

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4087444号  
(P4087444)

(45) 発行日 平成20年5月21日(2008.5.21)

(24) 登録日 平成20年2月29日(2008.2.29)

(51) Int.Cl.

C09D 11/00 (2006.01)  
G03G 9/13 (2006.01)

F 1

C09D 11/00  
G03G 9/12 321

請求項の数 1 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願平9-513634  
 (86) (22) 出願日 平成8年9月26日(1996.9.26)  
 (65) 公表番号 特表平11-513422  
 (43) 公表日 平成11年11月16日(1999.11.16)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US1996/015443  
 (87) 国際公開番号 WO1997/012284  
 (87) 国際公開日 平成9年4月3日(1997.4.3)  
 審査請求日 平成15年9月18日(2003.9.18)  
 (31) 優先権主張番号 60/004,538  
 (32) 優先日 平成7年9月29日(1995.9.29)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者  
 スリーエム カンパニー  
 アメリカ合衆国55144-1000ミネ  
 ソタ州セント・ポール、スリーエム・セン  
 ター  
 (74) 代理人  
 弁理士 青山 葉  
 (74) 代理人  
 弁理士 山本 宗雄  
 (72) 発明者  
 リ, ウーション  
 アメリカ合衆国55133-3427ミネ  
 ソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス  
 ・ボックス33427

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】制御された結晶性オルガノゾルを使用する液体インク

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) カウリブタノール数が30未満のキャリア液体と、  
 (b) 該キャリア液体に不溶性の熱可塑性(コ)ポリマーのコアに共有結合によって結合  
 されている、重量平均分子量が5,000ダルトン以上、多分散度が15未満のグラフト  
 (コ)ポリマー立体安定剤を含むオルガノゾルと、  
 を含む液体インクにおいて、

該(コ)ポリマー立体安定剤と該熱可塑性(コ)ポリマーのコアとの重量比が1:1と1  
 :15の間にあり、該(コ)ポリマー立体安定剤が、22以上において単独で可逆的に  
 結晶化する結晶性ポリマー部分を側鎖または主鎖に有する、液体インク。

## 【発明の詳細な説明】

## 技術分野

この発明は、側鎖または主鎖結晶性ポリマー部分を有するオルガノゾルを含有する液体インク組成物に関する。特に、本発明は、インク転写式、イオノグラフィー式、エレクトログラフおよび電子写真式の色刷りまたは校正工程において使用される時に改良された耐ブロッキング性および耐消去性を示すインク組成物と液体トナーとに関する。

## 背景技術

液体インクはいろいろな印刷方法、例えばオフセット、凹版、輪転グラビア、インクジェット機、エレクトログラフおよび電子写真の印刷あるいは校正において広く使われている。

液体インクの所望の特性の多くは、インク最終調合物が本質的に異なっていても、それの方法に対して同じである。例えば、印刷プロセスにおいて、インクはインクの付着工程において自由な流動液体の状態のまま存在するが、その後まもなく急速に自己定着して、最終受容体材料上に耐久性があつて汚れのない「印刷物」を生じることが望ましい。

インクの種々のレオロジー特性が、その印刷性能と転写性能、例えばインクの「タック」とインク薄膜の引張り応力に影響を与えることも周知のものとして理解されている。

最新技術は絶えず、液体インクのレオロジー特性、特に自己定着速度を制御して改良する新奇な方法を求める、結果としてそれは種々の印刷方法においてプリント品質と効率とをさらに高め、より高速度にする。

写真複写機、レーザープリンタ、ファクシミリ等の装置を含む電子写真の応用例において 10  
、液体インクは液体トナーまたは顕色剤と称される。

一般に、電子写真の方法は画像パターンに光導伝体を放射線に露光することによって帯電した光導伝体上に静電潜像を形成するステップと、光導伝体と現像液とを接触させることによって前記の画像を現像するステップと、最後に画像を像受容体に転写するステップと、を含む。

最終転写ステップは、移動媒介部材を介して直接または間接的に行なつてもよい。

現像された画像には通常、熱および/または圧力を加え、永久的に画像を像受容体に融着させる。

液体トナーは一般に、着色材と重合体結合剤とからなるトナー粒子として周知の、荷電粒子の分散系のキャリアの働きをする電気絶縁液を含む。 20

帯電制御剤はしばしば、トナー粒子の電荷の極性と大きさとを調節するために現像液の成分として含まれる。

液体トナーは、2つの一次クラスに分類することができる。

便宜上、この2つのクラスは、従来の液体トナーおよびオルガノゾルトナーと称される。

液体トナーの種類は、現像した潜像の自己定着を促進するために重合体結合剤として自己安定オルガノゾルを利用する液体トナーが特に有用である。

米国特許第3,753,760号、3,900,412号、3,991,226号、4,476,210号、4,789,616号、4,728,983号、4,925,766号、4,946,753号、4,978,598号、および4,988,602号がこれらのタイプのオルガノゾルの組成物および使用について記載する。 30

自己安定オルガノゾルは、低誘電炭化水素の溶媒中で一般に非水分散重合によって合成される重合体結合剤のコロイド状（直径が0.1-1マイクロメートル）微片である。

これらのオルガノゾル粒子は、物理的に吸着されるか、あるいは化学的にグラフト化された可溶ポリマーを使用することによって凝集に関して立体的に安定させられる。

このような立体安定化の機構の詳細については、Napper、D.H.、『コロイド状分散系のポリマー安定化（Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions）』（アカデミック・プレス（Academic Press）、ニューヨーク（New York）、ニューヨーク州、1983年）に記載がある。

自己安定オルガノゾルの合成の方法は当業者には周知であり、これについては、『有機媒体の分散重合（Dispersion Polymerization in Organic Media）』（K.E. J・バレット（K.E. J. Barrett）編集、ジョン・ワイリー（John Wiley）：ニューヨーク、ニューヨーク州、1975年）に記載されている。 40

最も一般に使用される非水分散系の重合方法は、炭化水素媒質に可溶の1種以上のエチレン性不飽和（一般にアクリル系）モノマーが、予備形成された両親媒性ポリマーの存在下で重合させられる時に行なわれるフリーラジカル重合である。

一般に安定剤と称される予備形成された両親媒性ポリマーは、2つの異なつた繰り返し単位からなり、一つは本質的に炭化水素媒体に不溶性であり、もう一つは多量に溶解する。重合が臨界分子量に対応するモノマーの分別転化に進む時、溶解限度を超えるとポリマーはコア粒子を形成して、液から沈殿する。次いで、両親媒性ポリマーはコアに吸着するか、あるいは共有結合によってコアに結合し、このコアは離散的な粒子として成長し続ける 50

。

粒子は、モノマーが欠乏するまで成長し続ける。付着した両親媒性ポリマー「シェル」は、成長するコア粒子を凝集に対して立体的に安定化するよう作用する。

得られたコア／シェルポリマー粒子は、大きさ（直径）0.1-0.5ミクロンの範囲の異なった球形の微片からなる自己安定した非水コロイド分散系（オルガノゾル）を含む。得られたオルガノゾルは続いて、着色材（顔料）と荷電制御剤とを単純に取り込み込んだ後、高せん断均質化、ボールミル、摩擦ミル、高エネルギーービード（砂）ミルまたは分散系中の微片を粉碎する当技術においては周知の他の手段によって、液体トナーに変換することができる。

ミル中に同分散系に力学的エネルギーを導入することによって、凝集された顔料粒子を一次粒子（直径0.05-1.0マイクロメートル）に分類すると共にオルガノゾルを「細断し」、新規に作り出された顔料表面に付着した破片の状態にするが、これによって顔料粒子を凝集に対して立体的に安定化するよう作用する。 10

荷電制御剤は、顔料、オルガノゾルまたはその両方を物理的あるいは化学的に吸着することができる。

結果は、大きさが0.1-2.0ミクロンの範囲の立体的に安定した帶電した非水顔料分散系で、代表的なトナー粒径が0.1-0.5ミクロンの間である。このような立体的に安定した分散系は高解像度印刷に使用するのに好適である。多くの印刷インクと同様に、急速に自己定着することは、印刷の欠陥（スミアリングまたは後縁かすなど）および高速印刷における不完全な転写を回避するために、液体トナー性能の不可欠の必要条件である。 20

これらのタイプの欠陥および薄膜形成組成物を用いてこの欠陥を防ぐ方法については、米国特許第5,061,583号、第5,302,482号および第4,925,766号に記載されている。

液体トナーを調合するに当たり考慮すべき更に別の問題として、最終受容体上の画像のタックがある。

トナータックは、最終受容体へ画像を転写するためにしばしば不可欠な必要条件であり、かなり広い範囲の温度域において本質的に半硬化乾燥状態であることが、最終受容体材料上の画像にとっては望ましい。

もし画像がもどりを有するなら、画像は別の表面と接触して配置される時にエンボス加工するか、またはピックオフしてもよい。これは、印刷紙を重ね置きする場合に特に問題になる。 30

画像が粘着性を有する場合、画像が隣接したシートの裏面に転移することがある。

この問題に対処するために、一般に薄膜積層または保護層が画像の表面上に設けられる。この積層はしばしば、画像の有効なドットゲインを増大させるように作用し、これによって色合成物の演色を妨ぐ。

色校正の応用例において、演色の変化により、最終印刷見本と印刷シートとが一致するかどうか確認することをさらに難しくしている。さらに、最終画像の表面に保護層を積層すると、材料のコストがかさむと共に、印刷または校正工程に余分の工程段階を加えることになる。 40

この問題に対処するために種々の手段が用いられるが、例えば、タックを除去するために現像工程の後に放射線を使用したり、あるいは触媒によってキュアリングして液体トナーをキュアまたは架橋する方法を用いる。

このキュアリング方法は一般に、高速印刷の工程で使用するには時間がかかりすぎる。

また、このようなキュアリング方法は著しく印刷工程の経費がかさむ。

キュア可能な液体トナーはしばしば貯蔵安定性が低く、印刷に使用したインクの脆性をもたらすことがある。

ジョルダン、E.F. (Jordan, E.F.) らの『ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス (Journal of Polymer Science)』、A-1部、9、1835-1852ページ (1971年) (およびその内容に引用した参考文献) には、炭素原子が12乃至22個のn-アルキ 50

ルモノマー鎖長さを有し、結晶性の挙動を示す選択された(メタ)アクリルホモポリマー類の溶融熱および融点が報告されている。

ジョルダン(Jordan)らによれば、炭素原子が13個を超える主鎖を有するモノマー類を用いて調製したポリアクリラートホモポリマー、および炭素原子が17個を超える主鎖のモノマー類を用いて調製したポリメタクリレートホモポリマー類は、室温(22)以上において結晶性の溶融転移を示す。

これらのタイプの結晶化可能な側鎖を水性感圧接着剤に導入して接着剤の粘着性を制御することが、示されている。

例えば、結晶性の側鎖を有するエマルジョンポリマーを用いて温度スイッチタックが得られる。クラーク、R.(Clarke, R.)らの「温度スイッチ感圧接着剤(temperature Switchable Pressure Sensitive Adhesives)」、アドヒーシブ・エイジ(Adhesives Age)、39~41ページ(1993年)には、アクリル系エマルジョンポリマーの感圧接着剤の融点範囲を変える側鎖が結晶化可能なポリマーの使用について記載されている。10

この側鎖は、結晶構造体に可逆的なアモルファス転移を提供する骨格鎖とは独立して、結晶化できることが示された。

この可逆的な転移は皮膚外傷を緩和するための医療用感圧テープの開発に有用であることが分かった。

米国特許第5,156,911号もまた医学分野の用途のための温度-敏感性の感圧接着剤を作製するために、側鎖が結晶化可能なポリマー、および主鎖が結晶化可能なポリマーの使用について記載している。20

両開示内容は、エマルジョンポリマー感圧接着剤の改良に限定されている。

液体トナーの調合におけるさらに別の重要な問題点は、最終受容体上の画像の耐久度と永久保存性とに関する。

最終受容体上の画像が摩耗によって、特に、余計な鉛筆跡またはペン跡を取り去るために普通に使用される天然または合成消しゴムによる摩耗によって容易に剥離しないことが、液体トナーの望ましい特性である。

現在のところ、高速色刷りまたは色校正で使用するための、上記の欠陥を1つ以上もたない急速に自己定着する液体トナーを得るという問題に十分に対処できていない。

#### 発明の開示

本発明は、キャリア液体と、着色材および/または視覚的強調添加剤と、平均分子量が5,000ダルトン以上、多分散度が1.5未満で、前記のキャリア液体に不溶の熱可塑性(コー)ポリマーコアに共有結合によって結合した(コー)ポリマー立体安定剤を含むオルガノゾルとを含有する液体インクを提供するものである。オルガノゾルは立体安定剤と熱可塑性コアとの重量比が1:1と1:1.5の間であることを特徴とする。立体安定剤は、室温(22)以上において独立して、かつ可逆的に結晶化することができる結晶性ポリマー部分を含む。いくつかの応用例、特にインクの急速な自己定着を必要とする応用例においては、熱可塑性コアが2.2未満のガラス転移温度を有することが、有利である。30

本発明の実施態様の一つにおいて、カウリブタノール数が3.0未満のキャリア液体と、着色材および/または視覚的強調添加剤と、荷電制御剤と、平均分子量が5,000乃至1,000,000ダルトン、多分散度が1.5未満で、前記のキャリアリキッドに不溶でガラス転移温度が2.2未満の熱可塑性(コー)ポリマーのコアに共有結合によって結合した(コー)ポリマー立体安定剤を含むオルガノゾルと、を含有する電子写真液体トナーが、提供される。オルガノゾルは立体安定剤と熱可塑性コアとの重量比が1:1と1:1.5の間であることを特徴とする。立体安定剤は室温(22)以上において独立して、かつ可逆的に結晶化することができる結晶性ポリマー部分を含む。結晶性ポリマー部分は立体安定剤の主鎖に、あるいは側鎖として組み入れることができる。40

本発明の別の実施態様において、上記の電子写真液体トナーを用いて像受容体上に画像を形成する方法が提供される。この方法は、(a)自表面上に静電荷を有する光受容体要素を提供するステップと、(b)前記の表面を同表面の部分を放電させる放射線源によって露光して潜像を生じさせるステップと、(c)上記の電子写真の液体トナーを前記の光受50

容体要素の表面上の潜像に塗付して階調画像を形成するステップと、(d)任意に階調画像を転写媒体に転写するステップ、階調画像を最終受容体に転写するステップとを含む。最終受容体はコーティングした薄膜、またはコーティングしない薄膜、およびコーティングした紙またはコーティングしない紙を含む。

