(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
G03G 5/00

(45) 공고일자 2000년12월15일
(11) 등록번호 10-0276366
(24) 등록일자 2000년09월28일

(21) 출원번호 10-1993-0018775
(22) 출원일자 1993년09월17일
(65) 공개번호 특1994-0007614
(43) 공개일자 1994년04월27일
(30) 우선권주장 07/947,252 1992년09월18일 미국(US)
08/030,699 1993년03월12일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니 스프레이그 로버트 월터
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터
(72) 발명자 빌 헨리 도지
미합중국 미네소타 55144-1 세인트폴 3 엠센터
윌리암 헨리 휴즈
미합중국 미네소타 55144-1 세인트폴 3 엠센터
스티븐 제임스 맥만
미합중국 미네소타 55144-1 세인트폴 3 엠센터
샤론 린 페리
미합중국 미네소타 55144-1 세인트폴 3 엠센터
마니샤 사카
미합중국 미네소타 55144-1 세인트폴 3 엠센터
(74) 대리인 나영환

심사관 : 최성근

(54) 백지 복사기용 상수용 시트

요약

본 발명은 2개의 주요표면을 지니며 그중 하나이상이 코팅되는 투명한 백킹; 약 65 내지 약 99.9 중량부의 상형성 중합체(a), 평균 입자크기가 약 1㎛ 내지 약 15㎛ 이내인 약 0.1 내지 약 15 중량부의 하나이상의 중합체 입자(b), 및 0 내지 약 20 중량부의 정전기 방지제(c)를 포함하는 투명한 수계 토너 수용코팅을 포함하고, 상기 토너 수용 코팅은 a) 상기 필름의 임의의 연신이전, 및 b) 상기 종방향으로의 단축 연신 이후로 이루어진 군중에서 선택된 상기 백킹의 제조 과정중 일지점에서 상기 투명한 백킹상에 코팅되며, 종방향 및 횡방향을 지니는, 백지 복사기에 사용하기 적당한 투명한 상-기록시트에 관한것이다.

명세서

[발명의 명칭]

백지 복사기용 상 수용 시트

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 투명한 백킹 필름 및 상 수용(image-recepdv) 코팅을 가진 백지복사기용의 투명한 상 수용체에 관한 것이다.

상기 투명한 백킹 필름의 기재로는, 이축 배향된 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 필름 등의 배향 필름이 널리 사용되고 있다. 전자그래피식 복사기 또는 제로그래피식(xemgraphk) 복사기, 열 프린터, 잉크젯 프린터 등의 용 에서는, 상기 필름의 영상도(映像度; imageability)를 향상시키기 위해, 대개 상기 필름을 상 수용층으로 오버코팅하여 사용한다. 이러한 상 수용층은 대개 필름의 이축 배향 및/또는 열경화 과정 후 필름 상에 코팅되므로, 이로써 제조된 영상 수용체는 바로 사용할 수 있다. 시판되는 상 수용체 대부분은 이러한 방식으로 제조되며, 그 예는 미국 특허 제3,539,340호, 제4,071,362호, 제4,085,245호, 제4,259,422호 및 제4,956,223호에 기재되어 있다.

전자그래피식 및 제로그래피식 복사기에 특히 유용한 상 수용체는 미국 특허 제4,480,003호, 제4,869,955호, 제4,956,225호 및 제5,104,731호에도 개시되어 있다.

이러한 방식으로 상 수용체를 제조할 때의 단점은 처리 단계가 추가된다는 점이다. 이축 배향된 필름은 대개 한 지점에서 제조하여, 점보에 감아 다른 지점으로 이동시킨 후, 다시 풀어서 상 수용 코팅으로 코팅한다. 성형 후 및/또는 단축 배향 후, 임의의 최종 열경화 처리 이전에 상 수용 코팅을 상기 필름에 코팅하면, 시간 및 비용이 모두 절감될 수 있다. 상 수용 코팅은 대개 이러한 방식으로 코팅하나, 필름에 프라이머 층을 배치하는 경우도 있으며, 제조 과정 중에 상기 필름 기재 상에 프라이머 층을 코팅하는 방법은 이미 공지되어 있다.

미국 특허 제4,493,872호에는, 필름의 제조 과정 중 임의의 적당한 단계(즉, 연신 단계 이전, 단계 동안 또는 단계 후)에, 수분산성 공중합 에스테르를 함유한 수성 매질 중의 용액 상태로 코팅을 도포한 코팅된 배향 플라스틱 필름이 개시되어 있다.

미국 특허 제4,535,687호 및 제4,745,019호에는, 필름의 제조 과정 중 임의의 적당한 단계(즉, 연신 단계 이전, 연신 단계 동안 또는 단계 후)에, 수분산성 공중합 에스테르를 함유한 수성 매질 중의 용액 상태로 프라이머를 도포한, 프라이머 코팅된 배향 폴리에스테르 필름 물질이 개시되어 있다. 여기에서는 또한 코팅 용액 중의 첨가제로서 실리카 등을 언급하였다.

일본 특허 공고 평1-160817호에는, 폴리에스테르 필름의 한면 이상에, 아크릴류 결합제 수지, 공중합된 폴리에스테르 수지, 평균 직경이 0.5㎛ 이하인 미립자, 및 대전방지제를 함유한 박층이 도포되어 있는 것을 특징으로 하는, 대전 방지 특성을 지닌 폴리에스테르 필름이 개시되어 있다. 이러한 수성 매질 중의 코팅 용액은, 폴리에스테르 필름의 결정화 배향 과정이 완전히 종료되기 전에, 비연신된 상기 필름 표면 상, 또는 한 방향 이상으로 배향된 상기 필름 표면 상에 도포된다. 상기 미립자로는, 유기 중합체 미립자 분말(예, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 공중합체 물질, 폴리메틸메타크릴레이트 공중합체 물질 가교결합제, 폴리테트라풀루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리아크릴로니트릴, 벤조구아나민 수지 등), 실리카, 알루미나, 이산화티탄 등, 및 다른 무기 입자 분말이 있다. 이들 중에서도, 유기 미립자 분말, 특히 폴리메틸메타크릴레이트 분말 물질이 바람직하다.

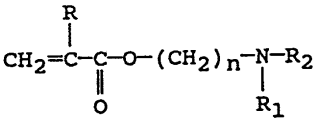
입자의 평균 직경은 0.01 ㎛ 내지 0.15 ㎛인 것이 바람직하다. 직경이 0.55 ㎛ 이상인 경우에는, 투명성 및 내구성이 저하된다.

전술한 참고 특허에서는 모두 백킹 필름을 완전히 처리한 후, 상기 필름을 상 수용 코팅으로 도포하였다.

본 발명자들은, 토너 접착력이 우수하고, 상의 질이 양호하고, 공급력이 좋으며, 결합제 수지가 각기 다른 각종 토너를 사용하는 각종 복사기에서 상을 형성시키는데 유용한, 상 수용 코팅을 가진 신종의 투명 필름을 발견하기에 이르렀다. 이 필름의 상 수용 코팅은, 필름의 제조 과정 후가 아닌 필름의 실제 제조 과정 중에 필름 상에 코팅된다.

본 발명은, a) 약 65 중량부 내지 99.9 중량부의 영상 중합체, b) 평균 입자 크기가 약 1 ㎛ 내지 약 15 ㎛ 인 1종 이상의 중합체 입자 약 0.1 중량부 내지 약 15 중량부, 및 c) 0 내지 약 20 중량부의 대전 방지제를 함유한 토너 수용성의 투명한 수성 코팅을 주 표면의 한면 이상에 가진 투명 백킹을 포함하는, 백지 복사기에 사용하기 적합한 투명한 상 기록 시트를 제공한다. 상기 토너 수용 코팅은, a) 상기 백킹 필름의 배향 이전 및 b) 단축 배향 이후로 이루어진 군 중에서 선택된 상기 백킹의 제조 과정 중 일 지점에서 상기 투명 백킹 상에 코팅된다.

본 발명의 바람직한 상 기록 시트는, a) (1) 비시클릭 알킬 (메트)아크릴레어트, 약 C_1～약 C_{12}의 지방족 알킬 (메트)아크릴레이트, 방향족 (메트)아크릴레이트 및 스티렌으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 단량체 약 80 중량부 내지 약 99 중량부 및 (2) 하기 일반식의 극성 단량체 약 1 중량부 내지 약 20 중량부로 형성된 영상 공중합체 약 65 중량부 내지 약 99.9 중량부, b) 평균 입자 크기가 약 1 ㎛ 내지 약 15 ㎛인 1종 이상의 중합체 입자 약 0.1 중량부 내지 약 15 중량부, 및 c) 양이온제, 음이온제, 플루오르화제 및 비이온제로 이루어진 군 중에서 선택된 대전 방지제 0 내지 약 20 중량부를 함유하는 토너 수용 코팅을 1개 이상의 주 표면의 한면 이상에 가진 투명 백킹을 포함하며, 상기 토너 수용 코팅은 상기 투명 백킹의 제조 과정동안 상기 백킹 상에 코팅된다.



