

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4226181号
(P4226181)

(45) 発行日 平成21年2月18日 (2009. 2. 18)

(24) 登録日 平成20年12月5日 (2008. 12. 5)

(51) Int. Cl.

F I

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

G O 3 G 9/08 3 8 1

G O 3 G 9/09 (2006. 01)

G O 3 G 9/08 3 2 1

G O 3 G 9/08 3 6 1

請求項の数 5 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2000-43748 (P2000-43748)
 (22) 出願日 平成12年2月22日 (2000. 2. 22)
 (65) 公開番号 特開2000-250267 (P2000-250267A)
 (43) 公開日 平成12年9月14日 (2000. 9. 14)
 審査請求日 平成18年8月30日 (2006. 8. 30)
 (31) 優先権主張番号 09/259450
 (32) 優先日 平成11年3月1日 (1999. 3. 1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 596170170
 ゼロックス コーポレイション
 XEROX CORPORATION
 アメリカ合衆国 コネチカット州 スタン
 フォード、ロング・リッジ・ロード 80
 O
 (74) 代理人 100075258
 弁理士 吉田 研二
 (74) 代理人 100096976
 弁理士 石田 純
 (72) 発明者 ビバリー シー デュトフ
 カナダ オンタリオ ミッシソーガ パト
 ルフォード ロード 2645 アパート
 メント 702

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法および着色料分散液の安定化法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

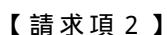
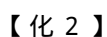
(1) 非イオン性界面活性剤を含む着色料分散液と、(2) ラテックスエマルションと、
 の混合工程を含む、トナーの製造方法であって、

前記ラテックスエマルションは、樹脂と界面活性剤とを含み、

着色料分散液に用いる非イオン性界面活性剤は、構造式 (I) と (II) で示される物質
 の少なくとも一方であり、

式中、 R^1 が、疎水性脂肪族又は疎水性芳香族基であり、 R^2 が、水素、アルキル、アリール、アルキルアリール、アルキルアリールアルキルから成るグループより選ばれ、 R^3 が、ヒドロキシ又はアルコキシであり、A がポリオキシアルキレンからなる親水性ポリマー鎖であり、m が A セグメントの数を示すことを特徴とするトナーの製造方法。

10



20

【請求項3】

構造式(Ⅰ)、(Ⅱ)又は(Ⅲ)で示される界面活性剤、あるいは必要に応じてそれらの混合物と、着色料との混合工程を含む着色料分散液の安定化法であって、式中、 R^1 が、疎水性基であり、 R^2 が、水素、脂肪族基又は芳香族基であり、 R^3 が、ヒドロキシ又はアルコキシであり、Aがポリオキシアルキレンからなる親水性鎖であり、mが繰り返しセグメントの数を示すことを特徴とする着色料分散液の安定化法。

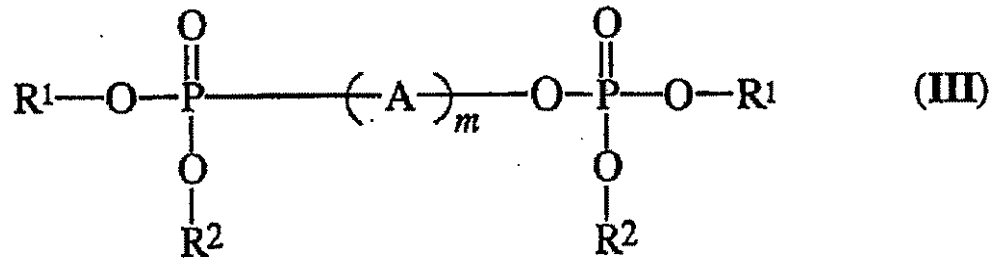
【化 3】



【化 4】



【化 5】



10

【請求項 4】

請求項 1 に記載の製造方法であって、前記着色料分散液に用いる非イオン性界面活性剤は、ポリエチレングリコール＝メチル＝p - t e r t - オクチルフェニル＝ホスファート、ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - メチル＝p - t e r t - オクチルフェニル＝ホスファート、ポリエチレングリコール＝メチル＝デシルフェニル＝ホスファート、ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - メチル＝ドデシルフェニル＝ホスファート、ポリエチレングリコール＝メチル＝ドデシルフェニル＝ホスファート、ビス[ポリ(エチレングリコール) - - メチルエーテル] - - p - t e r t - オクチルフェニル＝ホスファート、ポリエチレングリコール - , - - メチル＝p - t e r t - オクチルフェニル＝ホスファート、ポリエチレングリコール＝エチル＝p - t e r t - オクチルフェニル＝ホスファート、ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - エチル＝p - t e r t - オクチルフェニル＝ホスファート、ポリエチレングリコール＝フェニル＝p - t e r t - オクチルフェニル＝ホスファート、ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - フェニル＝p - t e r t - オクチルフェニル＝ホスファート、ポリエチレングリコール＝トリル＝p - t e r t - オクチルフェニル＝ホスファート、ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - トリル＝p - t e r t - オクチルフェニル＝ホスファート、ポリ(エチレンオキシド - コ - プロピレンオキシド)＝メチル＝p - t e r t - オクチルフェニル＝ホスファートから成るグループより選ばれ、ポリマー鎖が必要に応じて、5 ～ 5 0 の繰り返し単位又はセグメントを含むことを特徴とするトナーの製造方法。

20

30

【請求項 5】

請求項 1 に記載の製造方法であって、樹脂ラテックスのガラス転移温度より低い温度で加熱し、この樹脂ラテックスの加熱によって凝集体を形成させることを特徴とするトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は一般にトナーの製造方法、より詳細には、ラテックスと、顔料、染料、それらの混合物などの着色料と、添加剤粒子類との、凝集及び合体又は融解工程に関するものである。添加剤粒子とは、電荷添加剤、ワックス類、表面添加剤などの既知のトナー添加剤であり、表面添加剤は、シリカ、金属酸化物、脂肪酸金属塩、それらの混合物などである。実施の形態において、本発明は、従来の粉碎及び分級法を用いずに、例えば、クールター計数器法による測定で、体積平均粒径が約 1 ～ 約 2 0 μ m、望ましくは約 2 ～ 約 1 0 μ m で、粒径分布が狭い、例えば、約 1 . 1 0 ～ 約 1 . 3 5 であるトナー組成物の製造方法に関するものである。この方法は、加水分解可能又は開裂可能な界面活性剤をラテックスに用い、トナーの洗浄によって界面活性剤を実質的に不活性な形態に、又はトナーから除去し易い形に変え、これによりトナーを適当な摩擦帯電値とするものである。このとき、使用した界面活性剤の除去や洗浄が不要、あるいは洗浄を実質的に少なく、又は省くことができる。重要な実施の形態では、本発明は、開裂可能な非イオン性界面活性剤による、顔料などの着色料の安定化に関するものである。この界面活性剤は、例えば、塩基の添加に

40

50

より、pH約8～約13で、容易に加水分解又は変化して水に可溶性成分となり、製造するトナーから簡単に洗浄、除去されるものである。実施の形態では、本発明は、エマルション/凝集/合体工程における、望ましくは、本件で明らかにされた構造式である開裂可能な界面活性剤、又はそれらの混合物を含む、着色料分散液の使用に関するものである。実施の形態では、このような界面活性剤は、主鎖にリン酸エステル結合を持つものである。得られるトナーは、既知の電子写真画像形成及びデジタルカラー処理などの印刷法に用いることができる。

【0002】

本発明の製法で得られるトナーは、画像形成処理、特に電子写真処理に有用である。望ましくはこの電子写真法は、例えば、約92～約100%と高いトナー転写効率を持ち、クリーナーの無い小型設計の装置に用いられ、あるいは優れた解像度、良好なSN比、均質な画像である高品質カラー画像を提供するよう設計された装置に用いられる。更に、安定化した着色料分散液を用いると、望ましくは使用した界面活性剤の除去後のトナーの摩擦帯電値が、既知のファラデーケージ法の測定で、約20～約50マイクロクーロン（以後、 μC と略記する）/gと、安定して高い値である。この摩擦帯電値は、約20～約80%の相対湿度において、殆ど悪影響を受けない。

10

【0003】

【従来の技術】

米国特許第4,996,127号では、酸性又は塩基性極性基を持つポリマーの第1粒子と着色剤とを含む、第2粒子の結合粒子であるトナーを明らかにしている。米国特許第4,983,488号では、着色料及び/又は磁性粉末の存在下、乳化により分散した重合可能なモノマーを重合させる、トナー製造法を開示している。米国特許第4,797,339号では、樹脂の乳化重合によるトナー製造法を開示している。この方法では、米国特許第4,996,127号と同様に、ある種の極性樹脂を用いる。

20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の特徴は、優れた着色料分散性を持ち、これにより優れたカラー印刷品質が得られる、黒色及びカラートナー組成物の、簡単で経済的な製造法を提供することである。

【0005】

本発明の他の特徴は、トナーの粒径分布を小さくするための従来の分級手段を用いることなく、クールター計数器の測定で、体積平均粒径が約1～約15 μm 、望ましくは約2～約10 μm で、粒径分布が約1.10～約1.28、望ましくは約1.15～約1.25である、トナー組成物の製造法を提供することである。

30

【0006】

本発明の更に別の特徴は、ラテックスと、顔料と、添加剤粒子との、凝集及び合体、又は融解（凝集/合体）によるトナー製造法を提供し、このとき、顔料分散液に加水分解可能な非イオン性界面活性剤を用いることである。

