(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3853390号
(P3853390)
(45)発行日　平成18年12月6日(2006.12.6)　(24)登録日　平成18年9月15日(2006.9.15)

(51)Int.Cl.　F I
G03G 9/12 (2006.01)　G03G 9/12 311

請求項の数 1 (全 21 頁)

(21)出願番号　特願平7-15557
(22)出願日　平成7年1月4日(1995.1.4)
(65)公開番号　特開平7-234550
(43)公開日　平成7年9月5日(1995.9.5)
審査請求日　平成14年1月4日(2002.1.4)
(31)優先権主張番号　08/178540
(32)優先日　平成6年1月7日(1994.1.7)
(33)優先権主張国　米国(US)

前置審査

(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　100059959
弁理士　中村　稔
(74)代理人　100067013
弁理士　大塚　文昭
(74)代理人　100065189
弁理士　宍戸　嘉一
(74)代理人　100084009
弁理士　小川　信夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】液体現像剤組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
炭化水素液体ベヒクル、
帯電調節剤、
および着色剤を含有し、
前記着色剤が水性媒体中に磁性粒子の安定分散体を含有しており、該分散体が陽イオン交換樹脂の粒子を含有する高分子マトリックスを微細化して液体中で生成される流動化マトリックスを含有することを特徴とする液体現像剤組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業状の利用分野】
本発明の１つの局面は、微細粒子の安定なコロイド状分散液の調製に関する。さらに詳細には、本発明は、ナノ寸法複合体の調製に関する。
本発明のもう１つの局面は、サブミクロン粒子の連続フィルムの形成に関する。
本発明のさらなる局面は、低光学濃度を有するフェロ液体(ferrofluid)に関する。さらに、本発明は、フェロ液体の調製方法に関する。さらに詳細には、本発明は、水性フェロ液体の調製方法に関する。さらに詳細には、本発明は、種々の着色剤、染料または顔料を用いたカラーフェロ液体の調製方法に関する。
本発明のさらにもう１つの局面は、サブミクロンイオン交換樹脂からの前以て微細化した低光学濃度磁性材料の直接調製法に関する。

本発明のさらにもう１つの局面は、同調性の磁気特性を有する磁性材料に関し、さらに詳細には、本発明は、単ドメイン(single-domain) 粒子および多ドメイン(multidomain) 粒子の両方を含有する磁性粒子に関する。さらに詳細には、本発明は、顔料中に最大保磁力(coercivity)と残留磁気を保持させながら高い初期透過性を有する磁性材料に関する。

【０００２】

本発明のもう１つの局面は、単ドメインと多ドメインの両方を含有する低光学濃度の磁性液体の調製方法に関する。さらに詳細には、本発明は、種々の着色剤、染料または顔料を用いたカラー磁性粒子およびカラーフェロ液体の調製方法に関する。

本発明のさらなる局面は、ゼログラフ磁性液体トナー、カラーゼログラフ磁性液体トナーおよび液体インク組成物、並びにこれらの調製方法に関する。

本発明のさらにもう１つの局面は、インクジェット用途、さらに詳細には、インクジェットインクおよびその調製方法と使用方法に関する。

本発明のさらにもう１つの局面は、ある材料を流動化し微細化させ、その後乾燥させて乾燥粒子（この乾燥粒子は、乾燥状態で使用してもあるいは液媒に再分散させてもよい）を得ることによる乾燥粒子または液体材料の調製に関する。

本発明のさらにもう１つの局面は、複数の官能基を有する樹脂を用い、結合部位を維持させながら沈降させることを含む材料の調製に関する。

さらに、本発明の１つの局面は、MICR組成物並びに該組成物の調製および使用方法に関する。

【０００３】

【従来の技術】

サブミクロンまたはナノメーター構造体の従来技術による調製は、主として、大粒子を調製し、その後、この粒子を所望粒度の粒子が得られるまで粉砕またはミリングすることを含んでいた。そのような粒子の調製に伴う粉砕およびミリング時間は、１２０～２９００時間の範囲であった。

ナノ寸法の材料を調製し維持するのは、粒子が凝集して高面積対容積比に関連するエネルギーを低下させるが故に、困難である。この凝集は、均質な分散液の調製およびそれからの連続薄フィルムの形成においてさらなる困難をもたらしている。

従来技術のサブミクロン粒子フィルムの形成は、微細粒子の拡散を必要としており、これが不均一で不連続なフィルムを生じていた。さらに、粒子を液媒に分散させた場合、液媒の蒸発時に、フィルム特性は、不連続でかつ粒状材料の個々の島状物であった、これに対して、本発明材料の液体は、水性ベヒクル中の破砕マトリックス材料とナノメーター材料の複合体である。本発明における水性ベヒクルの蒸発時には、粒子は、上記の破砕樹脂材料のネットワークにより結合した連続フィルム中に存在する。

【０００４】

さらに詳細には、従来の磁性液体の調製は、一般に、マグネタイト、Fe_3O_4 のような磁性材料を適当な液体ベヒクル中で分散剤または界面活性剤の存在下に粉砕して安定なコロイド状磁性液体を得ることによる最も単純になされる極めて時間集約的な方法である。

磁性液体を調製するための典型的な粉砕またはミリングにおいては、１２０～２９００時間（５日～４ヶ月）の粉砕またはミリング時間を要していた。問題は、安定なコロイドの調製を可能にするに十分な小磁性粒子の製造にある。分散剤または界面活性剤の使用も、適切なまたは可能性のある界面活性剤を経験的に見出さなければならない点で問題である。さらにまた、界面活性剤は、その使用中に、磁性液体を劣化させるかあるいは磁性液体中で有害な化学反応を生じ得る。

【０００５】

さらに、従来技術の磁性液体は、その性質上、典型的に黒色または極めて暗褐色であり、従って、スペクトルの可視領域において高吸収性である。そのような材料の主要物には、一般に約１０～１０００Åの指定範囲にある鉄、コバルトまたはニッケル粒子、Fe_3O_4 のような酸化鉄等の磁性粒子がある。これらの従来技術の磁性液体は、高度に吸収性であるので、低光学濃度を必要とする用途においては特別有用ではない。そのような用途の例に

は、磁石－光(magneto-optic) または電気－光(erectro-optic) 効果のような、特にスペクトルの可視および近赤外領域において高磁性および低光学濃度または高光透過性とを必要とする用途がある。
さらにまた、これらの磁気特性を有する液体を種々の着色剤、染料または顔料と混合することによりカラー化すべき場合、従来技術の磁性液体の褐色、黒色または泥色外観は、これもまた褐色、黒色または泥色の外観を有するカラー磁性液体を与えていた。即ち、磁性で明色のカラー液体を必要とする用途、例えば、インクおよびトナーは、従来技術の磁性液体を用いては可能ではない。さらにまた、着色剤を従来技術の磁性液体に加える場合、染料と磁性粒子の混合物を調製していた。１成分カラー液体を必要とする場合、その調製は、従来技術の液体を用いてはできない。

【０００６】
標準の１成分および２成分のゼログラフおよび他の磁性像形成システムにおいては、使用する磁性顔料は、与えられた磁場でその顔料を機能させ得る残留磁気と最大保磁力の両方を有する。磁性顔料の残留磁気および最大保磁力のため、従来技術の材料は、その材料を有用にするのに十分に高い初期透過性を得るために、高重量または高容量の顔料含有量を必要としていた。
高い初期透過性を有する磁性顔料は、これらの顔料が実質的な低顔料含有量を与える余地があり、この低含有量がトナーまたは現像剤の流動特性を改善し、例えば１成分ハイライトカラーの光学特性を改善し、装置の下位装置を色的にきれいにするので、望ましいものである。
磁性顔料として使用する従来技術の超常磁性(SPM) 材料は、所望の高初期透過性を与える。これらの材料は、ある種の用途、例えば、記憶（メモリー）を必要とする用途においては必要な最大保磁力と残留磁気を有しないので、完全に満足し得るものではない。そのような超常磁性材料は、磁場の存在下でのみ磁性であり、磁場以外では正味磁性(net magnetism) を有しない点で記憶を有しない。

【０００７】
上述のような超常磁性材料を含有するフェロ液体は、従来技術において、コンピューターディスクドライブ用の排除シール；ベァリング用、圧力および真空密封装置用、熱伝導用並びにオーディオスピーカー装置および慣性制動における流体制動用シールのような多くの用途において認められる。
磁性酸化物をイオン交換樹脂中で沈降させることによる乾燥磁性粒子の調製方法は、米国特許第４，４７４，８６６号において、Ziolo によって開示され具体化されている。その方法によれば、イオン交換樹脂を磁性イオンで負荷させる。次いで、樹脂を回収し乾燥させる。負荷樹脂は、樹脂ビーズの内外それぞれにおいて単ドメインおよび多ドメインの微結晶を含有していない。磁性ポリマー樹脂は、その後、微細化して微細磁性粉末を得る。Ziolo に従って調製した乾燥磁性粒子は、他の典型的従来技術の材料と同様に、水性媒体に直接懸濁させて安定なコロイドを調製することができない。

【０００８】
【発明が解決しようとする課題】
公知の従来技術の磁性材料において、単ドメインおよび多ドメイン微結晶の両方を含有するものはない。単ドメインおよび多領ドメイン微結晶の両方の存在は、磁気特性を同調させてその材料の所望の用途に合致する能力を提供する。単ドメインおよび多ドメイン微結晶の量を互いに対して変化させることにより、高初期透過性、残留磁気および最大保磁力の各性質を互いに変化させ得る材料を提供することが可能となる。
従って、本発明の目的は、従来技術において存在する上記および他の困難性を克服することである。

【０００９】
【課題を解決するめの手段】
上記および他の目的は、(1) イオン交換架橋樹脂マトリックスを調製し；(2) この樹脂マトリックスにイオンを負荷させ；(3) イオン負荷樹脂マトリックスを処理して微細粒子の