상기 식 중, R은 수소 또는 메틸이고, R_1 및 R_2 는 수소, 약 C_8 이하, 바람직하게는 약 C_2 이하의 동일하거나 다른 알킬기로 이루어진 군 중에서 선택되며, N-기는 그 양이온 염도 포함할 수 있다.

한 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 상 기록 시트는,

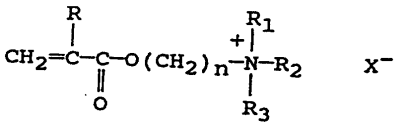
1) 일반식 $CH_2=CR^2COOC_nH_{2n}OOCR^2=CH_2$(식 중, R^2 는 수소 또는 메틸기이고, n 은 약 4 내지 약 18의 정수임)의 중합된 디올 디(메트)아크릴레이트 약 20 중량부 이상,

2) 일반식 $CH_2=CR_2COOC_mH_{2m+1}$(식 중, R^2 는 수소 또는 메틸기이고, m은 약 12 내지 약 40의 정수임)의 1종 이상의 공중합된 비닐 단량체 0 내지 약 80 중량부,및

3) 비닐에스테르, 아크릴 에스테르, 메타크릴 에스테르, 스티렌, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 공중합된 에틸렌계 불포화 단량체 0 내지 약 30 중량부를 함유한 1종 이상의 중합체 입자를 포함하는 입상 충전제계를 포함하는데, 이때 상기 성분 1),2) 및 3)의 합계는 100 중량부이고, 이들 성분의 평균 입자 크기는 약 0.25 ㎛ 내지 약 15 ㎛이나, 입자 크기 분포가 더 좁은 것(즉 표준 편차가 평균 입자 크기의 20% 이하인 것)도 역시 바람직하다.

보다 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 상 기록 시트는 2 형태의 입상 충전제계를 포함하는데, 이들 충전제계 입자 중 적어도 하나는 전술한 중합체 입자를 함유한다.

토너 수용층은 잘 공지된 코팅 기술을 사용하여 수용액 또는 수성 에멀젼 형태로 코팅할 수 있다. 시트를 용액 형태로 코팅하는 경우에는, 극성 단량체가 하기 일반식으로 이루어진 군 중에서 선택된 양이온 염이다.



상기 식 중, R은 수소 또는 메틸이고, R_1 및 R_2 는 수소, 또는 약 C_8 이하, 바람직하게는 약 C_2 이하의 동일하거나 다른 알킬기일 수 있고, R_3는 -OH, $-NH_2$, COOH 등의 극성기를 포함한 C_{20} 이하의 알킬기이며, X^-는 할라이드이다.

상기 중합체가 수용성을 갖도록 하기 위해서는, 양이온 단량체의 탄소 원자 수가 보다 많은 것이 바람직하다.

코팅 중합체는 수성 매질 중에서 임의의 통상적인 에멀젼 중합법을 통해 제조할 수 있다.

본원에 사용된 용어 "중합체"는 동종중합체 및 공중합체를 모두 포함하는 것이다.

본원에 사용된 용어 "제조"는, 후처리 단계가 아닌 필름과 같은 제품의 실제제조 단계를 의미하는 것이다.

본원에 사용된 용어 "배향"이란, 단일 "단축" 방향, 또는 동시 2 방향의 "이축"으로 필름을 연신시키는 것을 의미한다.

본문 중의 모든 부, % 및 비는 특별한 언급이 없는 한 중량을 기준으로 한것이다.

본 발명의 상 수용 시트는 약 65 중량부 내지 약 99.9 중량부의 영상 중합체를 함유한 상 수용층을 포함하는 토너 수용 코팅을 갖는다.

영상 중합체로는 임의의 잘 공지된 코팅 기법을 사용하여 수용액 또는 수성에멀젼 형태로 코팅할 수 있는 중합체 또는 중합체 혼합물이라면 어떤 것도 사용할 수 있다. 그러한 공중합체는 임의의 에틸렌계 불포화 단량체로 제조할 수 있으며, 그 예로는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 스티렌, 치환된 스티렌 및 염화비닐리덴이 있다. 이들 중합체는, 연신되어도 영상층의 기능에 유해한 영향을 미치지 않는다.

바람직한 영상 공중합체는, 비시클릭 알킬 (메트)아크릴레이트, 약 C_1 ~ 약 C_{12}의 지방족 알킬 (메트)아크릴레이트, 스티렌 및 방향족 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 단량체를 약 80 중량부 내지 약 99 중량부 함유한다.

유용한 비시클릭 알킬 (메트)아크릴레이트로는 디시클로펜테닐 (메트)아크릴레이트, 노르보닐 (메트)아크릴레 이트, 5-노르보렌-2-메탄올 및 이소보닐 (메트)아크릴레이트가 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다. 비시클릭 단량체로는 디시클로펜테닐 (메트)아크릴레이트 및 이소보닐 (메트)아크릴레이트가 바람직하다.

유용한 지방족 알킬 (메트)아크릴레이트로는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트 등이 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다. 지방족 단량체로는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트 및 이소데실 (메트)아크릴레이트가 바람직하다.

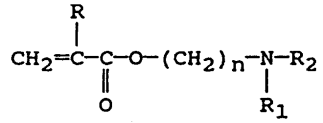
바람직한 공중합체는 비시클릭 알킬 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 2-페녹시에틸 (메트)아크릴레이트 및 이소데실 (메트)아크릴레이트 중에서 선택된 1종 이상의 단량체를 함유하는데, 이는, 이들 단량체를 대부분의 시판 복사기에 사용할 경우 상수용 코팅에 대한 토너의 접착력이 향상되기 때문이다.

특히 바람직한 공중합체는 1종 이상의 비시클릭 (메트)아크릴레이트 또는 페녹시 (메트)아크릴레이트를 함유하는 것이고, 가장 바람직한 공중합체는 1종 이상의 비시클릭 (메트)아크릴레이트를 함유하는 것이다.

영상 중합체를 에멀젼 중합시키는 경우, 비시클릭 알킬 (메트)아크릴레이트의 함량은 약 10 중량부 내지 약 80 중량부, 보다 바람직하게는 20 중량부 내지 약 60 중량부이다. 한편 용액 중합시킬 경우에는, 바람직한 하한치가 상기 하한치 보다 작은데, 통상 5 중량부이고, 약 10 중량부가 보다 바람직하다.

대부분의 복사기는 스티렌계 토너 시스템을 사용하며, 스티렌 및 치환된 스티렌 단량체를 첨가하면, 상기 복사기에 있어 매우 양호한 토너 접착력을 지닌 영상시트를 얻을 수 있다.

상기 공중합체는 또한 하기 일반식의 극성 단량체도 약 1 중량부 내지 약 20 중량부 함유하여야 하다.



상기 식 중, R은 수소 또는 메틸이고, R_1 및 R_2는 수소, 또는 약 C_8 이하, 바람직하게는 약 C_2 이하의 동일하거나 다른 알킬기로 이루어진 군 중에서 선택되며, N-기는 또한 그 양이온 염을 포함할 수도 있다.

에멀젼 중합체에 유용한 단량체의 예로는 N,N-디알킬 모노알킬 아미노 에틸(메트)아크릴레이트, N,N-디알킬 모노알킬 아미노 메틸 (메트)아크릴레이트, N-부틸 아미노 에틸 (메트)아크릴레이트 등이 있고, 용액 중합체에 유용한 단량체의 예로는 상기 단량체들의 4급 암모늄 염을 들 수 있다. 에멀젼 중합체에 바람직한 단량체로는 N,N'-디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트 및 N,N'-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트가 있고, 용액 중합체에 바람직한 단량체로는 N,N'-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트 및 N,N' -디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트의 브로모에탄올염이 있다. 이들 극성 단량체가 존재하면, 투명한 필름

기재 또는 백킹에 대한 토너 수용 코팅의 접착력이 향상된다.

대부분의 바람직한 공중합체는, 비시클릭(메트)아크릴레이트 이외에도, 지방족 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 중에서 선택된 1종 이상의 단량체도 함유한다.

본 발명에 유용한 중합체 입자는 직경이 약 1 ㎛ 내지 약 15 ㎛ 일 수 있으며, 그 예로는 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA), 변성 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(테트라플루오로에틸렌), 폴리에틸렌, 및 상기록 시트 상에 코팅할 경우 마찰방지 특성을 제공하는 디올 디(메트)아크릴레이트 동종 중합체로 제조된 입자를 들수 있다. 이들 디올 디(메트)아크릴레이트는 (메트)아크릴산의 장쇄 지방 알콜 에스테르와 반응할 수 있다. 바람직한 실시 형태는, PMMA, 변성 PMMA, 및 디올-디(메트)아크릴레이트 동종중합체 또는 디올 디(메트)아크릴레이트와 (메트)아크릴산의 장쇄 지방 알콜 에스테르와의 공중합체로 제조된 입자 중에서 선택된 입자를 함유한다.