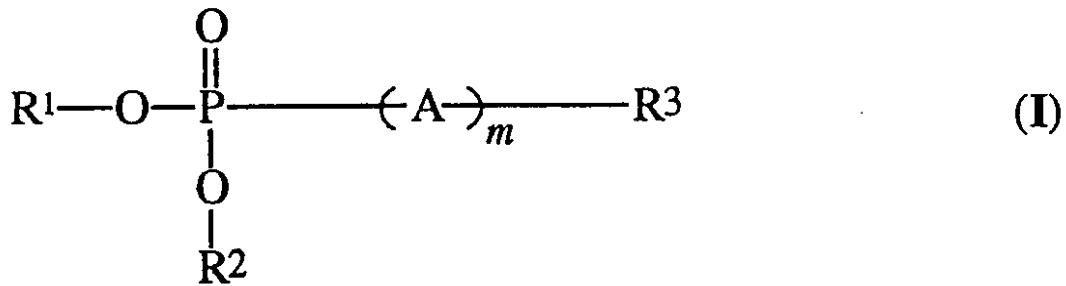
【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の様態は、以下に述べるとおりである。（1）非イオン性界面活性剤を含む着色料分散液と、（2）樹脂と界面活性剤を含むラテックスエマルションとの混合工程を含み、このとき、ラテックスエマルションは樹脂と界面活性剤とを含み、着色料の非イオン性界面活性剤は、構造式（I）又は（II）で示される物質、あるいは必要に応じてそれらの混合物であり、

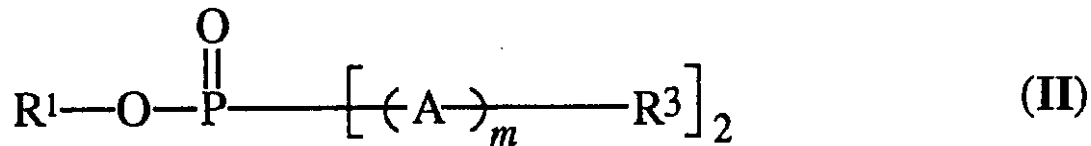
40

【化6】



【化 7】

10



このとき、 R^1 が、疎水性脂肪族又は疎水性芳香族基であり、 R^2 が、水素、アルキル、アリール、アルキルアリール、アルキルアリールアルキルから成るグループより選ばれ、 R^3 が、ヒドロキシ又はアルコキシであり、 A がポリオキシアルキレンからなる親水性ポリマー鎖であり、 m が A セグメントの数を示す、トナー製造法； R^1 がアルキル又はアリールである疎水性部分であり、樹脂ラテックスのガラス転移温度又はその下付近の温度に加熱して凝集体を形成し、次に樹脂のガラス転移温度又はその上付近の温度に加熱して凝集を合体させる方法； R^1 がアルキルで、 m が約 2 ～ 約 60 の数で、親水性ポリマー A が、分枝ポリオキシアルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコールブロック重合体、ポリオキシアルキレングリコールホモポリマーから成るグループより選ばれる、ポリオキシアルキレングリコールである方法； m が約 5 ～ 約 60、又は約 10 ～ 約 50 の数である方法； A の重量平均分子量が約 100 ～ 約 3,000 である方法； R^1 が、メチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ブチルフェニル、ペンチルフェニル、ヘキシルフェニル、オクチルフェニル又はノニルフェニルであり、 R^2 が、水素、メチル、エチル、メチルフェニル、又はプロピルであり、 R^3 が、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、又はブトキシであり、 A が、ポリオキシアルキレングリコール、ポリエチレングリコール、又はポリプロピレングリコールである方法； R^1 がアルキルアリール基、又はフッ素、塩素、又は臭素で置換したアルキルアリール基であり、このときアルキルは約 2 ～ 約 30 の炭素原子を含み、 R^2 アルキルが、1 ～ 約 30 の炭素原子を含み、 R^3 アルコキシが、1 ～ 約 3 の炭素原子を含み、 A が、炭素数約 2 ～ 約 4 のアルキレンオキシド類から誘導したポリオキシアルキレングリコールの、分枝、ブロック又はホモポリマーから成るグループより選ばれる、親水性ポリオキシアルキレングリコールである方法；モノマーの重合によりラテックス樹脂を生成し、体積平均粒径が約 0.05 ～ 約 0.3 μm の範囲にあるサブミクロン樹脂粒子を含むラテックスエマルションとし、また、ラテックスエマルションには、イオン性界面活性剤と、水に可溶な開始剤と、連鎖移動剤とが含まれ、生成するトナー凝集体の大きさを保つため、アニオン界面活性剤を添加し、次に加熱により凝集体を合体又は融解させ、必要に応じて、トナーの分離、洗浄、乾燥を行う方法；分離、洗浄、乾燥を行う方法； R^1 がアルキルアリール基、あるいは、フッ素、塩素、又は臭素置換基を持つアルキルアリール基であり、このときアルキルは約 2 ～ 約 30 の炭素原子を含み、 R^2 が約 1 ～ 約 30 の炭素原子を含むアルキルであり、 R^3 がヒドロキシ又は炭素数約 1 ～ 約 3 のアルコキシであり、 A がポリエチレングリコールであり、 A の分子量 M_w が約 104 ～ 約 2,500 である方法； R^1 が炭素数約 4 ～ 約 30 のアルキルを持つアルキルフェニルであり、 R^2 が炭素数 1 ～ 約 6 のアルキルである方法；アルキルフェニルがオクチルフェニルであり、 R^2 がメチルである方法； R^2 が水素又はメチルであり、ポリエチレングリコールの繰り返し単位数が約 4 ～ 約 50 である方法；着色料の非イオン性界面活

20

30

40

50

性剤量が、着色料分散液の総固体重量の約 0.05 ~ 約 60 重量%である方法；界面活性剤が、開裂可能又は加水分解可能であり、その量が約 1 ~ 約 12 重量%である方法；凝集を行う温度で凝集体の大きさを制御し、最終的なトナーの体積平均粒径が約 2 ~ 約 15 μm である方法；凝集温度が約 45 ~ 約 55 であり、合体又は融解温度が約 85 ~ 約 95

である方法；着色料が顔料であり、顔料分散液にはイオン性界面活性剤が含まれ、ラテックスエマルションには、着色料分散液中に存在するイオン性界面活性剤とは反対の電荷極性のイオン性界面活性剤が含まれる方法；凝集を、ラテックス樹脂の T_g （ガラス転移温度）より約 15 ~ 約 1 低い温度で、約 0.5 ~ 約 3 時間行い、着色料と樹脂とを含む一体化トナー粒子を形成するための、凝集体成分の合体又は融解を、約 85 ~ 約 95 の温度で、約 1 ~ 約 5 時間行う方法；ラテックスの界面活性剤が、硫酸ドテシルナトリウム、硫酸ドテシルベンゼンナトリウム、硫酸ドテシルナフタレンナトリウムから成るグループより選ばれる方法；着色料が、カーボンブラック、シアン、イエロー、マゼンタ、又はそれらの混合物である方法；単離したトナー粒子の体積平均粒径が約 2 ~ 約 10 μm であり、その粒径分布が約 1.15 ~ 約 1.30 である方法；形成されるトナーの表面に、金属塩、脂肪酸金属塩、シリカ、金属酸化物、又はそれらの混合物を、各々得られるトナー粒子の約 0.1 ~ 約 10 重量%加える方法；樹脂ラテックスと、イオン性界面活性剤と、着色料分散液と、構造式 (I) 又は (II) の界面活性剤とを混合し、得られた混合物を樹脂のガラス転移温度又はその下付近の温度に加熱し、次に、得られた凝集体を、樹脂のガラス転移温度又はその上付近の温度に加熱し、必要に応じてトナーの分離、洗浄、乾燥を行う工程を含む方法；トナーを分離、洗浄、乾燥し、トナーの体積平均粒径が約 1 ~ 約 20 μm である方法；着色料分散液に用いる非イオン性界面活性剤が、ポリエチレングリコール = メチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート、ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - メチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート [またの名をポリエチレングリコール - - メチルエーテル = メチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート]、ポリエチレングリコール = メチル = デシルフェニル = ホスファート、ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - メチル = ドデシルフェニル = ホスファート [またの名をポリエチレングリコール - - メチルエーテル = メチル = ドデシルフェニル = ホスファート]、ポリエチレングリコール = メチル = ドデシルフェニル = ホスファート、ビス [ポリ (エチレングリコール) - - メチルエーテル] - - p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート [またの名をビス (ポリエチレングリコール - - メチルエーテル) = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート]、ポリエチレングリコール - , - - メチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート [またの名をポリエチレングリコール - ビス (メチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート)]、ポリエチレングリコール = エチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート、ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - エチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート [またの名をポリエチレングリコール - - メチルエーテル = エチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート]、ポリエチレングリコール = フェニル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート、ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - フェニル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート [またの名をポリエチレングリコール - - メチルエーテル = フェニル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート]、ポリエチレングリコール = トリル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート、ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - トリル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート [またの名をポリエチレングリコール - - メチルエーテル = トリル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート]、ポリ (エチレンオキシド - コ - プロピレンオキシド) = メチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファートから成るグループより選ばれ、ポリマー鎖が必要に応じて、約 5 ~ 約 50 の繰り返し単位又はセグメントを含む方法；界面活性剤を含む着色料分散液とラテックスエマルションとの混合工程を含み、着色料分散液の界面活性剤が、構造式 (I)、(II) 又は (III) で示される物質、あるいはそれらの混合物であり、

