



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0016578
 (43) 공개일자 2009년02월16일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>G03G 9/08</i> (2006.01) <i>G03G 9/087</i> (2006.01)
 <i>G03G 9/097</i> (2006.01) <i>C08J 3/07</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7030200</p> <p>(22) 출원일자 2008년12월11일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2008년12월11일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2007/012675
 국제출원일자 2007년05월30일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2007/145815
 국제공개일자 2007년12월21일</p> <p>(30) 우선권주장
 11/453,177 2006년06월14일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 이스트맨 코닥 캄파니
 미합중국 뉴욕 로체스터 스테이트 스트리트 343</p> <p>(72) 발명자
 진 신
 미국 뉴욕주 14534 피츠포드 우렌 필드 레인 53
 로보 로이드 안토니
 미국 뉴욕주 14625 로체스터 스카보로 파크 51
 트야기 디네쉬
 미국 뉴욕주 14450 페어포트 화이트 엘더 씨클 18</p> <p>(74) 대리인
 김창세, 장성구</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 반응성 중합체 입자 및 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 UV 경화성 전자사진 토너의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은, 중합체성 재료, UV 경화성 재료 및 UV 광개시제를 유기 용매에 분산시켜 유기 상을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 유기 상을 미립자 안정화제를 함유하는 수성 상에 분산시켜 분산액을 형성한다. 상기 분산액을 균질화하고, 상기 분산액에 분산된 입자들로부터 상기 유기 용매를 제거하고, 이어서 상기 입자들을 회수한다.

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 중합체성 재료, UV 경화성 재료 및 UV 광개시제를 유기 용매에 분산시켜 유기 상을 형성하는 단계;
 (B) 상기 유기 상을 미립자 안정화제를 포함하는 수성 상에 분산시켜 분산액을 형성하고, 생성된 분산액을 균질화하는 단계;
 (C) 단계 (B)에서 형성된 상기 분산된 입자들로부터 상기 유기 용매를 제거하고, 생성된 생성물을 회수하는 단계를 포함하는, UV 경화성 정전기록(electrostatographic) 토너의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 중합체성 재료가 폴리우레테인, 올레핀 단독중합체 및 공중합체, 폴리트라이플루오로올레핀, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리트라이플루오로클로로에틸렌, 폴리아마이드, 아크릴 수지, 폴리스타이렌, 스타이렌의 공중합체, 셀룰로오스 유도체, 폴리에스터, 폴리비닐 수지 및 에틸렌-비닐 알코올 공중합체를 포함하는, 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
 상기 중합체성 재료가 전하 조절제, 안료, 왁스 또는 윤활제를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,
 상기 중합체성 재료가 불포화기를 함유하는, 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 상기 UV 경화성 재료가 모노-, 다이- 또는 다작용성 에틸렌계 불포화기 또는 다-작용성 에폭사이드기를 포함하는, 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
 상기 UV 개시제가 벤조인, 벤조인 유도체, 벤질 케탈, 벤질 케탈 유도체, 아세토페논, 아세토페논 유도체, 벤조페논, 알킬화된 또는 할로겐화된 벤조페논 유도체, 안쓰라퀴논, 안쓰라퀴논 유도체, 싸이오크산톤, 싸이오크산톤 유도체 및 미힐러(Michler) 케톤으로 이루어진 군 중에서 선택되는, 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
 상기 미립자 안정화제가 음 또는 양으로 하전된 콜로이드성 실리카를 포함하는, 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
 상기 유기 용매가 클로로메테인, 다이클로로메테인, 에틸 아세테이트, 비닐 클로라이드, n-프로필 아세테이트, 아이소-프로필 아세테이트, 트라이클로로메테인, 카본 테트라클로라이드, 에틸렌 클로라이드, 트라이클로로에테인, 톨루엔, 자일렌, 사이클로헥산 및 2-나이트로프로페인으로 이루어진 군 중에서 선택되는, 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,
 생성된 생성물을 세척하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,
 상기 수성 상이, 설폰화된 폴리스타이렌, 알기네이트, 카복실 메틸셀룰로오스, 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드, 암모늄 클로라이드, 다이에틸아미노에틸메타크릴레이트; 에틸렌 옥사이드, 우레아 및 포름알데하이드의 수용성 착염 수지성 아민 축합 생성물; 폴리에틸렌이민, 젤라틴, 카제인, 알부민, 글루텐 및 비-이온성 재료로 이루어진 군 중에서 선택되는 축진제를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,
 상기 축진제가 수용액 100중량부에 대하여 약 0.2 내지 약 0.6중량부의 양으로 존재하는, 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,
 생성된 생성물이 3 내지 20 마이크론의 입자 크기를 갖는 중합체성 입자들을 포함하는, 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 화학적 토너 기술, 특히 증발성 제한적 응집 공정(evaporative limited coalescence process)에 의해 방사선 경화성 토너 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다. 방사선 경화성 토너는 바람직하게는 불포화 작용기 및 광 개시제를 함유하는 자외선(UV) 경화성 재료에 기초한다. 상기 토너 입자 제조를 위해 제한적 응집 공정 및 UV 경화성 혼합물이 제공된다.