구체적으로, 상기 입자(본원에서는 미소구나 비드로도 혼용함)는 일반식 $CH_2=CR_2COOC_nH_{2n}OOCCR_2=CH_2$ (식 중, R_2는 수소 또는 메틸기이고, n은 약 4 내지 약 18의 정수임)의 중합 디을 디 (메트)아크릴레이트를 약 20 중량% 이상 함유한다. 이들 단량체의 예로는 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,8-옥탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올 디(메트)아크릴레이트, 1,12-도데칸디올 디(메트)아크릴레이트, 1,14-테트라데칸디 올 디(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 것을 들 수 있다.

바람직한 단량체로는 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,12-도데칸디올 디(메트)아크릴레 이트 및 1,14-테트라데칸디올 디(메트)아크릴레이트로 이루어진 군 중에서 선택된 것들이 있다.

미소구는, 일반식 $CH_2=CR_2COOC_mH_{2m+1}$(식 중, R^2 는 수소 또는 메틸기이고, m은 약 12 내지 약 40의 정수임)의 1종 이상의 공중합 비닐 단량체를 약 80 중량%이하로 함유할 수도 있다.

유용한 장쇄 단량체로는, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 옥타데실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물이 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니며, 이 중에서도 스테아릴 (메트)아크릴레이트가 바람직하다.

상기 미소구는, 비닐 에스테르(예, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 및 비닐 피발레이트), 아크릴 에스테르(예, 메타크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 히드록시부틸아크릴레이트 및 글리시딜 아크릴레이트), 메타크릴 에스테르(예, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, Y-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 및 글리시딜 메타크릴레이트), 스티렌, 비닐 톨루엔, α-메틸 스티렌, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 공중합된 에틸렌계 불포화 단량체 약 30 중량% 이하를 임의로 함유할 수도 있다.

매우 바람직한 비드로는, 50/50 폴리(헥산디올-디아크릴레이트/스테아릴 메타크릴레이트), 50/50 폴리(부탄디올-디아크릴레이트)/라우릴 (메트)아크릴레이트, 80/20 폴리(헥산디올-디아크릴레이트)/스테아릴 (메트)아크릴레이트, 50/50 폴리메틸메타크릴레이트/1,6-헥산디올디아크릴레이트, C_{14}의 디올디아크릴레이트, C_{12}의 디올디(메트)아크릴레이트, 및 40/50/10 폴리(헥산디올디아크릴레이트)/스테아릴(메트)아크릴레이트/글리시딜 (메트)아크릴레이트를 포함한 것을 들 수 있다.

본 발명의 비드는, 전술한 것들 이외에도, 마찰 방지 비드와 함께 기재 상에 코팅될 수 있는 반응성 기 함유 물질과 반응할 수 있는 작용 기를 함유하되 에틸렌제 불포화된 것이 아닌 첨가제를 임의로 함유할 수 있다. 그러한 첨가제는, 비드와 영상 중합체 간의 상호 작용도 또는 결합도를 조절하는데 유용하다. 적당한 예로는, C_1 내지 약 C_8의 알킬기를 가진 유기실란 결합제[예, Y-글리시독시프로필트리메톡시실란 등의 글리시독시 트리메톡시실란, 및 3-(2-아미노 에틸 아미노) 프로필 트리메톡시실란 등의 (아미노알킬 아미노) 알킬 트리메톡시실란]가 있다.

양호한 공급성을 제공하기 위해서는, 미소구의 평균 입자 크기가 약 1 ㎛ 내지 약 15 ㎛인 것이 바람직하다. 입자 크기가 1 ㎛보다 작은 경우에는, 유효 마찰계수를 제공하기 위해 보다 많은 양의 입자를 사용해야 하는데, 이럴 경우 흐림도가 커지는 경향이 나타날 것이다. 입자 크기가 15 ㎛보다 큰 경우, 이 입자들을 코팅내에 견고히 결합시키기 위해서는 코팅의 농도가 진해야 하는데, 이럴 경우에는 흐림도 및 코팅 비용이 상승하게 된다. 양호한 성능을 제공하기 위해서는 입자의 크기 분포가 좁은, 것(즉, 평균 입자 크기의 표준 편차가 20% 이하인 것)이 바람직하다. 이들 범위는 1~6 ㎛, 3~6 ㎛, 4~8 ㎛, 6~10 ㎛, 8~12 ㎛ 및 10~15 ㎛가 바람직하다.

본 발명의 한 바람직한 실시 형태에서는 1종 이상의 입자를 함유한 입자계를 사용하는데, 이 입자들은 2종의 입자 크기 분포를 갖는다. 이러한 2종의 크기 분포는, 크기 분포가 1~4 ㎛인 입자 및 6~10 ㎛인 입자와 같이 2종의 다른 크기 분포를 가진 입자들을 혼합하여 이룬다.

2종 분포의 입자계를 사용하는 경우에는, 이들 2종 입자를 모두 상기 바람직한 중합체 비드 중에서 선택하거나, 또는 입자들 중 하나는 상기 바람직한 비드 중에서 선택하고 다른 하나는 PMMA 및 변성 PMMA 비드 등의 다른 비드 중에서 선택할 수 있는데, 이들 PMMA 및 변성 PMMA 비드는 입자 크기 분포가 좁은 것이 바람직하다.

2종 분포의 입자계를 사용하는 경우에는, 이들 입자중 하나를 크기가 1 ㎛ 이하인 입자로 사용할 수 있다. 예를 들어, 크기가 약 0.1 ㎛ 내지 약 0.7 ㎛인 입자는 크기가 약 1 ㎛ 내지 약 6 ㎛인 입자와 함께 사용할 수 있다.

가장 바람직한 경우는, 2종 분포의 입자를 모두 헥산디올디아크릴레이트와 스테아릴메타크릴레이트의 공중합체로 제조된 비드 중에서 선택하는 것이며, 이때 입자 크기 분포는 약 1 ㎛~약 4 ㎛와 약 6 ㎛~약

10 ㎛이거나, 또는 약 2 ㎛～약 6 ㎛와 약 8 ㎛ ～ 약 12㎛이거나, 또는 약 0.20 ㎛～약 0.5 ㎛와 약 1 ㎛ ～약 6 ㎛이다.

복사기에 유용한 최종 상 수용 시트용 코팅의 두께는 통상 100 nm 내지 1500 nm이며, 200 nm 내지 500 nm가 바람직하다. 입자가 큰 경우에는, 투명한 기재 상에 입자가 부착되기에 충분한 양의 코팅 물질이 존재하도록 코팅 두께를 두껍게 해야 하는 한편, 입자가 작은 경우에는 이에 따라서 코팅 두께를 줄여야 한다. 이와 같이, 가장 바람직한 입자 크기 분포는, 다른 큰 입자 크기의 공급 성능 보다는 코팅 두께에 영향을 미친다.

미소구는, 종래의 자유 라디칼 중합법, 예를 들어 본문 중에 참고 인용된 미국 특허 제4,952,650호 및 제4,912,009호에 기재된 현탁 중합법, 또는 현탁제로서 계면 활성제를 사용하는 현탁 중합법을 통해 중합되며, 이 중합법에는 아크릴레이트 단량체의 자유 라디칼 개시에 통상 적합한 개시제가 사용된다. 이들 개시제에는, 아조 화합물[예,2,2-아조비스(2-메틸부티로니트릴) 및 2,2-아조비스(이소부티로니트릴)] 및 유기 과산화물[예, 벤조일퍼옥사이드 및 라우로일퍼옥사이드]이 있다. 극소형 비드의 경우에는, 현탁제로서 계면활성제를 사용하여 현탁 중합시킨다.

토너 수용층에는 대전 방지제도 존재할 수 있다. 유용한 제제는, 비이온성 대전 방지제, 양이온제, 음이온제 및 플루오르화제로 이루어진 군 중에서 선택된다. 유용한 제제로는 AMTER™ [예, AMTER™110, 1002, 1003, 1006 등], Jeffamine™ ED-600, 900, 2000 및 4,000의 유도체, FX8 및 FX10 [이들은 모두 3 엠사에서 시판하는 것임, Larostat™ 60A, 및 Markastat™ AL-14 [이들은 모두 메이저 케미칼컴파니에서 시판하는 것임]가 있으며, 대전 방지제로는 Cyastat™ SN으로 시판되는 스테라미도-프로필디메틸-β-히드록시-에틸 암모늄 니트레이트, Cyasta™ 609로 시판되는 N,N'-비스(2-히드록시에틸)-N-(3'-도데실옥시-2',2-히드록실 프로필)메틸암모늄 메틸설페이트(상기 두 제품은 모두 어메리칸 사이나미드에서 시판하는 것임)가 바람직하다. 대전 방지제를 사용하는 경우, 그 사용량은 20% 이하(고형물/고형물)일 수 있다. 이것의 바람직한 양은 코팅 중량에 따라 좌우된다. 코팅 중량이 보다 큰 경우에는 1～10%가 바람직하고, 코팅 중량이 보다 작은 경우에는 5～15%가 바람직하다.

