

(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2010-513950
(P2010-513950A)

(43) 公表日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
GO3G 9/087 (2006.01)	GO3G 9/08 381	2H005
GO3G 9/08 (2006.01)	GO3G 9/08 321	
	GO3G 9/08 365	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2009-541306 (P2009-541306)	(71) 出願人	590000846 イーストマン コダック カンパニー
(86) (22) 出願日	平成19年11月30日 (2007.11.30)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロ彻エ
(85) 翻訳文提出日	平成21年8月11日 (2009.8.11)		スター ステート ストリート 343
(86) 國際出願番号	PCT/US2007/024680	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(87) 國際公開番号	W02008/073232	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(87) 國際公開日	平成20年6月19日 (2008.6.19)	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(31) 優先権主張番号	11/611,226	(74) 代理人	100102990 弁理士 小林 良博
(32) 優先日	平成18年12月15日 (2006.12.15)	(74) 代理人	100128495 弁理士 出野 知
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 制御された形態を有するトナー粒子

(57) 【要約】

本発明は、下記工程を含む静電写真用トナーの製造方法である。有機相を形成するために有機溶媒中にポリマー材料を溶解する。この有機相を、粒状安定剤、並びに塩化物、オキシ塩化物、硫酸塩、過塩素酸塩、硝酸塩、二水素リン酸塩、乳酸塩、トリフルオロメチルスルホン酸塩、及びトリフルオロメチル水和物から選択されたアニオンと、アルミニウム、鉄(III)、錫(II)、及びジルコニウム(IV)から選択されたカチオンとを含む塩を含む水性相中に分散することにより、分散体を形成する。該分散体を均一化する。分散体から有機溶媒を蒸発させ、そして結果として生じた生成物を回収し、洗浄し、そして乾燥させる。別の場合、該塩を分散体に直接的に添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 有機相を形成するために有機溶媒中にポリマー材料を溶解する工程；
- b) 粒状安定剤、並びに塩化物、オキシ塩化物、硫酸塩、過塩素酸塩、硝酸塩、二水素リン酸塩、乳酸塩、トリフルオロメチルスルホン酸塩、及びトリフルオロメチル水和物から成る群から選択されたアニオンと、アルミニウム、鉄(III)、錫(II)、及びジルコニウム(IV)から成る群から選択されたカチオンとを含む塩を含む水性相中に該有機相を分散することにより、分散体を形成し、そして結果として生じた該分散体を均一化する工程；
- c) 該有機溶媒を蒸発させ、そして結果として生じた生成物を回収する工程；及び
- d) 結果として生じた該生成物を洗浄して乾燥させる工程

を含んで成る静電写真用トナーの製造方法。

【請求項 2】

工程 a) で、電荷制御剤又は顔料が添加される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

b) の分散工程で、促進剤が添加される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

該溶媒が、クロロホルム、ジクロロメタン、酢酸エチル、塩化ビニル、及びメチルエチルケトンから成る群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

該粒状安定剤の量が、該トナー中の総固形分 100 部を基準として、1 ~ 15 重量部である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

該水性相と該有機相との体積比が 1 : 1 から 9 : 1 である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

該有機相が滑剤又はワックスを含有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

該水性相の pH 値が 3.5 ~ 6.0 である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

該ポリマー材料が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリイソペンチレン、ポリトリフルオロオレフィン、ポリアミド、アクリル樹脂、エチレン-メチルアクリレートコポリマー、エチレン-エチルアクリレートコポリマー、エチレン-エチルメタクリレートコポリマー、ポリスチレン、スチレンと不飽和モノマーとのコポリマー、ポリエステル、ポリビニル樹脂、エチレン-アリルアルコールコポリマー、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロクロロエチレン、ポリ(ヘキサメチレンアジパミド)、ポリ(ヘキサメチレンセバカミド)、ポリカプロラクタム、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(メチルアクリレート)、ポリ(エチルメタクリレート)及びポリ(スチレン-メチルメタクリレート)から成る群から選択されたホモポリマー又はコポリマーを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

該塩が、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、過塩素酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、二水素リン酸アルミニウム、及びトリフルオロメチルスルホン酸アルミニウムを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

- a) 有機相を形成するために有機溶媒中にポリマー材料を溶解する工程；
- b) 粒状安定剤を含む水性相中に該有機相を分散することにより分散体を形成し、そして結果として生じた該分散体を均一化する工程；
- c) 結果として生じた該分散体に、塩化物、オキシ塩化物、硫酸塩、過塩素酸塩、硝酸塩、二水素リン酸塩、乳酸塩、トリフルオロメチルスルホン酸塩、及びトリフルオロメチル水和物から成る群から選択されたアニオンと、アルミニウム、鉄(III)、錫(II)、ジルコニウム(IV)から成る群から選択されたカチオンとを含む塩を含む水性相中に該有機相を分散することにより、分散体を形成し、そして結果として生じた該分散体を均一化する工程；