배경기술

<2> 전자사진술 또는 그와 유사한 이미지화 공정에서는, 잠상이 광수용체 상에 형성되고, 이어서 하전된 토너 입자들에 의해 현상된다. 이 현상된 토너 이미지는 수용 기재로 전사되고, 열에 의해 상기 기재 상에 고정된다. 그러나, 이 용착된(fused) 이미지의 물리적 특성과 관련하여 문제가 많다. 예를 들면, 상기 토너 이미지는 환경 조건에 따라 저장 중에 점착성이 되고 찢득찢득해질 수 있다. 상기 이미지가 찢득찢득한 경우, 상기 이미지의 일부가 인접해 있는 기재의 다른 측면에 전사되어, 그 결과 상기 이미지가 손상될 수 있다. 이러한 현상을 다수의 문헌에서는 블로킹(blocking)이라 한다. 양면 인쇄 중에는, 한 면 상에 용착된 이미지가 퓨징(fusing) 장치를 다시 통과해야하고, 상기 한 면의 이미지 품질이 제 2 열처리 중에 부정적인 영향을 받을 수 있다. 상기 토너 이미지는 또한 제 2 열처리 중에 점성이 되어 기재 및 퓨징 장치에 블로킹될 수 있다. 또한, 상기 토너 이미지는 적용 중에 물리적 마멸 및 마모에 의해 손상될 수도 있다.

<3> 이들 문제점들은 방사선 경화성 토너 방식을 통해 해결될 수 있다. 이 방식에서는, 상기 열-용착된 토너 이미지가 방사선, 예컨대 UV 광에 의해 추가로 경화되거나 가교결합된다. 상기 토너 이미지의 기계적 특성, 예컨대 인성 및 유리 전이가 가교결합에 의해 향상된다. 방사선 경화성 토너의 적용은 여러 특허문헌, 예컨대 미국 특허 제5,905,012호, 제6,608,987호, 제5,470,683호 및 제6,535,711호에서 제안되었다.

<4> 전자사진 토너 분말을 제조하는 통상적인 방법에서는, 바인더(binder) 중합체 및 다른 성분들, 예를 들어 안료 및 전하 조절제가 가열된 롤 상에서 또는 압출기 내에서 용융 블렌딩된다. 이어서, 생성된 고화된 블렌드를 으깨거나 분쇄하여 분말을 형성한다. 상기 통상적인 분쇄 공정은 방사선 경화성 토너를 제조하는 데 한 가지 결정적인 단점을 갖는다. 방사선 경화성 바인더는, 방사선에 의해서만 가교결합되는 불포화 작용기를 함유한다. 그러나, 상기 가교결합 반응은, 재료들이 고온에 노출되는 경우, 상기 분쇄 공정의 용융 블렌딩 또는 압출 도중 일어날 수도 있다. 이런 류의 부반응은 추가의 방사선 경화를 위한 작용기들을 파괴시킬 뿐만 아니라 토너 입

자들을 더 거칠게 하고 그 분쇄를 매우 어렵게 한다. 상기 가교결합성 부반응은 또한 상기 방사선 경화성 토너의 유리전이온도(Tg)를 증가시킨다. 상기 부반응으로 인해, 최종 토너 생성물의 Tg는 제어하기가 어렵고, 이는 그의 용착 특성에 직접적인 영향을 미친다. 또한, 제어되지 않은 가교결합 반응은 용융 블렌딩 또는 압출 도중 비균질성을 유발하고, 이러한 비균질성 토너 화합물은 넓은 입자 크기 분포를 초래한다. 따라서, 유용한 토너의 수득율은 더 낮아지고, 이에 따라 제조 비용은 더 커진다. 또한, 토너 미립자들은 복사 기기의 현상기 위치에 축적되어 현상기 수명에 나쁜 영향을 준다.

<5> 미국 특허 제5,470,683호는 유화 중합을 통해 감광성 마이크로캡슐 토너를 제조한다. 이런 류의 제조 방법은 그의 비교적 낮은 공정 온도 및 마이크로캡슐화 구조 때문에 가교결합성 부반응을 최소화할 수 있었다. 그러나, 유화제는 성질상 토너 바인더 다양성을 제한하고, 상기 캡슐화된 토너의 제조는 비교적 복잡하다.

<6> 본 발명은 화학적 토너 기술, 특히 증발성 제한적 응집 공정에 의해 방사선 경화성 토너 입자들을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 방법에서, 토너 입자들은 물과 비혼화성인 용매에 중합체의 용액을 형성하고, 상기 형성된 용액을 고체 콜로이드성 안정화제, 예를 들어 콜로이드성 실리카를 함유하는 수성 매질에 분산시키고, 상기 용매를 증발시켜 제거함으로써 수득된다. 이어서, 생성된 중합체 입자들을 단리, 세척 및 건조한다. 증발성 제한적 응집 공정 도중, 열은 전혀 사용되지 않거나 제한적인 양으로 사용되고, 토너 바인더는 실온보다 매우 높은 임의의 온도에 노출될 필요가 없다. 상기 공정 조건은 방사선 경화성 재료들의 불포화 작용기의 가교결합성 부반응을 방지한다.

