



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월19일

(11) 등록번호 10-1900514

(24) 등록일자 2018년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 7/04 (2006.01) C08J 3/00 (2006.01)

C23C 2/00 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0033483

(22) 출원일자 2013년03월28일

심사청구일자 2018년03월26일

(65) 공개번호 10-2013-0111405

(43) 공개일자 2013년10월10일

(30) 우선권주장

13/433,980 2012년03월29일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2011197274 A*

JP2012037324 A

W02010074029 A1

JP평성06288882 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

제록스 코포레이션

미국 코네티컷주 노워크 피.오.박스 4505 글로버
애비뉴 45

(72) 발명자

제루아 폴 제이.

캐나다 엘6엘 1피9 온타리오 오크빌 설 코트 2074

반베시엔 대릴 더블유.

캐나다 엘7엘 6엘6 온타리오 버링تون 패스파인더
드라이브 2249

리 맹

캐나다 티6더블유 1엠4 앨버타 에스더블유 에드먼
턴 맥린 코트 3723

(74) 대리인

특허법인태평양

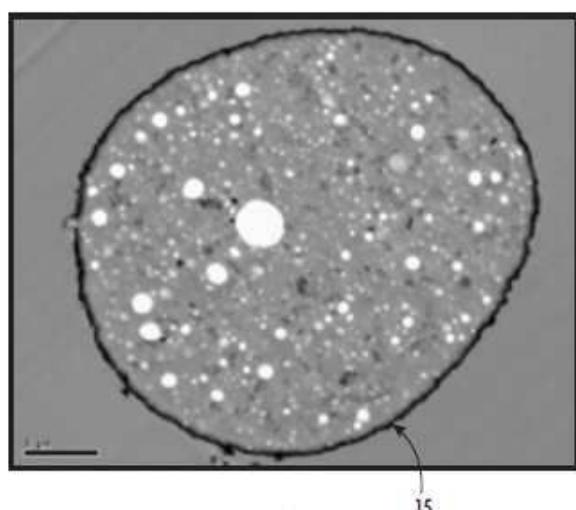
전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이수재

(54) 발명의 명칭 폴리머 표면의 화학적 부동태화 방법

(57) 요 약

주변 환경과의 바람직하지 않은 반응을 방지하기 위해 폴리머성 입자를 부동태화하는 방법이 개시된다. 특히, 금속의 스피터 코팅 및 수용액으로의 표면 처리를 통해, 예를 들어 토너 입자와 같은 입자를 성공적으로 부동태화하여, 투과 전자 현미경 (TEM) 화상에 의해 관찰되는 인공 산물을 유발시키는, 입자와 에폭시 포매 수지 사이의 반응을 방지하는 것을 보여준다.

대 표 도 - 도4

명세서

청구범위

청구항 1

수용액에서 폴리머성 물질을 표면 처리하는 단계를 포함하는 폴리머성 물질을 부동태화하는 방법으로서,

상기 폴리머성 물질은 하나 이상의 토너 입자의 표면을 구성하고, 상기 하나 이상의 토너 입자는 결정성 폴리에스테르를 포함하며, 상기 표면 처리는

- (i) 상기 폴리머성 물질을 오스뮴 테트라옥사이드의 수용액에 침지하는 단계,
- (ii) 상기 폴리머성 물질을 세정하는 단계, 및
- (iii) 상기 폴리머성 물질을 건조하여 부동태화된 폴리머성 물질을 제공하는 단계를 포함하는, 폴리머성 물질을 부동태화하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 수용액은 상기 오스뮴 테트라옥사이드를 상기 용액의 총 중량의 0.1 내지 10.0 중량%의 양으로 포함하는 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 폴리머성 물질은 10분 내지 4시간 동안 상기 수용액에 침지되는 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 폴리머성 물질은 30분 내지 24시간 동안 건조되는 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 폴리머성 물질은 16°C 내지 30°C의 온도에서 건조되는 방법.

청구항 6

(a) 수용액에서 하나 이상의 토너 입자를 표면 처리하는 단계; 및

(b) 하나 이상의 부동태화된 토너 입자를 포매 수지에 포매시키는 단계를 포함하는 하나 이상의 토너 입자를 부동태화하는 방법으로서,

상기 하나 이상의 토너 입자는 결정성 폴리에스테르를 포함하고, 상기 표면 처리는

- (i) 상기 하나 이상의 토너 입자를 오스뮴 테트라옥사이드의 수용액에 침지하는 단계,
- (ii) 상기 하나 이상의 토너 입자를 세정하는 단계, 및

(iii) 상기 하나 이상의 토너 입자를 건조하여 하나 이상의 부동태화된 토너 입자를 제공하는 단계를 포함하는, 하나 이상의 토너 입자를 부동태화하는 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 포매 수지는 에폭시 수지를 포함하는 방법.