10

20

30

40

50

I) 、及びジルコニウム (IV) から成る群から選択されたカチオンとを含む塩を添加する工程；

- c) 該有機溶媒を蒸発させ、そして結果として生じた生成物を回収する工程；及び
- d) 結果として生じた該生成物を洗浄して乾燥させる工程

を含んで成る静電写真用トナーの製造方法。

【請求項 1 2】

工程 a) で、電荷制御剤又は顔料が添加される請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

b) の分散工程で、促進剤が添加される請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

該溶媒が、クロロホルム、ジクロロメタン、酢酸エチル、塩化ビニル、及びメチルエチルケトンから成る群から選択される請求項 1 1 に記載の方法。

10

【請求項 1 5】

該粒状安定剤の量が、該トナー中の総固形分 100 部を基準として、1 ~ 15 重量部である請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

該水性相と該有機相との体積比が 1 : 1 から 9 : 1 である請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 7】

該有機相が滑剤、顔料又はワックスを含有する請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 8】

該ポリマー材料が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリイソペンチレン、ポリトリフルオロオレフィン、ポリアミド、アクリル樹脂、エチレン - メチルアクリレートコポリマー、エチレン - エチルアクリレートコポリマー、エチレン - エチルメタクリレートコポリマー、ポリスチレン、スチレンと不飽和モノマーとのコポリマー、ポリエステル、ポリビニル樹脂、エチレン - アリルアルコールコポリマー、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロクロロエチレン、ポリ(ヘキサメチレンアジパミド)、ポリ(ヘキサメチレンセバカミド)、ポリカプロラクタム、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(メチルアクリレート)、ポリ(エチルメタクリレート)及びポリ(スチレン - メチルメタクリレート)から成る群から選択されたホモポリマー又はコポリマーを含む請求項 1 1 に記載の方法。

20

【請求項 1 9】

該水性相の pH 値が 3.5 ~ 6.0 である請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 2 0】

該塩は、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、過塩素酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、二水素リン酸アルミニウム、及びトリフルオロメチルスルホン酸アルミニウムを含む請求項 1 1 に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、静電写真用トナーとしての使用に適した高分子粉末を調製する方法、より具体的には、トナー粒子の形態を制御するために或る種の水溶性金属塩が採用された、制御された形状を有するトナー粒子を調製するための方法に関する。

40

【背景技術】

【0 0 0 2】

静電トナーポリマー粒子は、「制限凝集(limited coalescence)」としばしば呼ばれる方法によって調製することができる。この方法において、水と不混和性の溶媒中にポリマーの溶液を形成し、こうして形成された溶液を、固形コロイド安定剤を含有する水性媒体中に分散し、そしてこの溶媒を蒸発によって除去することによって、狭いサイズ分布を有するポリマー粒子が得られる。結果として生じるポリマー粒子は次いで、単離され、洗浄され、そして乾燥させられる。この技術の実施に際して、トナー粒子は、水と不混和性の

50

溶媒中に可溶性の任意のタイプのポリマーから調製される。従って、結果として生じる粒子のサイズ及びサイズ分布を、採用される特定のポリマーの相対量、溶媒、水不溶性固体粒子懸濁液安定剤、典型的にはシリカ又はラテックスの量及びサイズ、及び溶媒 - ポリマー液滴が攪拌によって低減されるサイズ、によって予め決めてそして制御することができる。

【0003】

このタイプの制限凝集技術は、このような技術が典型的には、実質的に均一なサイズ分布を有するトナー粒子を形成することになるため、静電トナー粒子の製造に関する数多くの特許明細書に記載されている。トナー製造において採用される代表的な制限凝集法は、米国特許第4,833,060号明細書、及び同第4,965,131号明細書 (Nair他) に記載されている。10

【0004】

米国特許第5,283,151号明細書は、この分野における初期の研究の代表であり、類似のトナー形態を達成するためにカルナバワックスを使用することを記述している。この方法は、少なくとも75°の温度まで加熱された酢酸エチル中にカルナバワックスを溶解し、そして溶液を冷却し、その結果、長さ数ミクロンの極めて細い針の形状でワックスの沈殿を生じさせ；針状ワックスを回収し、そしてこれらをポリマー材料、溶媒、並びに任意選択的に顔料及び電荷制御剤と混合することにより有機相を形成し；この有機相を、粒状安定剤を含む水性相中に分散し、そしてこの混合物を均一化し；溶媒を蒸発させ、結果として生じた生成物を洗浄して乾燥させる、工程を含む。20

【0005】

残念ながら、この技術は、溶媒中にワックスを溶解するために高い温度を用い、そしてワックスを沈殿させるために溶液を冷却することを必要とする。ワックスは周囲温度では酢酸エチルの溶液中にとどまつておらず、結果として、この方法を用いて規模拡大することは極めて難しい。