영상 중합체 층을 에멀젼 중합시키고자 하는 경우에는, 유화제를 첨가해야 한다. 유화제로는, 비이온성 유화제 또는 음이온성 유화제, 및 이들의 혼합물이 있는데, 이중에서도 비이온성 유화제가 바람직하다. 유화제로는, HLB가 약 10 이상, 바람직하게는 약 12 내지 약 18인 것이 적당하다. 유용한 비이온성 유화제로는, C_{11} 내지 C_{18} 의 폴리산화에틸렌 에탄올, 예를 들어 유니온 카바이드 코오포레이션에서시판하는 Tergitol™, 특히 "S" 시리즈 제품, 롬 앤드 하스 컴파니의 Triton™ 및 ICI아메리카의 Tween™ 시리즈가 있다. 음이온 유화제로는, 알킬 설페이트, 알킬 설포네이트, 알킬에테르 설페이트, 올레이트 설페이트, 알킬아릴에테르 설페이트, 알킬아릴폴리에테르 설페이트 등의 나트륨 염이 유용하다. 시판 제품의 예로는, 알콜락, 인코오포레이티드에서 Siponate™ 및 Siponic™으로 시판하는 제품이 있다.

유화제를 사용하는 경우, 그 사용량은 중합체를 기준으로 하여 약 1 중량% 내지 약 7 중량%, 바람직하게는 약 2 중량% 내지 약 5 중량% 이다.

HLB 값이 7～10인 추가의 습윤제는 에멀젼 중에 사용할 경우 코팅성을 향상시킬 수 있다. 이들 추가 습윤제는, 중합이 완료된 후 중합체 기재에 코팅하기 전에 첨가한다. 이들 추가 습윤제로는 일반식

$$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)-(C_2H_4O)_nR$$

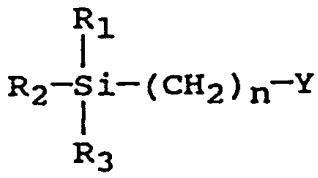
(식 중, n 은 약 6 내지 약 15이고, R은 수소 또는 메틸일 수 있음) 등의 플루오로케미칼 계면활성제가 바람직하다. 유용한 예로는 3M에서 시판하는 FC-170C 및 FC-171이 있다. 또 다른 유용한 습윤제는, 유니온 카바이드에서 시판하는 Triton™ X-100이다.

코팅된 물질이 합체되어 완전한 연속층을 형성하고, 통상의 복사기에서의 복사 및 정착 과정 중에 이들 코팅 물질이 벗겨지지 않도록, 에멀젼계 상 수용층에는 합체제를 첨가하는 것이 바람직하다.

적당한 합체제로는 프로필카르비톨을 들 수 있으며, 이것은 유니온 카바이드에서 Carbitol™ 시리즈, Cellusolve™ 시리즈, propasolve™ 시리즈, Ektasolve™ 및 Ektasolve™ 시리즈로 시판하고 있다. 다른 유용한 제제로는, 아세테이트 시리즈(이스트만 케미칼스 인코오포레이티드에서 시판), Dowanol™ E 시리즈, Dowanol™ E 아세테이트 시리즈, Dowanol™ PM 시리즈 및 이들의 아세테이트 시리즈(다우 케미칼에서 시판), N-메틸-2-피롤리돈(GAF에서 시판), 및 Texanol™(이스트만 케미칼스인코오포레이티드에서 시판)로 시판되는 3-히드록시-2,2,4-트리메틸 펜틸 이소부티레이트가 있다. 이들 합체제는 단독으로 또는 혼합물로 사용할 수 있다.

코팅성 또는 다른 특성을 향상시키기 위해, 영상 중합체 중에 다른 임의의 성분을 첨가할 수도 있다. 유용한 첨가제로는, 촉매, 농축제, 정착제(定着劑), 글리콜, 소포제 등이 있다.

본 발명의 에멀젼 중합된 실시 형태에 존재하는 임의의 성분 중 바람직한 한 성분은, 기재에 대한 보다 두꺼운 코팅의 내구성을 향상시키기 위한 추가의 정착제이다. 유용한 정착제로는 하기 일반식의 유기 작용성 실란이 있다.



상기 식 중, R_1, R_2 및 R_3 는 알콕시기 및 알킬기로 이루어진 군 중에서 선택되는데, 단알콕시기는 1개 이상 존재하여야 하고, n은 0 내지 4의 정수이며, Y는 클로로, 메타크릴옥시, 아미노, 글리시독시 및 머캡토로 이루어진 군 중에서 선택된 유기 작용기이다.

유용한 실란결합제로는 Y-아미노프로필 트리메톡시실란, 비닐 트리 에톡시실란, 비닐트리스(β-메톡시 에톡시)-실란, 비닐 트리아세톡시 실란, Γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, Γ-(β-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시실란 등이 있다. 정착제는 총수지의 약 0.5 중량% 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 4 중량% 내지 약 10 중량%의 함량으로 존재할 수 있다.

필름 기재는, 자립 시트, 예를 들어 셀룰로즈 트리아세테이트 또는 디아세테이트 등의 셀룰로즈 에스테르, 폴리스티렌, 폴리아미드, 비닐 클로라이드 중합체 및 공중합체, 폴리올레핀과 폴리알로머 중합체 및 공중합체, 폴리설폰, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 및 이들의 혼합물 등으로 구성된 필름을 형성할 수 있는 임의의 중합체로 제조할 수 있다. 적당한 필름은, 1종 이상의 디카르복실산 또는 이것의 C_6 이하의 저급 알킬 디에스테르[예, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 2,5-, 2,6-, 및 2,7-나프탈렌 디카르복실산, 숙신산, 세바신산, 아디프산, 아젤라인산]를 1종 이상의 글리콜(예, 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 등]과 축합시켜 생성한 폴리에스테르로 제조할 수 있다.

바람직한 필름 기재 또는 백킹은 셀룰로즈 트리아세테이트 또는 셀룰로즈 디아세테이트, 폴리(에틸렌 나프탈레이트), 폴리에스테르, 특히 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리스티렌 필름이다. 이 중에서도 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)가 가장 바람직하다. 필름 백킹은 캘리퍼가 약 50 ㎛ 내지 약 200 ㎛인 것이 바람직하다. 캘리퍼가 약 50 ㎛ 미만인 필름 백킹은, 통상의 그래픽 재료 취급법으로는 취급하기가 어렵다. 캘리퍼가 200 ㎛ 이상인 필름 백킹은 너무 단단하여, 특정의 시판 복사기로는 공급하기가 어렵다. 그러나, 바람직한 캘리퍼는 복사기의 종류 및 그 요건에 따라 달라지는데, 예를 들어 컬러 복사기는 두꺼운 백킹을 사용하는 것이 용이하다.

폴리에스테르 필름 기재를 사용하는 경우에는, 이들 기재를 이축으로 배향시켜 분자의 배향을 야기시킬 수 있으며, 또한 이 가재에 상이 융합되는 동안 기재를 열 경화시켜 치수 안정성을 제공할 수도 있다. 이들 필름은 임의의 종래 압출법을 통해 제조할 수도 있다.

바람직한 한 실시 형태에서는, 압출 또는 성형 방식으로 폴리에스테르 필름을 제조한다. 필름의 제조직후, 이 필름 위에 영상층을 코팅한다. 코팅 후에는, 오븐에서 건조시켜 종방향으로 단축 배향시켜 완성품을 제조하거나, 또는 동시에 이축배향시켜 완성품을 제조한다.

또 다른 바람직한 실시 형태에서는, 폴리에스테르 필름을 압출 또는 성형한후, 종방향으로 단축 배향시킨다. 이 후 즉시 상기 필름 위에 영상층을 코팅한 후, 오븐에서 건조시키고, 이어서 다시 횡방향으로 배향시켜 완성품을 제조한다.

놀랍게도, 큰 중합체 비드, 즉 1 ㎛ 이상의 비드를 사용하는 경우에는, 코팅후 상 수용층을 연신시킨다 하더라도 투명한 최종 상 수용 시트의 광학 특성에는 실질적인 영향을 미치지 않는다. 이 방법을 사용하는 경우, 광학 현미경으로 관찰 하면 코팅된 층에서 연신 흔적을 발견할 수 있다. 그러나, 코팅은 투명한 상태를 그대로 유지하며, 중합법이 에멀젼 중합법인지 용액 중합법인지의 여부와 무관하게, 상기 중합체는 공극없이 연속적인 코팅된 층 중에 존재하여, 코팅된 층은 높은 응집력 및 보존성을 지니게 되는 것으로 밝혀졌다.

임의로, 횡방향으로 배향시키기 전에, 제2 영상층을 필름의 이면 상에 코팅한 후 건조시킬 수도 있다. 이 제2층은 제1층과 조성이 동일하거나 다를 수 있다.

본 발명의 상 기록 시트는 놀랍게도, 필름 기재에 대한 상 수용층의 접착력을 향상시키는데 있어 코로나 처리 등의 표면 처리나 프라이머 층(이들 처리는 이러한 류의 제품에는 통상 사용되는 것임)이 필요치 않다.

