(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4004076号

(P4004076)

(45)発行日　平成19年11月7日(2007.11.7)　(24)登録日　平成19年8月31日(2007.8.31)

(51)Int.Cl.			F I		
G03G	9/113	(2006.01)	G03G	9/10	351
G03G	9/107	(2006.01)	G03G	9/10	331
C08F	2/44	(2006.01)	C08F	2/44	
C08J	3/03	(2006.01)	C08J	3/03	
C08J	3/12	(2006.01)	C08J	3/12	

請求項の数 7　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平7-78904
(22)出願日　平成7年4月4日(1995.4.4)
(65)公開番号　特開平7-287423
(43)公開日　平成7年10月31日(1995.10.31)
審査請求日　平成14年2月13日(2002.2.13)
審判番号　不服2005-12716(P2005-12716/J1)
審判請求日　平成17年7月5日(2005.7.5)
(31)優先権主張番号　225855
(32)優先日　平成6年4月11日(1994.4.11)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　596170170
ゼロックス　コーポレイション
ＸＥＲＯＸ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ
アメリカ合衆国　コネチカット州　スタンフォード、ロング・リッジ・ロード　８００
(74)代理人　100079049
弁理士　中島　淳
(74)代理人　100084995
弁理士　加藤　和詳
(72)発明者　ハディ　ケイ．マハバディ
カナダ国　エム８ヴィー　３エックス２
オンタリオ州　トロント　レイクスショアー　ブルバード　ウェスト　２２６７

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電導性重合体粒子の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

直鎖状及び架橋部分を有する電導性重合体粒子の製造方法であって、本質的に、

ａ）モノマー又はコモノマーを少なくとも一つの電導性充填剤、溶剤、前記モノマー又はコモノマーの約０．１乃至約２０重量パーセントの少なくとも一つの重合開始剤、及び前記モノマー又はコモノマーの約０．０１乃至約３重量パーセントの連鎖移動剤と混合することと、

約８０乃至約１００重量パーセントのモノマー又はコモノマーが重合するまで加熱によって溶液重合を行うことと、

前記溶剤を除去することによって前記混合物を乾燥させて、重合体と電導性充填剤の密に混じったブレンドを生成することと、

ｂ）少なくとも一つの追加のモノマー又はコモノマー中に前記追加のモノマー又はコモノマーの約０．１乃至約２０重量パーセントの追加の重合開始剤、及び前記追加のモノマー又はコモノマーの約０．１乃至約５重量パーセントの架橋剤と共に重合体と電導性充填剤の前記ブレンドを分散して有機相を形成することと、

得られた有機相混合物を水の約０．１乃至約５重量パーセントの安定化成分を含む水中に分散して、水中で約０．０５乃至約５μｍの平均体積直径を有する粒子の懸濁液を得ることと、

得られた懸濁液を加熱することによって重合することと、

次いで重合生成物を必要に応じて洗浄し且つ乾燥させることにより電導性重合体粒子を

製造することと、
からなる電導性重合体粒子の製造方法であり、
電導性充填剤の総量が約１乃至約５０重量パーセントであり、且つ重合体の総量が約５０乃至約９９重量パーセントである電導性重合体粒子の製造方法。
【請求項２】
前記溶液の重合と懸濁液の重合を加熱によって行い且つその加熱温度が約４５℃乃至約１２０℃である請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記溶液重合生成物の数平均分子量が約3,000 乃至約500,000 であり且つ前記溶液重合生成物の重量平均分子量が約5,000 乃至約2,000,000 である請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記架橋成分がジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、エチレングリコールジアクリレート、又はジビニルエーテルである請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記連鎖移動剤がメルカプタン及びハロゲン化炭化水素からなる群から選ばれる請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記連鎖移動剤がカーボンテトラクロライド、ブチルメルカプタン、又はラウリルメルカプタンである請求項５に記載の方法。
【請求項７】
前記連鎖移動剤の量が前記モノマー又はコモノマーの約０．１乃至約１重量パーセントである請求項１に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、一般に電導性複合粒子とその製造方法に係り、さらに詳しくは、小さい電導性重合体複合粒子に関し、これらの小さい電導性重合体複合粒子の各々が好ましくは複合体の重合体マトリックスの全体にわたって均等に分散された重合体と電導性充填剤を含む。本発明はまた重合体複合粒子の製造方法に関する。一つの具体例において、本発明の方法は電導性重合体粒子の製造を含み、電導性重合体粒子はこれらの粒子の重合体マトリックスの実質的に全体にわたって分散された電導性充填剤を含み、且つこれらの粒子はキャリア粉末被覆材として選択され得る。他の具体例において、本発明の方法は、約０．０５乃至約５μmの平均体積粒子サイズ直径を有する電導性重合体複合粒子の製造を含む。生成されたサブミクロン重合体複合粒子の電導性は、例えば有効量で存在する電導性充填剤成分の重量パーセントを約１重量パーセントから約５０重量パーセントへ変えることによって及び電導性充填剤成分の組成を変えることによって変形され得る。従って、具体例においては、約10^{-10}（ohm・cm）$^{-1}$乃至約10^{-1}（ohm・cm）$^{-1}$の電導率を有する電導性サブミクロン重合体複合粒子が製造され得る。具体例においては、約０．０５乃至約５μmの電導性複合粒子の平均直径を有する粒子が複合生成物の重合体マトリックスの全体にわたって均等に分散された重合体と電導性充填剤を含み、且つこの生成物は変形された半懸濁重合方法により得ることができる。この方法において、少なくとも一つのモノマーが電導性充填剤、溶剤、一つ以上の重合開始剤、及び連鎖移動剤と混合され、約８０乃至約１００重量パーセントのモノマーが重合するまで加熱によって溶液重合を行い、前記溶剤を取り除くことによって混合物を乾燥し、一つ以上の重合開始剤、架橋剤、及び連鎖移動剤と共に少なくとも一つのモノマー中に電導性の充填剤又は複数の充填剤と重合体の上記に述べた混合物を分散し、得られた混合物を安定化成分を含む水中に分散して水中で約０．０５乃至約５μmの平均直径を有する粒子の懸濁液を得て、得られた懸濁液を加熱によって重合し、次いでこの生成物を必要に応じて洗浄し且つ乾燥させる。
【０００２】
金属、例えば、キャリアコアは、電導性又は半電導性金属であり、且つ金属の表面を被覆