10

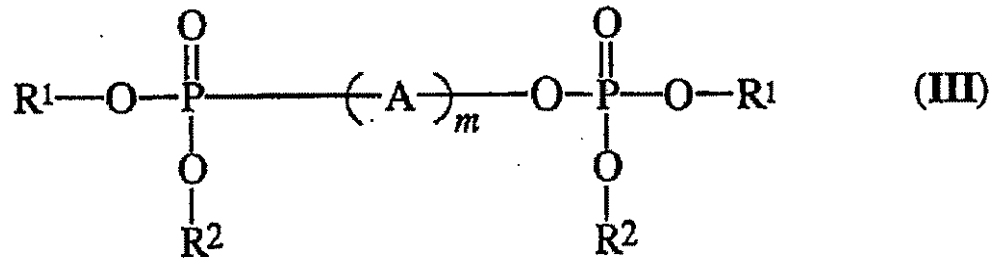
20

30

40

50

【化 8】



このとき、 R^1 が疎水性部分であり、 R^2 が水素、アルキル、アリールから成るグループより選ばれ、 R^3 がヒドロキシ又はアルコキシであり、 A がポリオキシアルキレンからなる親水性ポリマー鎖であり、 m が親水性ポリマー鎖 A の繰り返しセグメントの数である、トナーの製造方法；界面活性剤が非イオン性である方法；界面活性剤が構造式（Ⅰ）の物質である方法；界面活性剤が構造式（Ⅱ）の物質である方法；界面活性剤が構造式（Ⅲ）の物質である方法；非イオン性界面活性剤が構造式（Ⅰ）の物質である方法；非イオン性界面活性剤が構造式（Ⅱ）の物質である方法；非イオン性界面活性剤が構造式（Ⅲ）の物質である方法；構造式（Ⅰ）、（Ⅱ）又は（Ⅲ）で表される界面活性剤、あるいは必要に応じてそれらの混合物と、着色料との混合工程を含む着色料分散液の安定化法；トナーのエマルジョン／凝集／合体法であって、例えば、望ましくは約 40 のエチレングリコール単位を含む、ポリエチレングリコール - メチルエーテル - メチル = p - tert - オクチルフェニル = ホスファート [またの名をポリエチレングリコール = メチル = p - tert - オクチルフェニル = ホスファート]、17 のエチレングリコール単位又はセグメントを含む、ポリエチレングリコール = メチル = p - tert - オクチルフェニル = ホスファート [またの名をポリエチレングリコール - メチルエーテル = メチル = p - tert - オクチルフェニル = ホスファート] などの、本件に示す構造式（Ⅰ）又は（Ⅱ）の、開裂可能な非イオン性界面活性剤を用い、pH 約 7 ~ 約 13、望ましくは約 8 . 5 ~ 約 12 の塩基性条件下で、界面活性剤を変性又は加水分解し、オクチルフェノールなどの疎水性アルキルフェノールと、親水性ポリエチレングリコールとする方法；トナー製造法、特に、エマルジョン／凝集／合体法であって、この方法では、構造式（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）の非イオン性界面活性剤組成物、又はそれらの混合物を用い、この混合物は、例えば、構造式（Ⅰ）の界面活性剤を約 1 ~ 約 99 重量% 又は部と、構造式（Ⅱ）の界面活性剤を約 99 ~ 約 1 重量% 又は部とを含み、界面活性剤は、リン酸エステル結合で結合した疎水性部分と親水性部分とを含み、また非イオン性界面活性剤組成物は、塩基の稀薄水溶液で処理すると容易に分解して、水に可溶な成分となり、この成分は、生成した着色料分散液から洗浄により除去でき、このようにして優れた荷電特性を備えたトナーを製造する方法（リン酸エステル結合があるため、この界面活性剤組成物は、例えば、界面活性剤分子の加水分解開裂を促進する塩基性媒体条件に暴露すると、分解又は転化して、非界面活性種又は別の分子特性を持つ新しい界面活性誘導体となる）；洗浄により、着色料界面活性剤を除去又はほとんど除去し、実施の形態において、着色料分散液に用いる界面活性剤が、開裂可能な非イオン性界面活性剤、より詳細に述べるならば、構造式（Ⅰ）又は（Ⅱ）で示される物質、あるいはそれらの混合物である、トナーの製造方法である。

【0008】

界面活性剤の構造式において、 R^1 は、適当な脂肪族又は芳香族基、より詳しくは、メチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ブチルフェニル、ペンチルフェニル、ヘキシルフェニル、オクチルフェニル、又はノニルフェニルであり、 R^2 は水素、アルキルなどの適当な脂肪族、又は芳香族、より詳しくは、メチル、エチル、メチルフェニル、又はプロピルであり、 R^3 はヒドロキシ又はアルコキシであり、 A はグリコール又は同様な他の適当な基、より詳しくは、ポリオキシアルキレングリコール、ポリエチレングリコール、又はポリプロピレングリコールである。望ましくは、 R^1 はオクチルフェニルな

10

20

30

40

50

どのアルキルフェニルであり、 R^2 はメチルであり、 R^3 はメトキシであり、A はポリエチレングリコールである。置換基及びその特定の例は、出願中の、米国特許出願第 9 6 0 , 7 5 4 号 (D / 9 7 3 7 1) に明らかにされており、その内容は全て本件に引用して援用する。より詳細には、用いる開裂可能な非イオン性界面活性剤は、構造式 (I)、(II) 又は (III) の物質、あるいはその混合物であるが、望ましくは構造式 (I) 又は (II) の物質である。このとき、 R^1 は、例えば、アルキル、アリール、及びフッ素、塩素、又は臭素などのハロゲン原子を含むそれらの置換誘導体から成るグループより選ばれる疎水性部分であり、このとき、アルキル基は、例えば約 4 ~ 約 6 0、望ましくは約 6 ~ 約 3 0 の炭素原子を含み、アリール基は、例えば、約 6 ~ 約 6 0、望ましくは約 1 0 ~ 約 3 0 の炭素原子を含む。 R^2 は、 R^1 と同じ又は異なるものであり、アルキル、アリール及びそれらの置換誘導体から成るグループより選ぶことができる。 R^3 は、ヒドロキシ又はアルコキシである。A は、例えばポリオキシアルキレンから成る、親水性ポリマー鎖であり、望ましくは、炭素数約 2 ~ 約 4 の、同じ又は異なるアルキレンオキシド類から誘導されるポリオキシアルキレンである。m は、親水性ポリマー鎖の繰り返し単位の数であり、例えば約 2 ~ 約 5 0 0、望ましくは約 5 ~ 約 1 0 0 である。

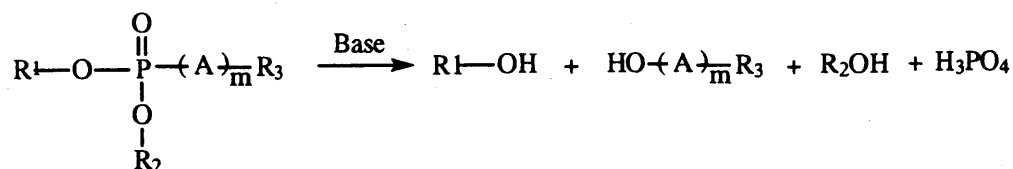
【 0 0 0 9 】

界面活性剤の特定の例は、ポリエチレングリコール = メチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート、ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - メチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート [またの名をポリエチレングリコール - - メチルエーテル = メチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート]、ポリエチレングリコール = メチル = デシルフェニル = ホスファート、ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - メチル = ドデシルフェニル = ホスファート [またはの名をポリエチレングリコール - - メチルエーテル = メチル = ドデシルフェニル = ホスファート]、ポリエチレングリコール = メチル = ドデシルフェニル = ホスファート、ビス [ポリ (エチレングリコール) - - メチルエーテル] - - メチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート [またの名をビス (ポリエチレングリコール - - メチルエーテル) = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート]、ポリエチレングリコール - , - メチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート [またの名をポリエチレングリコール - ビス (メチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート)]、ポリエチレングリコール = エチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート、ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - エチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート [またの名をポリエチレングリコール - - メチルエーテル = エチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート]、ポリエチレングリコール = フェニル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート、ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - フェニル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート [またの名をポリエチレングリコール - - メチルエーテル = フェニル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート]、ポリエチレングリコール = トリル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート、ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - トリル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート [またの名をポリエチレングリコール - - メチルエーテル = トリル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート]、ポリ (エチレンオキシド - コ - プロピレンオキシド) = メチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファートであり、望ましくは、ポリマー鎖は、約 5 ~ 約 5 0 の繰り返し単位又はセグメントを含むものである。

