

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4128749号  
(P4128749)

(45) 発行日 平成20年7月30日(2008.7.30)

(24) 登録日 平成20年5月23日(2008.5.23)

(51) Int.Cl.

F I

<b>G03G</b>	<b>9/09</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>361</b>
<b>G03G</b>	<b>9/097</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>344</b>
<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>325</b>
<b>G03G</b>	<b>9/083</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>331</b>
<b>G03G</b>	<b>9/107</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>351</b>

請求項の数 5 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-581509 (P2000-581509)  
 (86) (22) 出願日 平成11年11月4日 (1999.11.4)  
 (65) 公表番号 特表2002-529797 (P2002-529797A)  
 (43) 公表日 平成14年9月10日 (2002.9.10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US1999/026110  
 (87) 国際公開番号 W02000/028386  
 (87) 国際公開日 平成12年5月18日 (2000.5.18)  
 審査請求日 平成18年10月4日 (2006.10.4)  
 (31) 優先権主張番号 09/187, 220  
 (32) 優先日 平成10年11月6日 (1998.11.6)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 391010758  
 キャボット コーポレイション  
 CABOT CORPORATION  
 アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02  
 210-2019, ボストン, トゥー シ  
 ーポート レーン, スイート 1300  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100092624  
 弁理士 鶴田 準一  
 (74) 代理人 100087871  
 弁理士 福本 積  
 (74) 代理人 100082898  
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 荷電可能改質顔料を含むトナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 樹脂粒子、及び (b) 顔料粒子に結合した少なくとも1つの有機イオン性基及び前記有機イオン性基の電荷と反対の電荷を有する少なくとも1つの両親媒性対イオンを有する少なくとも1つの荷電可能改質顔料粒子、の混合生成物を含んで成るトナー組成物。

【請求項 2】

(a) 樹脂粒子、及び (b) 顔料粒子に結合した少なくとも1つの有機イオン性基及び前記有機イオン性基の電荷と反対の電荷を有する少なくとも1つの両親媒体性対イオンを有する少なくとも1つの荷電可能改質顔料粒子を含んで成るトナー組成物。

【請求項 3】

請求項 1 記載のトナー組成物及びキャリアー粒子を含んで成る、現像剤組成物。

【請求項 4】

負の電荷の光導電性像形成部材上に静電潜像を作り、請求項 1 記載のトナー組成物によりその現像を行い、そして現像された像を支持体上に転写することを含む、イメージング方法。

【請求項 5】

(a) 樹脂粒子、及び (b) 顔料粒子に結合した少なくとも1つの有機イオン性基及び前記有機イオン性基の電荷と反対の電荷を有する両親媒体性対イオンを有する少なくとも1つの荷電可能改質顔料粒子を組み合わせることによって形成される生成物を含んで成るトナー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

発明の分野：

本発明は、荷電できる改質された顔料粒子を含むトナー及び現像剤組成物に関する。

関連技術の論議：

電子写真複写工程及び像形成装置は、現在、広く普及している。特に、ゼログラフ工程の観点は、R.M. Schaffert “Electrography”, the Focal Press, London & N.Y., 増補改定版（1975年）に示されている。電子写真複写においては、通常、不均等強度の静電界パターンを含んで成る像（また、静電潜像としても言及される）が、電子写真複写要素の絶縁表面上に形成される。この絶縁表面は、光導電性層及び導電性支持体を含んで成る。静電潜像は、絶縁表面上に前もって形成された均等強度の静電界の部分強度の像様光誘発散逸により形成され得る。典型的には、次に、静電潜像は、着色剤を一般的に含む反対に荷電されたトナー粉末と潜像とを接触せしめることによって可視化される。潜像のこの可視化工程は現像として知られており、そして乾燥トナー粉末を含む組成物は、現像剤として知られている。次に、色調された像が、転写媒体、例えば紙上に転写され、そしてその上に、加熱及び/又は圧力により固定される。最後の段階は、電子写真複写要素からの残留トナーの清浄を包含する。

10

## 【0002】

静電潜像を可視化するために乾燥電子写真技術に使用される現像剤組成物は、分散している着色剤を含む結合剤樹脂を一般的に含んでいる乾燥トナー粉末から構成される1成分系、及び乾燥トナー粉末及びキャリアー粒子から構成される2成分系に分けられる。電荷調節剤はしばしば、使用の間、トナーの荷電を調節するためにトナー樹脂と共に溶解混合される。乾燥トナーへの使用のための既知の陽性電荷調節化合物は、染料に基づくもの及びその塩、例えばニグロシン染料に基づくもの及びその塩である。コピーする際にトナー組成物が加工適合性を有するためには、流動性、凝結防止性質、柔軟性、荷電性、清浄性質及び同様のものにおいて卓越することが必要とされる。それらの性質、特に流動性、凝結防止性質及び荷電性を改良するためには、特別の微粒状無機微粒子が時々、トナー組成物に添加される。トナー中の成分は、調製工程の配合段階の間、トナー樹脂ビークル中に分散又は溶解される。分散の程度は、印刷工程においてトナー材料の性能に影響を与えることがある。分散が適切でないことは、多くの場合、トナー粒子対粒子における均質性の一貫性の欠乏を導くことがある。これは、粒状トナーの組成物の不同性のために、トナーの電荷分布の広い広がりを導くことがある。静電印刷工程は、使用されるトナーが、印刷欠陥、例えば印刷装置の内部部分の曇り、バックグラウンド、特性の広がり、及びダスト汚染の発生を最少にするであろう均等な荷電挙動性を有する場合に最良に行われる。

20

30

## 【0003】

静電潜像の現像は、潜像上への付着の前に、トナー粒子上で電荷が発生し、そしてこの電荷が潜像の電荷と反対であることを必要とする。トナーのすべての成分、例えば結合剤樹脂、着色剤、電荷調節剤、ワックス及び同様のものは、トナー粒子上での電荷の発生に影響を及ぼすことがある。トナー組成物の荷電挙動性に対する着色剤の影響はしばしば考慮されるが、着色剤、例えばカーボンブラックの天然の荷電挙動性を変更し、そして調節するための方法はほとんど知られていない。従って、独特且つ予測できる磨擦荷電性質を有する顔料が、乾燥トナー技法で必要とされている。

40

## 【0004】

この必要性を満たす1つのアプローチは、それらの天然の磨擦荷電性質を増強又は変更するために、既知の顔料を表面改質することである。例えば、日本特許出願平成3年（1991）-第197961号は、正荷電トナーにおいてカーボンブラックを顔料としてより有用にする、負に磨擦荷電するカーボンブラックの天然の傾向を、ある程度、克服することができるアミン-官能シランカップリング剤によるカーボンブラックの表面処理を言及する。しかしながら、効果的であるそのような処理に関しては、シランカップリング剤がカーボンブラックの表面に共有結合を形成すべきであると思われる。通常のカーボンブラックの表面

50

上に存在すると思われる化学基は酸素含有基である。シランカップリング剤は、それらの基と共有結合を形成することができる。そのような基は通常、低く且つ不完全に調節されたレベルでカーボンブラックの表面に存在し、シランカップリング剤によるそのような処理を制限された範囲及び価値にする。

発明の要約：

本発明の特徴は、トナー及び現象剤組成物におけるトナー粒子に正又は負の電荷を付与する又はその付与を助ける代わりの添加剤を供給することである。

【 0 0 0 5 】

本発明のもう1つの特徴は、トナー及び現象剤組成物で使用する着色剤を供給することである。

10

本発明の追加の特徴及び利点は、次の記載に一部示され、そしてその記載から一部、明らかになり、又は本発明の実施により学習され得る。本発明の目的及び他の利点は、下記の記載及び特許請求の範囲において特別に指摘する要素及び組み合わせにより現実化され、そして達成されるであろう。