現場(in situ) 沈降を行い；(4) マトリックスが破壊するまで、イオン交換工程を繰り返し；(5) サブミクロン寸法よりも大きいイオン交換樹脂を用いるかあるいはより細かいサブミクロン粒子が所望されるような場合、必要に応じて、樹脂と沈降粒子の混合物を液体中で微細化させてサブミクロン粒子の安定なコロイドを調製することを特徴とする微細粒子の安定なコロイドの調製方法に関する本発明によって達成される。本発明の目的においては、コロイドまたはコロイド状材料とは、液媒中での粒子の安定な均質分散体として定義される。

サブミクロン樹脂を用いる場合、安定なコロイドを調製するのに微細化工程は必要としない。しかしながら、微細化工程は、より細かいサブミクロン粒子を望む場合には、サブミクロン樹脂においても使用し得る。

【００１０】

微細化工程が必要な場合、本発明は、粉砕またはミリング時間を約３０～約１８０分の範囲に激烈に短縮させる。本発明によれば、サブミクロン粒子は、大粒子を粉砕して小粒子を調製することよりはむしろ分子レベルから構築することによって調製し得る。

本発明のもう１つの実施態様は、磁性液体の調製方法およびその方法によって得られた製品にも関する。その調製方法は、(1) イオン交換樹脂、例えば、合成イオン交換樹脂を用い；(2) この樹脂に、鉄、ニッケル、コバルトのイオン、または磁性相を形成し得るイオンを負荷あるいは交換させ；(3) 負荷樹脂を処理して磁性粒子の現場生成を行い；(4) 必要に応じて、イオン交換工程を繰り返して粒子の数および／または粒度を増大させ；(5) 樹脂とナノ寸法磁性粒子を含有する複合体を微細化により流動化させて磁性粒子の安定なコロイド分散液を調製することを含む。

【００１１】

本発明は、低光学濃度の材料を提供し、かくして、単一材料において明色と高磁力強度の共存を可能にする。本発明は、磁性液体の調製時間を、２～４桁程度即ち、約３０～１８０時間までに激烈に短縮する。さらにまた、本発明は、分散剤または界面活性剤を必要としない；これらの分散剤または界面活性剤は、従来技術の磁性液体の調製において、コントロールできない発泡を生じ、原料損失、不安定性および性能干渉を生じていた。

即ち、本発明は、上記のようにして調製したイオン交換樹脂と磁性粒子との微細化した複合体を選定した媒体好ましくは水中で流動化させることによって安定なコロイドを調製し得る生成物およびその調製方法を提供する。さらにまた、得られた液体は、低光学濃度を有する。

さらに、もう１つの実施態様においては、本発明による磁性粒子は、有機分散剤の使用に関連する従来技術の欠点を克服し、しかも、高い初期透過性を維持しながら最高保磁力と残留磁気を獲得する。

【００１２】

上記および他の目的は、磁性粒子をサブミクロンイオン交換樹脂中で調製することによって達成される。本発明方法は、再粉砕することなしに粒子の調製を可能にする。高品質のサブミクロン低光学濃度材料が限外濾過技術を用いることによってイオン交換樹脂から直接形成される。得られた材料は、見出された最初の２成分低光学濃度系であり、樹脂ビーズの内外それぞれに単ドメインおよび多ドメイン $(\gamma)\text{-}Fe_2O_3$ 微結晶を含む。

上記および他の目的は、イオン交換樹脂マトリックスを用い、この樹脂にイオンを負荷させ、樹脂を処理してサブミクロン粒子の現場生成を行い、得られた樹脂ビーズ－サブミクロン粒子複合体を乾燥させ、この複合体を微細化して乾燥粉末を得ることによって達成される。

本発明のさらなる目的および利点は、１部は以後の説明において述べるし、１部はこれまでの説明から明らかであろうし、また、本発明の実施によっても習得し得るであろう。本発明の目的および利点は、特許請求の範囲において特に明示した構成要素および組合せにより理解され達成され得るであろう。

【００１３】

本発明の１つの実施態様においては、ナノ寸法粒子および安定なコロイドは、ポリマーマ

トリックスを用いて調製し得る。
本発明のもう１つの実施態様においては、イオン交換樹脂と磁性粒子を含む複合材料を、米国特許第４，４７４，８６６号に記載されているようにして調製する。
イオン交換に対して化学的に適性な部位を有する架橋ポリマーマトリックスを用い得る。そのようなマトリックスは、合成イオン交換樹脂であり得るイオン交換樹脂により調製する。大多数の有機イオン交換樹脂は、架橋ポリスチレンのマトリックスをベースとしており、このマトリックスは、微細粒状物を調製するのに必要なタイプの化学的、物理的に強固なミクロ構造体を提供する。好ましい樹脂は、ジビニルベンゼンで約１～１５％架橋させたポリスチレンスルホン酸(PSSA)イオン交換樹脂である。より好ましくは、４～８％ジビニルベンゼン架橋スルホン化ポリスチレンである。
適当なイオン交換樹脂の具体的例には、そのマトリックス全体に亘ってまたは表面上に分散させた複数の化学的に適性の部位を有するポリマーがあり、それらの部位は、イオン性例えば磁性成分を現場生成させるのにまたは種々の発色団の化学結合を起こさせて所望のカラーを得るのに用い得る。
【００１４】
１つの実施態様においては、複数の化学的に適性な部位が存在し、これらの部位が、上述のカラーであり得る基または他の任意の結合基の結合を許容しながら、磁性または非磁性のナノ寸法粒子の沈降を可能にする。１つの例においては、樹脂は少なくとも２個の官能基を有し、その１つは粒子を沈降させ得、もう１つの例えばアミンは蛋白質または抗体の結合を許容する。この例においては、磁性または非磁性液体を特定の医薬用途に調合し得る。
単独または任意の組合せで存在し得る官能基には、SO_3-、COOH- 等がある。任意の組合せで使用し得る官能基は、当業者にとって自明であろう。
カチオン樹脂の特定の例には、スルホン化ポリスチレン、R-CH_2SO_3-H^+ 、強酸性フェノール類、弱酸性アクリル類、R-COO-Na^+ (式中、 Rはアルキルである) 、弱酸性キレート性ポリスチレン等があり、強酸性スルホン化ポリスチレンが好ましい。さらに、ベーカー(Baker、登録商標) IONAC NA-38 、ベーカー IONAC A-554、ドウェックス(Dowex、登録商標) SBR 、アンバーライト(Amberlite、登録商標) IRA-400 およびドウェックス IX8-100のようなアニオン交換樹脂もまた使用し得る。当業者が理解すべきことは、本発明におけるアニオン樹脂の１つの用途が可溶性の染料を不溶性の顔料に転化させることにあるということである。他の適当な樹脂も、これらの樹脂が無色かほんの僅かな色濃度を有し、非干渉性の色を有する限り、また本発明の目的を達成する限り、当業者とって選択し得るものである。
【００１５】
樹脂マトリックスは、好ましくは、繰り返しの乾燥、膨潤および脱膨潤のサイクルに耐え得、さらに、好ましくは、１２０℃以下の温度で熱分解しないものである。樹脂は、好ましくは、強酸、塩基またはレドックス溶液への暴露により影響を受けないものである。
樹脂は、試薬級または工業級であり得る。費用と粒度の差異は別として、工業級は試薬級よりも有色である。工業級樹脂の色は、一時的なものであり、溶媒洗浄通常は水洗により容易に除去し得る。洗浄後、工業級樹脂は試薬級と同様な弱い琥珀色を呈する。
樹脂ビーズは、約２０～約５００メッシュ、好ましくは約２０～４００メッシュサイズ即ち約８５０～約３８ミクロンであり得る。さらに好ましくは、樹脂ビーズは、約２００～約４００メッシュ即ち約７５～３８ミクロンである。大粒度のビーズは、小粒度のビーズよりも２つの利点を有する。先ず、大ビーズを用いた場合、速い沈降速度とデカンテーションのし易さ故に、処理時間が短い。次に、大ビーズは、その製造中の大きい浸透ショック作用のために、小ビーズよりも機械的に弱い。即ち、大ビーズから調製した低光学濃度の材料は、小ビーズから調製した材料よりも容易に砕けて恐らく微細化する。その弱い機械的強度にもかかわらず、低コストの大ビーズは、１０回の負荷サイクルにおいてまたはそれを越えてさえもイオン交換能力を保持している。
【００１６】

本発明で使用するための市販のイオン交換樹脂には、ローム　アンド　ハース社およびダウ　ケミカル社のような製造業者から入手し得るポリスチレンスルホン酸イオン交換樹脂がある。
コストと色以外にも、架橋密度および部位のスルホン化における樹脂の均質性も適し得る樹脂の選定に当たって考慮すべきである。これらの点は、粒度、粒形および粒度分布の分散特性に影響を及ぼし、ひいては、複合体の光学特性を変える。
また、樹脂は、追加の微細化工程を必要としないように、サブミクロン粒度で使用し得る。そのようなマトリックスの例には、本発明の目的においてはSSPRと表示し、ローム　アンド　ハース社からエマルジョン形で入手し得るサブミクロンスルホン化ポリスチレン樹脂がある。本発明での使用に適するさらなるサブミクロン樹脂には、本明細書で述べる磁性材料の特性に干渉しない任意のサブミクロン樹脂がある。