본 발명의 상 기록 시트는 또한 보다 빠른 건조를 위해 폴리비닐 알콜 등의 잉크 침투성 보호층을 포함할 수도 있다. 이 보호층은, 횡방향으로의 배향 이전 또는 이후, 영상층 상에 코팅할 수 있다. 횡방향으로의 배향 이전에 도포하는 경우에는, 비가교결합 층으로 하는 것이 바람직하다.

본 발명의 상 수용층은, 두상(頭上) 투영기와 관련하여 그 입사 형태 또는 반사 형태 면에서 봤을 때, 투명 상의 형성시 특히 유용하다.

하기 실시예는 설명을 목적으로 제시한 것이고, 이것에 의해 본 발명의 영역이 제한되는 것은 아니며, 본 발명의 영역은 특허청구의 범위에 의해서만 한정된다.

용어 정의

BHT	2-t-부틸 4-메틸 페놀
DMAEMA	디메틸아미노에틸 메타크릴레이트
EA	에틸 아크릴레이트
GMA	글리시딜 메틸아크릴레이트
HEMA	히드록시메틸 메타크릴레이트
IBOA	이소보닐 아크릴레이트
IBOMA	이소보닐 메타크릴레이트
MA	메틸 아크릴레이트
MMA	메틸 메타크릴레이트
NMP	N-메틸피롤리돈
PC	프로필카르비톨
PMMA	폴리메틸 메타크릴레이트
SMA	헥산디올디아크릴레이트/스테아릴 메타크릴레이트(50/50)
	비드
Z6040	글리시독시프로필 트리메톡시실란

시험 방법

마찰 개수

정지 상태로 접하고 있는 2개 물체의 마찰 계수(이후부터는 "COF"로 칭함)는, 상기 물체를 함께 유지시키는 법선력("N")과, 서로에 대해 미끄러지도록 한 물체에 가해지는 접선력("F")의 비로 정의된다.

아이매스 컴파니의 모델 SP-102B-3M90 미끄럼/박리 시험기를 사용하여 본 발명 제품의 COF를 시험하였다. 2개 시트의 비드 코팅 면을 서로 접촉시킨 상태에서, 한 시트는 힘 측정계와 연결된 1 kg의 황동 슬레드(sled)에 부착시키고, 나머지시트는 이동성 판에 연결시켰다. 상기 판을 15.24 cm/분의 일정한 속도로 잡아당긴후, 상기 시험기의 판독 장치로 최대 COF 값 및 평균 COF 값을 구하여 기록하였다.

표면 전도성

코팅된 필름의 표면 전도성은, 키슬리 인스트루먼츠에서 시판하는 모델 240A 고전압 공급원, 모델 410A 피코암미터 및 모델 6105 저항 어댑터를 사용하여 측정하였다. 제조된 필름 샘플은 크기가 8.75 cm × 8.75 cm이었으며, 이것을 23C 및 50%의 상대습도 하에 하룻밤동안 유지시켰다. 상기 필름 샘플을 2개의 축전기 판사이에 놓고 500 볼트의 전하를 가하여 표면 전도성을 측정하였다. 이어서 표면 상의 전류를 암페어 단위로 측정한 후, 하기 식을 사용하여 저항으로 환산하였다.

$$R = \frac{53.4 \times V}{I}$$

식 중, R은 저항(Ω/㎡)이고, V는 전압이며, I는 전류(암페어)이다.

토너 접착력 시험

ASTM D2197-86의 "Adhesbn of Organic Coatings by Scope Adhesion"을 사용하여, 필름 코팅면에 대한 토

너 접착력을 측정하였다. 시판되는 각종 복사기, 구체적으로 Xerox 5065 를 사용하여 코팅된 필름에 상을 형성시킨 후, 샘플의 접착력을 측정하였다. 결과는 그램 단위로 기록하였다. 허용적인 결과는 약 200 그램이상이다.

흐림도(Haze)

흐림도는, 가드너 모델 XL-211 헤이즈가드 흐림도 측정 장치 또는 그와 동등한 장치를 사용하여 측정하였다. 측정 방법은 ASTM D 1003-61 (1977년 재인중)에 제시되어 있다. 이 방법을 이용하여 후술된 바와 같이 비처리 필름(복사 전필름)과 복사 후 필름에 대해 흐림도를 측정하였다.

코팅의 내구도 시험

내구도는 MB-5 로드 전지가 설치된 SP-102B-3M90 미끄럼/박리 시험기(아이매스 제공)를 사용하여 측정하였다. 판의 속도는 15.24 cm/분으로 설정하였다.

미끄러지는 방향과 평행한 2 cm의 측면을 지닌 슬레드의 중간 부분에 양면 코팅된 테이프 1조각을 이용하여 1 cm × 2 cm 고무를 부착시켰다. 상 수용 필름의 시편은 5 cm × 20 cm와 2.5 cm × 5 cm의 조각으로 절단하였다. 이 중 5 cm × 20 cm의 시편은, 양면 코팅된 테이프를 사용하여, 상기 판의 좌측 단부, 및 1 cm ×2cm 고무의 바로 위와 바로 아래의 200 g 슬레드 추의 양면에 부착시켰다. 이어서 2 cm × 5 cm 시편을 200g의 슬레드에 부착시키되, 상기 시편의 2 cm 면이 고무의 5 cm 면과 평행하도록 부착시켰다. 이들 2개의 시편은 압착시켜 평평하면서 중앙에 집중되도록 하였다. 이어서 이들에 표지를 붙여 표시하였다. 길이가 20 cm이고 중량이 12 kg인 강철 마무리선 리더의 한쪽 단부를 200 g의 슬레드에 영구 고정시키고, 다른쪽 단부는 로드 전지에 연결시켰다. 슬레드는, 상기 판의 좌측 단부 위에 배치시킨 후, 상기 리더가 이완 상태로 존재하도록 정렬하였다. 이어서 상기 슬레드를 시편 상에 가볍게 올려놓았다. 슬레드 상에 500 g의 추를 더 올려 놓고 상기 판을 작동시켰다. 상기 판을 약 8 cm의 거리만큼 이동시킨 후 정지시키고 샘플을 제거하여 내구도를 측정하였다. 다음의 기준에 따라 등급을 분류하였다.

1- 코팅 제거와 입자의 박편화가 모두 발생.

2- 코팅 제거는 없으나, 입자의 박편화는 발생.

3- 긁힘은 발생하나, 코팅 제거 및 입자의 박편화는 없음.

4- 긁힘, 코팅 제거 및 입자 박편화가 모두 없음.

적재 공급 시험

이 시험은, 100 개의 시트 공급물 당 실패 수를 알아보기 위한 것이었다. 수용 시트는, 공급 시험 전에 25℃의 온도 및 50%의 상대 습도 하에 하룻밤동안 적재상태로 방치하였다. 복사 과정에서의 임의의 걸림, 공급 오류 또는 다른 문제점을 실패로 기록하였다.

중합체 비드의 제조 방법

A. 디에탄올아민-아디프산의 축합물 촉진제의 제조 방법

동량의 아디프산과 디에탄올아민을 밀폐된 반응 플라스크 내에서 가열한 후 교반하였다. 무수 질소를 사용하여 반응 혼합물 중에 일정하게 기포를 형성시켜서 수증기를 제거한 후, 축합시켜 배럿 트랩에 회수하였다. 1몰의 아디프산과 1몰의 디에탄올아민 당 물 1 몰 내지 1.5 몰이 수거되면, 혼합물을 냉각시켜 반응을 종결시켰다. 생성된 축합물은 물로 희석시켰다.

B. 탈이온수 600g,10 g의 Ludox SM-30 클로이드 실리카(듀퐁 제공) 10 g, 상기 디에탄올아민-아디프산 축합물 촉진제의 10% 용액 2.4 g 및 이크롬산 칼륨 0.13 g으로 구성된 수성 혼합물을 교반한 후 10%의 황산을 첨가하여 pH 4 로 적정하였다. 이 수성 혼합물 56 g에, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트(BDDA, 사토머 제공) 32 g 및 Vazo 64(듀퐁 제공) 0.15 g으로 구성된 단량체 용액을 첨가한 후, Waling™ 혼합기에서 2 분 동안 저속으로 교반하였다. 이어서 상기 혼합물을 유리병 내에 넣은 후, 질소로 세정하여 밀봉하고 70℃의 진탕식 수조 내에 20 시간 동안 방치하였다. 이어서, 병의 내용물을 뷔크너 깔대기에 수거한 후 물로 수차례 세척하여 젖은 케이크를 얻었다. 이어서, 젖은 케이크를 상온에서 건조시켜 자유 유동성 분말을 얻었다.

이러한 방법으로 다른 조성의 중합체 비드도 역시 제조할 수 있다. 이러한 비드로는, 헥산디올디아크릴레이트와 스테아릴 메타크릴레이트의 혼합물 비드, BDDA와 SMA의 혼합물 비드, BDDA와 라우릴 아크릴레이트의 혼합물 비드 등이 있는데, 이들의 혼합비는 각기 다르게 할 수 있다.

