



روش پلیمریزاسیون سوسپانسیونی درجا در تولید تونر الکتروفوتوگرافی

سیده فاطمه اندامی^۱، مریم عطایی فرد^{۲*}، فرهود نجفی^۳، محمدرضا صائب^۳

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
- ۲- استادیار، گروه فناوری چاپ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
- ۳- استادیار، گروه رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

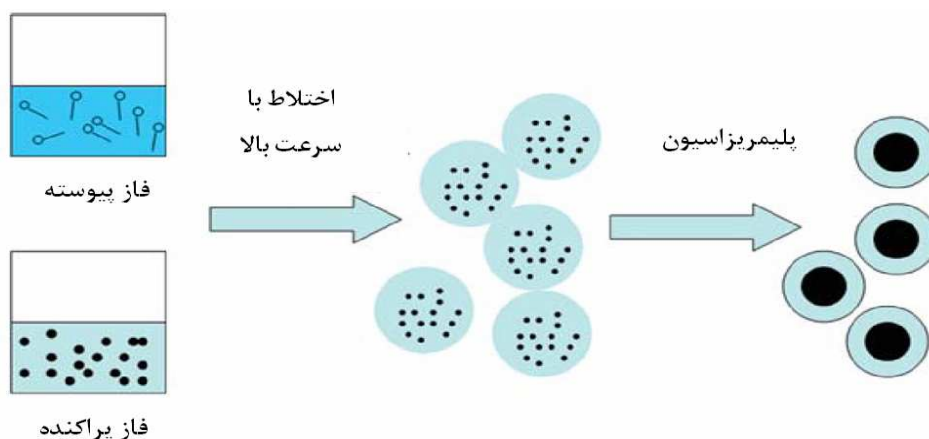
تاریخ دریافت: ۹۱/۲/۲۶ تاریخ بازبینی: ۱: ۹۱/۴/۲۴ تاریخ بازبینی: ۲: ۹۱/۵/۱ تاریخ پذیرش: ۹۱/۵/۲

چکیده

روش‌های متعددی برای تولید تونر چاپگر لیزر جت در طول سال‌های گذشته مورد استفاده قرار گرفته است که امروزه به دلیل ویژگی‌ها و مزایای فراوان از روش پلیمریزاسیون سوسپانسیونی درجا استفاده می‌شود. این روش بر پایه مونومرهای استایرن و بوتیل آکریلات است که در این مقاله مورد مطالعه قرار گرفته است. کوپلیمریزاسیون سوسپانسیونی استایرن/ بوتیل آکریلات در حضور رنگدانه و عامل کنترل بار الکتریکی و سایر افزودنی‌ها نظیر پایدارکننده و دیسپرس‌کننده برای بهبود پلیمریزاسیون انجام می‌گیرد. در این مقاله انواع روش‌های تولید تونر مورد بحث قرار گرفته و در ادامه روش پلیمریزاسیون سوسپانسیونی درجا به‌عنوان روش مناسب و تاثیر عوامل کمی و کیفی از جمله انواع عوامل کنترل بار، پایدارکننده‌ها و رنگدانه‌ها و غلظت آنها بر خواص تونر معرفی شده است.

واژه‌های کلیدی

تونر، چاپگر لیزر جت، پلیمریزاسیون درجا، عامل کنترل بار الکتریکی، توزیع اندازه ذرات، دمای انتقال شیشه‌ای.



۱- مقدمه

تولید خواهد شد. روش‌های شیمیایی شامل موارد مختلفی می‌گردند که در ادامه توضیح داده می‌شود.



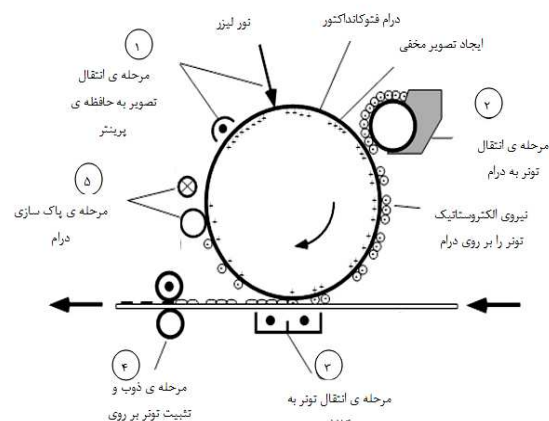
شکل ۲- تصویر چاپ شده با تونری که بار الکتریکی روی آن توزیع یکنواختی ندارد [۸].