するために使用される重合体材料は通常は絶縁性である。従って、重合体又は重合体混合物で完全被覆されたキャリア粒子はその電導性を失って、絶縁性となり得る。これはいくつかの用途に所望されるが、電導性磁気ブラシシステム（ＣＭＢ）についてはキャリア粒子は電導性でなければならない。キャリア摩擦（トリボ）を制御するためにキャリア重合体被覆を使用してもよいので、電導性キャリア被覆は、所望の電導性と摩擦電気特性を有するキャリアを設計するために必要とされる。電導性重合体はコストが非常に高いので、例えば、５ドル／ポンド以下の低コスト被覆を製造するには適していない。従って、低コストの重合体、及び電導性充填剤、例えば、電導性カーボンブラックなどを含む電導性重合体複合体がより適した代替物と見なされる。

【０００３】

【従来の技術】

金属材料、例えば、キャリアビードなどの重合体複合被覆は公知であり、概して二つの汎用方法、溶液被覆及び粉末被覆によって得られる。重合体、電導性充填剤及び溶剤を含む重合体複合溶液によるキャリアの溶液被覆は、電導性キャリアを製造するために使用され得る。しかし、この溶液被覆における溶剤のトラッピングで被覆材料の使用は逆に支障をきたし得る。例えば、キャリア被覆でトラップされた残留溶剤がキャリアの寿命を短くし且つ溶剤の現像液ハウジング内への放出によって種々の複写機の部品に吸収された溶剤の有害な作用及び溶剤の毒性に関わる他の様々な問題が引き起こされ得る。さらに、この溶液被覆方法に伴う溶剤回収作業はコストが高い。金属表面の粉末被覆によって溶剤の必要がなくなり、従って溶液被覆に伴って生じる問題の多くが取り除かれる。しかしながら、粉末被覆には、例えば、１乃至５μｍの非常に小さいサイズの重合体粉末が必要とされる。キャリア粉末被覆に重合体粉末を利用することができるが、例えば、200,000 画像を超える長期間中、摩擦電気特性を維持し且つ本明細書中に説明される他の利点をも有する電導性被覆キャリアを製造するには電導性充填剤を含むサブミクロン又はミクロンサイズの重合体複合粒子が所望される。

【０００４】

半懸濁重合方法は米国特許第5,236,629 号により公知であり、その開示内容が全て本明細書中に援用されて組み込まれている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明に記述されている変形された半懸濁重合方法は、米国特許第5,236,629 号に開示された方法に対して有効な改善点を有する異なる方法を提供する。これらの利点には、（１）重合体が充填剤の表面上へグラフト又は吸着される溶液重合ステップのお陰で電導性充填剤の最終粒子における優れた均一性と、（２）改善された分散によって電導性充填剤を含まない粒子が殆ど無いこと、（３）改良された充填剤分散のお陰で電導性充填剤の同一重量パーセントの充填量で得られる最終粒子におけるより高い電導率、（４）フリー電導性充填剤粒子が最終生成物を汚染して、例えば、これらの粒子がキャリアコアを被覆した時に現像剤ハウジングを汚染する問題を生じるなどの潜在的な問題が減少したこと、及び（５）非常に強力なフリーラジカル重合阻害剤、例えば、いくつかの高酸化カーボンブラックである充填剤を使用する能力があること、が含まれる。本発明によれば、走査型電子顕微鏡によって決定されるように、平均体積直径が約１乃至５μｍ未満の電導性サブミクロン又はミクロンサイズの重合体粒子を得る方法が提供されており、これらの重合体粒子の各々は重合体中に均等に分散される電導性充填剤を含んでいる。これらの重合体粒子は、重合マトリックスの全体にわたって均等に分散される約１乃至５０重量パーセントの電導性充填剤、例えば、カーボンブラックを含む。この変形された半懸濁重合方法によって、キャリア粉末被覆として選択され得る、低コストでクリーン且つドライなサブミクロン電導性重合体粒子の製造が許容される。