【００１７】
樹脂を選定したのち、樹脂マトリックスを沈降プレカサーイオンで負荷する。磁性コロイドの場合には、このイオンは、Ziolo の米国特許第４，４７４，８８６号に記載されている形での第１鉄または第２鉄イオンのような数種の異なるイオンであり得る。使用し得るプレカサーイオンの例には、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、クロム、稀土類金属等の遷移金属イオンから誘導し得るイオンがある。非磁性コロイドの場合には、プレカサーは、例えば、硫黄、セレン、金、バリウム、カドミウム、銅、銀、マンガン、モリブデン、ジルコニウム、ガリウム、砒素、インジウム、錫、鉛、ゲルマニウム、ジスプロシウム、ウラニウム、アルミニウム、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、コバルト、ニッケル、レニウム、タングステン、ランタン等のイオンであり得る。これらのイオンは、塩化第１鉄、塩化第２鉄、塩化銅、塩化ニッケル等のような上記金属の塩化物の形で一般に存在する。相応する沃化物、臭化物およびフッ化物も適している。他のカチオン源には、例えば、水溶性の酢酸鉄、硝酸鉄、過塩素酸鉄、硫酸鉄、チオシアン酸鉄、チオ硫酸鉄、酢酸ニッケル、酢酸コバルト等の可溶性塩がある。

【００１８】
次に、負荷または交換させた樹脂を、分散体例えば磁性相において所望される材料の現場沈降または形成を生ずるように処理する。例えば、磁性γ-Fe_2O_3〔マグヘマイト(maghemite)〕をこの方法で沈降させる。例えば、周知の半導体材料である硫化カドミウムをこの方法で沈降させる。さらなる粒子には、硫酸バリウム、亜硫酸銅、酸化マンガン、塩化銀、元素状金および元素状セレンがある。ナノメーター粒子は、化合物例えば硫化銅としてまたは元素形で沈降させ得る。
複合体材料を調製した後、イオン交換工程およびその後の粒子形成を数回繰り返して高負荷量の粒子を得ることができる。これを、好ましくは複数回、より好ましくは約５～約１０回またはイオン交換樹脂が破壊するまで繰り返す。磁性粒子の場合には、磁力強度を増大させるために行う。粒子数が増大するにつれ、または粒度が増大するにつれ、架橋ポリマーマトリックスは応力を受け実際に破壊する。典型的なイオン交換樹脂においては、応力は第１の負荷後に起り得る。
形成された粒子は、粒度においてサブミクロンであり、好ましくは約５０～１５０オングストロームである。

【００１９】
例えば、上記複合体の安定な媒体またはベヒクル中でのボールミリングによる微細化は、約３０～約１８０分間で上記複合体材料の安定な分散液の調製を可能にするであろう。適し得るベヒクルは、例えば、水およびメタノール、エタノール、グリコール等の水混和性物質または水混和性溶媒のような分散を可能にする任意のベヒクルである。ベヒクルは、さらに、所望の機械的、電気的または光学上の諸性質に悪影響を及ぼさない任意の物質、例えば、水溶性ポリマーも含み得る。
微細化とは、当業者により、ある材料の液体中または乾燥状態でのサブミクロン粒度への微粉砕を意味するものであると当業者により理解されていることである。本明細書で用いるときの流動化は、粒子を含有する高分子マトリックスの微細化による液体の生成である

と定義する。微細化は、磨砕、エアー磨砕、その後の液体例えば水中への分散、シェーキング、ミリング、ボールミリング、水中への直接シェーキングまたはボールミリングにより行い得る。シェーキングまたはボールミリングが好ましい。粗粒子は、濾過または遠心により除去し得る。平均微細化時間は約３０～約１８０分である。

【００２０】

１つの実施態様においては、このようにして調製した磁性液体は、約５０～約１５０Åのγ-Fe_2O_3の安定な水中分散体を含む。小粒子故に、通常高吸収性のγ-Fe_2O_3の嵩光定数(bulk optical constant)は、光学濃度が元の値の約１０～約９０％好ましくは約２５～約７５％に低下する点まで減衰する。そのような液体の光吸収スペクトルは、約５７０nm～少なくとも８００nmまでの窓において約７５０nmの吸収端を示す。７００nmでのそのような材料の典型的な$\ln(I_0/I)/d$ 値(cm^{-1}での)は、約１７０である。本発明の液体の光透過性は、現存の市販フェロ液体よりも１０～８０％改良されている。本発明の負荷樹脂から調製したフェロ液体の１５キロガウスでの磁力飽和モーメントは、磁性粒子の濃度にもよるが、約１emu/g 以下で始まり、好ましくは約１emu/g ～約１０emu/g 以下、より好ましくは約１emu/g ～約８emu/g 以下である。

本発明の液体をセルまたはキャスト内でフィルム（自由放置または支持した）中に含有させて磁場内に置いた場合、ファラデー回転効果が出現する〔即ち、材料は、平面偏波可視光の平面を、加えた磁場強度、サンプル厚および光の波長（度合は小さいが）に依存する度合で回転させる〕。目視試験した時の本発明の液体自体は、深赤／褐色または濃赤色の色相を有する無比な透明度を有し、典型的な公知のフェロ液体の黒色を有しない。

【００２１】

サブミクロン樹脂の使用により、安定なコロイドが沈降時に生成し、さらなる微細化工程は必要でない。追加の微細化工程は、もっと細かい粒度のコロイドが所望される場合には、実施してもよい。

前以て微細化した磁性樹脂を調製するためには、ホストマトリックスとしてサブミクロンイオン交換樹脂を用いることが必要である。そのようなマトリックスの例には、本発明の目的においてはSSPRと表示し、ローム　アンド　ハース社からエマルジョン形で入手し得るサブミクロンスルホン化ポリスチレン樹脂がある。本発明での使用に適するさらなるサブミクロン樹脂には、本明細書で述べる磁性材料の特性に干渉しない任意のサブミクロン樹脂がある。

サブミクロン樹脂の場合においては、極めて小粒度の樹脂ビーズであるがために、通常のイオン交換技術の代わりに、限外濾過技術を用いて樹脂を処理する。サブミクロン樹脂ビーズは、イオン例えば磁性イオンを含有させる前に水性コロイド形で懸濁させ、かくして樹脂と粒子の安定なコロイド状分散液を得る。また、樹脂ビーズを取出し乾燥させて乾燥ナノ複合体を得てもよい。

【００２２】

磁性材料の場合、樹脂ビーズ中に含有させて単ドメインおよび多ドメイン磁性粒子の両方を形成させ得るイオンには、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、クロム、稀土類金属等の遷移金属イオンから誘導し得るイオンがある。これらのイオンは、塩化第１鉄、塩化第２鉄、塩化銅、塩化ニッケル等のような上記の金属の塩化物の形で一般に存在する。相応する沃化物、臭化物およびフッ化物も適している。他のカチオン源には、例えば、水溶性の酢酸鉄、硝酸鉄、過塩素酸鉄、硫酸鉄、チオシアン酸鉄、チオ硫酸鉄、酢酸ニッケル、酢酸コバルト等の可溶性塩がある。

限外濾過は、種々の選択性の分子分離を行い得る圧力活性型膜濾過方法である。この方法の詳細については、１９８２年６月１６～１８日にイリノイ州リンカーンシェアーで開催された 1982 Corn Refiners Association Scientific Conference で提示された Breslau, B.R.の“Ultrafiltration, Theory and Practice" なる論文を参照されたい。限外濾過においては、処理液は、図１に示すように、１０～２００オングストローム範囲の孔径を有する膜を通って流れる。溶媒および分子サイズと分子量が分子量カットオフ値以下である種は、膜を透過して限外濾過液となり、一方、濾過しない種は、処理流中に次第に濃縮

される。限外濾過は、溶媒分子のような低分子量種を保持しないもっと“多孔質”の膜を用いる点で逆浸透と異なる。図５は、粒度による膜分離用途を示す。限外濾過は、10^{-3}～10^{2} ミクロンの範囲をカバーする。

【００２３】

ロミコン(ROMICON、登録商標) 限外濾過装置の中心には、図３の顕微鏡写真で示すホロファイバーがある。これらのホロファイバーは、非セルロース系の合成ポリマー上に構築されている。ホロファイバーは、異方性であり、スポンジ様の外側構造体により支持された内表面上に極めて強固な皮膜を有する。ホロファイバーの極めて厚い壁は、ホロファイバーに長期の操作において必要な強度を与えている。皮膜即ち活性膜は０．１ミクロン厚であり、皮膜を通る種はすべて外側構造体を容易に通過する。従って、生ずる外来物質の蓄積はいずれも皮膜上のみであってスポンジ様外側支持体内ではない。

自己支持性のホロファイバー構造体は、ホロファイバーを通して連続の高平均流出速度を維持する逆流(backflushing)法の使用を可能にする。逆流は、膜表面から外来物質および流出抑制層を押し戻す。流動はホロファイバーの内部でコントロールされた流体管理条件下で起こるので、高剪断力が膜表面で存在して透過しない溶質による濃度偏在を最小にする。透過しない溶質は処理の上流で連続的に濃縮され、一方、低分子量溶質および溶媒は膜を透過する。

【００２４】

ロミコンホロファイバーは、カートリッジ、シェルおよびチューブ形状物内にハウジングする。シェルおよびチューブ形状物とは、後述するように、ホロファイバーを外側カートリッジ内に保持させて、外側カートリッジ中に液体を供給することによって繊維を通る流れまたは繊維の周辺の流れを可能にする構築物を称する。各カートリッジは、２つの処理部分と２つの浸透部分を含む。処理部分はホロファイバーの内腔に流れを直接供給し、一方、浸透部分はカートリッジシェルに流れを直接供給する。これらの部分を通る流れは、完全にコントロールし得かつ１つのモードの操作から他のモードの操作に切替え得る。カートリッジは、ロミコンホロファイバーの非セルロース質のために高温でかつ本発明のナノメーター粒子特に低光学濃度材料の調製における高ｐＨ範囲において操作し得る。

上述のような複合体樹脂ビーズは、微細化前に乾燥させ、次いで、微細化して液体または固体、例えば、ポリマー中での分散のための乾燥粉末複合体を調製し得る。この粉砕複合体と液体または固体との分散体は、その後、後述するようなフィルム形成において使用し得る。