【 0 0 1 0 】

理論的に限定しようとするものではないが、構造式 (I) 又は (II) の物質の、加水分解又は開裂の反応スキームは次のように考えられる。

【 化 9 】



【 0 0 1 1 】

本発明の製法の大きな長所は、加水分解可能な界面活性剤が、容易にトナー表面から除去でき、水による汚染を防ぎあるいは最小とすることである。また、界面活性剤の親水性ポリエチレングリコール鎖をトナー表面から除くと、この部分による水の吸着を防ぎ、このため、例えば湿度の高い条件下でもトナーの摩擦帯電値を高くすることができる。本発明の実施の形態は、次のものを含む。分離、洗浄、乾燥を行う方法；界面活性剤を、pH 約 8 ～ 約 13 で塩基性溶液と混合する方法；塩基性媒体又は溶液の pH が、約 8.5 ～ 約 12 である方法；R¹がアルキルアリール基、又はフッ素、塩素、又は臭素の置換基を持つアルキルアリール基であり、このとき、アルキルは約 2 ～ 約 30 の炭素原子を含み、R²が約 1 ～ 約 30 の炭素原子を含むアルキルであり、R³が水素又は炭素数約 1 ～ 約 3 のアルキルであり、A がポリエチレングリコールであり、このとき A の分子量 M_wが約 104 ～ 約 2,500 である方法；R¹が、炭素数約 4 ～ 約 30 のアルキルを持つアルキルフェニルであり、R²が、炭素数 1 ～ 約 6 のアルキルである方法；アルキルフェニルがオクチルフェニルであり、R²がメチルである方法；R²が水素又はメチルであり、ポリエチレングリコールの繰り返し単位数が約 4 ～ 約 50 である方法；界面活性剤の量が、樹脂ラテックスの生成に用いるモノマー量の、約 0.05 ～ 約 10 重量％である方法；界面活性剤が、開裂可能又は加水分解可能であり、その量が約 1 ～ 約 3 重量％である方法；凝集を行う温度で凝集体の大きさを制御し、最終的なトナーの体積平均粒径が約 2 ～ 約 15 μm である方法；凝集温度が約 45 ～ 約 55 であり、合体又は融解温度が約 85 ～ 約 95 である方法；着色料が顔料であり、顔料分散液には、構造式 (I) 又は (II) の非イオン性界面活性剤が含まれ、この界面活性剤が、摩擦帯電値を低下させるトナーによる水の吸収を最小とし、又は防ぎ、この界面活性剤が洗浄により容易に除去され、またラテックスエマルションが、着色料分散液中に存在する非イオン性界面活性剤とは反対の電荷極性のイオン性界面活性剤を含む方法；ラテックス混合物中に存在するイオン性界面活性剤がアニオン界面活性剤であり、凝集を、ラテックス樹脂の Tg より約 15 ～ 約 1 低い温度で、約 0.5 ～ 約 3 時間行い、着色料と樹脂添加剤とを含む一体化したトナー粒子を形成するための、凝集体成分の合体又は融解を、約 85 ～ 約 95 の温度で約 1 ～ 約 5 時間行う方法；ラテックス樹脂又はポリマーが、ポリ(スチレン-アクリル酸アルキル)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン)、ポリ(スチレン-メタクリル酸アルキル)、ポリ(スチレン-アクリル酸アルキル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン-アクリル酸)、ポリ(スチレン-メタクリル酸アルキル-アクリル酸)、ポリ(メタクリル酸アルキル-アクリル酸アルキル)、ポリ(メタクリル酸アルキル-アクリル酸アリール)、ポリ(メタクリル酸アリール-アクリル酸アルキル)、ポリ(メタクリル酸アルキル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アクリル酸アルキル-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(アクリル酸アルキル-アクリロニトリル-アクリル酸)から成るグループより選ばれ、樹脂の効果的な量が、トナーの約 80 ～ 約 98 重量％であり、着色料が顔料である方法；ラテックス樹脂が、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(メチルスチレン-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸メチル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸エチル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸プロピル-ブタジエン)、ポリ(メタクリル酸ブチル-ブタジエン)、ポリ(アクリル酸メチル-ブタジエン)、ポリ(アクリル酸エチル-ブタジエン)、ポリ(アクリル酸プロピル-ブタジエン)、ポリ(アクリル酸ブチル-ブタジエン)、ポリ(スチレン-イソプレン)、ポリ(メチルスチレン-イソプレン)、ポリ(メタクリル酸メチル-イソプレン)、ポリ(メタクリル酸エチル-イソプレン)、ポリ(メタクリル酸プロピル-イソ

10

20

30

40

50

ブレン)、ポリ(メタクリル酸ブチル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸メチル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸エチル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸プロピル-イソブレン)、ポリ(アクリル酸ブチル-イソブレン)、ポリ(スチレン-アクリル酸プロピル)、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル)、ポリ(スチレン-ブタジエン-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン-メタクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸)、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル-アクリロニトリル)、ポリ(スチレン-アクリル酸ブチル-アクリロニトリル-アクリル酸)から成るグループより選ばれ、着色料が顔料である方法;アニオン界面活性剤が、硫酸ドデシルナトリウム、硫酸ドデシルベンゼンナトリウム、硫酸ドデシルナフタレンナトリウムから成るグループより選ばれる方法;着色料が、カーボンブラック、シアン、イエロー、マゼンタ、又はそれらの混合物である方法;単離したトナー粒子の体積平均粒径が約2~約10 μm であり、その粒径分布が約1.15~約1.30で、イオン性界面活性剤の使用量が、総反応混合物の約0.01~約5重量%である方法;形成されるトナーの表面に、金属塩、脂肪酸金属塩、シリカ、金属酸化物、又はそれらの混合物を、各々得られるトナー粒子の約0.1~約10重量%加える方法;樹脂ラテックスと、イオン性界面活性剤と、着色料とを混合し、このとき、着色料は構造式(I)又は(II)の界面活性剤を含む分散液状であり、次に、得られた混合物を樹脂のガラス転移温度又はその下付近の温度に加熱し、得られた凝集体を、次に樹脂のガラス転移温度又はその上付近の温度に加熱し、必要に応じてトナーの分離、洗浄、乾燥を行う方法;トナーを分離、洗浄、乾燥し、トナーの体積平均粒径が約1~約20 μm である方法;開裂可能又は加水分解可能な、構造式(I)又は(II)の非イオン性界面活性剤を含む着色料、特に顔料分散液と、水に可溶な開始剤と連鎖移動剤とを含むラテックスエマルジョンとを調製又は準備する工程と、トナーの大きさの凝集体を形成するため、安定化した着色料分散液を、ラテックスエマルジョンと、必要に応じた添加剤と共に凝集する工程と、アニオン界面活性剤を用いて凝集体の大きさを固定又は維持する工程と、加熱により凝集体を合体又は融解する工程と、トナーを分離、洗浄、乾燥する工程とを含む方法。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明は、より詳細に述べるならば、次の工程を含む製造法に関するものである。まず、本件で明らかにされた構造の界面活性剤を含む着色料、特に顔料の水性分散液と、イオン性界面活性剤を含むラテックスエマルジョンとを混合する。このとき、ラテックスエマルジョンは、望ましくはサブミクロンの大きさ、例えば体積平均粒径が約0.05~約0.1 μm 、又は約0.05~約0.5 μm のポリマー粒子を含み、イオン性界面活性剤は、着色剤分散液中の非イオン性界面活性剤とは反対の電荷極性である。非イオン性界面活性剤は、例えば、ポリエチレングリコール=メチル=p-tert-オクチルフェニル=ホスファート、ポリエチレングリコール-メチルエーテル-メチル=p-tert-オクチルフェニル=ホスファート[またの名をポリエチレングリコール-メチルエーテル=メチル=p-tert-オクチルフェニル=ホスファート]等である。次に得られた綿状沈殿混合物を、例えば約35~約60に加熱して、体積平均粒径が約2~約20 μm の、トナーの大きさの凝集体を形成する。このトナーは、ポリマーと、顔料などの着色料と、必要に応じて添加粒子を含むものである。次に、凝集体懸濁液を、例えば、約70~約100に加熱して、凝集体成分を合体又は融解させ、機械的に安定な一体化したトナー粒子とする。

【0013】

実施の形態において、本発明の製法で得られるトナー組成物の粒径は、ラテックスと、顔料などの着色料と、必要に応じた添加剤との凝集を行う温度によって制御できる。一般に、凝集温度が低いと凝集体は小さくなり、このため最終的なトナーも小さくなる。ガラス転移温度(T_g)が約55で、反応混合物の固体含有量が約12重量%であるラテックスポリマーの場合、約53の凝集温度で、体積平均粒径が約7 μm の凝集体が得られる

。同じ条件で、温度を約 48 とすると、同じラテックスから約 5 μm の大きさの凝集体が得られる。更に、関連する出願、米国特許出願第 922,437 号では、ある種の金属イオン又は金属錯体（実施の形態では、アルミニウム錯体など）が存在すると、より低い温度、例えば、約 95 以下で、また約 5 時間以下より短い反応時間で、凝集体の合体が可能であることを明らかにしている。この出願の内容は、全て本件に引用して援用する。

【0014】

本発明の実施の形態では、合体工程の間に凝集体の粒径安定化剤を添加して、凝集体が温度の上昇と共に大きくならないようにすることができる。この安定化剤は一般に、着色料分散液中の界面活性剤とは反対の電荷極性のイオン性界面活性剤である。実施の形態では、本発明は、次のような工程を含むトナー組成物の製造法に関するものである。まず、着色料水性分散液と、ラテックスエマルションとを混合する。望ましくは、着色料水性分散液は、カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン又はローダミン（RHODAMINE）B（登録商標）型の、レッド、グリーン、オレンジ、ブラウン等の顔料と、本件で明らかにされた構造式の非イオン性界面活性剤とを含む。ラテックスエマルションは、例えば、スチレン、ブタジエン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、等から成るグループより選ばれるモノマーの乳化重合より得られたものである。ラテックスエマルションにはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのイオン性界面活性剤が含まれ、ラテックス樹脂の体積平均粒径は、例えば約 0.05 ~ 約 0.5 μm である。次に、生じた綿状沈殿混合物を約 35 ~ 約 60 の温度で、効果的な時間、例えば約 0.5 ~ 約 2 時間加熱し、トナー大の凝集体を形成する。次に凝集体懸濁液を約 95 又はそれより低い温度に加熱し、トナー粒子とする。最終的にトナー生成物を、例えば、濾過により分離し、洗浄し、乾燥する。乾燥は、オープン、流動床乾燥機、凍結乾燥機、スプレー乾燥機中で行う。洗浄により、非イオン性界面活性剤を不活性な形に変え、これにより、ポリマー又は樹脂、着色料、必要に応じた添加剤から成る、界面活性剤を含まないトナー粒子が得られる。