本発明のさらにもう1つ実施態様において、カウリブタノール数が30未満のキャリア液体と、着色材および/または視覚的強調添加剤と、荷電制御剤と、平均分子量が5,000乃至1,000,000ダルトン、多分散度が15未満で、前記のキャリア液体に不溶でガラス転移温度が15°乃至55°の熱可塑性(コー)ポリマーのコアに共有結合によって結合した(コー)ポリマー立体安定剤を含むオルガノゾルと、を含有する電子写真液体トナーが提供される。オルガノゾルは立体安定剤と熱可塑性コアとの重量比が1:1と1:15の間であることを特徴とする。立体安定剤は室温(22°)以上において独立して、かつ可逆的に結晶化することができる結晶性ポリマー部分を含む。結晶性ポリマー部分は立体安定剤の主鎖に、あるいは側鎖として組み入れができる。着色材または視覚的強調添加剤をインクが含む時、オルガノゾルと着色材または視覚的強調添加剤との重量比は好ましくは0.5:1と8:1の間である。

本発明のさらに別の実施態様は、上記の静電液体トナーを用いて像受容体上に画像を形成する方法が提供される。この方法は、(a)誘電要素を提供するステップと、(b)潜像を生じる誘電要素の表面上の画像パターンに静電荷を印加するステップと、(c)上記の電子写真の液体トナーを前記の誘電要素の表面上の潜像に塗付して階調画像を形成し、任意に階調画像を像受容体に転写するステップとを、含む。誘電要素が最終受容体であってもよいし、または画像を誘電要素と異なった像受容体に転写してもよい。

本発明の液体インクまたは液体トナーは電子写真のオフィス印刷に関して記載するものである。しかし、これらの液体トナーはこの用途に限定されるものでなく、高速印刷機、写真複写機器、マイクロフィルム複写装置、ファクシミリ印刷、インクジェット式プリンタ、インストルメント記録装置などにもまた使用されてもよいことが理解されよう。

#### 発明を実施するための最良の形態

液体または液体混合物中に分散したオルガノゾル結合剤樹脂と、着色材および/または視覚的強調添加剤とを含む液体インク組成物が提供される。液体インクは、室温(22°)以上において独立して、かつ可逆的に結晶化することができる結晶化可能なポリマー部分を前記のオルガノゾルに組み入れることによって、優れた耐消去性、耐ブロッキング性および温度スイッチタック特性を示す。電子写真、イオノグラフィー、または静電画像形成、および従来の印刷または校正工程に特に有用な急速に自己定着する液体インクが、さらに提供される。

使用される用語に関しては、「(コー)ポリマー」または「(コー)ポリマーの」は、2つ以上のモノマー化合物の重合によるホモポリマーならびにポリマーを指す。

「タック」は(コー)ポリマー組成物または乾燥インク薄膜のべとつく、あるいは、ねばつく性質を指す。タックは一般に、評価する表面に親指を押し付け、次いで剥離して表面のべとつき、あるいは、ねばつく性質を調べる圧指テストと称されるテストによって調べられる。本質的にさらに精度の高いテストは、ASTMテスト方法D2979であるが、このテストにおいてタック値は、直径が5.0ミリメートルの1本のステンレス鋼ロッドの端部を、それを1.0秒間(接触速度10mm/秒)粘着したコーティング面から毎秒10ミリメートルの速度において剥離するために必要とされる力をグラム単位で示す。

ここに記録するタックの全ての結果は、3×4インチの矩形のアルミニウム・ウェーパンで24時間150°においてオルガノゾル25gを乾燥させることによって得られた薄膜について22°、50%の相対湿度において求めた。22°と50%の相対湿度に維持した制御温度および湿度環境で12時間、平衡させた後に、試料をポリケム・プローブ・タック・スター(Polykem Probe Tack Tester)に取り付け、タック(グラム単位の力として記録する)は、2.0秒間、テスト薄膜にプローブを接触させた後に20ミリメートル/秒のプローブ引き離し速度において測定する。ASTMテスト方法D2979(ASTM Test Method D2979)に対してプローブ速度をより速くし、滞留時間をより長くして、ポリケム・タック・

10

20

30

40

50

テスター (Polykem Tack Tester) で測定可能な力示数を得るようにした。このテスターはASTMテスト方法で指定されるより感度が低い力変換器が装備されていた。

「ブロッキング」は、別の表面と接触して配置される時に生ずる最終受容体上の画像のエンボスまたは転移を指す。ブロッキングは、印刷シート材を室温 (22 ) を超える温度において積み重ねた状態で配置する時に特に問題になる。ASTMテスト方法D1146- 8 8 は、粘着性を生じる恐れのある層のブロックキング・ポイントを評価する手段を提供する。使用する用語としては、「ブロッキング」はASTMテスト方法D1146- 8 8 において規定される第2度のブロッキング、すなわちテストにおいて前記の表面を分離する時に一方または他方の表面あるいは他が損傷を受ける固着性の度合を指す。さらに、ここに記録する全ブロッキングテストは、前に引用したASTMテスト方法に規定される熱可塑性接着剤ブロッキングテストと解することができる。接着剤ブロッキングテストは、3枚のスタンダード紙 (1 . 5 インチ平方) を、調整した画像形成した像受容体の接着面に重ね、端部が同一高になるようにガラス板上に得られた試験片を一列に並べ、1 . 5 インチ平方の面積のセンターパーツに一列に並べられた試験片上に1ポンドの重荷を載荷して調べる。上記のテストアセンブリを38 において24時間デシケータ内に置き、テスト前に室温にまで冷却する。 「消去性」は、トナー画像を、天然または合成消しゴムで摩擦するか、あるいは摩滅することによって最終受容体からどの程度剥離できるかを指す。消去性は、通常の手圧でスタンダード # 2 の鉛筆を用いて描いた画像上に消しゴムを用いて同一方向に20回こすって摩滅した後、最終受容体上の堅固な現像された画像領域の反射率光学濃度の減少を測定することによって求められるかも知れない。100 × (20回の消しゴムによる摩擦の後の反射光学濃度) / (初期反射光学濃度) と定義される画像の耐消去性 (IER) は、画像耐久度の便利な基準を提供する。100 % のIERは、画像耐久度の最大値に対応する。0 % のIERは、20回の消しゴムによる摩擦の後に完全に画像が取り除かれることに対応する。「ヒルデブランド溶解度パラメーター」は、材料の凝集エネルギー密度の平方根によって表され、単位が (圧力)  $^{1/2}$  で、( (H-RT)  $^{1/2}$  / V  $^{1/2}$  (式中、Hは材料のモル気化エンタルピー、Rが一般気体定数、Tが絶対温度、Vが溶剤のモル体積である) に等しい溶解度パラメーターを指す。ヒルデブランド溶解度パラメーターを溶剤について表にしたものに、バートン、A . F . M (Barton, A. F. M.) 著、『溶解度と他の凝集パラメーターのハンドブック (Handbook of Solubility and Other Cohesion Parameters)』、第2版、CRC Press、ボカラトン (Boca Raton)、フロリダ州、(1991年) があり、モノマーと代表的なポリマーについては、『ポリマー・ハンドブック (Polymer Handbook)』、第3版、J . Brandrup & E . H . Immergut編、ジョン・ワイリー (John Wiley)、ニューヨーク州、519 ~ 557ページ、(1989年) に記載があり、多くの市販のポリマーについては、バートン、A . F . M (Barton, A. F. M.) 著、『ポリマー液干渉パラメータと溶解度パラメータのハンドブック (Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters)』、CRC Press、ボカラトン、フロリダ州、(1990年) がある。

「結晶性ポリマー部分」または「結晶性のポリマー化合物 (PCC)」は、室温 (22 ) 以上において独立して、かつ可逆的に結晶化することができるポリマー部分を指す。

本発明の結合剤樹脂は、不溶性の熱可塑性 (コ- ) ポリマーのコアに共有結合によって結合した高分子量の (コ- ) ポリマー立体安定剤からなる両親媒性コ-ポリマー (オルガノゾルとも称する) である。立体安定剤は、室温 (22 ) 以上において独立して、かつ可逆的に結晶化することができる結晶性ポリマー部分を含む。

凝集に対して分散トナー粒子のすぐれた安定性は、ポリマーまたはコ-ポリマーの少なくとも一種 (安定剤を指す) が、平均分子量が少なくとも5 , 000の、キャリアー液によって溶媒和される少なくとも一種のオリゴマーまたはポリマー成分を含む両親媒性物質である時に得られる。換言すれば、選択された安定剤は、独立の分子として存在している場合はキャリア液体に少量可溶である。一般に、この必要条件が満たされるのは、立体安定剤と溶剤との間のヒルデブランド溶解度パラメーターにおける絶対差が3 . 0 MPa $^{1/2}$  以下である場合である。表1は、電子写真のトナーにおいて使用される通常の溶剤についての

10

20

30

40

50

ヒルデブランド溶解度パラメーターと、オルガノゾルを合成するために使用される通常のモノマー類の（それらの高分子量ホモポリマーに対する）ヒルデブランド溶解度パラメーターとガラス転移温度とを記録した。

表 I

## ヒルデブランド溶解度パラメーター

## 25°Cにおける溶剤の値

溶剤名	カウリブタノール数 ASTM 法 D1133-54T (mL)	ヒルデブランド溶解 度パラメーター (MPa <sup>1/2</sup> )
Norpar <sup>TM</sup> 15	18	13.99
Norpar <sup>TM</sup> 13	22	14.24
Norpar <sup>TM</sup> 12	23	14.30
Isopar <sup>TM</sup> V	25	14.42
Isopar <sup>TM</sup> G	28	14.60
Exxsol <sup>TM</sup> D80	28	14.60

出典：ポリマー・ハンドブック (Polymer Handbook, 3<sup>rd</sup> Ed.,

J. Brandup E.H. Immergut, Eds. John Wiley, NY,

p. VII/522(1989)の式# 31によって計算した。

## 25°Cにおけるモノマーの値

モノマーの名称	ヒルデブランド 溶解度パラメーター (MPa <sup>1/2</sup> )	ガラス 転移温度 (°C)*
n-オクタデシルメタクリレート	16.77	-100
n-オクタデシルアクリレート	16.82	-55
ラウリルメタクリレート	16.84	-65
ラウリルアクリレート	16.95	-30
2-エチルヘキシルメタクリレート	16.97	-10
2-エチルヘキシルアクリレート	17.03	-55
n-ヘキシルメタクリレート	17.13	-5
t-ブチルメタクリレート	17.16	107
n-ブチルメタクリレート	17.22	20
ヘキシルアクリレート	17.30	-60
n-ブチルアクリレート	17.45	-55
エチルアクリレート	18.04	-24
メチルメタクリレート	18.17	105

スモール (Small) の基寄与法(Group Contribution Method)を用いて計算した。

(Small, P.A. Journal of Applied Chemistry 3 p. 71(1953)) 「ポリマー・ハンドブック」 (Polymer Handbook, 3<sup>rd</sup> Ed., J. Brandup E.H. Immergut, Eds., John Wiley, NY, p. VII/525(1989)) の基寄与法を用いた。

\* 「ポリマー・ハンドブック」 (Polymer Handbook, 3<sup>rd</sup> Ed., J. Brandup E.H. Immergut, Eds., John Wiley, NY, p. VII/525(1989))。表にした  $T_g$  は各々の

モノマーのホモポリマー用である。

キャリア液体または溶剤は、当技術において周知の多種多様な材料から選択されてもよいが、カウリブタノール数は30 mL未満にするべきである。同液は一般に、親油性であり、いろいろな条件下で化学的に安定していて、電気絶縁性である。電気絶縁性とは、液体分散剤が低い誘電率と高い電気抵抗率とを有することを指す。好ましくは、液体分散剤は誘電率が5未満、いっそう好ましくは3未満である。キャリア液体の電気抵抗率は一般に、 $10^9 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ を超え、いっそう好ましくは $10^{10} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ を超える。液体分散剤はまた、

10

20

30

40

50

現像中に荷電粒子の運動を可能にするために比較的非粘性でなければならない。同液体は、画像形成した最終基材から除去することができるよう、十分に揮発性を有さなければならず、だが気化による顕色剤中の減量を最小に抑えるためには十分に不揮発性でなければならない。

さらに、液体分散剤は、液体電子写真的方法において使用される材料または装置に対して、特に光摂受体とそのリリース表面に対して、化学的に不活性でなければならない。最後に、キャリア液体はその物理的（燃焼性）、化学的、毒性学的および環境上の特性に関して安全でなければならない。

好適な液体分散剤の実施例が脂肪族炭化水素系溶剤（*n*-ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等）、環状脂肪族、炭化水素（シクロペンタン、シクロヘキサン等）、芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン等）、ハロゲン化炭化水素系溶剤（塩素処理アルカン、フッ素処理アルカン、クロロフルオロカーボン等）、シリコン油およびこれらの溶媒の混合物を含む。好ましいキャリア液体は、Isopar<sup>TM</sup>G, Isopar<sup>TM</sup>H, Isopar<sup>TM</sup>K, Isopar<sup>TM</sup>L, Isopar<sup>TM</sup>M, Isopar<sup>TM</sup>V（エクソン・コーポレーション（Exxon Corporation）製、ニュージャージー州）などの分岐パラフィン系溶媒混合物を含み、最も好ましいキャリアは、Norpar<sup>TM</sup>12, Norpar<sup>TM</sup>13およびNorpar<sup>TM</sup>15（エクソン・コーポレーション（Exxon Corporation）製、ニュージャージー州）などの脂肪族炭化水素系溶剤の混合物である。立体安定剤は、重合可能な有機化合物あるいは少なくとも一種が重合可能で結晶化可能な化合物（PCC）である重合可能な有機化合物の混合物を含む。好適なPCCは室温（22°C）を超える溶融転移を有する側鎖および主鎖結晶性の重合可能なモノマー、オリゴマーまたはポリマーを含む。好適なPCCは、アルキル鎖が13個を超える炭素原子を含むアルキルアクリレート（例えば、テトラデシルアクリレート、ペンタデシルアクリレート、ヘキサデシルアクリレート、ヘプタデシルアクリレート、オクタデシルアクリレートなど）と、アルキル鎖が17個を超える炭素原子を含むアルキルアクリレートとを含む。融点が22°Cを超える他の好適なPCCは、アリールアクリレートおよびアリールメタクリレート、高分子量アルファオレフィン、線形または分岐長鎖アルキルビニルエーテルあるいはビニールエステル、長鎖アルキルイソシアネート、長鎖不飽和ポリエステル、ポリシロキサンおよびポリシラン、融点が22°Cを超える重合可能な天然ろう、融点が22°Cを超える重合可能な合成ろう、および当業者には周知の他の同様の種類の材料と、を含む。