【 0 0 0 6 】

それらの及び他の利点を達成するためには、及び本明細書において具体化され、そして広く記載されるように、本発明の目的に従えば、本発明は、樹脂粒子、及び少なくとも1種の荷電可能改質顔料粒子の混合生成物を含むトナー組成物に関する。この荷電可能改質顔料粒子は、有機イオン基の電荷の反対の電荷を有する少なくとも1つの両親媒性対イオンと、顔料粒子に結合した少なくとも1つの有機イオン基を有する。

20

【 0 0 0 7 】

本発明はまた、キャリアー粒子及び上記トナー組成物を含む現象剤組成物にも関する。さらに、本発明は、荷電された光導電性像形成部材上に静電潜像を作り、(a)樹脂粒子及び(b)少なくとも1つの荷電可能改質顔料粒子の混合生成物を含むトナー組成物によりその現像を行い、そしてその後、適切な支持体上にその現像された像を転写する段階を包含するイメージング方法に関する。上記のように、荷電可能改質顔料粒子は、顔料粒子に結合した少なくとも1つの有機イオン基、及びこの有機イオン基の電荷と反対の電荷を有する少なくとも1つの両親媒性対イオンを有する。

【 0 0 0 8 】

前述の一般的な記載及び次の詳細な記載の両者は例示的且つ説明的であり、そして本発明の追加の説明を提供することが理解されるべきである。

30

発明の特定の記載：

本発明は、樹脂粒子及び少なくとも1つの荷電可能改質顔料粒子の混合生成物を含むトナー及び現象剤組成物に関する。前記荷電可能改質顔料粒子は、顔料粒子に結合した少なくとも1つの有機イオン基、及びその有機イオン基の電荷と反対の電荷を有する少なくとも1つの両親媒性対イオンを有する。“荷電可能”とは、その改質顔料粒子がトナー配合物の磨擦荷電特徴を変更し又は変えるであろうことを意味する。

【 0 0 0 9 】

改質される顔料粒子は、カーボンブラック、シアン、マゼンタ、黄色、青色、緑色、褐色、紫色、赤色又はそれらの混合物であり得る。適切な顔料は、正又は負に荷電できる少なくとも1つの有機基の結合により改質され得る顔料粒子である。カーボンブラックは好ましい顔料であり、例としては次のものを列挙することができるが、それらだけには限定されない：市販形のカーボンブラック、例えばCabot Corporation から入手できるRegal (商標)、Black Pearls (商標)、Elftex (商標)、Monarch (商標)、Mogul (商標)及びVulcan (商標)として市販されているそれらのカーボンブラック(例えば、Black Pearls (商標) 430, 700, 1000, 1300及びL、Elftex (商標) 8, 330及び400、及びVulcan (商標) P)、これらの顔料は一般的、 $25\text{m}^2/\text{g} \sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ の表面積及び $30\text{ml}/100\text{g} \sim 200\text{ml}/100\text{g}$ のDBPA、好ましくは $25\text{m}^2/\text{g} \sim 600\text{m}^2/\text{g}$ の表面積及び $30\text{ml}/100\text{g} \sim 150\text{ml}/100\text{g}$ のDBPAを有する。他の適切なカーボンブラックは、Printex40, 80, 300, L, U及びV、Special Black 4及び5, FW200 (Degussa Corporation から入手できる)、Raven700, 890, 1020, 1040, 1

40

50

255, 1500, 5000及び5250 (Columbian Chemical Corporation から入手できる)、及びMA100及び44 (Mitsubishi Chemical Corporation から入手できる) を包含するが、但しそれらだけでは限定されない。改質できる他の顔料は、例えばアメリカ特許第5,484,675号；第5,571,654号；第5,275,900号；及びEP0723206A1 (引用により本明細書の記載に組み込まれる) に記載される。カーボンブラック組成物のための顔料として、カーボンブラック顔料が単独で又はマセンダ、青色、緑色又は黒色染料と組合して使用され得る。

#### 【0010】

荷電可能改質顔料粒子は、顔料粒子に結合した少なくとも1つの有機イオン基、及び前記有機イオン基の電荷と反対の電荷を有する少なくとも1つの両親媒体対イオンを有する。有機イオン基は、種々の量で、すなわち低～高い量で顔料に結合され得、従って荷電改質 10 に対しての良好な調節を可能にする。好ましくは、有機イオン基は、少なくとも1つの芳香族基、少なくとも $C_1$ - $C_{20}$ アルキル基、又はそれらの混合物を含んで成る。芳香族又はアルキル基はさらに、1又は複数のイオン種、非イオン種又はそれらの組み合わせにより置換され得る。さらに、顔料粒子は任意に、1又は複数の置換された又は置換されていない非イオン性芳香族基、置換された又は置換されていない非イオン性 $C_1$ - $C_{20}$ アルキル基、又はそれらの組み合わせを有することができる。また、有機イオン基の芳香族基又は $C_1$ - $C_{20}$ アルキル基は顔料粒子に直接に結合していることが好ましい。

#### 【0011】

顔料に結合している好ましい有機イオン基の組は、アニオン性又はカチオン性の性質であり得、そして引用により本明細書に組み込まれるアメリカ特許第5,698,016号 (Adamsなど 20) に記載されるそれらの基を包含する。さらに、負に荷電された有機イオン基は、アニオンを形成することができるイオン化可能置換基、例えば酸性置換基を有する基又はイオン化可能置換基の塩から生成され得る。好ましくは、イオン化可能置換基がアニオンを形成する場合、イオン化可能置換基は11以下の $pK_a$ を有する。有機イオン基はさらに、11以下の $pK_a$ を有するイオン化可能基を有する種、及び11以下の $pK_a$ を有するイオン化可能置換基の塩から生成され得る。イオン化可能置換基の $pK_a$ は、イオン化可能置換基全体の $pK_a$ に言及しており、酸性置換基のみの $pK_a$ に言及するものではない。より好ましくは、 $pK_a$ は10以下、最も好ましくは9以下である。

#### 【0012】

上記で言及されたように、芳香族基はさらに、例えばアルキル基により置換されても又は 30 置換されなくても良い。 $C_1$ - $C_{20}$ アルキル基は枝分かれであっても又は枝分かれでなくとも良い。より好ましくは、芳香基はフェニル又はナフチル基であり、イオン化可能置換基はスルホン酸、スルフィン酸基、ホスホン酸基又はカルボン酸基である。イオン化可能置換基の代表的な例は、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 及び $-SO_2NHCOR$ を包含する。さらに、 $-COONa$ 、 $-COOK$ 、 $-COO^-NR_4^+$ 、 $-SO_3Na$ 、 $-PO_3Na$ 、 $-SO_3^-NR_4^+$ 及び $PO_3Na_2$  (ここでRはアルキル又はフェニル基である) のような化学種が、アニオン性有機イオン基源として使用され得る。特に好ましい化学種は、 $-COOH$ 及び $-SO_3H$ 、並びにそれらのナトリウム及びカリウム塩である。最も好ましくは、有機イオン基は、置換された又は置換されていないスルホフェニル基又はその塩；置換されている又は置換されていないスルホナフチル基又はその塩； 40 又は置換されている又は置換されていない(ポリスルホン)ナフチル基又はその塩から生成される。

#### 【0013】

特定の有機イオン基は、 $-C_6H_4CO_2^-$ 、 $-C_6H_4SO_3^-$ 、 $-C_{10}H_6CO_2^-$ 、 $-C_{10}H_6SO_3^-$ 及び $-C_2H_4SO_3^-$ である。

正に電荷された有機イオン基は、顔料に結合されるプロトン化されたアミンから生成され得る。例えば、アミンは酸性媒体においてアンモニウム基を形成するためにプロトン化され得る。好ましくは、アミン置換基を有する有機基は5以下の $pK_b$ を有する。正に荷電された有機イオン基はまた、第四アンモニウム基 ( $-NR_3^+$ ) 及び第四ホスホニウム基 ( $-PR_3^+$ ) であり得る。好ましくは、上記のように、有機イオン基は、芳香基、例えばフェニル又はナフチル基、及び第四アンモニウム又は第四ホスホニウム基を含む。芳香族基は好まし 50

