

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6656066号  
(P6656066)

(45) 発行日 令和2年3月4日 (2020. 3. 4)

(24) 登録日 令和2年2月6日 (2020. 2. 6)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 257/02 (2006. 01)

C O 8 F 257/02

C O 9 D 11/00 (2014. 01)

C O 9 D 11/00

G O 3 G 9/087 (2006. 01)

G O 3 G 9/087 3 2 5

G O 3 G 9/093 (2006. 01)

G O 3 G 9/093

G O 3 G 9/097 (2006. 01)

G O 3 G 9/097 3 6 8

請求項の数 18 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-82488 (P2016-82488)  
 (22) 出願日 平成28年4月15日 (2016. 4. 15)  
 (65) 公開番号 特開2016-210970 (P2016-210970A)  
 (43) 公開日 平成28年12月15日 (2016. 12. 15)  
 審査請求日 平成31年4月8日 (2019. 4. 8)  
 (31) 優先権主張番号 14/706, 027  
 (32) 優先日 平成27年5月7日 (2015. 5. 7)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 596170170  
 ゼロックス コーポレーション  
 XEROX CORPORATION  
 アメリカ合衆国 コネチカット州 068  
 51-1056 ノーウォーク メリット  
 7 201  
 (74) 代理人 110001210  
 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所  
 (72) 発明者 ヴァレリー・エム・ファルジア  
 カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ  
 7ヴィ8 オークビル リンドハースト・  
 ドライブ 2468

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタロアイオノマーポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともスチレン及び(メタ)アクリレートを含むポリマーコア樹脂を含み、任意に金属を含むコアと、

金属イオンアイオノマー樹脂を含むシェルと、

を含み、

前記シェルを形成する前記金属イオンアイオノマー樹脂が、少なくともスチレン及び(メタ)アクリレートを含むポリマーを含み、当該ポリマーが、重合により当該ポリマー中に組み込まれる銀アクリレートモノマーを含む、複合ナノ粒子。

【請求項 2】

前記ポリマーコア樹脂が、スチレンアクリレート、スチレンブタジエン、スチレンメタクリレートおよびそれらの組み合わせから選択される 1 つ以上のモノマーを含む、請求項 1 記載の複合ナノ粒子。

【請求項 3】

前記ポリマーコア樹脂が、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート)、ポリ(スチレン-1, 3-ジエン)、ポリ(スチレン-アルキルメタクリレート)、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート-アクリル酸)、ポリ(スチレン-1, 3-ジエン-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アルキルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(アルキルメタクリレート-アルキルアクリレート)、ポリ(アルキルメタクリレート-アリールアクリレート)、ポリ(アリールメタクリレート-アルキルアクリレート)、ポリ(アルキルメタクリレ

10

20

ート - アクリル酸)、ポリ(スチレン - アルキルアクリレート - アクリロニトリル - アクリル酸)、ポリ(スチレン - 1, 3 - ジエン - アクリロニトリル - アクリル酸)、ポリ(アルキルアクリレート - アクリロニトリル - アクリル酸)、ポリ(スチレン - ブタジエン)、ポリ(メチルスチレン - ブタジエン)、ポリ(メチルメタクリレート - ブタジエン)、ポリ(エチルメタクリレート - ブタジエン)、ポリ(プロピルメタクリレート - ブタジエン)、ポリ(ブチルメタクリレート - ブタジエン)、ポリ(メチルアクリレート - ブタジエン)、ポリ(エチルアクリレート - ブタジエン)、ポリ(プロピルアクリレート - ブタジエン)、ポリ(ブチルアクリレート - ブタジエン)、ポリ(スチレン - イソプレン)、ポリ(メチルスチレン - イソプレン)、ポリ(メチルメタクリレート - イソプレン)、ポリ(エチルメタクリレート - イソプレン)、ポリ(プロピルメタクリレート - イソプレン)、ポリ(ブチルメタクリレート - イソプレン)、ポリ(メチルアクリレート - イソプレン)、ポリ(エチルアクリレート - イソプレン)、ポリ(プロピルアクリレート - イソプレン)、ポリ(ブチルアクリレート - イソプレン)、ポリ(スチレン - プロピルアクリレート)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート)、ポリ(スチレン - ブタジエン - アクリル酸)、ポリ(スチレン - ブタジエン - メタクリル酸)、ポリ(スチレン - ブタジエン - アクリロニトリル - アクリル酸)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート - アクリル酸)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート - メタクリル酸)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート - アクリロニトリル)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート - アクリロニトリル - アクリル酸)、ポリ(スチレン - ブチルメタクリレート)、ポリ(スチレン - ブチルメタクリレート - アクリル酸)、ポリ(ブチルメタクリレート - ブチルアクリレート)、ポリ(ブチルメタクリレート - アクリル酸)、ポリ(アクリロニトリル - ブチルアクリレート - アクリル酸)およびそれらの組み合わせからなる群から選択される何れかを含む、請求項 1 記載の複合ナノ粒子。

【請求項 4】

前記金属イオンアイオノマー樹脂の金属が、銀を含む、請求項 1 記載の複合ナノ粒子。

【請求項 5】

前記シェル金属イオンアイオノマー樹脂が、銀アクリレートモノマー、銀メタクリレートモノマー、およびそれらの組み合わせから選択される銀複合モノマーを含む、請求項 1 記載の複合ナノ粒子。

【請求項 6】

前記シェル金属イオンアイオノマー樹脂が銀複合モノマーを含み、前記銀複合モノマーが、前記シェル金属イオンアイオノマー樹脂のモノマー合計に対し約 0.01 重量%から約 10 重量%の量、前記シェル金属イオンアイオノマー樹脂中に存在する、請求項 5 記載の複合ナノ粒子。

【請求項 7】

前記シェルを構成する樹脂が、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ジアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、スチレン、メタクリル酸、ジメチルアミノエチルメタクリレート、およびそれらの組み合わせから選択されるモノマーをさらに含む、請求項 5 記載の複合ナノ粒子。

【請求項 8】

前記複合ナノ粒子の径 ( $D_{50}$ ) が、約 10 nm から約 200 nm のサイズである、請求項 1 記載の複合ナノ粒子。

【請求項 9】

前記コアを構成する樹脂が、銀アクリレートモノマー、銀メタクリレートモノマー、およびそれらの組み合わせから選択される銀複合モノマーを含む、請求項 1 記載の複合ナノ粒子。

【請求項 10】

請求項 1 記載の複合ナノ粒子を含むラテックス。

【請求項 11】

前記コア樹脂が、金属を含む、請求項 10 記載のラテックス。

## 【請求項 12】

前記ポリマーコア樹脂が、スチレンアクリレート、スチレンブタジエン、スチレンメタクリレートおよびそれらの組み合わせから選択される 1 つ以上のモノマーを含む、請求項 10 記載のラテックス。

## 【請求項 13】

前記ポリマーコア樹脂が、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン)、ポリ(スチレン-アルキルメタクリレート)、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート-アクリル酸)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アルキルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(アルキルメタクリレート-アルキルアクリレート)、ポリ(アルキルメタクリレート-アリールアクリレート)、ポリ(アリールメタクリレート-アルキルアクリレート)、ポリ(アルキルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(アルキルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(メチルスチレン-ブタジエン)、ポリ(メチルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(エチルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(プロピルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(ブチルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(メチルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(エチルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(プロピルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(ブチルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(スチレン-イソブレン)、ポリ(メチルスチレン-イソブレン)、ポリ(メチルメタクリレート-イソブレン)、ポリ(エチルメタクリレート-イソブレン)、ポリ(プロピルメタクリレート-イソブレン)、ポリ(ブチルメタクリレート-イソブレン)、ポリ(メチルアクリレート-イソブレン)、ポリ(エチルアクリレート-イソブレン)、ポリ(プロピルアクリレート-イソブレン)、ポリ(ブチルアクリレート-イソブレン)、ポリ(スチレン-プロピルアクリレート)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート)、ポリ(スチレン-ブタジエン-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン-メタクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-メタクリル酸)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-アクリロニトリル)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブチルメタクリレート)、ポリ(スチレン-ブチルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(ブチルメタクリレート-ブチルアクリレート)、ポリ(ブチルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(アクリロニトリル-ブチルアクリレート-アクリル酸)およびそれらの組み合わせからなる群から選択される何れかを含む、請求項 10 記載のラテックス。

## 【請求項 14】

前記シェルを構成する樹脂が、銀アクリレートモノマー、銀メタクリレートモノマー、およびそれらの組み合わせから選択される銀複合モノマーを含む、請求項 10 記載のラテックス。

## 【請求項 15】

請求項 10 記載のラテックスを含む製造品目。

## 【請求項 16】

インクまたはトナーを含む、請求項 15 記載の製造品目。

## 【請求項 17】

前記トナーが、任意のワックスまたは任意の着色剤、またはそれら両方を含む、請求項 15 記載の製造品目。

## 【請求項 18】

二次元画像または構造体を含む、請求項 15 記載の製造品目。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

20

30

40

50

## 【0001】

本開示は、例えば、コア・シェル有機/無機ナノ粒子に使用される金属イオンと共にスチレン/アクリレートポリマー樹脂と、例えば、アイオノマーを含むシェルとを含む重合法に関する。前記アイオノマーは、トナーを製造するのに使用され得る。

## 【背景技術】

## 【0002】

抗菌剤および（熱および電気）伝導特性のために、ポリマーマトリクス中にナノ金属を組み込むことに関心が高まっている。無機（すなわち、銀、金、銅等）系と有機（ポリマー）系との両方からの特性を組み合わせることにより、新規な複合製品が生成されることができ、抗菌用途、熱および電気伝導用途等に拡大した用途を見出すことができる。

10

## 【0003】

金属は、感染を予防および処置する医療に使用されてきた。近年、その技術は、感染性疾患の伝染を予防し、ならびに、病害菌、例えば、*Staphylococcus* および *Salmonella* を殺菌する消費製品に適用されてきた。通常、抗菌特性を有する貴金属、金属イオン、金属塩または金属イオンを含む化合物が、表面に抗菌特性を付与するために、表面に適用され得る。前記表面が有害な微生物に接種された場合、前記抗菌性の金属イオンまたは金属錯体は、有効濃度において、それらの微生物の増殖を遅延または防止する。