【0006】

トナー粒子の形状は、静電トナーの転写特性及びクリーニング特性と関係する。従って、例えば静電粒子の転写及びクリーニング効率は、粒子の真球度が低減するのに伴って改善することが判っている。これまで、この技術分野における研究者は長い間、顔料、バインダー、又は電荷剤以外の手段によって、蒸発性制限凝集タイプのトナー粒子の形状を変更しようと模索している。トナー粒子の形状は、トナーのクリーニング特性及び転写特性を向上させるように改変される。30

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、下記工程を含む静電写真用トナーの製造方法である。有機相を形成するために有機溶媒中にポリマー材料を溶解する。この有機相を、粒状安定剤、並びに塩化物、オキシ塩化物、硫酸塩、過塩素酸塩、硝酸塩、二水素リソリン酸塩、乳酸塩、トリフルオロメチルスルホン酸塩、及びトリフルオロメチル水和物から選択されたアニオンと、アルミニウム、鉄 (III)、錫 (II)、及びジルコニウム (IV) から選択されたカチオンとを含む塩を含む水性相中に分散することにより、分散体を形成する。該分散体を均一化する。分散体から有機溶媒を蒸発させ、そして結果として生じた生成物を回収し、洗浄し、そして乾燥させる。別の場合、該塩を分散体に直接的に添加する。40

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明によれば、コンベンショナルな技術によって、例えば媒体ミル及び溶融分散などによって、顔料分散体が調製される。顔料分散体、ポリマー材料、溶媒、そして任意選択に電荷制御剤を、顔料濃度が固体分総重量を基準として4～20重量%である有機相を形成するように一緒にする。電荷制御剤は固体分総重量を基準として、100分の0～10部の重量で、好ましくは100分の0.2～3.0部の重量で採用される。この混合物は50

、一晩にわたって攪拌させておき、次いで、粒状安定剤及び任意選択的に促進剤を含む水性相中に分散する。

【0009】

有機相工程に使用するために選ばれる溶媒は、ポリマーを溶解することができる良く知られた溶媒のいずれかから選択することができる。これを目的として選ばれる溶媒の典型的なものは、クロロホルム、ジクロロメタン、酢酸エチル、塩化ビニル、及びメチルエチルケトンなどである。

【0010】

本明細書中に使用するために選択される粒状安定剤は、米国特許第4,965,131号明細書(Nair他)に記載されているタイプの高架橋型高分子ラテックス材料、又は二酸化ケイ素の中から選択することができる。二酸化ケイ素が好ましい。粒状安定剤は、採用されるトナーの総固形分100重量部を基準として1~15重量部の量で使用される。二酸化ケイ素が使用される場合、これは任意選択的に、強塩基を用いた処理によって、最終的なトナーから除去することができる。これらの安定剤のサイズ及び濃度は、最終的なトナー粒子のサイズを制御し、予め決める。換言すれば、このような粒子のサイズが小さければ小さいほど、そして/又はこのような粒子の濃度が高ければ高いほど、最終トナー粒子のサイズは小さくなる。

【0011】

水溶性であり、また水溶液中の固体分散剤の親水性/疎水性バランスに影響を与える任意の好適な促進剤を採用することにより、固体分散剤、すなわち粒状安定剤を、ポリマー/溶媒の液滴-水界面に推進することができる。このような促進剤に典型的なものは、スルホン化ポリスチレン、アルギン酸塩、カルボキシルメチルセルロース、水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、ジエチルアミノエチルメタクリレート、エチレンオキシド、尿素、ホルムアルデヒドの水溶性複合樹脂性アミン縮合生成物、及びポリエチレンイミンである。また、この目的にとって効果的なのは、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、及びグルテンなど、又は非イオン性材料、例えばメトキシセルロースである。促進剤は一般に、水溶液100部当たり0.2~0.6重量部の量で使用される。

【0012】

本発明の1形態において、非球形のトナー粒子が望まれるときには、好適な金属塩が水性相中に組み込まれる。塩は一般に、アルミニウム、鉄(III)、錫(II)、及びジルコニウム(IV)の水溶性イオン化合物であり、アニオンは、塩化物、過塩素酸塩、硫酸塩、硝酸塩、及びこれらの水和物、及び選択された有機塩、例えば乳酸塩及びスルホン酸塩、例えばトリフルオロメチルスルホン酸塩である。塩は水性相を調製するために直接使用することができ、或いは塩のより高濃度の濃縮液を先ず調製することもでき、そして僅かな体積の濃縮液が、所定の体積の元の水性相に添加されるので、水性相の組成及び特性は実質的には変化しない。

【0013】

異なる塩は異なる分子量を有するので、水性相中の塩の量は、同じ粒子サイズのコロイドシリカを使用することを条件として、水性相中に使用されるシリカの重量に対する金属のモル単位で測定されるとより好都合である。一定の重量のシリカが使用されるときには、トナー粒子サイズはシリカ粒子サイズに対して反比例するので、これは、結果として生じる粒子の等価円直径に従って正規化された金属のモルに変換される。このモルは、水性相中のシリカの体積中央値重量によって表される。種々の粒子サイズのシリカが粒状安定剤として使用される場合には、金属のミリモルをトナー粒子の直径(ミクロン)で掛け算したものとして表される金属塩の量は、不規則形状のトナーを得るために、一般に、トナー100グラム当たり1.0 [mmol e·ミクロン]を上回る。好ましくは、これは、トナー100グラム当たり2.0~100 [mmol e·ミクロン]の範囲で使用される。より好ましくは、これは、トナー100グラム当たり2.0~50 [mmol e·ミクロン]の範囲で使用される。