<7> 증발성 제한적 응집은 생성 토너 입자들의 통상적인 분쇄 방법에 비해 다른 많은 이점을 제공한다. 토너 입자들은 물과 비혼화성인 용매에 가용성인 임의 유형의 바인더 중합체로부터 증발성 제한적 응집 기술에 의해 제조될 수 있다. 생성된 중합체 입자들의 크기 및 크기 분포는, 사용되는 중합체의 상대적 양, 용매, 수-불용성 미립자 현탁액 안정화제의 양 및 크기, 및 유기 용액을 수성 매질에 분산시키는 데 이용되는 진탕에 의해 감소되는 용매-중합체 액적의 크기에 의해 제어될 수 있다. 제한적 응집 및 이의 이점에 의한 토너 제조를 개시하고 있는 대표적인 특허문헌으로는 미국 특허 제4,833,060호, 제4,835,084호, 제4,965,131호, 제5,133,992호, 제6,294,595호, 제6,416,921호 및 제6,482,562호가 포함되며, 이들을 본원에 참고로 인용한다.

<8> 발명의 개요

<9> 본 발명은 UV 경화성 전자사진 토너의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은, 중합체성 재료, UV 경화성 재료 및 UV 광개시제를 유기 용매에 분산시켜 유기 상을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 유기 상을 미립자 안정화제를 함유하는 수성 상에 분산시켜 분산액을 형성한다. 상기 분산액을 균질화하고, 상기 분산액에 분산된 입자들로부터 상기 유기 용매를 제거하고, 이어서 상기 입자들을 회수한다.

발명의 상세한 설명

<10> 본 발명에 따르면, 중합체성 재료, UV 경화성 재료, UV 광개시제, 용매 및 선택적으로 전하 조절제의 분산액, 및 안료 분산제를 조합하여 유기 상을 형성한다. 이 혼합물을, 밤새 교반하고, 이어서 미립자 안정화제 및 선택적으로 촉진제를 포함하는 수성 상에 분산시킨다.

<11> 이어서, 생성된 혼합물을 혼합 및 균질화한다. 혼합/균질화 전 또는 후, 상기 수성 상에 응집제를 첨가한다. 이 공정에서, 상기 미립자 안정화제는 상기 유기 상에서 유기 구상체(globule)들 간의 계면을 형성한다. 소립자들과 관계된 높은 표면적으로 인해, 상기 미립자 안정화제의 커버력(coverage)은 완전하지 않다. 응집은, 미립자 안정화제가 표면을 완전히 커버할 때까지 계속된다. 그 후, 상기 입자들의 성장은 더 이상 일어나지 않는다. 따라서, 입자 안정화제의 양은 수득되는 토너의 크기에 역비례한다. 수성 상과 유기 상 간의 관계는 부피 기준으로 1:1 내지 약 9:1일 수 있다. 이는 상기 유기 상이 전형적으로 균질화된 총 부피 중에 약 10% 내지 50%의 양으로 존재함을 나타낸다.

<12> 균질화 처리에 이어서, 선택적으로는 진공하에 증발 또는 비등에 의해 존재 용매를 제거하고, 생성된 생성물을 세척 및 건조한다.

<13> 상기 유기 상 단계에 사용되는 용매는 중합체를 용해할 수 있는 익히 공지된 용매 중에서 임의의 것을 선택할 수 있다. 이러한 목적으로 선택되는 용매 중 전형적인 용매로는 클로로메테인, 다이클로로메테인, 에틸 아세테이트, 비닐 클로라이드, n-프로필 아세테이트, 아이소-프로필 아세테이트, 트라이클로로메테인, 카본 테트라클로라이드, 에틸렌 클로라이드, 트라이클로로에테인, 톨루엔, 자일렌, 사이클로헥산, 2-나이트로프로페인 등이다.