## 【0004】

抗菌コーティングに関して、コロイド状の銀が、細菌、菌類およびウイルスの代謝酵素を無効にする触媒として機能するのが示されている。多くの病原体が、ごく微量の銀の存在下において効果的に除去され得る。実際に、コロイド状の銀は、650種類より多くの病原体に対して有効である。抗生物質と異なり、銀に対する耐性株は、今のところ特定されていない。

20

## 【0005】

対象となる別の領域は、金属の熱および/または電気伝導特性を使用する製品における複合樹脂の使用である。それらには、インク、トナー、バイオセンサ材料、複合繊維、低温超電導材料、化粧品および電子部品があげられる。3D印刷およびインクジェット堆積等の方法は、機能性複合樹脂を操って、基板または選択デバイスを形成するのに使用され得る。

30

## 【0006】

ポリマー/金属ナノ構造化材料を製造するための従来法は、ポリマーマトリクスとの金属ナノ粒子の熔融混合または押出成形を必要とし、文献において報告されているように、多くの場合、（*ex situ*とも呼ばれる）凝集した金属粒子をもたらす。

## 【0007】

マトリクス上での金属塩の溶解および還元またはポリマー合成中での同時組込みを含む、ポリマーマトリクス中での金属ナノ粒子の *in situ* 合成を使用する新たな方法がゆっくり出てきている。前記ポリマーマトリクスは、分散した金属ナノ粒子を維持し、ならびに、化学的および機械的安定性を全体として保持する役割を有する。国際公開第2013/026961号パンフレットには、アイオノマー、例えば、抗菌非晶性アイオノマー組成物を得るための方法が記載されている。ここで、少なくとも1つのアミン官能性ポリマーが、ハロゲン化銀と反応する。前記金属は、ポリマーの形成後に前記ポリマーに組み込まれるが、ポリマー形成中には組み込まれない。

40

## 【0008】

金属イオンが合成中のポリマー骨格内に組み込まれる、新規な方法および複合バインダー樹脂に対する必要性が残っている。金属イオン（メタ）アクリレートモノマーがスチレン/モノマーと重合されて樹脂を形成する、アイオノマー複合樹脂およびそのコア/シェルナノ粒子が記載される。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

50

## 【0009】

本開示は、金属イオン複合アイオノマー樹脂、複合コア-シェルナノ粒子におけるその使用、アイオノマー樹脂および複合ナノ粒子を調製するための方法ならびにその複合バインダー樹脂を含む品目を記載する。実施形態において、前記アイオノマースチレン/アクリレート樹脂は、少なくとも1つの金属イオンを含む。実施形態において、前記複合ナノ粒子は、少なくとも1つのスチレン/アクリレートポリマーコア樹脂を含み、任意に金属を含むコアと、金属イオン含むシェルとを含み、実施形態において、スチレン/アクリレート-金属イオンアイオノマー樹脂またはナノ粒子を含む。実施形態において、金属イオンおよび/またはナノ粒子は、還元反応により含まれる。

## 【課題を解決するための手段】

10

## 【0010】

実施形態において、前記コア樹脂が、少なくとも1つのスチレンモノマー、少なくとも1つのアクリレートモノマー、任意に連鎖移動剤、任意に分岐剤、任意に金属イオンおよび任意に開始剤を含むエマルジョンから重合されることができ、金属イオン、例えば、樹脂を含むシェルが、コア粒子の表面上に重合され、前記シェル樹脂が、少なくとも1つの金属イオン、任意の連鎖移動剤、任意の分岐剤および任意の開始剤を含むアクリレート/スチレンエマルジョンを含む、複合ナノ粒子を調製するための方法が提供される。実施形態において、金属は、コア粒子表面上またはコア-シェル粒子上で還元される。

## 【0011】

実施形態において、前記複合アイオノマーナノ粒子を含む品目が提供される。前記品目としては、生化学センサ、光学検出器、抗菌剤、布地、燃料電池、機能性スマートコーティング、太陽電池、化粧品、電子部品、繊維または低温超電導材料があげられる。実施形態において、前記複合ナノ粒子は、バインダー樹脂であり、前記品目は、水性インク、乾式インク、トナー粒子、抗菌コーティング、添加剤、仕上り剤、塗料または三次元印刷用の複合体である。前記複合ナノ粒子およびそれらのナノ粒子を含む品目は、抗菌特性、熱および電気伝導特性ならびに/または良好な熱安定性を示す。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0012】

## A) 序論

本開示は、少なくとも1つの金属イオンを含むスチレン/アクリレートバインダー樹脂を提供する。実施形態において、前記バインダー樹脂は、少なくとも1つの金属イオンアクリレートまたはメタクリレートモノマーを含み、少なくとも1つの金属イオンアクリレートまたはメタクリレートモノマーの重合により合成される、アクリレート/スチレンアイオノマーである。実施形態において、前記バインダー樹脂は、スチレン/アクリレートポリマー樹脂のコアと、複合スチレン/アクリレートアイオノマー樹脂を含むシェルとを含む複合ナノ粒子である。実施形態において、金属は、前記コア、前記シェルまたは両方により還元される。それらのバインダー樹脂は、抗菌性であり、熱および電気伝導性または熱安定性を含み、例えば、インク（水性および乾式）、トナー、センサ（バイオおよび化学）、抗菌コーティング、塗料、電子部品、三次元印刷用複合体、添加剤、仕上り剤、太陽電池、燃料電池等の範囲の品目の調製および/または製造における用途を見出す。

30

40

## 【0013】

シェル、例えば、金属または還元金属を含む樹脂は、例えば、コア粒子の表面全体またはその一部を覆っていてもよい。したがって、シェルは、前記粒子の外側表面全体を包含することができ、これにより、コア粒子を被包することができ、または、例えば、コア表面上の部位において、可変サイズの分離されたパッチ、島等として見出されることができ。

## 【0014】

実施形態において、前記金属イオン複合モノマーは、銀アクリレートまたは銀メタクリレートである。銀は、抗菌特性について公知であるが、任意の抗菌特性を有する銀について、一般的には、銀は、イオン化されなければならない (Lok et al., J B

50

iol Inorg Chem, 12:527-534, 2007; Rai et al., Biotech Adv, 27:76-83, 2009)。イオン化していない銀は、多くの場合、不活性である (Guggenbichler et al., Infect 27, Suppl 1: S16-23, 1999)。銀原子は、酵素中のチオール基 (-SH) に結合して、前記酵素の不活性化をもたらすと考えられる。銀は、膜透過エネルギーの生成およびイオン輸送に関係する、細胞膜中のチオール含有化合物と安定した S-Ag 結合を形成する (Klueh et al., J Biomed Mater Res 53:621-631, 2000)。銀は、ジスルフィド結合 (R-S-S-R) の形成をもたらす触媒的酸化反応に関与し得るとも考えられる。銀は、細胞中の酸素分子とチオール基の水素原子との間の反応を触媒し、生成物として水が放出され、2つのチオール基が、ジスルフィド結合により互いに共有結合することになる (Davies & Etris, Catal Today 26:107-114, 1997)。さらに、銀イオンは、細胞と相互作用して、細胞膜電位を不安定化し、細胞内アデノシン三リン酸 (ATP) レベルを低下させ、細胞死をもたらす場合がある (Mukherjee et al., Theran 2014; 4(3):316-335)。

#### 【0015】

銀は、電気および熱伝導特性についての公知である。銀の電気および熱伝導性は、全ての金属の中で最も高い。

#### 【0016】

実施形態において、銀アクリレートおよび銀メタクリレートモノマーは、銀イオン源、例えば、銀塩によるアクリル酸またはアクリル酸メチルの中和により形成される。その例では、アクリル酸またはアクリル酸メチルの水溶液が調製され、銀塩、例えば、硝酸銀の水溶液が添加される。複合モノマーが形成されると、前記複合体は、例えば、沈殿により精製され、乾燥されてもよいし、または、更なる使用のためにエマルジョンに調製されてもよい。銀アクリレートモノマーを得るための他の方法が利用可能であり得る。なお、それらの試薬は、市販されており、例えば、Gelest, Inc., PAからの銀メタクリレート (CAS No. 16631-02-0) および銀アクリレート (CAS No. 5651-26-3) である。

#### 【0017】

実施形態において、銀アクリレートモノマーは、重合により、すなわち、別のモノマーに共有結合して、ポリマー骨格を形成するモノマーとして、スチレン/アクリレートポリマー中に組み込まれる。実施形態において、本複合アイオノマーは、反応器中でのエマルジョン重合により調製される。この場合、少なくとも1つの銀アクリレートモノマー、スチレン/アクリレートコモノマー、任意の分岐剤および任意の連鎖移動剤のエマルジョンが、界面活性剤の加熱された水溶液に添加される。平衡に達した後、開始剤溶液が、加熱された反応器に添加されることができ、完了するまで重合が進行する。前記複合アイオノマーを含むラテックスの形成は、単離中に行われてもよい。この場合、前記アイオノマーは、任意に、更なる使用のために洗浄/スクリーニング/乾燥されてもよいし、または、ラテックスは、例えば、複合ナノ粒子、または、インクもしくはトナー等の品目の製造のため更なる樹脂系材料の多段階合成/重合として調製されてもよい。

#### 【0018】

例えば、エマルジョン重合による、アイオノマー中への銀モノマーの組込みは、ラテックス複合体の安定性を改善し、前記複合体からの銀イオンの制御放出も可能にする。さらに、ポリマー骨格は、銀イオンがポリマー骨格に本質的に結合しており、同ポリマー骨格と一体化しているため、および、センサまたは抗菌用途のためにポリマー骨格に沿って銀イオンが厳密に配置させられているため、銀イオンが凝集するのを防止する。イオン性ポリマーマトリクスは、ポリマー骨格に沿って戦略的に展開され得る、銀イオンの大きな活性表面積を提供する。例えば、銀イオンは、環境に対する金属イオンのより良好な曝露のために、コア-シェルナノ粒子の外側シェル上に位置することができる。