10

20

30

40

50

【0014】

溶媒中の溶解前に、又は溶解工程自体において、静電写真用トナー中に一般に存在する種々の添加剤、例えば電荷制御剤、ワックス、又は滑剤が、ポリマーに添加されてよい。好適な電荷制御剤は、例えば、米国特許第3,893,935号明細書及び同第4,323,634号明細書 (Jadwin他)、米国特許第4,079,014号明細書 (Burness他) 及び英国特許第1,420,839号明細書 (Eastman Kodak) に開示されている。電荷制御剤は一般には、総固形分の重量 (トナーの重量) 100部を基準として約0.01~1.0重量部、好ましくは0.2~3.0部のような少量で採用される。

【0015】

結果としての混合物に次いで、混合及び均一化を施す。この過程において、粒状安定剤は、有機相中の有機小球間の界面を形成する。小さな粒子に関係する大きい表面積のために、粒状安定剤による被覆は完全でない。表面が粒状安定剤によって完全に被覆されるまで凝集が続く。その後は、粒子の更なる成長は発生しない。従って、粒状安定剤の量は、得られるトナーのサイズに対して反比例する。水性相と有機相との間の体積の関係は、1:1~ほぼ9:1であってよい。このことは、有機相が典型的には総均一化体積の約10~50%の量で存在することを示す。

10

【0016】

本発明の別の形態の場合、金属塩は、エマルジョンが均一化され制限凝集が行われた後に、エマルジョンに導入される。塩はこうして溶液として、好ましくは本質的に水溶液として添加される。この溶液は、任意選択的に、有機又は無機緩衝塩を含有することができる。このように使用される塩の量は、結果として得られるトナーの種々異なる度合いの形状を生成するために変化させることができる。一般に、塩の使用範囲は、本発明の第1態様に関して記載したものと同様である。

20

【0017】

均一化処理、及び任意選択の形状制御剤の導入に続いて、存在する溶媒を蒸発させ、そして結果として生じた生成物を洗浄して乾燥させる。

【0018】

上記のように、本発明は、水と不混和性である溶媒中に溶解することができ、例えばオレフィンホモポリマー及びコポリマー、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン及びポリイソペンチレン；ポリトリフルオロオレフィン；ポリテトラフルオロエチレン及びポリトリフルオロクロロエチレン；ポリアミド、例えばポリ(ヘキサメチレンアジパミド)、ポリ(ヘキサメチレンセバカミド)、及びポリカプロラクタム；アクリル樹脂、例えばポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(メチルアクリレート)、ポリ(エチルメタクリレート)及びポリ(スチレン-メチルメタクリレート)；エチレン-メチルアクリレートコポリマー、エチレン-エチルアクリレートコポリマー、エチレン-エチルメタクリレートコポリマー、ポリスチレン、及びスチレンと不飽和モノマーとのコポリマー、セルロース誘導体、ポリエステル、ポリビニル樹脂、及びエチレン-ビニルアルコールコポリマーなど、のような組成物を含む任意のタイプのポリマーから高分子トナー粒子を調製するのに適用することができる。

30

【0019】

本発明の実施において使用するのに適した顔料は、ポリマー中に分散することができる、水中に不溶性であり、そして強い永久的な色を提供するものであるべきである。このような顔料に典型的なのは、有機顔料、例えばフタロシアニン、及びリトルなど、並びに無機顔料、例えばTiO₂、及びカーボンブラックなどである。フタロシアニン顔料に典型的なのは、銅フタロシアニン、モノ-クロロ銅フタロシアニン、及びヘキサデカクロロ銅フタロシアニンである。本明細書中に使用するのに適した他の有機顔料は、アントラキノン・バット顔料、例えばバット・イエロー6GLCL1127、キノン・イエロー18-1、インダントロンCL1106、ピラントロンCL1096、臭素化ピラントロン、例えばジブロモピラントロン、バット・ブリリアント・オレンジRK、アントラミド・ブラウンCL1151、ジベンゾアントロン・グリーンCL1101、フラバントロン

40

50

・イエローーCL1118；アゾ顔料、例えばトルイジン・レッドC169、及びハンザ・イエロー；及び金属化顔料、例えばアゾ・イエロー及びパーマネント・レッドを含む。カーボンブラックは周知のタイプ、例えばチャネル・ブラック、ファーネス・ブラック、アセチレン・ブラック、サーマル・ブラック、ランプ・ブラック、及びアニリン・ブラックのうちのいずれかであってよい。顔料は、トナーの重量を基準として1重量%～40重量%、好ましくは4重量%～20重量%の、トナー中の含有量を提供するのに十分な量で採用される。