청구항 8

- (a) 수용액에서 하나 이상의 토너 입자를 표면 처리하는 단계; 및
 - (b) 하나 이상의 부동태화된 토너 입자를 포매 수지에 포매시키는 단계를 포함하는 하나 이상의 토너 입자를 포매 수지에 포매시키는 방법으로서,
- 상기 하나 이상의 토너 입자는 결정성 폴리에스테르를 포함하고, 상기 표면 처리는
- (i) 상기 하나 이상의 토너 입자를 오스뮴 테트라옥사이드의 수용액에 침지하는 단계,
 - (ii) 상기 하나 이상의 토너 입자를 세정하는 단계, 및
 - (iii) 상기 하나 이상의 토너 입자를 건조하여 하나 이상의 부동태화된 토너 입자를 제공하는 단계를 포함하는, 하나 이상의 토너 입자를 포매 수지에 포매시키는 방법.

청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 포매 수지는 비스페놀 A계 수지 및 테트라에틸렌 펜타민으로 이루어지는 2 성분의 에폭시인 방법.

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 주변 환경과의 바람직하지 않은 반응을 방지하기 위해 폴리머성 입자를 부동태화하는 신규 방법에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명에서는 부동태화에 의해 토너 입자의 투과 전자 현미경 (TEM: Transmission Electron Microscopy) 이미지에서 관찰되는 인공 산물을 유발시키는, 토너 입자 중의 바인더 폴리머 수지와 에폭시 포매 수지 사이의 반응을 방지한다. 하지만, 본 발명은 임의의 폴리머성 표면도 부동태화하는데 사용하고자 한다.

배경 기술

[0002] 고성능 마킹 물질의 개발은 착색제 및 특정 첨가제를 포함하여 그러한 물질 내의 다양한 성분들의 모폴로지 (morphology) 및 나노구조의 이해를 필요로 한다. 예를 들어, 복합 입자의 미세 구조뿐만 아니라 바인더 폴리머 수지 내의 구성 물질의 분포 및 위치가 이를 성능에 영향을 준다. 일반적으로 토너와 같은 마킹 물질의 내부 구조를 포함하는 구성 성분의 분포, 모폴로지 및 일차 입자의 크기를 정확히 결정하는데 투과 전자 현미경이 사용된다. 마킹 물질의 내부 조성을 묘사하며, 전형적으로 직경이 10미크론보다 작은 "픽쳐 (picture)"를 얻기 위해, 그러한 입자는 처음에 경화성 수지 중에 포매되고, 나중에 TEM 분석을 위해 얇은 슬라이스로 절단되는 것을 필요로 한다. 포매 수지에 대한 좋은 후보 물질은 다음과 같은 것임에 틀림없다: (1) 입자를 침투하지 않고 감싸는 것, (2) 실온에서 경화하는 것, 및 (3) 단면 자르기 (cross-sectioning)에 적합하고, 현저한 질량 감소 없이 전자 빔 조사를 견디는 것이다.

[0003] 하지만 TEM 이미지화 공정에서는 바람직하지 않은 인공 산물이 보여질 수 있다. 예를 들어, 가능한 인공 산물은 분석되는 폴리에스테르 입자와 에폭시 포매 수지 사이의 반응으로부터 발생할 수 있거나, 종종 발생한다. 조사된 특정한 반응은 입자 중에 존재하는 결정성 폴리에스테르와 에폭시 사이에서 일어나는 것으로 생각된다. 이러한 반응은 연구가 이루어지고 있는 토너 입자 중의 결정성 폴리에스테르의 성질을 변화시켰고, 종종 토너 모폴로지의 잘못된 해석을 이끌어내곤 했다. 몇 가지 포매 수지가 시험되었지만, 에폭시 수지만이 포매 수지로서 만족스러운 역할을 했다. 그것으로서, 에폭시 수지 중의 입자를 포매할 때에 정확한 이미지를 얻기 위해 입자 표면의 부동태화 (passivation)가 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 따라서, 주변 환경과의 바람직하지 않은 어떤 반응을 하지 않을 입자의 표면으로 하는 것이 필요할 경우, 예를 들어 입자의 표면과 같은 폴리머성의 표면을 부동태화하기 위한 기술을 고안할 필요가 있다. 특정 상황에서, 원하지 않은 인공 산물을 방지하면서 결정성 폴리에스테르를 함유하는 토너 입자와 같은 입자를 에폭시 수지에다 포매하는 것을 용이하게 하기 위해 폴리머성 입자를 부동태화하는 기술을 고안할 필요가 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명에 설명된 구현예에 따르면, 폴리머성 물질을 표면 처리하는 단계를 포함하는 폴리머성 물질을 부동태화하는 방법이 제공되며, 이때 상기 표면 처리된 폴리머성 물질은 주변 환경과 반응하지 않는다.