くは、顔料に直接的に結合される。四級化された環状アンモニウムイオン及び四級化された芳香族アンモニウムはまた、有機イオン基として使用され得る。従って、N-置換ピリジニウム種、例えばN-メチル-ピリジルがこれに関して使用され得る。カチオン性有機イオン基の例は、次のものを包含するが、それらだけには限定されない： $-3-C_5H_4NH^+$ 、 $-3-C_5H_4N(C_2H_5)^+$ 、 $-C_6H_4NC_5H_5^+$ 、 $-C_6H_4COCH_2N(CH_3)_3^+$ 、 $-C_6H_4COCH_2(NC_5H_5)^+$ 、 $-3-C_5H_4N(CH_3)^+$ 、 $-C_6H_4SO_2NH(C_4H_3N_2H^+)$ 、 $-C_6H_4CH_2N(CH_3)_3^+$ 、 $-C_6H_4NH_3^+$ 、 $-C_6H_4N(CH_3)H_2^+$ 、 $-ArNH(CH_3)_2^+$ 、 $-ArCH_2NH_3^+$ 、 $-ArCH_2NH(CH_3)_2^+$ 、 $-ArCH_2NH_2(CH_3)^+$ 、 $-ArCH_2CH_2CH_2NH_3^+$ 、 $-ArCH_2CH_2NH_2(CH_3)^+$ 、又は $-ArCH_2CH_2NH(CH_3)_2^+$ （ここで、Arは芳香族基を表し、そしてAr'は芳香族基を表す）。芳香族基は、1又は複数の環を含む不飽和環状炭化水素を包含するが、それらだけには限定されない。芳香族基は、置換されていても又は置換されていなくても良い。芳香族基は、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、アントラセニル及び同様のもの）、及びヘテロアリール基（イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジニル、チエニル、チアゾリル、フリル、トリアジニル、インドリル及び同様のもの）を包含する。

10

#### 【0014】

本発明の両親媒性対イオンは、親水性極性“ヘッド”及び疎水性有機“末端”を有する分子である。両親媒性対イオンは、性質的にカチオン性でも又はアニオン性でもあり得る。カチオン性及びアニオン性の両親媒性対イオンの代表的な例は、引用により本明細書に組み込まれるアメリカ特許第5,698,016号（Adomsなど）に示され、ここに記載されているそれらのものを包含する。本発明のためには、上記に示されるように、改質された顔料粒子は、正又は負の電荷を有する。電荷は好ましくは、顔料に結合される有機イオン基によりもたらされる。先に説明されたように、改質顔料生成物がアニオン性である場合、両親媒性対イオンはカチオン性であるか又は正の電荷であろう。同様に、改質顔料生成物がカチオン性である場合、両親媒性対イオンはアニオン性であるか又は負の電荷であろう。

20

#### 【0015】

カチオン性両親媒性イオンの例は、次のものに酸を付加することから形成され得る記載されるアンモニウムイオンを包含するが、但しそれらだけには限定されない：脂肪アミン、アミノアルコールのエステル、アルキルアミン、アミン官能基を含むポリマー、ポリエトキシ化アミン、ポリプロポキシ化アミン、ポリエトキシ化ポリプロポキシ化アミン、アニリン及びその誘導体、アミノ酸の脂肪アルコールエステル、ジアルキルスクシネートエステルによりN-アルキル化されたポリアミン、複素環式アミン、脂肪アミン由来のグアニジン、アルキルアミン由来のグアニジン、アリールアミン由来のグアニジン、脂肪アミン由来のアミジン、脂肪酸由来のアミジン、アルキルアミン由来のアミジン、又はアリールアミン由来のアミジン。アンモニウムイオンのpKaは好ましくは、炭素上のプロトン化有機イオン基のpKaよりも高い。

30

#### 【0016】

カチオン性両親媒性イオンの特定の例は、次のものを包含する：ジオクチルアンモニウム、オレイルアンモニウム、ステアシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、ジメチルドデシルアンモニウム、ステアシルグアニジニウム、オレイルグアニジニウム、ソイアルキルアンモニウム、ココアルキルアンモニウム、オレイルアンモニウムエトキシレート、プロトン化ジエタノールアミンジミリスレート又はN-オレイルジメチルアンモニウム。より好ましいカチオン性両親媒性イオンは、ジココアルキルアンモニウム及びジシクロヘキシルアンモニウムを包含する。一般的に、上記アンモニウムイオンを形成するためには、上記の種々の化合物、例えば脂肪アミン、アミノアルコールのエステル等が、酸、例えばカルボン酸、鉱酸、アルキルスルホン酸又はアリールスルホン酸と反応せしめられる。

40

#### 【0017】

第四アンモニウム塩はまた、カチオン性両親媒性イオン源としても使用され得る。例としては次のものを包含するが、それらだけには限定されない：脂肪アルキルトリメチルアンモニウム、ジ（脂肪アルキル）ジメチルアンモニウム、アルキルトリメチルアンモニウム又は1-アルキルピリジニウム塩（ここで、対イオンはハロゲン化物、メトスルフェート、スルホネート、スルフェート又は同様のもの）。また、ホスホニウム塩、例えばテトラ

50

フェニルホスホニウム塩化物が両親媒性イオン源として使用され得る。

【0018】

本発明での使用のためのカチオン性両親媒性イオンは、式 $R_4N^+$ （式中、Rは独立に、水素、 $C_1$ - $C_{30}$ アルキル、 $C_1$ - $C_{30}$ アルケニル、 $C_7$ - $C_{30}$ アルキル又は $C_7$ - $C_{30}$ アルカールである）により表されるものを包含する。好ましくは、カチオン性両親媒性イオンは、平均して少なくとも16個の炭素原子を有し、次のものを包含する：ココアルキルトリメチルアンモニウム、タローアルキルトリメチルアンモニウム、水素化タローアルキルトリメチルアンモニウム、ソイアルキル - トリメチルアンモニウム、ベンジルココアルキルジメチルアンモニウム及びヘキサデシルトリメチル - アンモニウム。最も好ましくは、カチオン性両親媒性イオンは、少なくとも24個の炭素原子を有し、次のものを包含する：ジココアルキルジメチルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジメチル（2 - エチルヘキシル）水素化タローアルキル - アンモニウム、又はジメチルジタローアンモニウム。

10

【0019】

適切な両親媒性イオンのもう1つの例は、アミン含有ポリマーに由来するアンモニウムイオンを含むポリマーである。アミン含有ポリマーは、アミン含有モノマー、例えばジメチルアミンエチルメタクリレート又はアクリレート、又はビニルピリジン又はビニルイミダゾールと、もう1つのモノマー、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、スチレン及び同様のものとのコポリマーであり得る。ポリマーはまた、それぞれ、アミン含有モノマー及び2又は3種の他のアミン含有モノマーの混合物を含むターポリマー又はテトラポリマーでもあり得る。そのようなポリマーは、いずれかの手段、例えばラジカル重合（エマルジョン、懸濁又は溶液）又はアニオン重合により調製され得る。

20

【0020】

前記で言及されたように、両親媒性イオンは他方では、アニオン性両親媒性イオンであり得る。そのようなアニオン性両親媒性イオンの例は、次のものを包含するが、それらだけには限定されない：アルキルスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルスルフェート、サルコシン、スルホスクシネート、アルコールエトキシレートスルフェート、アルコールエトキシレートスルホネート、アルキルホスフェート、アルキルエトキシル化ホスフェート、エトキシル化アルキルフェノールスルフェート、脂肪カルボキシレート、タウレート、イセチオネート、脂肪族カルボキシレート又は酸根を含むポリマー。アニオン性両親媒性イオンの特定且つ好ましい源の例は、次のものを包含するが、それらだけには限定されない：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、Aerosol OT、オレイン酸塩、リシノール酸塩、カブロン酸、ナトリウム2 - オクチルドデカノエート、ナトリウムビス（2 - エチルヘキシル）スルホスクシネート、スルホン化ポリスチレン、又はアクリル酸又はメタクリル酸又はその塩のホモ - 又はコポリマー。