【0015】

本発明の実施の形態は、ポリマーと着色料、特に顔料を含む、トナーの製造法を含むものである。この方法には、次の工程が含まれる。

【0016】

（a）イオン性界面活性剤と、水に可溶な開始剤と、連鎖移動剤との存在下、スチレン、アクリル酸ブチル、アクリル酸などの、体積平均粒径が約 0.05 ~ 約 0.3 μm のサブミクロン樹脂粒子を含む、ラテックスエマルションを調製又は準備する工程。

【0017】

（b）加水分解可能な非イオン性界面活性剤を含む、顔料などの着色料の水性分散液と、顔料分散液中のイオン性界面活性剤とは反対の電荷極性のイオン性界面活性剤を含むラテックスエマルションとを混合する工程。

【0018】

（c）得られた混合物を、ラテックスポリマーの T_g （ガラス転移温度）より低い、約 25 ~ 約 1 の温度に加熱し、トナー大の凝集体を形成する工程。

【0019】

（d）次にアニオン界面活性剤で凝集体を安定化し、この安定化した凝集体懸濁液を約 85 ~ 約 95 に加熱し、凝集体成分を合体又は融解させ、ポリマーと、特に顔料である着色料と、電荷添加剤などの必要に応じたトナー添加剤とを含む、一体化したトナー粒子を形成する工程。

【0020】

（e）トナー生成物を、例えば濾過により分離し、次に洗浄及び乾燥を行う工程。

【0021】

本発明の製法に用いられる、特定のラテックス樹脂、ポリマー又はポリマー類の例としては、ポリ（スチレン - ブタジエン）、ポリ（メタクリル酸メチル - ブタジエン）、ポリ（メタクリル酸エチル - ブタジエン）、ポリ（メタクリル酸プロピル - ブタジエン）、ポリ

(メタクリル酸ブチル - ブタジエン)、ポリ(アクリル酸メチル - ブタジエン)、ポリ(アクリル酸エチル - ブタジエン)、ポリ(アクリル酸プロピル - ブタジエン)、ポリ(アクリル酸ブチル - ブタジエン)などの既知のポリマー類が挙げられる。ラテックスポリマー又は樹脂の含有量は、通常、本発明のトナー組成物の約75～約98重量%、又は約80～約95重量%など、様々な適した量であり、また本発明の製法に適したラテックスの体積平均粒径は、ブルックヘブン(Brookhaven)ナノサイズ粒子分析器による測定で、例えば、約0.05～約1 μ mである。実施の形態では、他の粒径及び含有量のラテックスポリマーも使用できる。樹脂や着色料などの全てのトナー成分の合計を、約100%又は約100部とする。

【0022】

本発明の製法には、顔料など様々な既知の着色料が用いられ、そのトナー中の効果的な含有量は、例えば、トナーの約1～約20重量%、望ましくは約3～約10重量%である。着色料としては、例えば、リーガル(REGAL) 330(登録商標)などのカーボンブラック;モベイ(Mobay) マグネタイト、MO8029(登録商標)、MO8060(登録商標);コロンビアン(Columbian) マグネタイト、マピコ ブラックス(MAPICO BLACKS)(登録商標)及び表面処理マグネタイト;ファイザー(Pfizer) マグネタイト、CB4799(登録商標)、CB5300(登録商標)、CB5600(登録商標)、MCX6369(登録商標);バイエル(Bayer) マグネタイト、ベイフェロックス(BAYFERROX) 8600(登録商標)、8610(登録商標);ノーザン ピグメンツ(Northern Pigments) マグネタイト、NP-604(登録商標)、NP-608(登録商標);マグノックス(Magnox) マグネタイト、TMB-100(登録商標)又はTMB-104(登録商標)、等のマグネタイト類などが挙げられる。着色顔料としては、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブラウン、ブルー又はそれらの混合物を用いることができる。食用染料などの既知の染料も着色料として用いることができる。

【0023】

着色料には、顔料、染料、顔料と染料の混合物、顔料混合物、染料混合物などが含まれる。

【0024】

本発明の製法に用いる開始剤の例としては、過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウムなどの、水に可溶性開始剤が挙げられ、その適当な量は約0.1～約8重量%、望ましくは約0.2～約5重量%である。可溶性有機開始剤の例には、バゾ(Vazo) 64(2-メチル-2'-アゾビスプロパンニトリル)、バゾ 88(2,2'-アゾビスイソブチルアミド脱水物)などのバゾ過酸化物類が挙げられ、その適当な量は約0.1～約8重量%である。連鎖移動剤の例には、ドデカンチオール、オクタンチオール、四臭化炭素等が含まれ、その量は、モノマーの約0.1～約10重量%、望ましくは約0.2～約5重量%など、様々な適当な量である。

【0025】

効果的な界面活性剤の量は、例えば、反応混合物の約0.01～約15重量%、又は約0.01～約5重量%であり、実施の形態のラテックスに用いられる望ましい界面活性剤は、例えば、硫酸ドデシルナトリウム(SDS)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、硫酸ドデシルナフタレンナトリウム、ジアルキルベンゼンアルキル、硫酸塩及びスルホン酸塩、アビエチン酸(アルドリッチ(Alldrich)社製)、ネオゲン(NEOGEN) R(登録商標)、ネオゲンSC(登録商標)(花王(株)製)等のアニオン界面活性剤;例えば、ジアルキル=ベンゼンアルキル=アンモニウム=クロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジル=メチル=アンモニウム=クロリド、アルキル=ベンジル=ジメチル=アンモニウム=プロミド、塩化ベンザルコニウム(ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロリド)、セチルピリジニウムプロミド、C₁₂、C₁₅、C₁₇トリメチルアンモニウムプロミド類、4級化ポリオキシエチルアルキルアミン類のハロゲン化物、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、ミラポール(M

10

20

30

40

50

IRAPOL) (登録商標) 及びアルカクワット (ALKAQWAT) (登録商標) (アルカリル ケミカル社 (Alkali Chemical Company) 製)、サニゾール (SANIZOL) (登録商標) (塩化ベンザルコニウム) (花王化学 (株) 製) 等のカチオン界面活性剤などであり、その効果的な量は、例えば、約 0.01 ~ 約 10 重量%である。望ましくは、フロキュレーションに用いるカチオン界面活性剤の、ラテックスの調製に用いるアニオン界面活性剤に対するモル比は、約 0.5 ~ 4 である。

【0026】

望ましくは合体の前に凝集体に添加する界面活性剤は、アニオン界面活性剤から選ぶことができる。アニオン界面活性剤は、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、硫酸ドデシルナフタレンナトリウム、ジアルキルベンゼンアルキル、硫酸塩及びスルホン酸塩、アビエチン酸 (アルドリッチ社製)、ネオゲン R (登録商標)、ネオゲン SC (登録商標) (花王 (株) 製) などである。界面活性剤はまた、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、メタロース (methalose)、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ローヌ・プーラン (Rhône-Poulenc) より、IGEPA LCA - 210 (登録商標)、IGEPA LCA - 520 (登録商標)、IGEPA LCA - 720 (登録商標)、IGEPA LCO - 890 (登録商標)、IGEPA LCO - 720 (登録商標)、IGEPA LCO - 290 (登録商標)、ANTAROX 890 (登録商標)、ANTAROX 897 (登録商標) として入手可能な、ジアルキルフェノキシ = ポリオキシエチレンエタノールなどの、非イオン性界面活性剤より選ぶことができる。また、ポリエチレングリコール = メチル = p - tert - オクチルフェニル = ホスファート (例えば、エチレングリコール単位が 40)、ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - メチル = p - tert - オクチルフェニル = ホスファート [ポリエチレングリコール - - メチルエーテル = メチル = p - tert - オクチルフェニル = ホスファート] (エチレングリコール単位が 17) などの、本件に構造式を示す、着色料分散液に用いる加水分解可能又は開裂可能な非イオン性界面活性剤も用いることができる。凝集体が温度の上昇と共に大きくならないよう、安定化のために合体工程で用いるアニオン又は非イオン性界面活性剤の効果的な量は、例えば、反応混合物の約 0.01 ~ 約 10 重量%、望ましくは約 0.5 ~ 約 5 重量%である。

【0027】

トナーにはまた、既知の電荷添加剤を、効果的な適当な量、例えば 0.1 ~ 5 重量%加えることができる。電荷添加剤は、アルキルピリジニウムハロゲン化物、重硫酸塩、米国特許第 3,944,493 号、米国特許第 4,007,293 号、米国特許第 4,079,014 号、米国特許第 4,394,430 号、米国特許第 4,560,635 号に記載の電荷調整添加剤、アルミニウム錯体などの陰電荷増強添加剤、他の既知の電荷添加剤などである。

【0028】

洗浄又は乾燥工程の後にトナー組成物に添加することのできる表面添加剤は、例えば、金属塩、脂肪酸金属塩、コロイド状シリカ、金属酸化物、チタン酸ストロンチウム、それらの混合物などであり、それぞれの通常の添加量は約 0.1 ~ 約 2 重量%である。これについては、例えば、米国特許第 3,590,000 号、米国特許第 3,720,617 号、米国特許第 3,655,374 号、米国特許第 3,983,045 号を参照とされたい。望ましい添加剤は、ステアリン酸亜鉛とエアロシル (AEROSIL) R972 (登録商標) (デグサ (Degussa) 製) を含み、その量は約 0.1 ~ 約 2 重量%である。この添加剤は、凝集の間に添加する、あるいは形成されたトナー生成物に混合することができる。

【0029】

本発明の製法で得られたトナーを既知のキャリア粒子と混合して、現像剤組成物とする。キャリア粒子は、銅、フェライトなどの被覆キャリアであり、これについては、米国特許第4,937,166号、米国特許第4,935,326号を参照されたい。トナーの濃度は、約2～約8重量%である。キャリア粒子はまた、伝導性カーボンブラックのような伝導性成分を分散させたポリメタクリル酸メチル(PMMA)などの、ポリマーで被覆したコアを含むものでも良い。キャリア被覆には、シリコーン樹脂、フルオロポリマー類、摩擦電気系列表での位置が接近していない樹脂の混合物、熱硬化性樹脂、及び他の既知の成分が含まれる。

【0030】

10

【実施例】

実施例1.