극소 중합체 비드의 제조 방법

1,6-헥산디올디아크릴레이트(사토머 제공) 192 g, 스테아릴 메타크릴레이트(롬 앤드 하스 제공) 192 g, Vazo™ 64(듀퐁 제공) 1.2 g의 혼합물을, Vazo가 모두 용해될 때까지 비이커 내에서 교반하였다. 이어서 이 혼합물을, 25%의 세틸 트리메틸암모늄 클로라이드 용액인 "Dehyquad A"(헨켈 코오포레이션 제공) 28.8 g과 탈이온수 820 g이 수용된 2 ℓ 들이 수지 플라스크에 첨가하였다. 이어서, 상기 플라스크를 2 분 동안 700 rpm으로 교반하였다. 이로써, 입자가 거친 에멀젼을 얻은 후, 500 psi 압력 하의 맨튼-가울린 균질화기(가울린 코오포레이션 제공)에 2회 통과시켰다. 이 균질화된 에멀젼은 수지 플라스크에 다시 넣고 60℃로 가열하였다. 이어서, 질소 블랭킹으로 부드럽게 진탕하면서 (400~500 rpm) 15 분 동안 상기 온도로 유지하였다. 이로써 약 30%의 극소 중합체 비드가 함유된 안정한 에멀젼이 제조되었다. 쿨터 N4 (쿨터 일렉트로닉스, 인코오포레이티드 제공)로 분석한 결과, 평균 입자 크기가 0.25 ㎛ 인 것으로 밝혀졌다.

하기 실시예는 본 발명을 설명하고자 제시한 것으로서, 본 발명이 이것에 제한되는 것은 아니다. 이들 실시예에 대한 변경이 가능하다는 것은 당업자들에게는 자명한 것이며, 본 발명의 영역은 특허청구의 범위에 의해서만 한정된다.

[실시예]

[실시예 1]

하기 방법에 따라 에멀젼 중합체를 제조하였다.

A. 에멀젼 중합체의 제조 단계

후술되는 방법에 따라 다음 성분들을 혼합하여, 백지 복사기의 투명 필름 코팅용 라텍스 결합제를 제조하였다. 조성은 하기 표 1에 제시하였다.

[표 1]

성 분	중량%
탈이온수	73.9
Triton ™ X405(유니온 카바이드 케미칼 컴파니 제공)	1.23
이소보닐 아크릴레이트 (CPS 케미칼 컴파니 제공)	8.63
메틸 메타크릴레이트(롬 앤드 하스 컴파니 제공)	9.86
에틸 아크릴레이트(롬 앤드 하스 컴파니 제공)	4.93
디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트(롬 앤드 하스 컴파니 제공)	1.23
사브롬화 탄소 (올린 제공)	0.05
과황산암모늄(J.T. 베이커 제공)	0.07

본 발명의 에멀젼 중합체를 제조하기 위해, 환류 응축기, 온도계, 교반기, 측량 펌프 및 질소 가스 주입구가 장착된 4목 플라스크 내에 탈이온수 및 제면활성제(Triton X405)를 채워넣었다. 이것을 교반한 후 질소 대기 하에서 70℃로 가열하였다. 한편, 실온 하의 별도 용기에서 단량체, 즉 IBOA, MMA, EA, DMAEM[A 및 사브롬화탄소(쇄 전이제)를 예비 혼합하여 단량체 프리믹스를 제조하였다. 반응 온도가 70℃로 유지되면, 20%의 단량체 프리믹스와 개시제(과황산암모늄)를 반응기 내에 넣어 중합 반응을 개시시켰다. 반응은 발열 반응이었다. 발열치가 최고에 달했을 때, 2 시간에 걸쳐 측량 펌프를 사용하여 나머지 80%의 단량체 프리믹스를 첨가하고, 반응 온도를 70℃로 유지시켰다. 단량체를 첨가한 후, 2 시간 동안 70℃에서 계속 중합시켜 나머지 단량체를 제거하였다. 이어서 라텍스를 25℃로 냉각시킨 후 25 ㎛의 여과기를 통해 여과하였다.

B. 프리믹스의 제조 단계

벌크 코팅 용액을 혼합하기 전에, 2 종의 미립자로 구성된 적당한 분산액 형태의 프리믹스를 제조하였다. 1.50 ㎛ 비드와 8 ㎛ 비드를 각각 충분량의 물과 혼합하여 25%의 고형 분산액을 제조하여, 이들 각 비드의 매스터 배치를 별도로 제조하였다. 각 매스터 배치에 물을 첨가한 후 15 분 동안 혼합하였다.

15 분 동안 혼합한후, 각 프리믹스의 고형물 함량(%)을 측정한 결과 25%인 것으로 입증되었다. 각각의 매스터 배치로부터 1.5 ㎛ 프리믹스 1.36 kg과 8 ㎛ 프리믹스 6.82 kg을 측량 분리하여 빌도의 용기 내에서 FC-170C (10% 수용액) 6.82kg과 혼합하였다. 이 혼합물을 하기 코팅 용액에 첨가하기 전에 15 분 동안 혼합하였다.

C. 코팅 용액의 제조 단계

150 갤론의 혼합 탱크에 탈이온수 263.5 kg을 첨가하였다. 3개의 날개가 장착된 추진기로 교반하면서, 상기 혼합물에 3.41 kg의 "A-1120"을 서서히 첨가하였다. 하기 나머지 성분들을 완전히 첨가할 때까지 계속 교반하였다. 이어서, 상기 혼합물에 68.2 g의 Dow 65를 첨가한 후, 15.9 kg의 NMP 및 5.27 kg의 Cyastat™ 609를 순차적으로 서서히 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물에 상기 라텍스 143.5 kg을 첨가한 후, 최종적으로 상기 B. 부에 기재된 프라믹스 15 kg을 첨가하였다. 이로써 고형물 함량이 15.30%인 용액 혼합물 제제가 얻어졌다.

D. 라텍스 코팅 용액의 코팅 단계

1200 ㎛ 두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름을 성형 휠 상에서 약25 m/분의 속도로 약 250~300℃의 온도 하에 압출시켰다. 이어서 종방향으로 약 3.2배 단축 배향시켰다. 이어서 상기 C.부에서 제조한 용액을 필름의 한면에 코팅한후 약 75℃의 오븐에서 약 10 초 동안 건조시켜서, 건조 코팅 중량이 약 1.100 g/㎡인 코팅을 형성시켰다.

건조시킨 후, 상기 필름을 이면 상에도 동일하게 코팅한 후, 동일한 방식으로 코팅을 건조시켰다.

최종적으로, 상기 필름을 횡방향으로 4.75 배 배향시켜, 각 면의 건조 코팅중량이 약 0.21 g/㎡이 되도록 하였다.

이 시트를, 전술한 시험 방법에 따라 시험하였고, 그 결과는 표 2 및 표 3에 제시하였다.

[실시예 2]

본 실시예는 실시예 1에서와 동일한 에멀젼 중합체를 사용하여 하기 방식으로 제조하였다.

A. 프리믹스의 제조 단계

벌크 코팅 용액을 혼합하기 전, 2종의 미립자로 구성된 적당한 분산액 형태의 프리믹스를 제조하였다.

1.50 ㎛ 비드와 8 ㎛ 비드를 각각 충분량의 물과 혼합하여 25%의 고형 분산액을 생성시켜, 이들 비드 각각의 매스터 배치를 제조하였다. 여기에 물을 첨가한 후 각 매스터 배치를 15 분 동안 혼합하였다.

15 분 동안 혼합한 후, 각 프리믹스의 고형물 함량(%)을 측정한 결과 25% 인 것으로 확인되었다. 1.50 ㎛ 프리믹스 0.87 kg과 8 ㎛ 프리믹스 1.75 kg을 각각의 매스터 배치에서 측량 분리한 후 별도의 용기 내에서 4.55 kg의 FC-170C (10% 수용액)과 혼합하였다. 이 혼합물을 15분 동안 혼합한 후 하기 코팅 용액에 첨가하였다.

B. 코팅 용액의 제조 단계

150 갤론의 혼합 탱크에 탈이온수 313.2 kg을 첨가하였다. 3개의 날개가 장착된 추진기로 교반하면서, 상기 혼합물에 2.18 kg의 "A-1120"을 서서히 첨가하였다. 하기 나머지 성분들을 완전히 첨가할 때까지 계속 교반하였다. 이어서, 상기 혼합물에 68.2 g의 Dow 65를 첨가한 후, 5.82 kg의 프로필 카르비톨 및 12.2 kg의 NMP를 순차적으로 서서히 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물에 8.44 kg의 Cyastat™ 609를 서서히 첨가한 후, 라텍스 용액 91.8 kg을 첨가하였다. 최종적으로 상기 A.부에 기재된 프라믹스 22.92 kg을 첨가하였다. 이로써 고형물 함량이 10.52%인 용액 혼합물 제제가 얻어졌다.