30

【0021】

一般的に、上記で同定された両親媒性イオン及び関連する化合物は、塩の形で市販されており、又は当業者により通常通りに製造され得る。

次の論議は、好ましい改質顔料粒子、すなわちカーボンブラックの調製又は製造に関する。しかしながら、カーボンブラック以外の改質顔料粒子も同様にして調製され得る。改質カーボンブラックは好ましくは、炭素の表面に少なくとも1つの有機イオン基を結合するために、液体反応媒体においてジアゾニウム塩と炭素とを反応せしめることによって調製され得る。ジアゾニウム塩は、炭素に結合されるべき有機イオン基を有することができる。ジアゾニウム塩は、1又は複数のジアゾニウム基を有する有機化合物である。好ましい反応媒体は、水を含むいずれかの媒体、及びアルコールを含むいずれかの媒体を包含する。水は最も好ましい媒体である。改質されたカーボンブラック及びそれらの調製のための種々の好ましい方法の例は、次のものに記載されている：1996年6月20日に公開された“Reaction of Carbon Black with Diazonium Salts, Resultant Carbon Black Products and Their Uses”の表題の国際特許出願番号W096/18688号；“Reaction of Carbon Materials with Diazonium Salts and Resultant Carbon Products”の表題のアメリカ特許番号

40

50

第5,554,739号；1995年6月20日に公開された“Aqueous Inks and Coatings Containing Modified Carbon Products”の表題の国際特許出願番号W096/18696号；及び1997年12月18日に公開された“Modified Colored Pigments and Ink Jet Inks Containing Them”の表題の国際特許出願番号W097/47699号。

【0022】

上記の改質カーボンブラックの好ましい調製においては、ジアゾニウム塩は、炭素との反応を可能にするために十分に安定である必要があるだけである。従って、その反応は、分解に対して不安定で分解を受けやすいと思われるいくつかのジアゾニウム塩で行われ得る。いくつかの分解工程は、炭素とジアゾニウム塩との間の反応と競争し、炭素に結合される有機基の合計数を少なくすることがある。さらに、反応は、多くのジアゾニウム塩が分解に対して敏感である高温で行われることがある。高められた温度はまた、好都合には、反応媒体におけるジアゾニウム塩の溶解性を高め、そしてその工程の間、その取り扱いを改良することができる。しかしながら、高められた温度は、他の分解工程によってジアゾニウム塩のいくらかの損失をもたらすことがある。ジアゾニウム塩は現場調製され得る。好ましくは、本発明の改良されたカーボンブラックは、副生成物又は結合されない塩を含まない。

10

【0023】

荷電可能改質顔料粒子は、有機イオン基を有する改質顔料粒子と、両親媒性化合物の塩との反応により調製され得る。例えば、アニオンの改質されたカーボンブラックの水性分散体は、アミン含有化合物及び1又は複数の酸等価物と組み合わせられ得；又は第四アンモニウム塩と組み合わせられ得；又はアミン含有ポリマー及び1又は複数の酸等価物と組み合わせられ得る。他方で、カチオンの改質されたカーボンブラックは、アニオン性両親媒性化合物と組み合わせられ得る。得られる生成物は、アニオン性の性質であろうと又はカチオン性の性質であろうと、反応しなかった原料、副生成物塩及び他の反応不純物を除去するために、洗浄により、例えば濾過により精製され得る。生成物はまた、例えば蒸発により単離され得、又はそれは、当業者に知られている技法を用いて、濾過及び乾燥により回収され得る。

20

【0024】

他方では、改質カーボンブラック又は顔料粒子の水性分散体は、その遊離酸として、アミン含有両親媒性化合物に組み合わせられ得る。それらは、遊離塩基を担持する改質カーボンブラックと酸性両親媒性化合物のために有用である。

30

さらに、結合したイオン基を有する改質カーボンブラック又は顔料粒子は、さらに、当業者に知られている技法を用いて、例えば水溶液において反対の電荷の両親媒性イオンと共に、連続的に作動するピンミキサーに、改質カーボンブラック又は顔料粒子を加えることによって調製され得る。他方では、カーボンブラック又は顔料粒子、カーボンブラック又は顔料粒子に有機イオン基を結合するために試薬、及び両親媒性イオン源が、適切なバッチ又は連続ミキサーに同時に添加され得る。得られる材料は任意には、トナー及び現像剤への用途のために精製され、そして続いて乾燥される。

【0025】

荷電可能改質顔料粒子の組成物中に存在する両親媒性イオンの量は一般的に、顔料表面、例えばカーボンブラック又は類似する生成物上の荷電基の少なくとも一部を中和するのに十分である量で導入される。それは好ましくは、顔料表面上の荷電基の約75%又はそれ以上を中和する。

40

本発明のトナー及び現像剤生成物のために選択される適切なトナー樹脂の例は次のものを包含する：ポリアミド、ポリオレフィン、ポリカーボネート、スチレンアクリレート、スチレンメタクリレート、スチレンブタジエン、架橋されたスチレンポリマー、エポキシド、ポリウレタン、ビニル樹脂、例えば複数のビニルモノマーのホモポリマー又はコポリマー、ポリエステル及びそれらの混合物。特に、樹脂粒子は、次のものを包含する：スチレン及びその誘導体のホモポリマー、及びそのコポリマー、例えばポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエン、スチレン-p-クロロスチレンコポリマー、ス

50

チレン - ビニルトルエンコポリマー、スチレン及びアクリル酸エステルのコポリマー、例えばスチレンメチルアクリレートコポリマー、スチレン - エチルアクリレートコポリマー、スチレン - n - ブチルアクリレートコポリマー、スチレン - 2 - エチルヘキシルアクリレートコポリマー；スチレン及びメタクリル酸エステルのコポリマー、例えばスチレン - メチルメタクリレート、スチレン - エチルメタクリレート、スチレン - n - ブチルメタクリレート、スチレン - 2 - エチルヘキシルメタクリレート；スチレン、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの多成分コポリマー；スチレンと他のビニルモノマーとのスチレンコポリマー、例えばスチレン - アクリロニトリルコポリマー、スチレン - ビニルメチルエーテルコポリマー、スチレン - ブタジエンコポリマー、スチレン - ビニルメチルケトンコポリマー、スチレン - アクリロニトリル - インデンコポリマー、スチレン - マレイン酸エステルコポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環式炭化水素樹脂、石油樹脂、塩素パラフィン。有用なポリエステルは、テレフタル酸（置換されたテレフタル酸を包含する）、アルコキシ基に1～4個の炭素原子及びアルカン成分（ハロゲン置換されたアルカンでもあり得る）に1～10個の炭素原子を有するビス〔（ヒドロキシアルコキシ）フェニル〕アルカン、及びアルキレン成分に1～4個の炭素原子を有するアルキレングリコールから調製されたコポリマーである。

#### 【0026】

本発明のトナー組成物のためのほかのタイプの適切な樹脂は、当業界に知られているであろう。

樹脂粒子は一般的に、有効量、典型的には60～約95重量%の量で存在する。それらの結合剤樹脂は、単独で又は組合して使用され得る。一般的に、ゼログラフィー用トナー製造への使用のために特に適切な樹脂は、100～135の範囲の融点（環球法）を有し、そして約60以上のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を有する。スチレン性ポリマー基材の樹脂粒子及び適切な量の例はまた、アメリカ特許第5,278,018号；第5,510,221号；第5,275,900号；第5,571,654号；第5,484,575号；及びEP0270066A1（これらのすべては、引用により本明細書の記載に組み込まれる）に見出され得る。