[0006] 구현예에서, 표면 처리는 하나 또는 그 이상의 금속으로 폴리머성 물질을 스퍼터 코팅함으로써, 폴리머성 물질의 표면 상에 금속의 박막을 형성하는 단계를 더 포함한다. 다른 구현예에서, 표면 처리는 폴리머성 물질을 예를 들어, 루테늄 테트라옥사이드 또는 오스뮴 테트라옥사이드를 포함하는 수용액에 침지하고, 그런 다음 폴리머성 물질을 세정하고 건조하는 단계를 더 포함한다.

[0007] 특히, 본 구현예는 폴리머성 입자를 표면 처리하는 단계; 및 수지 중에 표면 처리된 폴리머성 입자를 포매하는 단계를 포함하는 폴리머성 입자를 부동태화하는 방법을 제공하며, 이때 상기 폴리머성 입자는 부동태화된다.

[0008] 추가 구현예에서, 폴리머성 입자를 표면 처리하는 단계; 및 표면 처리된 폴리머성 입자를 포매하는 단계를 포함하는 폴리머성 입자를 포매 수지에 포매시키는 방법이 제공되며, 이때 상기 표면 처리된 폴리머성 입자는 포매 수지와 반응하지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 결정성 폴리에틸렌 왁스를 포함하는 폴리에스테르 복합 입자의 단면을 도시하는 TEM 현미경 사진이다.

도 2은 결정성 폴리에스테르를 포함하는 폴리에스테르 복합 입자의 단면을 도시하는 TEM 현미경 사진이다.

도 3은 백금/팔라듐으로 스퍼터 코팅에 의해 에폭시에 포매하기 전에 전처리된 폴리에스테르 입자의 단면에 대한 밝은 영역의 투과 전자 현미경 이미지이다.

도 4는 루테늄 테트라옥사이드의 수용액에서 교반에 의해 에폭시에 포매하기 전에 전처리된 폴리에스테르 입자의 단면에 대한 밝은 영역의 투과 전자 현미경 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 다음의 설명에서는 다른 구현예가 이용될 수 있으며, 본 발명에 개시된 본 구현예의 범위로부터 벗어나지 않으면서 구조적, 조작적 변화가 이루어질 수 있음이 이해되고 있다.

[0011] 본 구현예는 바람직하지 않은 화학적 침식을 방지하기 위해 폴리머의 표면을 부동태화하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 구현예는 에폭시와 같은 포매 수지가 토너 입자와 반응하여 투과 전자 현미경 (TEM) 분석시 관찰되는 바람직하지 않은 인공 산물을 형성하지 않도록 토너 입자의 표면을 부동태화하기 위해 금속 옥사이드를 사용하거나 백금/팔라듐을 스퍼터 코팅하는 것에 관한 것이다. 부동태화되지 않으면, 에폭시는 토너 중 폴리머 바인더를 부분적으로 용해시키고, TEM 이미지로부터 토너 입자에 대한 모폴로지의 잘못된 해석을 유도하는 후속의 재결정화를 초래한다.

[0012] 모폴로지에 관한 연구의 일부분으로서, 폴리에스테르 토너 입자는 단면 자르기를 용이하게 하기 위해 에폭시 수지에 일단 감싸져야 한다. 최근 에폭시 포매 매개물과 입자 중의 결정성 폴리에스테르 사이의 반응이 일어나 결과적으로 바람직하지 않은 인공 상물을 발생시키는 점이 발견되었다. 이러한 화학적 반응은 연구되고 있는 입자 중의 결정성 폴리에스테르의 성질을 바꿨고, 결과적으로 모폴로지의 잘못된 해석을 유도하곤 했다. 몇 가지 포매 수지를 에폭시를 대신하여 시험하였지만, 다른 수지는 만족스러운 역할을 하지 못함을 알아냈다. 따라서, 원하지 않는 인공 산물을 방지하기 위해 에폭시 수지에 입자를 포매시킬 때에 입자 표면의 부동태화가 요구된다. 사실상 임의의 포매 수지와의 원하지 않는 반응을 방지하기 위한 입자 표면의 부동태화는 일반적으로 매우 유용할 것이다.

[0013] 본 발명자들은 중금속으로 입자를 표면 코팅함으로써 입자 표면을 성공적으로 부동태화하는 기술을 발견했다.