۲-۲- روش‌های شیمیایی

۲-۲-۱- روش تجمع امولسیون

یکی از روش‌های شیمیایی متداول در تولید تونر روش تجمع امولسیونی^۵ است، در این روش رزین تولیدشده به روش پلیمریزاسیون امولسیونی^۶ در محیط آبی با رنگدانه، عامل کنترل بار الکتریکی و سایر افزودنی‌ها مخلوط می‌گردد، استفاده از عوامل متراکم‌کننده^۷ در پراکنش حاصل باعث می‌شود تا ذرات در کنار یکدیگر تجمع کنند، سپس با افزایش دما تا بالای دمای انتقال شیشه‌ای^۸ (Tg) رزین ذرات تشکیل شده در هم ادغام و ذرات با اندازه مطلوب تشکیل می‌شود، بعد از این مرحله برای جداسازی مواد فعال سطحی و پایدارکننده‌ها، شستشو و در نهایت خشک کردن محصول انجام می‌گیرد [۹]. در فرآیند دیگری که در تولید تونر مورد استفاده قرار می‌گیرد، این ذرات به‌طور مستقیم از سوسپانسیون نانو ذرات لاتکس پلیمری در آب تولید می‌شوند که این نانو ذرات نتیجه یک پلیمریزاسیون امولسیونی هستند که برای پایداری آن از مواد فعال سطح یونی دارای گروه عاملی کربوکسی استفاده می‌شود. این سوسپانسیون ابتدا با رنگدانه و افزودنی مخلوط می‌شود و سپس ذرات در این مخلوط با کاهش pH تجمع می‌کنند تا به یک ساختار پیچیده با گرانروی^۹ بالا برسند. با کاهش pH ماده فعال سطح از فرم یونی به غیر یونی تبدیل می‌شود. ساختار تشکیل شده ژل نامیده می‌شود. ژل ایجاد شده در مرحله بعد به وسیله نیروهای فیزیکی- شیمیایی و مکانیکی به اجزاء کوچکتر شکسته می‌شود و با افزایش مجدد pH پایدار می‌شوند. این ذرات برای ایجاد تونری با شکل هندسی شبه کروی تا دمای °C ۱۳۰-۱۱۰ حرارت داده می‌شوند که در نتیجه انعقاد داخلی صورت گرفته و ذرات، شکل نسبتاً مطلوبی به خود می‌گیرند و سپس خشک شده و با سایر افزودنی‌ها جهت بهبود خواص جریان‌پذیری مخلوط می‌شوند [۱۰]. در این روش‌ها تولید تونر شامل بیش از یک مرحله است و استفاده از مواد فعال سطح یونی و پایدارکننده‌ها و عوامل متراکم‌کننده خواص نامطلوبی روی محصول نهایی خواهد داشت و جداسازی آنها نیز مستلزم استفاده از روش‌های نه چندان ساده، می‌باشد.

تونر عامل ایجاد تصویر و یا متن در چاپگرهای لیزر جت و دستگاه‌های فتوکپی می‌باشد. اساس کار این دستگاه‌ها، قرار گرفتن تونر بر روی نقاط تصویری ایجاد شده در سطح یک درام حساس به نور^۱ و انتقال آن به کاغذ می‌باشد. به این ترتیب که محتوای متن یا تصویر بر روی حافظه این دستگاه‌ها قرار می‌گیرد و به کمک نور لیزر نقاط تصویری و غیر تصویری بر روی درام از هم تفکیک می‌شوند. تونر به دلیل اختلاف پتانسیلی که با نقاط تصویری ایجاد شده بر روی درام پیدا می‌کند، در آن نقاط به درام منتقل شده و سپس روی کاغذ قرار می‌گیرد. بعد از این مرحله با اعمال فشار و حرارت، تونر ذوب شده و روی کاغذ تثبیت^۲ می‌گردد (شکل ۱).



شکل ۱- فرآیند چاپ به روش الکتروفوتوگرافی [۷].

