、また、SF2 は、特に好ましくは 120 ~ 140 であり、もっとも好ましくは 125 ~ 135 である。

【0124】

ワックスを本発明の方法に用いてトナーを得る場合、ワックスは、好ましくは、トナー内、平均直径 $2 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1.5 \mu\text{m}$ 以下のドメインに存在する。好ましくは、ワックスドメインは、平均直径 $0.5 \mu\text{m}$ 以上のドメインである。ワックスドメインの平均径が $2 \mu\text{m}$ を上回る場合、印刷されたフィルムの透明度が減少し、保存安定性も減少

10

20

30

40

50

する可能性がある。ドメイン径の値は、好ましくは、透過型電子顕微鏡によってトナーの断面を分析することによって測定される値である。好ましくは、ワックスは、実質上トナーの表面には存在しない。

【0125】

トナーを1成分または2成分現像法で用いることができる。2成分現像の場合、トナーを好適なキャリアビーズと混合する。

【0126】

好都合なことに、トナーは、放出オイル(release oil)を塗布しない加熱定着ローラーを用いて低温で基板に定着できるようにしてもよく、広範な定着温度および速度で、さらに広範なトナー印刷密度で、定着ローラーから放出されるようにしてもよい。さらに、好ましくは、本発明のトナーは、光導電体(OPC)の背景現像を生じさせず、好ましくは、計測ブレードまたは現像ローラー(1成分装置用)あるいはキャリアビーズ(2成分装置用)、または光導電体の膜化現象を生じさせない。

10

【0127】

好ましくは、本発明のトナーを用いる印刷物のヘーズ値(haze values)は、定着温度によってあまり変動しない。ヘーズを、分光光度計、例えば、Minolta CM-3600d、ASTM D 1003を用いて評価してもよい。好ましくは、印刷密度1.0 mg/cm²でのヘーズは40より低く、好ましくは30より低く、定着温度130および160でのヘーズ値の比は、好ましくは、1.5以下、より好ましくは1.3以下、もっとも好ましくは1.2以下である。

20

【0128】

本発明は、特に電子複写機または方法での使用に適し、該方法では電子複写デバイスの1個以上の下記ハードウェア条件が妥当する：

- i) 装置が現像ローラーおよび計測ブレードを含む(即ちトナーは1成分トナーである)；
- ii) 装置が光導電体から廃トナーを機械的に除去するためのクリーニング装置を含む；
- iii) 光導電体が接触帯電手段によって帯電させられる；
- iv) 接触現像が起こる、または接触現像部材が存在する；
- v) オイルレス定着ローラーを用いる；
- vi) 上記装置は、タンデム機を含む、4色プリンターまたはコピー機である。

30

【0129】

好ましくは、本発明は多くの要求を同時に満たすトナーを提供する。トナーは、特に、1成分電子複写機での使用に好都合であり、高分解能像の形成、広範囲の融合温度および印刷密度でのオイルレス定着ローラーからの放出、広範囲の定着温度および印刷密度でのOHPスライドへの高い透明度、高い転写効率および光電導体からの任意の残余トナーを洗浄する能力、並びに、長時間印刷運転中での計測ブレード、現像ローラー及び光電導体の膜化現象の不発生を実証することができる。

【0130】

本明細書の記述およびクレームを通して、用語「含む」は、「包含するが、限定するものではない」ことを意味し、その他の成分および/または工程を除外することを意図するものではない(除外しない)。

40

【0131】

文脈が明示的にそうではないと表示しない限りは、本明細書中の用語の複数形は、単数形と含むものと解釈されるべきであり、その逆も成り立つ。

【0132】

本発明の前述の実施態様の変更が、本発明の範囲内にある限りにおいて、可能であることは理解されるであろう。特段の断りのない限り、本明細書中に開示された個々の特徴事項は、同一、等価または類似の目的を満たす別の特徴によって置換してもよい。このように、特段の断りのない限り、開示された個々の特徴事項は、一般的な一連の等価または類似の特徴事項の一例示にすぎない。

50

【0133】

本明細書中に開示された全特徴事項を、少なくともいくつかのそのような特徴事項および/または工程が互いに排他的である組み合わせを除いて、任意に組み合わせることができる。特に、本発明の好ましい特徴事項は、本発明の全態様に適用することができ、任意の組み合わせで用いてよい。同様に、本質的でない組み合わせとして記載された特徴事項を、別々に（組み合わせずに）用いてもよい。

【0134】

上記の特徴事項、特に好ましい実施態様の多くは、それ自身で発明を構成しており、本発明の実施態様の単なる一部分として発明を構成するものではない。現在権利請求されている任意の発明に加えて又はその代わりとして、これらの特徴事項について独立的保護を求めることもできることが理解されるであろう。

