



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월21일
(11) 등록번호 10-1668496
(24) 등록일자 2016년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03G 9/09 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0041681
(22) 출원일자 2011년05월02일
심사청구일자 2016년04월26일
(65) 공개번호 10-2011-0122063
(43) 공개일자 2011년11월09일
(30) 우선권주장
12/772,689 2010년05월03일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20100086867 A1
JP2002201374 A
JP2010092051 A

(73) 특허권자
제록스 코포레이션
미국 코네티컷주 노워크 피.오.박스 4505 글로버
애비뉴 45
(72) 발명자
반베시엔 대릴 더블유.
캐나다 엘7엘 6엘6 온타리오 버링톤 패스파인더
드라이브 2249
비라우 마리아
캐나다 엘5비 4엘4 온타리오 미시사우가 번햄소프
로드 웨스트 220 아파트 912
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 15 항

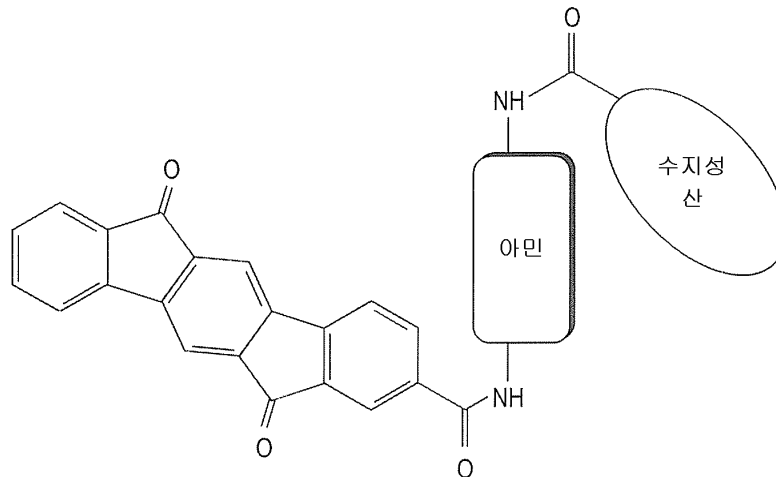
심사관 : 오상균

(54) 발명의 명칭 형광 토너 조성물 및 형광 안료

(57) 요약

형광 입자는 형광 안료, 바람직하게는 트랜스-디카르복시산 인데노플루오레논 및 상기 형광 안료에 화학적으로 부착된 하나 이상의 안정화 왁스를 포함한다. 상기 안정화 왁스는 말단에 아민기를 포함하고, 상기 형광 안료는 하나 이상의 카르복시산을 포함하며, 이때 아민기와 카르복시산이 반응하여 아마이드 결합을 형성한다. 토너에 사용되는 형광 입자의 제조 방법은 말단에 아민기를 포함하는 하나 이상의 안정화 왁스를 하나 이상의 카르복시산기를 포함하는 형광 안료에 화학적으로 부착시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

알렌 씨 제프리

캐나다 엠0알 2에이치5 온타리오 워터다운 헤스필
드 크레센트 8

제닝스 캐롤 에이.

캐나다 엠9알 3에이치8 온타리오 토론토 쉬플리 로
드 22

오텔 피터 지.

캐나다 엠5엔 1엘3 온타리오 미시사우가 발삼 애비
뉴 1855

명세서

청구범위

청구항 1

형광 안료; 및

상기 형광 안료에 화학적으로 부착된 적어도 하나의 안정화 왁스;를 포함하는 형광 입자로서,

상기 화학적으로 부착된 적어도 하나의 안정화 왁스는 아민기를 말단에 포함하고, 상기 형광 안료는 적어도 하나의 카르복시산기를 포함하는 형광 입자.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 적어도 하나의 안정화 왁스는 상기 아민기가 상기 적어도 하나의 카르복시산기와 반응하여 아마이드 결합을 형성함으로써 상기 형광 안료에 화학적으로 부착되는 형광 입자.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 형광 안료는 카르복시산-인테노플루오레논인 형광 입자.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 형광 안료는 트랜스-디카르복시산-인테노플루오레논인 형광 입자.