【００２５】

１つの実施態様においては、イオン交換樹脂は、水溶性金属塩、水性ベースおよび穏やかな酸化剤で処理して磁性形に転換させる。次いで、得られた材料を濾過により集め、乾燥させ、磁性顔料としての使用に備える。材料の微細化は、該材料が処理の前後においてサブミクロンであることから不要である。さらに、材料は、公知の方法により、カラー用途のために、そのイオン交換特性を介して直接染色し得る。

図６は、中に単ドメイン粒子１を有し、その上に多ドメイン粒子２を有する樹脂ビーズを含有する磁性材料を示す。多ドメイン粒子は磁性材料の残留磁気および最大保磁性成分を与え、単ドメイン粒子は高初期透過性を与える。

イオン交換樹脂中の交換部位の高い表面対体積比は、マトリックス内で同時に生成する単ドメイン粒子と多ドメイン粒子の分布を可能にし、可変性の磁気特性を有する磁性顔料を提供する。その様な分布の範囲は、高い初期透過性、最大保磁力および残留磁気を有する磁性顔料を与えるような範囲であり得る。

【００２６】

本発明のもう１つの実施態様においては、粒子と樹脂は、流動化させその後乾燥させて微細化してない乾燥粒子と異なる性質を有する生成物を得ることができる。これらの乾燥粒子は、その後、例えば乾燥または液体トナーまたは現像剤中で使用し得、あるいは再分散させてさらなる安定なコロイドを調製し得る。適切な乾燥および分散サイクルの選定並びに中間材料の適切な使用は、当業者にとって容易に理解し得ることである。

本発明の材料、例えば、磁性液体は、混合により、例えば、着色剤例えば食品着色剤と混合することによって染色または着色し得、あるいはカラー顔料であり得る第２成分のコロイド状懸濁液と共存させ得る。カラー顔料は、複合体と一緒に混合物に加えて所望のカラーを得ることができる。さらに、イオン交換能力を複合体自体内に維持し得るので、カラーも、染料または他の発色団を樹脂中にイオン交換させることによってポリマーマトリックス中に直接導入し得る。

【００２７】

顔料としては、公知のマゼンタ、シアン、イエローの各顔料、これらの混合物、並びにレッド、グリーンまたはブルーの各顔料、これらの混合物等を使用し得る。

カラー顔料は、一般に約１～２０％、好ましくは約１～約１０％、より好ましくは約２～約１０％の量で存在する。顔料は、磨砕、エアー磨砕、シェーキング、ミリング、ボールミリング等により導入する。顔料の粒度は、所望する材料特性になんら干渉しないように選定する。顔料粒子は、好ましくはサブミクロン粒度であるが、意図するカラー用途によってはそれより大きくてもよい。顔料粒子の粒度を操作して所望のカラー結果を得ることは、当業者とってなし得ることである。

適当な水溶性染料の例には、ダイレクト　ブルー 199、ダイレクト　ブルー 86 、ダイレクト　イエロー 86 、BASF社から入手し得るバサシッド(Basacid) ブラック X34等がある。裸眼には見えないが可視波長範囲外の照射線（紫外線または赤外線）に露光させたときには検知し得る染料も適している。

【００２８】

染料は、任意の有効量、典型的には約１～約２０重量％、好ましくは約２～約１０重量％で存在するが、その量は、これらの範囲外であってもよい。当業者ならば理解し得ることであるが、上記の染料および顔料は、限定を目的とするものではない。本発明で使用するためのさらなる染料および顔料は、当業者ならば容易に認識し得るものであろう。

イオン交換能力が複合体自体中に維持されているので、カラーも、染料または他の発色団を樹脂中にイオン交換させることによってポリマー中に直接導入し得る。この試みの２つの例を図２に示している。図２に示す第１の２つの直接着色例は、それぞれ、レッドおよびブラック樹脂を調製するためのカチオン染料のイオン交換を示す。

さらに、樹脂のイオン交換能力を再び用いて、直接着色を、公知のキレート化剤および他の発色団生成性材料により発色団を形成させ得る金属の導入によって行い得る。図２の第２の２つの直接着色例は、鉄(II)ビピリジル(bipy)およびニッケルジメチルグリオキシン(dmg) を用いて樹脂中に発色団を直接沈降させてレッド樹脂を生成させる該方法を例示している。直接着色は、微細化形の複合体を用いると高度に効果的で迅速であることが判明している。上述のように、樹脂とイオン交換し得る任意の公知の染料を使用し得る。直接着色方法は、F. Helffe-rich, “ Ion Excha-nge", McGraw-Hill, NY 1962および R. Paterson, “ An in-troduction to IonExchange", Heyden and Son, Ltd.,London, 1970 に記載されている。

【００２９】

上述のようにして調製したカラー材料は、沈降に対して安定であり、ベヒクルからカラーを分離しない。さらに詳細には、上述のようにして調製したカラー磁性材料は、沈降に対して安定であり、加えた磁場において磁性ベヒクルからカラーを分離しない。

上述のような材料は、連続フィルム、表面コーティング、厚フィルムおよび自由放置性フィルムの形成に使用し得る。そのようなフィルムは、任意の公知の基体上、例えば、ガラス、金属、セレン、シリコン、石英、織布、繊維、紙等に形成させ得る。これらのフィルムの形成方法には、好ましくは、蒸着、スピンコーティング、ディップコーティング、押出コーティング、グラビアコーティング、ロールコーティング、注型コーティング、ブラシコーティング、カレンダーコーティング、メニスカスコーティング、粉末樹脂コーティング、スプレーコーティング、静電スプレーコーティング延伸棒コーティングがある。各種コーティング方法の例は、例えば、G.L. Booth, “ Coating Equipment and Processes", Lcc-kwood Publishing, New York, 1970；the Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemi-ca

l Technology, 3rd. ed., Wiley-Interscience, New York, 1979および“Ull-mann's Encyclopedia of Industrial Chemistry," VCH Publishers, New York, 1991において見出し得る。さらにまた、本発明の材料は、ポリマー、プラスチック等の公知のフィルム形成性材料に混合または添加して本発明の材料を含有するフィルムを注型または型成形させ得る。本発明の材料から形成させたフィルムは、例えば、機械的、磁性的、光学的または電子的用途を含む。

【００３０】

本発明の材料は、液体現像方法においても使用し得る。分極性液体現像方法においては、米国特許第３，０８４，０４３号に開示されているように、比較的低粘度と低揮発性および比較的高導電性（比較的低体積抵抗性）を有する液体現像剤をグラビアロール上に供給してロール表面の各凹部を満たす。過剰の現像剤を凹部間の陸部から除去し、像形状に帯電させた受入れ表面がグラビアロール近くを通るときに、液体現像剤を各凹部から受入れ表面に像形状で帯電像により引き付させる。

上記の液体現像剤を分極性液体現像システムにおいて使用したい場合、液体現像剤を、グラビアロールのようなアプリケーターに供給し静電潜像近くに給送する。帯電像がアプリケーターの各凹部内の液体現像剤を分極させ、それによって現像剤を各凹部から引出し現像剤を像付着用部材上に流動させて像を現像する。この用途においては、液体現像剤の液体ベヒクルは、現像剤内での移動が一般に必要でなくまた液体現像剤が現像前にアプリケーターの凹部内に保持されるように十分に粘稠でなければならないので、電気泳動現像の場合よりも幾分粘稠である。しかしながら、その粘度は、上記液体現像剤がアプリケーターロールの凹部から静電潜像が奏する力により引出され得なければならないので、多くのプリンティングインクにおいて典型的に観察される粘度よりも有意に低い。即ち、分極性現像システムでの使用のための液体現像剤は、典型的には複写機またはプリンターの装置操作温度で約２５～約５００センチポイズ、好ましくは装置操作温度で約３０～約３００センチポイズの粘度を有する。さらに、分極性液体現像システムで使用する液体現像剤は、静電潜像の近くに入るときに分極化されるように、電気泳動または光電気泳動現像システムで用いる液体現像剤よりも低い抵抗値を典型的に有する。しかしながら、本発明の液体現像剤は、典型的なプリンティングインクの抵抗値（その抵抗値は、一般的に、約10^9 オーム-cm よりも実質的に低い）よりも有意に高い抵抗値を一般に有する。典型的には、分極性液体現像システム用の液体現像剤は、約10^8 ～約10^{11}オーム-cm 、好ましくは約10^9 ～10^{10}オーム-cm の抵抗値を有する。

【００３１】

液体現像剤は、液体ベヒクル、帯電調節添加剤および着色剤を一般に含む。液媒は、約６～約１４個の炭素原子を有する高純度アルカン類およびイソパラフィン系炭化水素類のような炭化水素類のような液体現像法において通常用いる任意の炭化水素液体であり得る。イソパラフィン系炭化水素類は、無色で環境的に安全でありかつ十分に高い蒸気圧を有して該液体の薄フィルムが接触表面から周囲温度で数秒以内で蒸発するので、好ましい液媒である。一般に、液媒は、現像剤組成物注に大量に存在し、他の成分によっては表せない現像剤の重量％を構成する。液媒は、通常約８０～約９８重量％の量で存在するが、その量はこの範囲から変動し得る。

【００３２】

本発明の液体現像剤は、帯電調節剤も含有し得る。液体現像剤用の適当な帯電調節剤の例には、ヘプタン酸のリチウム、カドミウム、カルシウム、マンガン、マグネシウムおよび亜鉛塩；2-エチルヘキサン酸のバリウム、アルミニウム、コバルト、マンガン、亜鉛、セリウムおよびジルコニウム塩（これらの塩は、メチルオクタン酸塩としても知られている）；ステアリン酸のバリウム、アルミニウム、亜鉛、銅、鉛および鉄塩；ナフテン酸のカルシウム、銅、マンガン、ニッケル、亜鉛および鉄塩；およびラウリル硫酸アンモニウム、ジヘキシルスルホ琥珀酸ナトリウム、ジオクチルスルホ琥珀酸ナトリウム、ジイソプロピルサリチル酸アルミニウム、樹脂酸アルミニウム、3,5-ジ-t- ブチル- γ - レゾルシン酸のアルミニウム塩がある。特に好ましい帯電調節剤には、レシチン OLOA 1200；塩基性