본 구현예는 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리(부틸아크릴레이트), 부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리(메틸메타크릴레이트), 천연 고무, 폴리아크릴레이트, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리아미드, 우레아, 우레탄, 폐놀, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 아크릴로니트릴, 폴리카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리머성 물질을 포매하는데 사용될 수 있다. 본 구현예는 입자 주변 환경과의 바람직하지 않은 반응을 용이하게 하는 입자가 부동태화되도록 한다. 구현예에서, 처리된 입자는 입자의 표면과 접촉할 수 있거나, 또는 입자를 포매하는데 사용될 수 있는 다수의 수지와 반응하지 않을 것이다. 예를 들면, 본 구현예로 사용될 수 있는 수지는 에폭시드 또는 폴리에폭시드 및 에폭시드, 메타크릴레이트 및 글리콜 메타크릴레이트, 멜라민, 아크릴산으로부터 유도되는 임의의 아크릴 수지, 메타크릴산 수지 또는 기타 관련 화합물, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 구현예는 또한 ERL 4221 (비닐시클로헥센 디옥사이드), DER 736 (프로필렌 글리콜의 디글리시딜 에테르), NSA (노네닐 석신산 무수물) 및 DMAE (디메틸아미노에탄올)을 포함하는 Ted Pella, Inc. (레딩, 캘리포니아)로부터 입수 가능한 "Spurr" 저방사율 키트; Araldite 502, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(4,4'-이소프로필리덴디페놀), DDSA (도데실 석신산 무수물) 및 BDMA (벤질 디메틸아민) 또는 DMP-30 (2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀)을 포함하는 Ted Pella, Inc.로부터 입수 가능한 Araldite 502 키트; Araldite 6005, DDSA, BDMA 및 DBP (디부틸 프탈레이트)를 포함하는 Electron Microscopy Sciences (해트필드, 펜실베니아)로부터 입수 가능한 Araldite 6005 키트; 글리세롤의 디- 및 트리-글리시딜 에테르에 기초하는 지방족 에폭시 수지인 Eponate 12TM, DDSA, NMA (나디 메틸 안하이드라이드) 및 BDMA 또는 DMP-30 또는 Araldite 502를 포함하는 Ted Pella, Inc.로부터 입수 가능한 Eponate 12 키트; GMA, n-부틸 메타크릴레이트 및 벤조일 페옥사이드를 포함하는 Ted Pella, Inc.로부터 입수 가능한 글리콜 메타크릴레이트 (GMA) 키트; GMA 포매 수지에 기초하는 Ted Pella, Inc.로부터 입수 가능한 JB-4® 및 JB-4 플러스® 키트; 아크릴레이트-메타크릴레이트 혼합물인 SPI Supplies로부터 입수 가능한 Lowicryl 키트; Poly-Bed 812®, DDSA, NMA 및 BDMA를 포함하는 Ted Pella, Inc.로부터 입수 가능한 Poly-Bed® 812 키트; LR 골드, C12 메타크릴레이트 에스테르 및 가속제인 N,N-디메틸파라톨루이딘을 갖는 폴리히드록시-치환된 비스페놀 A 디메타크릴레이트, PVP (폴리비닐파롤리딘), BPO 벤조일 페옥사이드 및 벤질을 포함하는 Ted Pella, Inc.로부터 입수 가능한 LR 골드 레진 키트; LR 화이트 인 극성의 모노머 폴리하이드록실레이티드 방향족 아크릴산 및 BPO (가속제인 N,N-디메틸파라톨루이딘은 선택적임)를 포함하는 Ted Pella, Inc.로부터 입수 가능한 LR 화이트 레진 키트; Nanoplast (멜라민/포름알데히드 수지) 및 촉매 B52를 포함하는 SPI Supplies (웨스트 체스터, 펜실베니아)로부터 입수 가능한 NanoplastTM FB101 키트; Unicryl® 수지, 스티렌 모노머, 메틸 메타크릴레이트 및 BPO를 포함하는 Ted Pella, Inc.로부터 입수 가능한 UnicrylTM 키트; Durcupan A 수지, 지방족 폴리에폭시드, DDSA, DMP-30 및 DBP를 포함하는 SPI Supplies로부터 입수 가능한 Durcupan® 키트; Durcupan A/M 수지, 방향족 폴리에폭시드, DDSA, DMP-30 및 DBP를 포함하는 SPI Supplies로부터 입수 가능한 Durcupan® ACM 키트; Maraglas 655 수지, Cardolite NC-513, DBP 및 BDMA를 포함하는 SPI Supplies로부터 입수 가능한 Maraglas 655 키트; Maraglas 655 수지, D.E.R.TM 732, DBP 및 BDMA를 포함하는 SPI Supplies로부터 입수 가능한 Maraglas 732 키트; Quetol 651 (에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르), NMA, NSA 및 DMP-30을 포함하는 SPI Supplies로부터 입수 가능한 Quetol 651-NSA 키트; 및 비스페놀-A-디글리시딜에테르 수지 및 트리에틸렌테트라민 경화제를 포함하는 Electron Microscopy Sciences로부터 입수 가능한 Epo-Fix Kit를 포함하는 특정한 상업적 수지를 포함한다.