耐ブロッキング性が室温（22°C）を超え、PCCの結晶化温度未満において観察されることは当業者には理解されるであろう。PCCがグラフト安定剤の主要成分であって、好ましくは、グラフト安定剤の45重量%を超える、いっそう好ましくは、75%以上、最も好ましくは90%以上である場合、耐ブロッキング性の改良が認められた。PCCと配合してグラフト安定剤組成物に使用するための好適な重合可能な有機化合物は、2-エチルヘキシルアクリラート、ラウリルアクリレート、オクタデシルアクリレート、2-エチルヘキシル（メタクリレート）、ラウリルメタクリレート、ヒドロキシ（エチルメタクリレート）、オクタデシル（メタクリレート）および他のアクリレートとメタクリレートなどのモノマー類を含む。他のモノマー、マクロマまたはポリマーを単独あるいは、メラミンとメラミンホルムアルデヒト樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエスチル樹脂、スチレンとスチレン/アクリルコ-ポリマ、アクリルおよびメタクリルエスチル類、セルロースアセテートとセルロースアセテート-ブチラートコ-ポリマ、およびポリ（ビニールブチルアル）コ-ポリマを含めて、前記の材料と併用して使用してもよい。グラフト安定剤の好ましい重量平均分子量は、5,000のダルトン（Da）、より好ましくは50,000Da、最も好ましくは、150,000Daである。

グラフト安定剤の多分散度は液体トナーの画像形成および転写性能にも影響を及ぼす。一般に、グラフト安定剤の多分散度（重量平均分子量と数平均分子量の比）を、1.5未満、いっそう好ましくは5未満、最も好ましくは2.5未満に維持することが望ましい。

オルガノゾルコアに使用するのに適した重合可能な有機化合物の実施例は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチル（メタクリレート）、エチル（メタクリレート）、ブチル（メタクリレート）と他のアクリレートおよびメタクリレ-

10

20

30

40

50

トを含み、最も好ましくはメチルメタクリレートとエチルアクリレートである。単独で、または前述の材料と併用して使用できる他のポリマーは、メラミンおよびメラミンホルムアルデヒト樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、スチレンおよびスチレン／アクリルコーコーポリマ、酢酸ビニルおよび酢酸ビニル／アクリルコーコーポリマ、アクリルおよびメタクリルエステル類、セルロースアセテートとセルロースアセテート-ブチラートコーコーポリマ、およびポリ(ビニールブチルアル)コーコーポリマを含む。

樹指コアと安定剤シェルとの最適な重量比は1:1～15:1、好ましくは2:1と10:1との間、最も好ましくは4:1と8:1との間のオーダーである。これらの範囲以外にコア／シェル比を選択すると、望ましくない結果が生じることがある。例えば、高いコア／シェル比(15を超える)において、凝集に対してオルガノゾルを立体的に安定化させるのに不十分なグラフト安定剤が存在する場合がある。低いコア／シェル比(1未満)において、重合は、自己安定化オルガノゾル分散系ではなく、コーコーポリマ溶液を生ずる明確な微粒子相を形成するために推進力が不十分であることがある。

立体安定剤は樹指コアに化学的に結合される(すなわち、同コアにグラフトされる)ことができ、または、それが樹指コアの必須部分になるように、コアに吸着されることができる。当業者には周知の任意の数の反応を用いて、フリーラジカルの重合中に可溶ポリマー安定剤をオルガノゾルコアにグラフトしてもよい。通常のグラフト法は、多官能性有離基の不規則グラフトと、環状エーテル、エステル、アミドあるいはアセタールの開環重合と、エポキシ化と、末端不飽和末端基とヒドロキシルまたはアミノ連鎖移動剤との反応と、エステル化反応(すなわち、グリシジルメタクリレートが、第三級アミンの触媒作用によってメタクリル酸のエステル化を受ける)と、縮合重合とを含む。

グラフト部位は、第1のフリーラジカル重合の間にヒドロキシル基をグラフト安定剤に組み入れ、このヒドロキシル基の全て、または一部をエチレン性不飽和脂肪族イソシアネート(例えばメタイソプロペニルジメチルベンジルイソシアネート「TMI」または2-シアナトエチルメタクリレート「IEM」)と触媒反応させて形成し、次の非フリーラジカル反応の工程においてポリウレタン結合を形成する。次いで、次のフリーラジカル重合の工程においてグラフト部位の不飽和ビニル基をエチレン性不飽和コアモノマー(例えばビニールエステル、特に、炭素数が<7のアクリルおよびメタクリルエステルまたは酢酸ビニル、スチレンなどのビニール芳香族化合物、アクリロニトリル、n-ビニールピロリドン、塩化ビニルおよび塩化ビニリデン)と反応させて、グラフト安定剤を発生期の不溶性アクリル(コー)ポリマーコアに共有結合によって結合する。

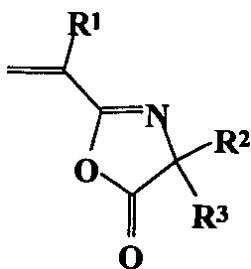
不溶性の初期コア粒子に予備形成したポリマー安定剤をグラフトする他の方法は、当業者には周知である。特定のグラフト機構に限定することを意図するものではないが、別のグラフト機構の非限定的な実施例が、バレット(Barrett)著『有機媒体の分散重合(Dispersion Polymerization in Organic Media)』、K·E·J·バレット(K. E. J. Barrett)編、(ジョン·ワイリー(John Wiley)、ニューヨーク州、1975年)の第3.7-3.8節、79-106ページにおいて例示されている。ポリマー安定剤を前記のコアにグラフトするため特に有用な方法は、アンカー基を利用する。アンカー基の機能は粒子のコア部分と立体安定剤の可溶性の成分との間に共有結合リンクを提供することである。アンカー基を含有する好適なモノマーは、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、9-オクタデシン-1-オール、シンナミルアルコール、アリルメルカプタン、メタリルアミンなどのヒドロキシ基、アミノ基またはメルカプタン基を含む不飽和求核試薬のアルケニルアズラクトンとのコモノマーの付加体と、構造が

10

20

30

40



(式中、R<sup>1</sup> = H、または1～5個の炭素原子、好ましくは1個の炭素原子を有するアルキルであり、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とは独立して、1～8個の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基である)で表わされる2-アルケニル-4,4-ジアルキルアズラクトンなどのアズラクトン類とを含む。

好ましくはグラフト機構は、エチレン性不飽和イソシアネート(すなわち、ジメチル-m-イソプロペニルベンジルイソシアネート、サイテック・インダストリーズ(CYTEC Industries)製)をグラフト安定剤の前駆物質(すなわち、ヒドロキシエチルメタクリレート)に予め組み入れられた水酸基にグラフトすることによって達成されている。

不溶性コアはポリマー分散系の分散相である。コアポリマーは安定剤モノマーの共重合によってin situ作製される。液体電子写真トナー、特にオフセット転写工程に使用して現像される液体トナーについては、不溶樹脂コアの組成物は、オルガノゾルが22未満、より好ましくは6未満の有効なガラス転移温度(T<sub>g</sub>)になるように優先的に使用される。ガラス転移温度を制御することにより、前記のコアT<sub>g</sub>を超える温度において、好ましくは22以上において行なわれる印刷または画像形成工程において急速に薄膜形成(急速な自己定着)するように主成分として樹脂を含有するインク組成物を調合することができる。急速な自己定着は、印刷欠陥(スミアリングまたは後縁かす)および高速印刷時の不完全転写を回避するのに役立つ。薄膜形成を促進するためにT<sub>g</sub>が低い熱可塑性ポリマー結合剤を使用することについて、Z.W. ウイックス(Z.W. Wicks)著、「薄膜形成(Film Formation)」、Federation of Societies for Coatings Technologies、8ページ(1986年)に記載されている。

T<sub>g</sub>は(コー)ポリマーについて高分子量ホモポリマー(表I)と下記のフォックス反応式の周知の値を用いて計算できる。:

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + W_3/T_{g3} + \dots W_i/T_{gi}$$

(式中、W<sub>i</sub>は、モノマー<sub>i</sub>の分子量分画、T<sub>gi</sub>はモノマー<sub>i</sub>の高分子量ホモポリマーのガラス転移温度である。)これについては、ウイックス、A.W. (Wicks, A.W.)著、F.N. Jones & S.P. Pappas、『有機系コーティング(Organic Coatings)』、1、ジョン・ワイリー(John Wiley)、ニューヨーク州、54-55ページ(1992年)に記載されている。

本発明によれば、トナーのオーバープリント能は、ラテックスポリマー粒子が電気泳動析出したトナー粒子を空気乾燥するサイクル中に樹脂薄膜に変形および合体する能力と関係があることが判明した。合体粒子は画像形成サイクル中に静電潜像が放電するのを可能にし、これによって、別の画像が重ね刷りできる。他方、先行技術の非合体粒子は光受容体上で気乾した後でも、その形を保持する。接触点は、均一または連続した薄膜を形成するラテックスと比較すると、きわめてわずかしかなく、結果として、若干の電荷が溶融しない粒子上に保持され、近傍のトナーを反発する。さらに、T<sub>g</sub> > 22のコアを有するラテックスから作製されたトナー層は、もし安定剤/コア比が十分に高ければ、室温において薄膜に合体させることができる。このように、T<sub>g</sub>値が22～105の対応する範囲の場合、20重量%～80重量%の範囲の安定剤/(コア+安定剤)比の選択により、室温においてコアレッセンスを生じることができる。コアT<sub>g</sub>が<22の場合、安定剤/(コア+安定剤)比の好ましい範囲は10～40重量%である。

コアT<sub>g</sub>が室温(22)を超えるオルガノゾルは一般に、オフセット印刷において画像転写の品質の低さの原因になる粘着性の薄膜を形成しない。溶剤の一部を取り除く間、完全な階調画像を保つことは、コアT<sub>g</sub>によって決まり、T<sub>g</sub>が低くなると画像のタック付与が抑え

10

20

30

40

50

られて皮膜強度を高め、完全な画像が得られるようにする。室温未満のオルガノゾルコア $T_g$ は、確実にトナーが実際薄膜形成するために、好まれる。好ましくは、薄膜形成の最低温度は約22～45の間で、トナーが薄膜を形成して溶剤を除去する間、完全な画像を十分に保持し、光導伝体から転写媒体あるいは像受容体に画像を転写する間に十分な粘着力を保持することができるよう、オルガノゾルコア $T_g$ は室温より低くされる。

液体トナーの自己定着特性に課される必要条件は、大部分は画像形成方法の性質に左右されることはことは、当業者によって理解されるであろう。例えば、粘着性の薄膜を形成するためにトナーを急速に自己定着することは、画像が後に最終受容体に転写されない場合は必要がないし、望ましくないとさえいえるかもしれない。このように、トナーの最終受容体材料となる誘電受容体上に、直接に静電潜像を生み出すために触針を使用する多色（すなわちマルチバス）静電印刷において、急速に自己定着するトナー薄膜を触針下でバス中に剥離するのは望ましくない。ヘッド部きさげ仕上げとして周知のこの現象は、オルガノゾルコアの有効なガラス転移温度を操作することによって減少または除くことができることがわかった。エレクトログラフ（静電）液体トナー、特に、直接静電印刷方法で使用するために開発された液体トナーについては、オルガノゾルが15～55の間、いっそくは、25～45の間の有効なガラス転移温度（ $T_g$ ）を示すように不溶樹脂コア組成物が優先的に使用される。

オルガノゾルのコアは約30～95重量%のオルガノゾルを含む。このように、コア $T_g$ が一般に安定剤の $T_g$ を左右し、オルガノゾルの $T_g$ はコア $T_g$ の一次近似であるとみなすことができる。逆 $T_g$ （絶対温度）の組成物-加重和に基づいた簡単な代数的方法を用いて、オルガノゾルコアを作るために使用されたコーポリマ混合物の有効な $T_g$ を計算することができる。同様の理由から、安定剤の溶解度パラメーターが一般にオルガノゾルの安定性を制御するということが仮定できる。それ故に、安定剤溶解度パラメーターは、最大の凝集安定性を得るために液体分散剤の安定剤溶解度パラメーターによく一致するよう選択されるのが好ましい。

重合したPCCを含まないオルガノゾルを含有するインクについては、転写したインクの過度のもどりとブロックキングを生じない最良のオフセット転写効率は、 $T_g$ が-1乃至22、いっそくは-1乃至5のオルガノゾルコアに対して得られる。しかしながら、一定の転写ロール圧条件下で、コア $T_g$ がより低いオルガノゾルは、 $T_g$ が高いオルガノゾルより低い温度において100%の転写ができる。さらに、 $T_g$ がより低いオルガノゾルは、耐久度を改良し、より摩耗しにくく、消えにくい（すなわちIER値がより高くなる）。このように、もし残留した画像タックが問題にならなければ、 $T_g$ がより低いオルガノゾルが一般に好まれるであろう。

トナー転写テストの結果は、トナー薄膜の自己定着または乾き度の程度に左右されることがわかったが、これは環境空気温度とオルガノゾルコアの $T_g$ との間の差にほぼ比例している。繰り返していると、残留した画像粘着性が問題にならなければ、 $T_g$ がより低いオルガノゾルが一般に好まれるのは、薄膜形成（自己定着）の速度が最も速いからである。

さらに、階調画像は、薄膜が形成されるための若干の有限乾燥時間を必要とする。この乾燥は加熱空気、真空乾燥、静電バイアスまたは非バイアススキージ（水圧で過剰の液体分散剤を取り去るため）あるいは当技術で周知の他の同様の方法を用いて加速することができる。例えば、この方式は米国特許第5,300,990号に記載がある。薄膜形成（自己定着）の速度は階調画像に可塑剤を添加して最低薄膜形成温度を効率的に下げることによって加速することができる。

転写後に残留した画像タックは、オルガノゾル中に、エチルアクリレートなどの高タックモノマーが存在することによって悪影響を及ぼされることがある。この問題に対処する方法の一つは、オルガノゾルコアのガラス転移温度（ $T_g$ ）が好ましくは室温より低く、-2

よりは高くなるようにコア中に存在する高タック（低 $T_g$ ）モノマーの量を制限することである。好ましいオルガノゾルコア組成物は約75重量%のエチルアクリレートと25重量%のメチルメタクリレートを含有し、計算されたコア $T_g$ は-1である。これは普通の室温あるいはより高速度の現像条件下でトナーが急速に自己定着し、また、ブロッキング

10

20

30

40

50

を抑える半硬化乾燥した溶融画像を生ずることを可能にする。しかしながら、若干の高速印刷の用途では、このような高いコア $T_g$ 値では、画像現像または画像転写中のいずれかにおいて画像のスミアリングまたはゆがみを妨ぐのに十分な自己定着速度には至らない。