청구항 5

형광 안료; 및

상기 형광 안료에 화학적으로 부착된 적어도 하나의 안정화 왁스;를 포함하는 형광 입자로서,

상기 화학적으로 부착된 적어도 하나의 안정화 왁스는 카르복시산 말단의 폴리에틸렌 왁스와 디아민을 반응시킴으로써 형성되는 형광 입자.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 카르복시산 말단의 폴리에틸렌 왁스는 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ($n=16$ 내지 50) 구조를 가지는 형광 입자.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 디아민은 에틸렌 디아민 및 프로필렌 디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 형광 입자.

청구항 8

적어도 하나의 안정화 왁스를 형광 안료에 화학적으로 부착시키는 단계;를 포함하는 형광 입자의 제조 방법으로서, 상기 적어도 하나의 안정화 왁스는 말단에 아민기를 포함하고, 상기 형광 안료는 적어도 하나의 카르복시산기를 포함하는 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 적어도 하나의 안정화 왁스는 상기 아민기가 상기 적어도 하나의 카르복시산기와 반응하여 아미드 결합을 형성함으로써 상기 형광 안료에 화학적으로 부착되는 방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 화학적으로 부착된 적어도 하나의 안정화 왁스는 카르복시산 말단의 폴리에틸렌 왁스와 디아민을 반응시킴으로써 형성되는 방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 디아민은 에틸렌 디아민 및 프로필렌 디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 12

청구항 8에 있어서,

상기 형광 안료는 카르복시산-인데노플루오레논인 방법.

청구항 13

수지; 및

형광 안료 및 상기 형광 안료에 화학적으로 부착된 적어도 하나의 안정화 왁스를 포함하는 형광 입자;를 포함하는 토너 조성물.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 형광 안료는 카르복시산-인데노플루오레논인 조성물.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

상기 토너는 유화 응집 공정에 의해 제조되는 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 토너 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 문서 보안에 유용할 수 있는 형광 입자를 가지는 토너 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 형광 염료는 전형적으로 건식 인쇄(xerographic printing) 및 전위기록 인쇄(electrographic printing)의 보안 기능을 위한 형광 토너용으로 사용되어 왔다. 그러나, 형광 염료의 주요 단점은 열적으로 분해된다는 것이다. 예를 들어, 형광발광(fluorescence)은 125℃에서 약 12일간의 연속적인 가열 후에 상실될 수 있다. 이러한 단점은 토너에 대해 불리한데, 그 이유는 토너 제조시 통상의 또는 화학적 수단을 통해서 연장된 시간 동안에 높은 온도를 필요로 하며, 토너가 높은 온도에서 매질에 용해되어야 하는데, 이들 모두가 형광 염료에 부정적 효과를 나타내기 때문이다. 토너 제조를 위해 유화 응집(EA) 공정을 이용하는 경우, 형광 염료는 전형적으로 토너 제조에 요구되는 pH 범위를 견디지 못한다.

[0003] 관심있는 염료를 함유하는 경질의 강고한 안료 또한 단점이 존재한다. 예를 들어, 염료의 이동도는 이 경질의

고분자 매트릭스에 의해 엄격하게 제한되며, 임의의 열분해 공정을 필요로 한다. 더욱이, 토너 내에 경질의 고분자 매트릭스를 투입함으로써 높은 최소 용해 온도 및 낮은 광택과 같은 용해에 바람직하지 않은 효과를 유발시킨다. 또한, 상업적으로 입수 가능한 형광 안료의 크기는 약 3-5미크론 및 그 이상이다. 이들 큰 크기로 인해, 형광 입자의 크기가 대략 원하는 최종 토너 입자 크기이기 때문에 이러한 안료는 유화 응집 토너 제작에 적합하지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 문서 보안에 유용할 수 있는 형광 입자를 가지는 토너 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은 형광 안료; 및 상기 형광 안료에 화학적으로 부착된 하나 이상의 안정화 왁스를 포함하는 형광 입자를 제공한다.

[0006] 또한, 본 발명은 하나 이상의 안정화 왁스를 형광 안료에 화학적으로 부착시키는 단계를 포함하는 형광 입자의 제조 방법으로서, 상기 하나 이상의 안정화 왁스는 말단에 아민기를 포함하고, 상기 형광 안료는 하나 이상의 카르복시산기를 포함하는 제조 방법을 제공한다.