ペトロン酸バリウム、オクタン酸ジルコニウム、ステアリン酸アルミニウム；ヘプタン酸のカルシウム、マンガン、マグネシウムおよび亜鉛塩；オクタン酸のバリウム、アルミニウム、コバルト、マンガン、亜鉛、セリウムおよびジルコニウム塩；ステアリン酸のバリウム、アルミニウム、亜鉛、銅、鉛および鉄塩；ナフテン酸鉄等；およびこれらの混合物がある。帯電調節添加剤は、任意の有効量、現像剤組成物の典型的には約０．００１～約３重量％好ましくは約０．０１～約０．８重量％の量で存在するが、その量はこの範囲外であってもよい。現像剤の帯電特性を改善するために加える帯電増強剤のような他の添加剤も、本発明の目的が達成される限り、本発明の現像剤に添加し得る。

【００３３】

本発明の液体現像剤は、上述のような液体ベヒクル中にトナー粒子またはカラートナー粒子を含有する。例えば、トナー粒子は、液体ベヒクル中に分散させた顔料粒子単独からなり得る。所望ならば、高分子成分を現像剤中に存在させ得る。そのポリマーは、液体ベヒクルに可溶性であり得、ポリ(2- エチルヘキシルメタクリレート）；ニュージャージー州のハードマン社から入手し得るカレン(Ka-lene) 800 のようなポリ（イソブチレン- イソプレン）；プリオライト(Plioli-te) OMS のようなビニルトルエンアクリルコポリマーのようなビニルトルエン系コポリマー；ネオクリル(Neocryl) S-1002およびEX519 ；パラポール(Parapol) 900 、パラポール 1300 、およびパラポール 2200 等；クラトン(Kraton) G 1701 のようなポリ（スチレン-b- 水素化ブタジエン）のようなブロックコポリマー等；およびこれらの混合物がある。

【００３４】

さらに、ポリマーは、液体ベヒクル中に不溶性であり得、個々の粒子としてまたは顔料粒子の周りのカプセル化シェルとして存在し得る。この場合の適当なポリマーの例には、E. Ｉ. デュポン社から入手し得るエルバックス(Elvax、登録商標) Ｉ 樹脂のようなエチレン- 酢酸ビニルコポリマー；E.Ｉ. デュポン社から入手し得るニュクレル(Nucrel 、登録商標) IIのようなエチレンとアクリル酸またはメタクリル酸から選ばれたエチレン系不飽和酸（酸成分が０．１～２０重量％の量で存在する）とのコポリマー；ポリブチルテレフタレート；ベークライト（Bakelite) DPD 6169、DPDA 6182 ナチュラル、および DPDA 9169 ナチュラルとして入手し得るもののようなエチレン- エチルアクリレートコポリマー；ユニオン カーバイド社から入手し得る DQDA 6479 ナチュラル 7、DQDA 6832 ナチュラル7 のようなエチレン酢酸ビニル樹脂；E. Ｉ. デュポン社から商品名エルバサイト(Elvacite)として入手し得るポリブチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレートおよびポリメチルメタクリレートのようなメタクリレート樹脂等がある。さらに、ポリマーは、液体ベヒクル中に部分的に可溶性であるか、あるいは液体ベヒクル中に、例えば７５℃以上の昇温下では可溶性で、例えば約１０～約６５℃の周囲温度では不溶性であり得る。この場合の適当なポリマーの例には、塩素化ポリプロピレンのようなハロゲン化ポリオレフィン類、およびポリヘキサデセン、ポリオクタデセン等のポリオレフィン類がある。

【００３５】

存在するときの現像剤の固形部分の高分子成分は、本発明の液体現像剤の固形成分の約９５重量％までの任意の量で存在する。

【００３６】

さらに、本発明の液体現像剤は、導電促進剤も含有し得る。例えば、本発明の現像剤は、例えば、米国特許第４，０５９，４４４号に開示されているような第４級アンモニウム化合物を含有し得る。

本発明の液体現像剤は、選定したトナー粒子のタイプに適する任意の方法によって一般に調製し得る。例えば、本発明の現像剤は、各成分を加熱混合し、次いで、混合物をアトライター中で混合物の均質性が得られるまで磨砕することによって調製し得る。

一般に、像は、静電潜像を発生させ、この潜像を本発明の液体現像剤と接触させ、それによって像を現像せしめることによって本発明の液体現像剤により現像する。分極性液体現像方法に適する本発明の液体現像剤を用いる場合、その方法は、静電潜像を像形成部材上に発生させ、本発明の液体現像剤をアプリケーターに供給し、このアプリケーターを上記

潜像に十分に近づけて上記潜像が現像剤を像形成部材上に引き付けるようにし、それによって像を現像することを含む。さらに、像は、電子写真法またはイオノグラフ法により誘電性像形成部材上に発生させ、次いで、この像を現像し、必要に応じて、基体に転写させることもできる。必要ならば、転写像を、加熱、加圧、溶媒蒸気または紫外線のような感光性照射線への暴露、またはこれらの組合せによるような任意の適当な手段により基体に定着し得る。さらに、本発明の液体現像剤は、静電像を電子写真法またはイオノグラフ法により基体上に直接発生させ、次いで、現像した像のその後のさらなる基体への転写なしに現像するような、電子写真像の現像にも使用し得る。

【００３７】

本発明で調製したナノ寸法磁性粒子は、混合し必要ならば粉砕することによりまたはLarsonの米国特許第４，７６０，００９号に開示されているような他の公知の導入方法により、液体現像剤組成物中に含有させ得る。その方法は、ミリング、磨砕等により得る。かくして、含有させ像形成させた後に得られた像は、低バックグラウンドの高解像力を有し、磁性、カラー化、または磁性でカラー化されたものであり得る。

本発明の材料は、トナー組成物にも含有させ得、得られたトナー組成物は、本発明の磁性材料と適性なベヒクルまたはキャリヤーを含む。本発明の材料を含有させ得るトナー組成物は、当業者にとって自明であろう。本発明の材料は、米国特許第５，０４７，３０７号に開示されているような静電潜像を現像するための組成物用のトナーに含有させ得る。即ち、磁性－静電トナー組成物を調製し得る。

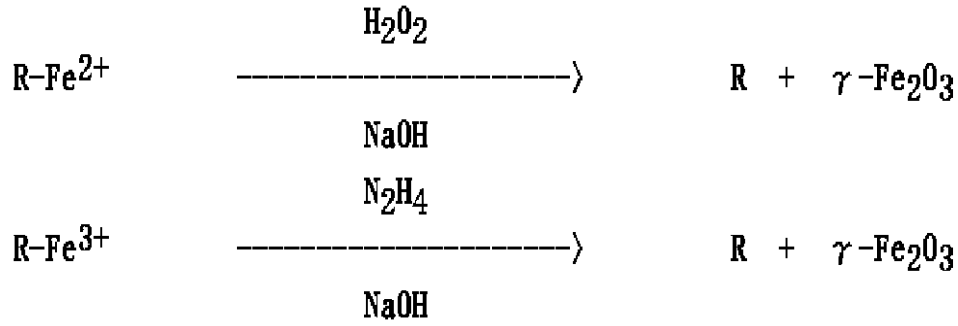
【００３８】

本発明の材料は、インクジェットインクのような液体インク組成物中でも使用し得、得られた組成物は、適性なベヒクルまたはキャリヤー中に本発明の材料を一般に含む。本発明の材料と一緒に用いるためのインク組成物、そのようなインク組成物の調製方法および使用方法は、当業者にとって自明であろう。本発明の材料は、インクジェット用途におけるような液体インク組成物、例えば、米国特許第５，１１４，４７７号に開示されたインクにおいても使用し得る。本発明で使用するインクジェット系は、熱、音響、静電、磁性系を含む。これらの系は、当業者にとって容易に理解し得るものである。１つの実施態様においては、本発明の材料は、後述の実施例５および６におけるようにして含有させ得る。このようにして調製した像は、磁性、カラー化、または磁性でカラー化したものであり得る。

本発明の材料は、磁性像キャラクター認識[Magnetic Image Character Recog-nition(MICR)]システムにおいても有用である。記録および読取りの両ヘッドを必要とする通常のMICRシステムと異なり、本発明の材料を用いる場合、読取りヘッドのみでよいキャラクターを形成させることが可能である。本発明の１つの実施態様においては、磁性インクは、例えば、磁場に供さない限り磁気特性を示さない材料である小切手上にプリントし得る。この材料はその後磁場に供した場合、磁性像が表れ電子読取り装置により認識されるであろう。

【００３９】

小粒子増産法の１つの好ましい実施態様においては、イオン交換樹脂をホストマトリックスとして用いて、酸化鉄を沈降させて磁性複合体を調製する。該樹脂は、イオン性官能基を有する不溶性の多孔質ネットワークからなり、約１～数百ミクロン範囲の直径を有する球状ビーズ形で入手し得る。該樹脂を、水溶性塩化第１鉄(II)または第２鉄(III)を用いて、水素またはナトリウムイオン形（交換可能な対イオン）から鉄イオン形に転化させる。転化させた樹脂を過酸化水素またはヒドラジンおよび希塩基で処理して、下記の等式（式中、Ｒは米国特許第４，４７４，８６６号に記載されているようなバルク樹脂を示す）で表せるような所望の生成物を得る：



【００４０】

上記の工程において、イオン交換樹脂をナトリウムイオン形に再生する。次いで、磁性複合体を上述の方法で数回循環させて所望レベルの磁性負荷を達成させる。

典型的な実施態様においては、イオン交換樹脂を、上述の手順により、水溶性鉄塩、希塩基および中庸な酸化剤で処理してイオン交換樹脂を磁性形に転化させる。次いで、樹脂を濾過により集め、乾燥させ、樹脂および酸化鉄を含む複合体としての使用のために備える。さらに、得られた材料は、前述したようなカラー用途のために、そのイオン交換特性を介して直接染色してもよい。ボールミリング形の複合体材料も同様に染色し得る。