【0020】

水性相のpH値は、金属イオン、例えばアルミニウムが形状制御剤として機能するため 10 に重要である。好ましいpH範囲は3.5～6.0である。より好ましい範囲は4.0～5.5である。アルミニウムイオンが水性相中に含まれていると、水性相pHの変化はまた、結果として生じるトナーの粒子サイズに影響を与える。アルミニウム塩のための好ましい使用形態は、均一化の後であり、しかも有機溶媒除去の前である。

【0021】

典型的なアルミニウム塩を水中に溶解すると、結果として生じる水溶液は酸性であり得る。均一化分散体のpH値を著しく変化させないように、塩基性有機緩衝塩、例えばフタル酸水素カリウム、酢酸カリウム、又は乳酸カリウムなどを添加することにより、アルミニウム塩溶液のpHを、4.0を上回る値まで高めることができることが望ましい場合がある。或いは、酸性塩溶液による混合物のpHに対する影響に抵抗してこれを軽減するために、水性相の緩衝剤濃度を高めることもできる。追加の方法は、塩添加後の混合物が許容し得るpH範囲内にまだ維持されるように、水性相pHを高めることである。 20

【実施例】

【0022】

例1 ワックス分散体の調製

酢酸エチル中のワックスと分散剤との混合物を含有するガラス瓶に、ジルコニアビーズ（直径1.2mm）を添加した。次いで、容器をSweco粉末グラインダ上に置き、1～3日間にわたってワックスを粉碎した。その後、スクリーンを通して濾過することによりビードを取り出し、そして結果として生じた固形粒子分散体を以下のようなトナー調製のために使用した。

【0023】

分散体A Polywax 500 (Baker Petrolite, T-60等級)、20.0 g
Tuftec (登録商標) P2000 (AK Elastomer)、3.0 g
酢酸エチル、77.0 g
ジルコニアビーズ、1.2 mm、100 mL
回収された分散体の測定固形分：17.4 %

【0024】

例2

89.08 gの酢酸エチル、19.78 gのKaoバインダーE、2.919 gのBASF Lupretton Blue SE 1163、及び13.22 gの上記ワックス分散体Aを使用して、有機相分散体を調製した。マグネチックスターラーを使用して、混合物を一晩攪拌した。この有機相を、172.93 gの水、1.1475 gのフタル酸水素カリウム（KHP）、11.00 gのNalco（登録商標）、及び2.42 gの10%促進剤（ポリ（アジピン酸-コメチルアミノエタノール））で調製された水性混合物と混合する。次いで、この混合物に、Silverson L4Rミキサー（Silverson Machines, Inc.により販売）を使用して極めて高い剪断を施し、続いて、この混合物をマイクロフルイダイザー（Microfluidizer）で処理した。 40

【0025】

a) 例2a

90.0 gの均一化混合物に、A1 (NO_3)₃・9H₂Oの10%水溶液0.48 mLを添加した。次いで、混合物中の溶媒を減圧下で回転蒸発器において除去した。固形トナー粒子を回収し、洗浄し、そして乾燥させた。真空炉内のさらに乾燥させた後、ト 50

ナー粒子の体積中央値直径は 6.53 μm であった。

【0026】

b) 例 2 b

別の 90.0 g の均一化混合物に、 Al (NO₃)₃ · 9H₂O の 10% 水溶液 0.12 mL を添加し、そして a) と同じ処理後、最終粒子の体積中央値直径は 5.75 μm であった。

【0027】

c) 例 2 c (比較)

残りの均一化混合物を、 Al (NO₃)₃ · 9H₂O のいかなる溶液も使用することなしに処理した。結果として生じた粒子の体積中央値直径は、 Coulter マルチサイザー上で測定して 5.75 μm であった。

10

【0028】

上で得られた粒子を、 Sysmex FPIA-3000 機器 (Sysmex Corporation) を使用して形状分析に関して分析した。 Sysmex ソフトウェアによって計算して平均真円度及び平均アスペクト比によって、粒子の形状を定量化する。1 の値は完全球形を示すのに対して、1 未満の数は、不規則な形状を有する粒子を表す。結果を下に示し、そして硝酸アルミニウム塩溶液をより多量に使用すると、より不規則な形状になる傾向があることが、表 1 のデータから明らかである。

【0029】

【表 1】

20

表 1

例		真円度		アスペクト比 (W/L)	
		平均	SD	平均	SD
2a	発明	0.968	0.027	0.872	0.077
2b	発明	0.986	0.029	0.927	0.065
2c	比較	0.988	0.023	0.927	0.059

30

【0030】

表 1 はまた、水性相中のアルミニウムイオンのレベルが低いほど、僅かにしか成形されていないトナー粒子が生じたことを示している。粒子の成形をこのように僅かしか呈さないことは、例 2 b の真円度の標準偏差 (SD)、及びアスペクト比の標準偏差 (SD) が例 2 c と比較して多少大きいことから明らかである。