コアの溶解度パラメーターは、コアモノマーが分散重合（コアを形成する）する間に確実に分相するように分散媒の溶解度パラメーターと異なるように選択される。コアと溶剤との溶解度パラメーターにおける絶対差は、 $3 \cdot 0 \text{ Mpa}^{1/2}$ を超えるのが好ましい。逆に、シェルモノマーの溶解度パラメーターは、確実に安定剤が十分に溶媒和されて分散媒に溶けてなるように、液体分散剤の溶解度パラメーターによく一致するように選択される。それ故に、溶解度パラメーターとガラス転移温度の両方について、オルガノゾルのコアまたはシェル（グラフト安定剤）を合成するために使用するモノマーを選択するときに、所望の結果に達するために考慮するべきである。10

表1でデータを用い、上記の評価基準を適用すると、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートおよびエチルメタクリレートなどのモノマーおよび特にモノマー・混合物がオルガノゾルコア中への取り込みに最も適していることが指摘される（ $T_g$  - 24 ~ 105 の広範囲であり、溶解度パラメータが  $14 \cdot 6 \text{ Mpa}^{1/2}$  のヒルデブラント溶解度パラメータのNorpar<sup>TM</sup>12の溶解度パラメータと非常に隔たっている）。

同様に、オクタデシルメタクリレート、オクタデシルアクリレート、およびラウリルメタクリレートなどのモノマー類がグラフト安定剤（オルガノゾルシェル）中への取り込みに最も適している。

オルガノゾルの粒径もまた、液体インクの画像形成、乾燥および転写特性に影響を与える。好ましくは、オルガノゾルの一次粒径（動的光散乱法で調べる）は、約  $0 \cdot 05 \sim 5 \cdot 0$  ミクロン、いっそう好ましくは  $0 \cdot 15 \sim 1$  ミクロン、最も好ましくは  $0 \cdot 20 \sim 0 \cdot 50$  ミクロンである。20

透明な液体インクは、好適なキャリア液体中にオルガノゾルを分散させることによって調製することができる。得られた顔料を含まないインクを最終受容体上の画像の上部に透明な保護塗り層として塗付してもよく、これによって、その下の画像が粘着性であっても、下の画像の耐ブロッキング性と耐久度（耐摩滅性と耐消去性）を改良できる。代わりに、透明な液体インクを光受容体などの中間の像受容体上に第1のインク層として塗付してもよい。引き続いて、1つ以上の着色インク層を第1の透明なインク層に付着させた後、得られた画像を見当合わせして最終受容体に転写してもよく、このように最終受容体上の前記の形成画像の保護上部層（透明な塗り層）として所定の位置に透明な第1のインク層を残すことができる。30

前述のオルガノゾルを利用する液体インクは好ましくは、熱可塑性のオルガノゾル樹脂に埋め込まれた着色材粒子を含む。有用な着色材は当技術においては周知であり、染料、着色剤、および顔料などの材料を含む。好ましい着色材はポリマー樹脂に組み入れができる顔料であり、キャリア液体に公称不溶で非反応的であって、静電潜像を可視化することに有用かつ効果的である。好適な着色剤の実施例としては、フタロシアニンブルー（C.I. ピグメントブルー15：1、15：2、15：3、および15：4）、モノアリライドイエロー（C.I. ピグメントイエロー1、3、65、73および74）、ジアリライドイエロー（C.I. ピグメントイエロー12、13、14、17および83）、アリルアミド（Hansa）イエロー（C.I. ピグメントイエロー10、97、105および111）、アゾレッド（C.I. ピグメントレッド3、17、22、23、38、48：1、48：2、52：1、81および179）、キナクリドンマゼンタ（C.I. ピグメントレッド122、202と209）と微粉碎炭素（カボットモナーク120（Cabot Monarch 120）、カボットリーガル300R、カボットリーガル350R（Cabot Regal 350R）、バルカンX72（Vulcan X72））その他の黒色顔料が含まれる。40

蛍光体、真珠光沢材料、彩材、メタリック材料、フリップフロップ顔料、シリカ、ポリマービーズ、反射および非反射ガラスビーズ、マイカなどの視覚的強調添加剤（visual enhancement additive）もまた、視覚的に強調した画像を提供するために、着色材の代わりに添加してもよい。視覚的強調添加剤は所望の視覚的効果を有する画像を生むために単独50

で、あるいは上記の顔料と配合して使用してもよい。

トナー粒子中の樹脂と着色材との最適な重量比は、1：1～20：1、好ましくは3：1～10：1、最も好ましくは4：1～8：1である。キャリア液体体中の分散材料の総量は一般に、現像液組成物の総量の0.5～70重量%、好ましくは1～25重量パーセント、最も好ましくは2～14重量パーセントである。

紫外線安定剤、モールド抑性剤、殺細菌剤、殺真菌剤、および耐候性を高める当技術においては周知の他の材料など他の添加剤もまた、前記の分散系に添加してもよい。

液体トナーの画像形成特性に課される必要条件は、大部分は画像形成方法の性質に左右されることはことは、当業者によって理解されるであろう。例えば、誘電受容材料上に直接に静電潜像を生み出すために触針を使用し、引き続いて最終画像を直接に最終（誘電）受容体上に生み出すために液体トナーを現像する多色（すなわちマルチパス）静電印刷において、急速に自己定着するトナー薄膜を触針下でパス中に剥離するのは望ましくない。

液体エレクトログラフ（静電）トナー、特に、直接静電印刷方法で使用するために開発された液体トナーについては、オルガノゾルが15～55の間、いっそう好ましくは、25～45の間の有効なガラス転移温度( $T_g$ )を示すように不溶性の樹脂コア組成物が優先的に使用される。このようなトナーは、室温において行なう印刷または画像形成方法において急速に自己定着しない。従って、このようなトナーは一般に印刷欠陥を示す（トナーが非画像形成領域中にスミアリングまたはブリードする）。このような画像形成欠陥、特に、トナーが画像の背景領域にブリードまたはスミアリングするのは、トナー粒子中の樹脂と着色剤の重量比が、0.5：1～3：1、いっそう好ましくは1：1～2：1にすることによって減少させることができることを我々は見いたした。

上記のように静電トナーを作製するためにオルガノゾル中でPCCを使用することは、室温を超えるガラス転移温度のオルガノゾルコアは一般に半硬化乾燥するために、残留した画像タックを減少させて画像ブロッキングを減少させるのに必要でないことは、当業者には理解されるであろう。しかし、オルガノゾル安定剤中でPCCを使用することは更に、得られた画像の耐久度、耐摩耗強さ、および耐消去性を改良するように作用する。

本発明のオルガノゾルは液浸現像すぐれた画像形成特性を示す液体電子写真トナーを作製するために使用した。本発明による有色液体トナーは現像処理時に、非合体粒子が入射光の一部を散乱させ、選択された波長の入射光（好ましくは $> 700\text{ nm}$ 、いっそう好ましくは $> 780\text{ nm}$ ）を透過する本質的に透明な薄膜を形成し、従って光導伝体層が放電するのを可能にする。そのために非合体トナー粒子によって引き続く露光に対する光導伝体の感度が減少し、従って重ね刷りした画像に干渉が生ずる。これにより、赤外レーザースカニング装置によって潜像が生成できる。

本発明の電子写真的トナーは普及したトナー材料に比較して $T_g$ 値が低い。このために、本発明のトナーは室温において薄膜を形成することができる。特定の乾燥手続きまたは発熱体が装置に存在することは必要ではない。普通の室温（19～20）は薄膜形成を可能にするのに十分であり、もちろん特定の発熱体がなくとももっと高い温度（例えば、22～40）になる傾向がある操作中の装置の内部の周囲温度は、トナーに薄膜を形成させ、または薄膜形成を許容するのに十分である。それゆえ、調色部で40以下の内部温度において装置を稼働させ、すぐにその後、溶融操作が通常行なわれる。

本発明のオルガノゾル液体トナーはまた、当技術において使用される、特にオフセット転写工程で使用される従来のインクに対して、改良した転写特性を示す。トナーの急速な自己定着特性により、湿式現像法／乾式粘着オフセット転写画像形成にそれらを使用することを可能とする。乾式粘着転写により、湿潤画像を画像形成面から好ましい基材に静電的に転写するためのコロナまたは他の荷電装置を必要としなくなる。さらに、トナーの乾式粘着転写は更に、従来の静電的な転写方法で生じていたように、過度の溶剤の蒸気が画像から飛散することが減少する。

電子写真的液体トナーは、液体インクに帯電制御剤を取り入れることによって調合してもよい。荷電制御剤として周知の帯電制御剤は、トナー粒子の均一な電荷極性を提供する。荷電制御剤をトナー粒子と化学反応させたり、荷電制御剤を、トナー粒子（樹脂あるいは

10

20

30

40

50

顔料)上に化学的または物理的に吸着したり、または荷電制御剤をトナー粒子に組み入れた官能基にキレートするなどいろいろな方法を用いて荷電制御剤をトナー粒子に組み入れてもよい。好ましい方法は、官能基をグラフト安定剤に組み込む方法である。荷電制御剤は、選択された極性の電荷をトナー粒子に与えるように作用する。当技術で記載される任意の数の荷電制御剤を使用してもよい。例えば、荷電制御剤は、多価金属イオンと反対イオンの有機系の陰イオンから成る金属塩の形で導入してもよい。好適な金属イオンは、Ba (II), Ca (II), Mn (II), Zn (II), Zr (IV), Cu (II), Al (III), Cr (III), Fe (II), Fe (III), Sb (III), Bi (III), Co (II), La (III), Pb (II), Mg (II), Mo (III), Ni (II), Ag (I), Sr (II), Sn (IV), V (V), Y (III), および Ti (IV) を含む。好適な有機アニオンは、ステアリン酸、ベヘン酸、ネオデカン酸、ジイソプロピルサリチル酸、オクタン酸、アビエチン酸、ナフテン酸、オクタン酸、ラウリン酸、トール酸 (tallie acid) などの脂肪族または芳香族のカルボン酸またはスルホン酸、好ましくは脂肪族の脂肪酸から誘導されたカルボキシル酸塩またはスルホン酸塩を含む。好ましい荷電制御剤は、米国特許第3,411,936号に記載された(その内容を本願明細書に引用したものとする)カルボキシル酸金属塩(石けん)である。これは、少なくとも6乃至7個の炭素を含有する脂肪酸およびナフテン酸を含む環状脂肪族酸のアルカリ土類金属塩および重金属塩を含む。ジルコニウムとアルミニウムとの多価の金属石けんがより好ましく、オクタン酸のジルコニウム石けん(「ジルコニウム・HEX-CEM (Zirconium HEX-CEM)」、Mooney・ケミカルズ社 (Mooney Chemicals) 製、クリーブランド (Cleveland)、オハイオ州)が最も好ましい。

特定のトナー調合物のための好ましい荷電制御量は、グラフト安定剤およびオルガノゾルの組成物、オルガノゾルの分子量、オルガノゾルの粒径、グラフト安定剤のコア/シェルの比率、トナーを作製するのに使用された顔料、オルガノゾルと顔料の比率を含めて、多くの要因によって決まる。さらに、好ましい荷電制御量は、電子写真的画像形成方法の性質、特に現像用ハードウェアと光受容体要素との意匠性にも左右される。しかし、これらの特定用途のために所望の結果を得るために、上記のパラメータに基づいて荷電制御量を調整する方法は、当業者には周知である。

液体トナーの伝導率は、電子写真的画像を現像するときのトナーの有効性を評価基準として当技術において確立していた。 $1.0 \times 10^{-11} \text{ mho/cm} \sim 10.0 \times 10^{-11} \text{ mho/cm}$  の範囲の値が有利であるとして、米国特許第3,890,240号において開示されている。高い導電率は一般に、電荷をトナー粒子上に効率的に乗せることができないことを示し、電流密度と現像中に沈着したトナーとの間の関係が不十分場合においてみられる。導電率が低いと、ごくわずかしか、または全くトナー粒子の帶電を示さず、現像速度が非常に遅くなる。荷電制御剤の化合物を、十分な電荷を各々の粒子に確実に乗せるために使用することは、普通に行なわれていることである。

ジェル液体トナーの調製において顔料の粒子粉碎を行なうことために、任意の数の方法を用いてよい。好適な方法には、高剪断均質化、ボールミル、摩擦ミル、高エネルギー・ビーズ(砂)ミルまたは当技術においては周知の他の手段を含むものがある。

電子写真およびエレクトログラフの方法において、それぞれ、静電画像は光受容体要素または誘電要素の表面上に形成される。光受容体要素あるいは誘電要素は、中間転写ドラムまたはベルトあるいは最終階調画像自体が乗る基材であってもよく、これについての記載は、シュミット、S. P. (Schmidt, S. P.) およびラーソン J. R. (Larson, J. R.) 共著、『画像形成材料ハンドブック (Handbook of Imaging Materials Diamond)』、ダイアモンド、A. S. (Diamond, A. S.) 編、マーセル・デッカー (Marcel Dekker)、ニューヨーク州、第6章、227～252ページ、および米国特許第4,321,404号、第4,728,983号、第4,268,598号がある。

エレクトログラフにおいて、潜像は一般に、(1) 静電書き込み針あるいはその同等物を有する要素の選択された領域内の誘電要素(一般に受容基材)上に荷電画像を配置することと、(2) この電荷画像にトナーを塗付することと、(3) 階調画像を定着することによって形成される。この種の方法の実施例は、米国特許第5,262,259号に記載さ

10

20

30

40

50

れている。

本発明によって形成される画像は、単色または多色であってもよい。多色画像は、帯電およびトナー塗布工程を繰り返すによって調製することができる。全色再現を行なうのに好適な電子写真の方法の実施例は、米国特許第2,297,691号、2,752,833号、2,986,466号、3,690,756号、4,403,848号、4,370,047号、4,467,334号、4,728,983号、5,420,675号および、欧州特許出願第0,453,256号に記載されている。好適な転写および定着方法の実施例は、米国特許第4,337,303号、5,108,865号、および5,204,722号に記載されている。

電子写真において、静電画像は一般に、1)光受容体要素に印加電圧を均一に帯電させることと、2)潜像を形成するために光受容体要素の部分を放射線源で露光および放電することと、(3)階調画像を形成するためにトナーを潜像に塗付することと、(4)階調画像を最終受容体シートに1つ以上の工程を介して転写することと、によって光受容体要素で被膜されたドラムあるいはベルト上に形成される。若干の応用例においては、加熱した加圧ロールまたは当技術において周知の他の定着方法を用いて階調画像を定着させることが望ましい場合がある。