本発明による磁性液体は、磁性液体トナーおよびカラー磁性液体トナーの調製用の基材を構成し得、さらに、液体インク組成物用の基材を構成し得る。カラー磁性液体トナーは、上述の方法で染色させた本発明による磁性液体を１成分として用いることによって調製し得る。これらのインクおよびトナーの調製方法は、当業者にとって自明であろう。

【００４１】

【実施例】

【比較例１】

乾燥生成物を、適当なガラスカバー〔１９０×１００mlパイレックス(Pyrex) 再結晶皿〕、３インチ（７．６２cm）の磁力攪拌棒およびコーニング(Corning) ホットプレート攪拌子を備えた4 リットルガラスビーカー中で適正成分を混合し反応させることによって調製した。イオン交換樹脂としては、J．T．ベーカー社から CGC-241、200-400 メッシュとして商業的に入手し得るスルホン化ポリスチレンを選定し、ナトリウム形として用いた。樹脂の洗浄および調製工程の間、ビーカーを水（脱イオン水）で満たし、内容物を攪拌した。混合物を静置して粒子を沈降させ、デカンデーションを行った。その後の調製手順は、硫黄対鉄比が３：１である材料を１バッチ得ることである。

４リットルビーカー内に、１．５ポンド（６８０ｇ）の CGC-241樹脂を、得られる溶出液が透明で殆ど無色となるまで脱イオン水で洗浄することによって種々の不純物を除去した後に装入した。続いて、樹脂を９５％のエタノールを含有する１Ｎの塩酸で洗浄し、次いで、得られる溶出液が無色で中性ｐＨを有するまで脱イオン水洗浄を行った。最終の洗浄は、１Ｎの希水酸化ナトリウム中で行い、再び、得られる混合物が中性ｐＨを有するまで脱イオン水洗浄を行った。

【００４２】

上記の洗浄後に得られた CGC-241樹脂を、今度は、２ポンド（９０２ｇ）の$Fe_3Cl_3 \cdot 6H_2O$を１リットルの水に加え３２cmのワットマン屈曲紙 No．2V により濾過することによって調製した塩化第２鉄溶液で処理した。この鉄溶液は、十分量の水と一緒に精製樹脂に直接加えてビーカーを実質的に完全に満たした。

次いで、得られた懸濁液を２時間攪拌させ、その後、溶液をデカンテーションし、得られた樹脂を脱イオン水で洗浄し、この洗浄を、シアン化カリウムの僅かに酸性の水溶液で処理したときに深赤色がないことよって決まるような流出液中に第２鉄イオンが無くなる（シアン化カリウムの僅かに酸性の水溶液で処理したときに深赤色がないことよって決まる）まで続行した。深赤色は、３価を有する鉄の数種のチオシアネート錯体の生成に由来する。

その後、樹脂を全容ビーカー中で３．８リットルの水に懸濁させ、攪拌し、換気フード内

で作動中のホットプレート上で６０℃に加熱した。イーストマン　コダック社からイーストマン(Eastman) 902 として入手し得るヒドラジン（９５％純度）１００mlを、懸濁液中に、温度を６０℃に保ちながら滴下により１時間に亘って添加した。この時間中に、懸濁液は褐色から黒色に変り、NH_3 が発生した。ヒドラジンの添加を終えたとき、８０ｇの水酸化ナトリウムを含有する１００mlの水を樹脂懸濁液に直接加え、次いで、約２４時間加熱攪拌させた。続いて、溶液をデカンテーションし、樹脂を中性ｐＨが得られるまで脱イオン水で洗浄した。

【００４３】

次に、樹脂を２リットルのガラスフリットフィルター内で回収し、乾燥炉内に１２０℃で約１６時間入れた。この時間中に、黒色樹脂は黄赤色に変わり、得られた今や酸化鉄を含有するビーズは、光学的に透明であり光沢性の外観を有していた。

磁性ポリマー樹脂の微細粉末を、２００～４００メッシュポリマービーズをミリングにより微細化することによって得た。乾燥基準で約５meq/g の総交換容量を有する樹脂においては、酸化鉄Fe_2O_3 の重量％負荷量は１２であった。室温において、この酸化鉄含有ポリマーは、約９emu/g の磁力強度を有し、磁力曲線においてなんらのヒステリシスがないことにより明白なように、超常磁性であった。

【００４４】

【実施例１】

比較例１で述べた方法に従って調製した２ml容量の３回処理鉄(III)(Fe^{3+})樹脂を、４オンス（１１３．４ｇ）の琥珀色ガラス瓶内の２４mlの脱イオン水と２８５ｇの１／８インチ（３．１７５mm）スチール球(316) に加えた。この混合物を、工業用ペイントシェーカー上で約４時間激しく振盪させた。次いで、得られた液体を、スチール球からデカンテーションし、集め、約２時間７５００rpm で遠心処理した。得られた透明液体を、デカンテーションし、総量約５mlに蒸発させて強磁性で安定な透明赤褐色液体を生成させた。得られたコロイドは、約－４０ミリボルトのジータ電位を示した。

【００４５】

【実施例２】

比較例１で述べた方法により調製した約２５ｇの１０回処理鉄(II)(Fe^{2+}) 樹脂を、１００mlの水と５００ｇの１／４インチ（６．３５mm）のスチール球（316)を含有する８オンス（２２６．８ｇ）のガラスジャー中で約４０分間約９０ft／分（２７．４m／分）でボールミリングさせた。得られた液体を、デカンテーションし、約３時間７５００rpm で遠心処理した。得られた透明液体を、デカンテーションし、総量約１０～２０mlに蒸発させて約８emu/g の磁力飽和モーメントを有する透明な濃赤色液体を得た。

【００４６】

【実施例３】

実施例１で述べたようにして調製した鉄(III)(Fe^{3+})負荷イオン交換樹脂を、０．８モルの塩化ニッケル水溶液で処理して樹脂上のカチオン交換部位にNi^{2+}を吸着させた。１００ml部の脱イオン水で数回洗浄して過剰の物理吸着Ni^{2+}を除去した後、樹脂を１０％ジメチルグリオキシン(DMG) のアルコール系溶液で洗浄したところ、樹脂は、明赤色に変わった。次いで、過剰のDMG を樹脂からエタノールで除去し、エタノール／水で、 DMGが洗浄液中に表れなくなるまで洗浄した。その後、鮮紅色の磁性樹脂（２ml容量）を実施例２で述べたようにして処理して、約８emu/g の磁力飽和モーメントを有する鮮明な色の赤色磁性液体を得た。

【００４７】

【実施例４】

比較例１で述べたようにして調製した４ml容量の３回処理鉄(III)(Fe^{3+})樹脂を、８オンス（２２６．８ｇ）の琥珀ガラス瓶内の６０mlの脱イオン水と６００ｇの１／８インチ（３．１７５mm）のスチール球（316)に加えた。混合物を、レッド- デビル(Red-Devil) ペイントシェーカー内で5 時間振盪させ、デカンテーションし、７５００rpm で２時間遠心処理した。次いで、液体を総量約６mlにゆっくりと蒸発させて、安定な磁性液体を得た。

その後、この液体を５インチ×５インチ（１２．７cm×１２．７cm）のガラス板上に注ぎ均一な被覆を行い蒸発乾固させた。得られたフィルムは、磁性であり、通常の室内光に対して透明であった。このフィルムは、磁場の存在下において（この場合、２０００ガウス）は平面偏波光の平面を回転させる点で、周知のファラデー回転効果を示した。

【００４８】

【実施例５】

２．５重量％の実施例１で調製した磁性材料、１５重量％のシクロヘキシルピロリドン（ニュージャージー州ウェイネの GAF社から入手）、１重量％のラウリル硫酸ナトリウム（ニュージャージー州フェアローンのフィッシャー　サイエンティフィック社から入手）および８１．５重量％のトルエンを含むインク組成物を、室温（２５℃）で各成分を一緒に混合し、攪拌して均質な溶液を得、濾過することによって調製した。このようにして調製したインクは、熱インクジェット試験装置に装填し得る。実質的なバックグラウンドの汚れのない優れた解像力を有する像を得ることができた。このようにして形成させた像は、磁性であり、前述の説明および図２において述べたようにして染料または顔料を含有させることによってカラー化し得る。

上記と同じ組成を有するが、１つのインクは０．１重量％のカルボワックス(CARBOWAX) M20（登録商標）〔分子量１８，０００を有するポリエチレンオキサイド／ビスフェノール-Aコポリマー（コネチカット州ダンバリーのユニオン　カーバイド社から入手）〕および２．４重量％のフラーレン(fullerene) とを含有し、第２のインクは０．３重量％のカルボワックス M20および２．２重量％のフラーレンとを含有する２つの追加のインクを調製し得た。カルボワックス M20はインクに室温で加え、得られた混合物を約５分間攪拌させて均質な溶液を得た。

【００４９】

【実施例６】

２．５重量％の実施例１の磁性材料１５重量％のエチレングリコール、０．３重量％のカルボワックス M20、および８２．２重量％の水とを含むインク組成物を、室温で各成分を一緒に混合し、約１０分間攪拌して均質な容液を得、濾過することによって調製した。このようにして調製したインクは、ジェッティング試験装置に装填した。実質的なバックグラウンドの汚れのない優れた解像力を有する像を得ることができた。このようにして形成させた像は、磁性であり、前述の説明および図２において述べたようにして染料または顔料を含有させることによってカラー化し得る。

【００５０】

【実施例７】

アルドリッチ　ケミカル社（ウィスコンシン州ミルウォーキー）から入手したドウェックス(Dowex、登録商標) 50X8-400イオン交換樹脂６０ｇを、バッチ方式で、濃HCl 、さらに、０．１NのNaOH、脱イオン水、メタノールで、最後に脱イオン水で洗浄した。