[0007] 나아가 본 발명은 수지; 및 형광 입자를 포함하는 토너 조성물로서, 상기 형광 입자는 형광 안료 및 상기 형광 안료에 화학적으로 부착된 하나 이상의 안정화 왁스를 포함하는 토너 조성물을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 왁스성 카르복시산 및 아민에 부착된 모노카르복시산-인테노플루오레논 안료를 포함하는 안료 입자의 일반 구조를 도시한다.

도 2는 왁스성 카르복시산 및 아민에 부착된 2개의 모노카르복시산-인테노플루오레논 안료를 포함하는 안료 입자의 일반 구조를 도시한다.

도 3은 왁스성 카르복시산 및 아민에 부착된 디카르복시산-인테노플루오레논 안료를 포함하는 안료 입자의 일반 구조를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명에서 사용된 바와 같이, "형광 염료"란 용어는 전색제(vehicle) 내에서 임의의 기타 유기 분자처럼 가용성이며, 균질의 인쇄 조성물을 용이하게 만드는 형광 물질을 의미한다.

[0010] 본 발명에서 사용된 바와 같이, "형광 안료"란 용어는 전색제 내에서 불용성이며, 사용을 위해 전색제 내에서 균일한 분산을 필요로 하는 형광 물질을 의미한다. 대부분의 경우에 있어서, 형광 안료를 용해할 수 있는 이용 가능한 유일한 매질은 진한 황산과 같은 강산이다.

[0011] 본 발명의 구현에는 토너 내에서 사용을 위한 형광 입자, 이러한 형광 입자를 제조하는 방법, 보안 인쇄 적용을 위해 이러한 형광 입자를 포함하는 토너 조성물을 제공한다.

[0012] 형광 입자

[0013] 구현예에서, 형광 입자는 하나 이상의 안정화 왁스를 형광 안료에 화학적으로 부착시킴으로써 제조될 수 있다. 안정화 왁스를 화학적으로 부착시킬 수 있는 업계에 알려진 임의의 형광 안료가 본 발명에서 사용될 수 있다. 상기 형광 안료는 그것의 방향족 고리 상에 카르복시산기를 가짐으로써 안정화 왁스의 아민기와 함께 아미드 결합을 형성할 수 있다. 이러한 형광 안료의 대표적 예는 카르복시산-인테노플루오레논, 바람직하게는 모노카르복

시산-인테노플루오레논 및 디카르복시산-인테노플루오레논을 포함한다. 다른 적합한 형광 안료는 다양한 유도된 유사체, 예컨대 로다민, C.I. 피그먼트 오렌지 43 및 C.I. 피그먼트 레드 194를 포함하는 페틸렌, 페리논, 스쿠아레인, 및 C.I. 피그먼트 레드 57 및 C.I. 피그먼트 레드 48과 같은 BONA 안료를 포함한다.

[0014]

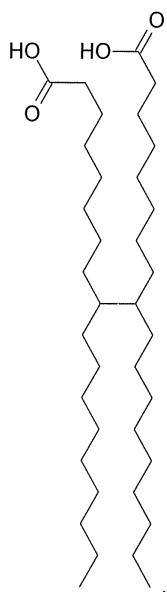
안정화 왁스의 대표적 예는 천연, 개질 천연, 합성 왁스 및 복합 왁스를 포함한다. 천연 왁스는 채소, 동물 또는 광물 자원일 수 있다. 개질 왁스는 화학적으로 처리되어 본질과 특성이 변화된 천연 왁스이다. 합성 왁스는 화학 물질의 반응 또는 중합에 의해 제조된다. 복합 왁스는 다양한 왁스의 혼합물 또는 거기에 첨가되는 수지 또는 다른 화합물과 왁스의 혼합물이다. 이들 왁스는 그 자체로 사용되거나, 또는 예컨대 아민기를 포함하도록 관능화됨으로써 형광 안료와의 후속 화학적 반응을 가능하게 할 수 있다. 이러한 관능기는 일반적으로 말단 관능기이긴 하지만 화학 구조 내 어디에든 위치할 수 있다.