【０００６】

本発明の目的においては、小さい電導性サブミクロン重合複合体とその製造方法が提供されており、この電導性サブミクロン重合複合体は重合体と、均等に分散され、具体例では

この複合物の重合体マトリックスの全体にわたって均一に分散される電導性充填剤とを含んでいる。

【０００７】

本発明の他の目的においては、ＴＥＭによって測定されるように複合体の重合体マトリックスの全体にわたって分散される約５０乃至９９重量パーセントの重合体と約１乃至５０重量パーセントの電導性充填剤を含む、低コストでクリーン且つドライな電導性の小さい重合体複合粒子とその製造方法が提供されている。

【０００８】

本発明の他の目的は、約10^{-10}（ｏｈｍ・ｃｍ）$^{-1}$乃至約10^{-1}（ｏｈｍ・ｃｍ）$^{-1}$の電導率を有する電導性サブミクロン重合体複合粒子とその製造方法にある。

【０００９】

本発明の他の目的は、約０．０５乃至約５μｍの平均粒子直径サイズを有する電導性サブミクロン重合体複合粒子にある。

【００１０】

本発明の他の目的においては、米国特許第4,937,166 号と第4,935,326 号を援用して、二つの成分のキャリア粉末被覆用に選択され得る小さな電導性の重合体複合体とこの種のキャリアの製造方法が提供され、この方法において改善された電導性充填剤の分散がサブミクロン電導性キャリア被覆重合体複合粒子中で達成され得る。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

本発明のこれら及び他の目的は、具体例において小さい電導性重合体粒子の製造方法を提供することによって達成され得る。小さい電導性重合体粒子の各々は、本明細書中において「変形された半懸濁重合方法」と呼ばれる粒子の重合体マトリックス全体にわたって均一に分散される電導性の充填剤又は複数の充填剤を含み、且つこの「変形された半懸濁重合方法」においては、少なくとも一つのモノマーが、カーボンブラック、又はスズ酸化物のような金属酸化物、溶剤、一つ以上の重合開始剤、及び連鎖移動剤と混合され、約８０乃至約１００重量パーセントのモノマーが重合するまで加熱されて溶液重合を行い、前記溶剤を除去することによってこの混合物を乾燥させ、重合体と、約１０乃至約８０パーセントの充填剤を含む電導性充填剤とのブレンドを生成し、且つ一つ以上の重合開始剤、架橋剤、及び連鎖移動剤と共に少なくとも一つのモノマー中に電導性充填剤又は複数の電導性充填剤と重合体の前記混合物（ブレンド）を分散する。有機相の粘度は、具体例において、電導性充填剤の粒子中への分散を制御する重要な要因となり且つこの粘度は混合物中の重合体のパーセンテージによって調整され得る。典型的な粘度は、約１０乃至100,000センチポアズである。前記混合物は、安定化成分を含む水中で例えば、高剪断ミキサなどによって分散され、これによって、約１０μｍ未満、とりわけ、例えば、約サブミクロン乃至約５μｍの小さい粒子を含む懸濁液の形成が許容され、その後、得られた懸濁液の生成物を反応器へ移し，次いで重合体生成物への完全な転化が達成されるまで重合される。次いで重合体生成物は、冷却され、洗浄され、且つ乾燥され得る。特に、本発明の方法は、（１）モノマー又はコモノマーを、一つ以上の電導性充填剤、溶剤、重合開始剤、及び連鎖移動剤と混合することと、（２）約８０乃至約１００重量パーセントのモノマー又はコモノマーが重合するまで、前記混合物の温度を約４５℃から約１２０℃まで上げることによって溶液重合を行うことと、（３）前記溶剤を除去することによってこの混合物を乾燥させて、重合体と電導性充填剤の密に混じったブレンドを生成することと、（４）少なくとも一つの重合開始剤、架橋剤、及び連鎖移動剤と共にモノマー又はコモノマー中に重合体と電導性充填剤のブレンドを分散して有機相を提供することと、この有機相中の重合体の分子量と濃度が有機相の粘度に影響を与え、この有機相の粘度は粒子中の電導性充填剤の分散を制御する重要な要因であり、且つ（５）約１乃至約５重量パーセントの安定化成分を含む、当該有機相の体積の約２乃至約５倍の水中に有機相を分散して、高剪断ミキサーを用いて約１乃至約５０重量パーセントの電導性充填剤又は複数の電導性充填剤を含む約０．０５乃至約５μｍの粒子の粒子サイズ直径を有する懸濁液を形成することと、（