- <14> 본원에 사용하기 위해 선택되는 미립자 안정화제는 나이어(Nair) 등에게 허여된 미국 특허 제4,965,131호에 기술된 종류의 고도로 가교결합된 중합체성 라텍스 재료 또는 이산화규소 중에서 선택될 수 있다. 이산화규소가 바람직하다. 이는 토너 내 전체 고형물 100중량부에 기초하여 1 내지 15중량부의 양으로 사용된다. 이들 안정화제의 크기 및 농도는 최종 토너 입자들의 크기를 제어하고 사전결정한다. 즉, 상기 입자들의 크기가 작을수록 및/또는 상기 입자들의 농도가 커질수록, 최종 토너 입자들의 크기는 더 작아진다.
- <15> 고체 분산제, 즉 미립자 안정화제를 상기 중합체/용매 액적-물 계면으로 유도하기 위해, 수용성이고 수용액 내에서 고체 분산제의 친수성/소수성 균형에 영향을 미치는 임의의 적합한 촉진제가 사용될 수 있다. 전형적인 촉진제는 선회화된 폴리스타이렌, 알기네이트, 카복실 메틸셀룰로오스, 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드 또는 클로라이드, 다이에틸아미노에틸메타크릴레이트; 에틸렌 옥사이드, 우레아 및 포름알데하이드의 수용성 착염 수지성 아민 촉합 생성물; 및 폴리에틸렌이민이다. 또한, 상기 목적을 위해 효과적인 것은 젤라틴, 카제인, 알부민, 글루텐 등 또는 비-이온성 재료, 예를 들어 메톡시셀룰로오스이다. 촉진제는 일반적으로 수용액 100중량부에 대하여 약 0.2 내지 약 0.6중량부의 양으로 사용된다.
- <16> 정전기력(electrostatic) 토너에 일반적으로 존재하는 다양한 첨가제, 예를 들어 전하 조절제, 왁스 및 윤활제가, 용매에 용해되기 이전 또는 용해 단계 중의 상기 중합체에 첨가될 수 있다. 적합한 전하 조절제는, 예를 들면 재드윈(Jadwin) 등에게 허여된 미국 특허 제3,893,935호 및 제4,323,634호, 버니스(Burness) 등에게 허여된 미국 특허 제4,079,014호, 및 이스트만 코닥(Eastman Kodak)에게 허여된 영국 특허 제1,420,839호에 개시되어 있다. 전하 조절제는 일반적으로, 전체 고체 함량(토너의 중량) 100중량부를 기준으로, 소량, 예를 들어 약 0 내지 10중량부로 사용된다.
- <17> 본 발명은 물과 비혼화성인 용매에 용해될 수 있는 임의의 중합체 유형으로부터의 중합체성 토너 입자들의 제조에 적용될 수 있으며, 예를 들면 올레핀 단독중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아이소부틸렌 및 폴리아이소펜틸렌; 폴리트라이플루오로올레핀; 폴리테트라플루오로에틸렌 및 폴리트라이플루오로클로로에틸렌; 폴리아마이드, 예컨대 폴리헥사메틸렌 아디프아마이드, 폴리헥사메틸렌 세박아마이드 및 폴리카프로락탐; 아크릴 수지, 예컨대 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이트 및 스타이렌-메틸메타크릴레이트; 에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-에틸 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-에틸 메타크릴레이트 공중합체, 스타이렌과 불포화 단량체들의 폴리스타이렌 및 공중합체, 예컨대 부틸 아크릴레이트-스타이렌 공중합체, 셀룰로오스 유도체, 폴리에스터, 폴리비닐 수지 및 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 등과 같은 조성물을 포함한다. 바람직하게는, 상기 중합체 재료는 폴리에스터 또는 부틸 아크릴레이트-스타이렌 공중합체이다. 선택적으로, 상기 중합체 재료는, UV 방사선원에 노출 시 경화될 수 있는 UV 경화성 작용기, 예를 들어 에틸렌계 불포화 기 또는 에폭사이드 기를 함유할 수도 있다.
- <18> 본 발명의 UV 경화성 토너 실시양태는 모노-, 다이- 또는 다작용성(polyfunctional) 에틸렌계 불포화 기 또는 다-작용성(multi-functional) 에폭사이드 기를 함유하는 UV 경화성 성분들을 포함한다. UV 경화성 성분들은 액체 또는 고체 형태일 수 있다. 에틸렌계 불포화 화합물의 예로는 스타이렌계 유도체, 비닐 에터, 비닐 에스터, 알릴 에터, 알릴 에스터, N-비닐 카프로락탐, N-비닐 카프로락톤, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체들을 포함한다. 상기 화합물들의 예로는 또한 에폭시 아크릴레이트, 우레틴 아크릴레이트, 불포화 폴리에스터, 폴리에스터 아크릴레이트, 폴리에터 아크릴레이트, 비닐 아크릴레이트 및 폴리엔/싸이올 시스템을 포함할 수 있다. 가장 통상적으로 사용되는 UV 경화성 성분은 아크릴레이트 불포화 기를 함유한다. 아크릴레이트 화합물의 골격 구조는 지방족, 지환족, 방향족, 알콕실화, 폴리올, 폴리에스터, 폴리에터, 실리콘 및 폴리우레테인을 포함한다. UV 경화성 에틸렌계 불포화 성분은 방사선원, 예컨대 UV 방사선에 노출 시 광개시제에 의해 개시되는 자유 라디칼 중합에 의해 중합될 수 있다. 에틸렌계 불포화 기는 중합 공정 중에 소모되고, 불포화 기의 전환 정도는 경화 정도의 척도이다. 다작용성 에폭사이드 화합물은 방사선원, 예컨대 UV 방사선에 노출 시 광생성된 활성 종에 의해 개시되는 양이온 중합에 의해 중합될 수 있다. 그러나, 양이온성 UV 경화는 에폭사이드에 한정되지 않는다. 방사선-경화성 성분은 전형적으로 중량평균분자량이 100 내지 10,000이고, 바람직하게는 400 내지 4,000이다. 불포화 기 또는 에폭시 기의 함량은 2 내지 30중량%이다. 구체적인 용도 및 최종 경화된 이미지 특성에 따라, 토너 배합물 내 비-반응성 중합체 바인더에 대한 UV 경화성 성분의 중량비는 0.1 내지 100% 범위일 수 있다.
- <19> 본 발명의 하나의 실시양태는 방사선 경화 목적으로 통상적으로 사용되는 것들 중에서 선택되는 광개시제(photoinitiator) 및/또는 공-개시제(co-initiator)를 포함한다. 본 발명에 사용될 수 있는 적합한 광개시제는 벤조인 및 그 유도체, 벤질 케탈 및 그 유도체, 아세토페논 및 그 유도체 등의 직접 개열형(direct cleavage) (노리쉬(Norrish) I 및 II 형) 광개시제, 벤조페논 및 그의 알킬화 또는 할로겐화된 유도체, 안쓰라퀴논 및 그