[0015]

적합한 왁스는 또한 파라핀, 올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 미정질 왁스, 에스테르 왁스, 지방산 및 다른 왁스성 물질, 지방산 아마이드 함유 물질, 설펜아마이드 물질, 다른 천연 자원으로부터 제조된 수지성 물질 (예를 들어, 톨유 로진 및 로진 에스테르), 및 많은 합성 수지, 올리고머, 폴리머 및 코폴리머 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0016]

상기 안정화 왁스는 카르복시산 말단의 폴리에틸렌 왁스를 포함할 수 있으며, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 구조를 갖는 탄소 사슬(이때, 사슬 길이 n 의 혼합물이 존재하고, 평균 사슬 길이는 바람직하게 16 내지 50의 범위 내이다.) 및 유사한 평균 사슬 길이의 선형의 저분자량 폴리에틸렌의 혼합물을 포함한다. 이러한 왁스의 적합한 예는 각각 Mn 이 대략 390, 475, 565 및 720g/mol과 동일한 UNICID®350, UNICID®425, UNICID®550 및 UNICID®700을 포함하지만, 이것들로 한정되는 것은 아니다. 다른 적합한 왁스는 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 구조를 가지며, 예를 들어 $n=14$ 인 헥사데칸산 즉 팔미트산, $n=15$ 인 헵타데칸산 즉 마르가르산 또는 다투르산, $n=16$ 인 옥타데칸산 즉 스테아르산, $n=18$ 인 에이코산산 즉 아라키드산, $n=20$ 인 도코사노산 즉 베헨산, $n=22$ 인 테트라코사노산 즉 리그노세르산, $n=24$ 인 헥사코사노산 즉 세로트산, $n=25$ 인 헵타코사노산 즉 카르보세르산, $n=26$ 인 옥타코사노산 즉 몬탄산, $n=28$ 인 트리아콘타노산 즉 펠리스산, $n=30$ 인 도트리아콘타노산 즉 라세로산, $n=31$ 인 트리트리아콘타노산 즉 세로멜리신산 또는 싸일산, $n=32$ 인 테트라트리아콘타노산 즉 게딕산, $n=33$ 인 펜타트리아콘타노산 즉 세로플라스틱 산이다. 2,2-디알킬 에탄산으로 특정되는 게르베산(Guerbet acid) 또한 적합한 화합물이다. 적합한 게르베산은 예를 들어 16 내지 36개 탄소를 함유하는 것들로, 이들의 다수는 뉴욕 뉴저지에 있는 Jarchem Industries Inc.로부터 상업적으로 입수 가능하고, PRIPOL®1009(다음 식의 이성질체뿐만 아니라 불포화 및 환식기를 포함할 수 있는 다른 분기형 이성질체를 포함하는 C-36 다이머 산 혼합물, Uniqema, New Castle, DE로부터 입수 가능, 이러한 유형의 C-36 다이머 산에 관한 추가 정보는 예를 들어, "DimerAcids", *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 8, 4th Ed. (1992), pp. 223 내지 237에 개시되어 있음) 또한 사용될 수 있다.



[0017]

[0018]

상기 안정화 왁스는 말단에 아민기를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 안정화 왁스는 카르복시산 말단의 폴리에틸렌 왁스와 디아민 또는 트리아민을 약 1 대 1의 몰비로, 약 110℃ 내지 약 220℃, 바람직하게는 180℃의 온도에서 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 이러한 디아민의 대표적 예는 지방족, 환식 또는 방향족 디아민

및 폴리아민을 포함한다. 이러한 아민의 예는 에틸렌 디아민, 프로필렌 디아민, 3,3-디아미노-N-메틸-디프로필아민, 1,8-디아미노-p-멘테인, 1,4-디아미노부탄, 1,3-디아미노펜탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,2-디아미노시클로헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,10-디아미노데칸, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노벤조페논, 2,7-디아미노플루오렌, 2,4-디아미노톨루엔, 2,3-디아미노톨루엔, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민, 에틸렌아민 E-100 및 트리스(2-아미노에틸아민)을 포함한다.

[0019] 형광 입자는 고비점 용매 내의 안정화 왁스에 형광 안료를 화학적으로 부착시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 반응은 안정화 왁스 내에서 또는 고비점 용매, 바람직하게는 톨루엔, 자일렌, 1-메틸-2-피롤리돈에서 약 110℃ 내지 약 220℃, 바람직하게는 180℃의 온도에서 잘 실행될 수 있다. 상기 반응은 아르곤과 같은 불활성 분위기 하에서 진행될 수 있다.