６）得られた懸濁液を反応器へ移し且つその温度を約４５℃から約１２０℃まで上げてこの懸濁液を重合することによってモノマー又はコモノマーの重合体への完全転化を可能とすることと、（７）この生成物を冷却し、この生成物を水及び／又はメタノールのようなアルコールによって洗浄することと、（８）濾過又は遠心分離によって水／メタノールから重合体粒子を分離することと、（９）この重合体粒子を乾燥させることを含む。

【００１２】

本発明は、小さい電導性重合体粒子の製造に関する。これらの小さい電導性重合体粒子は、ＳＥＭで測定すると、例えば約０．０５乃至約５μｍ、好ましくは約０．１乃至約１．０μｍの平均粒子直径を有し、これらの粒子の重合マトリックスの全体にわたって分散される１乃至約５０パーセント、好ましくは１０乃至２０パーセントの電導性充填剤を含み、且つこれらの重合体粒子は、具体例において、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィによって決定されて、約3,000 乃至約 500,0000 の数平均分子量と、約5,000 乃至約2,000,000 の重量平均分子量を有する。

【００１３】

さらに、本発明の方法は、１０乃至２０重量パーセントの電導性充填剤と８０乃至９０重量パーセントの重合体材料を含む約０．１μｍ乃至約１．０μｍの平均直径を有する電導性重合体粒子の製造に関する。この重合体材料は直鎖状部分と架橋部分を含むことができ、直鎖状部分の数平均分子量が約3,000 乃至約50,000であり、重量平均分子量が約100,000 乃至約500,000 であり、０．１乃至約２５重量パーセントの架橋部分を有し、この重合体生成物はキャリア被覆に有用である。より詳しく述べると、具体例における本発明の方法は、約０．１乃至約１．０μｍの平均直径を有する電導性重合体粒子と、ＴＥＭで測定されるように重合体マトリックス粒子の全体にわたって均等に分散される電導性充填剤の製造に関し、この重合体マトリックス粒子は、約3,000 乃至約50,000の数平均分子量及び約100,000 乃至約500,000 の重量平均分子量を有する直鎖状部分と、約０．１乃至約２５重量パーセントの架橋部分を有する。この方法が本明細書中に示され、特に、（１）モノマー又はコモノマーを、モノマー又はコモノマー対電導性充填剤の比率が約１０／１乃至約１／１０である電導性充填剤と、モノマー又はコモノマー対溶剤の比率が約２０／１乃至約１／２０である溶剤と、モノマー又はコモノマー対開始剤の比率が約１００／２乃至約１００／２０である少なくとも一つの重合開始剤と、モノマー又はコモノマー対連鎖移動剤の比率が約１００／０．０１乃至約１００／１である連鎖移動剤と混合すること、（２）約８０乃至約１００重量パーセントのモノマー又はコモノマーが約3,000 乃至約50,000の数平均分子量と約5,000 乃至約40,000の重量平均分子量を有する重合体に転化されるまで、混合物の温度を約４５℃から約１２０℃まで上げることによって溶液重合を行うことと、（３）溶剤を除去することによってこの混合物を乾燥させることと、（４）モノマー又はコモノマー対開始剤の比率が約１００／２乃至約１００／２０である少なくとも一つの重合開始剤と、モノマー又はコモノマー対架橋成分の比率が約１００／０．０１乃至約１００／５である架橋剤と、モノマー又はコモノマー対連鎖移動剤の比率が約１００／０．０１乃至約１００／１である連鎖移動剤と共に、重合体／充填剤のブレンド対モノマーの比率が約５／１００乃至約１００／１００であるモノマー又はコモノマー中にこの重合体／充填剤のブレンドを分散して有機相を生成することと、（５）得られた有機相を、約１乃至約５重量パーセントの安定化成分、好ましくは約1,000 乃至約10,000の重量平均分子量を有するポリビニルアルコールを含む有機相の体積の約２乃至約５倍の水中に分散して、高剪断ミキサーを用いて、約０．１乃至約１．０μｍの粒子サイズ直径をもつ粒子を含む懸濁液を形成することと、（６）得られた懸濁液を反応器へ移し且つ温度を約４５℃から約１２０℃まで上げてこの懸濁液を重合することによってモノマー又はコモノマーの重合体への完全な転化を可能とすることと、（７）得られた生成物を等しい体積のメタノール／水で約３回乃至約５回洗浄することと、（８）これらの重合体粒子を濾過又は遠心分離によって水／メタノールから分離させることと、（９）これらの重合体粒子を乾燥させることを含む。上記の乾燥ステップ（３）は必要に応じて省略されてもよいし、且つステップ（４）におけるように、モノマーが加えられた後で溶剤が適切な技術により取り