次いで、３５０mlのH_2O 中３８ｇの$BaCl_2$ を上記の洗浄樹脂に加え、混合物を2 時間攪拌させた。混合物を濾過し、上記の手順をもう１つの$BaCl_2$ 溶液バッチで繰り返した。混合物を濾過し、樹脂を、最初はフィルターを通して次はバッチ方式で、濾液がバリウム用の硫酸塩試験を用いてバリウムイオンについて陰性になるまで脱イオン水で洗浄した。次いで、樹脂を濾過し、４００mlのH_2O 中６０ｇのNa_2SO_4溶液を加えた。混合物を１．５時間攪拌した。樹脂を濾過し、大量の脱イオン水で洗浄し、１１０℃で一夜乾燥させて上記イオン交換樹脂中の$BaSO_4$ の超微細粒子の複合体を調製した。透過型電子顕微鏡により、樹脂中に懸濁した約５～１５nm粒度の硫酸バリウム粒子を観察した。バリウム元素分析は、予想通りの１／２のバリウム対硫黄（スルホネート）比を示した。

【００５１】

【実施例８】

ポリマー樹脂マトリックス中硫化銅の超微細粒子分散体を、ダウ　ケミカル社（ミシガン州ミッドランド）からのドウェックス(Dowex、登録商標) 50X8-400イオン交換樹脂を硝酸銅と可溶性硫化物との溶液で処理することによって形成させた。

６０ｇのドウェックス 50X8-400 を、前記比較例１で述べたようにして洗浄し、磁力攪拌器および攪拌棒を備えた５００mlのビーカーに入れた。次に、９０ｇの$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$を含有する３５０mlの水をビーカーに加え、内容物を１時間攪拌させた。次いで、樹脂を濾過し、上記手順を再び繰り返した。その後、樹脂を、脱イオン水で遊離の銅イオンが溶液中に見出せなくなるまで洗浄した。樹脂を粗ガラスフリット漏斗を用いて濾過し、約４００mlの水中８５ｇの$Na_2S \cdot 9H_2O$を含有する溶液中に再懸濁させ、室温で約１時間攪拌させた。次いで、得られた暗色樹脂を濾過し、大量の脱イオン水で過剰の可溶性硫化物がなくなるまで再洗浄した。ミクロトーム化樹脂の顕微鏡写真により、樹脂全体に亘って分散した２０nm以下のCuS 粒子を観察した。銅元素分析は、予想通りの１／２の硫化銅対スルホネート硫黄比を示した。

【００５２】

【実施例９】

周知の半導体であるCdS のナノ複合体を、実施例１の手順を追試することによって調製したが、$Cd(NO_3)_2$を硝酸銅の代わりに用いた。次いで、硫化銅をイオン交換樹脂中に沈降させ、実施例１で述べたようにして処理した。別の実験においては、CdS を、３００ｇの水中２５ｇの硫化アンモニウム$(NH_4)_2S$ の溶液を用いて沈降させた。次いで、得られた黄色／オレンジ色複合体を濾過し、脱イオン水で十分に洗浄して可溶性硫化物を除去した。樹脂をその後１１０℃で一夜乾燥させた。樹脂中の硫化カドミウム粒子は、処理条件にもよるが、約０．１～２０nm以上の粒度範囲であった。

【００５３】

【実施例１０】

ローム　アンド　ハース社（ペンシルベニア州フィラデルフィア）製のアンバーライト(Amberlite、登録商標）IRP-69イオン交換樹脂を、比較例１で述べたようにして洗浄し、磁力攪拌器および攪拌棒を備えた５００mlのビーカーに入れた。次に、樹脂を、３５０mlの水中に４０ｇの塩化マンガンを含有する溶液で処理して２時間攪拌させた。次いで、樹脂を濾過し、上記手順を再び繰り返した。その後、樹脂を、濾過し、大量の脱イオン水で十分に洗浄した。その後、樹脂を、５００mlのビーカー内の３００mlの脱イオン水中に懸濁させた。２５mlの脱イオン水中６ｇのNaOHを攪拌しながらビーカーに加えてｐＨを１４近くにした。次いで、懸濁液を、連続攪拌しながら、１０mlの３０％H_2O_2（脱イオン水で６０mlに希釈）を滴下法で加えて３０分間処理した。その後、樹脂を中性ｐＨまで洗浄し、濾過し、一夜１１０℃で乾燥させて、ポリマー中超微細粒子MnO_2の複合体を得た。樹脂中のMnO_2の粒度は、複合体のミクロトーム化サンプルの透過型電子顕微鏡により測定したとき、約０．２～２０nmの範囲であった。

【００５４】

【実施例１１】

６０ｇのドウェックス 50X8-400 イオン交換樹脂を、400 mlの脱イオン水中６０ｇの硝酸銀を含有する溶液中で１時間攪拌した。次いで、樹脂を濾過し、再び、上記の硝酸銀溶液で処理した。その後、樹脂を大量の脱イオン水で洗浄して痕跡量の銀イオンすべてを除去した。次に、樹脂を、４００mlの脱イオン水中５０ｇのNaClの塩化ナトリウム溶液中で1時間攪拌させた。次いで、樹脂を濾過し、真空デシケーター中で一夜乾燥させてポリマー樹脂中塩化銀のナノ複合体を生成させた。透過型電子顕微鏡およびＸ線回折は、２０nm未満の粒度の塩化銀を示した。

【００５５】

【実施例１２】

鉄(III)-SSPR Fe^{3+}

３７５ｇの$FeCl_3 \cdot 6H_2O$を、１．５リットルの脱イオン水に溶解させて、１リットルのSSPR樹脂（２．５リットルに希釈）に加えた。得られた懸濁液を１時間攪拌し、５リットルに希釈し、LAB-5 装置の保存用タンクに入れた。ロミコン
モデル HF-LAB-5 は、実験室用および工業用の液体流の濃縮または分離用の単一カートリッジホロファイバー限外濾過装置である。

ダイア濾過(diafiltration) を開始して過剰の塩化鉄と塩化水素を含まない懸濁液を洗浄した。約６０リットルの水道水を用い、洗浄に約２時間を要した。洗浄後、懸濁液は、５リットルサンプルとして回収し、交換が起こったことを示す暗黄褐色を呈した。
３０mlサンプルでの成功裏の試験後に、５リットル全サンプルを２つの４リットルビーカーに等分に分けて８０℃に加熱した。１２０mlの脱イオン水中に溶解させた２５ｇのNaOHを各ビーカーに２．７mlの９５％N_2H_4と一緒に加えた。

【００５６】

攪拌と加熱を続行し、その間に、懸濁液は、発泡しながら、黄褐色から黒色に変わった。各ビーカー内容物を水道水で３．５リットルに希釈したところ、ｐＨが１３から１２に変わった。懸濁液を LAB-5装置内に入れ、５０リットルの水道水で中性ｐＨまで１時間洗浄した。懸濁液を４．５リットルに濃縮し、 LAB-5装置から排出させた。殆どの樹脂は懸濁液中に残存したが、幾分かの沈降が見られた。小量の樹脂を、４００mlのサンプルを遠心し次いでデカンデーションすることによって取得し、１００℃で一夜乾燥させた後試験に使用した。樹脂の遠心処理は、樹脂の増大した密度のために最初の負荷後は実施可能であった。
ダイア濾過中、 LAB-5装置は、入口部分では２５psi(１．７６kg/cm^2) で、出口では５～７psi(０．３５～０．４９kg/cm^2) で操作して約２０psi(１．４１kg/cm^2) の膜間圧力差を維持した。入口および出口圧並びに浸透液容量は、膜の流出速度についての観察としての処理中の時間の関数として測定しところ、約７６ガロン／平方フィート／日（３２．０６リットル／m^2 ／日）であった。使用後、装置を、“ROMICON ^{TM} Model HF-LAB-5 Ultrafiltration System with Rever-se Flow," Operating Instruction Manual, Romicon, Inc., Woburn, MA 01801 の11-15 頁に記載されているような標準の洗浄手順を用いて０．５％NaOHで洗浄した。

【００５７】

SSPR Fe^{3+} (Fe^{3+} で負荷させた低光学濃度磁性材料）は、黒色の光沢製の物質に乾燥し、サブミクロン樹脂ビーズからなるより細かい凝集物に容易に破砕される。７０倍でのサンプル試験は、良好な光学的性質の低光学濃度の材料を示し、この材料は、透過光により赤色であり、大ビーズFe^{3+}材料に似るよりも大ビーズFe^{2+}材料（Fe^{2+}イオンで負荷させた低光学濃度の磁性材料）に似ていた。
SSPR Fe^{3+} サンプルは、図５の電子顕微鏡写真で示すように２成分である。第１成分は、１つのサンプルを負荷させる前に SEM分析で測定したときの特徴と同じ特徴を有する樹脂ビーズの個々のサブミクロン粒子(1) からなる。第２成分は、７５～２５０オングストロームの粒度範囲の個々の微結晶(2) からなる。後者は、大ビーズFe^{2+}材料に分散させた (γ)-Fe_2O_3 粒子と同一のようである。
２００KXでの樹脂ビーズの TEM分析は、直径で５０Å未満の結晶性粒子の分散体を示した。ビーズの内側の粒子の解像は、フィリップス(Phillips) EM400T 電子顕微鏡を用いて 660KXで得た。４つのビーズの TEM写真を図６に示す。内部微結晶は、直径で約１５Åであり、樹脂全体に亘って比較的均一に分散している。