[0020] 상기 형광 입자의 크기는 약 2.8 μ m(2800nm) 내지 약 100nm, 바람직하게는 약 200nm, 약 300nm 또는 약 400nm일 수 있다. 따라서, 상기 입자는 약 2.8 μ m 이하, 바람직하게는 2 μ m 이하, 약 1 μ m 이하, 약 400nm 이하, 약 300nm 이하, 약 200nm 이하 또는 약 100nm 이하일 수 있다. 보다 작아진 크기의 이들 안료 입자는 이어서 합체되어 더욱 작아진 최종 토너 입자가 달성됨으로써, 상기에 설명된 종래의 안료 입자와 비교해서 더욱 뛰어난 이미지 품질 및 낮아진 토너 커버리지를 제공한다.

[0021] 상기에 기재된 형광 입자의 예는 하기 표 1 내지 표 3에 나타난 화합물을 포함하며, 이때 각각의 산은 각각의 아민과 반응할 수 있다.

표 1

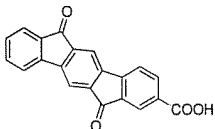
인테노플루오레논 안료	안정화 수지 성분		일반 구조
	왁스성 카르복시산	아민	
	UNICID®700 UNICID®350, UNICID®425, UNICID®550, 헥사데칸산, 헵타데칸산, 옥타데칸산, 에이코산산, 도코사노산, 테트라코사노산, 헥사코사노산, 헵타코사노산, 옥타코사노산, 트리아콘타노산, 도트리아콘타노산, 트리트리아콘타노산, 테트라트리아콘타노산, 펜타트리아콘타노산, 게르베산 (16 내지 36개 탄소) PRIPOL®1009 (C-36 다이머 산 혼합물)	에틸렌 디아민, 프로필렌 디아민, 3,3-디아미노-N-메틸-디프로필아민, 1,8-디아미노-p-멘테인, 1,4-디아미노부탄, 1,3-디아미노펜탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,2-디아미노시클로헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,10-디아미노데칸, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노벤조페논, 2,7-디아미노플루오렌, 2,4-디아미노톨루엔, 2,3-디아미노톨루엔, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민, 에틸렌아민 E-100, 트리스(2-아미노에틸아민)	도 1 참조

표 2

인테노플루오레논 안료	안정화 수지 성분		일반 구조
	왁스성 카르복시산	아민	

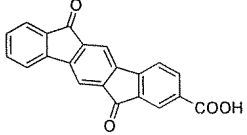
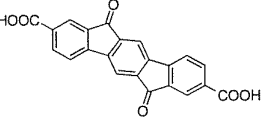
	<p>UNICID®700 UNICID®350, UNICID®425, UNICID®550, 헥사데칸산, 헵타데칸산, 옥타데칸산, 에이코산산, 도코사노산, 테트라코사노산, 헥사코사노산, 헵타코사노산, 옥타코사노산, 트리아콘타노산, 도트리아콘타노산, 트리트리아콘타노산, 테트라트리아콘타노산, 펜타트리아콘타노산, 게르베산 (16 내지 36개 탄소) PRIPOL®1009 (C-36 다이머 산 혼합물)</p>	<p>에틸렌 디아민, 프로필렌 디아민, 3,3-디아미노-N-메틸-디프로필아민, 1,8-디아미노-p-멘테인, 1,4-디아미노부탄, 1,3-디아미노펜탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,2-디아미노시클로헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,10-디아미노데칸, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노벤조페논, 2,7-디아미노플루오렌, 2,4-디아미노톨루엔, 2,3-디아미노톨루엔, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민, 에틸렌아민 E-100, 트리스(2-아미노에틸아민)</p>	<p>도 2 참조</p>
---	---	---	---------------

표 3

[0024]

인테노플루오레논 산료	안정화 수지 성분		일반 구조
	왁스성 카르복시산	아민	
	<p>UNICID®700 UNICID®350, UNICID®425, UNICID®550, 헥사데칸산, 헵타데칸산, 옥타데칸산, 에이코산산, 도코사노산, 테트라코사노산, 헥사코사노산, 헵타코사노산, 옥타코사노산, 트리아콘타노산, 도트리아콘타노산, 트리트리아콘타노산, 테트라트리아콘타노산, 펜타트리아콘타노산, 게르베산 (16 내지 36개 탄소) PRIPOL®1009 (C-36 다이머 산 혼합물)</p>	<p>에틸렌 디아민, 프로필렌 디아민, 3,3-디아미노-N-메틸-디프로필아민, 1,8-디아미노-p-멘테인, 1,4-디아미노부탄, 1,3-디아미노펜탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,2-디아미노시클로헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,10-디아미노데칸, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노벤조페논, 2,7-디아미노플루오렌, 2,4-디아미노톨루엔, 2,3-디아미노톨루엔, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민, 에틸렌아민 E-100, 트리스(2-아미노에틸아민)</p>	<p>도 3 참조</p>