이 실시예도 또한 실시예 1에 따라 코팅한 후 시험하여, 그 결과를 하기 표 2 및 표 3에 제시하였다. 본 실시예의 잉크 수용성 수성 코팅은 매우 얇은 관계로, 코팅 강도는 매우 낮았다.

[실시예 3]

실시예 3은 실시예 1에서와 동일한 에멀젼을 사용하여 다음의 방식으로 수행하였다.

A. 프리믹스의 제조 단계

벌크 코팅 용액을 혼합하기 전, 2종의 미립자로 구성된 적당한 분산액 형태의 프리믹스를 제조하였다. 0.25 ㎛ 비드와 8 ㎛ 비드를 각각 충분량의 물과 혼합하여 25%의 고형 분산액을 생성시켜, 이들 비드 각각의 매스터 배치를 제조하였다. 여기에 물을 첨가한 후 각 매스터 배치를 15 분 동안 혼합하였다.

15 분 동안 혼합한 후, 각 프리믹스의 고형물 함량(%)을 측정한 결과 25% 인 것으로 확인되었다. 0.25 ㎛ 프리믹스 0.87 kg과 8 ㎛ 프리믹스 8.73 kg을 각각의 매스터 배치에서 측량 분리한 후 별도의 용기 내에서 4.54 kg의 FC-170C (10% 수용액) 및 0.91 kg의 Triton™ X-100(TX-100)과 혼합하였다. 이 혼합물을 15 분동안 혼합한 후 하기 코팅 용액에 첨가하였다.

B. 코팅 용액의 제조 방법

150 갤론의 혼합 탱크에 탈이온수 325.1 kg을 첨가하였다. 3개의 날개가 장착된 추진기로 교반하면서, 상기 혼합물에 2.18 kg 의 "A-1120"을 서서히 첨가하였다. 하기 나머지 성분들을 완전히 첨가할 때까지 계속 교반하였다. 이어서, 상기 혼합물에 68.2 g의 Dow 65를 첨가한 후, 5.82 kg의 프로필 카르비톨 및 10.2 kg의 NMP를 순차적으로 서서히 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물에 약 4.22 kg의 Cyastat™ 609를 서서히 첨가한 후, 라텍스 용액 91.8 kg을 첨가하였다. 최종적으로 상기 A. 부에 기재된 프라믹스 10.96 kg을 첨가하였다. 이로써 고형물 함량이 10.24%인 용액 혼합물 제제가 얻어졌다.

이 실시예도 또한 실시예 1에 따라 코팅한 후 시험하여, 그 결과를 하기 표 2 및 표 3에 제시하였다.

[실시예 4]

실시예 4는 실시예 1에서와 동일한 에멀전 중합체를 사용하여 다음의 방법으로 제조하였다.

A. 프리믹스의 제조 단계

벌크 코팅 용액을 혼합하기 전, 2종의 미립자로 구성된 적당한 분산액 형태의 프리믹스를 제조하였다. 0.25㎛ 비드와 8 ㎛ 비드를 각각 충분량의 물과 혼합하여 25%의 고형 분산액을 생성시켜, 이들 비드 각각의 매스터 배치를 제조하였다. 여기에 물을 첨가한 후 각 매스터 배치를 15 분 동안 혼합하였다.

15 분 동안 혼합한 후, 각 프리믹스의 고형물 함량(%)을 측정한 결과 25%인 것으로 확인되었다. 0.25 ㎛ 프리믹스 0.87 kg과 8 ㎛ 프리믹스 4.36 kg을 각각의 매스터 배치에서 측량 분리한 후 별도의 용기 내에서 4.54 kg의 FC-170C (10% 수용액) 및 0.91 kg의 Triton™ X-100(TX-100)과 혼합하였다. 이 혼합물을 15 분동안 혼합한 후 하기 코팅 용액에 첨가하였다.

B. 코팅 용액의 제조 단계

150 갤론의 혼합 탱크에 탈이온수 329.0 kg을 첨가하였다. 3개의 날개가 장착된 추진기로 교반하면서, 상기 혼합물에 2.18 kg의 "A-1120"을 서서히 첨가하였다. 하기 나머지 성분들을 완전히 첨가할 때까지 계속 교반하였다. 이어서, 상기 혼합물에 68.2 g의 Dow 65를 첨가한 후, 5.82 kg의 프로필 카르비톨 및 10.2 kg의 NMP를 순차적으로 서서히 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물에 약 4.22 kg의 Cyastat™ 609 및 4.22 kg의 Cyastat™ SN을 서서히 첨가한 후, 라텍스 용액 91.8 kg을 첨가하였다. 최종적으로 상기 A. 부에 기재된 프라믹스 7.04 kg을 첨가하였다.

이로써 고형물 함량이 10.10%인 용액 혼합물 제제가 얻어졌다.

이 실시예도 또한 실시예 1에 따라 코팅한 후 시험하여, 그 결과를 하기 표 2 및 표 3에 제시하였다.

[표 2]

실시예	코팅 중량 (g/㎡)	코팅 강도	C.O.F.	토너 접착력 (g)	흐림도(%)		저 항
					복사전	복사후	
1	0.23	2	0.41	897	2.3	3.3	$2.4E^{11}$
2	0.12	1	0.35	1160	2.2	3.1	$6.4E^{12}$
3	0.18	3+	0.20	938	2.9	2.6	$8.1E^{10}$
4	0.22	3	0.26	874	2.1	1.9	$5.8E^{10}$

[표 3]

공급 시험 (실패 수/100)					
실시예	Lanier 6155	Xerox 5028 (80% 상대습도/27℃)	Ricoh 6750	Canon 3030	Canon 6550
1	1.3	0	0	0	0
2	-	0	-	-	-
3	4.3	0.7	0	0	0
4	0.3	0	0	0	0

[실시예 5]

하기 표 4에 제시된 제제를 혼합한 후 전술한 실시예에 개시된 방법과 유사한 방법으로 코팅하였다. 이때 사용한 결합제는 염화비닐리덴(90%), 에틸 아크릴레이트(9%) 및 이타콘산(1%)의 공중합체였다.

[표 4]

코팅 제제	중량(kg)	고형물 함량 (%)	총 함량(%)
라텍스 결합제	33.3	21	94.44
6 ㎛ PSMA 비드	0.80	25	2.27
0.25 ㎛ PSMA 비드	0.16	25	0.45
FC-170C 계면활성제	1.0	10	2.84

PET 필름을 성형 훨상에서 입 피트/분의 속도로 압출시켰다. 성형된 필름의 두께는 1500 ㎛였다. 이어서, 약 24 m/분의 선속도로 3.2배 단축 배향시켰다.상기 필름의 한 면을 코팅한 후 20 초 동안 75℃에서 건조시켰다. 이어서 이면을코팅한 후 유사한 조건 하에 건조시켰다. 이후, 공기 나이프 코팅법을 사용하여 웨브 상에 상기 용액을 도포한 후 측량하였다. 이어서, 코팅된 필름을 횡방향으로 4.8배 배향시켜, 한면의 코팅 중량이 0.14 g/㎡인 100 ㎛ 두께의 완성 필름을 얻었다. 시험 결과는 하기 표 6 및 표 7에 제시하였다.

실시예 5에서는 대전 방지제를 극소량 사용했기 때문에, 공급 실패율이 허용치보다 높은 수준이었으며, 이에 따라 전도성은 낮았다. 이와는 달리 동일한 조성하에 대전 방지제를 다량 사용한 경우에는, 공급도에 대한 실패율이 허용적 수준이었다.

[실시예 6]

이 실시예는, SMA 비드 대신 11 ㎛의 PMMA와 5 ㎛의 PMMA/HEMA(97/3) 비드를 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 제조하였다. 이것을 시험한 후, 그 결과는 하기 표 5와 표 6에 제시하였다.

[실시예 7]

이 실시예는, 8 ㎛의 SMA 비드대신 SMA/HDDAA/GMA(50/40/10) 비드를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 제조하였다. 이것도 역시 시험하여, 결과는 하기 표 5와 표 6에 제시하였다.

[실시예 8]

이 실시예는, 실시예 1에서와 동일한 에멀젼 중합체를 사용하여 다음의 방법으로 제조하였다.

A. 프리믹스의 제조 단계

벌크 코팅 용액을 혼합하기 전, 2종의 미립자로 구성된 적당한 분산액 형태의 프리믹스를 제조하였다. 0.25 ㎛ 비드와 8 ㎛ 비드를 각각 충분량의 물과 혼합하여 25%의 고형 분산액을 생성시켜, 이들 비드 각각의 매스터 배치를 제조하였다. 여기에 물을 첨가한 후 각 매스터 배치를 15 분 동안 혼합하였다.

15 분 동안 혼합한 후, 각 프리믹스의 고형물 함량(%)을 측정한 결과 25% 인 것으로 확인되었다. 0.25 ㎛ 프리믹스 1.09 kg과 8 ㎛ 프리믹스 10.9 kg을 각각의 매스터 배치에서 측량 분리한 후 별도의 용기 내에서 454 g의 FC-170C (10% 수용액)과 혼합하였다. 이 혼합물을 15 분 동안 혼합한 후 하기 코팅 용액에 첨가 하였다.