除かれてもよい。

【００１４】

具体例において、本発明は電導性の小さい重合体粒子の製造方法に係り、この方法は、少なくとも一つのモノマーを、カーボンブラック、溶剤、一つ以上の重合開始剤、及び連鎖移動剤と混合することと、約８０乃至約１００重量パーセントのモノマーが重合するまで加熱によって溶液重合を行うことと、前記溶剤を除去してこの混合物を乾燥させることと、一つ以上の重合開始剤、架橋剤、及び連鎖移動剤と共に少なくとも一つのモノマー中に電導性充填剤又は複数の電導性充填剤と重合体の前記混合物を分散することと、この混合物を安定化成分を含む水中に分散して、水中で約０．０５乃至約５μｍの平均直径を有する粒子の懸濁液を得ることと、得られた懸濁液を加熱によって重合することと、引き続いて生成物を洗浄し且つ乾燥させることを含む。

【００１５】

例えば、約８０乃至約９９重量パーセント、より好ましくは約８０乃至９０重量パーセントの量で存在するモノマー又はコモノマーの例としては、ビニルモノマーを含み、このビニルモノマーは、スチレンとその誘導体、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－クロロスチレン等；モノカルボン酸とその誘導体、例えば、アクリル酸、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、ドデシルアクリレート、オクチルアクリレート、フェニルアクリレート、メタクリル酸、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、オクチルメタクリレート、アクリロニトリル、及びアクリルアミド；二重結合をもったジカルボン酸とその誘導体、例えば、マレイン酸、モノブチルマレート、ジブチルマレート；ビニルエステル、例えば、ビニルクロライド、ビニルアセテート及びビニルベンゾエート；ビニルケトン、例えば、ビニルメチルケトン及びビニルエーテルケトン；及びビニルエチルエーテル及びビニルイソブチルエーテル；ビニルナフタレン；不飽和モノ－オレフィン、例えば、イソブチレン等；ビニリデンハライド、例えば、ビニリデンクロライド等；Ｎ－ビニル化合物、例えば、Ｎ－ビニルピロール及びフッ化モノマー、例えば、ペンタフルオロスチレン、アリルペンタフルオロベンゼン等；及びこれらの混合物を含む。

【００１６】

例えば、モノマーの約０．１乃至約２０重量パーセント、好ましくは約１乃至約５重量パーセントで存在する重合開始剤は、アゾ化合物、例えば、２、２’アゾジメチルバレロニトリル、２、２’アゾイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンニトリル、２－メチルブチロニトリル等、及びパーオキサイド、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、１－１－（ｔ－ブチルパーオキシ）－３、３、５－トリメチルシクロヘキサン、ｎ－ブチル－４、４－ジ－（ｔ－ブチルパーオキシ）バレレート、ジクミルパーオキサイド等を含む。

【００１７】

本発明の方法のために選択される架橋剤は公知であり且つ二つ以上の重合性の二重結合を有する化合物が含まれる。このような化合物の例は、芳香族ジビニル化合物、例えば、ジビニルベンゼン及びジビニルナフタレン；二つの二重結合を有するカルボン酸エステル、例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメチルアクリレート等；及びジビニル化合物、例えば、ジビニルエーテル、ジビニルスルファイト、ジビニルスルフォン等を含む。これらの内で、ジビニルベンゼンが特に有用である。架橋成分はモノマー又はコモノマー１００重量部中で、好ましくは約０．１乃至約５重量部、さらに好ましくは約０．２乃至約１重量部の量で用いられる。

【００１８】

例えば、約１乃至５０重量パーセント、好ましくは５乃至３０重量パーセント等の有効量（この量は具体例において、（１）電導率で最小効果を得るに必要な充填剤の量と（２）電導性充填剤の電導率平準化達成をベースとすることができる）で存在する電導性充填剤の例は、電導性カーボンブラック、例えば、シェブロンケミカル（Chevron Chemical）から入手可能なアセチレンブラック、アクゾ（AKZO）から入手可能なバルカンブラック（VU

LCAN BLACK）（商品名）、ブラックパール（BLACK PEARL ）Ｌ（商標名）、及びケッチェンブラック（KETJENBLACK ）EC600JD （商標名）、コロンビア・ケミカル（Columbian Chemical）から入手可能なコンダクテックスＳＣウルトラ（CONDUCTEX SC ULTRA）（商品名）、金属酸化物、例えば、酸化鉄、ＴｉＯ、SnO_2 、金属粉、例えば、鉄粉等を含む。

【００１９】

例えば、水の約０．１乃至約５重量パーセント、好ましくは、１乃至４重量パーセントの量で存在する安定化剤は、非イオン性とイオン性の両方の水溶性重合体安定化剤からなる群から選択され、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ハイドロキシプロピルセルロース、ブロック共重合体、例えば、バスフ（ＢＡＳＦ）から入手可能なプルロニック（PLURONIC）Ｅ８７（商品名）、カルボキシルメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリレート酸とその塩、ポリビニルアルコール、ゼラチン、スターチ、ゴム、アルギネート、ゼイン、カゼイン等；及びバリア安定化剤、例えば、トリカルシウムフォスフェート、タルク、バリウムスルフェート等が挙げられる。約1,000 乃至約10,000の重量平均分子量を有するポリビニルアルコールが特に有用である。