【0031】

例 3

それぞれ 53.45 g の酢酸エチル、11.87 g の Kao バインダー E、1.75 g の BA SF Lupreton Blue SE 1163、及び 7.93 g の上記ワックス分散体 A を含む、3 つの有機相を調製した。マグネチックスターラーを使用して、混合物を一晩攪拌した。

40

【0032】

下記のような種々の量の硝酸アルミニウムで、水性混合物を調製した。

【0033】

【表2】

水性相	3a	3b	3c
水, g	104.04	103.59	103.14
NaIco TM 1060, g	6.00	6.00	6.00
10%促進剤, g	1.320	1.320	1.320
KHP, g	0.689	0.689	0.689
10% Al (NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, g	0.450	0.900	1.350
合計, g	112.50	112.50	112.50

10

【0034】

各有機相を、高剪断速度のSilverson L4Rミキサーを使用して、適切な水性相と混合し、そしてさらにマイクロフルイダイザーで均一化した。マイクロフルイダイザーを出たら、回転蒸発器を用いて有機溶媒を減圧下で除去した。トナー粒子を捕集し、そして洗浄した。空気中及び真空炉内で乾燥させた後、トナー粒子を、Coulterマルチサイザーで測定し、そしてSysmex FPIA-3000画像分析装置で形状を測定した。表2の結果は、水性相中の硝酸アルミニウム溶液が不規則な形状のトナー粒子を提供することを示している。

【0035】

20

【表3】

表2

例	AI レベル*	Vol中央値 直径(μ)	真円度		アスペクト比(W/L)	
			平均	SD	平均	SD
3a	5.7	6.93	0.985	0.010	0.913	0.084
3b	11.4	7.63	0.971	0.014	0.858	0.109
3c	17.1	6.09	0.969	0.015	0.850	0.094

30

* 直径が6.0ミクロンに設定されたトナー100グラム当たりのモル・直径の単位で

【0036】

例4 透明トナー粒子

この例では、金属イオン塩である塩化ジルコニウム(IV)、塩化錫(IV)、及び硫酸ジルコニウム(IV)を、透明なトナー、すなわち着色剤を含有しないトナー粒子の調製に使用した。これらの塩を、蒸発性制限凝集過程において、水性相中に10%水溶液として添加した。各有機相は、20.0gのKao Binder Eと、80.0gの酢酸エチルとから成った。水性相はそれぞれ、0.918gのフタル酸水素カリウムと、8.80gのNaIco(登録商標)1060と、1.936gの10%促進剤溶液と、それぞれの塩溶液とを含有し、全部で150.0gの重量であった。この調製過程は例3と同じであり、結果として形成されたトナーを上記のように分析することにより、表3に示す結果をもたらした。アルミニウム及びジルコニウムの塩は、真円度及びアスペクト比のデータによって示されるように、全体的に不規則なトナー粒子を提供した。

40

【0037】

【表4】

表3

例	水性相 中の塩	SCA レベル*	Vol中央値 直径(μ)	真円度		アスペクト比(W/L)	
				平均	SD	平均	SD
4a	ZrCl ₄	10.3	5.02	0.964	0.024	0.840	0.098
4b	SnCl ₄	9.2	6.18	0.986	0.011	0.911	0.087
4c	Zr(SO ₄) ₂	8.5	5.39	0.944	0.032	0.789	0.102

* 直径が6.0ミクロンに設定されたトナー100グラム当たりのミリモル・直径の単位で

10

【0038】

ジルコニウム塩溶液により、トナー粒子が極めて不規則な形状を有することになり、ジルコニウム塩溶液が対イオン（塩化物又は硫酸塩）とは無関係に強力の形状制御剤であることが、アスペクト比の結果から明らかである。他方において、SnCl₄は、結果として生じるトナー粒子の成形を生じさせるのにさほど効果的ではない。

【0039】

例5 透明トナー粒子

この例では、金属イオン塩である硝酸第2鉄(III)九水和物、及びオキシ塩化ジルコニウム(IV)を、透明なトナーの調製に使用した。これらの塩を、蒸発性制限凝集過程において、水性相中に再び添加した。トナー調製過程は、例4と同じであり、結果として形成されたトナーを上記のように分析することにより、表4に示す結果をもたらした。両塩は不規則なトナー粒子を提供した。

20

【0040】

【表5】

表4

30

例	水性相 中の塩	SCA レベル	Vol中央値 直径(μ)	真円度		アスペクト比	
				平均	SD	平均	SD
5a	ZrOCl ₂	10.1	5.25	0.952	0.022	0.792	0.107
5b	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	8.91	6.05	0.987	0.011	0.927	0.052