۲- روش‌های تولید تونر

۲-۱- روش‌های فیزیکی

تونر به روش‌های متعددی تولید می‌شود که به‌طور کلی به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شوند. در روش‌های فیزیکی اجزاء تشکیل دهنده تونر شامل ماده رنگزا و عامل ایجاد بار الکتریکی^۳ در رزین مذاب که معمولاً از جنس پلی استر است، پراکنده می‌شوند، مخلوط حاصل سرد و جامد می‌گردد و سپس به کمک آسیاب‌های ایرجت^۴ تا رسیدن به اندازه مطلوب خرد شده و در نهایت با سایر افزودنی‌ها جهت بهبود خواص جریان‌پذیری و رئولوژیکی مخلوط می‌شود. تصویر چاپ شده با تونرهای تولید شده به روش‌های فیزیکی به دلیل پراکندگی اندازه ذرات، شکل نامنظم و عدم توزیع مناسب رنگدانه و عامل کنترل بار الکتریکی در ذرات، کیفیت مطلوبی نخواهد داشت، (شکل ۲) [۶-۱]. در روش‌های شیمیایی، فرآیند ذوب و خرد شدن مکانیکی انجام نمی‌گیرد، بلکه از واکنش‌های شیمیایی و تغییر شرایط محیط واکنش برای رسیدن به اندازه ذره مطلوب کمک گرفته می‌شود. در تونر تولید شده با این روش‌ها پراکندگی اندازه ذرات به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته و ذرات کروی با توزیع یکنواخت رنگدانه و عامل کنترل بار الکتریکی

⁵ Emulsion aggregation

⁶ Emulsion polymerization

⁷ Aggregating agents

⁸ Glass transition Temperature

⁹ Viscosity

¹ Photoconductor

² Fusing & fixing

³ Charge control agent

⁴ Air-jet grinding

۲-۲-۲- پلیمریزاسیون سوسپانسیونی درجا

ماده رنگزای مناسب و عامل کنترل بارالکتریکی نیز در آن وارد می‌شوند و فاز پیوسته شامل آب، پایدارکننده، دیسپرس‌کننده و سایر افزودنی‌ها برای بهبود پلیمریزاسیون سوسپانسیونی می‌باشد. البته به ندرت برای تولید تونر، رنگدانه و عامل کنترل بارالکتریکی را در فاز پیوسته پراکنده می‌نمایند. [۱۳، ۸] مونومرهای استایرن و بوتیل آکریلات مونومر هایی هستند که غالباً در این روش مورد استفاده قرار می‌گیرند این دو مونومر قابلیت تشکیل پلیمر مونو دیسپرس در محیط پلیمریزاسیون سوسپانسیونی را دارند که با نسبت‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند، که البته استایرن بخش بزرگتر را به خود اختصاص می‌دهد. هر چه میزان بوتیل آکریلات در این ترکیب بیشتر باشد TG پلیمر حاصل کمتر خواهد بود. برای آنکه جریان‌پذیری تونر طی فرآیند چاپ دچار مشکل نشود و بتواند به راحتی به درام و سپس به کاغذ منتقل شود نباید TG آن کمتر از 50°C باشد تا در دستگاه لیزر جت یا فتوکپی قبل از انتقال به کاغذ سخت نشود، و در عین حال به منظور کاهش صرف انرژی برای ذوب تونر و تثبیت آن بر روی کاغذ سعی می‌شود TG از 70°C تجاوز نکند. بنابراین انتخاب مونومرها و نسبت وزنی آنها در فرمولاسیون از اهمیت زیادی برخوردار است. [۸، ۱۴، ۱۵]. فاز پیوسته و پراکنده به کمک هم‌وزن‌باز با هم مخلوط می‌شوند و پلیمریزاسیون در دمای 65°C تا 85°C انجام می‌گیرد و بعد از صاف کردن و جداسازی مونومرهای واکنش ن داده و خشک کردن، تونر پودری شکل به دست می‌آید و برای بررسی اندازه ذرات، توزیع و شکل آنها، نحوه توزیع اجزاء داخل تونر، جرم مولکولی رزین و TG تونر حاصل به ترتیب از آزمون‌های SEM، TEM، GPC، DSC^۳ استفاده می‌شود. [۸، ۱۷، ۱۶]. برای تولید تونر پودری سیاه، رنگدانه‌هایی که به‌طور عمده مورد استفاده قرار می‌گیرند، رنگدانه کربن بلک و یا اکسید آهن است، که استفاده از کربن بلک به علت قدرت رنگ‌دهی فوق‌العاده بالا متداول‌تر است. قابلیت واکنش کربن بلک با رادیکال‌های حاصل از شکستن آغازگر در محیط پلیمریزاسیون و همچنین رادیکال‌های در حال رشد باعث کاهش سرعت پلیمریزاسیون و کاهش درصد تبدیل واکنش و بازده واکنش پلیمریزاسیون خواهد شد (شکل ۴). بنابراین استفاده از این رنگدانه در مقادیر بالای ۷٪ باعث ایجاد ساختارهای غیرفعال پایدار با ساختاری قیر مانند^۴ شده و تجمع آنها باعث افزایش میانگین اندازه ذرات تونر خواهد شد. اصلاح سطح کربن بلک با استفاده از موادی که توانایی آن را برای پراکنده شدن در فاز مونومر افزایش می‌دهند و همین‌طور استفاده از سیستم‌های آغازگر از تشکیل این ساختار قیری در مواردی که کربن بلک در مقادیر بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد، جلوگیری می‌نمایند [۸، ۱۸].