トナー粒子または光受容体要素の静電荷は正、あるいは負のいずれかであってよいが、本発明において使用された電子写真は、正に帯電した光受容体要素上に電荷を散逸することによって実施するのが好ましい。次に、正に帯電したトナーを、液体トナー液浸現像技術を用いて正電荷が散逸された領域に塗付する。この現像を行なうために、光受容体要素の表面付近に間隔をあけて配置した現像電極によって生み出された均一な電界を用いることができる。バイアス電圧を、初期帯電した表面の電圧と露光した表面の電圧の高さの中間にて電極に印加する。電圧は、背景部分に沈着のないハーフトーンドットに必要とされる最大濃度レベルと階調再現スケールを得るように調整される。次に、液体トナーを、電極と光受容体要素の間で流動させる。帯電したトナー粒子は、そのフィールド内で可動状態にあり、未放電の非画像の領域から反発される時に、光受容体要素上の放電領域に引き付けられる。光受容体要素上に残留する過剰液体トナーを取り除くためには、米国特許第5,300,990号に記載されているような当技術においては周知の技術を用いる。その後、光受容体要素の表面は強制乾燥されるか、または周囲条件において乾かしておいてよい。

特に有用な電子写真方法は、(i)約600ボルトの均一な正電荷を光受容体要素の表面に印加するステップと、(ii)光受容体要素の表面をレーザースカニング装置で画像パターンを露光および部分放電して潜像を作るステップと、(iii)有色液体トナーを潜像に塗付して階調画像と均一な表面電荷を光受容体要素上に形成するステップと、(iv)過剰液体トナーを取り除くステップと、(v)階調画像を乾燥させるステップと、(vi)階調画像を直接または間接的に最終受容体上に転写するステップと、を含む。多色画像を形成するために、ステップ(ii)~(v)は、画像を最終受容体上に直接または間接的に転写する前に所望の全色が光受容体要素の上に形成されるまで繰り返される。従来の電子写真の方法と異なり、多色画像を形成するこの方法は、次の画像をスカニングおよび現像する前に残留電荷を除去して光受容体要素の表面を再充電しないでも、行なうことができる。本発明の液体トナーは、表面を消去および再充電しなくとも次の潜像を作ることを可能にするように、画像形成領域に十分な電荷を提供する。

階調画像が光受容体要素の上に形成されると、次いで同画像は、当技術においては周知のいろいろな方法を用いて、最終受容体(例えば、紙または薄膜)に転写することができる。トナー薄膜を転写する好ましい方法は、米国特許第5,108,865号、および第5,204,722号に記載されていようなオフセット転写方法である。画像を光受容体要素から最終受容体に転写するための最も好ましい方法は、シリコーンまたはフルオロシリコーンのエラストマ組成物で被膜され、80~100の間に加熱されると共に光受容体を有する接触領域全体にわたって約40~801b<sub>f</sub>の力を加える中間転写ロールを用いる。85~95に加熱したダウ・コーニング94-003(Dow Corning 94-003)フルオロシリ

10

20

30

40

50

コーンのエラストマが、最も好ましい。

光受容体要素から画像を受容するための基材は、紙、コート紙、ポリマー薄膜および下塗りまたは被膜されたポリマー薄膜などの通常使用される任意の受容体材料であってよい。ポリマー薄膜は、可塑性をもたせた、混練したポリ塩化ビニル(PVC)、アクリル、ポリウレタン、ポリエチレン/アクリル酸コーポリマおよびポリビニルブチラールを含む。基材を作製するために好適なものとしては、商品名「スコッチカル」(Scotchcal<sup>TM</sup>)、「スコッチライト」(Scotchlite<sup>TM</sup>)、「パナフレックス」(Panaflex<sup>TM</sup>)などの複合材料も市販されている。

形成された画像を帯電した表面から最終受容体または転写媒体に転移するために、離型を促進する材料を画像を形成するために用いられる分散粒子内に組み入れることによって、これを高品質におこなうことができる。シリコーンを含有する材料またはフッ素を含有する材料を粒子の外側(シェル)層に取り込むと、画像の効率的な転写を容易になる。

本発明のこれらの態様および他の態様は、以下の具体的な実施例で明らかにされる。

#### 産業上の利用可能性

実施例で用いた触媒は、アゾビスイソブチロニトリル(商品名AIBN, VAZO-64、デュポン・ケミカルズ社(DuPont Chemicals)製、ウィルミントン(Wilmington)、デラウェア州)と、Lucidol 98(アトケム・ノース・アメリカ社(Atochem North America, Inc.)製、バッファロー(Buffalo)、ニューヨーク州)と、ジブチルジラウリルスズ(商品名DBT DL、アルドリッヂ・ケミカルズ社(Aldrich Chemical Co.)製、ミルウォーキー(Milwaukee)、ウィスコンシン州)である。モノマー類は、特に指示のない限り、サイエンティフィック・ポリマー・プロダクツ社(Scientific Polymer Products, Inc.、オンタリオ(Ontario)、ニューヨーク州)製である。この供給元のリストがこの発明の範囲を制限しようとするものではなく、同等の化学薬品が別の供給元から入手できることは理解されよう。

実施例で用いられるモノマーを次の略称によって示す。: n-ブチルアクリレート(BA)、エチルアクリレート(EA)、2ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、ラウリルアクリレートあるいはドデシルアクリレート(LA)、ラウリルメタクリレートあるいはドデシルメタクリレート(LMA)、メチルメタクリレート(MMA)、オクタデシルアクリレートあるいはステアリルアクリレート(ODA)、オクタデシルメタクリレートあるいはステアリルメタクリレート(ODMA)、Syntene 160重合可能ワックス、およびジメチル-m-イソプロペニルベンジルイソシアネート(TMI、サイテック・インダストリーズ(CYTEC Industries)製、ウエストピーターソン(West Paterson)、ニュージャージー州)。

次のテスト方法を下記の実施例のポリマーをキャラクタリゼーションするために用いた。グラフト安定剤、オルガノゾルおよび液体トナーの固形分パーセントグラフト安定剤液とオルガノゾルとインク分散液との固形分パーセントは、精密化学はかり(メトラー・インスツルメント社(Mettler Instruments)製、ハイツタウン(Hightstown)、ニュージャージー州)に取付られている赤外線乾燥炉付属装置を用いて重量測定をして求めた。約2グラムの試料を、この試料乾燥法を用いて固形分パーセントを各々定量して使用した。

#### グラフト安定剤の分子量

分子量と分子量多分散度を含めてグラフト安定剤の種々の特性が、安定剤の性能にとって重要であることが確かめられた。グラフト安定剤の分子量は通常、重量平均分子量( $M_w$ )によって表され、他方、分子量多分散度は、重量平均分子量と数平均分子量の比( $M_w/M_n$ )によって与えられる。分子量パラメーターは、キャリアー溶剤としてテトラヒドロフランを用いるゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって、グラフト安定剤について求めた。絶対 $M_w$ は、Dawn DSP F光散乱検出器(ワイアット・テクノロジー社(Wyatt Technology Corp.)製、サンタバーバラ(Santa Barbara)、カリフォルニア州)を用いて求め、他方、多分散度は、測定した $M_w$ と、Optilab 903示差屈折率検出器(ワイアット・テクノロジー社(Wyatt Technology Corp.)製、サンタバーバラ(Santa Barbara)、カリフォルニア州)を用いて求めた $M_n$ 値との比を求めて評価した。

#### オルガノゾルの粒径

10

20

30

40

50

オルガノゾルの粒径は、マルバーン・ゼータサイザ・光子相関分光計 (Malvern Zetasizer · Photon Correlation Spectrometer) (Malvern Instruments Inc. 製、サウスブルー (Southborough)、マサチューセッツ州) を用いて、希釈したトナー試料 (一般に  $< 0.001 \text{ g/mL}$ ) 上に動的光を散乱させて求めた。希釈した試料は測定前に、100ワット、20キロヘルツ (kHz) において1分間超音波処理した。動的光散乱法は、粒子の並進拡散係数を求める簡便な方法を提供するが、これはオルガノゾルの光学的および物理的特性 (すなわち屈折率、濃度、および粘性) が詳細にわからなくてもz-平均粒径との関係を示すことができる。方法の詳細は、Chu、B. 著、『レーザー散乱 (Laser Scattering)』アカデミック・プレス (Academic Press)、ニューヨーク州、11A (1974年) に記載されている。オルガノゾルがほぼ单一分散した均一な球状粒子から成るので、動的光散乱法は、直径が 25 ~ 2500 nm の粒子に粒径の絶対基準を提供する。  
10

#### 液体トナー特性

液体トナーのキャラクタリゼーションは、トナーの多くの物理的および化学的特性を測定すると共に、液体電子写真的画像形成機構においてトナーを現像することによって得られる画像品質を直接評価することが必要とされる。測定したトナー特性は、大きさに関した特性 (粒径)、電荷に関した特性 (バルク相および遊離相の伝導率、動的な移動度と電位、および電荷 / 現像反射光学濃度 (Q / ROD)、すなわち、トナー電荷 / 質量に正比例するパラメーター、に大きく分類される。

#### 粒径

トナー粒径分布は、ホリバ・LA-900レーザー回折粒径アナライザ (ホリバ・インストルメント社 (Horiba Instruments, Inc.) 製、アーバイン (Irvine)、カリフォルニア州) を用いて求めた。トナー試料は容積比が約 1 : 500 に希釈し、測定前に 150 ワット、20 kHz で 1 分間超音波処理した。トナー粒径は、インク粒子の基本的な (一次) 粒径の指標となるように数平均ベースで表した。  
20

#### トナー伝導率

液体トナー伝導率 (バルク伝導率、 $k_b$ ) は、サイエンティフィカ・モデル 627 伝導率測定器 (サイエンティフィカ・インスツルメント社 (Scientifica Instruments) 製、プリンストン (Princeton)、ニュージャージー州) を用いて約 18 Hz において求めた。さらに、トナー粒子が存在しない時の遊離した (液体分散剤) 相の伝導率 ( $k_f$ ) もまた、求めた。トナー粒子は、Jouan MR1822遠心機 (ウィンチエスター (Winchester)、バージニア州) を用いて、6,000 rpm (6,110 の相対遠心力) で 1 ~ 2 時間 5 において遠心分離によって液体媒質から取り除いた。次に、上澄み液を慎重に傾しゃし、この液体の伝導率をサイエンティフィカ・モデル 627 伝導率測定器を用いて測定した。次いで、遊離した相の伝導率のバルクトナー伝導率に対するパーセンテージを 100% ( $k_f / k_b$ ) として求める。  
30

#### 粒子移動度

トナー粒子電気泳動移動度 (動的な移動度) は、Matec MB-8000 界面動音波振幅アナライザ (マテック・アプライド・サイエンス社 (Matec Applied Sciences, Inc.) 製、ホプキンソン (Hopkinton)、マサチューセッツ州) を用いて測定した。顕微電気泳動に基づいた界面動電測定と異なり、MB-8000 インストルメントは、移動度の値を得るためにトナー試料の希釈を必要としないという利点を有する。このように、印刷において実際に好ましい固体濃度においてトナー粒子の動的移動度を測定することが可能であった。MB-8000 は、高周波 (1.2 mHz) 交流 (AC) 電場に対する荷電粒子の反応を測定する。高周波 AC 電場において、帶電トナー粒子と周囲の分散媒 (反対イオンを含む) との間の相対運動は、電場印加と同じ周波数において超音波を生成する。この 1.2 mHz の超音波の振幅は、圧電石英トランスデューサを用いて測定することができる。そして、この界面動音波の振幅 (ESA) は、粒子の低電場 AC 電気泳動移動度に正比例する。次に、粒子の電位は、測定された動的移動度と周知のトナー粒径、液体分散剤粘性と液体誘電率から機器によって計算できる。  
40

#### 粒子電荷

10

20

30

40

50

液体トナーの現像特性（例えば光学濃度、階調性の均一性）を予想するのに有用なパラメーターを求めるのは難しいが、トナー電荷／質量比は重要である。液体トナーの電荷／質量比を求めるのが難しいのは、所望の現像光学濃度（一般に  $> 1.2$  反射光学濃度単位）と関連した現像トナーの質量が小さい（一般に  $50 \sim 200$  マイクログラム／cm<sup>2</sup>）ためである。トナー電荷／質量に正比例する関連のパラメーターは、トナー電荷／現像光学濃度である。このパラメーターは、高感度電位計で全電流フローを同時モニターしたまま、シリコーン剥離層で被膜された誘電シートに、周知のめっきポテンシャルの範囲の明確な帯域においてインク粒子をめっきして求めた。次に、得られためっきトナー層を気乾し、平坦な紙にオフセット転写方法を用いて転写した。紙上に完全に転写されたトナー薄膜の反射率光学濃度はグレーターク・SPM50反射率光学濃度計（グレーターク・インストルメント社（Gretag Instruments Inc.）製、レーゲンドルフ（Regensdorf）、スイス）を用いて求められた。電流の総量とめっきをしたトナー領域の生成物および現像光学濃度との比は、そのトナーの電荷／ROD値になる。すなわち、電荷／ROD = (電流の総量) / [(めっき面積) (反射率光学濃度)]。 10

実施例 1 ~ 6 は、異なった種類のコーポリマのグラフト安定剤の調製について記載する。実施例 7 ~ 8 は、PCCを用いない比較用の粘着性オルガノゾルについて説明する。実施例 9 ~ 13 は、PCCを組み入れる非粘着性のオルガノゾルについて説明する。実施例 14 は、コアT<sub>g</sub>の範囲において調製した粘着性のオルガノゾルとトナーについて説明する比較実施例である。実施例 15 は、コアT<sub>g</sub>の範囲において調製した非粘着性のオルガノゾルと代表的トナーの実施例である。実施例 16 ~ 19 は、PCCを組み入れる非粘着性のオルガノゾルによる液体有色トナーについて説明する。 20

#### グラフト安定剤

グラフト安定剤の調製についての以下の実施例において、グラフト安定剤前駆物質を作るために用いられるモノマーの重量パーセントを計算して各々特定のグラフト安定剤の組成について詳細をまとめるのがよい。次に、グラフト部位組成物は、このグラフト安定剤の前駆物質を含むモノマーの重量パーセントで表す。例えば、名称がODA / ODMA / HEMA-TMI (48.5 / 48.5 / 3-4.7% w / w) のグラフト安定剤を作製するために、48.5 重量% のODA、48.5 重量% のODMAおよび3.0 % のHEMAからなるコーポリマで、グラフト安定剤前駆物質の総重量に対して4.7 重量% のTMIからなるグラフト部位に共有結合により結合されているグラフト安定剤前駆物質を用いた。 30

#### コーポリマグラフト安定剤の調製

実施例 1 (比較例) コンデンサー、デジタル式温度制御装置に接続した熱電対、乾燥窒素の供給源と磁気の攪拌機とに接続した窒素注入口チューブを備えた 5000 ミリリットルの 3 つ口丸底フラスコに、2373 g のNorpar<sup>TM</sup> 12、1019 g のLMA、33 g の 96 % のHEMAおよび 10.5 g のAIBNを入れた。