#### 【0027】

他方では、ポリエステル基材のトナー粒子が使用され得る。そのようなトナー粒子及び適切な量の例は、アメリカ特許第4,980,448号；第5,529,873号；第5,652,075号；及び第5,750,303号（これらは引用により本明細書の記載に組み込まれる）で見出され得る。

例示されるように、顔料の種々の充填レベル及び処理レベルが使用され得る。ある種の改質顔料は好ましくは、低い含有率で使用されるが、他の改質顔料は好ましくは、トナー組成物においてより高い含有率で使用される。一般的に、荷電可能改質顔料粒子は、単独で、又はカーボンブラック、磁鉄鉱若しくは他の顔料と共に、トナー又は現像剤組成物の約1～約30重量%の合計量で存在する。トナー組成物に存在する顔料の量は好ましくは、樹脂100重量部当たり約0.1～約12重量部である。しかしながら、それよりも低いか又は高い量の荷電可能改質顔料粒子が使用され得る。また、一般的には、トナー樹脂は、トナー又は現像剤組成物の約60～約99重量%の量で存在する。

#### 【0028】

前記に記載されるように、1又は複数の有機イオン基が顔料に結合され得る。また、荷電可能改質顔料粒子は、未処理の顔料、例えばカーボンブラックと共に、トナー組成物に使用され得る。さらに、顔料に結合されている異なった有機イオン基をそれぞれ有する複数の荷電可能改質顔料粒子が使用され得る。さらに、上記のもののいずれかの組み合わせが、本発明のトナー組成物で使用され得る。

#### 【0029】

任意の次の外部添加剤もまた、本発明のトナー組成物に混合又はブレンドされ得る：キャリアー添加剤、追加の正又は負の電荷調節剤、例えば第四アンモニウム塩、ピリジウム塩、スルフェート、ホスフェート及びカルボキシレート；流動助剤；シリコン油；ワックス、例えば市販のポリプロピレン及びポリエチレン；磁鉄鉱；及び他の既知の添加剤。一

10

20

30

40

50



般的には、それらの添加剤は、約0.05～約30重量%の量で存在するが、それよりも少ないか又は多い量の添加剤が、特定の系及び所望する性質に依存して選択され得る。添加剤及び量の特定の例はまた、上記で言及されて引用により本明細書に組み込まれる特許及びヨーロッパ特許出願にも記載される。本発明のトナー及び現像剤組成物への荷電可能改質顔料粒子の使用の利点は、その荷電調節剤の量を少なくできる又は排除し得ることである。

#### 【0030】

トナー組成物は、多くの既知の方法、例えば従来の溶融押出装置及び関連する装置での樹脂、荷電可能改質顔料粒子、任意の電荷増強添加剤及び他の添加剤の混合及び加熱により調製され得る。他の方法は、噴霧乾燥及び同様の方法を包含する。改質顔料及び他の成分と樹脂との配合は一般的に、所望する粒度及び粒度分布を有するトナー粒子を供給するために、機械的磨砕及び分級により行われる。粉末の乾燥ブレンドのための従来の装置が、樹脂に改質顔料粒子を混合又はブレンドするために使用され得る。また、トナー及び現像剤組成物の従来の調製方法が使用され得、そしてそれらは引用により本明細書に組み込まれる前記特許及びヨーロッパ特許出願に記載される。

10

#### 【0031】

より詳細には、トナー材料は、結合剤樹脂を、すべての他の成分、例えば荷電可能改質顔料粒子及び他の顔料と共に乾燥ブレンドし、そして次に、均質に混合された塊状物を形成するために、高剪断ミキサーにより溶解押出すことによって調製され得る。この工程の間、成分は、結合剤樹脂の融点以上の温度で維持され、そして樹脂に不溶性である成分は、平均粒度を低めるように粉砕される。次にこの均質に混合された塊状物は冷却され、そして固化され、その後、約100ミクロンの平均粒度に予備粉砕される。次に、この材料はさらに、その平均粒度が分級で必要とされるサイズ範囲の規定に適合するまで、粒度を小さくする。種々の分級技法が使用され得る。好ましい型は、風力分級型である。この方法によれば、大き過ぎるか又は小さ過ぎる粉砕された材料の粒子は、所望の粒度範囲の材料の部分から分離される。

20

#### 【0032】

本発明のトナー組成物は、1成分現像剤において単独で使用され得、又は2成分現像剤を形成するために、適切なキャリアー粒子と共に混合され得る。2成分現像剤組成物を形成するために使用され得るキャリアービヒクルは、種々の材料から選択され得る。そのような材料は典型的に、使用されるトナーとの正しい摩擦電気関係及び電荷レベルを確立するために、キャリアーコア粒子、及び薄層のフィルム形成樹脂により被覆されるコア粒子を包含する。2成分トナー組成物のための適切なキャリアーは、鉄粉末、ガラスビーズ、無機塩の結晶、フェライト粉末、ニッケル粉末を包含し、それらのすべては典型的には、樹脂被膜、例えばエポキシ又はフルオロカーボン樹脂被覆される。使用され得るキャリアー粒子及び被膜の例は、引用により本明細書に組み込まれる上記の特許及びヨーロッパ出願に記載されている。

30

#### 【0033】

本発明はさらに、負の電荷の光導電性像形成部材上に静電潜像を作り、樹脂粒子及び荷電可能改質顔料粒子を含んで成るトナー組成物によりその現像を行い、そして現像された像を支持体上に転写することを含んで成るイメージング（映像化）方法である。従来のイメージング方法は、上記米国特許及びヨーロッパ特許出願に示される。

40

#### 【0034】

本発明はさらに、本発明の単なる例示である次の例により明らかにされるであろう。

#### 実施例

##### 例1：

カーボンブラック生成物の調製：

8インチのペレット製造機を、p-アミノ安息香酸（PABA）及び600gのカーボンブラックにより充填した。カーボンブラック、Regal（商標）330カーボンブラックは、 $94\text{m}^2/\text{g}$ の表面積及び65ml/100gのDBPAを有した。ペレット製造機を400rpmで1分間、回転した。水（200g）、水150g中の $\text{NaNO}_2$ の溶液、及び最後に100gの水を、それぞれ1.5、2及び2分間にわ

50

たって、600rpmで回転せしめながら、連続的に添加した。生成物を70 で一晩、乾燥せしめた。これは結合した $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{COO}^-\text{Na}^+$ 基を有していた。

【 0 0 3 5 】

【表 1】

例	PABA (g)	$\text{NaNO}_2$ (g)	処理レベル (mモル/g)
1A	8.3	4.2	0.1
1B	16.7	8.4	0.2
1C	25.0	12.5	0.3

10

【 0 0 3 6 】

例 2 :

カーボンブラック生成物の調製 :

8 インチのペレット製造機を、22.2gのp - アミノ安息香酸及び800gのカーボンブラックにより充填した。カーボンブラック、Regal ( 商標 ) 330カーボンブラックは、 $94\text{m}^2/\text{g}$ の表面積及び65ml/100gのDBPAを有した。ペレット製造機を400rpmで 1 分間、回転した。水 ( 0 ~ 250g ) 、水150g中の11.2gの $\text{NaNO}_2$ の溶液、そして最後に50 ~ 250gの水を、それぞれ1, 2 ~ 3及び2 ~ 3分間にわたって、700rpmで回転せしめながら、連続的に添加した。使用される水の合計量は約450gであった。生成物を70 で一晩乾燥した。これは結合した $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{COO}^-\text{Na}^+$ 基を有していた。数回の試験をそれらの条件下で行い、そして生成物を組み合せた。

20

【 0 0 3 7 】

例 3 :

カーボンブラック生成物の調製 :