【００２０】

連鎖成長を抑制することにより分子量を制御するように主に作用する選択された連鎖移動剤は、メルカプタン、例えば、ラウリルメルカプタン、ブチルメルカプタン等、又はハロゲン化カーボン、例えば、カーボンテトラクロライド若しくはカーボンテトラブロマイド等を含む。連鎖移動剤は、好ましくは、モノマー又はコモノマーの約０．０１乃至約１重量パーセント、好ましくは０．１乃至約０．５重量パーセントの量で存在する。さらに、重合体粒子の表面に存在する安定化剤は、アルコール、例えば、メタノール等、又は水を用いて洗浄され得る。洗浄された粒子の溶液からの分離は、従来の分離技術、例えば、濾過、遠心分離等によって達成され得る。従来の乾燥技術、例えば、真空乾燥、凍結乾燥、噴射乾燥、流動床乾燥等が重合体粒子の乾燥のために選択され得る。

【００２１】

約５０乃至約９９重量パーセント好ましくは７０乃至９５重量パーセントの量で存在し、具体例においては、例えば、直鎖状及び架橋の両部分（架橋部分対直鎖状部分の比率が約０．００１乃至約０．２５であり、且つ直鎖状部分を成す数平均分子量は約3,000 乃至約500,000 であり、重量平均分子量は約5,000 乃至約2,000,000 である）を含む約５乃至約３００パーセントで存在する重合体又は共重合体の特定の例として、ビニル重合体、例えば、ポリスチレンとその共重合体、ポリメチルメタクリレートとその共重合体、不飽和重合体又は共重合体、例えば、スチレン－ブタジエン共重合体、フッ化重合体又は共重合体、例えば、ポリペンタフルオロスチレン、ポリアリルペンタフルオロベンゼン等を含む。

【００２２】

本発明の粒子はキャリア粉末被覆として選択されてもよく、このキャリアは、例えば、スチールコアを含み、且つ樹脂粒子、顔料粒子、及び必要に応じて用いる添加剤、例えば、電荷制御成分などを含むトナー組成物と混ぜ合わせてもよい。これは開示内容のすべてが本明細書中に援用されて組み込まれている米国特許第4,560,635 号に開示されており、これによって電子写真画像形成及び印刷方法において有用な現像剤組成物の形成が可能となる。

【００２３】

【実施例】

【００２４】

実施例１

１リットルのガラス反応器中で１５０ｇのリーガル（Regal ）３３０（商標名）カーボンブラックを、５ｇの２’アゾビス（２、４－ジメチルバレロニトリル）、２ｇのベンゾイルパーオキサイド、５ｇのドデカンチオール（連鎖移動剤）及び１５０ｇのメチルメタクリレートモノマーを有する５００ｇのトルエンに加えた。得られた混合物を５０℃で２４時間重合した。次に、この温度を３時間で７０℃まで上げて重合を完了した。得られた生成物を真空乾燥した。１７６ｇのＰＭＭＡ（ポリメチルメタクリレート）とカーボンブラ

ック（ＣＢ）の溶液重合ブレンド物を５１０ｇのメチルメタクリレートモノマー中で４８時間分散させ、次いで４０ｇの２、２’アゾビス（２、４－ジメチルバレロニトリル）、１６．０ｇのベンゾイルパーオキサイド、及び３．０ｇのジビニルベンゼン架橋剤を加え、分散するまで混合させた。次に、このモノマー／重合体／ＣＢ相を４重量パーセントのポリビニルアルコール（重量平均分子量3,000 ）を含む2,200 ｍｌの水と混合させ、10,000ｒｐｍで５分間激しく攪拌して、水中で重合体粒子のミクロ懸濁液を生成した。懸濁重合温度を２時間で６０℃まで上げて、次いで１時間で８５℃まで上げた。ミクロ懸濁液生成物を５リットルのメタノール中で洗浄した。第２の洗浄をメタノール／水（５０：５０の比率）で行い、第３の洗浄を脱イオン水で行った。最終洗浄の後、生成物を凍結乾燥した。走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いた乾燥生成物の顕微鏡写真から、重合体生成物の平均粒子サイズは０．８μｍであり、ＤＳＣで測定すると、ガラス転移温度は１１３℃であることがわかった。評価結果は、プレスした粉末錠剤の電気抵抗の測定することによって決定した粒子生成物の電導率が10^{-2}（ｏｈｍ・ｃｍ）$^{-1}$であることを示し、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）は着色されない粒子が１パーセント未満であることを示した。カーボンブラックを含む０．７ｇの得られたポリメチルメタクリレート粒子を、９０μｍの平均ビード直径を有する１００ｇのヘーガノス（Hoeganoes ）コアキャリアと、ムンソン（Munson）タイプのミキサー中で室温で混合した。次いでこれらの被覆された材料をキャリア表面にロータリキルン炉内で３５０°Ｆで溶融した。この生成物を１７７μｍのスクリーンで篩にかけて粗い材料を取り除いた。粗いフラクション（分画）は約０．０８重量パーセントであることがわかった。篩にかけた材料を表面被覆のためにＳＥＭを用いて走査した。これによって重合体の１００％の表面被覆が達成されたことが証明された。ゼロックス社（Xerox Corporation ）５１００の二つの成分開発システムにおいて得られたキャリアの機能的評価は、キャリアがｇ当たり２６マイクロクーロン（μｃ／ｇ）の摩擦電気電荷（トリボ）とファラデーケージ方法（Faraday Cage Method ）によって決定された10^{-8}（ｏｈｍ・ｃｍ）$^{-1}$の電導率を有することを示している。熱重量分析は、粒子内部に残った全てのカーボンブラックを示しており、カーボンブラック含有量が１２．７重量パーセントであり、フリーカーボンブラックが全く見られなかったことを証明した。