유도체, 싸이오크산톤 및 그 유도체 등의 수소 분리형 광개시제, 및 미힐러(Michler) 케톤이다. 본 발명에 적합할 수 있는 광개시제의 예로는 벤조페논, 클로로벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸다이페닐 설펜이드, 아크릴화 벤조페논, 4-페닐 벤조페논, 2-클로로싸이오크산톤, 아이소프로필 싸이오크산톤, 2,4-다이메틸 싸이오크산톤, 2,4-다이클로로싸이오크산톤, 3,3'-다이메틸-4-메톡시벤조페논, 2,4-다이에틸싸이오크산톤, 2,2-다이에톡시아세트페논, a,a-다이클로로아세트,p-페녹시페논, 1-하이드록시사이클로헥실 아세트페논, a,a-다이메틸,a-하이드록시 아세트페논, 벤조인, 벤조인 에터, 벤질 케탈, 4,4'-다이메틸 아미노-벤조페논, 1-페닐-1,2-프로페인 다이온-2(0-에톡시 카보닐) 옥심, 아실포스파인 옥사이드, 9,10-페난트렌 퀴닌 등이다. 선택적으로는, 감광제를 라디칼 생성 개시제와 함께 사용하는 것이 유리할 수 있으며, 이때 감광제가 빛 에너지를 흡수해서 상기 개시제로 전달한다. 감광제의 예로는 싸이오크산톤 유도체 및 3급 아민, 예컨대 트라이에탄올아민, 메틸다이에탄올아민, 에틸-4-다이메틸 아미노벤조에이트, 2(n-부톡시)에틸 4-다이메틸아미노 벤조에이트, 2-에틸 헥실 p-다이메틸-아미노벤조에이트, 아밀 p-다이메틸-아미노벤조에이트 및 트라이-아이소프로판올아민을 포함한다. 광개시된 양이온 중합은 유기 분자 착염을 사용하여 에폭사이드를 함유하는 올리고머 또는 단량체 내 양이온 연쇄 중합을 개시한다. 양이온성 광개시제로는 비-친핵성 금속 할라이드 음이온과의 다이아릴아이오도늄 및 트리아릴설포늄 착염을 포함하나, 이들로 제한되지 않는다. 양이온성 광개시제의 예로는 일반식 $Ar-N_2^+X^-$ 의 아릴다이아조늄 염(여기서, Ar은 방향족 고리, 예컨대 부틸 벤젠, 나이트로벤젠, 다이나이트로벤젠 등이고, X는 BF_4 , PF_6 , AsF_6 , SbF_6 , CF_3SO_3 등이다); 일반식 $Ar_2I^+X^-$ 의 다이아릴아이오도늄 염(여기서, Ar은 방향족 고리, 예컨대 메톡시 벤젠, 부틸 벤젠, 부톡시 벤젠, 옥틸 벤젠, 도데실 벤젠 등이고, X는 낮은 친핵성의 이온, 예컨대 BF_4 , PF_6 , AsF_6 , SbF_6 , CF_3SO_3 등이다); 일반식 $Ar_3S^+X^-$ 의 트리아릴설포늄 염(여기서, Ar은 방향족 고리, 예컨대 하이드록시 벤젠, 메톡시 벤젠, 부틸 벤젠, 부톡시 벤젠, 옥틸 벤젠, 도데실 벤젠 등이고, X는 낮은 친핵성의 이온, 예컨대 BF_4 , PF_6 , AsF_6 , SbF_6 , CF_3SO_3 등이다)이다. 토너 조성물은 광개시제를 0.1 내지 20중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량% 함유할 수 있다. 라디칼 중합 및 양이온 중합에 의한 UV 경화 기술은 익히 공지되어 있다. UV 경화 재료 및 방법은, 예를 들면 문헌["UV & EB Curing Technology & Equipment Volume I" by R. Mehnert, A. Pincus, I. Janorsky, R. Stowe and A. Berejka]에 개시되어 있으며, 이를 본원에 참고로 인용한다.