#### 【0019】

実施形態において、コアが、スチレン/アクリレート樹脂を含むことができ、任意に金属を含み、シェルが、少なくとも1つの複合スチレン/アクリレート-金属イオンポリマー樹脂、例えば、上記された銀アイオノマーを含む、複合コア/シェルナノ粒子が提供される。コアは、アクリレートおよびスチレンモノマーの重合、例えば、エマルジョン重合により調製されてもよい。シェル樹脂は、上記されたように調製されてもよく、ついで、コア粒子のエマルジョンに添加されて、コア樹脂粒子を被包しているシェルを形成する。実施形態において、シェル樹脂は、コア粒子上に合成される。この場合、適切なシェルモノマーおよび開始剤が、前記コア粒子に添加される。実施形態において、金属イオンは、樹脂上またはコア粒子上で還元されて、それらの上にシェルを形成する。実施形態において、金属は、コア形成中に還元することができる。実施形態において、金属は、コア上で還元され得る。実施形態において、金属は、シェル上で還元され得る。

10

#### 【0020】

実施形態において、複合ナノ粒子を調製するための方法が提供される。同方法は、エマルジョン重合ラテックス中でコア粒子を形成し、続けて、前記コア粒子表面上でシェル樹脂を重合することを含む。この場合、コアは、スチレン/アクリレート樹脂を含むことができ、シェルは、少なくとも1つの複合スチレン/アクリレート-金属イオンポリマー樹脂を含むことができる。実施形態において、コアモノマー（スチレンモノマー、アクリレートモノマー、任意の連鎖移動剤および任意の分岐剤）のエマルジョンが、水性界面活性剤の加熱された溶液に添加され、続けて、開始剤が添加される。コア反応物質は重合されて、任意に金属を含むコアスチレン/アクリレート粒子を形成する。シェル樹脂は、シェルモノマーの添加、続けて、開始剤の添加によりコア粒子上に重合され得る。コア粒子を部分的に覆うまたは被包するシェル層の添加後、複合ナノ粒子は、任意に、その後の使用のために、洗浄/スクリーニング/乾燥されてもよいし、または、ラテックスは、例えば、インクもしくはトナー等の品目の製造のための更なる樹脂系材料の多段階合成/重合として調製されてもよい。実施形態において、コアおよびシェルの両方が、金属イオン樹脂を含む。

20

#### 【0021】

実施形態において、1) 少なくとも1つの金属イオンアクリレートモノマーを含む複合アイオノマー、および/または、2) コアがスチレン/アクリレート樹脂を含み、金属を含むことができ、シェルが少なくとも1つの複合スチレン/アクリレート-金属イオンアイオノマーを含む複合コア/シェルナノ粒子のいずれかまたは両方を含む品目が提供される。品目は、生化学センサ、光学検出器、抗菌剤、布地、燃料電池、機能性スマートコーティング、太陽電池、化粧品、電子部品、繊維、低温超電導材料等から選択され得る。実施形態において、複合ナノ粒子および/または複合スチレン/アクリレートアイオノマー樹脂は、インク（水性および乾式）、トナー、抗菌コーティング、添加剤、仕上げ剤、塗料、三次元印刷用の複合体等中の樹脂として使用される。

30

#### 【0022】

##### B) 定義

本願明細書で使用する場合、量に関して使用される修飾語である「約」は、記載された値を含み、文脈により規定される意味を有する（例えば、それは、特定量の測定に関連する少なくともある程度の誤差を含む。）。実施形態において、当該用語は、記載された値から約10%未満の変量を含む。範囲について使用される場合、前記修飾語である「約」は、2つの終点の絶対値により定義される範囲を開示すると考えられるべきである。例えば、「約2から約4」の範囲は、「2から4」の範囲も開示する。

40

#### 【0023】

ここで使用する場合、「金属アクリレート」、例えば、「銀アクリレート」は、ポリマーに使用するための少なくとも1つの金属原子、例えば、銀原子を含むアクリレートモノマー、例えば、銀を含むポリマーのためのモノマーである銀アクリレートおよび銀メタクリレートについて集合的である。

#### 【0024】

50

本願明細書で使用する場合、前記「抗菌」の用語は、細菌増殖を阻害または破壊するための組成物の特性を意味する。すなわち、抗菌特性を含むトナー粒子は、例えば、印刷または定着した画像として、殺菌または細菌の増殖もしくは成長を阻害するのに効果的である。

【0025】

本願明細書で使用する場合、前記「抗菌」の用語は、微生物または病原菌を殺菌または増殖阻害する作用剤または前記作用剤により付与される特性を意味する。抗菌剤またはその特性は、抗菌剤である。微生物としては、例えば、細菌、菌類、藻類、他の単細胞生物、原性生物、線虫、寄生虫、他の多細胞生物、他の病原体等があげられる。すなわち、抗菌特性を含むトナー粒子は、例えば、印刷または定着した画像として、病原体を殺菌し、または、病原体の増殖もしくは成長を阻害するのに効果的である。

10

【0026】

「銀ナノ粒子」において使用する場合、前記「ナノ」の用語は、約1000nm未満の粒径を示す。実施形態において、前記銀ナノ粒子は、約0.5nmから約1000nm、約1nmから約500nm、約1nmから約100nm、約1nmから約20nmの粒径を有する。前記粒径は、本願明細書において、TEM（透過電子顕微鏡）により決定される、前記銀ナノ粒子の平均径として定義される。

【0027】

本願明細書において、ポリマーは、重合によってモノマーは変化し、もはや元の反応物質と同一でないにも関わらず、ポリマーを構築するのに使用される2つ以上の構成モノマーにより、特定または名称付けされ得る。このため、例えば、ポリエステルは、多くの場合、ポリ酸モノマーまたは成分とポリアルコールモノマーまたは成分とから構成される。したがって、トリメリット酸反応物質がポリエステルポリマーを製造するのに使用される場合、本願明細書において、その得られたポリエステルポリマーは、トリメリットポリエステルとして特定され得る。また、ポリマーは、スチレンモノマーとアクリレートモノマーとから構成されることができ、その場合、重合されると、使用されたモノマーに基づいて特定されることができる。したがって、前記アクリレートがブチルアクリレートである場合、得られたポリマーは、スチレンポリマー、ブチルアクリレートポリマー、スチレン/アクリレートポリマー等と呼ばれ得る。

20

【0028】

「二次元」またはその文法形式、例えば、2-Dは、深さを実質的に測定も認識もできず、機械的測定装置を使用できない、構造体または表面に関することを意味する。一般的には、前記表面は、平坦として特定され、高さおよび幅に重点を置き、深さまたは厚みの錯覚を欠いている。このため、例えば、トナーは、表面に塗布されて、画像またはコーティングを形成し、一般的には、定着したそのトナーの層は、約1μmから約10μmの厚みである。それにも関わらず、本願明細書において、平坦面へのトナーの塗工は、2次元での塗工と考えられる。前記表面は、例えば、シートまたは紙であり得る。この定義は、分子レベルにおける数学的または科学的な定義であるとは意味するものではないが、観察者または観測者の眼には、厚みの錯覚が存在しないものである。より厚い層のトナー、例えば、表面上に「盛り上がった文字」を提供すると特定される場合があるものは、本願明細書における目的において、2-Dの定義に含まれるものとする。

30

40

【0029】

「三次元」またはその文法形式、例えば、3-Dは、凝集または集合させて、形態、形状、構造体、物体等を生じ、例えば、表面または構造体に塗工される必要がなく、自律的であることができ、および/または、厚みもしくは深さを有する、トナーの複数の層または粒子堆積から構成された構造体に関することを意味する。本願明細書で使用する場合、印刷は、3-D構造体の製造を含む。本願明細書において、表面または構造体上への印刷は、トナーの複数の層の堆積により3-D構造体を形成することを含むようにも使用される。多くの場合、最初の層は、支持体、表面、基材または構造体上に印刷される。トナーの連続的な層が、その上に配置され、既に堆積された（および任意に接着または凝固した

50



トナーの１つ以上の層は、本願明細書において、表面または構造体と考えられる。

【００３０】

Ｃ）複合ラテックス

ｉ）重合複合樹脂ラテックス

実施形態において、複合スチレン／アクリレート－金属イオンアイオノマー樹脂を含むラテックスを形成するための、スチレンおよびアクリレートモノマーを重合するための方法が提供される。アイオノマーは、一部に金属イオンと錯体化され得る酸性基を含む、主に中性モノマーを含むポリマーである。すなわち、このようなモノマーは電荷を有する。

【００３１】

実施形態において、前記複合アイオノマー樹脂は、非晶性ポリマーである。実施形態において、前記アイオノマーは、少量の結合したイオン性基を伴う疎水性である。それらのイオン性相互作用は、前記アイオノマーおよび前記複合アイオノマーを含む品目、例えば、インクおよびトナーの物理的、機械的およびレオロジー的特性に変化を生じさせる。

【００３２】

スチレン／アクリレートラテックス樹脂の重合に有用な任意の金属イオンアクリレートモノマーまたはメタクリレートモノマーが使用されてもよい。実施形態において、アクリルモノマーまたはメタクリルモノマーとしては、制限されず、アクリレート、メタクリレート等をあげることができる。この場合、前記金属イオンアクリレートモノマーは、本複合アイオノマー樹脂の合成のために、スチレン／アクリレートモノマー、任意に分岐剤、任意に連鎖移動剤および任意に開始剤と反応する。

【００３３】

銀金属イオンは、抗菌特性を有するのが公知であり、抗菌金属イオンと呼ばれる場合がある。適切な抗菌金属および金属イオンとしては、制限されず、銀、銅、亜鉛、金、水銀、スズ、鉛、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、バリウム、カドミウム、クロムおよびタリウムがあげられる。例えば、銀、銅、亜鉛および金またはそれらの組み合わせの金属イオンは、ヒトへの使用に安全と考えられる。したがって、銀イオンは、単独で、または、銅もしくは亜鉛または両方との組み合わせにおいて、毒性に対する有効性の高い比、すなわち、低い毒性に対して高い有効性を有する。