【００２５】

実施例２

メチルメタクリレートの代わりにスチレンモノマーを使用したことを除いて実施例１の方法を反復した。得られた生成物は10^{-3}（ｏｈｍ・ｃｍ）$^{-1}$の電導率とガラス転移温度１０２℃を有する０．７μｍの平均粒子サイズを有した。実施例１と同じキャリ被覆を使用して、０．６重量パーセントの粗いフラクション（分画）を得た。被覆されたキャリアはｇ当たり１５マイクロクーロンのトリボと10^{-8}（ｏｈｍ・ｃｍ）$^{-1}$の電導率を有した。

【００２６】

実施例３

１５０ｇのコンダクテックス（CONDUCTEX ）９７５（商品名）カーボンブラックを使用したことを除いて実施例１の方法を反復した。得られた重合体生成物は０．７μｍの平均粒子サイズと１１５℃のガラス転移温度を有した。実施例１と同じキャリ被覆を使用して、０．５重量パーセントの粗いフラクションを得た。被覆されたキャリアはｇ当たり２８マイクロクーロンのトリボ電荷とファラデーケージ方法により決定した10^{-6}（ｏｈｍ・ｃｍ）$^{-1}$の電導率を有した。

【００２７】

実施例４

５０ｇのアセチレンブラック（シェブロンショウィニガン社）（Chevron Shawinigan Company）を使用したことを除いては実施例１の方法を反復した。得られた重合体生成物は０．６μｍの平均粒子サイズと１１１℃のガラス転移温度を有した。実施例１と同じキャリ被覆を使用して、０．３重量パーセントの粗いフラクションを得た。被覆されたキャリアはｇ当たり３１マイクロクーロンのトリボ電荷と10^{-10}（ｏｈｍ・ｃｍ）$^{-1}$の電導率を有した。