[0025] 본 발명에 개시된 형광 입자는 당업자의 영역 내에서 임의의 토너와 함께 이용될 수 있다. 본 발명에 개시된 형광 입자는 수지, 선택적으로 착색제 및 선택적으로 왁스를 용융 혼합하고, 응집된 입자를 형성하며, 상기 응집된 입자를 갈거나 또는 유사하게 처리하여 토너 입자를 형성함으로써 제조되는 통상의 토너와 함께 이용될 수도 있다. 본 발명에 개시된 형광 입자는 또한 EA 토너 및 화학적 밀링에 의해 제조되는 현탁액 내 토너, 이들의 조합 등을 포함하는 화학적 합성 방법에 의해 제조되는 토너와 함께 이용될 수 있다.

[0026] 유화 응집 공정

[0027] 임의의 적합한 유화 응집 순서는 본 발명에 따라 변경될 수 있고, 제한없이 유화 응집 토너 입자 형성시 사용될 수 있다. 이들 순서는 전형적으로 적어도 고분자 바인더 및 하나 이상의 선택적 왁스를 함유하는 에멀전, 하나 이상의 착색제, 하나 이상의 계면활성제, 응집제 및 하나 이상의 추가 선택적 첨가제를 응집하여 응집체를 형성하고, 이어서 상기 응집체를 합체시키거나 융합하고, 그런 다음 재생하고, 선택적으로 세정하며, 선택적으로 얻어진 유화 응집 토너 입자를 건조하는 기본 공정 단계를 포함한다.

[0028] 최종 토너 입자는 약 20 μm 이상으로 클 수 있다. 최종 토너 입자는 또한 약 19 μm 내지 약 2.5 μm , 또는 약 4.5 μm 내지 약 3 μm 와 같이 더 작을 수 있다. 따라서, 상기 입자는 약 19 μm 이하, 바람직하게는 약 4.9 μm 이하, 약 4 μm 이하, 또는 약 3 μm 이하일 수 있다.

[0029] 토너 입자 크기를 제어하여 토너 내에서 미세한 토너 입자와 거친 토너 입자 둘다의 양을 제한하는 것이 바람직할 수 있다. 구현예에서, 토너 입자는 약 1.15 내지 약 1.30, 또는 약 1.25 이하의 낮은 수의 GSD를 갖는 매우 좁은 입자 크기 분포를 가진다. 본 발명의 토너 입자는 또한 부피에 의한 높은 GSD가 약 1.15 내지 약 1.30, 바람직하게는 약 1.18 내지 약 1.22, 또는 약 1.25 이하의 범위에 있는 크기를 가질 수 있다. 본 발명의 토너 입자에 대한 이들 GSD 값은 토너 입자가 매우 좁은 입자 크기 분포를 가지도록 제조됨을 나타낸다.

[0030] 토너 제조를 위한 적합한 유화 응집/합체 공정은 다수의 제록스 특허, 예컨대 미국 특허 제5,290,654호; 제5,278,020호; 제5,308,734호; 제5,370,963호; 제5,344,738호; 제5,403,693호; 제5,418,108호; 제5,364,729호; 제5,346,797호; 제6,627,373호; 제6,656,657호; 제6,617,092호; 제6,638,677호; 제6,576,389호; 제6,664,017호; 제6,656,658호; 및 제6,673,505호에 예시되어 있다. 또한 미국 특허 제5,348,832호; 제5,405,728호; 제5,366,841호; 제5,496,676호; 제5,527,658호; 제5,585,215호; 제5,650,255호; 제5,650,256호; 제5,501,935호; 제5,723,253호; 제5,744,520호; 제5,763,133호; 제5,766,818호; 제5,747,215호; 제5,827,633호; 제5,853,944호; 제5,804,349호; 제5,840,462호; 제5,869,215호; 제5,863,698호; 제5,902,710호; 제5,910,387호; 제5,916,725호; 제5,919,595호; 제5,925,488호; 및 제5,977,210호도 중요하다.