【００３４】

実施形態において、銀イオン源、例えば、銀塩によるアクリル酸またはアクリル酸メチルの化学量論量の中和により、銀アクリレートモノマーを調製するための方法が提供される。例えば、アクリル酸の水溶液は、室温より低く、例えば、約０℃に冷却され、ついで、銀塩の水溶液が、滴下して添加されて、銀複合モノマーを形成する。銀複合モノマーは、沈殿により精製されてもよく、水および／または溶媒中に懸濁されてもよい。銀複合モノマーは乾燥されてもよい。

【００３５】

実施形態において、銀イオン源は、硝酸銀、スルホン酸銀、フッ化銀、テトラフルオロホウ酸銀、酸化銀、酢酸銀または他の銀塩から選択される。実施形態において、硝酸銀が、銀メタクリレートモノマーまたは銀アクリレートモノマーの合成用の銀イオン前駆体として使用される。本願明細書で使用する場合、（有機）銀塩は、一塩基性および多塩基性カルボン酸と錯体化剤との塩を意味し得る。

【００３６】

他の銀イオン源は、銀アセチルアセトネート、臭素酸銀、臭化銀、炭酸銀、塩化銀、クエン酸銀、ヨウ素酸銀、ヨウ化銀、乳酸銀、亜硝酸銀、過塩素酸銀、リン酸銀、硫酸銀、硫化銀およびトリフルオロ酢酸銀から選択される銀塩である。銀塩粒子は、望ましくは、溶液中での均一な分散であるために微細である。このことは、反応速度を助ける。

【００３７】

実施形態において、銀複合モノマーは、アイオノマーの約０．０１重量％から約１０重量％、約０．５重量％から５重量％で、アイオノマー中に存在する。実施形態において、アイオノマー中に存在する銀の合計は、誘導結合高周波プラズマ質量分析法（ICP-M

10

20

30

40

50

S)により測定された場合、約2,000から約20,000ppm、約4,000から約15,000ppm、約6,000から約13,000ppmである。実施形態において、アイオノマー中に存在する銀の合計は、ICP-MSにより測定された場合、アイオノマーの約0.02重量%から約2重量%、約0.04重量%から約1.5重量%、約0.06重量%から約1.3重量%である。

#### 【0038】

スチレン/アクリレートラテックスを調製するのに適した任意のモノマーが、コモノマーとして使用されてもよい。適切なモノマーとしては、制限されず、スチレン、アクリレート、メタクリレート、ブタジエン、イソプレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、それらの組み合わせ等があげられる。典型的なコモノマーとしては、制限されず、スチレン、アルキルアクリレート、例えば、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、イソブチルアクリレート、ドデシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート；-カルボキシエチルアクリレート(-CEA)、フェニルアクリレート、メチル-クロロアクリレート、メチルメタクリレート(MMA)、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート；ブタジエン；イソプレン；ジアクリレート、メタクリロニトリル；アクリロニトリル；ビニルエーテル、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテル等；ビニルエステル、例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルベンゾエートおよびビニルブチレート；ビニルケトン、例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンおよびメチルイソプロペニルケトン；ハロゲン化ビニリデン、例えば、塩化ビニリデンおよびクロロフッ化ビニリデン；N-ビニルインドール；N-ビニルピロリドン；メタクリレート(MA)；アクリル酸；メタクリル酸；アクリルアミド；メタクリルアミド；ビニルピリジン；ビニルピロリドン；ビニル-N-メチルピリジニウムクロリド；ビニルナフタレン；p-クロロスチレン；塩化ビニル；臭化ビニル；フッ化ビニル；エチレン；プロピレン；ブチレン；イソブチレン；等ならびにそれらの混合物があげられる。

#### 【0039】

実施形態において、複合スチレン/アクリレートアイオノマー樹脂粒子を製造するためのコモノマーとしては、制限されず、シクロヘキシルメタクリレート、シクロプロピルアクリレート、シクロブチルアクリレート、シクロペンチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロプロピルメタクリレート、シクロブチルメタクリレート、シクロペンチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、ヘキシルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、ブチルメタクリルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノブチルメタクリレート、メチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノブチルメタクリレート、メチルアミノエチルメタクリレートおよびそれらの組み合わせがあげられる。

#### 【0040】

コモノマーは、銀複合モノマーの有無に関わらず、下記典型的なスチレンアクリレートポリマー、例えば、スチレンアクリレート、スチレンブタジエン、スチレンメタクリレート、およびより具体的には、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン)、ポリ(スチレン-アルキルメタクリレート)、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート-アクリル酸)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アルキルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(アルキルメタクリレート-アルキルアクリレート)、ポリ(アルキルメタクリレート-アリールアクリレート)、ポリ(アリールメタクリレート-アルキルアクリレート)、ポリ(アルキルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(スチレン-アルキルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-1,3-ジエン-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(アルキルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン

10

20

30

40

50

)、ポリ(メチルスチレン-ブタジエン)、ポリ(メチルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(エチルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(プロピルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(ブチルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(メチルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(エチルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(プロピルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(ブチルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(スチレン-イソプレン)、ポリ(メチルスチレン-イソプレン)、ポリ(メチルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(エチルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(プロピルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(ブチルメタクリレート-イソプレン)、ポリ(メチルアクリレート-イソプレン)、ポリ(エチルアクリレート-イソプレン)、ポリ(プロピルアクリレート-イソプレン)、ポリ(ブチルアクリレート-イソプレン)、ポリ(スチレン-プロピルアクリレート)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート)、ポリ(スチレン-ブタジエン-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン-メタクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-メタクリル酸)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-アクリロニトリル)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(スチレン-イソプレン)、ポリ(スチレン-ブチルメタクリレート)、ポリ(スチレン-ブチルアクリレート-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブチルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(ブチルメタクリレート-ブチルアクリレート)、ポリ(ブチルメタクリレート-アクリル酸)、ポリ(アクリロニトリル-ブチルアクリレート-アクリル酸)およびそれらの組み合わせに重合され得る。ポリマーは、ブロック、ランダムまたは交互コポリマーでもよい。

#### 【0041】

複合アイオノマー樹脂を製造するのに、複数のモノマー、例えば、スチレンおよびアルキルアクリレートが使用される場合、混合物は、例えば、スチレン、*n*-ブチルアクリレートおよびAODD(ジアクリレート)を含み得る。モノマーの総重量に基づいて、スチレンは、約1%から約99%、約50%から約95%、約70%から約90%の量で存在してもよいが、より多いまたはより少ない量で存在してもよい。アクリレートは、約1%から約99%、約5%から約50%、約10%から約30%の量で存在してもよいが、より多いまたはより少ない量で存在してもよい。モノマーの総重量に基づいて、金属イオンアクリレートモノマーは、約0.01%から約10%、約0.5%から約5%、約0.75%から約2.5%の量で存在してもよいが、より多いまたはより少ない量で存在してもよい。実施形態において、モノマーの総重量に基づいて、金属アクリレートモノマーは、重合した複合スチレン/アクリレートアイオノマー中に、約0.5%から約2%の量で存在してもよい。

#### 【0042】

実施形態において、金属アクリレート、例えば、銀アクリレートまたはメタクリレートモノマーは、任意に、電荷制御剤、例えば、メタクリル酸、-CEAまたはメチルアミノエチルメタクリレートと共重合されてもよい。これらのモノマーは、例えば、前記ポリマーの $T_g$ および疎水性を制御するのに使用され得る。

#### 【0043】

重合プロセスにおいて、反応物質は、適切な反応器、例えば、混合容器に添加される。任意に溶媒に溶解されている適量の開始材料が、任意の開始剤および任意の1つの界面活性剤と組み合わせられて、エマルジョンを形成する。ポリマーは、前記エマルジョン中に形成されてもよく、ついで、回収されて、ポリマーとして使用され得る。

#### 【0044】

実施形態において、複合スチレン/アクリレートアイオノマー樹脂粒子を形成するためのラテックスは、任意に、不活性ガス、例えば、窒素下において、界面活性剤または共界面活性剤を含む水相中で調製されてもよい。ラテックス分散体を形成するために樹脂と共に使用され得る界面活性剤は、固形分の約0.01から約15重量%、固形分の約0.1から約10重量%の量での、イオン性または非イオン性の界面活性剤であり得る。

## 【0045】

適切なアニオン性界面活性剤の例としては、制限されず、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレン硫酸ナトリウム、ベンゼンアルキル硫酸およびスルホン酸のジアルキル、アビエチン酸、Kaoから入手できるNEOGEN R（登録商標）およびNEOGEN SC（登録商標）、Tayca Corp. から入手できるTayca Power、Dow Chemical Co. から入手できるDOWFAX（登録商標）、CALFAX（登録商標）DB-45、Pilot Chemical Companyから入手できるC<sub>12</sub>（分岐）ナトリウムジフェニルオキシドジスルホネート等ならびにそれらの混合物があげられる。

## 【0046】

適切なカチオン性界面活性剤の例としては、制限されず、ジアルキルベンゼンアルキル塩化アンモニウム、ラウリルトリメチル塩化アンモニウム、アルキルベンジルメチル塩化アンモニウム、アルキルベンジルジメチル臭化アンモニウム、塩化ベンザルコニウム、臭化セチルピリジニウム、C<sub>12</sub>、C<sub>15</sub>、C<sub>17</sub>-トリメチル臭化アンモニウム、四級化ポリオキシエチルアルキルアミンのハロゲン化塩、ドデシルベンジルトリエチル塩化アンモニウム、MIRAPOL（登録商標）およびALKAQUAT（登録商標）（Alkaryl Chemical Companyから入手）、SANIZOL（登録商標）（塩化ベンザルコニウム、Kao Chemicalsから入手）等ならびにそれらの混合物があげられる。