[0014] 특정 구현예에서, 결정성 폴리에스테르를 함유하는 입자가 RuO₄ 또는 OsO₄의 수용액으로 성공적으로 표면 처리되었다. 다른 구현예에서, 상기 용액은 포스포팅스텐산, 브롬, 요오드, 클로로설폰산, 은 살파이드, 머큐릭 트리플로우로아세테이트, 주석 클로라이드, 우라닐 아세테이트, 납 아세테이트, 납 시트레이트, 납 니트레이트, 은 이오다이드, 은 니트레이트 및 이들의 혼합물도 포함할 수 있다. 그런 다음, 원하지 않는 인공 산물을 발생시키지 않는 에폭시 수지에다 포매하였다. 구현예에서, 수용액은 용액 전체 중량에 대해 중량 기준으로 약 0.1 퍼센트 내지 약 2.0 퍼센트, 또는 약 0.2 퍼센트 내지 약 1.0 퍼센트, 또는 약 0.4 퍼센트 내지 약 0.6 퍼센트의 양으로 RuO₄를 포함할 수 있다. 구현예에서, 수용액은 용액 전체 중량에 대해 중량 기준으로 약 1.0 퍼센트 내지 약 10.0 퍼센트, 또는 약 2.0 퍼센트 내지 약 8.0 퍼센트, 또는 약 3.0 퍼센트 내지 약 5.0 퍼센트의 양으로 OsO₄를 포함할 수 있다. 구현예에서, 입자는 약 10분 내지 약 4시간, 또는 약 15분 내지 약 3시간, 또는 약 30분 내지 약 2시간 동안 용액에 침지에 의해 처리된다. 그런 다음, 상기 처리된 입자는 세정되고, 약 16°C 내지 약 30°C, 또는 약 18°C 내지 약 28°C, 또는 약 20°C 내지 약 25°C의 온도에서 약 30분 내지 약 24시간, 또는 약 1시간 내지 약 16시간, 또는 약 2시간 내지 약 12시간 동안 건조된다.

[0015] 입자는 또한 백금/팔라듐 합금으로의 스퍼터 코팅에 의해 성공적으로 부동태화될 수도 있다. 다른 구현예에서, 상기 코팅은 팔라듐, 백금, 금, 은, 크롬, 탄탈, 텉스텐, 알루미늄, 니켈, 코발트, 구리, 아리듐, 철,

몰리브덴, 티탄 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 또는 그 이상의 금속을 포함한다. 다른 구현예에서, 상기 코팅은 금속성 물질 대신에 세라믹 물질을 포함할 수 있다. 상기 코팅 물질은 약 90:10 내지 약 50:50, 또는 약 85:15 내지 약 55:45, 또는 약 80:20 내지 약 60:40의 중량비로 백금/팔라듐을 포함할 수 있다. 상기 코팅은 추가로 봉소, 철, 금, 실리콘, 은, 마그네슘, 이리듐, 납, 로듐, 구리 및 알루미늄을 포함할 수 있다. 구현예에서, 코팅 물질의 원자는 약 0.01 내지 약 0.06 mbar, 또는 약 0.02 내지 약 0.05 mbar, 또는 약 0.03 내지 약 0.04 mbar의 진공 하에서 불활성 가스에서 방출된다. 상기 스퍼터링은 약 20 mA 내지 약 80 mA의 전류에서 약 10초 내지 약 600초, 또는 약 20초 내지 약 480초, 또는 약 30초 내지 약 300초 동안 수행될 수 있다. 구현예에서, 상기 입자는 약 0.5nm 내지 약 20nm, 또는 약 1nm 내지 약 10nm, 또는 약 2nm 내지 약 8nm의 두께를 갖는 백금/팔라듐의 층으로 스퍼터 코팅된다.