ラテックスエマルションの調製

次のようにして、スチレンと、アクリル酸ブチルと、アクリル酸との乳化重合より得られたポリマー粒子を含むラテックスエマルションを調製した。62gのアニオン界面活性剤、ネオゲン R(登録商標)と、33gの加水分解して開裂可能な非イオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール-メチルエーテル-メチル=p-tert-オクチルフェニル=ホスファートとを含む、2.5リットルの水溶液と、1リットルの水に27.5gの過硫酸アンモニウムを溶解した水溶液とに、2,255gのスチレンと、495gのアクリル酸ブチルと、55.0gのアクリル酸と、27.5gの四臭化炭素と、96.25gのドデカンチオールとの混合物を加えた。得られた混合物を、窒素雰囲気中、室温、約25で30分間ホモジナイズした。次にこの混合物を、撹拌しながら、1/分の速度で70まで加熱し、この温度で6時間置いた。得られた、ポリ(スチレン-コ-アクリル酸ブチル-コ-アクリル酸)のラテックスポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィーの測定で、 M_w が24,194、 M_n が7,212であり、示差走査熱量測定法による測定で、中央T_gが57.6であった。

20

【0031】

実施例2.

シアン顔料分散液の調製

(固体含有量5重量%、界面活性剤対顔料の比率は1:1)
12.5gの、加水分解して開裂可能な非イオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール-メチルエーテル-メチル=p-tert-オクチルフェニル=ホスファートと、12.5gの、シアン顔料、サンファスト ブルー(Sunfast Blue) 15:3と、475gの蒸留水とを、マイクロフリューダイザ(マイクロフリューダイザ社(Microfluidizer Corporation)、型番 M110-Y)中、15,000psiで5サイクルの間混合した。

30

【0032】

シアン顔料分散液の安定性を評価するため、二つの方法を用いた。

【0033】

i) 分散液を、4,000rpmで2分間遠心分離にかけ、沈降物重量を測定した。

40

【0034】

ii) 分散液を、撹拌せずに2か月間静置し、沈降物を測定した。

【0035】

結果

上記の顔料分散液は優れた安定性を示し、上記の沈降法のいずれでも沈降物は見られなかった。

【0036】

このように、非イオン性界面活性剤は顔料分散液に使用可能であり、また開裂可能な界面活性剤を着色料分散液に用いることは、一般の顔料化学の分野において、潜在的な重要性を持つと言える。

50

【 0 0 3 7 】

実施例 3 .

シアントナーの凝集

実施例 2 で調製したシアン顔料、サンファスト ブルー 15 : 3 の分散液を 162 g と、カチオン界面活性剤、サニゾール B (登録商標) を 2.4 g と、脱イオン水を 55.6 g 含む、220.0 g のシアン顔料の希釈水性分散液と、260.0 g の、実施例 1 で調製したラテックスエマルションとを、同時に 400 ml の水に加え、ポリトロン (polytron) を用いて高剪断撹拌した。この混合物を 2 リットルの反応容器に移し、50 で 2.0 時間加熱したところ、30 ml の、ネオゲン R (登録商標) の 20 % 水溶液を加える前に、大きさが 5.5 μm で、GSD が 1.21 である凝集体が生じた。次に、得られた混合物を 95 に加熱し、4 時間置いてから室温 (約 25) まで冷し、この温度のまま濾過し、次に KOH を用いて pH 10 で水洗いし、凍結乾燥器で乾燥した。最終的なトナー生成物は、実施例 1 のポリマーを 96.25 重量% と、顔料を 3.75 重量% 含み、クールター計数器で測定したトナーの体積平均粒径は 5.9 μm 、粒径分布は 1.23 であった。走査型電子顕微鏡によると、その形状はジャガイモ様であった。2 回水洗いした後のトナーの摩擦帯電値を、約 20 重量% のカーボンブラックを分散させたポリメタクリル酸メチルで被覆した、直径約 90 μm のフェライトコアを持つキャリア上で、ファラデーケージ法により測定したところ、相対湿度 20 % と 80 % で、それぞれ - 50 $\mu\text{C/g}$ と - 26 $\mu\text{C/g}$ であった。

10

【 0 0 3 8 】

比較例 1 .

シアントナーの凝集の比較例

固形物含有量 53.4 重量% のシアン顔料、サンファスト ブルー 15 : 3 を 7.6 g と、カチオン界面活性剤、サニゾール B (登録商標) を 2.4 g を含む、220.0 g のシアン顔料の水性分散液と、260.0 g の、実施例 1 で調製したラテックスエマルションとを、同時に 400 ml の水に加え、ポリトロンを用いて高剪断撹拌した。この混合物を 2 リットルの反応容器に移し、50 で 2.0 時間加熱したところ、30 ml の、ネオゲン R (登録商標) の 20 % 水溶液を加える前に、大きさが 5.9 μm で、GSD が 1.20 である凝集体が生じた。次に、得られた混合物を 95 に加熱し、4 時間置いてから室温 (約 25) まで冷し、この温度のまま濾過し、次に KOH を用いて pH 10 で水洗いし、凍結乾燥器で乾燥した。最終的なトナー生成物は、実施例 1 のポリマーを 96.25 重量% と、顔料を 3.75 重量% 含み、クールター計数器で測定したトナーの体積平均粒径は 6.1 μm 、粒径分布は 1.20 であった。走査型電子顕微鏡によると、その形状はジャガイモ様であった。2 回水洗いした後のトナーの摩擦帯電値を、約 20 重量% のカーボンブラックを分散させたポリメタクリル酸メチルで被覆した、直径約 90 μm のフェライトコアを持つキャリア上で、ファラデーケージ法により測定したところ、相対湿度 20 % と 80 % で、それぞれ - 44 $\mu\text{C/g}$ と - 22 $\mu\text{C/g}$ であった。少量の沈降物が認められ、例えばおよそ 5 日後で約 20 % であった。

20

30

【 0 0 3 9 】

実施例 4 .

イエロー顔料分散液の調製

(固体含有量 8 重量%、界面活性剤対顔料の比率は 1 : 1)
20.0 g の、加水分解して開裂可能な非イオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - メチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファートと、20.0 g の、イエロー顔料、ピグメント エロー (Pigment Yellow) 17 と、460.0 g の蒸留水とを、ミクロフリューダイズ中で混合した。調製したイエロー顔料分散液の安定性を評価するため、二つの方法を用いた。

40

【 0 0 4 0 】

i) 分散液を、4,000 rpm で 2 分間遠心分離にかけ、沈降物の重量を測定した。

【 0 0 4 1 】

50

ii) 分散液を、攪拌せずに2か月間静置し、沈降物を測定した。

【0042】

結果

この顔料分散液は優れた安定性を示し、上記の沈降法のいずれでも沈降物は見られなかった。

【0043】

実施例5

イエロートナーの凝集

実施例4で調製した、ピグメント エロー 17の分散液を230.4gと、カチオン界面活性剤、サニゾール B (登録商標)を2.4gと、脱イオン水を37.2g含む、270.0gのイエロー顔料の希釈水性分散液と、260.0gの、実施例1で調製したラテックスエマルションとを、同時に350mlの水に加え、ポリトロンを用いて高剪断撹拌した。得られた混合物を2リットルの反応容器に移し、50℃で2.2時間加熱したところ、30mlの、ネオゲン R (登録商標)の20%水溶液を加える前に、大きさが5.6μmで、GSDが1.19である凝集体が生じた。次に、この混合物を93℃に加熱し、3時間置いてから室温まで冷し、濾過後水洗いして凍結乾燥器で乾燥した。最終的なトナー生成物は、実施例1のポリマーを92重量%と、ピグメント エロー 17を8重量%含み、クールター計数器で測定した体積平均粒径は6.0μm、粒径分布は1.22であった。走査型電子顕微鏡によると、その形状は滑らかな球状であった。トナーの摩擦帯電値は、相対湿度20%と80%で、それぞれ-44μC/gと-21μC/gであった。