【００２８】
実施例５
ペンタフルオロスチレンモノマーを使用したことを除いて実施例１の方法を反復した。得られた生成物は０．９μｍの平均粒子サイズと１０６℃のガラス転移温度を有した。実施例１と同じキャリ被覆を使用して、０．２重量パーセントの粗いフラクションを得た。被覆されたキャリアはｇ当たり－２５マイクロクーロンのトリボ電荷を有した。
【００２９】
比較例１
実施例１に類似する実験を米国特許第5,236,629 号に開示されている方法を用いて行った。リーガル（Regal ）３３０（商標名）カーボンブラック（８２ｇ）を、４０ｇの２、２’アゾビス（２、４－ジメチルバレロニトリル）、１６．０ｇのベンゾイルパーオキサイド、及び３．０ｇのジビニルベンゼン架橋剤と共に５１０ｇのメチルメタクリレートモノマー中に分散した。この有機層を１２重量パーセントのモノマーが重合体に転化するまで４５℃で加熱して部分的にバルク重合し、次いで１０℃まで冷却した。次に、得られた混合物を４重量パーセントのポリビニルアルコール（分子量MW 3,000 ）を含む2,200 ｍｌの水と混合し、10,000ｒｐｍで５分間激しく攪拌した。懸濁重合温度を２時間で６０℃まで上げて、次いで１時間で８５℃まで上げた。ミクロ懸濁液生成物を実施例１と同様に洗浄し、乾燥した。乾燥生成物のＳＥＭ顕微鏡写真は、重合体生成物の平均粒子サイズが０．９μｍであることを示した。評価によれば、プレスした粉末錠剤の電気抵抗を測定することによって決定した実施例１の10^{-2}（ｏｈｍ・ｃｍ）$^{-1}$と比較すると、粉末電導率が10^{-3}（ｏｈｍ・ｃｍ）$^{-1}$であることがわかった。透過型電子顕微鏡は実施例の１パーセント未満と比較すると約３乃至４パーセントの着色されない粒子を示した。カーボンブラックを含む０．７ｇの得られたポリメチルメタクリレート粒子を、９０μｍの平均ビード直径を有する１００ｇのヘーガノスコアキャリアと、ムンソンタイプのミキサー中で室温で混合した。次いで被覆された材料をキャリア表面にロータリキルン炉内で３５０°Ｆで溶融した。ゼロックス社５１００の二つの成分開発システムにおいて得られたキャリアの機能的評価は、実施例１のｇ当たり２６マイクロクーロン（μｃ／ｇ）に比較すると２８マイクロクーロン（μｃ／ｇ）の摩擦電気電荷（トリボ）と、実施例１の10^{-8}（ｏｈｍ・ｃｍ）$^{-1}$の電導率に比較すると、10^{-9}（ｏｈｍ・ｃｍ）$^{-1}$の電導率を示した。熱重量分析によれば、カーボンブラックの含有量は１２．６重量パーセントであることが証明された。本発明の変形された半懸濁重合方法は米国特許第5,236,629 号に開示されている方法（’６２９方法）より電導率が高い重合体粒子とより電導率が高いキャリアを生成した。
【００３０】
電導率とトリボ電荷は本明細書中に示されているように測定された。例えば、比較例２を参照のこと。
【００３１】
比較例２
６重量パーセントのみのモノマーが重合体に転化した時にバルク重合を止めることを除いては比較例１を反復した。乾燥生成物のＳＥＭ顕微鏡写真は、重合体生成物の平均粒子サイズが０．５μｍであることを示した。評価は、プレスした粉末錠剤の電気抵抗を測定することによって決定された実施例１の10^{-2}（ｏｈｍ・ｃｍ）$^{-1}$と比較すると、粉末電導率が10^{-6}（ｏｈｍ・ｃｍ）$^{-1}$であることを示した。透過型電子顕微鏡は、実施例１の１パーセント未満と比較すると、約１０乃至１５パーセントの着色されない粒子が存在することを示した。カーボンブラックを含む０．７ｇの得られたポリメチルメタクリレート粒子を、９０μｍの平均ビード直径を有する１００ｇのヘーガノスコアキャリアと、ムンソンタイプのミキサー中で室温で混合した。次いで被覆された材料をキャリア表面にロータリキルン炉内で３５０°Ｆで溶融した。ゼロックス社（Xerox Corporation ）5100の二つの成分開発システムにおいて得られたキャリアの機能的評価は、実施例１のｇ当たり２６μｃ／ｇ（ｇ当たりマイクロクーロン）と比較すると、２９μｃ／ｇの摩擦電気電荷（ト

リボ）、及び実施例１の10^{-8}（ｏｈｍ・ｃｍ）$^{-1}$の電導率に比較すると、10^{-13}（ｏｈｍ・ｃｍ）$^{-1}$の電導率を示した。熱重量分析によれば、カーボンブラック含有量が、実施例１の１２．７重量パーセントと比較すると、６．９重量パーセントであることがわかり、且つ懸濁重合ステップの間、フリーカーボンブラックが重合体粒子から拡散して水性相へ入ったことを示す。この説明は、粒子の洗浄中、大量のフリーカーボンブラックが上澄み液中に見られたことによって更に裏付けられる。この実施例は、本発明の変形された半懸濁重合方法が、米国特許第5,236,629 号に開示されている方法（’６２９方法）よりもっと堅牢であり、且つ生成物の電導率の大きさが、例えば、約１乃至約５次数分、有効に減少し得ることを示す。

【００３２】

【発明の効果】

本発明の電導性重合体粒子の製造方法は、重合体マトリックス全体に電導性充填剤が均一に分散されており、低コスト、クリーン、ドライである電導性サブミクロン重合体複合粒子が得られるという優れた効果を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 デニス ワイ．ライト
カナダ国 ティー３ジー ３ダブリュ９ アルベルタ州 カルガリー アーバー レイク ウェイ ノースウェスト １５２
(72)発明者 マイケル エフ．カンニンガム
カナダ国 エル７ジー ３ピー８ オンタリオ州 ジョージタウン ユニットナンバー １９ マウンテンビュー ロード ノース１１９
(72)発明者 ジョン エイ．クレアトゥラ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 １４５１９ オンタリオ レイク ロード ４２６

合議体
審判長 山口 由木
審判官 阿久津 弘
審判官 秋月 美紀子

(56)参考文献 特開昭５６－１１６０４４（ＪＰ，Ａ）
特公昭４６－２６９７０（ＪＰ，Ｂ１）
特開平５－２４１３７８（ＪＰ，Ａ）
特開平５－２３０１１４（ＪＰ，Ａ）
特開平２－３００２０２（ＪＰ，Ａ）
特開平３－２８７５（ＪＰ，Ａ）
特開平８－２３４４８６（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３１０６０４（ＪＰ，Ａ）
実用プラスチック事典編集委員会編「実用プラスチック事典」（株）産業調査会 事典出版センター 第１３１～１３３頁（１９９４年1月5日）
（社団法人）高分子学会編「高分子材料便覧」（株）コロナ社 第２７～２８頁（１９７３年２月２０日）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03G9/08