10

【0135】

本発明は、以下の実施例によって説明されるが、実施例は、本発明の範囲を制限するものではない。％又は部はすべて、特段の断りのない限り、重量％又は部を意味する。これらの実施例中の分散物に対して引用される固体含量には、分散物中に存在する任意の界面活性剤が含まれる。

【実施例】

【0136】

実施例 1 . ラテックスの製造実施例 1 . 1 : 低分子量ラテックス (a - 1) の合成

低分子量樹脂を、乳化重合によって合成した。用いたモノマーは、スチレン（全モノマーの 83.2 重量％）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（3.5 重量％）およびアクリルエステルモノマー（13.3 重量％）であった。過硫酸アンモニウム（モノマー上に 0.5 重量％）を、開始剤として用い、チオール連鎖移動剤の混合物（モノマー上に 4.5 重量％）を連鎖移動剤として用いた。界面活性剤は、A k y p o（登録商標）R L M 100（カルボキシル化アルキルエトキシレート、即ちカルボキシ官能界面活性剤、K a o から入手できる、モノマー上に 3.0 重量％）であった。エマルジョンは、粒径が 77 nm、T g 中間点が（示差走査熱量計（d s c）で測定したところ）59 であった。ポリスチレン標準に対する G P C 分析では、M n = 6,300、M w = 14,400、M w / M n = 2.29 を有する樹脂であることが示された。ラテックス分散物（a - 1）の固体含量は 30 重量％であった。

20

30

【0137】

実施例 1 . 2 : 低分子量ラテックス (a - 2) の合成

低分子量樹脂を、乳化重合によって合成した。用いたモノマーは、スチレン（83.2 重量％）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（3.5 重量％）およびアクリル酸エステルモノマー（13.3 重量％）であった。過硫酸アンモニウム（モノマーの 0.5 重量％）を開始剤として用い、チオール連鎖移動剤の混合物（モノマーの 4.5 ％）を連鎖移動剤として用いた。界面活性剤は、A k y p o（登録商標）R L M 100（モノマー上に 3.0 重量％）であった。エマルジョンは、粒径 89 nm であり、T g 中間点が（示差走査熱量計（d s c）によって測定したところ）57 であった。ポリスチレン標準に対する G P C 分析では、M n = 6,200、M w = 14,800、M w / M n = 2.39 を有する樹脂であることが示された。ラテックス分散物（a - 2）の固体含量は 30.6 重量％であった。

40

【0138】

実施例 1 . 3 : 中分子量ラテックス (a - 3) の合成

バイモーダル分子量分布のラテックスを、2段階重合法によって製造するが、高分子量部分を連鎖移動剤の不存在下で製造し、低分子量部分の分子量を 2.5 重量％の混合チオール連鎖移動剤を用いて減少させた。過硫酸アンモニウム（モノマー上に 0.5 重量％）を、開始剤として用い、界面活性剤は、A k y p o（登録商標）R L M 100（モノマー上に 3.0 重量％）であった。低分子量部分のモノマー組成は、スチレン（82.5 ％）、

50

2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2.5%)およびアクリル酸エステルモノマー(15.0%)であった。モノマー組成全体は、スチレン(73.85重量%)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(6.25重量%)およびアクリル酸エステルモノマー(19.9重量%)であった。エマルジョンは、粒径81nmであった。ポリスチレン標準に対するGPC分析では、樹脂は $M_n = 33,000$ 、 $M_w = 704,000$ 、 $M_w/M_n = 21.3$ であることが示された。ラテックス分散物(a-3)の固体含量は39.9重量%であった。

【0139】

実施例1.4：中分子量ラテックス(a-4)の合成

バイモーダル分子量分布のラテックスを、2段階重合法によって製造すが、高分子量部分を連鎖移動剤不存在下で製造し、低分子量部分の分子量は、2.5重量%の混合チオール連鎖移動剤を用いることによって減少させた。過硫酸アンモニウム(モノマー上に0.5重量%)を、開始剤として用い、界面活性剤は、Akypo(登録商標)RLM100(モノマー上に3.0重量%)であった。低分子量部分のモノマー組成は、スチレン(82.5%)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2.5%)およびアクリル酸エステルモノマー(15.0%)であった。モノマー組成全体は、スチレン(73.85重量%)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(6.25重量%)およびアクリル酸エステルモノマー(19.9重量%)であった。エマルジョンは、粒径82nmであった。ポリスチレン標準に対するGPC分析では、樹脂は $M_n = 20,000$ 、 $M_w = 679,000$ 、 $M_w/M_n = 34.0$ であることが示された。ラテックス分散物(a-4)の固体含量は40重量%であった。