[0031] 수지 및 폴리머

[0032] 상기 형광 입자는 다양한 토너, 예를 들어 폴리에스테르 토너 및 UV 경화성 토너와 같은 고분자 토너에서 사용될 수 있다.

[0033] 본 발명에서 선택되는 특정 폴리에스테르 수지 또는 수지들은 예를 들어, 불포화 폴리에스테르 및/또는 그의 유도체, 폴리아미드 수지, 분지형 폴리이미드 수지, 설폰화된 폴리에스테르 및 임의의 다양한 폴리에스테르, 바람직하게는 결정질 폴리에스테르, 비결정질 폴리에스테르 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 따라서, 예를 들어, 상기 토너 입자는 결정질 폴리에스테르 수지, 비결정질 폴리에스테르 수지 또는 둘 이상의 폴리에스테르 수지의 혼합물로 구성될 수 있고, 이때 하나 이상의 폴리에스테르는 결정질이고, 하나 이상의 폴리에스테르는 비결정질이다. 이러한 수지의 대표적 예는 예를 들어 미국 특허 제6,593,049호, 제6,756,176호 및 제6,830,860호에서 찾아볼 수 있다.

[0034] 상기 수지는 촉매의 존재 하에서 디올(diol)과 디에씨드(diacid)를 반응시킴으로써 형성되는 폴리에스테르 수지일 수 있다. 결정질 폴리에스테르를 형성하기 위해, 적합한 유기 디올은 약 2 내지 약 36개 탄소 원자를 갖는 지방족 디올, 바람직하게는 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 에틸렌 글리콜, 이들의 조합 등을 포함한다. 상기 지방족 디올은 예를 들어 수지의 약 40 내지 약 60몰%, 바람직하게는 약 42 내지 약 55몰%, 또는 약 45 내지 약 53몰%의 양으로 선택될 수 있고, 알칼리 설폰-지방족 디올은 수지의 약 0 내지 약 10몰%, 구현예에

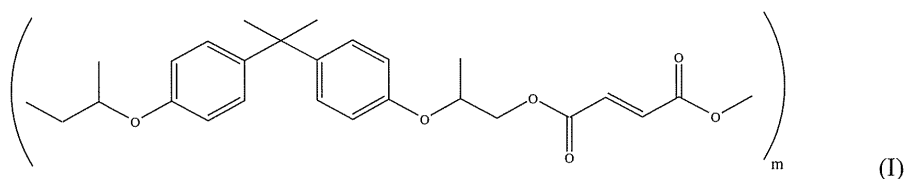
서 약 1 내지 약 4몰%의 양으로 선택될 수 있다.