## 【0047】

適切な非イオン性界面活性剤の例としては、制限されず、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、メタロース（methalose）、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ジアルキルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール（ANTAROX 890（登録商標）、IGEPAAL CA-210（登録商標）、IGEPAAL CA-520（登録商標）、IGEPAAL CA-720（登録商標）、IGEPAAL CO-890（登録商標）、IGEPAAL CO-720（登録商標）、IGEPAAL CO-290（登録商標）、IGEPAAL CA-210（登録商標）およびANTAROX 897（登録商標）として、sanofiから入手）等ならびにそれらの混合物があげられる。

## 【0048】

実施形態において、開始剤は、ラテックスを形成するために添加され得る。実施形態において、開始剤は、公知のフリーラジカル重合開始剤から選択される。開始剤の例としては、水溶性開始剤、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムおよび過硫酸カリウムならびに有機溶解性開始剤、例えば、有機過酸化物及びアゾ化合物、例えば、Vazo過酸化物、例えば、VAZO 64（商標）、2-メチル 2-2'-アゾビスプロパンニトリル、VAZO 88（商標）、2-2'-アゾビスイソブチルアミド無水物ならびにそれらの組み合わせがあげられる。開始剤は、前記モノマーの約0.1から約8重量%、約0.2から約5重量%の量で添加され得る。

## 【0049】

連鎖移動剤は、ラテックスの重合度を制御することにより、ラテックス法および/または本開示に基づく品目調製法の生成物であるラテックスの分子量および分子量分布を制御するのに、任意に使用され得る。認識され得るように、連鎖移動剤は、ラテックスポリマーの一部になり得る。

## 【0050】

連鎖移動剤は、炭素-硫黄共有結合を有し得る。C-S共有結合は、赤外吸収スペクトルにおける500から800 cm<sup>-1</sup>の範囲の波数領域に吸収ピークを有する。ラテック

10

20

30

40

50

スおよび前記ラテックスから製造されるトナーに組み込まれた場合、前記吸収ピークは、例えば、 $400$  から  $4,000\text{ cm}^{-1}$  の波数領域に変化する場合がある。

【0051】

典型的な連鎖移動剤としては、制限されず、 $n\text{-C}_{3-15}$  アルキルメルカプタン；分岐鎖状のアルキルメルカプタン；芳香環含有メルカプタン；等があげられる。このような連鎖移動剤の例としては、制限されず、ドデカンチオール（DDT）、ブタンチオール、イソオクチル-3-メルカプトプロピオネート、2-メチル-5-tert-ブチル-チオフェノール、四塩化炭素、四臭化炭素等もあげられる。前記「メルカプタン」および「チオール」の用語は、 $\text{C-SH}$  基を意味するものとして互換的に使用され得る。

【0052】

重合されるべきモノマーの総重量に基づいて、連鎖移動剤は、約 0.1% から約 7%、約 0.5% から約 6%、約 1.0% から約 5% の量で存在してもよいが、より多いまたはより少ない量で存在してもよい。

【0053】

実施形態において、分岐剤は、ラテックスの分岐構造を制御するために、第 1 / 第 2 モノマー組成物に、任意に含まれてもよい。典型的な分岐剤としては、制限されず、デカンジオールジアクリレート（ADOD）、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、ピロメリット酸およびそれらの混合物があげられる。

【0054】

重合されるべきモノマーの総重量に基づいて、分岐剤は、約 0% から約 2%、約 0.05% から約 1.0%、約 0.1% から約 0.8% の量で存在してもよいが、より多いまたはより少ない量で存在してもよい。

【0055】

エマルジョンの形成において、開始材料、任意の界面活性剤、任意の溶媒および任意の開始剤が、当業者の範囲内の任意の手段を使用して組み合わせられてもよい。実施形態において、反応混合物は、約 1 分から約 72 時間、約 4 時間から約 24 時間（ただし、それらの範囲外の時間が使用されてもよい。）、約 10 から約 100 、約 20 から約 90 、約 45 から約 75 で温度を維持しながら、混合されてもよい。ただし、それらの範囲外の温度が使用されてもよい。

【0056】

当業者であれば、反応条件、温度、開始剤の充填等の最適化は、種々の分子量の樹脂を生成するのに変動され得ること、および、構造的に関連する開始材料が、同等の技術を使用して重合され得ることを認識するであろう。

【0057】

ポリマーが形成されると、樹脂は、当業者の範囲内の任意の技術、例えば、ろ過、乾燥、遠心分離、スプレー乾燥等およびそれらの組み合わせにより、エマルジョンから回収され得る。

【0058】

実施形態において、樹脂粒子が、エマルジョン重合反応において合成される、複合スチレン/アクリレート-金属アイオノマー樹脂粒子を含むラテックスを調製するための方法が提供される。実施形態において、界面活性剤溶液が調製され、加熱され、窒素でパージされる。熱的平衡が達成されると、モノマー、例えば、金属アクリレートモノマー、スチレン/アクリレートコモノマー、任意の連鎖移動剤モノマーおよび任意の分岐モノマーのエマルジョンが、ゆっくり、例えば、滴下して、加熱された界面活性剤溶液に添加される。開始剤、例えば、過硫酸アンモニウムまたはカリウムの水溶液が、反応器にゆっくり添加されてもよい。全ての反応物質の添加後、前記エマルジョンが混合され、約 6 ~ 24 時間加熱が維持される。重合反応の完了後、前記エマルジョンは冷却され、樹脂粒子は分離、例えば、 $25\text{ }\mu\text{m}$  のスクリーンでろ過またはふるい分けされる。

【0059】

本複合スチレン/アクリレート樹脂粒子は、例えば、当該分野において公知の動的光散

10

20

30

40

50

乱により測定された場合、約 50 nm から約 200 nm、約 75 nm から約 150 nm、約 80 nm から約 130 nm の径寸法を有し得る。複合スチレン / アクリレート樹脂粒子は、約 10,000 (10 k) から約 500 k、約 15 k から約 250 k、約 20 k から約 200 k の分子量を有し得る。より高い分子量の複合樹脂粒子は、ポリマー鎖の物理的架橋に寄与し得るイオン性相互作用のために、鎖の絡み合いを示す。粒径、例えば、直径は、時間、すなわち、重合反応の長さの関数である場合がある。ただし、スチレン / アクリレートモノマーに対する複合モノマーの比および鎖の絡み合いの程度は、複合スチレン / アクリレート樹脂 / 金属粒子の径寸法に影響を及ぼす場合もある。

#### 【0060】

本願明細書で使用する場合、「粒径」への言及は、一般的には、 $D_{50}$  質量中央径 (MMD) または対数正規分布質量中央径を意味する。MMD は、質量による平均粒径であると考えられる。

#### 【0061】

本銀アイオノマーの半導電特性は、電位が測定される際に分析された。当該分野において理解されるように、電位は、粒子間の静電または電荷の反発 / 誘引の大きさの目安であり、安定性に影響を及ぼすことが公知の基礎的パラメータである。すなわち、電位 (界面動電位とも呼ばれる) は、アイオノマー粒子分散体の安定性の間接的な目安または指標である。例えば、電位測定は、分散、凝集または凝結の原因の詳細な洞察をもたらす場合があり、分散体、エマルジョンおよび懸濁液の配合を改善するのに使用され得る。

電位は、分散媒体と分散した粒子に付着した流体の固定層との間の電位差を反映する。

#### 【0062】

電位の大きさは、分散体中における隣接する同様に荷電した粒子間の静電反発の度合いを示す。十分小さい分子および粒子について、高い電位は、安定性に関連し、一般的には、少なくとも約 -55、少なくとも約 -65 以下 (より高い絶対値) の値が望ましい。表 1 に見られるように、実施例 1 の銀複合アイオノマーは、-65.5 mV の測定電位を有した。これは、本複合アイオノマー粒子分散体の安定性を示す。

#### 【0063】

インク、トナー、バイオセンサ、抗菌コーティング等の品目の調製および / または製造における使用を見出したことに加えて、エマルジョン重合複合樹脂ラテックスは、さらに、コアが少なくとも 1 つのスチレン / アクリレートポリマー樹脂を含み、シェルが少なくとも 1 つの複合スチレン / アクリレート - 金属イオンポリマー樹脂を含む、樹脂ナノ粒子を調製するのに使用され得る。

#### 【0064】

##### i i) ナノ粒子複合ラテックス

本願明細書において、実施形態は、金属イオン、例えば、銀イオンがコア - シェル樹脂粒子のシェル中 (任意に、コア中にも) 固定されている、複合ナノ粒子を合成する方法を提供する。シェル中への金属複合アイオノマーの配置は、抗菌剤またはセンサ等としての用途についての銀イオンのアクセシビリティを提供する。複合ナノ粒子から製造される材料としては、制限されず、水性インク、乾式インク、トナー、添加剤複合体、三次元プリンタ用複合体、グラビア印刷インク、塗料等があげられる。

#### 【0065】

コアは、ナノ粒子を形成するのに有用な任意のスチレン / アクリレートポリマー樹脂、例えば、バインダー樹脂を含んでもよい。ポリマーは、任意に金属イオンを含むスチレン / アクリレートモノマーおよび / または上記もしくは当該分野において公知のコモノマーのいずれかを使用して、樹脂ポリマーを形成するのに当該分野において公知の従来法、例えば、バルク重合、溶液重合およびエマルジョン重合を使用することにより合成されてもよい。ポリマーを合成する方法における意図した限定は存在しない。

#### 【0066】

実施形態において、前記ポリマーが、ポリ (スチレン - アルキルアクリレート)、ポリ (スチレン - 1,3 - ジエン)、ポリ (スチレン - アルキルメタクリレート)、ポリ (ス