【0140】

実施例2. 顔料分散物

実施例2.1：マジェンタ顔料分散物(b-1)

CI Pigment Red 122の分散物を用いた。顔料を、分散剤としてのAkypo(登録商標)RLM100(Kao)およびSolspersse(登録商標)27000(Noveon)と共に、ビーズミルを用いて水中で摩砕した。分散物の固体含量は28.6重量%であった。

【0141】

実施例2.2：シアン顔料分散物(b-2)

Pigment Blue 15:3の分散物を用いた。顔料を、分散剤としてのAkypo(登録商標)RLM100およびSolspersse(登録商標)27000と共に、ビーズミルを用いて水中で摩砕した。分散物の固体含量は27.3重量%であった。

【0142】

実施例2.3：マジェンタ顔料分散物(b-3)

Pigment Red 122の分散物を用いた。顔料を、分散剤としてのAkypo(登録商標)RLM100およびSolspersse(登録商標)27000と共に、ビーズミルを用いて水中で摩砕した。分散物の固体総量は28.8重量%であった。

【0143】

実施例3. ワックス分散物

実施例3.1：ワックス分散物(c-1)

80重量部のParaflint C80および20部のcamauaワックスを含むワックス混合物を、Akypo(登録商標)RLM100と共に、水中で融合分散した。分散物の固体含量は25.4%であった。

【0144】

実施例3.2：ワックス分散物(c-2)

80重量部のParaflint C80および20部のcamauaワックスを含むワックス混合物を、Akypo(登録商標)RLM100(Kao)と共に、水中で融合分散した。固体総量は25.25%であった。

【0145】

10

20

30

40

50

実施例 4 . カルボキシ官能化合物のウェットケーキ実施例 4 . 1 : カルボキシ官能化合物のウェットケーキ (d - 1)

水中の BONT RON E 8 8 (登録商標) (O r i e n t より入手) のウェットケーキ (d - 1) を用いた。固体 (BONT RON E 8 8) 含量は 2 1 . 4 % であった。BONT RON E 8 8 は、アルキルサリチル酸化合物のアルミニウム錯体 (すなわち式 1 のカルボキシ官能化合物の錯体形) である。

【 0 1 4 6 】

実施例 4 . 2 : ウェットケーキ (d - 2)

水中の BONT RON E 8 8 (O r i e n t より入手) のウェットケーキ (d - 2) を用いた。固体 (BONT RON E 8 8) 含量は 1 6 . 4 5 % であった。

10

【 0 1 4 7 】

実施例 5 . トナーの製造実施例 5 . 1 : トナー 1 (比較例)混合工程 :

ラテックス (a - 1) (6 1 0 . 3 g)、ラテックス (a - 4) (7 0 . 4 g)、顔料分散物 (b - 3) (3 6 . 5 g)、ワックス分散物 (c - 2) (1 1 8 . 8 g) および水 (1 4 1 5 g) を混合し攪拌した。

【 0 1 4 8 】

会合および粒子の成長 :

混合物の温度を 3 7 に上昇させた。2 9 0 秒にわたって、混合分散物を高せん断ミキサーを通して循環し、4 % 硫酸 (2 5 0 g) を高せん断ミキサーに加えて、分散物を容器に戻した。p H を 1 . 7 に下げた。次の 1 7 5 分間、混合物を (最高温度が 5 8 . 1 になるように) 加熱した。次に混合物を 5 0 に冷却した。水酸化ナトリウム (0 . 5 M) の溶液を 1 4 分にわたって加え、p H を 7 に上げた。

20

【 0 1 4 9 】

融合工程 :

次に、混合物の温度を 1 2 0 に上昇させ、混合物を全体で 6 0 分間攪拌しながらこの温度に保ち、後に室温に冷却した。C o u l t e r C o u n t e r (登録商標) 分析により、平均粒径は 7 . 2 μ m であり、G S D_v は 1 . 3 1、G S D_n は 1 . 4 1 であることが示された。顕微鏡分析により、トナー粒子が均一サイズであり、形状はわずかに不規則であることが示された。

30

【 0 1 5 0 】

実施例 5 . 2 : トナー 2 (比較例)混合工程 :

ラテックス (a - 1) (7 8 3 . 9 g)、ラテックス (a - 3) (9 0 . 4 g)、顔料分散物 (b - 1) (4 7 . 8 g)、ワックス分散物 (c - 1) (1 5 3 . 7 g)、ウェット-ケーキ (d - 1) (1 5 . 5 g) および水 (1 1 2 8 . 9 g) を混合し攪拌した。カルボキシ官能化合物 (BONT RON E 8 8) の総含量は、化合物ならびにラテックス、顔料およびワックス分散物の固体含量の合計重量に対して 1 重量% であった。