[0016] 상기 스퍼터 코팅 공정은 금속 플러스에 노출된 입자의 측면만 부동화시키는데 성공적이라는 것이 밝혀졌다. 하지만, 이러한 방법은 평평한 표면에 대해 적절할 것이다. 현미경 분석을 위해, 수성의 접근 방식은 에폭시에 결정성 폴리에스테르 함유 입자를 포매시키기 전, 입자 부동태화에 대해 효과적이다. 그것으로서, 본 구현예는 스퍼터 코팅 및 수성의 표면 처리 기술 모두를 포함하는 공정을 제공한다. 특정 구현예에서, 백금/팔라듐, 또는 RuO₄ 또는 OsO₄ 중 어느 하나 및 이들의 혼합물의 수용액으로 코팅함으로써 토너 입자와 같은 입자 표면을 부동태화하는 공정이 제공된다. 결정성 폴리에스테르를 함유하는 입자가 본 구현예에 의해 성공적으로 표면 처리되는 것으로 보여졌으며, 그런 다음 상기 입자는 폴리에스테르 폴리머와 에폭시 수지의 반응으로부터의 임의의 원하지 않는 인공 산물없이 에폭시에 포매될 수 있다. 실험 데이터는 부동태화 처리를 한 경우와 하지 않은 경우의 입자에 대한 설득력있는 TEM 이미지를 제공한다. 따라서, 본 구현예는 폴리머성 물질을 부동태화하는 방법을 제공한다. 본 구현예의 이점은 폴리머성 물질과 그의 주변 환경 사이의 바람직하지 않은 반응을 성공적으로 방지할 뿐만 아니라, 공정 절차를 간단하게 하는 것도 포함한다.

[0017] 입자 또는 폴리머성 표면은 몇 가지 예만 들면, 금, 은, 백금 및 알루미늄과 같은 금속의 열 증착에 의해 부동태화될 수도 있다. 열 증착은 진공 중에서 수행되며 다음의 두가지 공정, 즉 1) 상기에 나열된 것들과 같은 가열된 공급원 금속의 증착 (evaporation), 및 2) 예를 들어, 폴리머성 표면과 같은 기재 상으로의 축합 (condensation)과 관련있다.

실시예

물질

[0020] 본 실시예에서 사용되는 마킹 물질은 내부에 하나 또는 그 이상의 결정성 상이 분산된 비결정성 폴리에스테르 매트릭스로 구성하였다. 또한 제형에는 착색제도 포함시켰다.

[0021] 샘플 제조에 있어서 처음 단계는 에폭시 수지에 폴리에스테르 입자를 포매시키는 것이었다. 포매 매개물은 ARALDITE GY6020 (Huntsman Advanced Materials (우드랜드, 텍사스)로부터 입수 가능)로 알려진, 비스페놀 A에 기초하는 매우 점성인 미개질 수지 및 경화제인 테트라에틸렌 펜타민 (Sigma-Aldrich Corp. (세인트 루이스, 미주리)로부터 입수 가능)이 각각 약 12:1로 혼합된 2 성분의 에폭시였다.

[0022] Diatome 초음파 나이프 (Diatome AG (비엘, 스위스)로부터 입수 가능)와 함께 Leica EM UC6 Ultracut 울트라마이크로톰 (Leica Microsystems Inc. (버팔로 그로브, 일리노이즈)로부터 입수 가능)을 이용하여 단면이 절단된 것을 제조하였다. 현미경 관찰은 Philips/FEI CM20 (FEI Company (힐스버러, 오리건)로부터 입수 가능) 및 JEOL 2200FS 투과 전자 현미경 (JEOL Ltd. (도쿄, 일본)로부터 입수 가능)을 이용하여 완료하였다.

[0023] 사용된 스테인은 각각 4 페센트 및 0.5 페센트의 오스뮴 및 루테늄 테트라옥사이드의 수용액이었다. 요구되는 스퍼터 코팅은 Cressington 코터, 모델 208HR (Cressington Scientific Instruments Ltd. (왓퍼드, 영국)로부터 입수 가능)으로 완료하였다.

포매 수지와 폴리에스테르 입자 사이의 반응 조사

[0025] 먼저, 존재하는 두 가지 상이한 결정성 성분 중 하나로 각각 2개의 폴리에스테르 입자를 제조하였다. 폴리에스테르 복합 입자를 에폭시 수지에 포매시키고 경화 후에 입자의 단면을 잘라 400-메쉬의 구리 그리드 상에 모았다. 하나의 샘플에 대하여, 결정성 폴리에틸렌 왁스를 함유하는 도메인 (1)이 TEM 분석을 통해 그대로 변화되지 않고 나타났다 (도 1 참조). 다른 결정성 폴리에스테르를 포함하는 폴리에스테르 복합 입자는 TEM 분석을 통해 입자의 표면 근처에서 발생하는 바늘 모양의 도메인 (5)을 갖는 것으로 밝혀졌다 (도 2 참조).

[0026] 입자 표면에서 이들 특징이 존재하는 것은 주사 전자 현미경에 의해서는 볼 수 없었다. 이들 결과는 사용된 에

폭시 수지가 입자 중에 존재하는 결정성 폴리에스테르 성분과 반응하여 근처 표면의 도메인이 변화되었음을 강하게 시사한다. 다른 포매 물질에 대해서는 성공하지 못하고 시도했다.