【００５８】

サンプルのエネルギー分散性Ｘ線分析(EDAX)は、両成分が鉄を含有していることを示した。サンプルのＸ線回折図は、 (γ)-Fe_2O_3 のＸ線回折図と一致していた。γ形への転化後の樹脂の分析は、８．３％の鉄を示し、転化中に鉄の損失がなかったことを示した。この数値は、８．７％の鉄が期待される樹脂の公称容量の５．１meq ／日／ｇに近い。本サンプルにおいては、外側微結晶は、似ている大ビーズFe^{2+}材料とおよそ同じ粒度、形状および組成の粒子を含有するSSPR Fe^{3+} 樹脂の光学特性を示す。
最初の負荷後の本サンプルの磁力飽和モーメントは、７．２emu/g であった。これらの材料の磁力飽和モーメントは、小粒子磁性効果故に、γ鉄への完全転化を想定したときの樹脂に鉄含有量から予想される磁力飽和モーメントよりも通常小さい。本ケースにおいては、極めて小さい内側微結晶が、表面スピンの分布にもよるが、樹脂のモーメントに加減し得る。

本サンプルの磁力ヒステリシス曲線は、２５０Å範囲の（γ）-Fe_2O_3 を含有する大ビーズFe^{2+}材料において得られるそれと同じようである。８１ 0e のネット保磁力が観察され外側微結晶の粒度と一致していた。本サンプルの残留磁気は１０マックスウェル(Maxwell)であった。明らかに、本サンプルにおいては、外側微結晶は、SSPR Fe^{3+} 樹脂の磁力および光学特性を示している。単ドメイン対多ドメイン粒子の分布をコントロールすることにより、樹脂の磁力特性の微細な調整を可能にする。即ち、単ドメイン粒子の超常磁性貢献故のネット保磁力と高初期透過性を有する材料が可能である。

【００５９】

【実施例１３】

２．５重量％の比較例１で調製した磁性材料、１５重量％のシクロヘキシルピロリドン（ニュージャージー州ウェイネの GAF社から入手）、１重量％のラウリル硫酸ナトリウム（ニュージャージー州フェアローンのフィッシャー サイエンティフィック社から入手）および８１．５重量％のトルエンを含むインク組成物を、各成分を室温（２５℃）で一緒に混合し、攪拌して均質な溶液を得、濾過することによって調製した。このようにして調製したインクは、熱インジェット試験装置に装填し得る。実質的なバックグラウンドの汚れのない優れた解像力を有する像を得ることができた。このようにして形成させた像は、磁性であり、前述の説明および図７において述べたようにして染料または顔料を含有させることによってカラー化し得る。

上記と同じ組成を有するが、１つのインクは０．１重量％のカルボワックス(CARBOWAX) M20（登録商標）〔分子量１８，０００を有するポリエチレンオキサイド／ビスフェノール-Aコポリマー（コネチカット州ダンバリーのユニオン カーバイド社から入手）〕および２．４重量％のフラーレン(fullerene) とを含有し、第２のインクは０．３重量％のカルボワックス M20および２．２重量％のフラーレンとを含有する２つの追加のインクを調製し得た。カルボワックス M20はインクに室温で加え、得られた混合物を約５分間攪拌させて均質な溶液を得た。

【００６０】

【実施例１４】

２．５重量％の比較例１の磁性材料１５重量％のエチレングリコール、０．３重量％のカルボワックス M20、および８２．２重量％の水とを含むインク組成物を、室温で各成分を一緒に混合し、約１０分間攪拌して均質な容器を得、濾過することによって調製した。このようにして調製したインクは、ジェッティング試験装置に装填した。実質的なバックグラウンドの汚れのない優れた解像力を有する像を得ることができた。このようにして形成させた像は、磁性であり、前述の説明および図７において述べたようにして染料または顔料を含有させることによってカラー化し得る。

【図面の簡単な説明】

【図１】図１は、低光学濃度フェロ液体の各調製工程のフローチャート図である。

【図２】図２は、樹脂マトリックスの直接カラー化を示す。

【図３】図３は、Fe_2O_3 粒子を含有する磁性低光学濃度樹脂ビーズの写真図である。

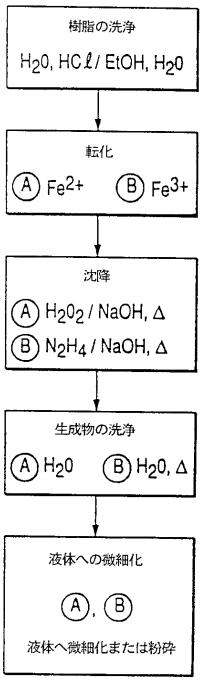
【図４】図４は、ホロファイバー限外濾過の説明である。

【図５】図５は、粒度による膜分離用途を示す。

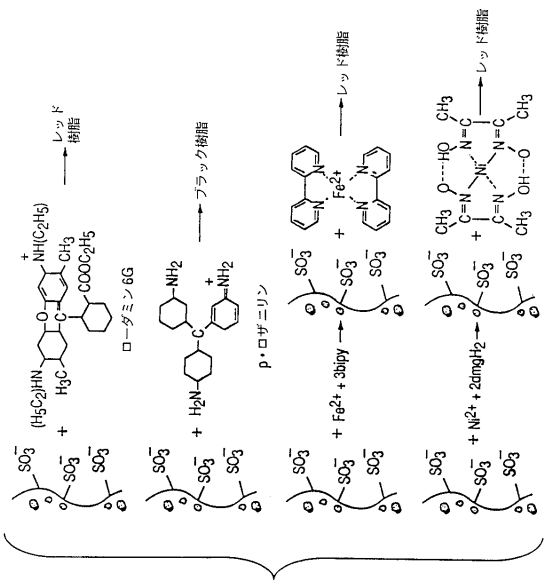
【図６】図６は、SSPR Fe^{3+} 樹脂の透過型電子顕微鏡写真図である（倍率：５０KX；１cm＝２００nm）。

【図７】図７は、SSPR Fe^{3+} 樹脂の透過型電子顕微鏡写真図である（倍率：６００KX；１cm＝１５０Å）。

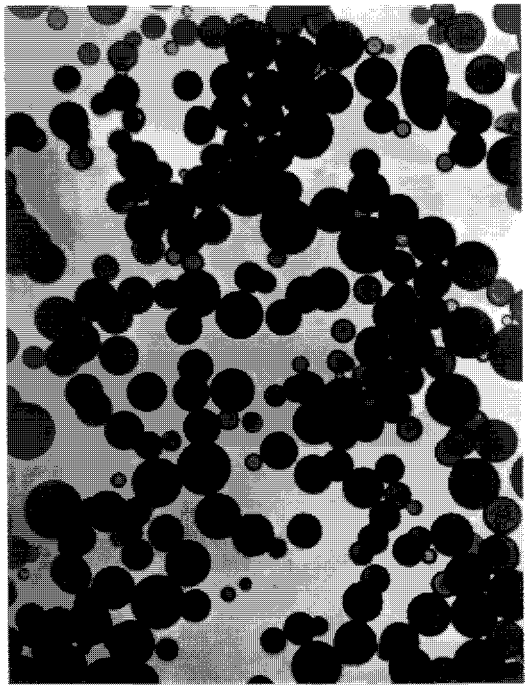
【図１】


樹脂の洗浄
H_2O, HCℓ / EtOH, H_2O
転化
Ⓐ Fe^{2+} Ⓑ Fe^{3+}
沈降
Ⓐ H_2O_2 / NaOH, Δ
Ⓑ N_2H_4 / NaOH, Δ
生成物の洗浄
Ⓐ H_2O Ⓑ H_2O, Δ
液体への微細化
Ⓐ, Ⓑ
液体へ微細化または粉砕

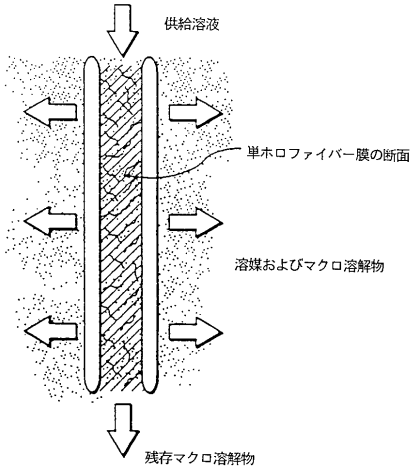
【図２】


レッド樹脂
ローダミン 6G
ブラック樹脂
p・ロザニリン
レッド樹脂
+ Fe^{2+} + 3bipy
レッド樹脂
+ Ni^{2+} + 2dmgH$_2$

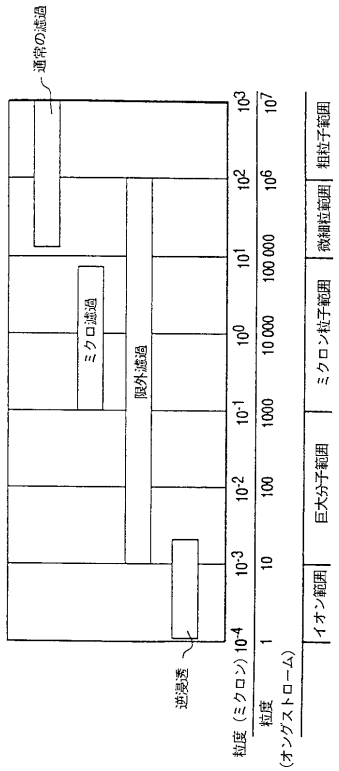
【図３】



【図４】


供給溶液
単ホロファイバー膜の断面
溶媒およびマクロ溶解物
残存マクロ溶解物

【図５】


通常の濾過
ミクロ濾過
限外濾過
逆浸透
粒度（ミクロン）
粒度
（オングストローム）
イオン範囲
巨大分子範囲
ミクロン粒子範囲
微細粒範囲
粗粒子範囲

【図６】



【図７】



フロントページの続き

(74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
(72)発明者 ロナルド ジオロ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 １４５８０ ウェブスター インペリアル ドライヴ １２０６

審査官 鈴木 雅雄

(56)参考文献 特開平０５－１４０４９２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１００１５０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－１０８４７８（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２２６１７４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－１４６１１１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０６８９０６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03G 9/12