نتایج آزمایشگاهی حاکی از آن است که افزایش غلظت رنگدانه اکسید آهن در فرمولاسیون باعث افزایش سرعت پلیمریزاسیون و کاهش میزان تبدیل مونومرها به پلیمر خواهد شد. (شکل ۵) [۱۶]. برای ایجاد یک دیسپرسیون پایدار و عدم تشکیل تجمع در محیط پلیمریزاسیون استفاده از پایدارکننده‌ها و مواد فعال سطحی ضروری است، این مواد به خاطر ساختار شیمیایی خاصی که

روش پلیمریزاسیون درجا از روش‌های شیمیایی برای تولید تونر است که در آن فرآیند پلیمریزاسیون و تشکیل رزین از مونومرها در حضور سایر اجزای تونر یعنی رنگدانه، عامل کنترل بار الکتریکی و سایر افزودنی‌ها انجام می‌شود که این اجزا عمل هسته‌گذاری در پلیمریزاسیون را انجام می‌دهند که با در نظر گرفتن شرایط خاصی می‌توانند توزیع یکنواختی در ذرات پلیمری تشکیل شده، داشته باشند. با این روش تونر تولیدشده دارای ذرات کروی شکل با اندازه ۴ تا ۱۰ میکرون خواهد بود، که در مقایسه با روش‌های فیزیکی کاهش قابل ملاحظه‌ای در اندازه ذره وجود دارد و علت آن حضور عوامل ذکر شده در محیط پلیمریزاسیون است که مکان‌های متعددی را برای شروع پلیمریزاسیون به وجود می‌آورند. شکل کروی تونر تولید شده به روش پلیمریزاسیون درجا امکان توزیع یکنواخت بار الکتریکی در سطح ذرات و تسهیل در جریان‌پذیری و ایجاد یک چاپ یکنواخت را فراهم می‌آورد (شکل ۳) [۸]. پلیمریزاسیون امولسیونی به صورت درجا در تولید تونر مورد استفاده قرار نمی‌گیرد، به این علت که اندازه ذرات پلیمر تولید شده به این روش در حضور اجزاء تونر بسیار کوچکتر از اندازه مطلوب خواهد شد، و رسیدن به اندازه ذرات بزرگتر مستلزم شرایط خاصی خواهد بود که فرآیند تولید را دشوار خواهد کرد. در پلیمریزاسیون دیسپرسیونی^۱ نیز به علت محلول بودن مونومرها در فاز پیوسته تگه داشتن اجزاء تونر در ذرات پلیمری میسر نخواهد شد و توزیع یکنواختی از اجزاء تونر در ذرات نخواهیم داشت. اما، پلیمریزاسیون سوسپانسیونی^۲ درجا امکان تولید ذرات تونر با اندازه زیر ۱۰ میکرون را فراهم می‌آورد. با استفاده از این روش ذرات کروی جامد با جذب مقدار کمی پایدارکننده و بدون نیاز به عوامل متراکم‌کننده در یک مرحله تولید خواهد شد [۱۱، ۱۲].



شکل ۳- تصویر چاپ شده با تونری که بار الکتریکی روی آن توزیع یکنواختی دارد [۸].