【 0 1 5 1 】

会合および粒子の成長 :

混合物の温度を 3 7 に上昇させた。2 7 0 秒にわたって、混合物は高せん断ミキサーを通して循環され、4 % 硫酸 (2 8 0 g) を高せん断ミキサーに加えて、混合物を容器に戻した。酸を加えることによって p H を 1 . 8 5 に低下させた。次の 1 7 5 分間、混合物を最高温度が 5 5 . 4 になるように加熱した。次に混合物を 5 0 に冷却した。水酸化ナトリウム溶液 (0 . 5 M) を 1 3 分にわたって加え、p H を 7 に上昇させた。

40

【 0 1 5 2 】

融合工程 :

次に、混合物の温度を 1 2 0 に上昇させ、混合物を全体で 6 0 分間攪拌しながらこの温度に保ち、後に室温に冷却した。1 0 0 μ m 孔を用いた分散物中のトナー粒子の C o u

50

l t e r C o u n t e r (登録商標) 分析により、平均粒径は $6.1 \mu\text{m}$ であり、 GSD_v は 1.25 、 GSD_n は 1.39 であることが示された。顕微鏡分析により、トナー粒子が均一サイズであり、形状はわずかに不規則であることが示された。

【0153】

実施例 5.3 : トナー 3

混合工程 :

ラテックス (a - 1) (937.9 g)、ラテックス (a - 3) (108.2 g)、顔料分散物 (b - 1) (58.8 g)、ワックス分散物 (c - 1) (190 g)、ウェット-ケーキ (d - 1) (62.2 g) および水 (836.7 g) を混合し攪拌した。カルボキシ官能化合物 (BONT RON E 88) の総含量は、化合物ならびにラテックス、顔料およびワックス分散物の固体含量の合計重量に対して 3.3 重量%であった。

10

【0154】

会合および粒子の成長 :

混合物の温度を 37°C に上昇させた。 300 秒にわたって、混合した分散物を高せん断ミキサーを通して循環し、 4% 硫酸 (280 g) を高せん断ミキサーに加えて、分散物を容器に戻した。pH を 2.28 に低下させた。次の 188 分間、混合物を加熱した (実験上、最高温度は 57.8°C であった)。次に混合物を 50°C に冷却した。水酸化ナトリウム溶液 (0.5 M) を 17 分かけて加え、pH を 7 に上昇させた。

【0155】

融合工程 :

次に、混合物の温度を 120°C に上昇させ、全体で 60 分間攪拌しながらこの温度に保ち、後に室温に冷却した。 $100 \mu\text{m}$ 孔を用いた分散物中のトナー粒子の Coulter Counter (登録商標) 分析により、平均粒径は $6.3 \mu\text{m}$ であり、 GSD_v は 1.21 、 GSD_n は 1.26 であることが示された。顕微鏡分析により、トナー粒子が均一サイズであり、形状はわずかに不規則であることが示された。

20

【0156】

実施例 5.4 : トナー 4

混合工程 :

ラテックス (a - 1) (938 g)、ラテックス (a - 3) (108.2 g)、顔料分散物 (b - 1) (58.8 g)、ワックス分散物 (c - 1) (189.1 g)、ウェット-ケーキ (d - 1) (62.2 g)、Ak y p o (登録商標) R L M 100 (20 g 、 40% 固体) および水 (843.68 g) を混合し攪拌した。カルボキシ官能化合物 (BONT RON E 88) の総含量は、化合物、ラテックス、顔料およびワックス分散物の固体含量ならびに追加の界面活性剤 (Ak y p o (登録商標) R L M 100) 合計重量に対して 3.2 重量%であった。

30

【0157】

会合および粒子の成長 :

混合物の温度を 37°C に上昇させた。 270 秒にわたって、混合物を高せん断ミキサーを通して循環し、 4% 硫酸 (280 g) を高せん断ミキサーに加えて、混合物を容器に戻した。酸を加えて pH を 2.06 に下げた。次の 220 分間、最高温度 56.4°C まで、混合物を加熱した。次に混合物を 50°C に冷却した。水酸化ナトリウム溶液 (0.5 M) を 11 分かけて加え、pH を 7 に上昇させた。

40

【0158】

融合工程 :

次に、混合物の温度を 120°C に上昇させ、全体で 60 分間攪拌しながらこの温度に保ち、後に室温に冷却した。 $100 \mu\text{m}$ 孔を用いて、生成した分散物中のトナー粒子の Coulter Counter (登録商標) を分析したところでは、平均粒径は $6.3 \mu\text{m}$ であり、 GSD_v は 1.25 、 GSD_n は 1.25 であることが示された。顕微鏡分析により、トナー粒子が均一サイズであり、形状はわずかに不規則であることが示された。