[0027] 부동태화된 입자 제조

결정성 폴리에스테르와의 반응을 억제/방지하기 위해 에폭시 수지에 폴리에스테르 수지를 포매시키기 전에 폴리에스테르 입자를 부동태화하기 위해 2가지의 접근법이 사용된다: (1) 입자를 백금/팔라듐 박막으로 스퍼터 코팅 및 (2) 입자를 루테늄 테트라옥사이드 또는 오스뮴 테트라옥사이드의 수용액에서 처리.

[0029] 스퍼터 코팅

스퍼터 코팅은 다음과 같이 수행하였다: a) 토너 입자를 유리 슬라이드 상으로 가볍게 뿌리고, b) Cressington 208HR 스퍼터 코터의 챔버 내에 있는 샘플 홀더에 유리 슬라이드를 부착시키고, c) 스퍼터 코터 및 MTM-20 수정 (quartz crystal) 두께 모니터에 대한 파워의 스위치를 켜고, d) 챔버로부터 공기를 빼내고, 불활성 가스인 아르곤으로 3번 셧어내고, e) 진공이 약 0.02-0.04 mbar에 도달했을 때 유리 슬라이드가 부착된 샘플 홀더의 회전을 시작하고, f) 시작/종료 버튼을 누르고, g) 두께 모니터가 약 4nm를 읽었을 때 시작/종료 버튼을 누르고, h) 두께 모니터, 스퍼터 코터 및 샘플 회전 조절기에 대한 파워를 끄고, i) 챔버가 대기압에 도달한 후, 챔버를 열어 토너 입자로 처리된 유리 슬라이드를 제거하고, j) 에폭시 수지와 혼합된 토너 입자를 처리하여 원뿔 모양의 BEEM 캡슐에 넣었다. 일단 에폭시 수지가 완전히 경화되었을 때, 샘플 자르기를 준비했다.

[0031] 수성 처리

수용액으로의 처리는 다음과 같이 수행하였다: a) 소량 (약 0.02g)의 토너를 5mL 바이얼에 넣고, b) 바이얼에 2mL의 탈이온수를 첨가하고 약 15분 동안 교반하고, c) 2mL의 0.5% 수성 루테늄 테트라옥사이드를 추가 30분 동안 계속 교반하면서 첨가하고, d) 처리된 입자의 슬러리를 50mL의 탈이온수에 넣은 다음, 1 미크론 Nuclepore (Whatman) 필터를 통해 여과하고, e) 대략 250mL의 탈이온수를 사용하여 토너 입자를 완전히 셧어내고, f) 토너 입자가 흡 후드 내에서 실온에서 건조되도록 하고, g) 처리된 토너 입자를 에폭시 수지와 혼합시켜 원뿔 모양의 BEEM 캡슐에 넣었다. 일단 에폭시 수지가 완전히 경화되었을 때 샘플 자르기를 준비했다.

상기 두 가지의 접근법에 의해 폴리에스테르 입자의 표면 부동태화가 효과적임이 입증되었다. 하지만, 스퍼터 코팅은 단지 백금/팔라듐의 박막을 받은 표면적에 대해서만 보호막을 제공하는 반면, RuO₄ 또는 OsO₄를 이용하는 용액 처리는 입자 주변에 배리어를 생성시켜 결과적으로 모든 입자에 대해 에폭시 수지와의 반응으로부터 보호막을 제공했다. 처리된 입자의 단면은 투과 전자 현미경에 의해 관찰하였다. 도 3 및 도 4는 두 가지의 처리 공정에 의해 제공되는 보호 특성을 도시한다. 도 3에서는 백금/팔라듐의 스퍼터 코팅이 제공되었고, 도 4에서는 RuO₄의 수용액으로의 표면 처리가 적용되었다. 이들 도면으로부터 보여지는 바와 같이, 입자의 온전한 상태는 스퍼터 막에 의해서는 부분적으로만 보호 (10)되는 반면, 코팅되지 않은 영역 (12)은 에폭시-샘플의 반응으로부터 발생하는 바늘 모양의 인공 산물을 나타냈다. 에폭시 포매 물질은 에폭시가 경화되는 시간이 지남에 따라 결정성 폴리에스테르를 부분적으로 용해시키고, 천천히 재결정되어서 바늘 모양의 형상을 형성시킨다는 가설이 세워진다. 루테늄 또는 오스뮴 테트라옥사이드의 수용액에 분산시키고 혼합하여 폴리에스테르 입자를 처리함으로써 도 4에 도시된 바와 같이 전체 표면의 완벽한 보호, 다시 말해 부동태화 (15)의 결과를 낳는다. 백금/팔라듐을 이용한 입자의 스퍼터 코팅은 입자로 부분적으로만 성공적이긴 하지만, 그럼에도 불구하고 상기 방법은 부동태화를 필요로 하는 평평한 표면 상에 상당히 효과적일 것이다.