反応混合物を磁気攪拌しながら、反応フラスコを

約 2 リットル／分の流動度において 30 分間、乾燥窒素で浄化した。空洞ガラスストッパーをコンデンサーの開口部に元通りに差し込み、窒素流動度を約 0.5 リットル／分に下げた。混合物を攪拌しながら 70 ℃ に加熱し、同混合物は 16 時間 70 ℃ において重合させておいた。定量的な転換がみられた。 40

混合物を 90 ℃ に加熱し、1 時間、その温度に保持して残留した全てのAIBNを破壊し、次いで 70 ℃ に冷却した。次に、窒素注入口チューブを取り去り、16.3 g の 95 % DBTDL を同混合物に添加した後に、TMIを 49.4 g 添加した。反応混合物を磁気攪拌しながら、約 5 分間、TMIを滴下した。窒素注入口チューブを取り替え、コンデンサー内の空洞ガラスストッパーを取り去り、反応フラスコは約 2 リットル／分の流動度において 30 分間乾燥窒素で浄化した。空洞ガラスストッパーをコンデンサーの開口部に元通りに差し込み、窒素流動度を約 0.5 リットル／分に下げた。混合物は 6 時間 70 ℃ において反応させておいたが、その時に、定量的な転換がみられた。

次に、同混合物を室温に冷却した。冷却された混合物は、目にみえる不溶物を含有しない粘性の透明な液体であった。液体混合物の固体分パーセンテージは、上記の赤外線乾燥方 50

法を用いて求めると、30.0%であった。次に分子量の定量を上記のGPC方法を用いて行なった。コーポリマは、2つの独立した測定結果から、 $M_w$ が197, 750 Da、 $M_w/M_n$ が1.84、であった。生成物は、TMIの不規則な側鎖を含有するLMAとHEMAのコーポリマであり、その名称はLMA/HEMA-TMI (97/3-4.7% w/w) である。このポリマー液から注型した乾燥薄膜は、22において圧指テストによって評価すると、大きな粘着性を示した。

#### 実施例2(比較例)

8オンス(0.24リットル)、細口ガラスびんに、36.58 gのNORPAR 12、12.13 gのL A、0.39 gの96%HEMAと0.13 gのAIBNを入れた。ビンを約1.5リットル/分の速度において乾燥窒素で1分間浄化し、次いでテフロンライナーを取付けたスクリューキャップで密封した。同キャップを絶縁テープを用いて所定の場所にしっかりと固定した。次に、密封したビンは金属ケージアセンブリ中に挿入して、そしてアトラス・ローンダー・オーメーター(アトラス・エレクトリック・デバイス・カンパニー(Atlas Electric Devices Company)製、シカゴ(Chicago)、イリノイ州)のアジテータアセンブリを取り付けた。ローンダー・オーメーター(Launder-Ometer)は70の水浴温度で、42 rpmの一定した搅拌速度において稼働した。混合物は約16~18時間反応させておいたが、その時にモノマーのポリマーへの変換は定量的であった。混合物は1時間90に加熱して残留したAIBNは全て破壊し、次いで室温に冷却した。

次に、ビンを開け、0.19 gの95%DBTDLと0.59 gのTMIを冷却した混合物に添加した。ビンは約1.5リットル/分の速度において乾燥窒素で1分間浄化し、次いでテフロンライナーを取付けたスクリューキャップで密封した。同キャップを絶縁テープを用いて所定の場所にしっかりと固定した。次に、密封したビンは金属ケージアセンブリ中に挿入して、そしてアトラス・ローンダー・オーメーター(アトラス・エレクトリック・デバイス・カンパニー(Atlas Electric Devices Company)製、シカゴ(Chicago)、イリノイ州)のアジテータアセンブリを取り付けた。ローンダー・オーメーターは70の水浴温度で、42 rpmの一定した搅拌速度において稼働した。混合物は約4~6時間反応させておいたが、その時に定量的な転化がみられた。次に、混合物は室温に冷却した。冷却した混合物は、薄い沈殿物層のかたちで著しく相分離した少量のポリマーを含有する、粘性の濁った液であった。

液体混合物の固形分パーセントを上記の赤外線乾燥方法を用いて求めると26.12%であった。次に、分子量の定量を上記のGPC方法を用いて行なった。コーポリマは、2つの独立した測定結果から、 $M_w$ が204, 500 Da、 $M_w/M_n$ が2.385、であった。生成物は、TMIの不規則な側鎖を含有するLMAとHEMAのコーポリマであり、その名称はLMA/HEMA-TMI (97:3-4.7% w/w) である。このポリマー液から注型した乾燥薄膜は、22において圧指テストによって評価すると、中程度に粘着性を示した。

#### 実施例3

コンデンサーと、サーモ・ウォッチ(Thermo-Watch)温度調節計に接続した温度計と、乾燥窒素の供給源と磁気の搅拌機とに接続した窒素注入口チューブとを備えた500ミリリットルの3つ口丸底フラスコに、162.8 gのIsopar<sup>TM</sup>、90.9 gのODA@48%トルエン溶液、43.7 gのLMA、27.0 gの96%のHEMA、および0.90 gのAIBNを入れた。

上記の混合物を磁気搅拌しながら、反応フラスコを

約1リットル/分の流動度において10分間、乾燥窒素で浄化した。次に、空洞ガラスストッパーをコンデンサーの開口部に差し込み、窒素流動度を約0.5リットル/分に下げた。混合物を搅拌しながら70に加熱し、同混合物は18時間70において重合させておいた。定量的な転換がみられた。

混合物を90に加熱し、1.5時間、その温度に保持して残留した全てのAIBNを破壊し、次いで70に冷却した。次に、窒素注入口チューブを取り去り、1.36 gの95%DBTDLを同混合物に添加し、そしてその後に、TMIを4.23 g添加した。反応混合物を磁気搅拌しながら、約5分の間TMIを滴下した。窒素注入口チューブを取り替え、コンデンサー

10

20

30

40

50

内の空洞ガラス stopper を取り去り、反応フラスコは約 1 リットル / 分の流動度において 10 分間乾燥窒素で浄化した。空洞ガラス stopper をコンデンサーの開口部に元通りに差し込み、窒素流動度を約 0.5 リットル / 分に下げた。混合物は 4 時間 70 において反応させておいたが、その時に、定量的な転換がみられた。

次に、同混合物を室温に冷却した。冷却された混合物は、相分離の兆候がない粘性の、やや濁った半透明な液体であった。混合物の固体分パーセンテージは求められず、ポリマー生成物の分子量も測定されなかった。生成物は、TMI の不規則な側鎖を含有する ODA、LMA および HEMA のコードポリマーであり、その名称は ODA / LMA / HEMA-TMI (48.5 / 48.5 / 3-4.7% w / w) である。このポリマー液から注型した乾燥薄膜は、22 において圧指テストによって評価すると、全く非粘着性であった。

#### 実施例 4

実施例 1 の方法と装置を用いて、1、2049 g の NORPAR 12 と、832 g の ODA@61.18%トルエン溶液と、509 g の ODMA と、33 g の 96% HEMA、および 10.5 g の AIBN を反応フラスコ中で配合した。得られた混合物は 70 において 16 時間反応した。混合物を 1 時間、90 に加熱し、残留した全ての AIBN を破壊し、次いで 70 に冷却した。次に、冷却した混合物に 16.3 g の 95% DBTDL と 49.4 g の TMI とを添加した。反応混合物を磁気攪拌しながら、約 5 分の間 TMI を滴下した。実施例 1 の手順にしたがって、混合物を 70 において約 6 時間、反応させたが、その時に定量的な反応がみられた。次に、混合物を室温に冷却した。冷却した混合物は粘性の、薄黄色の透明な液体であった。液体混合物の固体分パーセントを上記の赤外線乾燥方法を用いて求めると 32.31% であった。次に、分子量の定量を上記の GPC 方法を用いて行なった。コードポリマーは、2 つの独立した測定から、 $M_w$  が 175, 141 Da、 $M_w / M_n$  が 4.27、であった。生成物は、TMI の不規則な側鎖を含有する ODA、ODMA および HEMA のコードポリマーであって、ここでは名称は ODA / ODMA / HEMA-TMI (48.5 / 48.5 / 3-4.7% w / w) である。このポリマー液から注型した乾燥薄膜は、22 において圧指テストによって評価すると、全く非粘着性であった。

#### 実施例 5

実施例 2 の方法と装置を用いて、2、37.28 g の NORPAR 12、12 g の ODMA、4 g の BA、0.516 g の 96% HEMA、および 0.165 g の AIBN を反応ビン中で配合し、得られた混合物は 70 において 16 ~ 18 時間反応した。次に、混合物を 1 時間、90 に加熱し、残留した全ての AIBN を破壊し、次いで室温に冷却した。次いで、冷却した混合物に 0.256 g の 95% DBTDL と 0.776 g の TMI とを添加した。実施例 2 の手順にしたがって、混合物を 70 において約 4 ~ 6 時間、反応させたが、その時に定量的な反応がみられた。次に、混合物を室温に冷却した。冷却した混合物は、可視的に相分離したポリマーを含まない非常に粘性の、透明な液体であった。液体混合物の固体分パーセントを上記の赤外線乾燥方法を用いて求めると 31.79% であった。次に、分子量の定量を上記の GPC 方法を用いて行なった。コードポリマーは、2 つの独立した測定から、 $M_w$  が 867, 800 Da、 $M_w / M_n$  が 2.00、であった。生成物は、TMI の不規則な側鎖を含有する ODMA、BA および HEMA を含むポリマーであり、ここでは名称は ODMA / BA / HEMA-TMI (72.75 / 24.25 / 3-4.7% w / w) である。このポリマー液から注型した乾燥薄膜は、22 において圧指テストによって評価すると、全く非粘着性であった。

#### 実施例 6

コンデンサーと、サーモ・ウォッチ (Thermo-Watch) 温度調節計に接続した温度計と、乾燥窒素の供給源と磁気の攪拌機とに接続した窒素注入口チューブとを備えた 2,000 ミリリットルの 3 口丸底フラスコに、533.6 g の Isopar<sup>TM</sup>L、64.7 g の LMA、64.7 g の Syntene160、4.0 g の 96% の HEMA、および 2.7 g の Lucidol<sup>TM</sup>98 を入れた。反応混合物を磁気攪拌しながら、反応フラスコを約 1 リットル / 分の流動度において 20 分間、乾燥窒素で浄化した。次に、空洞ガラス stopper をコンデンサーの開口部に元通りに差し込み、窒素流動度を約 0.5 リットル / 分に下げた。混合物を攪拌しながら 80 に加熱し、同混合物は 20 時間 80 において重合させておいた。

10

20

30

40

50

混合物を100に加熱し、1時間、その温度に保持して残留した全てのLucidol<sup>TM</sup>98を破壊し、次いで70に冷却した。次に、窒素注入口チューブを取り去り、1.97gの95%DBTDLを同混合物に添加し、そしてその後に、TMIを6.3のg添加した。反応混合物を磁気攪拌しながら、約5分の経過中にTMIを滴下した。窒素注入口チューブを取り替え、コンデンサー内の空洞ガラスストッパを取り去り、反応フラスコは約1リットル/分の流動度において20分間乾燥窒素で浄化した。空洞ガラスストッパをコンデンサーの開口部に元通りに差し込み、窒素流動度を約0.5リットル/分に下げた。混合物は4時間70において反応させておいたが、その時に、96.7%の転換がみられた。

次に、同混合物を室温に冷却した。冷却された混合物は、室温において少量の沈殿物を示す粘性の、非常に濁った半透明な液体であった。同混合物の固形分パーセンテージは、19.3%であったが、ポリマー生成物の分子量は測定されなかった。生成物は、TMIの不規則な側鎖を含有するSyntene 160、LMAおよびHEMAのコードポリマであり、その名称はSyntene 160 / LMA / HEMA-TMI (48.5 / 48.5 / 3-4.7% w / w)である。このポリマー液から注型した乾燥薄膜は、22において圧指テストによって評価すると、全く非粘着性であった。

#### オルガノゾル実施例

以下のオルガノゾル調製の実施例において、オルガノゾルコアを含むモノマーの総重量とオルガノゾルシェルを含むグラフト安定剤の総重量との比率によって各々特定のオルガノゾルの組成物についてまとめるのがよい。この比率はオルガノゾルのコア / シェル比と称される。さらに、シェルとコアを作るために用いられたモノマーの重量パーセントを計算することによって各々特定のオルガノゾルの組成について詳細をまとめるのが有用であろう。例えば、名称がODA / ODMA / HEMA-TMI / / MMA / EA (48.5 / 48.5 / 3-4.7 / / 25 / 75% w / w)のオルガノゾルを作製するために、48.5重量%のODA、48.5重量%のODMAおよび3.0%のHEMAからなるコードポリマで、グラフト安定剤前駆物質の総重量に対して4.7重量%のTMIからなるグラフト部位に共有結合によって結合されているグラフト安定剤前駆物質からなるシェルを用いた。このグラフト安定剤は、25重量%のMMAと75重量%のEAとから成るオルガノゾルコアに共有結合により結合される。

#### 実施例7(比較例)

これは、粘着性のオルガノゾルを調製するために実施例1のグラフト安定剤を用いる比較例である。コンデンサー、デジタル式温度制御装置に接続した熱電対、乾燥窒素の供給源と磁気の攪拌機とに接続した窒素注入口チューブを備えた5000ミリリットルの3つ口丸底フラスコに、2981gのNORPAR<sup>TM</sup>12、210gのEA、70gのMMA、実施例1の@30.0%のグラフト安定剤の混合物を233.3g、および5.3gのAIBNを入れた。

#### 反応混合物を磁気攪拌しながら、反応フラスコを

約2リットル/分の流動度において30分間、乾燥窒素で浄化した。次に、空洞ガラスストッパをコンデンサーの開口部に差し込み、窒素流動度を約0.5リットル/分に下げた。混合物を攪拌しながら70に加熱し、同混合物は16時間70において重合させておいた。定量的な転換がみられた。

約700gのn-ヘプタンを冷却されたオルガノゾルに添加し、得られた混合物は、ドライアイス / アセトンコンデンサーを備えた回転式蒸発器を用いて、90において約15mmHgの真空で稼働して残留したモノマーを取り去った。取り去ったオルガノゾルを室温に冷却したが、ゲル化しない不透明なブルー ホワイトの分散系を生じた。