【0159】

50

実施例 5.5 : トナー 5混合工程 :

ラテックス (a - 2) (1482 . 8 g)、顔料分散物 (b - 2) (84 . 4 g)、A k y p o R L M 100 (40 g、水中 40 % 固体)、ウェットケーキ (d - 2) (97 . 3 g) および水 (1110 . 7 g) を混合し攪拌した。カルボキシ官能化合物 B O N T R O N E 88 の総含量は、B O N T R O N E 88、ラテックスおよび顔料分散物の固体含量ならびにさらなる A k y p o (登録商標) 界面活性剤の合計重量に対して 3 . 2 重量%であった。

【 0 1 6 0 】会合および粒子の成長 :

混合物の温度を 48 . 4 に上げた。325 秒にわたって、混合物を高せん断ミキサーを通して循環し、4 % 硫酸 (225 g) を高せん断ミキサーに加えて、混合物を容器に戻した。酸を加えて pH を 2 . 36 に下げた。次の 176 分間、最高温度 59 . 7 まで混合物を加熱した。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液 (10 % 溶液、120 . 0 g) を加え、その後、希水酸化ナトリウム水溶液で pH を 7 に上昇させた。

【 0 1 6 1 】融合工程 :

次に、温度を 120 に上昇させ、さらに 45 分間この温度に保ち、その後室温に冷却した。生成したトナー粒子の C o u l t e r C o u n t e r (登録商標) 分析により、平均粒径は 7 . 8 μ m であり、G S D_v は 1 . 19、G S D_n は 1 . 23 であることが示された。顕微鏡分析により、トナー粒子が均一サイズであり、平滑な「ポテト」形であることが示された。

【 0 1 6 2 】実施例 5.6 : トナー 6混合工程 :

ラテックス (a - 2) (1575 g)、顔料分散物 (b - 2) (91 . 0 g)、A k y p o R L M 100 (40 g、水中 40 % 固体)、ウェットケーキ (d - 2) (103 . 3 g) および水 (982 g) を混合し攪拌した。カルボキシ官能化合物 B O N T R O N E 88 の総含量は、B O N T R O N E 88、ラテックスおよび顔料分散物の固体含量ならびに追加の A k y p o (登録商標) 界面活性剤の合計重量に対して 3 . 2 重量%であった。

【 0 1 6 3 】会合および粒子の成長 :

混合物の温度を 43 に上昇させた。300 秒にわたって、混合物を高せん断ミキサーを通して循環し、4 % 硫酸 (250 g) を高せん断ミキサーに加えて、混合物を容器に戻した。酸を加えて pH を 2 . 01 に低下させた。次の 190 分間、最高温度 60 . 5 まで混合物を加熱した。次にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液 (10 % 溶液、127 . 5 g) を加え、次に希水酸化ナトリウム溶液で pH を 7 に上昇させた。

【 0 1 6 4 】融合工程 :

次に、温度を 125 に上昇させ、さらに 45 分間攪拌しながらこの温度に保ち、その後室温に冷却した。生成したトナー粒子の C o u l t e r C o u n t e r (登録商標) 分析により、平均粒径は 7 . 1 μ m であり、G S D_v は 1 . 18、G S D_n は 1 . 20 であることが示された。顕微鏡分析では、トナー粒子が均一サイズであり、平滑な「ポテト」形であることが示された。

【 0 1 6 5 】実施例 5.7 : トナー 7混合工程 :

ラテックス (a - 1) (976 . 6 g)、ラテックス (a - 4) (112 . 7 g)、顔料分散物 (b - 3) (58 . 33 g)、ワックス分散物 (c - 2) (190 . 1 g)、A

10

20

30

40

50

k y p o R L M 1 0 0 (2 0 g、4 0 % 固体) および水 (6 9 8 . 8 g) を混合し攪拌した。分離ボトル中で 2 - ヒドロキシ - 3 - ナフトエ酸 (1 3 . 3 2 g) を 1 5 0 . 3 2 g の水酸化ナトリウム (0 . 5 M) 中に溶解した。次に得られた溶液をラテックス、顔料およびワックス混合物に加えた。これにより、カルボキシ官能化合物 (2 - ヒドロキシ - 3 - ナフトエ酸塩) の総含量は、カルボキシ官能化合物、ラテックスおよび顔料およびワックス分散物の固体含量ならびに追加の界面活性剤 (A k y p o (登録商標) R L M 1 0 0) の合計重量に対して 3 . 1 重量%であった。

【 0 1 6 6 】

会合および粒子の成長 :