8 インチのペレット製造機を、35.3gのp - アミノ安息香酸及び800gのカーボンブラックにより充填した。カーボンブラック、Regal ( 商標 ) 330カーボンブラックは、 $94\text{m}^2/\text{g}$ の表面積及び65ml/100gのDBPAを有した。ペレット製造機を400rpmで 1 分間、回転した。水 ( 250 ~ 300g ) 、水150g中、16.7gの $\text{NaNO}_2$ の溶液、そして最後に70 ~ 150gの水を、それぞれ1, 3及び2 分間にわたって、600rpmで回転せしめながら、連続的に添加した。使用される水の合計量は約550gであった。生成物を70 で一晩乾燥した。これは結合した $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{COO}^-\text{Na}^+$ 基を有していた。数回の試験をそれらの条件下で行い、そして生成物を組み合せた。

30

【 0 0 3 8 】

例 4 :

カーボンブラック生成物の調製 :

8 インチのペレット製造機を、28.4gのスルファニル酸及び800gのカーボンブラックにより充填した。カーボンブラック、Regal ( 商標 ) 330カーボンブラックは、 $94\text{m}^2/\text{g}$ の表面積及び65ml/100gのDBPAを有した。ペレット製造機を400rpmで 1 分間、回転した。水 ( 200g ) 、水150g中の11.2gの $\text{NaNO}_2$ の溶液そして最後に100gの水を、それぞれ1.5, 2及び1分間にわたって、600rpmで回転せしめながら、連続的に添加した。生成物は、結合した $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ を有し、そして水を含んでいた。

40

【 0 0 3 9 】

例 5 :

カーボンブラック生成物の調製 :

8 インチのペレット製造機を、28.0gのスルファニル酸及び800gのカーボンブラックにより充填した。カーボンブラック、Regal ( 商標 ) 330カーボンブラックは、 $94\text{m}^2/\text{g}$ の表面積及び65ml/100gのDBPAを有した。ペレット製造機を400rpmで 1 分間、回転した。水 ( 250g

50

)、水250g中の11.2gの $\text{NaNO}_2$ の溶液そして最後に50gの水を、それぞれ1, 3.5及び1分間にわたって、600rpmで回転せしめながら、連続的に添加した。生成物は、結合した $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ を有しており、且つ水を含んでいた。

【 0 0 4 0 】

例 6 :

カーボンブラック生成物の両親媒性塩の調製 :

第四アンモニウム化合物の溶液を、水500gにより希釈し、そして水 3 l 中の、例 1 , 3 又は 4 のカーボンブラック生成物350gの攪拌サスペンションに添加した。30分の攪拌の後、その混合物を沈降せしめ、そして上清液をデカントした。いくつかの場合、残留する材料を、それと水 3 l とを攪拌することによって洗浄し、それを沈降せしめ、そしてそれをデ

10

。 【 0 0 4 1 】

【表 2 】

例	両親媒性 化合物 †	両親媒性 化合物の 量 (g)	両親媒性 化合物 (ミ リモル/g)	使用される カーボンブ ラック生成物	洗浄の 回数	結合される基
6A	Arquad (商標) 2C-75 <sup>1</sup>	17.5	0.08	例1A	1	$C_6H_4COO^-$ $Me_2Coco_2N^+$
6B	Arquad (商標) 2C-75 <sup>1</sup>	34.9	0.16	例1B	1	$C_6H_4COO^-$ $Me_2Coco_2N^+$
6C	Arquad (商標) 2C-75 <sup>1</sup>	34.9	0.16	例1B	0	$C_6H_4COO^-$ $Me_2Coco_2N^+$
6D	Arquad (商標) 2C-75 <sup>1</sup>	52.3	0.25	例1C	2	$C_6H_4COO^-$ $Me_2Coco_2N^+$
6E	Arquad (商標) 2C-75 <sup>1</sup>	34.9	0.16	例4	2 <sup>#</sup>	$C_6H_4SO_3^-$ $Me_2Coco_2N^+$
6F	Arquad (商標) 2C-75 <sup>1</sup>	34.9	0.16	例4	0 <sup>#</sup>	$C_6H_4SO_3^-$ $Me_2Coco_2N^+$
6G	Arquad (商標) HTL8MS85 <sup>2</sup>	24.8	0.11	例1B	1	$C_6H_4COO^-$ $Me_2C_8H_{17}$ (水素化 Tallow) $N^+$
6H	Arquad (商標) 2HT-75 <sup>3</sup>	31.5	0.12	例1B	2 <sup>*</sup>	$C_6H_4COO^-$ $Me_2$ (水素化 Tallow) $_2N^+$
6I	Arquad (商標) 2HT-75 <sup>3</sup>	19.2	0.07	例1B	1 <sup>**</sup>	$C_6H_4COO^-$ $Me_2$ (水素化 Tallow) $_2N^+$
6J	Arquad (商標) C-33W <sup>4</sup>	49.0	0.16	例1B	1	$C_6H_4COO^-$ $Me_3CocoN^+$
6K	Arquad (商標) T-27W <sup>5</sup>	31.5	0.07	例1B	2	$C_6H_4COO^-$ $Me_3$ (Tallow) $N^+$
6L	Arquad (商標) T-27W <sup>5</sup>	19.2	0.04	例1B	1	$C_6H_4COO^-$ $Me_3$ (Tallow) $N^+$
6M	Ethoquad (商標) C/25 <sup>6</sup>	54.5	0.16	例2	2	$C_6H_4COO^-$ $MeCoco$ (エトキシ レート-7.5) $_2N^+$
6N	Arquad (商標) 2HT-75 <sup>3</sup>	64.4	0.24	例3	2 <sup>**</sup>	$C_6H_4COO^-$ $Me_2$ (水素化 Tallow) $_2N^+$

## 【 0 0 4 2 】

- 1 : ジメチルジココアンモニウム塩化物、74 - 77 % ;  
 2 : ジメチルエチルヘキシル水素化タローアンモニウムメトスルフェート、81.5 - 84.5 % ;  
 3 : ジメチルジ水素化タローアンモニウム塩化物、74 - 77 % ;  
 4 : ココトリメチルアンモニウム塩化物、32 - 35 % ;  
 5 : タロートリメチルアンモニウム塩化物、26 - 29 % ;  
 6 : メチルココアンモニウムメトキシレート - 15 ;

10

20

30

40

50

#：濾過により集められた生成物；

\*：洗浄はまた、0.7 l のEtOHも含んだ；

\*\*：第四アミン溶液及び洗浄溶液はまた、0.4 l のEtOHも含んだ。

‡：Arquad及びEthoquadは、Akzo Nobel Chemicals Inc. (Chicago, IL) の商標である。

【 0 0 4 3 】

例 7：

カーボンブラック生成物の調製：

アミン塩酸塩の溶液を、その対応するアミン56mモル、濃塩酸5.6g及び水500gから調製した。アミン塩酸塩溶液を、約 3 Lの水中の、例 1，3 又は 5 のカーボンブラック生成物（固形基材）350gの攪拌懸濁液に添加した。いくつかの場合、追加の溶媒を添加した。30分間の攪拌の後、その混合物を濾過し、又はそれを沈降せしめ、そして上清液をデカントした。残留材料を、カーボンブラック生成物とアミン塩酸塩との反応のために使用される同じ水/溶媒溶液により 2 度、洗浄した。その洗浄は副生成物を実質的に除去した。生成物を 50 ~ 70 °C で乾燥せしめた。