۳- مطالعه عوامل موثر در کیفیت تونر

بررسی کارهای پژوهشی انجام گرفته پیرامون این موضوع، زمینه‌آشنایی با روش تولید تونر، فرمولاسیون‌های مختلف مطرح شده و نحوه تغییر عوامل موثر بر فرآیند تولید و نتیجه آن بر کیفیت محصول نهایی را فراهم خواهد نمود. به‌طور کلی محیط تولید تونر به روش پلیمریزاسیون درجا شامل دو فاز پیوسته و پراکنده است، فاز پراکنده شامل مونومرها و آغازگر است که البته

^۳ Scanning Electron Microscopy

^۴ Transmission Electron Microscopy

^۵ Gel Permeation Chromatograph

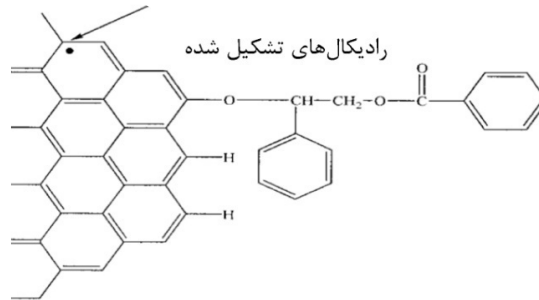
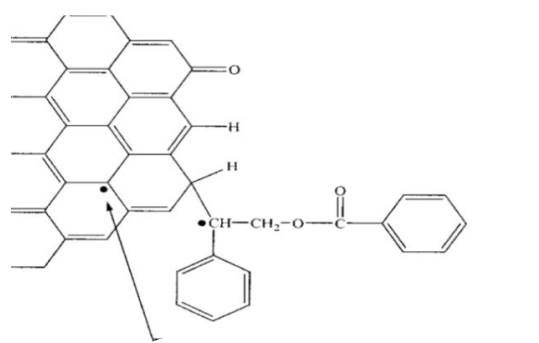
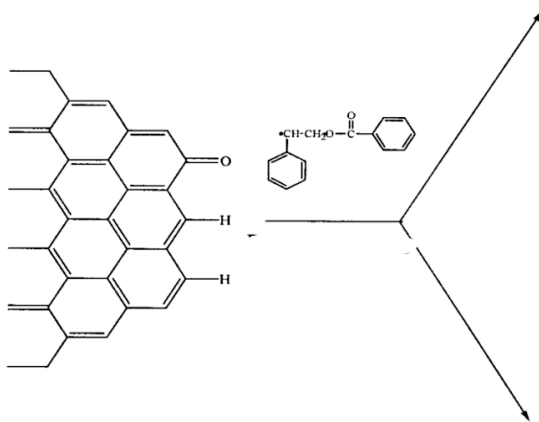
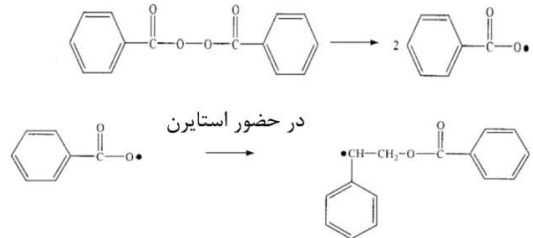
^۶ Differential Scanning Calorimetry

^۷ Tar-like

^۱ Dispersion polymerization

^۲ Suspension polymerization

زمانی کارایی لازم را دارد که در مقادیر کم بتواند بار واحد جرم بیشتری را در تونر ایجاد کند زیرا هر چه میزان مصرف عامل کنترل بار کمتر باشد بار الکتریکی در زمان کمتری در آن به پایداری می‌رسد [۸].



شکل ۴- واکنش کربن بلک با آغازگر بنزوئیل پراکساید [۸].