B. 코팅 용액의 제조 단계

150 갤론의 혼합 탱크에 탈이온수 274.6 kg을 첨가하였다. 3개의 날개가 장착된 추진기로 교반하면서, 상기 혼합물에 2.73 kg 의 "A-1120"을 서서히 첨가하였다. 하기 나머지 성분들을 완전히 첨가할 때까지 계속 교반하였다. 이어서, 상기 혼합물에 68.2 g의 Dow 65를 첨가한 후, 7.27 kg의 프로필 카르비톨 및 12.73 kg의 NMP를 순차적으로 서서히 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물에 약 5.27 kg의 Cyastat™ 609 및 5.27 kg의 Cyastat™ SN을 서서히 첨가한 후, 라텍스 용액 134.1kg을 첨가하였다. 최종적으로 상기 A. 부에 기재된 프라믹스 12.44kg을 첨가하였다. 이로써 고형물 함량이 12.52%인 용액 혼합물 제제가 얻어졌다.

이 실시예도 또한 실시예 1에 따라 코팅한 후 시험하여, 그 결과를 하기 표 5 및 표 6에 제시하였다.

[표 5]

실시예	코팅 중량 (g/m^2)	코팅 강도	C.O.F.	토너 접착력 (g)	흐림도(%)		저 항
					복사전	복사전	
5		3+	0.54	467	2.4	2.7	
6	0.14	-	0.37	274	1.3	2.0	$<E^{13}$
7		3	0.31	1160	3.0	3.4	$1.3E^{10}$
8	0.19	2+	0.25	650	2.2	2.2	$4.9E^{10}$

[표 6]

공급 시험 (실패 수/100)		
실시예	Mita Copier	Xerox 5028
5	1.5	10
6	-	1.5
7	0	0
8	0	0

[실시예 9 내지 13]

이들 실시예에서는, 미립자 또는 대전 방지제를 함유시키지 않은 상태에서 토너 접착력에 대한 각종 단량체의 효과를 입증하였다. 모든 실시예는 하기된 바와 동일한 방법으로 제조하였다.

A. 에멀젼의 제조 단계

제1용기에서, 5.7 g의 70% 활성 Triton X-405 및 0.5 g의 Siponate DS-10에 교반하면서 탈이온수 300 g을 첨가하였다. 별도의 호박색 병에서, 표 7에 제시된 성분과 함량(부)의 각종 단량체 100 g을 혼합하였다.

이어서, 여기에 과황산암모늄 0.3 g(개시제) 및 CBn 0.2 g을 첨가하였다. 완전히 혼합한 후, 제1용기 내의 내용물을 호박색 병에 서서히 첨가하였다. 이어서 전체 내용물을 N_2로 세정하고, 밀봉한 후 세탁 측정 장치에 넣고 70℃에서 16 시간동안 중간 속도로 진탕하였다. 중합 반응 이후, 샘플을 여과하여 고형물 함량을 측정하였다. 고형물 합량의 측정 결과는 약 25%이었다.

B. 에멀젼 중합체의 코팅 단계

고형물 함량이 19.5%가 될 때까지 상기 에멀젼 중합체를 탈이온수로 희석시킨 후, 500 ㎛ 두께의 PET 필름 상에 약 0.042 g/㎡쿠의 코팅 중량으로 코팅하였다. 이어서 코팅된 샘플을 10 분 동안 약 0℃에서 건조시킨 후 110℃에서 동시에 이축배향(동시에 2 방향으로 연신)시켜 50 ㎛ 두께의 코팅된 필름을 제조하였다. 이 연신된 필름은 240℃에서 15초 동안 열경화시킨 후 50 ㎛ 두께의 PET 필름에 적층시켰다. 상기 샘플은, 전술한 시험 방법에 따라 Xerox™ 모델 5065 복사기를 사용하여 토너 접착력을 시험하였다. 결과는 표 7에 제시하였다.

[표 7]

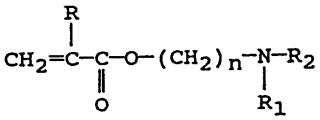
실시예	DMAEMA	EA	MMA	첨가된 단량체 (35 pts.)	토너 접착력
비교예	5	20	40		<169
9	5	20	40	IBOA	>1160
10	5	20	40	2phEA[1]	>1160
11	5	20	40	IDA[2]	429
12	5	20	40	DCPA[3]	440
13	5	20	40	스티렌	263

[1] 2-페녹시 에틸아크릴레이트
[2] 이소데실 아크릴레이트
[3] 디시클로펜테닐 아크릴레이트

(57) 청구의 범위

청구항 1

2개의 주 표면을 갖는 투명한 백킹을 포함하고, 주 표면 중 한면 이상에는, a) (1) 비시클릭 알킬 (메트)아크릴레이트, 약 C_1~C_{12}의 지방족 알킬 (메트) 아크릴레이트 및 방향족 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 단량체 80 중량부 내지 99 중량부, 및 (2) 하기 일반식의 극성 단량체 약 1 중량부 내지 약 20 중량부로 형성된 잉상 공중합체 65 중량부 내지 99.9 중량부, b) 평균 입자 크기가 1 ㎛ 내지 15 ㎛인 1종 이상의 중합체 입자 약 0.1 중량부 내지 약 15 중량부, 및 c) 양이온제, 음이온제, 플루오르화제 및 비이온제로 이루어진 군 중에서 선택된 대전 방지제 0 내지 20 중량부를 함유하는 투명한 수성 토너 수용층이 코팅되어 있고, 이 코팅된 토너 수용층은, 상기 백킹의 제조 과정 중, a) 상기 백킹을 임의로 배향시키기 이전, 그리고 b) 상기 백킹을 종 방향으로 단축 배향시킨 이후 중에서 선택된 한시점에서 상기 투명한 백킹 상에 코팅되는 것이며, 종방향 및 횡방향을 갖는 것이 특징인 백지 복사 기용의 투명한 상 기록 시트:



상기 식 중, R은 수소 또는 메틸이고, R_1 및 R_2 는 수소, C_8 이하의 동일하거나 다른 알킬기로 이루어진 군 중에서 선택되며, N-기는 그 양이온 염도 포함할 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

(a) (1) 일반식 $CH_2=CR^2COOC_nH_{2n}OOCR^2=CH_2$ (식 중, R^2 는 수소 또는 메틸기이고, n은 4 내지 18의 정수임)의 중합된 디을 디(메트)아크릴레이트 20 중량부 이상, (2) 일반식 $CH_2=CR^2COOC_mH_{2m+1}$ (식 중, R^2 는 수소 또는 메틸기이고, m 은 12 내지 40의 정수임)의 1종 이상의 공중합된 비닐 단량체 0 내지 80 중량부, 및 (3) 비닐 에스테르, 아크릴 에스테르, 메타크릴 에스테르, 스티렌, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 공중합된 에틸렌 불포화 단량체 0 내지 30 중량부를 함유하는 1종 이상의 신규 중합체 입자 0.1 중량부 내지 15 중량부[단, 상기 성분 (1),(2) 및 (3)의 합계는 100 중량부임], 및

(b) 스테라미도프로필디메틸-β-히드록시-에틸 암모늄 질산염, N,N'-비스(2-히드록시에틸)-N-(3'-도데실옥시-2',2-히드록시프로필)메틸암모늄 메틸설페이트, 및 이들의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택된 대전 방지제 0 내지 20 중량부를 더 함유하는 것이 특징인 투명한 상 기록 시트.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 시트가 상기 제2주표면 상에 토너 수용성의 수성 코팅을 더 포함하고, 상기 제2주표면 상의 상기 토너 수용 코팅은, 상기 시트를 횡방향으로 배향시키기 전에 코팅되는 것이 특징인 투명한 상 기록 시트.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 영상 공중합체가 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트 및 이소부틸 아크릴레이트로 이루어진 군 중에서 선택된 지방족 알킬 아크릴레이트를 함유하는 것이 특징인 투명한 상기록 시트.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 중합체 입자가 50/50 폴리(헥산디올디아크릴레이트/스테아릴 메타크릴레이트)

입자, 50/50 폴리(부탄디올디아크릴레이트)/라우릴 (메트)아크릴레이트 입자, 80/20 폴리(헥산디올-디아크릴레이트)/스테아릴 (메트)아크릴레이트 입자, 50/50 폴리메틸메타크릴레이트/1,6-헥산디올디아크릴레이트 입자, C_{14} 디올디아크릴레이트 입자, C_{12} 디올디(메트)아크릴레이트 입자 및 40/50/10 폴리(헥산디올디아크릴레이트)/스테아릴 (메트)아크릴레이트/글리시딜 (메트)아크릴레이트 입자로 이루어진 군 중에서 선택된 것임이 특징인 투명한 상 기록 시트.