この粘着性のオルガノゾルは、名称がLMA / HEMA-TMI / / MMA / EA (97 / 3-4.7 / / 25 / 75% w / w)で、T<sub>g</sub>の計算値が-1、有意なもどりを有するインク調合物を調製するために用いることができる。このオルガノゾル分散系の固形分パーセントは、上記の赤外線乾燥方法を用いて求めると、11.68%であった。次に、平均の粒径の定量は、上記の動的光散乱法を用いて行なった。オルガノゾルのz-平均直径は94.6nmであった。このポリマー液から注型した乾燥薄膜は、22において圧指テストによって評価すると、非常に粘着性があった。

10

20

30

40

50

### 実施例 8 (比較例)

これは、4:1のコア/シェル比率の粘着性のオルガノゾルを調製するために実施例2のグラフト安定剤を用いる比較例である。1クオート(0.946リットル)の、こはく色の細口ガラスびんに、243.09gのNORPAR 12、21.60gのEA、7.20gのMMA、27.57gの実施例5の@26.12%のグラフト安定剤混合物、および0.54gのAIBNを入れた。ビンを約1.5リットル/分の速度において乾燥窒素で3分間浄化し、次いでテフロンライナーを取付けたスクリューキャップで密封した。同キャップを絶縁テープを用いて所定の場所にしっかりと固定した。次に、密封したビンは金属ケージアセンブリ中に挿入して、アトラス・ローンダー・オーメーターのアジテータアセンブリを取り付けた。ローンダー・オーメーターは70の水浴温度で、一定した攪拌速度において稼働した。混合物は約16~18時間反応させておいたが、その時に、得られたオルガノゾルを室温に冷却した。  
10

約60gのn-ヘプタンを冷却されたオルガノゾルに添加し、得られた混合物は、ドライアイス/アセトンコンデンサーを備えた回転式蒸発器を用いて、90において約15mmHgの真空で稼働して残留したモノマーを取り去った。取り去ったオルガノゾルを室温に冷却したが、ゲル化しない不透明な白色の分散系を生じた。

この粘着性のオルガノゾルは、名称がLA/HEMA-TMI//MMA/EA(97/3-4.7//25/75%w/w)で、 $T_g$ の計算値が-1、やや粘着性のインク調合物を調製するために用いることができる。このオルガノゾル分散系の固形分パーセントは、上記の赤外線乾燥方法を用いて求めると、14.10%であった。次に、平均の粒径の定量は、上記の動的光散乱法を用いて行なった。オルガノゾルのz-平均直径は156.8nmであった。このポリマー液から注型した乾燥薄膜は、22において圧指テストによって評価すると、中程度に粘着性があった。  
20

### 実施例 9

この実施例は、4:1のコア/シェル比率の極わずかに粘着性のオルガノゾルを調製するために実施例3のグラフト安定剤の使用について説明する。コンデンサーと、サーモ・ウォッチ(Thermo-Watch)温度調節計に接続した温度計と、乾燥窒素の供給源と磁気の攪拌機とに接続した窒素注入チューブとを備えた1000ミリリットルの3つ口丸底フラスコに、552gのIsopar<sup>TM</sup>L、実施例3からの66.5gのグラフト安定剤、46.6gのEA、および1.0gのAIBNを入れた。  
30

上記の混合物を磁気攪拌しながら、反応フラスコを

約1リットル/分の流動度において10分間、乾燥窒素で浄化した。次に、空洞ガラスストッパをコンデンサーの開口部に差し込み、窒素流動度を約0.5リットル/分に下げた。混合物を攪拌しながら70に加熱し、同混合物を21時間70において重合させており、そのときにオルガノゾルを室温にまで冷却した。

約250gのn-ヘプタンを冷却したオルガノゾルに添加し、得られた混合物は、ドライアイス/アセトンコンデンサーを備えた回転式蒸発器を用いて、90において約15mmHgの真空で稼働して残留したモノマーを取り去った。取り去ったオルガノゾルを室温にまで冷却したが、不透明な白色の分散系を生じた。

この極わずかに粘着性のオルガノゾルは、名称がODA/LMA/HEMA-TMI//EA(48.5/48.5/3-4.7//100%w/w)で、 $T_g$ の計算値が-24、測定可能な粘着性が残留しないインク調合物を調製するために用いることができる。このオルガノゾル分散系の固形分パーセントは、上記の赤外線乾燥方法を用いて求めると、11.70%であった。オルガノゾルの粒径は、定量されなかった。このポリマー液から注型した乾燥薄膜は、22において圧指テストによって評価すると、極めてわずかな粘着性しかなかった。  
40

### 実施例 10

この実施例は、コア/シェル比が4:1の非粘着性のオルガノゾルを調製するために実施例3のグラフト安定剤を使用することについて説明する。コンデンサーと、サーモ・ウォッチ(Thermo-Watch)温度調節計に接続した温度計と、乾燥窒素の供給源と磁気の攪拌機とに接続した窒素注入チューブとを備えた2000ミリリットルの3つ口丸底フラスコ  
50

に、1103.9 g のIsopar<sup>TM</sup>L、実施例3の133 g のグラフト安定剤、22.34 g のMMA、70.76 g のEA、および2.0 g のAIBNを入れた。上記の混合物を磁気攪拌しながら、反応フラスコを約1リットル/分の流動度において20分間、乾燥窒素で浄化した。次に、空洞ガラスストッパをコンデンサーの開口部に差し込み、窒素流動度を約0.5リットル/分に下げた。混合物を攪拌しながら70に加熱し、同混合物を21時間70において重合させておき、そのときにオルガノゾルを室温にまで冷却した。

約250 g のn-ヘプタンを冷却したオルガノゾルに添加し、得られた混合物は、ドライアイス/アセトンコンデンサーを備えた回転式蒸発器を用いて、90において約15 mmHg の真空で稼働して残留したモノマーを取り去った。取り去ったオルガノゾルを室温にまで冷却したが、不透明な白色の分散系を生じた。

この非粘着性のオルガノゾルは、名称がODA/LMA/HEMA-TMI//MMA/EA(48.5:48.5/3-4.7//24/76% w/w)で、T<sub>g</sub>の計算値が-1、測定可能な粘着性が残留しないインク調合物を調製するために用いることができる。このオルガノゾル分散系の固形分パーセントは、上記の赤外線乾燥方法を用いて求めると、12.5%であった。オルガノゾルの粒径は、定量されなかった。このポリマー液から注型した乾燥薄膜は、22において圧指テストによって評価すると、全く粘着性を示さなかった。

#### 実施例1 1

これは、コア/シェル比が4:1の非粘着性のオルガノゾルを調製するために実施例4のグラフト安定剤を用いる比較例である。実施例7の方法と装置を用いて、2898 g のNORPAR 12、336 g のEA、260 g の実施例4の@32.31%ポリマー固形分のグラフト安定剤混合物、および6.3 g のAIBNを反応フラスコ内で配合した。得られた混合物を70に加熱し、16時間反応させたが、そのときに得られたオルガノゾルを室温にまで冷却した。残留下モノマーを取り除くために実施例7の方法を用いてオルガノゾルを取り除いた後、この取り除いたオルガノゾルを室温にまで冷却し、不透明なイエロー・ホワイトの分散系を生じた。

この非粘着性のオルガノゾルは、名称がODA/ODMA/HEMA-TMI/EA(48.5/48.5/3-4.7/100% w/w)で、T<sub>g</sub>の計算値が-24、非粘着性のブロッキングしないインク調合物を調製するために用いることができる。このゲル化しないオルガノゾル分散系の固形分パーセントは、上記の赤外線乾燥方法を用いて求めると、13.3%であった。次に、平均粒径の定量は、上記の動的光散乱法を用いて行なった。オルガノゾルのz-平均直径は130.1 nmであった。このポリマー液から注型した乾燥薄膜は、22において圧指テストによって評価すると、全く粘着性を示さなかった。

#### 実施例1 2

これは、コア/シェル比が4:1の非粘着性のオルガノゾルを調製するために実施例4のグラフト安定剤を用いる比較例である。実施例7の方法と装置を用いて、2898 g のNORPAR 12、252 g のEA、84 g のMMA、260 g の実施例4@32.31%ポリマー固形分のグラフト鎖スタビリライザー混合物、および6.3 g のAIBNを反応フラスコ内で配合した。得られた混合物を70に加熱し、16時間反応させたが、そのときに得られたオルガノゾルを室温にまで冷却した。残したモノマーを取り除くために実施例7の方法を用いてオルガノゾルを取り除いた後、この取り除いたオルガノゾルを室温にまで冷却し、不透明なイエロー・ホワイトの分散系を生じた。

この非粘着性のオルガノゾルは、名称がODA/ODMA/HEMA-TMI/MMA/EA(48.5/48.5/3-4.7//25/75% w/w)で、T<sub>g</sub>の計算値が-1、非粘着性のブロッキングしないインク調合物を調製するために用いることができる。このゲル化しないオルガノゾル分散系の固形分パーセントは、上記の赤外線乾燥方法を用いて求めると、13.6%であった。次に、平均粒径の定量は、上記の動的光散乱法を用いて行なった。オルガノゾルのz-平均直径は122.3 nmであった。このポリマー液から注型した乾燥薄膜は、22において圧指テストによって評価すると、全く粘着性を示さなかった。

#### 実施例1 3

これは、非粘着性のオルガノゾルを調製するために実施例6のグラフト安定剤を用いる比

10

20

30

40

50

較例である。実施例 9 の方法と装置を用いて、239.2 g のIsopar<sup>TM</sup>L、23.0 g のEA、7.3 g のMMA、42.6 g の実施例 6 @ 19.3 %ポリマー固形分のグラフト鎖スタビリライザー混合物、および0. g のLucidol<sup>TM</sup>98を反応フラスコ内で配合した。得られた混合物を80に加熱し、7時間反応させたが、そのときに得られたオルガノゾルを室温にまで冷却した。残留したモノマーを取り除くために実施例 7 の方法を用いてオルガノゾルを取り除いた後、この取り除いたオルガノゾルを室温にまで冷却し、不透明な白色の分散系を生じた。

この非粘着性のオルガノゾルは、名称がSyntene 160 / LMA / HEMA-TMI / MMA / EA (48.5 / 48.5 / 3-4.7 / / 24 / 76 % w / w) で、T<sub>g</sub>の計算値が-2、非粘着性のインク調合物を調製するために用いることができる。このオルガノゾル分散系の固形分パーセントは、上記の赤外線乾燥方法を用いて求めると、15.1 %であった。平均の粒径の次の定量は、上記の動的光散乱法を用いて行なった。オルガノゾルのz-平均直径は335.6 nmであった。

#### 実施例 14 (比較例)

これは、同じグラフト安定剤組成物を有するがコアTgが異なる一連の4つの粘着性のオルガノゾルを調製するために実施例 1 のグラフト安定剤と同様に調製したLMA / HEMA-TMI (97 : 3 - 4.7 % w / w) グラフト安定剤を用いる実施例である。安定剤は、M<sub>w</sub>が217, 300、M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub>が2.09であった。オルガノゾルは、コアTgの計算値を-5、-10、-15および-24にしてオルガノゾルコア中のMMA / EA (X / Y) の重量比を変えて調製した。調合物は表IIにまとめた。

実施例 8 の方法と装置を用いて、248 g のNORPAR 12、X g のEA、Y g のMMA (XとYは、表・に表示した)、23.1 g の実施例 1 @ ポリマー固形分 31.11 %において調製したグラフト安定剤混合物、および0.54 g のAIBNを各々4つの1クオート (0.946リットル) の、こはく色の細口ガラスびん中で配合した。ビンを約1.5リットル/分の速度において乾燥窒素で3分間浄化し、次いでテフロンライナーを取付けたスクリューキャップで密封した。同キャップを絶縁テープを用いて所定の場所にしっかりと固定した。次に、密封したビンは金属ケージアセンブリ中に挿入して、アトラス・ローンダー・オーメーター (Launder-Ometer) のアジテータアセンブリを取り付けた。ローンダー・オーメーターは一定した攪拌速度において70の水浴温度で、稼働した。4つの各々の混合物は約16 ~ 18時間反応させておいたが、その時に、得られたオルガノゾルを室温に冷却した。

約60 g のn-ヘプタンを各々の冷却されたオルガノゾルに添加し、得られた混合物は、ドライアイス / アセトンコンデンサーを備えた回転式蒸発器を用いて、90において約15 mmHgの真空で稼働して残留したモノマーを取り去った。取り去ったオルガノゾルを室温に冷却したが、ゲル化しない不透明な白色の分散系を生じた。

得られたオルガノゾルは、3×4インチの矩形のアルミニウム・パン内に25 g の各々のオルガノゾルを置き、24時間150において乾燥させることによって注型した。これらのオルガノゾル薄膜を室温において圧指時のタックとプローブ・タックについて試験した。プローブ・タックは、2.0秒間、テスト薄膜にプローブを接触させた後に20ミリメートル/秒の引き離し速度において稼働するポリケム・タック・テスター (Polykem Tack Tester) を用いて、ASTMテスト方法D2979により求めた。テスト結果を表・にまとめた。

表 II

実施例 14 と実施例 15 の性能データ ( 22°C における値)

オルガノゾルの種類 (コア T <sub>g</sub> )	コア中のMMA X (g)	コア中のEA Y (g)	圧指時のタック	プローブタック (g)	プロッキング	画像の耐消去性 (%)
LMA/HE MA-TMI/MM A/EA						
実施例 14 (-5°C)	6	23	強	567	小	39
実施例 14 (-10°C)	4	24	強	1264	中	68
実施例 14 (-15°C)	3	26	強	1247	大	80
実施例 14 (-24°C)	0	29	強	481	大	97
ODA/OD MA/HEMA-TMI/MM A/EA						
実施例 15 (-5°C)	6	23	無し	0	無し	95
実施例 15 (-10°C)	4	24	無し	0	無し	97
実施例 15 (-15°C)	3	26	無し	0	無し	98
実施例 15 (-24°C)	0	29	無し	0	無し	99

さらに、オルガノゾルは以下の方法を用いてオルガノゾル / 顔料の比が 6 においてシアン系トナーに転換した。NORPAR 12 中に固形分が公称 12 % ( w / w ) の約 250 g の各々のオルガノゾルに別々に、44 g の NORPAR 12 、5 g の青色顔料 15 : 3 ( C.I. 74160 : 3 、 #249-1282 、サン・ケミカル・カンパニー ( Sun Chemical Company ) 製、シンシナチ ( Cincinnati ) 、オハイオ州 ) 、および 2.34 g の 6.16 % のジルコニウム HEX-CEM 液 ( OMG ・ ケミカル・カンパニー ( OMG Chemical Company ) 製、クリーブランド ( Cleveland ) 、オハイオ州 ) とを 8 オンスのガラスジャー中で配合した。次に、混合物は、390 g の直径が 1.3 mm のポターズ・ガラスピーツ ( ポターズ・インダストリーズ社 ( Potters Industries, Inc. ) 製、パーシッpany ( Parsippany ) 、ニュージャージー州 ) を入れた 0.5 リットルの立形ビーズ粒碎機 ( モデル 6TSG-1/4 、アイメックス株式社、東京、日本 ) で粉碎した。粒碎機は、冷却水をミル・チャンバーの冷却ジャケットを介して循環させることなく、1.5 時間 2,000 rpm において稼働した。得られたシアン系トナーを 2.5 % ( w / w ) 固形分にまで NORPAR 12 で希釈し、次いで先述のトナーめっき装置でこの使用強さを有するトナーを試験した。各々のトナーの反射