* 直径が6.0ミクロンに設定されたトナー100グラム当たりのミリモル・直径の単位で

【0041】

表から明らかなように、オキシ塩化ジルコニウムは挙動が塩化ジルコニウム(及び硫酸ジルコニウム)と極めて類似しており、強力な形状制御剤である。硝酸第2鉄は、このような用途では、すなわち、トナー調製過程の水性相中に直接使用する場合には比較的弱い。

40

【0042】

例6 透明トナー粒子

この例では、比較的に多量の塩化ジルコニウム(IV)及び硝酸第2鉄(III)九水和物を、透明なトナーの調製に使用した。均一化されたエマルジョン混合物がマイクロフルイダイザーを出たら、この混合物中にこれらの塩を3.0%水溶液として、各塩に対して0.30gの総重量で添加した。各有機相は、20.0gのKao Binder Eと、80.0

50

g の酢酸エチルとから成った。水性相はそれぞれ、0.918 g のフタル酸水素カリウムと、8.80 g のNalco (登録商標) 1060と、1.936 g の10%促進剤溶液とを含有し、全部で150.0 g の重量であった。有機相ワックスを水性相と混合し、この混合物に、Silverson Labミキサーを使用して極めて高い剪断を施し、続いて、この混合物をマイクロフルイダイザーで処理した。マイクロフルイダイザーを出たら、上述のように、混合物を10.0 g の3.0%の塩溶液で処理し、そして溶媒を減圧下で回転蒸発器において除去した。結果として生じたトナーを捕集して洗浄した。乾燥後、粒子を上記のように分析することにより、表5に示す結果をもたらした。ジルコニウム(IV)及び鉄(II)の塩は、真円度及びアスペクト比のデータによって示されるように、全体的に不規則なトナー粒子を提供した。高いレベルでは、得られる粒子のアスペクト比は低かった。

10

【0043】

【表6】

表5

例	均一化 後の塩	SCA レベル*	Vol中央値 直径(μ)	真円度		アスペクト比	
				平均	SD	平均	SD
6a	ZrCl ₄	38.6	7.8	0.836	0.054	0.488	0.091
6b	Fe(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O	22.3	7.5	0.861	0.046	0.503	0.103

* トナー100グラム当たりのミリモル・直径の単位で

20

【0044】

例7 透明トナー粒子

この例では、塩化錫(II)を、透明なトナーの調製に使用した。均一化されたエマルジョン混合物がマイクロフルイダイザーを出たら、この混合物中にこれらの塩を1.5%水溶液として添加した。各有機相は、15.0 g のKao Binder Eと、60.0 g の酢酸エチルとから成った。水性相はそれぞれ、0.689 g のフタル酸水素カリウムと、6.60 g のNalco (登録商標) 1060と、1.452 g の10%促進剤溶液とを含有し、全部で112.50 g の重量であった。有機相ワックスを水性相と混合し、この混合物に、Silverson Labミキサーを使用して極めて高い剪断を施し、続いて、この混合物をマイクロフルイダイザーで処理した。マイクロフルイダイザーを出たら、上述のように、混合物を5.95 g の1.50%の塩溶液で処理し、そして溶媒を減圧下で回転蒸発器において除去した。結果として生じたトナーを捕集して洗浄した。乾燥後、粒子を上記のように分析することにより、表6に示す結果をもたらした。結果として生じたトナー粒子は、アスペクト比のデータによって示されているように不規則な形状を有する。

30

【0045】

【表7】

表6

例	均一化 後の塩	SCA レベル*	Vol中央値 直径(μ)	真円度		アスペクト比	
				平均	SD	平均	SD
7a	SnCl ₂	5.7	7.1	0.923	0.049	0.720	0.108
7b	SnCl ₂	4.5	6.2	0.932	0.046	0.741	0.112

* トナー100グラム当たりのミリモル・直径の単位で

10

【0046】

例8

回転蒸発器の代わりに、溶媒を除去するために、連続蒸発器を使用した。蒸発器を63の水で加熱し、120mmHgの真空下で保持した。

【0047】

生成物分散体を本発明の金属塩溶液と混合し、熱交換器を通るようにポンプで送出する。63まで加熱された水を、熱交換器を通るようにポンプで送出し、そして真空を120mmHgに設定した。分散体の流量は3.6Kg/分であった。7分間の流動後、つまり定常状態が達成されたときに、生成物の試料を捕集する。2KgのBASF Lupreton Blue SE 1163、12.9KgのKaoバインダーE、及び60Kgの酢酸エチルから、有機相を形成した。30又は100mMのフタル酸水素カリウム、7.6KgのNalcoag 1060(コロイドシリカ)、及び1.68gの10%促進剤溶液を有する10.62Kgの水から水性相を形成した。水性相のpHを、30mM又は100mMのKOH溶液を使用してpH4又は5に調節する。