10

20

30

40

50

チレン - アルキルアクリレート - アクリル酸)、ポリ(スチレン - 1, 3 - ジエン - アクリル酸)、ポリ(スチレン - アルキルメタクリレート - アクリル酸)、ポリ(アルキルメタクリレート - アルキルアクリレート)、ポリ(アルキルメタクリレート - アリールアクリレート)、ポリ(アリールメタクリレート - アルキルアクリレート)、ポリ(アルキルメタクリレート - アクリル酸)、ポリ(スチレン - アルキルアクリレート - アクリロニトリル - アクリル酸)、ポリ(スチレン - 1, 3 - ジエン - アクリロニトリル - アクリル酸)、ポリ(アルキルアクリレート - アクリロニトリル - アクリル酸)、ポリ(スチレン - ブタジエン)、ポリ(メチルスチレン - ブタジエン)、ポリ(メチルメタクリレート - ブタジエン)、ポリ(エチルメタクリレート - ブタジエン)、ポリ(プロピルメタクリレート - ブタジエン)、ポリ(ブチルメタクリレート - ブタジエン)、ポリ(メチルアクリレート - ブタジエン)、ポリ(エチルアクリレート - ブタジエン)、ポリ(プロピルアクリレート - ブタジエン)、ポリ(ブチルアクリレート - ブタジエン)、ポリ(スチレン - イソブレン)、ポリ(メチルスチレン - イソブレン)、ポリ(メチルメタクリレート - イソブレン)、ポリ(エチルメタクリレート - イソブレン)、ポリ(プロピルメタクリレート - イソブレン)、ポリ(ブチルメタクリレート - イソブレン)、ポリ(メチルアクリレート - イソブレン)、ポリ(エチルアクリレート - イソブレン)、ポリ(プロピルアクリレート - イソブレン)、ポリ(ブチルアクリレート - イソブレン)、ポリ(スチレン - プロピルアクリレート)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート)、ポリ(スチレン - ブタジエン - アクリル酸)、ポリ(スチレン - ブタジエン - メタクリル酸)、ポリ(スチレン - ブタジエン - アクリロニトリル - アクリル酸)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート - アクリル酸)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート - メタクリル酸)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート - アクリロニトリル)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート - アクリロニトリル - アクリル酸)、ポリ(スチレン - ブタジエン)、ポリ(スチレン - イソブレン)、ポリ(スチレン - ブチルメタクリレート)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート - アクリル酸)、ポリ(スチレン - ブチルメタクリレート - アクリル酸)、ポリ(ブチルメタクリレート - ブチルアクリレート)、ポリ(ブチルメタクリレート - アクリル酸)、ポリ(アクリロニトリル - ブチルアクリレート - アクリル酸)およびそれらの組み合わせから選択される、コア樹脂粒子が提供される。

#### 【0067】

実施形態において、モノマーが、スチレン、アルキルアクリレート、例えば、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、イソブチルアクリレート、ドデシルアクリレート、n - オクチルアクリレート、2 - クロロエチルアクリレート； - C E A、フェニルアクリレート、メチル - クロロアクリレート、MMA、エチルメタクリレートおよびブチルメタクリレート；ブタジエン；イソブレン；メタクリロニトリル；アクリロニトリル；ビニルエーテル、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテル等；ビニルエステル、例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルベンゾエートおよびビニルブチレート；ビニルケトン、例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンおよびメチルイソプロペニルケトン；ハロゲン化ビニリデン、例えば、塩化ビニリデンおよびクロロフッ化ビニリデン；N - ビニルインドール；N - ビニルピロリドン；MA；アクリル酸；メタクリル酸；アクリルアミド；メタクリルアミド；ビニルピリジン；ビニルピロリドン；ビニル - N - メチルピリジニウムクロリド；ビニルナフタレン；p - クロロスチレン；塩化ビニル；臭化ビニル；フッ化ビニル；エチレン；プロピレン；ブチレン；イソブチレン；等ならびにそれらの混合物から選択される重合反応により、コアが調製される。

#### 【0068】

実施形態において、コア粒子は、任意にさらに、スチレン/アクリレートラテックスコポリマーを含む。スチレン/アクリレートラテックスコポリマーの実例としては、ポリ(スチレン - n - ブチルアクリレート - - C E A)、ポリ(スチレン - アルキルアクリレート)、ポリ(スチレン - 1, 3 - ジエン)、ポリ(スチレン - アルキルメタクリレート)、ポリ(アルキルメタクリレート - アルキルアクリレート)、ポリ(アルキルメタクリ

10

20

30

40

50

レート - アリールアクリレート)、ポリ(アリールメタクリレート - アルキルアクリレート)、ポリ(アルキルメタクリレート)、ポリ(スチレン - アルキルアクリレート - アクリロニトリル)、ポリ(スチレン - 1, 3 - ジエン - アクリロニトリル)、ポリ(アルキルアクリレート - アクリロニトリル)、ポリ(スチレン - ブタジエン)、ポリ(メチルスチレン - ブタジエン)、ポリ(メチルメタクリレート - ブタジエン)、ポリ(エチルメタクリレート - ブタジエン)、ポリ(プロピルメタクリレート - ブタジエン)、ポリ(ブチルメタクリレート - ブタジエン)、ポリ(メチルアクリレート - ブタジエン)、ポリ(エチルアクリレート - ブタジエン)、ポリ(プロピルアクリレート - ブタジエン)、ポリ(ブチルアクリレート - ブタジエン)、ポリ(スチレン - イソプレン)、ポリ(メチルスチレン - イソプレン)、ポリ(メチルメタクリレート - イソプレン)、ポリ(エチルメタクリレート - イソプレン)、ポリ(プロピルメタクリレート - イソプレン)、ポリ(ブチルメタクリレート - イソプレン)、ポリ(メチルアクリレート - イソプレン)、ポリ(エチルアクリレート - イソプレン)、ポリ(プロピルアクリレート - イソプレン)、ポリ(ブチルアクリレート - イソプレン); ポリ(スチレン - プロピルアクリレート)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート)、ポリ(スチレン - ブタジエン - アクリロニトリル)、ポリ(スチレン - ブチルアクリレート - アクリロニトリル)等があげられる。

10

#### 【0069】

実施形態において、金属アクリレートは、エマルジョンに含まれる。金属アクリレートの例は、銀アクリレート、例えば、銀メタクリレートである。

#### 【0070】

20

実施形態において、コアスチレン/アクリレートポリマー樹脂は、任意にさらに、上記連鎖移動剤および/または分岐剤のいずれかを、例えば、上記量で含む。コアスチレン/アクリレートポリマーは、スチレンモノマー、アクリレートモノマー、任意に連鎖移動剤および任意に分岐剤を含む。

#### 【0071】

実施形態において、複合ナノ粒子を含むラテックスを調製するための方法が提供される。コアスチレン/アクリレート樹脂粒子は、エマルジョン重合反応において合成され、続けて、コア粒子表面上にシェルモノマーが重合され得る。別の実施形態では、シェル樹脂が形成され、ついで、コア粒子エマルジョンに添加されて、前記コア粒子を被包する層を形成する。

30

#### 【0072】

実施形態において、例えば、アニオン性界面活性剤と水とを含む界面活性剤溶液が調製され、加熱され、窒素でパージされてもよい。熱的平衡が達成されると、コアモノマー、例えば、スチレン/アクリレートモノマー(例えば、スチレンおよびブチル - アクリレート)、任意の連鎖移動モノマーおよび任意の分岐モノマーのエマルジョン(任意に界面活性剤を含む)が、ゆっくり、例えば、滴下して、加熱された界面活性剤水溶液に添加されてもよい。開始剤、例えば、過硫酸アンモニウムまたはカリウムの水溶液は、反応器にゆっくり添加されて、コア樹脂ポリマーを形成してもよい。

#### 【0073】

コアラテックスの形成後、シェルモノマーのエマルジョンが調製され、コア粒子のエマルジョンに添加されてもよい。この場合、複合スチレン/アクリレート - 金属イオンポリマー樹脂を含むシェルがコア粒子表面の一部を覆うもしくは被包する、すなわち、コア粒子表面の全部もしくは全体を覆うように形成され得る。シェルエマルジョンの形成において、シェルモノマー、例えば、銀(メタ)アクリレートおよびメチルメタクリレート、任意の連鎖移動モノマー、任意の連鎖分岐モノマーが、界面活性剤を任意に含む水溶液に添加されてもよい。シェルエマルジョンは、任意に加熱されたコア粒子ラテックスを含む反応器に添加されてもよい。前記ラテックスは、コア樹脂粒子上に「表面シード」を形成する。前記シェル樹脂の重合を完了させるために、開始剤、例えば、過硫酸アンモニウムまたはカリウムの水溶液が、反応器にゆっくり添加されてもよい。全ての反応物質の添加後、前記エマルジョンが混合され、延長した期間、例えば、約6~24時間加熱が維持され

40

50



得る。重合反応の完了後、前記エマルジョンは冷却され、樹脂粒子は、例えば、 $25\text{ }\mu\text{m}$ のスクリーンでろ過またはふるい分けされ得る。

【0074】

実施形態において、シェルモノマーは、少なくとも1つの上記金属アクリレートモノマーを含み、上記スチレン/アクリレートモノマーも含む。実施形態において、シェルは、金属メタクリレートおよび/または金属アクリレート、例えば、銀アクリレートまたは銀メタクリレートを含むポリマーを含む。

【0075】

複合ナノ粒子は、約10から約200nmのサイズ、約25から約150nm、約50から約100nmのサイズであり得る。複合ナノ粒子は、例えば、動的光散乱により測定された場合、複合樹脂粒子よりサイズが小さい場合がある。それは、シェル樹脂を形成し、ついで、コア粒子に添加するのに代えて、シェル樹脂の*in situ*重合による場合がある。複合アイオノマー樹脂の重合は、分子量により測定された場合、イオン性ポリマー鎖の絡み合いをもたらす場合がある。この場合、粒子は、前記複合ナノ粒子の直径より大きい直径を有する。例えば、表1のデータを参照のこと。さらに、複合樹脂のイオン性金属とカルボキシル基との間の相互作用は、複合アイオノマーおよびそれらの複合アイオノマーを含むナノ粒子の特性、例えば、化学溶媒中での溶解性、 $T_g$ 、分子量および感水性に影響を有し得るイオン性架橋として機能する。