【 0 0 4 4 】

【表 3】

例	アミン	アミン 重量 (g)	使用され るカーボ ンブラッ ク生成物	添加 される 溶媒	結合される基
7A	Jeffamine XTJ-505 <sup>1</sup>	33.7	例1B	—	$C_6H_4COO^-$ $H_3N^+(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_yH$
7B	Jeffamine XTJ-506 <sup>1</sup>	56.0	例1B	—	$C_6H_4COO^-$ $H_3N^+(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_yH$
7C	ジオクチル アミン	13.6	例1B	EtOH, 425g	
7D	Ethomeen 0/15 <sup>3</sup>	27.1	例1B	—	$C_6H_4COO^-$ $HN^+オレイル((C_2H_4O)_xH)_z$
7E	ジメチル オレイルアミン	16.5	例1B	—	$C_6H_4COO^-$ $HMe_2N^+C_{18}H_{35}$
7F	ジメチル水素化 タローアミン	16.4	例2	—	$C_6H_4COO^-$ $HMe_2N^+水素化Tallow$
7G	オレイルアミン	15.5	例5	EtOH, 100g	$C_6H_4COO^-$ $HMe_2N^+C_{18}H_{35}$
7H	メチルジココ アミン	33.2	例3	EtOH, 325g	$C_6H_4COO^-HMeN^+Coco_2$

## 【 0 0 4 5 】

- 1 : アミノ化 9 / 1 ポリ ( プロピレンオキシド / エチレンオキシド ) MW600 ;  
 2 : アミノ化 3 / 19 ポリ ( プロピレンオキシド / エチレンオキシド ) MW1000 ;  
 3 : オレイルアミンエトキシレート ( 5 ) 。

例 8 :

カーボンブラック生成物の調製 :

ジココアミン塩酸塩の溶液を、ジココアミン、濃塩酸及び水500g及び1.6リットルのTHFから調製した。アミン塩酸塩溶液を、約3Lの水中の、例1又は4のカーボンブラック生成物350gの攪拌懸濁液に添加した。30分間の攪拌の後、その混合物を濾過し、又はそれを沈降せしめ、そして上清液をデカントした。残留材料を、3Lの水中の1.6LのTHFの溶液により2度、洗浄した。その洗浄は副生成物を実質的に除去した。生成物を50~70℃で乾燥せしめた。

【 0 0 4 6 】

【表 4】

例	アミンの量	アミンの量 (ミリモル/gブラック)	濃HCl (g)	カーボンブラ ック生成物
8A	22.5	0.16	5.5	例1B
8B	33.7	0.25	8.3	例1C
8C	22.5	0.16	5.5	例4

10

【 0 0 4 7 】

例 9 :

カーボンブラック生成物の調製 :

8 インチのペレット製造機を、22.2gのp - アミノ安息香酸及び800gのカーボンブラックにより充填した。カーボンブラック、Regal ( 商標 ) 330カーボンブラックは、 $94\text{m}^2/\text{g}$ の表面積及び65ml/100gのDBPAを有した。ペレット製造機を400rpmで 1 分間、回転した。水 ( 200 g ) 、水150g中の11.1gの $\text{NaNO}_2$ の溶液、100gの水及び最後に水100g中の38.8gのオレイルアンモニウム塩化物溶液を、それぞれ1, 2, 1及び2.5分間にわたって、600rpmで回転せしめながら、連続的に添加した。生成物を70 で一晩乾燥した。これは結合した $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{COO}^-\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_3^+$ 基を有していた。

20

【 0 0 4 8 】

例10 :

カーボンブラック生成物の調製 :

カーボンブラック ( 800g ) 及びp - アミノ安息香酸22.2gを、8 インチのペレット製造機において400rpmで 1 分間、混合した。カーボンブラック、Regal ( 商標 ) 330カーボンブラックは、 $94\text{m}^2/\text{g}$ の表面積及び65ml/100gのDBPAを有した。次に、ジシクロヘキシルアンモニウム亜硝酸塩 ( 37.7g ) を添加し、そして混合を400rpmで0.5分間続けた。水 ( 420g ) を、ペレット製造機を600rpm出回転しながら、6 分間にわたって添加した。生成物を70 で乾燥せしめた。これは、結合された $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2^+$ 基を有した。

30

【 0 0 4 9 】

例11 :

カーボンブラック生成物の調製 :

約200gの水中の16.0gのジシクロヘキシルアンモニウム亜硝酸塩の懸濁液を、3 Lの水、12 .1gのスルファニル酸、及び $94\text{m}^2/\text{g}$ の表面積及び65ml/100gのDBPAを有するカーボンブラック350gの加熱された ( 70 ) 攪拌懸濁液に添加した。1 時間の攪拌の後、混合物を一晩、静置し、そして濾過した。生成物をエタノール及び次に水により洗浄した。生成物を70 で乾燥せしめた。これは、結合された $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2^+$ 基を有した。

40

【 0 0 5 0 】

例12 :

カーボンブラック生成物の調製 :

約250gの水中の24.7gのジシクロヘキシルアンモニウム亜硝酸塩の懸濁液を、3 Lの水、11 .3gのp - アミノ安息香酸、及び $94\text{m}^2/\text{g}$ の表面積及び65ml/100gのDBPAを有するカーボンブラック350gの加熱された ( 70 ) 攪拌懸濁液に添加した。1 時間の攪拌の後、混合物を一晩、静置し、そして上清液をデカントした。生成物をエタノール及び次に水により洗浄した。生成物を70 で乾燥せしめた。これは、結合された $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2^+$ 基を有していた。

【 0 0 5 1 】

50

例13：

カーボンブラック生成物の調製：

約 1 L の水中の 21.4g の Arquad (商標) 2C - 75 の溶液を、例 2B のカーボンブラック生成物 150g の攪拌懸濁液に添加した。約 30 分間の攪拌の後、混合物を静置し、そして上清液をデカントした。生成物を、水により 1 度以上、洗浄した。生成物を 70 ° で乾燥せしめ、そしてそれは結合された  $C_6H_4COO^-Me_2Coco_2N^+$  基を有した。

【 0 0 5 2 】

例14：

カーボンブラック生成物の調製：

130L のブロウミキサーを、41kg の水、0.95kg のスルファニル酸、及び  $94m^2/g$  の表面積及び 65ml / 100g の DBPA を有するカーボンブラック 25kg により充填した。60 ° で 30 分の混合の後、7kg の水中の 0.38kg の  $NaNO_2$  の溶液を 15 分間にわたって添加し、そして混合をさらに 30 分間続けた。水 (21kg) そして次に両親媒性化合物の溶液を添加し、そして混合を 15 分間続けた。例 14C においては、生成物を 2 度洗浄した。洗浄は、68kg の水を添加することによって行い、これは生成物の沈降を可能にし、そして上清液をデカントする。すべての生成物を 70 ° でオープンにおいて乾燥せしめた。

【 0 0 5 3 】

【表 5】

例	両親媒性化合物	両親媒性化合物 (kg)	結合される基
14A	Arquad (商標) 2C-75 <sup>1</sup>	2.38	$C_6H_4SO_3^-Me_2CoCo_2N^+$
14B	Arquad (商標) HTL8MS85 <sup>2</sup>	2.52	$C_6H_4SO_3^-$ $Me_2C_8H_{17}$ (水素化 Tallow) $N^+$
14C	Arquad (商標) HTL8MS85 <sup>2</sup>	2.52	$C_6H_4SO_3^-$ $Me_2C_8H_{17}$ (水素化 Tallow) $N^+$

【 0 0 5 4 】

1：ジメチルジココアンモニウム塩化物、74 - 77 %；

2：ジメチルエチルヘキシル水素化タローアンモニウムメトスルフェート、81.5 - 84.5 %

例15：

カーボンブラック生成物の調製：

130L のブロウミキサーを、41kg の水、0.69kg の 4 - アミノ安息香酸、及び  $94m^2/g$  の表面積及び 65ml / 100g の DBPA を有するカーボンブラック 25kg により充填した。60 ° で 30 分の混合の後、7kg の水中の 0.35 kg の  $NaNO_2$  の溶液を 15 分間にわたって添加し、そして混合をさらに 60 分間続けた。水 (21kg) 及び次に、1.73kg の Arquad (商標) HTL8MS85 を添加し、そして混合を 15 分間続けた。生成物を 70 ° で乾燥せしめ、そしてそれは結合された  $C_6H_4COO^-Me_2C_8H_{17}$  (水素化タローアルキル)  $N^+$  基を有していた。