دارند نقش بسیار مهمی در کاهش کشش بین سطحی فاز آبی و غیر آبی و کاهش ایجاد تجمع و انعقاد در محیط پلیمریزاسیون دارند. PVA^۱، PVA / PEO-PPO^۲ و TCP / SLS^۳ سیستم‌های پایدارکننده‌ای هستند که در فاز آبی مورد استفاده قرار می‌گیرند و به بهبود دیسپرسیون کمک می‌کنند. [۸، ۱۶، ۱۷]. عامل کنترل بار الکتریکی به تونر این خاصیت را می‌دهد که با قرار گرفتن در میدان مغناطیسی بار دار شده و در فرآیند چاپ به راحتی به درام و سپس به کاغذ منتقل شود. عامل کنترل بار الکتریکی در چاپگرهای لیزر جت دارای بار منفی و در دستگاه‌های فتوکپی دارای بار مثبت می‌باشد. نوع و غلظت این ماده در میزان بارپذیری تونر و پایداری بار الکتریکی آن و همین طور اندازه ذرات تونر و نوع پایدارکننده مورد استفاده تاثیرگذار خواهد بود [۸]. Bontron S-34، E81^۴، CTAB^۵، Nigrosine^۶، نمک پتاسیم برومید (۱، -۱ دی فنیل-۱-اکسو-استیل) و ساختارهای کمپلکس فلزی آزوکرومیوم برخی از عوامل ایجاد بار الکتریکی هستند که در تونرها مورد استفاده قرار می‌گیرند. بررسی اثر Nigrosine به عنوان عامل کنترل بار الکتریکی مثبت و E81 و CTAB به عنوان عامل کنترل بار الکتریکی منفی بر روی اندازه ذرات تونر نشان می‌دهد که میانگین اندازه ذرات وقتی از CTAB استفاده شده کوچکتر از زمانی است که از E81 و Nigrosine استفاده می‌شود. علت آن است که CTAB به عنوان یک ماده فعال سطحی کاتیونی عمل می‌کند که می‌تواند کشش سطحی مونومرها را کاهش دهد [۱۶]. سازگاری سیستم پایدارکننده و عامل کنترل بار الکتریکی از جمله نکاتی است که باید برای بهبود پلیمریزاسیون به آن توجه شود، برای مثال وجود عامل کنترل بار الکتریکی Bontron S-34 باعث می‌شود که PVA به عنوان یک پایدارکننده کارایی لازم را نداشته باشد، به همین خاطر هنگام کار با این ماده از سیستم پایدارکننده TCP/SLS استفاده می‌شود. وجود مواردی از این قبیل، سازگاری عامل کنترل بار الکتریکی با پایدارکننده و ماده فعال سطحی مورد استفاده را حائز اهمیت کرده است [۱۷]. استفاده از نمک کمپلکس‌های کرومی و غیر کرومی به عنوان عامل کنترل بار نیز مورد توجه قرار گرفته است. ساختار دو نمونه از این کمپلکس‌های یونی در شکل ۶ قابل مشاهده است که البته استفاده از کمپلکس‌های کرومی به لحاظ مسائل زیست محیطی و سمی بودن متداول نیست. بررسی تونرهای تولید شده با این دو ماده حاکی از آن است که تونر حاوی کمپلکس فلزی کرومی به علت ساختار الکترونی خاص و تمایل به پلاریزه و یونیزه شدن بیشتر نسبت به ساختار غیرکرومی بارپذیری بیشتری داشته و مقدار بار الکتریکی واحد جرم^۸ که معیاری برای سنجش بارپذیری تونر می‌باشد در مورد آن بیشتر است. با افزایش غلظت عامل کنترل بار به علت افزایش تعداد مکان‌های بارپذیر موثر مقدار بار الکتریکی واحد جرم افزایش می‌یابد. عامل کنترل بار الکتریکی

¹ Poly (vinil alcohol)

² Poly[(ethylene oxide)-co-(propylene oxide)]

³ Sodium lauryl sulfate

⁴ Tricalcium phosphate

⁵ Bis(3,5-di-tbutylsalicylato) chromium

⁶ Hexadecyltrimethylammonium bromide

⁷ Disodium (6E)-4-amino-3-(4-nitrophenyl)diazenyl-5-oxo-6-(phenylhydrazinylidene)naph 2,7 -disulfonate

⁸ q/m

اندازه ذرات نشان می‌دهد که با افزایش سرعت اختلاط، طبق روابط زیر اندازه قطرات تشکیل شده از مونومرها و در نتیجه اندازه ذرات تونر ایجاد شده کاهش می‌یابد (رابطه ۱).

$$d = k_1 (\sigma/\rho_c)^{3/5} \epsilon^{-2/5} \quad (1)$$

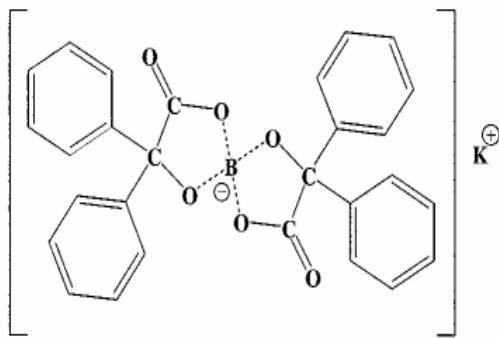
که در آن ϵ دانسیته ی توانی، σ کشش بین سطحی و ρ_c دانسیته فاز پیوسته است. ϵ با توان سوم سرعت اختلاط رابطه مستقیم دارد (رابطه ۲).