10

20

30

40

50

光学濃度 (ROD) はめっき電圧を制御して 1 . 3 に調節した。現像した堅固な画像領域を標準ゼロックス写真複写紙に転写した。得られたテスト紙を ASTM テスト方法 D1146- 8 8 で規定した熱可塑性樹脂接着剤プロッキングテストにかけた。消去性はまた、通常の手圧でスタンダード # 2 の鉛筆を用いて描いた画像上に消しゴムを用いて同一方向に 20 回こすつて磨滅した後、最終受容体上の現像した堅固な画像領域の反射率光学濃度の減少を測定することによって評価した。100 × (20 回の消しゴムによる摩擦の後の反射光学濃度) / (初期反射光学濃度) と定義される画像の耐消去性 (IER) は、画像耐久度の簡便な基準を提供する。結果は表・にまとめた。

4 つのこれらのオルガノゾルは全て、圧指時のタックとプローブタックの両方に対して大きなもどりを示したが、これらのオルガノゾルから調製した黒色トナーは一般に耐プロッキング性が低く、耐消去性にすぐれていたことが指摘される。タックとプロックキング傾向は一般に、オルガノゾルコアの  $T_g$  が減少すると増加し、他方、耐消去性はコア  $T_g$  を減少させると増加した。

#### 実施例 15

これは、同じグラフト安定剤組成物を有するがコア  $T_g$  が異なる一連の 4 つの非粘着性のオルガノゾルを調製するために実施例 4 のグラフト安定剤と同様に調製した ODA / ODMA / HEM A-TMI (48.5 / 48.5 / 3-4.7% w / w) グラフト安定剤を用いる実施例である。安定剤は、 $M_w$  が 189, 220、 $M_w / M_n$  が 4.14 であった。オルガノゾルは、計算されたコアの  $T_g$  を -5 、 -10 、 -15 および -24 にしてオルガノゾルコア中の MMA / EA (X / Y) の重量比を変えて調製した。調合物は表・にまとめた。

実施例 8 の方法と装置を用いて、249 g の NORPAR 12、X g の EA、Y g の MMA (X と Y は、表・に表示した)、実施例 4 @ ポリマー固形分 32.6% と同様に調製した 22.1 g のグラフト安定剤の混合物、および 0.54 g の AIBN を各々 4 つの 1 クオート (0.946 リットル) の、こはく色の細口ガラスびん中で配合した。ビンを約 1.5 リットル / 分の速度において乾燥窒素で 3 分間浄化し、次いでテフロンライナーを取付けたスクリューキャップで密封した。同キャップを絶縁テープを用いて所定の場所にしっかりと固定した。次に、密封したビンを金属ケージアセンブリ中に挿入して、アトラス・ローンダー・オーメーターのアジテータアセンブリに取り付けた。ローンダー・オーメーターは一定した攪拌速度において 70 の水浴温度で、稼働した。4 つの各々の混合物は約 16 ~ 18 時間反応させておいたが、その時に、得られたオルガノゾルを室温に冷却した。

約 60 g の n-ヘプタンを各々の冷却されたオルガノゾルに添加し、得られた混合物は、ドライアイス / アセトンコンデンサーを備えた回転式蒸発器を用いて、90 において約 1 5 mmHg の真空で稼働して残留したモノマーを取り去った。取り去ったオルガノゾルを室温に冷却したが、ゲル化しない不透明な白色の分散系を生じた。

得られたオルガノゾルは、3 × 4 インチの矩形のアルミニウム・パン内に 25 g の各々のオルガノゾルを置き、24 時間 150 において乾燥させることによって薄膜に注型した。これらのオルガノゾル薄膜を室温において圧指時のタックとプローブ・タックについて試験した。プローブ・タックは、2.0 秒間、テスト薄膜にプローブを接触させた後に 20 ミリメートル / 秒の引き離し速度において稼働するポリケム・タック・テスター (Polykem Tack Tester) を用いて、ASTM テスト方法 D2979 により求めた。テスト結果を表・にまとめた。

さらに、オルガノゾルは以下の方法を用いてオルガノゾル / 顔料の比が 6 において黒色トナーに変換した。約 250 g の各々のオルガノゾル公称 12% (w / w) 固形分の NORPAR 12 溶液に別々に、44 g の NORPAR 12、5 g の青色顔料 15 : 3 (C.I. 74160 : 3 、 # 249-1282、および 2.34 g の 6.16% のジルコニウム HEX-CEM 液 (OMG・ケミカル・カンパニー (OMG Chemical Company) 製、クリーブランド (Cleveland)、オハイオ州) とを 8 オンスのガラスジャー中で配合した。次に、混合物は、390 g の直径が 1.3 mm のポターズ・ガラスピーズ (ポターズ・インダストリーズ社 (Potters Industries, Inc.) 製、パーシッパニー (Parsippany)、ニュージャージー州) を入れた 0.5 リットルの立て形ビーズ粒碎機 (モデル 6TSG-1 / 4、アイメックス株式会社、東京、

10

20

30

40

50

日本)で粉碎した。粒碎機は、冷却水をミル・チャンバーの冷却ジャケットを介して循環させることなく、1.5時間2,000rpmにおいて稼働した。

得られたシアン系トナーを2.5%(w/w)固体分にまでNORPAR 12で希釈し、次いで先述のトナーめっき装置でこの仕事強度トナーを試験した。各々のトナーの反射光学濃度(ROD)はめっき電圧を制御して1.4に調節した。堅固な現像された画像領域は標準ゼロックス写真複写紙に転写された。得られたテスト紙をASTMテスト方法D1146-88で規定した熱可塑性樹脂接着剤ブロッキングテストにかけた。消去性はまた、通常の手圧でスタンダード#2の鉛筆を用いて描いた画像上に消しゴムを用いて同一方向に20回こすって磨滅した後、最終受容体上の堅固な現像された画像領域の反射率光学濃度の減少を測定することによって評価した。100×(20回の消しゴムによる摩擦の後の反射光学濃度)/(初期反射光学濃度)と定義される画像の耐消去性(IER)は、画像耐久度の簡便な基準を提供する。結果は表・にまとめた。

4つのこれらのオルガノゾルは全て、圧指時のタックとプローブタックの両方に対して全くもどりを示さなかつたが、これらのオルガノゾルから調製した黒色トナーは一般にブロッキング耐性に優れ、かつ十分な耐消去性を示したことが指摘される。タックとブロッキングの傾向、および耐消去性は全て、オルガノゾルコアのTgと無関係であった。

#### 液体トナー実施例

##### 実施例16

これは、実施例11のコア/シェル比が4に調製した非粘着性のオルガノゾルを用いたオルガノゾル/顔料の比が4のシアン系液体トナーを調製する実施例である。約225gのオルガノゾル@12.8%(w/w)固体分のNORPAR 12液を、65gのNORPAR 12、7gの青色顔料15:3(C.I.74160:3、#249-1282)、および2.34gの6.16%のジルコニウムHEX-CEM溶液(OMG・ケミカル・カンパニー(OMG Chemical Company)製、クリーブランド(Cleveland)、オハイオ州)と8オンスのガラスジャー中に配合した。次に、混合物は、390gの直径が1.3mmのポターズ・ガラスピーブ(ポターズ・インダストリーズ社(Potters Industries, Inc.)製、パーシパニー(Parsippany)、ニュージャージー州)を入れた0.5リットルの立形ビーズ粒碎機(モデル6TSG-1/4、アイメックス株式会社、東京、日本)で粉碎した。粒碎機は、冷却水をミル・チャンバーの冷却ジャケットを介して循環させることなく、1.5時間2,000RPMにおいて稼働した。

この固体分が12%(w/w)固体トナー濃縮液の一部を約1.0%(w/w)に希釈した。この希釈したトナー試料は、上記のテスト方法を用いて調べると、次の特性を示した：

数平均粒子径：0.35ミクロン

バルク伝導率：189 picoMhos/cm

遊離相の伝導率パーセント：16%

動的移動度：0.0188ミクロン-cm/[ボルト-秒]

電位：38.7 mV

この使用強さを有するトナーは前記のトナーめっき装置で試験した。反射光学濃度(ROD)は350ボルトを超えるめっき電圧において1.2を超えた。

##### 実施例17

これは、実施例11のコア/シェル比が4に調製した非粘着性のオルガノゾルを用いたオルガノゾル/顔料の比が4の黄色液体トナーを調製する実施例である。約225gのオルガノゾル@12.8%(w/w)固体分のNORPAR 12液を、65gのNORPAR 12、7gの黄色顔料83(C.I.21108、#275-0570、サン・ケミカル・カンパニー(Sun Chemical Company)、シンシナチ(Cincinnati)、オハイオ州)および2.34gの6.16%のジルコニウムHEX-CEM溶液(OMG・ケミカル・カンパニー(OMG Chemical Company)製、クリーブランド(Cleveland)、オハイオ州)とを8オンスのガラスジャー中に配合した。次に、混合物は、390gの直径が1.3mmのポターズ・ガラスピーブ(ポターズ・インダストリーズ社(Potters Industries, Inc.)製、パーシパニー(Parsippany)

10

20

30

40

50

ny)、ニュージャージー州)を入れた0.5リットルの立て形ビーズ粒碎機(モデル6TSG-1/4、アイメックス株式会社、東京、日本)で粉碎した。粒碎機は、冷却水をミル・チャンバーの冷却ジャケットを介して循環させることなく、1.5時間2,000RPMにおいて稼働した。

この固形分が12%(w/w)トナー濃縮液の一部を約1.0%(w/w)に希釈した。

この希釈したトナー試料は、上記のテスト方法を用いて調べると、次の特性を示した：

数平均粒子径：0.24ミクロン

バルク伝導率：237 picoMhos/cm

遊離相の伝導率パーセント：17%

動的移動度：0.0217ミクロン-cm/[ボルト-秒]

電位：44.8mV

この使用強さを有するトナーは前記のトナーめっき装置で試験した。反射光学濃度(ROD)は400ボルトを超えるめっき電圧において1.0を超えた。

#### 実施例18

これは、実施例11のコア/シェル比が4に調製した非粘着性のオルガノゾルを用いたオルガノゾル/顔料の比が4の赤紫色液体トナーを調製する実施例である。約225gのオルガノゾル@12.8%(w/w)固形分のNORPAR12液を、65gのNORPAR12、7gの赤色顔料81(C.I.45160、#221-0021、サン・ケミカル・カンパニー(Sun Chemical Company)、シンシナチ(Cincinnati)、オハイオ州)および0.58gの6.16%のジルコニウムHEX-CEM液(OMG・ケミカル・カンパニー(OMG Chemical Company)製、クリーブランド(Cleveland)、オハイオ州)とを8オンスのガラスジャー中で配合した。次に、混合物は、390gの直径が1.3mmのポターズ・ガラスピーツ(ポターズ・インダストリーズ社(Potters Industries, Inc.)製、パーシッパニー(Parsippany)、ニュージャージー州)を入れた0.5リットルの立て形ビーズ粒碎機(モデル6TSG-1/4、アイメックス株式会社、東京、日本)で粉碎した。粒碎機は、冷却水をミル・チャンバーの冷却ジャケットを介して循環させることなく、1.5時間2,000RPMにおいて稼働した。

この固形分が12%(w/w)トナー濃縮液の一部を約1.0%(w/w)に希釈した。

この希釈したトナー試料は、上記のテスト方法を用いて調べると、次の特性を示した：

数平均粒子径：0.54ミクロン

バルク伝導率：197.6 picoMhos/cm

遊離相の伝導率パーセント：11%

動的移動度：0.0146ミクロン-cm/[ボルト-秒]

電位：30.1mV

この使用強さを有するトナーは前記のトナーめっき装置で試験した。反射光学濃度(ROD)は400ボルトを超えるめっき電圧において1.25を超えた。

#### 実施例19(比較例)

これは、実施例7のコア/シェル比が4に調製した粘着性のオルガノゾルを用いたオルガノゾル/顔料の比が4の粘着性の黒色液体トナーを調製する実施例である。約247gのオルガノゾル@11.68%(w/w)固形分のNORPAR12液を、44gのNORPAR12、7gのリーガル300Rカーボンブラック(キャボット・コーポレーション(Cabot Corp.)製、Billerica、マサチューセッツ州)、および2.34gの6.16%のジルコニウムHEX-CEM液(OMG・ケミカル・カンパニー(OMG Chemical Company)製、クリーブランド(Cleveland)、オハイオ州)とを8オンスのガラスジャー中で配合した。次に、混合物は、390gの直径が1.3mmのポターズ・ガラスピーツ(ポターズ・インダストリーズ社(Potters Industries, Inc.)製、パーシッパニー(Parsippany)、ニュージャージー州)を入れた0.5リットルの立て形ビーズ粒碎機(モデル6TSG-1/4、Aimex社、東京、日本)で粉碎した。粒碎機は、冷却水をミル・チャンバーの冷却ジャケットを介して循環させることなく、1.5時間2,000RPMにおいて稼働した。

この固形分が12%(w/w)トナー濃縮液の一部を約1.0%(w/w)に希釈した。

10

20

30

40

50

この希釈したトナー試料は、上記のテスト方法を用いて調べると、次の特性を示した：

数平均粒子径：0 . 3 1 ミクロン

バルク伝導率：2 6 9 picoMhos / cm

遊離相の伝導率パーセント：3 9 %

動的移動度：0 . 0 2 2 3 ミクロン-cm / [ ポルト-秒 ]

電位：4 5 . 9 m v

この使用強さを有するトナーは前記のトナーめっき装置で試験した。反射光学濃度 ( ROD ) は 4 0 0 ポルトを超えるめっき電圧において 1 . 2 5 を超えた。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ベイカー, ジェイムズ・エイ  
アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3  
3427

(72)発明者 ベンカテサン, ジャイ  
アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3  
3427

(72)発明者 ハーマン, ゲイ・エル  
アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3  
3427

審査官 菅原 洋平

(56)参考文献 特開平04-212971(JP, A)  
特開平02-259660(JP, A)  
特開昭62-089971(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00 - 11/20

G03G 9/12 - 9/13