混合物の温度を 3 7 に上昇させた。2 9 0 秒にわたって、混合分散物を高せん断ミキサーを通して循環させ、4 % 硫酸 (2 8 0 g) を高せん断ミキサーに加えて、混合物を容器に戻した。p H を 2 . 1 に低下させた。次の 1 7 5 分間、(最高温度 5 8 . 1 まで) 混合物を加熱した。次に混合物を 5 0 に冷却した。水酸化ナトリウム溶液 0 . 5 M を 1 6 分かけて加え、p H を 7 に上げた。

10

【 0 1 6 7 】

融合工程 :

次に、混合物の温度を 1 2 0 に上昇させ、全体で 6 0 分間攪拌しながらこの温度に保ち、その後室温に冷却した。C o u l t e r C o u n t e r (登録商標) 分析により、平均粒径は 7 . 0 μ m であり、G S D_v は 1 . 2 4、G S D_n は 1 . 2 3 であることが示された。顕微鏡分析により、トナー粒子が均一サイズであり、わずかに不規則な形状であることが示された。

20

【 0 1 6 8 】

実施例 5 . 8 : トナー 8

混合工程 :

ラテックス (a - 1) (9 7 6 . 4 g)、ラテックス (a - 4) (1 1 2 . 7 g)、顔料分散物 (b - 2) (5 8 . 4 g)、ワックス分散物 (c - 2) (1 9 0 . 1 g)、A k y p o R L M 1 0 0 (2 0 g、4 0 % 固体) および水 (7 3 5 . 0 g) を混合し攪拌した。

【 0 1 6 9 】

別のボトルで、3 , 5 - ジ - tert ブチルサルチル酸 (1 3 . 3 2 g) を 1 1 3 . 5 4 g の水酸化ナトリウム (0 . 5 M) 中に溶解した。次に得られた溶液をラテックス、顔料およびワックス混合物に加えた。これにより、カルボキシ官能化合物 (3 , 5 - ジ - tert ブチルサルチル酸塩) の総含量は、カルボキシ官能化合物、ラテックスおよび顔料およびワックス分散物の固体含量ならびに追加の界面活性剤 (A k y p o (登録商標) R L M 1 0 0) の合計重量に対して 3 . 1 重量%であった。

30

【 0 1 7 0 】

会合および粒子の成長 :

混合物の温度を 3 7 に上昇させた。2 9 0 秒にわたって、混合分散物を高せん断ミキサーを通して循環させ、4 % 硫酸 (2 8 0 g) を高せん断ミキサーに加えて、混合物を容器に戻した。p H を 1 . 9 に低下させた。次の 1 7 5 分間、(最高温度 5 8 . 0 まで) 混合物を加熱した。次に混合物を 5 0 に冷却した。水酸化ナトリウム溶液 0 . 5 M を 1 5 分かけて加え、p H を 7 に上昇させた。

40

【 0 1 7 1 】

融合工程 :

次に、混合物の温度を 1 2 0 に上昇させ、全体で 6 0 分間攪拌しながらこの温度に保ち、その後室温に冷却した。C o u l t e r C o u n t e r (登録商標) 分析により、平均粒径は 5 . 9 μ m であり、G S D_v は 1 . 2 4、G S D_n は 1 . 2 3 であることが示された。顕微鏡分析により、トナー粒子が均一サイズであり、わずかに不規則な形状であることが示された。

【 0 1 7 2 】

50

実施例 5 . 9 : トナー 9混合工程 :

ラテックス (a - 1) (9 7 6 . 4 g)、ラテックス (a - 3) (1 1 2 . 7 g)、顔料分散物 (b - 3) (5 8 . 4 g)、ワックス分散物 (c - 2) (1 9 0 . 1 g) および水 (7 1 8 . 8 g) を混合し攪拌した。

【 0 1 7 3 】

別のボトル中で 2 - ヒドロキシ - 3 - ナフトエ酸 (1 3 . 3 2 g) を 1 5 0 . 3 2 g の水酸化ナトリウム (0 . 5 M) 中に溶解した。次に得られた溶液をラテックス、顔料およびワックス混合物に加えた。これにより、カルボキシ官能化合物 (2 - ヒドロキシ - 3 - ナルトエ酸塩) の総含量は、カルボキシ官能化合物ならびに加えたラテックス、顔料およびワックス分散物の固体含量の合計重量に対して 3 . 2 重量%であった。

10

【 0 1 7 4 】会合および粒子の成長 :