$$\epsilon \propto k_2 n^3 \quad (2)$$

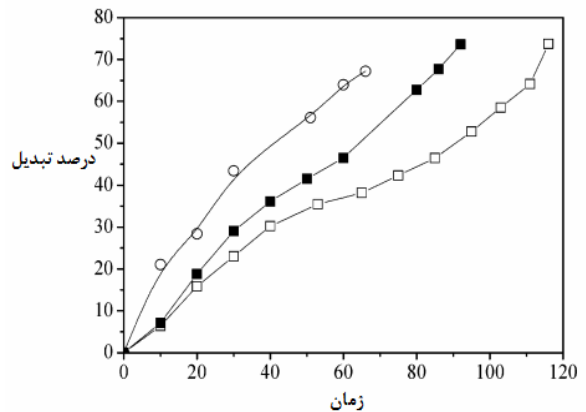
و در نهایت اندازه قطرات در سیستم پلیمریزاسیون سوسپانسیونی از رابطه ۳ زیر به دست می‌آید:

$$d = k_3 (\sigma/\rho_c)^{3/5} n^{-6/5} \quad (3)$$

تصاویر گرفته شده با SEM نشان می‌دهند که با افزایش سرعت اختلاط اندازه ذرات کاهش یافته و ذرات شکل هندسی منظم‌تری پیدا می‌کنند [۱۹].



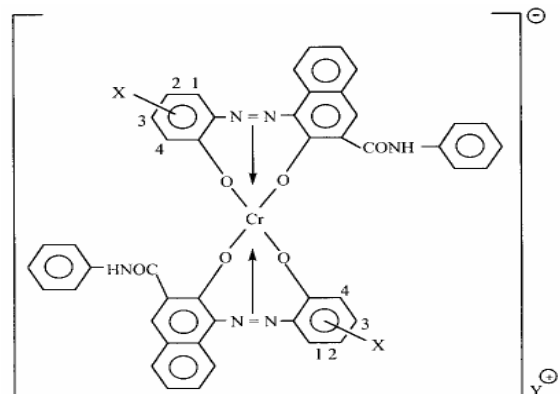
شکل ۶- ساختار کمپلکس یونی غیرکرومی (۲) [۱۸].



شکل ۵- تأثیر غلظت رنگدانه اکسید آهن بر درصد تبدیل مونومر به پلیمر بر حسب زمان [۱۶].

○ /۱۵ ■ /۵ □ /۰

سرعت اختلاط فاز پیوسته و پراکنده در مرحله تشکیل قطرات مونومر از فاکتورهای مهمی است که بر اندازه ی ذرات تونر تولید شده تاثیر به سزایی دارد. اندازه ذرات تونر با اندازه قطرات مونومر در مراحل اولیه پلیمریزاسیون و پایداری قطرات مونومر/ پلیمر در مراحل نهایی پلیمریزاسیون ارتباط نزدیکی دارد. اگر قطرات مونومر/ پلیمر طی فرآیند پلیمریزاسیون تجمع نکنند، توزیع اندازه ذرات در محصول نهایی با توزیع اندازه قطرات مونومر قابل تخمین است. بررسی اثر سرعت اختلاط بر



۴- نتیجه گیری

تونر مورد استفاده در چاپگرهای لیزر جت و دستگاه‌های فتوکپی که با فناوری الکتروفوتوگرافی، متن و یا تصویر را بر روی سطح مورد نظر ایجاد می‌کند، به‌طور کلی به دو روش فیزیکی و شیمیایی تولید می‌گردد. کیفیت پایین تصاویر ایجاد شده با تونر تولید شده با روش‌های فیزیکی، استفاده از روش‌های شیمیایی و به خصوص روش پلیمریزاسیون سوسپانسیونی درجا را حائز اهمیت کرده است. تونر تولید شده به روش پلیمریزاسیون سوسپانسیونی درجا در خواصی از جمله

شکل، اندازه ذرات و توزیع آنها، توزیع بار الکتریکی و جریان‌پذیری نسبت به روش‌های سنتی برتری داشته و با صرف انرژی و هزینه کمتری در یک مرحله تولید می‌گردد. در نتیجه تصاویر چاپ شده با این تونر دارای وضوح و یکنواختی بیشتری هستند. غلظت رنگدانه‌های متداول در تولید تونر سیاه از جمله کربن بلک و اکسید آهن، غلظت عامل کنترل بار الکتریکی و نوع سیستم‌های پایدار کننده مورد استفاده از عواملی هستند که در کیفیت محصول نهایی تاثیر به سزایی دارند که در این مقاله مورد بررسی قرار گرفتند.