20

【0048】

塩溶液中の硝酸アルミニウム九水和物の濃度を1.4%で維持した。この溶液の自然のpHは2.8~3.0である。いくつかの事例において、120mMのフタル酸水素カリウムを含み、そして2.75%のKOH溶液を添加することによって、この溶液のpH値を調節した。硝酸アルミニウム九水和物の最終濃度は1.4%であった。硝酸アルミニウム溶液を、均一化された分散体に添加し、そして3.4Kg/分で蒸発器を通るようにポンプで送出した。連続蒸発器を通して定常状態の運転が達成された後、つまり5~10分後、生成物をサンプリングした。粒子サイズを、Coulterカウンターによって測定し、そして形状をSysmex分析によって測定した。体積中央値直径を、サイズの尺度として使用し、そして幅/長さのアスペクト比を成形の尺度として使用した。このアスペクト比の平均を下記表に報告する:

30

【0049】

【表8】

表7

例	SCA レベル	硝酸 アルミニウム 溶液のPH	硝酸AI 溶液の 水性相 安定性	緩衝剤 強度	最終 pH	アスペクト比		直径 μm
						平均	SD	
7a	12.6	4.0	不安定	4.0	30	4.1	0.86	0.076 5.8
7b	16.8	4.0	不安定	4.0	30	4.1	0.795	0.107 5.9
7c	21.0	4.0	不安定	4.0	30	4.1	0.762	0.112 6.0
7d	12.6	4.0	不安定	5.0	30	0.79	0.101	6.6
7e	16.8	4.0	不安定	5.0	30	0.779	0.109	6.6
7f	8.40	4.0	不安定	5.0	30	0.774	0.105	6.5
7g	4.20	4.0	不安定	5.0	30	0.923	0.033	5.9
7h	4.20	3.0	安定	5.0	30	4.9	0.91	0.048 6.0
7i	8.40	3.0	安定	5.0	30	4.66	0.786	0.1 6.2
7j	12.6	3.0	安定	5.0	30	4.55	0.826	0.089 6.2
7k	4.20	3.0	安定	5.0	100	5.00	0.929	0.026 6.2
7l	8.40	3.0	安定	5.0	100	4.96	0.865	0.077 6.6
7m	12.6	3.0	安定	5.0	100	4.98	0.835	0.088 7.4
7n	5.25	3.0	安定	5.0	30	0.875	0.071	6.0
7o	6.30	3.0	安定	5.0	30	0.837	0.09	6.5
7p	7.35	3.0	安定	5.0	30	0.809	0.097	6.1

* トナー100グラム当たりのミリモル・直径の単位で

【0050】

上記のように、所望の形状は種々異なる方法によって得ることができる。分散体の最終pHが成形量を減衰するので、硝酸アルミニウム溶液のpH、分散体の水性相のpH、又はその両方を調節することが可能である。緩衝能力の量は、別の調節可能なパラメータである。硝酸アルミニウムの水溶液の自然のpHは3であるのに対して、上記表のpH4の溶液は、フタル酸水素カリウム及びKOHの溶液によって調節されたものである。これよりも高いpHでは、硝酸アルミニウム溶液は不安定である。上記表に基づいて、分散体の水性相のpHを5.0に調節し（このことは粒子サイズ分布の特徴をほとんど変えない）、そして硝酸アルミニウム溶液のpHを調節しないことが好ましいことが判る。

10

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/024680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G03G9/08		
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 C08J		
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 6 207 338 B1 (EZENYILIMBA MATTHEW C [US] ET AL) 27 March 2001 (2001-03-27) abstract column 2, line 7 - line 40 column 4, line 33 - line 41 claim 1	1-20
A	EP 1 280 011 A (HEIDELBERGER DRUCKMASCH AG [DE]; NEXPRESS SOLUTIONS LLC [US] EASTMAN K) 29 January 2003 (2003-01-29) abstract claims 1-22	1,11
A	US 6 294 595 B1 (TYAGI DINESH [US] ET AL) 25 September 2001 (2001-09-25) abstract claims 1-9	1,11
<input 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 :		
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p>		
<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"S" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report	
25 March 2008	04/04/2008	
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 Vogt, Carola	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2007/024680

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6207338	B1	27-03-2001	NONE			
EP 1280011	A	29-01-2003	DE	60217232 T2		18-10-2007
US 6294595	B1	25-09-2001	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,MT,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,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,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,LY,MA,MD,ME,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 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 ヤン,シチャン

アメリカ合衆国,ニューヨーク 14580,ウェブスター,ウェブスター,ドライブ 505

(72)発明者 ティヤギ,ディネシュ

アメリカ合衆国,ニューヨーク 14450,フェアポート,ホワイト アルダー サークル 18

(72)発明者 ロボ,ロイド アンソニー

アメリカ合衆国,ペンシルベニア 19352-1107,リンクー ユニバーシティ,サーダー ヒル ロード 1101

(72)発明者 ランバート,パトリック マドック

アメリカ合衆国,ニューヨーク 14617,ロチェスター,ビルトモア ドライブ 28

(72)発明者 タフト,サンドラ ジー.

アメリカ合衆国,ニューヨーク 14613,ロチェスター,マーリン ストリート 76

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB03 CA02 CA03 CA09 CA13 CA14 CB08