混合物の温度を 3 7 に上昇させた。3 0 0 秒にわたって、混合分散物を高せん断ミキサーを通して循環させ、4 % 硫酸 (2 8 0 g) を高せん断ミキサーに加えて、混合物を容器に戻した。p H を 2 . 2 4 に低下させた。次の 1 7 5 分間、(実験では最高温度 5 7 . 1 まで) 混合物を加熱した。次に混合物を 5 0 に冷却した。水酸化ナトリウム溶液 0 . 5 M を 1 2 分かけて加え、p H を 7 に上昇させた。

【 0 1 7 5 】融合工程 :

次に、混合物の温度を 1 2 0 に上昇させ、全体で 6 0 分間攪拌しながらこの温度に保ち、その後に室温に冷却した。C o u l t e r C o u n t e r (登録商標) 分析により、平均粒径は 8 . 1 μ m であり、G S D_v は 1 . 2 9、G S D_n は 1 . 2 7 であることが示された。顕微鏡分析により、トナー粒子が均一径であり、わずかに不規則な形状であることが示された。

20

【 0 1 7 6 】実施例 5 . 1 0 : トナー 1 0混合工程 :

ラテックス (a - 1) (9 6 4 . 9 g)、ラテックス (a - 4) (1 1 1 . 4 g)、顔料分散物 (b - 3) (5 8 . 3 3 g)、ワックス分散物 (c - 2) (1 9 0 . 1 g)、ウ

30

【 0 1 7 7 】

別のボトルの中で 2 - ナフトエ酸 (1 3 . 3 2 g) を 1 6 4 . 2 9 g の水酸化ナトリウム (0 . 5 M) 中に溶解させた。次に得られた溶液をラテックス、顔料、ワックスおよびウェットケーキ混合物に加えた。これにより、カルボキシ官能化合物の総含量は、カルボキシ官能化合物ならびにラテックス、顔料およびワックス分散物の固体含量の合計重量に対して 4 . 2 重量% (ウェットケーキからの 1 % B o n t r o n (登録商標) E 8 8 錯体および 3 . 2 % の 2 - ナフトエ酸塩を含む) であった。

【 0 1 7 8 】会合および粒子の成長 :

混合物の温度を 3 7 に上昇させた。2 9 0 秒にわたって、混合分散物を高せん断ミキサーを通して循環させ、4 % 硫酸 (2 8 0 g) を高せん断ミキサーに加えて、混合物を容器に戻した。p H を 2 . 2 6 に低下させた。次の 1 5 5 分間、(最高温度 5 8 まで) 混合物を加熱した。次に混合物を 5 0 に冷却した。水酸化ナトリウム溶液 0 . 5 M を 1 3 分かけて加え、p H を 7 に上昇させた。

40

【 0 1 7 9 】融合工程 :

次に、混合物の温度を 1 2 0 に上げ、全体で 6 0 分間攪拌しながらこの温度に保ち、その後に室温に冷却した。C o u l t e r C o u n t e r (登録商標) 分析により、平均粒径は 8 . 0 μ m であり、G S D_v は 1 . 2 2、G S D_n は 1 . 2 9 であることが示され

50

た。顕微鏡分析により、トナー粒子が均一サイズであり、わずかに不規則な形状であることが示された。

【0180】

トナーの粒径および粒径分布を表1に示す。GSD_nおよびGSD_v値、特にGSD_n、によって特徴づけられる粒径分布は、比較例としてあげたトナー1および2と比較して、本発明により製造されたトナーの方が明らかに狭いことが分かった。

【0181】

【表1】

例	重量% カルボキシ 官能化合物 (酸または 塩形)	重量% カルボキシ 官能化合物 (錯体形)	重量% カルボキシ 官能化合物 (全体)	平均 粒子径 (μm)	GSD _v	GSD _n
トナー1 (比較)	0	0	0	7.2	1.31	1.41
トナー2 (比較)	0	1.0	1.0	6.1	1.25	1.39
トナー3	0	3.3	3.3	6.3	1.21	1.26
トナー4	0	3.2	3.2	6.3	1.25	1.25
トナー5	0	3.2	3.2	7.8	1.19	1.23
トナー6	0	3.2	3.2	7.1	1.18	1.20
トナー7	3.1	0	3.1	7.0	1.24	1.23
トナー8	3.1	0	3.1	5.9	1.24	1.23
トナー9	3.2	0	3.2	8.1	1.29	1.27
トナー10	3.2	1.0	4.2	8.0	1.22	1.29

【手続補正書】

【提出日】平成20年7月4日(2008.7.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

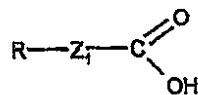
【特許請求の範囲】

【請求項1】

トナーの製造方法であって、

- a) 一次樹脂粒子および界面活性剤を含むラテックス分散物を供給する工程；
- b) 一次着色料粒子および界面活性剤を含む着色料分散物を供給する工程；
- c) 必要に応じて、一次ワックス粒子および界面活性剤を含むワックス分散物を供給する工程；
- d) 少なくとも1種類の式(1)のカルボキシ官能化合物；