본 구현예는 폴리머성 물질을 부동태화함으로써 폴리머성 물질의 표면이 주변 환경과 반응하지 않게 하는 방법을 제공한다. 특정 구현예에서, 이미지 인공 산물을 발생시키는, 에폭시 포매 수지와 임의의 폴리머성 물질 사이의 반응은 본 발명의 방법에 의해 방지되는 것으로 보여졌다. 이들 문제점들을 해결하기 위해, 본 구현예는 입자와 에폭시 사이의 어떤 원하지 않는 반응을 방지하기 위해 에폭시 수지에 입자를 포매시키기 전에 입자의 표면을 부동태화하는 방법을 제공한다. 본 구현예에서, 폴리머 입자의 보호는 입자를 감싸기 위해 입자 상에 물리적으로 스퍼터하거나 또는 (습식) 화학적 방법 중 어느 하나에 의해 적용되는 얇은 금속층을 이용함으로써 수행된다.

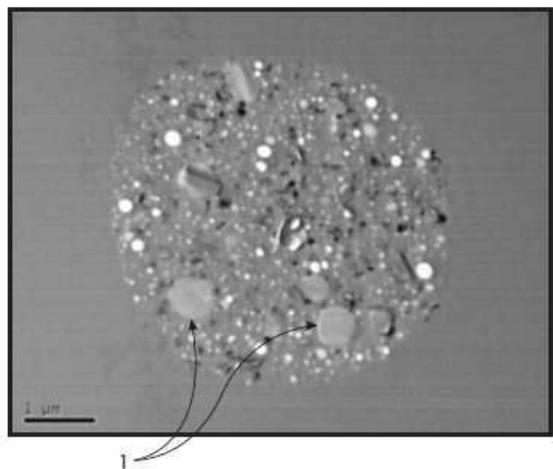
본 명세서에서 설명된 구현예에 따르면, 폴리머성 물질의 표면을 부동태화하는 새로운 방법이 제공된다. 특히, 본 구현예는 폴리에스테르 토너 입자의 표면을 부동태화하기 위한 수단을 제공함으로써, 연구 대상인 복합 입자의 성분과 포매 수지 사이의 임의의 화학적 반응을 방지한다. 추가의 구현예에서, 주변 환경과의 바람직하지 않은 반응을 방지하는 임의의 폴리머성 표면을 부동태화하기 위한 방법론이 제공된다.

[0036]

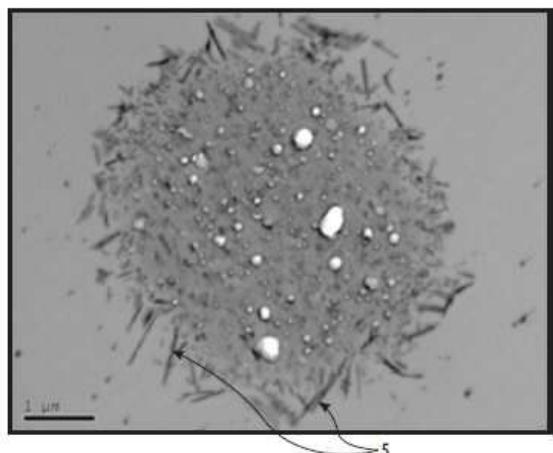
상기 방법들은 본 구현예에서 TEM 분석에 앞서 토너 입자를 처리하기 위해 사용되지만, 개시된 본 방법들은 다양한 범위의 과학적 및 산업적 적용분야에서 폭넓은 범위의 폴리머성 물질에 대해 사용될 수 있다.

도면

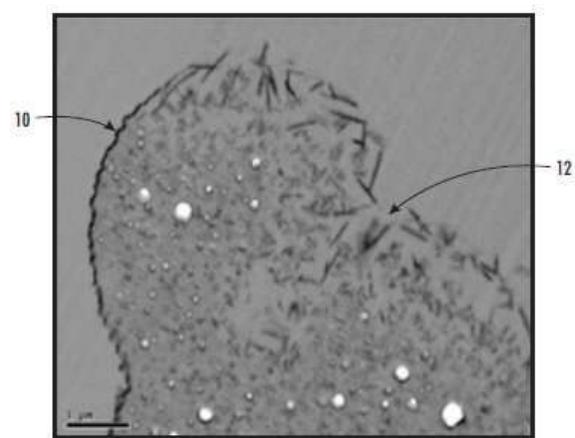
도면1



도면2



도면3



도면4