【0044】

比較例2

イエロートナーの凝集の比較例

固形物含有量28.8重量%の、ピグメント エロー 17を32gと、カチオン界面活性剤、サニゾール B (登録商標)を2.4gを含む、220.0gのイエロー顔料の水性分散液と、260.0gの、実施例1で調製したラテックスエマルションとを、同時に400mlの水に加え、ポリトロンで高剪断撹拌した。得られた混合物を2リットルの反応容器に移し、50℃で2.0時間加熱したところ、30mlの、ネオゲン R (登録商標)の20%水溶液を加える前に、大きさが5.8μmで、GSDが1.19である凝集体が生じた。次に、この混合物を93℃に加熱し、3時間置いてから室温まで冷し、濾過後水洗いして凍結乾燥器で乾燥した。最終的なトナー生成物は、実施例1のポリマーを92重量%と、ピグメント エロー 17を8重量%含み、クールター計数器で測定した体積平均粒径は6.4μm、粒径分布は1.22であった。走査型電子顕微鏡によると、その形状は滑らかな球状であった。トナーの摩擦帯電値は、相対湿度20%と80%で、それぞれ-38μC/gと-17μC/gであった。イエロー顔料分散液の調製で述べた方法で測定したところ、およそ3日後に沈降物が認められた。

【0045】

実施例6

マゼンタ顔料分散液の調製

(固体含有量8重量%、界面活性剤対顔料の比率は1:1)

20.0gの、加水分解して開裂可能な非イオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール - メチルエーテル - メチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファートと、20.0gの、マゼンタ顔料、ピグメント レッド (P i g m e n t R e d) 81:3と、460.0gの蒸留水とを、ミクロフリューダイザ (ミクロフリューダイザ社、型番 M110-Y) 中、15,000 p s i で5サイクルの間混合した。

【0046】

マゼンタ顔料分散液の安定性を評価するため、二つの方法を用いた。

【0047】

i) 分散液を、4,000 r p m で2分間遠心分離にかけ、沈降物の重量を測定した。

【 0 0 4 8 】

ii) 分散液を、攪拌せずに2か月間静置し、沈降物を測定した。

【 0 0 4 9 】

結果

この顔料分散液は優れた安定性を示した。その特性と色は1週間変化せず、上記の沈降法のいずれでも沈降物は見られなかった。

【 0 0 5 0 】

実施例7．

マゼンタトナーの凝集

実施例6で調製した、ピグメント レッド 81：3顔料の分散液を168.0gと、カチオン界面活性剤、サニゾール B（登録商標）を2.4gと、脱イオン水を49.6g含む、220.0gのマゼンタ顔料の希釈水性分散液と、260.0gの、実施例1で調製したラテックスエマルションとを、同時に400mlの水に加え、ポリトロンを用いて高剪断攪拌した。得られた混合物を2リットルの反応容器に移し、50℃で2.0時間加熱したところ、30mlの、ネオゲン R（登録商標）の20%水溶液を加える前に、大きさが5.7μmで、GSDが1.21である凝集体が生じた。次に、この混合物を93℃に加熱し、3時間置いてから室温まで冷し、濾過後水洗いして凍結乾燥器で乾燥した。

最終的なトナー生成物は、ポリマーを95重量%と、ピグメント レッド 81：3を5重量%含み、クールター計数器で測定した体積平均粒径は5.9μm、粒径分布は1.21であった。走査型電子顕微鏡によると、その形状はジャガイモ様であった。トナーの摩擦帯電値は、相対湿度20%と80%で、それぞれ-45μC/gと-22μC/gであった。

【 0 0 5 1 】

全ての例において、トナーの摩擦帯電値は、実施例3に述べたように、キャリアとトナーとを混合して測定した。

【 0 0 5 2 】

比較例3．

マゼンタトナーの凝集の比較例

固形物含有量21重量%のマゼンタ顔料、ピグメント レッド 81：3を32gと、カチオン界面活性剤、サニゾール B（登録商標）を2.4gを含む、220.0gのマゼンタ顔料の水性分散液と、260.0gの、実施例1で調製したラテックスエマルションとを、同時に400mlの水に加え、ポリトロンで高剪断攪拌した。得られた混合物を2リットルの反応容器に移し、50℃で2.0時間加熱したところ、30mlの、ネオゲン R（登録商標）の20%水溶液を加える前に、大きさが5.9μmで、GSDが1.20である凝集体が生じた。次に、この混合物を93℃に加熱し、3時間置いてから室温まで冷し、濾過後水洗いして凍結乾燥器で乾燥した。最終的なトナー生成物は、ポリマーを95重量%と、ピグメント レッド 81：3を5重量%含み、クールター計数器で測定した体積平均粒径は6.0μm、粒径分布は1.20であった。走査型電子顕微鏡によると、その形状はジャガイモ様であった。トナーの摩擦帯電値は、相対湿度20%と80%で、それぞれ-30μC/gと-13μC/gであった。およそ7日後に少量の沈降物が認められた。

【 0 0 5 3 】

全ての例において、トナーの摩擦帯電値は、実施例3に述べたように、キャリアとトナーとを混合して測定した。

【 0 0 5 4 】

実施例8．

ブラック顔料分散液の調製

（固体含有量7重量%、界面活性剤対顔料の比率は1：1）

17.5gの、加水分解して開裂可能な非イオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール - メチルエーテル - メチル = p - t e r t - オクチルフェニル = ホスファートと

10

20

30

40

50

、17.5 gの、ブラック顔料、リーガル 330（登録商標）と、465 gの蒸留水とを、ミクロフリュイダイザ（ミクロフリュイダイザ社、型番 M110-Y）中、15,000 psiで5サイクルの間混合した。

【0055】

上記で調製した黒色顔料分散液の安定性を評価するため、二つの方法を用いた。i) 分散液を、4,000 rpmで2分間遠心分離にかけ、沈降物の重量を測定した。

【0056】

ii) 分散液を、攪拌せずに2か月間静置し、沈降物を測定した。

【0057】

結果

上記で調製した黒色顔料分散液は優れた安定性を示し、上記の沈降法のいずれでも沈降物は見られなかった。

【0058】

実施例9.

ブラクトナーの凝集

実施例8で調製した、カーボンブラック、リーガル 330（登録商標）顔料の分散液を192 gと、カチオン界面活性剤、サニゾール B（登録商標）を2.4 gと、脱イオン水を25.6 g含む、220.0 gの黒色顔料の希釈水性分散液と、260.0 gの、実施例1で調製したラテックスエマルションとを、同時に400 mlの水に加え、ポリトロンを用いて高剪断撹拌した。得られた混合物を2リットルの反応容器に移し、50 で2.0時間加熱したところ、30 mlの、ネオゲン R（登録商標）の20%水溶液を加える前に、大きさが6.0 μmで、GSDが1.21である凝集体が生じた。次に、この混合物を93 に加熱し、3時間置いてから室温まで冷し、濾過後水洗いして凍結乾燥器で乾燥した。最終的なトナー生成物は、ポリマーを95重量%と、リーガル 330（登録商標）カーボンブラック顔料を5重量%含み、クールター計数器で測定した体積平均粒径は6.1 μm、粒径分布は1.22であった。走査型電子顕微鏡によると、その形状はジャガイモ様であった。トナーの摩擦帯電値は、相対湿度20%と80%で、それぞれ-40 μC/gと-19 μC/gであった。

【0059】

比較例4.

ブラクトナーの凝集の比較例

固形物含有量21重量%のカーボンブラック、リーガル 330（登録商標）顔料を32 gと、カチオン界面活性剤、サニゾール B（登録商標）を2.4 gとを含む、黒色顔料の水性分散液を220.0 gと、実施例1で調製したラテックスエマルション260.0 gとを、同時に400 mlの水に加え、ポリトロンで高剪断撹拌した。得られた混合物を2リットルの反応容器に移し、50 で2.0時間加熱したところ、30 mlの、ネオゲン R（登録商標）の20%水溶液を加える前に、大きさが6.2 μmで、GSDが1.22である凝集体が生じた。次に、この混合物を93 に加熱し、3時間置いてから室温まで冷し、濾過後水洗いして凍結乾燥器で乾燥した。最終的なトナー生成物は、ポリマーを95重量%と、リーガル 330（登録商標）カーボンブラック顔料を5重量%含み、クールター計数器で測定した体積平均粒径は6.6 μm、粒径分布は1.22であった。走査型電子顕微鏡によると、その形状はジャガイモ様であった。トナーの摩擦帯電値は、相対湿度20%と80%で、それぞれ-35 μC/gと-15 μC/gであった。

【0060】

10日後に、沈降物が認められた。

【0061】

実施例10.

界面活性剤の調製

4-tert-オクチルフェニルジクロロホスファートの調製

硫酸マグネシウム乾燥管を繋いだ還流冷却管と、マグネチックスターラとを取り付けた5

10

20

30

40

50

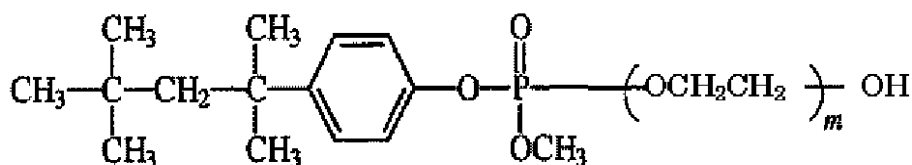
00 ml の丸底フラスコに、25.0 g (0.121 モル) の 4 - t e r t - オクチルフェノールと、57 g (0.372 モル) のオキシ塩化リンと、0.35 g (0.0036 モル) の塩化マグネシウムを入れた。得られた反応混合物を、次に 110 に加熱し、この温度で 6 時間還流した。未反応のオキシ塩化リンを留去し、反応混合物を室温、約 25 まで冷やし、4 - t e r t - オクチルフェニルジクロロホスファートを 39.8 g 含む、油状の混合物を得た。

【0062】

実施例 11.