【 0 0 5 5 】

例16：



トナーの調製及び評価：

ブラックトナーを、熔融混合物、押し出し、予備粉碎、ジェット微粉碎及び分級の従来の技法により調製した。従って、8部のカーボンブラック及び92部のDialec1601スチレン化アクリルポリマー (Polytribo Inc., Bristol, Pennsylvaniaから入手できる) を、Werner and Pfleiderer ZSK - 302軸スクリー押し出し機により押し出した。得られるブラック/ポリマー生成物を、Kaynessミニグラニューレーターにより粒状化し、そして次に、Hosokawa Alpine AFG Model 100 ミルを用いてジェット微粉碎し、そして分級し、Coulter Multisizer II を用いて決定される場合、約8ミクロンの平均粒度を有するブラックトナー粉末を形成した。トナーを、この形で、又は2ロール機のガラス容器における1/8" の直径を有するスチールショットにより30分間ローリングすることによって、0.5重量%のCab - O - Sil (商標) ヒュームドシリカと共に材料をブレンドした後で、評価した。

10

【0056】

現像剤組成物は、トナー又は/シリカブレンドに、Vertexから入手できる正電荷 (Type13) キャリヤーを、2.0重量%の充填を得るために十分な量で混合することによって調製した。サンプルを、30%以下のRHで少なくとも3日間、又は周囲温度又は83%のRHで27 (湿潤) で、デシケーターにおいて条件づけした。摩擦電荷測定を、ロールミルのガラス容器において現像剤組成物 (トナー又はトナー/シリカ混合物及びキャリヤー) をタンブルブレンドすることによって行った。2又は60分間のブレンドの後、現像剤組成物の小サンプルを除去し、そしてその電荷/質量比 (Q/M) を、Vertex T-150摩擦電荷テスターを用いて、ファラデーケージブローオフにより決定した。下記に示される結果は、サンプルが Regal (商標) 330 カーボンブラックに基づく標準対照よりも正に荷電したことを示す。

20

【0057】

【表6】

表 5

例	カーボン 生成物例	Q/M乾燥 2分 ( $\mu\text{C/g}$ )	Q/M乾燥 60分 ( $\mu\text{C/g}$ )	Q/M湿潤 60分 ( $\mu\text{C/g}$ )	Q/M乾燥 シリカ 60分 ( $\mu\text{C/g}$ )	Q/M湿潤 シリカ 60分 ( $\mu\text{C/g}$ )
16A	6A	20	20	20	3	4
16B	6B	27	31	27	15	12
16C	6C	23	27	27	3	12
16D	6D	25	31	27	13	12
16E	6E	27	37	38	14	16
16F	6F	22	31	31	8	11
16G	6G	19	27	25	7	8
16H	6H	24	33	30	9	11
16I	6I	16	23	19	3	4
16J	6J	15	16	15	3	3
16K	6K	15	14	15	5	3
16L	6L	12	11	13	1	2
16M	7F	18	20	20	2	3
16N	8A	17	29	16	0	2
16O	8B	25	45	40	10	10
16P	8C	14	26	21	0	3
16Q	10	32	33	30	5	8
16R	11	11	19	17	-1	2
16S	12	22	23	20	0	2
16T	14A	23	31	34	11	17
16U	14B	27	34	36	13	17
16V	14C	21	28	27	2	10
16W	15	21	22	23	1	7
標準 対照	Regal (商標) 330	8	1	9	-4	0

【 0 0 5 8 】

例17：

トナーの調製及び評価：

トナーを例 1 6 に従って調製した。但し、評価は周囲条件下で行われた。その結果は、サンプルがRegal (商標) 330 カーボンプラックに基づく標準対照よりもより正に荷電したことを示す。

【 0 0 5 9 】

【表 7】

例	カーボン生成物	Q/M 60分 $\mu\text{C/g}$
17A	例6M	13
17B	例7A	12
17C	例7B	6
17D	例7C	16
17E	例7D	15
17F	例7E	21
17G	例7G	11
17H	例9	11
標準対照	Regal (商標) 330	4

10

20

## 【 0 0 6 0 】

例18：

トナーの調製及び評価：

トナーを例16の方法により調製し、そして評価した。但し、Reichhold Chemicals, Inc. (Durham, NC) からのFinetone 382ES-HMWポリエステル樹脂を、スチレンアクリレート樹脂の変わりに使用した。結果は、サンプルがPegal (商標) 330 ブラックに基づかれる標準対照よりもより正に荷電したことを示す。

30

## 【 0 0 6 1 】

【表 8】

例	カーボン 生成物	Q/M乾燥 2分 ( $\mu\text{C/g}$ )	Q/M乾燥 60分 ( $\mu\text{C/g}$ )	Q/M湿潤 60分 ( $\mu\text{C/g}$ )	Q/M乾燥 シリカ 60分 ( $\mu\text{C/g}$ )	Q/M湿潤 シリカ 60分 ( $\mu\text{C/g}$ )
18A	例6N	12	11	6	13	8
18B	例7N	16	13	4	14	7
標準 対照	Regal (商標) 330	1	1	1	9	1

10

## 【 0 0 6 2 】

例19：

20

トナーの調製及び評価：

1成分磁気トナーを、例16の方法により調製し、そして評価した。但し、トナーは、2部のカーボンブラック、40部のBayoxide 8600 酸化鉄（Bayerからの）及び58部のDialec 16 01スチレン化アクリルポリマーから調製された。結果は、サンプルがRegal（商標）330ブラックに基づく標準対照よりもより正に荷電したことを示す。

## 【 0 0 6 3 】

【表9】

例	カーボン 生成物	Q/M乾燥 2分 ( $\mu\text{C/g}$ )	Q/M乾燥 60分 ( $\mu\text{C/g}$ )	Q/M湿潤 60分 ( $\mu\text{C/g}$ )	Q/M乾燥 シリカ 60分 ( $\mu\text{C/g}$ )	湿潤 シリカ 60分 ( $\mu\text{C/g}$ )
19	例13	7	8	11	5	5
標準 対照	Regal (商標) 330	2	-1	3	0	2

30

40

## 【 0 0 6 4 】

本明細書に記載されるような荷電可能改質顔料粒子は、トナー及び現像剤組成物に容易に分散でき、効果的な着色及び顔料着色能力を提供し、そしてさらに、荷電特徴に影響を及ぼすことができる。結果として、荷電可能改質顔料粒子の使用は、別の電荷調節剤のための必要性を減じ又は排除することができる。

本発明の1つの態様が、明細書の考慮及び本明細書に開示される発明の実施から当業者に明らかに成るであろう。実施例は単なる例示的であり、本発明を限定するものではない。

50

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

G 0 3 G	9/08	3 4 6
G 0 3 G	9/08	3 0 1
G 0 3 G	9/10	3 1 1
G 0 3 G	9/10	3 2 1

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 ベルモント, ジェイムズ エー.

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 0 1 7 2 0 , アクトン, コナント ストリート 8

審査官 高松 大

(56)参考文献 特開平09 - 2 1 8 5 3 4 ( J P , A )

特開平09 - 0 5 9 3 3 1 ( J P , A )

特開平09 - 0 0 3 3 5 4 ( J P , A )

特開平08 - 0 0 6 3 0 0 ( J P , A )

特開平08 - 3 3 3 4 7 8 ( J P , A )

特開平07 - 1 9 1 4 9 2 ( J P , A )

特開平06 - 0 9 5 4 2 6 ( J P , A )

特開平03 - 0 5 6 9 7 2 ( J P , A )

特開平02 - 1 1 4 2 6 9 ( J P , A )

特開昭63 - 1 6 3 4 7 0 ( J P , A )

特開昭63 - 1 2 1 0 6 0 ( J P , A )

特開昭63 - 1 1 8 7 5 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03G 9/097

G03G 9/083

G03G 9/087

G03G 9/09

G03G 9/107