<20> 선택적으로, 상기 중합체 내에 안료가 분산될 수 있고, 물에 불용성이며, 진한 영구 색을 나타낸다. 전형적인 안료는 유기 안료(예컨대, 프탈로시아닌, 리틀 등) 및 무기 안료(예컨대, TiO_2 , 카본 블랙 등)이다. 전형적인 프탈로시아닌 안료는 구리 프탈로시아닌, 모노-클로로 구리 프탈로시아닌 및 헥사테카클로로 구리 프탈로시아닌이다. 본원에 사용하기에 적합한 다른 유기 안료로는 안쓰라퀴논 뱃(vat) 안료, 예컨대 뱃 옐로우 6GL1127, 퀴논 옐로우 18-1, 인단쓰론 CL1106, 파이란쓰론 CL1096, 브롬화 파이란쓰론, 예컨대 다이브로모파이란쓰론, 뱃 브릴리언트 오렌지 RK, 안쓰라마이드 브라운 CL1151, 다이벤즈안쓰론 그린 CL1101, 플라반쓰론 옐로우 CL1118; 아조 안료, 예컨대 툴루이딘 레드 C169 및 한자(hansa) 옐로우; 및 금속 안료, 예컨대 아조 옐로우 및 영구(permanent) 레드를 포함한다. 카본 블랙은 임의의 공지의 종류일 수 있으며, 예를 들면 채널 블랙, 로(furnace) 블랙, 아세틸렌 블랙, 열(thermal) 블랙, 램프 블랙 및 아닐린 블랙이다. 안료는, 토너의 총 중량을 기준으로 약 1중량% 내지 40중량%, 바람직하게는 4중량% 내지 20중량%의 함량을 제공하기에 충분한 양으로 토너에 사용된다.

<21> 응집제는 문헌["The Chemistry of Silica" by R. K. Iler (John Wiley & Sons, 1979, pp. 384-396)]에 상세히 제시되어 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 바람직한 응집제로는 양이온성 계면활성제, 염기성 금속 염, 양이온성 중합체 및 무기 콜로이드를 포함한다. 응집제는 유기 상에 존재하는 총 고형물 중에 0.0001 내지 50중량%로 포함될 수 있다.

<22> 바람직한 무기 콜로이드는 본 발명에서 안정화제로 사용되는 콜로이드성 실리카의 반대 전하를 갖는 임의의 콜로이드성 실리카 및 콜로이드성 알루미늄, 예를 들면 양으로 하전된 루독스 씨엘 알티엠(LUDOX CL.RTM.) 실리카 또는 음으로 하전된 날코아그 1060 알티엠(NALCOAG 1060.RTM.) 실리카이다.

<23> 구형 입자는 익히 공지되어 있으며, 표면 상의 모든 지점이 중심점으로부터 본질적으로 같은 거리에 있는 3차원 물체로서 정의된다. 비-구형 입자는 표면 상의 개개의 지점이 중심점으로부터 다양한 거리에 있는 3차원 물체로서 정의된다. 이는 불규칙적이거나 장방형 또는 주름진 형태 및 표면으로 보일 것이다. 본 발명에 의해 제조된 토너 입자들은 입자 크기가 3 내지 20 미크론, 바람직하게는 4 내지 12 미크론이다.

<24> 본 발명은 하기의 예시적인 실시양태를 참고하여 더욱 분명히 이해될 것이며, 하기 실시양태는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 제한하고자 하는 것은 아니다. 달리 기재되지 않는 한, 모든 백분율은 중량에 기초한다.

실시예

<25> 본 발명은 하기의 실시예로 예시된다.

<26> 실시예 1

<27> 증류수 약 240 ml, 날코아그(Nalcoag) TM1060(50% 고형분)(날코 케미칼 컴파니(Nalco Chemical Company)의 나트륨 안정화된 실리카 현탁액) 10 그램, 폴리(아디프산-코-메틸아미노에탄올)의 10% 용액 2.2 ml 및 칼륨 프탈레이트 1.5 그램을 혼합하여 수성 혼합물을 제조하였다. 에틸 아세테이트 100 그램, 에틸 아세테이트 내 페녹시 개질된 에폭시 다이아크릴레이트 수지(인켄 코포레이션(InChem Corporation의 UV-93이라 불림)의 70% 용액 30 그램, CN968 및 SR1130(사토머 컴퍼니(Sartomer Company)) 각각 2 그램을 혼합하여 유기 용액을 제조하였다. 이어서, 상기 유기 용액 및 수성 상을 함께 혼합하고 실버슨(Silverson) 믹서를 사용하여 전단시킨 다음, 275 kPa에서 작동하는 마이크로플루이드스(Microfluidics)에서 시판하는 마이크로플루다이저(Microfluidizer) 유닛으로 전단시켰다. 이어서, 백색 에멀전을 약 30분 동안 진공하에 40℃로 가열하였고, 가열 중에 유기 용매 에틸 아세테이트가 상기 혼합물로부터 증발되어 상기 유기 에멀전은 고체 입자로 되었다. 상기 고체 입자들을 물로 세척한 다음, 1.0 N 수산화나트륨 용액 내에서 3시간 동안 교반하여 그들의 표면으로부터 실리카 입자들을 제거하였다. 이어서, 상기 입자들을 여과하고, 물로 세척하고, 밤새 40℃에서 진공 오븐에서 건조하였다. 수집된 토너 입자들은 수평균 직경이 6.8 미크론이고 부피평균 직경이 7.4 미크론인 구형이다.