۵- مراجع

1. T. B. Kim, R. Yahya, G. S. Neon, "Preparation of styrene acrylic Copolymers for toner resins by suspension polymerization", Malaysia Polym. Int. Conf., 274, Kuala Lumpur, **2009**.
2. B. Grushkin, "Processes for the preparation of toners", U. S. Patent 5, 145,762, **1992**.
3. L. P. DeMejo, J. M. McCabe, J. C. Wilson, "Toner compositions containing a multi-purpose additive", U. S. Patent 5, 112, 715, **1992**.
4. C. A. Fox, J. C. Bertrand, "Processes for toner pigment dispersion", U. S. Patent 5, 080,995, **1992**.
5. T. J. Fuller, A. C. VanLaeken, W. M. Prest, Jr., "Toner polymers and processes", U. S. Patent 5, 266,438, **1993**.
6. H. K. Mahabadi, E. E. Agur, G. R. Allison, M. S. Hawkins, S. Drappel, M. N. V. McDougall, B. Grushkin, T. R. Hoffend, A. J. Barbeta, "Toners having cross-linked toner resins", U. S. Patent 5, 352, 556, **1994**.
7. H. Kipphan, "Handbook of print media: Technologies and Production Methods", Germany, Springer, 689, **2001**.
8. S. Kiatkamjornwong, P. Pomsanam, "Synthesis and characterization of styrenic-based polymerized toner and its composite for electrophotographic printing", J. Appl. Polym. Sci., 89, 238-248, **2002**.
9. P. Burns, P. Gerroir, H. Mahabadi, R. Patel, D. Vanbesien, "Emulsion/aggregation technology: A process for preparing microspheres of narrow polydispersity", Eur. Cells Mater., 3, 2, **2002**.
10. P. Ding, A. W. Pacek, A "Process for the Manufacture of Chemically Produced Toner (CPT) Evolution of Structure and Rheology", Ind. Eng. Chem. Res, 44, 6004, **2005**.
11. H. G. Yuan, G. Kalfas, W. H. Ray, "Suspension polymerization", J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. C31 (2 and 3), 215-299, **1991**.
12. E. Vivaldo-Lima, P. E. Wood, A. E. Hamielec, Penlidis, A. "An updated review on suspension polymerization", Ind. Eng. Chem. Res, 36 (4), 939-965, **1997**.
13. R. Arshady, "Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey", Colloid. Polym. Sci., 270, 717-732, **1992**.
14. J. Hasegawa, N. Yanagida, "Toner prepared by the direct Polymerization method in comparison with the pulverization method", Physicochemical. Eng. A, 153, 215-220, **1999**.
15. N. Sawatari, M. Fukuda, Y. Taguchi, M. Tanaka, "Composite polymer particles with a gradated resin composition by suspension polymerization", J. Appl. Polym. Sci., 97, 682-690, **2004**.
16. J. Yang, T.-J. Wang, "Particle size distribution and morphology of in situ suspension polymerized toner", Ind. Eng. Chem. Res, 42, 5568-5575, **2003**.
17. J. Rho, M. Park, "Synthesis of spherica toner particles by polymerization technique", J. Korean Soc. Imaging Sci., 2, 445, **1996**.
18. H. Liu, S. Wen, J. Wang, Y. Zhu, "Preparation and characterization of carbon black-polystyrene composite particles by high-speed homogenization assisted suspension polymerization", J. Appl. Polym. Sci., 123, 3255-3260, **2011**.
19. H. Widiyandari, F. Iskandar, N. Hagura, "Preparation and characterization of nanopigmentPoly (styrene-co-n-butyl acrylate-co-methacrylic acid) composite particles by high speed homogenizationAssisted suspension polymerization", J. Appl. Polym. Sci., 108, 1288-1297, **2007**.