【0076】

実施形態において、本金属ナノ粒子の電気伝導性は、電位が測定された際に分析された。上記されたように、電位の大きさは、分散体中でのナノ粒子の安定性を示す。表1のデータに見られるように、実施例2の銀複合ナノ粒子は、 $-82.4\text{ mV}$ の測定電位を有した。これは、前記複合ナノ粒子分散体の安定性を示す。

【0077】

D) 複合樹脂組成物

実施形態において、複合ナノ粒子および/または複合スチレン/アクリレートアイオノマー樹脂を含む品目が提供される。複合ナノ粒子は、少なくとも1つのスチレン/アクリレートポリマー樹脂を含み、任意に金属を含むコアと、少なくとも1つの複合スチレン/アクリレート金属イオンポリマー樹脂を含むシェルとを含む。複合スチレン/アクリレートアイオノマー樹脂は、少なくとも1つの金属イオンアクリレートモノマーおよびスチレン/アクリレートコモノマーを含む。実施形態において、品目としては、生化学センサ、光学検出器、抗菌剤、布地、燃料電池、機能性スマートコーティング、太陽電池、化粧品、電子部品、繊維または低温超電導材料があげられる。

【0078】

実施形態において、複合ナノ粒子および/または複合スチレン/アクリレートアイオノマー樹脂は、インク（水性および乾式）、トナー粒子、抗菌コーティング、添加剤、仕上げ剤、塗料および三次元印刷用の複合体中に、バインダー樹脂として使用される。

【0079】

実施形態において、本複合スチレン/アクリレートアイオノマー樹脂を含むトナー粒子が提供される。コア-シェルトナー粒子の例において、そのアイオノマー樹脂は、コア中、シェル中または両方に存在し得る。実施形態において、本複合ナノ粒子を含むトナー粒子が提供される。コア-シェルトナー粒子の例において、その複合ナノ粒子は、コア中、シェル中または両方に存在し得る。トナー粒子を調製するための方法は周知であり、例えば、米国特許第5,302,486号；同第6,294,306号；同第7,985,526号；および同第8,383,310号明細書に記載された、コアとシェルとを含むトナー粒子を製造するエマルジョン凝集法があげられる。

【0080】

したがって、所望のアイオノマーまたは所望のコア-シェル粒子は、任意の他の樹脂、例えば、異なる金属イオンまたは非金属イオン含有スチレン/アクリレート樹脂、ポリエステル樹脂等、任意の界面活性剤、任意のワックス、任意の着色剤および任意の他のトナ

10

20

30

40

50

一試薬と組み合わせられて、例えば、エマルジョンおよび凝集により、初期のトナー粒子を形成し得る。適切なサイズ、例えば、約2  $\mu\text{m}$ から約8  $\mu\text{m}$ への成長後、トナー粒子は、例えば、前記トナー粒子表面を研磨して仕上げられ、任意の公知の画像化材料および方法にトナーとして使用するための平滑で球状の粒子を形成し得る。この場合、当該分野において公知のように、前記トナーは、基材上に画像状に表示される。前記画像は、第2基材に転写されることができ、前記画像は、前記画像を輸送することを意図した基材に固定または定着される。所望のトナーは、3-D法または装置により、構造体または装置を形成するための方法に使用され得る。

#### 【0081】

銀イオンを含む熱可塑性および熱硬化性スチレンおよびアクリレートポリマーは、各種の材料および方法のいずれか、例えば、選択的加熱焼結、選択的レーザ焼結、定着堆積モデリング、ロボキャスティング等により、3-D印刷用に使用され得る。樹脂は、薄層からなる物体を製造するのに使用するためのシートに形成され得る。実施形態において、樹脂は、フィラメントとして構成される。顆粒状の樹脂は、選択的レーザ溶融法に使用され得る。インクジェット装置は、樹脂を輸送し得る。

#### 【0082】

ポリマーの例としては、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等があげられる。実施形態において、ポリマーは、結合を促進する接着剤と混合され得る。実施形態において、接着剤は、硬化または硬くなったポリマーの層で挟まれて、箔または層を結合させる。

#### 【0083】

ポリマーは、刺激物に曝されると、1つ以上のフリーラジカルを分解および形成する化合物を含むように構成されてもよい。前記フリーラジカルは、所望のポリマーにおけるモノマーの重合、例えば、分岐、ネットワークおよび共有結合の形成を促進する。例えば、ポリマーは、白色光、LED、UV光等に曝されると、硬化を誘導する光開始剤を含み得る。このような材料は、立体リトグラフィ、デジタル光処理、連続的な液体界面製造等に使用され得る。

#### 【0084】

ワックスおよび他の硬化材料は、3-D組成物に包含されることができ、または、所望の樹脂の層上もしくは所望の樹脂の層間に堆積させるための別々の組成物として提供されることができ。

#### 【0085】

例えば、選択的レーザ焼結粉末、例えば、ポリアクリレートまたはポリスチレンは、輸送ピストンの貯留部上部に配置される。顆粒状樹脂は、前記貯留部から成型加工ピストンを含む第2ボイドに移される。前記ボイドは、移された樹脂を薄層状で保持する。ついで、前記薄層は、光またはレーザに曝されて、樹脂粒子層の選択された部位を溶融および定着させる。樹脂顆粒の第2層が、前記貯留部から成型加工ボイドに追加され、再度、レーザが、顆粒層の選択された位置を溶融および定着させる。加熱および定着は、第2層からの部位を第1層の部位に加熱および定着を可能にする強度および強さのものであり、これにより、垂直方向に成長する固体構造体を形成する。実施形態において、接着剤は、第2層用の定着していない顆粒樹脂が塗工される前に、定着した第1層に塗工される。完了時に、定着していない樹脂粉末は、設計された構造体の形状に定着した顆粒を残して除去される。このような製造法は、構造体の連続的な層が連続的に規定される付加工程である。

#### 【0086】

本願明細書における複合体は、センサ、溶媒切換可能な電気的特性を有する材料、光リミッタおよびフィルタならびに光学データストレージ等の品目を製造するのに使用され得る。一般的に使用される蛍光染料とは対照的に、ナノ粒子金属は、光退色を受けないため、金属のプラズモン特性により、バイオイメージングが可能であり、延長した期間にわたって、動的現象をモニターするのに使用され得る。本願明細書に開示された複合体は、触媒としても使用され得る。

## 【0087】

下記実施例は、本開示の実施形態を例証するのに提供される。本実施例は、例証のみを意図しており、本開示の範囲を限定することを意図していない。また、部およびパーセントは、特に断らない限り重量による。本願明細書で使用する場合、「室温」(RT)は、約20 から約30 の温度を意味する。

## 【実施例】

## 【0088】

実施例1：1% 銀メタクリレートを含むエマルジョン重合ラテックス

スチレン、n-ブチルアクリレートおよび銀メタクリレートのエマルジョン重合から生成されたポリマー粒子を含むラテックスエマルジョンを、下記のように調製した。

10

## 【0089】

0.69 gのDowfax 2A1(アニオン性界面活性剤、Dow)および83.4 gの脱イオン水(DIW)の界面活性剤溶液を、電気マントルヒータに置かれ、窒素でパージされた500 mlの丸底フラスコ中で10分間混合することにより調製した。前記フラスコを、195 rpmで攪拌しながら、窒素で連続的にパージした。前記反応器を、制御された速度において、70 に加熱した。

## 【0090】

別に、1.52 gの過硫酸アンモニウム(APS)開始剤を、13.3 gのDIWに溶解させた。

## 【0091】

20

別に、73.54 gのスチレン、27.58 gのブチルアクリレート、1.02 gの銀メタクリレート、1.78 gの1-ドデカンチオール(DDT)および0.36 gの1,10-デカンジオールジアクリレート(ADOD)を、44.68 gのDIWにおける3.91 gのDowfax 2A1のプレミックスに添加し、混合してエマルジョンを形成させた。ついで、7.44%の上記エマルジョン(7.63 g)を、窒素でパージしながら、水性界面活性剤相を含む前記反応器中に、70 においてゆっくり滴下して、「シード」を形成させた。前記開始剤溶液を、前記反応器中にゆっくり充填した。ついで、前記モノマーエマルジョンの供給を開始し、140分にわたって添加した。前記モノマーエマルジョン全てを、前記反応器フラスコに充填した後、攪拌を、210 rpmに向上させ、温度を、70 で一晩(約20時間)保って、反応を完了させた。加熱を終了し、ラテックスを、攪拌しながら冷却させた。ついで、生成物を、25 μmのスクリーンを通してふるい分けした。

30

## 【0092】

NANOTRAC U2275E粒径分析器により、粒径を測定し、83.2 nmのD<sub>50</sub>および127.6 nmのD<sub>95</sub>を有するのが見出された。固形分は、35.15%であった。

## 【0093】

実施例2：シェル中に1% 銀メタクリレートを含むコア-シェル粒子

コアにおけるスチレンおよびn-ブチルアクリレートならびにシェルにおける銀メタクリレートおよびメチルメタクリレートのエマルジョン重合から生成されたポリマー粒子を含むラテックスエマルジョンを、下記のように調製した。

40

## 【0094】

2.52 gのラウリル硫酸ナトリウム(アニオン性界面活性剤(SLS)、Sigma Aldrich)および81.2 gのDIWの界面活性剤溶液を、電気マントルヒータに置かれ、窒素でパージされた500 mlの丸底フラスコ中で10分間混合することにより調製した。前記フラスコを、195 rpmで攪拌しながら、窒素で連続的にパージした。前記反応器を、制御された速度において、70 に加熱した。

## 【0095】

別に、1.38 gの過硫酸カリウム(KPS)開始剤を、13 gのDIWに溶解させた。

50

## 【0096】

別の容器において、41 gのスチレン、51.25 gのブチルアクリレートおよび2.38 gのDDTを、43.53 gのDIWにおける5.87 gのSLSのプレミックスに添加し、混合してエマルジョンを形成させた。ついで、8.36%の上記エマルジョン(7.71 g)を、窒素でパージしながら、水性界面活性剤相を含む前記反応器中に、70においてゆっくり滴下して、「シード」を形成させた。ついで、前記開始剤溶液を、前記反応器中にゆっくり充填した。ついで、前記モノマーエマルジョンの供給を開始し、約2時間掛けた。