<28> 실시예 1의 토너 입자들을 전자사진법을 통해 현상하고, 기재의 표면에 적용한 다음, 약 130℃에서 퓨징 롤러를 통해 용착시켰다. 상기 용착된 이미지를 퓨전 UV 시스템즈(Fusion UV Systems, Inc.)사의 마이크로파-구동형 UV 램프하에 경화하였다. UV 경화 에너지는 H-형 UV 램프를 이용하여 약 250 mJ/cm²로 약 60 f/m의 벨트 속도로 설정되었다. UV 경화된 이미지의 유기 용매(예컨대, 에틸 아세테이트, 아세톤) 저항성은 동일 실시예 1 토너에 기초한 비-경화된 이미지보다 상당히 더 우수하다.

<29> 상기 UV 경화된 이미지를 65℃ 및 95% RH 환경 제어 오븐 내에 위치시켰다. 상기 이미지를 또 다른 이미지와 면대면 접촉시키고, 500개의 적층된 종이 시트(sheet)와 동일한 소정의 압력으로 밤새 오븐 내에 유지시켰다. 상기 UV 경화된 이미지는 오븐에서 제거된 후 변화 또는 블록 문제의 어떠한 조짐도 보이지 않았다. 대조적으로, 실시예 1로부터의 상기 비-UV 경화된 이미지는 함께 용착되어, 표면 이미지가 전체적으로 손상되었다.

<30> 실시예 2

<31> 100 그램의 에틸 아세테이트, 18.4 그램의 P3125 및 4.6 그램의 P3307(둘 다 DSM으로부터 입수)와 2 그램의 CN968 및 2 그램의 SR1130(둘 다 사토머 컴퍼니로부터 입수)로부터 유기 상을 제조하는 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복하였다. 증발성 제한적 응집 공정으로부터 수득된 토너 입자들은 수평균 직경이 6.0 미크론이고, 부피평균 직경이 8.2 미크론인 구형이다.

<32> 실시예 2의 토너 입자들을 전자사진법을 통해 현상하고, 기재의 표면에 적용한 다음, 약 130℃에서 퓨징 롤러를 통해 용착시켰다. 상기 용착된 이미지를 H-형 UV 램프를 이용하여 250 mJ/cm²로 약 60 f/m의 벨트 속도로 경화하였다. 상기 UV 경화된 이미지의 유기 용매(예컨대, 에틸 아세테이트, 아세톤) 저항성은 동일 실시예 2 토너에 기초한 비-경화된 이미지보다 상당히 더 우수하다. 상기 이미지를 또 다른 이미지와 면대면 접촉시키고, 500개의 적층된 종이 시트와 동일한 소정의 압력으로 밤새 오븐 내에 유지시켰다. 상기 UV 경화된 이미지는 오븐에서 제거된 후 변화 또는 블록 문제의 어떠한 조짐도 보이지 않았다. 대조적으로, 실시예 2로부터의 상기 비-UV 경화된 이미지는 함께 용착되어, 표면 이미지가 전체적으로 손상되었다.

<33> 실시예 3

<34> 100 그램의 에틸 아세테이트, 24 그램의 FPESL-2(카오 코포레이션(Kao Corporation)의 저분자량 폴리에스터), 0.1 그램의 사토머 컴퍼니의 CN968, 0.05 그램의 오리엔트 케미칼즈 컴퍼니(Orient Chemicals Company)의 본트론(Bontron) E84, 1 그램의 사토머 컴퍼니의 에사큐어 온(ESASURE ONE)으로 유기 상을 제조하는 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복하였다. 백색 에멀전으로부터 에틸 아세테이트를 제거한 후, 토너 입자들을 물로 세척하고, 1 N 수산화나트륨 용액을 충분히 적가하여 백색 현탁액의 pH를 12로 증가시켰다. 1분 동안 교반한 후, 상기 입자들을 여과하고, 물로 세척하고, 밤새 40℃에서 진공 오븐에서 건조하였다. 수집된 토너 입자들은

수평균 직경이 7.4 미크론이고, 부피평균 직경이 7.9 미크론인 구형이다.