ポリエチレングリコール = メチル = 4 - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート (界面活性剤生成物 (XI)) (m = 約 40) の合成

【化 10】



(XI)

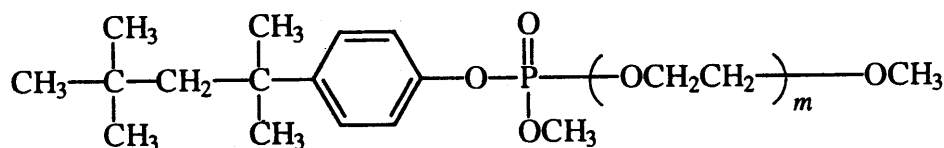
攪拌機と 100 ml の添加漏斗を取り付けた 3 リットルの丸底フラスコに、上記で調製した 4 - t e r t - オクチルフェニルジクロロホスファートと、250 ml の無水トルエンとを入れた。添加漏斗には、3.9 g (0.121 モル) のメタノールと、9.6 g (0.121 モル) のピリジンとを入れた。フラスコを氷浴で冷やしなから、メタノールとピリジンとの混合物を、0.5 時間以上かけて添加漏斗より滴下した。添加後、反応混合物を更に 1.0 時間攪拌した。この混合物に、182 g のポリエチレングリコール (平均分子量 Mw 1,500、アルドリッチ ケミカルズ (Aldrich Chemicals) 製) を 500 ml の無水トルエンに溶かした溶液を加え、次に更に 9.6 g のピリジンを加えた。0.5 時間攪拌した後、氷浴を除き、反応混合物を更に 12 時間攪拌した。沈殿した塩酸ピリジン固形物を濾過により除き、揮発物を蒸発させて液状混合物を濃縮し、195 g のワックス状固体を得た。プロトン NMR で界面活性剤生成物 (XI) の解析を行った。CDCl₃ 中における化学シフトは次のとおりであった。0.7 (s)、1.36 (s)、1.72 (s)、3.66 (m, PEG 主鎖)、3.84 (d)、4.27 (m)、7.12 (d)、7.31 (d)。

【0063】

実施例 12.

ポリエチレングリコール - - メチルエーテル - - メチル = 4 - t e r t - オクチルフェニル = ホスファート (界面活性剤生成物 (XII)) (m = 約 17) の合成

【化 11】



(XII)

硫酸マグネシウム乾燥管を繋いだ還流冷却管と、マグネチックスターラとを取り付けた 1 リットルの丸底フラスコに、250 ml の無水トルエンと、100 g のポリエチレングリコールモノメチルエーテル (平均分子量 750) とを入れた。フラスコを氷浴で冷やし、混合物を攪拌しながら、45 g (0.139 モル) の 4 - t e r t - オクチルフェニルジ

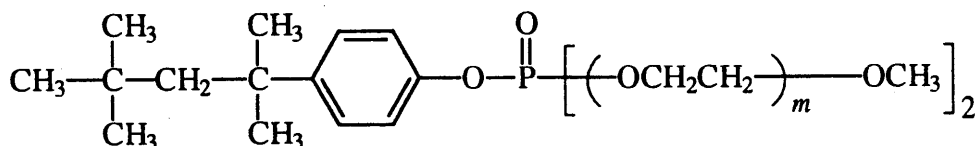
クロロホスファートと、11g(0.139モル)のピリジンとを加えた。0.5時間撹拌した後、氷浴を除き、反応混合物を室温で5.0時間撹拌した。20mlのメタノールと、11.0gのピリジンとを加え、更に3.0時間撹拌を続けて、反応を完了させた。沈殿した塩酸ピリジン固形物を濾過により除き、減圧下で濾液を濃縮して、125gの液体を得た。プロトンNMRで界面活性剤生成物(XII)の解析を行った。CDCl₃中における化学シフトは次のとおりであった。0.7(s)、1.36(s)、1.71(s)、3.38(s)、3.66(m,PEG主鎖)、3.85(d)、4.27(m)、7.12(d)、7.34(d)。

【0064】

実施例13.

ビス(ポリエチレングリコール- -メチルエーテル)=4-tert-オクチルフェニル=ホスファート(界面活性剤生成物(XIII))(m=約17)の合成

【化12】



(XIII)

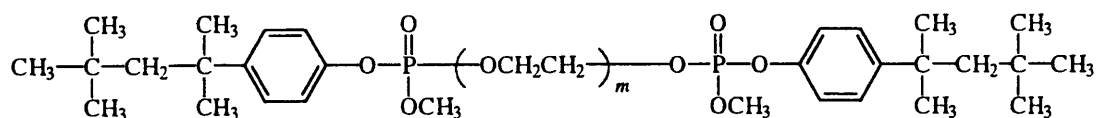
硫酸マグネシウム乾燥管を繋いだ還流冷却管と、マグネチックスターとを取り付けた1リットルの丸底フラスコに、150mlの無水トルエンと、110gのポリエチレングリコールモノメチルエーテル(平均分子量750)とを入れた。フラスコを氷浴で冷やし、混合物を撹拌しながら、22.6g(0.07モル)の4-tert-オクチルフェニルジクロロホスファートと、11.0g(0.139モル)のピリジンとを加えた。0.5時間撹拌した後、氷浴を除き、反応混合物を室温で更に5.0時間撹拌した。沈殿した塩酸ピリジン固形物を濾過により除き、減圧下で濾液を濃縮して、118gのワックス状固体を得た。プロトンNMRで界面活性剤生成物(XIII)の解析を行った。CDCl₃中における化学シフトは次のとおりであった。0.7(s)、1.36(s)、1.70(s)、3.39(s)、3.66(m,PEG主鎖)、4.27(m)、7.10(d)、7.35(d)。

【0065】

実施例14.

ポリエチレングリコール-ビス(メチル=4-tert-オクチルフェニル=ホスファート)[またはビス(ポリエチレングリコール)- -メチルエーテル- -メチル=4-tert-オクチルフェニル=ホスファート](界面活性剤生成物(XIV))(m=約40)の合成

【化13】



(XIV)

撹拌機と100mlの添加漏斗を取り付けた3リットルの丸底フラスコに、先に調製した4-tert-オクチルフェニルジクロロホスファートと、250mlの無水トルエンとを入れた。添加漏斗には、3.9g(0.121モル)のメタノールと、9.6g(0.121モル)のピリジンとを入れた。フラスコを氷浴で冷やししながら、メタノールとピリジンとの混合物を、0.5時間以上かけて添加漏斗より滴下した。添加後、反応混合物を更に1.0時間撹拌した。この混合物に、90gのポリエチレングリコール(平均分子量

1,500)を500mlの無水トルエンに溶かした溶液を加え、次に20gのピリジンを加えた。0.5時間攪拌した後、氷浴を除き、反応混合物を更に12.0時間攪拌した。沈殿した塩酸ピリジン固形物を濾過により除き、揮発物を蒸発させて残った液状混合物を濃縮し、115gの液体を得た。プロトンNMRで界面活性剤生成物(XIV)の解析を行った。CDCl₃中における化学シフトは次のとおりであった。0.71(s)、1.37(s)、1.72(s)、3.67(m,PEG主鎖)、3.85(d)、4.27(m)、7.12(d)、7.32(d)。

【0066】

実施例15.及び実施例16.

実施例12及び実施例13のポリエチレングリコールモノメチルエーテルを、平均分子量2,000のポリエチレングリコールモノメチルエーテルに変えて、それぞれ実験を繰り返したところ、mが約45であって構造式(XII)と(XIII)で表現される非イオン性界面活性剤生成物(XV)及び(XVI)がそれぞれ得られた。界面活性剤生成物(XV)のCDCl₃中における化学シフトは次のとおりであった。0.7(s)、1.35(s)、1.71(s)、3.37(s)、3.67(m,PEG主鎖)、3.84(d)、4.27(m)、7.12(d)、7.33(d)。また、界面活性剤生成物(XVI)の、CDCl₃中における化学シフトは次のとおりであった。0.69(s)、1.36(s)、1.70(s)、3.40(s)、3.66(m,PEG主鎖)、4.26(m)、7.10(d)、7.34(d)。

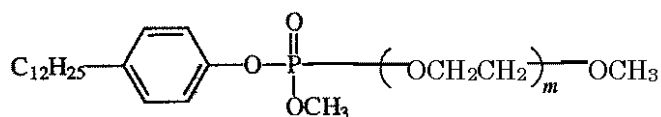
【0067】

実施例17.

実施例12の4-tert-オクチルフェニルジクロロホスファートを、ドデシルフェニルジクロロホスファートに代えて実験を行ったところ、界面活性剤生成物(XVII)(m=約17)が得られた。

【0068】

【化14】



(XVII)

界面活性剤生成物(XVII)の、CDCl₃中における化学シフトは次のとおりであった。0.85(t)、1.30(m)、2.51(t)、3.38(s)、3.66(m,PEG主鎖)、3.85(d)、4.27(m)、7.10(d)、7.34(d)。

フロントページの続き

(72)発明者 ポール エフ スミス

カナダ オンタリオ トロント ガーデン アベニュー 12

(72)発明者 レイモンド ダブリュ ウォング

カナダ オンタリオ ミッシソーガ クレジット バリー ロード 2508

(72)発明者 ベング エス オング

カナダ オンタリオ ミッシソーガ ハーヴェイ クレセント 2947

審査官 江口 州志

(56)参考文献 特開平10-282717(JP,A)

特開平10-123758(JP,A)

特開平06-242632(JP,A)

特開平07-146588(JP,A)

特開平10-301333(JP,A)

特開平03-267947(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/087

G03G 9/09