## 【0097】

合間に、1 gの銀メタクリレート、9.23 gのメチルメタクリレートおよび0.42 gのDDTを、10 gのDIWにおける1 gのSLSのプレミックスと組み合わせて、エマルジョンを形成することにより、シェルモノマーを調製した。ついで、21.21%の上記エマルジョン(2.17 g)を、窒素でパージしながら、コアラテックスを含む反応器中に70においてゆっくり滴下して、コア粒子上に「表面シード」を形成させた。ついで、3.25 gのDIWにおける0.345 gの過硫酸カリウムおよび0.184 gの重炭酸ナトリウムの開始剤/重炭酸ナトリウム溶液を、前記反応器内にゆっくり充填した(ピペットによる滴下)。残ったシェルモノマーエマルジョンの供給を、30分にわたって滴下して添加した。

## 【0098】

前記シェルモノマーエマルジョン全てを、前記反応器フラスコに充填した後、攪拌を、210 rpmに向上させ、温度を、70で一晩(約20時間)保って、反応を完了させた。加熱を終了し、ラテックスを、攪拌しながら冷却させた。生成物を、25 μmのスクリーンを通してふるい分けした。

## 【0099】

NANOTRAC U2275E粒径分析器により、粒径を測定し、42.1 nmのD<sub>50</sub>および68.4 nmのD<sub>95</sub>を有するのが見出された。固形分は、29.49%であった。

## 【0100】

実施例3：コントロールのポリスチレン-コ-n-ブチルアクリレトラテックスの合成

スチレン、n-ブチルアクリレートおよびCEAの重合から生成されたポリマー粒子を含むラテックスエマルジョンを、下記のように調製した。

## 【0101】

6.9 gのDowfax 2A1および306.7 gのDIW水の界面活性剤溶液を、ステンレス鋼保持タンク中で、10分間混合することにより調製した。ついで、前記保持タンクを、窒素で5分間パージした後、反応器に移した。前記反応器を、450 rpmで攪拌しながら、窒素で連続的にパージした。前記反応器を、80に加熱した。

## 【0102】

別に、7.1 gの過硫酸アンモニウムを、48.9 gのDIWに溶解させた。

## 【0103】

別に、264.9 gのスチレン、88.3 gのブチルアクリレート、10.6 gのCEAおよび1.6 gのDDTを、164.32 gのDIWにおける0.6 gのDowfax 2A1のプレミックスに添加し、混合してエマルジョンを形成させた。ついで、2%の上記エマルジョン(10.6 g)を、窒素でパージしながら、水性界面活性剤相を含む前記反応器中に、80においてゆっくり滴下して、「シード」を形成させた。前記開始剤溶液を、前記反応器にゆっくり充填した。前記モノマーエマルジョンを、前記反応器中に2 g/分で供給した。前記モノマーエマルジョン全てを、前記メインの反応器中に充填した後、温度を、80でさらに3時間保持して、反応を完了させた。ついで、完全な冷却を適用し、反応器温度を、25に低下させた。生成物を、保持タンク中に回収し、25 μmのスクリーンでふるい分けした。

10

20

30

40

50

## 【0104】

NANOTRAC U2275E 粒径分析器により、粒径を測定し、220 nmの $D_{50}$ を有するのが見出された。

## 【0105】

## 実施例4 データ

下記表は、Agメタクリレートを含んで合成された2つのラテックス、実施例1および2の分析データを、実施例3のコントロールラテックスと比較して提供する。GPCは、ゲルろ過クロマトグラフィーであり、例えば、媒体としてアガロースを使用して、当該分野において公知なように行われる。TGAは、熱重量測定分析である。

## 【0106】

実施例1のラテックスは、前記コントロールラテックスと比較して、より大きい分子量を有することが見られる。実施例1の樹脂は、より小さい粒径も有する。それは、分岐剤の包含によるポリマー鎖における物理的架橋に寄与し得るイオン性相互作用による鎖の絡み合いによることができる。その他の点では、バインダー樹脂中の銀は、樹脂特性に有害な影響を有さない。実施例1および2のラテックスは、前記バインダー樹脂およびシェル複合体中の銀メタクリレートの戦略的配置による場合がある、電位分析に基づく高い安定性を有するナノ粒子を示す。

## 【0107】

## 【表1】

結果	実施例1 ラテックス	実施例2 ラテックス	コントロールラテックス
DSC-2回目 開始 $T_g$	51.84 °C	93.47 °C	56.57 °C
DSC-2回目 中点 $T_g$	55.72 °C	96.80 °C	60.03 °C
DSC-2回目 オフセット	59.60 °C	100.14 °C	63.49 °C
GPC - $M_w$	189,304	20,378	54,608
GPC - $M_n$	22,571	6,817	23,230
多分散性	8.387	2.990	2.351
ICP-MS - Ag	33.8 ppm	204.2 ppm	0 ppm
TGA - 残留物	0.2146重量%減少	3.645重量%減少	該当せず
粒径- $D_{50}$	83.2 nm	42.1 nm	220 nm
粒径- $D_{95}$	127.6 nm	68.4 nm	該当せず
$\zeta$ 電位 (mV)	-64.5 mV	-82.4 mV	該当せず
$\zeta$ 偏差 (GSD)	12.5 mV	10.5 mV	該当せず
導電性	0.115 mS/cm	0.0780 mS/cm	該当せず

## 【0108】

前記コントロールラテックスと比較して、実施例1のラテックスのSEMから、樹脂メタクリレート粒子の表面上に、輝点として表されるAgの存在が確認される。エネルギー分散X-線分光法(EDS)において観察されるように、実施例2のラテックスのAgナノ結晶子は、金属銀ナノ結晶子の吸収の典型である、3 keVにピークを有する光吸収バンドを示す(Kohler et al., Sens Actuators B Chem. 2001; 76(1-3): 166-172)。

## 【0109】

## 実施例5: バインダー樹脂またはシェル中に銀を含むトナーの調製

500リットルのガラス反応器中に、15%の総固形物となるように、DIW、実施例1または3の樹脂を添加する。前記反応器を、機械的攪拌機に取り付け、単一ピッチのブレードインペラ羽根を取り付ける。混合物を、250 rpmでかき混ぜ、電気マントルヒータで55 に加熱する。20分後、溶液温度が55 に達した後、rpmを、400に向上させ、酢酸亜鉛溶液(60 gのDIWにおける3 gの酢酸亜鉛二水和物)を、段階的に添加する。前記酢酸亜鉛溶液全てを添加した後、温度を、56 に1 上げた。Coulter Counterにより測定されたトナー粒径は、3  $\mu$ mであると見出される。温度を、57 にさらに上げた。粒子の成長を、Coulter Counterによりモニターする。45分後、加熱を終了させ、反応器の内容物を、室温に冷却する。最終的

なトナー粒径は、 $4\ \mu\text{m}$ である。前記トナーを、前記反応器から取り出し、粒子を、母液からろ過し、DIWで2回洗浄する。前記トナーを、DIWに分散させ、保存する。

【0110】

実施例6：トナー表面上に銀を有するトナーの調製

500 mLの三頸丸底フラスコ中で、実施例5と同様に反応を行う。トナー粒子が $4\ \mu\text{m}$ のサイズに達した時点で、温度を、 $48^\circ\text{C}$ に低下させる。50 mLのDIWに溶解させた0.5 gの $\text{AgNO}_3$ （樹脂あたりに4重量%）を、約0.5 mL/分の速度（RPM = 300）で、反応器に添加する。溶液は、わずかにピンク色になった。2時間後、30 mLの1% クエン酸三ナトリウム溶液（還元剤）を、約0.4 mL/分の速度（RPM = 300）の速度で、前記反応器に添加する。ついで、前記溶液を、一晚RTに冷却させ（RPM = 180）、ついで、 $25\ \mu\text{m}$ のふるいを通させる。エマルジョンの最終的な外観は、薄いピンク色の半透明な溶液である。エネルギー分散分光法 - 走査電子顕微鏡（EDS - SEM）から、銀の添加前の同じ反応から得られたコントロールサンプルと比較して、トナー粒子の表面上に銀の存在が確認された。

【0111】

実施例7：模倣したトナー転写および定着に対する抗菌トナーの湿式堆積

実施例5または6からのトナー懸濁液を、少量のTriton X-100界面活性剤を含む水において調製する。9.62 mgのトナー粒子に対応する量の懸濁液を、 $9.62\ \text{cm}^2$ の露出表面積を有するガラス微小繊維メンブランを通させる。保持された粒子および微小繊維メンブランを、室温で乾燥させ、ついで、MYLARフィルム中に包み、120 に設定したラミネータを通させる。

【0112】

微小繊維サンプルを、菌叢上に置く。 $37^\circ\text{C}$ での3日の培養後の結果から、銀含有トナーは、定着トナー小片周辺または前記小片上に、細菌を増殖させないことを示すことが確認される。阻害ゾーンまたはハローは大きく、これは、銀イオンが前記トナーから放出され、3日の期間にわたってアガー中に拡散することを意味する。

10

20

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 8 2 Y 30/00 (2011.01) B 8 2 Y 30/00

(72)発明者 ウェンディー・チ  
カナダ国 オンタリオ州 エム2エヌ 4ピー4 ノース・ヨーク オリバー・アベニュー 17  
6

(72)発明者 サンドラ・ジェイ・ガードナー  
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 7ケイ7 オークビル キットリッジ・ロード 356

審査官 三原 健治

(56)参考文献 特開2009-175215(JP,A)  
特開平09-136808(JP,A)  
特開2012-163952(JP,A)  
米国特許出願公開第2012/0202148(US,A1)  
中国特許出願公開第102400312(CN,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 8 F