<35> 실시예 3의 토너 입자들을 전자사진법을 통해 현상하고, 기재의 표면에 적용한 다음, 약 130℃에서 퓨징 롤러를 통해 용착시켰다. 상기 용착된 이미지를 H-형 UV 램프를 이용하여 250 mJ/cm²로 약 60 f/m의 벨트 속도로 경화하였다. 상기 UV 경화된 이미지의 유기 용매(예컨대, 에틸 아세테이트, 아세톤) 저항성은 동일 실시예 2 토너에 기초한 비-경화된 이미지보다 상당히 더 우수하다. 상기 UV 경화된 이미지를 65℃ 및 95% RH 환경 제어 오븐 내에 위치시켰다. 상기 이미지를 또 다른 이미지와 면대면 접촉시키고, 500개의 적층된 종이 시트와 동일한 소정의 압력으로 밤새 오븐 내에 유지시켰다. 상기 UV 경화된 이미지는 오븐에서 제거된 후 변화 또는 블록 문제의 어떠한 조짐도 보이지 않았다. 대조적으로, 실시예 3으로부터의 상기 비-UV 경화된 이미지는 함께 용착되어, 표면 이미지가 전체적으로 손상되었다.

<36> 실시예 4

<37> 110 그램의 에틸 아세테이트, 사토머 컴퍼니의 24 그램의 프로(Pro)7403 및 0.1 그램의 CN968, 0.36 그램의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)의 다이페닐 설펜 및 1 그램의 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals)의 이르가큐어(Irgacure) 184로 유기 상을 제조하는 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복하였다. 이어서, 상기 유기 용액 및 수성 상을 함께 혼합하고 실버슨 믹서를 사용하여 전단시킨 다음, 275 kPa에서 작동하는 마이크로플루이딕스에서 시판하는 마이크로플루다이저 유닛으로 전단시켰다. 마이크로플루다이저로 균질화하는 중에, 동시에 수득된 에멀전에 4 g의 폴리((아디프산-코-(메틸아미노에탄올))₉₀-코-(N-메틸-N-벤질-다이에탄올암모늄 클로라이드))₁₀) 1% 수용액을 적가하였다. 이어서, 백색 에멀전을 약 30분 동안 진공하에 40℃로 가열하였고, 가열 중에 상기 혼합물로부터 유기 용매 에틸 아세테이트가 증발되어 상기 유기 에멀전이 고체 입자로 되었다. 토너 입자들을 물로 세척하고, 1 N 수산화나트륨 용액을 충분히 적가하여 백색 현탁액의 pH를 12로 증가시켰다. 1분 동안 교반한 후, 상기 입자들을 여과하고, 물로 세척하고, 밤새 40℃에서 진공 오븐에서 건조하였다. 수집된 토너 입자들은 수평균 직경이 6.9 미크론이고, 부피평균 직경이 8.7 미크론인 불규칙한 감자(potato)형이다.

<38> 실시예 4의 토너 입자들을 전자사진법을 통해 현상하고, 기재의 표면에 적용한 다음, 약 130℃에서 퓨징 롤러를 통해 용착시켰다. 상기 용착된 이미지를 H-형 UV 램프를 이용하여 250 mJ/cm²로 약 60 f/m의 벨트 속도로 경화하였다. 상기 UV 경화된 이미지의 유기 용매(예컨대, 에틸 아세테이트, 아세톤) 저항성은 동일 실시예 2 토너에 기초한 비-경화된 이미지보다 상당히 더 우수하다. 상기 UV 경화된 이미지를 60℃ 및 95% RH 환경 제어 오븐 내에 위치시켰다. 상기 이미지를 또 다른 이미지와 면대면 접촉시키고, 500개의 적층된 종이 시트와 동일한 소정의 압력으로 밤새 오븐 내에 유지시켰다. 상기 UV 경화된 이미지는 오븐에서 제거된 후 변화 또는 블록 문제의 어떠한 조짐도 보이지 않았다. 대조적으로, 실시예 4로부터의 상기 비-UV 경화된 이미지는 함께 용착되어, 표면 이미지가 전체적으로 손상되었다.

<39> 비교예 1

<40> 유기 상에 광개시제(사토머 컴퍼니의 예사큐어 온)를 첨가하지 않는 것을 제외하고, 실시예 3의 과정을 반복하였다. 수집된 토너 입자들은 수평균 직경이 7.2 미크론이고, 부피평균 직경이 8.7 미크론인 구형이다.

<41> 비교예 1의 토너 입자들을 전자사진법을 통해 현상하고, 기재의 표면에 적용한 다음, 약 130℃에서 퓨징 롤러를 통해 용착시켰다. 상기 용착된 이미지를 H-형 UV 램프를 이용하여 250 mJ/cm²로 약 60 f/m의 벨트 속도로 경화하였다. 상기 UV 경화된 이미지를 60℃ 및 95% RH 환경 제어 오븐 내에 위치시켰다. 상기 이미지를 또 다른 이미지와 면대면 접촉시키고 500개의 적층된 종이 시트와 동일한 소정의 압력으로 밤새 오븐 내에 유지시켰다. 그러나, 토너 배합물 내 광개시제의 부족으로 인해, 상기 경화된 이미지는 함께 용착되어, 비-UV 경화된 이미지와 차이가 없었다.

<42> 본 발명은 소정의 바람직한 실시양태를 참조하여 상세히 기술되었지만, 본 발명의 취지 및 범위 내에서 변형 및 수정될 수 있음을 이해할 것이다.