【化 1】



式 (1)

(式中、Rはカルボサイクリックまたはヘテロサイクリックラジカルであり、任意に置換されていてよく、Z₁は結合またはリンカー基である。)

を3重量%を上回る量で供給する工程であって、前記化合物は酸、塩および/または錯体の形であってよく、前記カルボキシ官能化合物の量は以下の式

【数 1】

$$\text{カルボキシ官能化合物量 (重量\%)} = \frac{100 \times \text{カルボキシ官能化合物重量}}{(\text{カルボキシ官能化合物重量} + \text{ラテックス、着色料および所望によりワックス分散物の固体含量重量} + \text{任意の付加界面活性剤重量})}$$

に従って算出される、前記工程；

e) ラテックス分散物、着色料分散物、任意成分としてのワックス分散物、及び前記カルボキシ官能化合物を混合する工程；及び

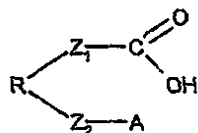
f) 混合物中の粒子を会合させる工程；

を含む前記方法。

【請求項 2】

カルボキシ官能化合物が、酸、塩および/または錯体の形であってよく、式(2)：

【化 2】



式 (2)

(式中、Z₂は結合またはリンカー基であり、Aはイオン化可能基であり、Rが任意に置換されてよいフェニル及び任意に置換されてよいナフチルからなる群から選択される。)を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

AがOHである、請求項2記載の方法。

【請求項 4】

酸、塩および/または錯体の形であってよいカルボキシ官能化合物は、サリチル酸、置換サリチル酸、ヒドロキシナフトエ酸、置換ヒドロキシナフトエ酸よりなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

工程(d)において、2種類以上の式(1)のカルボキシ官能化合物からなる混合物を供給する、請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

塩の形および/または錯体の形のカルボキシ官能化合物の量が少なくとも1重量%である、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

塩の形および/または錯体の形のカルボキシ官能化合物の量が少なくとも3重量%である、請求項6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

カルボキシ官能化合物の量が 5 重量 % 以下である、請求項 6 記載の方法。

【請求項 9】

工程 (f) において、pH 調整により粒子を会合させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

請求項 18 記載の工程 (f) における会合の後、樹脂の T_g を上回る温度まで昇温させ、粒子の融合を引き起こすことを含む更なる工程 (h) を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

トナーの平均粒径が $2 \sim 20 \mu m$ の範囲内であり、 GSD_n 値が 1.30 以下である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

GSD_n 値が 1.25 以下である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

請求項 1 に記載の方法によって入手できるトナー。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2006/004142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G03G9/08 G03G9/097		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 827 633 A (ONG BENG S [CA] ET AL) 27 October 1998 (1998-10-27) column 4, lines 33-60 claim 1 column 5, lines 6-24 column 3, lines 5-10 claims 5,6	1-26
X	US 5 585 215 A (ONG BENG S [CA] ET AL) 17 December 1996 (1996-12-17) column 9, lines 36-48 claims 19,23	1
A	US 2002/187415 A1 (JIANG LU [CA] ET AL) 12 December 2002 (2002-12-12) the whole document	1-26
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *A* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 January 2007		Date of mailing of the international search report 26/01/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Weiss, Felix

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2006/004142

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/152007 A1 (COMBES JAMES R [CA] ET AL) 5 August 2004 (2004-08-05) the whole document	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2006/004142

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5827633	A	27-10-1998	JP 11084726 A US 5902710 A	30-03-1999 11-05-1999
US 5585215	A	17-12-1996	NONE	
US 2002187415	A1	12-12-2002	US 2002187416 A1	12-12-2002
US 2004152007	A1	05-08-2004	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100139642

弁理士 相馬 貴昌

(72)発明者 モリス, ダニエル・パトリック

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

(72)発明者 エドワーズ, マーティン・ルセル

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

(72)発明者 ナワズ, モハメド

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

(72)発明者 カラハン, オリバー

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

(72)発明者 ビッカード, サイモン

イギリス国チェシャー, エスケイ8・7エルエックス, チードル, チードル・フルメ, ピンゲート・レーン 35

Fターム(参考) 2H005 AA06 AB03 CA13 CA14 CA23 CA25 CA28 CA30 EA05 EA07

EA10

【要約の続き】

のワックス分散物および該カルボキシ官能化合物を混合する工程;ならびに

e)混合物中の粒子を会合させる工程:

を含むトナーの製造方法並びに前記製造方法により製造されたトナーを提供する。

【選択図】なし