- [0035] 결정질 수지의 제조를 위해 선택되는 유기 디에씨드 및 디에스테르의 예는 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라인산, 푸마르산, 말레산, 도데칸디온산, 세바신산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복시산, 나프탈렌-2,7-디카르복시산, 시클로헥산 디카르복시산, 말론산 및 메사콘산, 이들의 디에스테르 또는 무수물, 및 이들의 조합을 포함한다. 상기 유기 디에씨드는 예를 들어 약 40 내지 약 60몰%, 바람직하게는 약 42 내지 약 55몰%, 또는 약 45 내지 약 53몰%의 양으로 선택될 수 있다.
- [0036] 결정질 수지의 예는 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리올레핀, 폴리에틸렌, 폴리부틸렌, 폴리이소부티레이트, 에틸렌-프로필렌 코폴리머, 에틸렌-비닐 아세테이트 코폴리머, 폴리프로필렌, 이들의 혼합물 등을 포함한다. 특정 결정질 수지는 폴리에스테르계, 바람직하게는 폴리(에틸렌-아디페이트), 폴리(프로필렌-아디페이트), 폴리(부틸렌-아디페이트), 폴리(펜틸렌-아디페이트), 폴리(헥실렌-아디페이트), 폴리(옥틸렌-아디페이트), 폴리(에틸렌-석시네이트), 폴리(프로필렌-석시네이트), 폴리(부틸렌-석시네이트), 폴리(펜틸렌-석시네이트), 폴리(헥실렌-석시네이트), 폴리(옥틸렌-석시네이트), 폴리(에틸렌-세바케이트), 폴리(프로필렌-세바케이트), 폴리(부틸렌-세바케이트), 폴리(펜틸렌-세바케이트), 폴리(헥실렌-세바케이트), 폴리(옥틸렌-세바케이트), 알칼리 코폴리(5-설폰이소프탈로일)-코폴리(에틸렌-아디페이트), 폴리(데실렌-세바케이트), 폴리(데실렌-테카노에이트), 폴리(에틸렌-테카노에이트), 폴리(에틸렌-도데카노에이트), 폴리(노닐렌-세바케이트), 폴리(노닐렌-테카노에이트), 코폴리(에틸렌-푸마레이트)-코폴리(에틸렌-세바케이트), 코폴리(에틸렌-푸마레이트)-코폴리(에틸렌-테카노에이트) 및 코폴리(에틸렌-푸마레이트)-코폴리(에틸렌-도데카노에이트), 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0037] 상기 결정질 수지는 예를 들어 토너 성분의 약 5 내지 약 50중량%, 구현예에서 토너 성분의 약 10 내지 약 35중량%의 양으로 존재할 수 있다. 상기 결정질 수지는 다양한 용융점, 예를 들어 약 30℃ 내지 약 120℃, 구현예에서 약 50℃ 내지 약 90℃를 가질 수 있다. 상기 결정질 수지는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 바와 같이 예를 들어 약 1,000 내지 약 50,000, 구현예에서 약 2,000 내지 약 25,000의 수 평균 분자량(M_n)를 가질 수 있고, 폴리스티렌 표준을 이용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정되는 바와 같이 약 2,000 내지 약 100,000, 구현예에서 약 3,000 내지 약 80,000의 중량 평균 분자량(M_w)을 가질 수 있다. 결정질 수지의 분량 분포(M_w/M_n)는 예를 들어 약 2 내지 약 6이고, 구현예에서 약 3 내지 약 4이다.
- [0038] 비결정질 폴리에스테르 제조를 위해 선택되는 디에씨드 또는 디에스테르의 예는 디카르복시산 또는 디에스테르, 바람직하게는 테레프탈산, 프탈산, 이소프탈산, 푸마르산, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 숙신산, 숙신산 무수물, 도데실숙신산, 도데실숙신산 무수물, 글루타르산, 글루타르산 무수물, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라인산, 도데칸이산, 디메틸 테레프탈레이트, 디에틸 테레프탈레이트, 디메틸이소프탈레이트, 디에틸이소프탈레이트, 디메틸프탈레이트, 프탈산 무수물, 디에틸프탈레이트, 디메틸석시네이트, 디메틸푸마레이트, 디메틸 말레이트, 디메틸글루타레이트, 디메틸아디페이트, 디메틸도데실석시네이트 및 이들의 조합을 포함한다. 상기 유기 디에씨드 또는 디에스테르는 예를 들어, 수지의 약 40 내지 약 60몰%, 구현예에서 수지의 약 42 내지 약 55몰%, 구현예에서 수지의 약 45 내지 약 53몰%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0039] 비결정질 폴리에스테르를 발생시키는데 이용되는 디올의 예는 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 2,2-디메틸프로판디올, 2,2,3-트리메틸헥산디올, 헵탄디올, 도데칸디올, 비스(히드록시에틸)-비스페놀 A, 비스(2-히드록시프로필)-비스페놀 A, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 자일렌디메탄올, 시클로헥산디올, 디에틸렌글리콜, 비스(2-히드록시에틸) 옥사이드, 디프로필렌글리콜, 디부틸렌글리콜 및 이들의 조합을 포함한다. 선택되는 유기 디올의 양은 달라질 수 있으며, 예를 들어 수지의 약 40 내지 약 60몰%, 구현예에서 수지의 약 42 내지 약 55몰%, 구현예에서 수지의 약 45 내지 약 53몰%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0040] 결정질 또는 비결정질 폴리에스테르에 이용될 수 있는 중축합 촉매는 테트라알킬 티타네이트 바람직하게는 티타늄(iv) 부톡시드 또는 티타늄(iv) 이소-프로폭시드, 디알킬주석 옥사이드 바람직하게는 디부틸주석 옥사이드, 테트라알킬주석 바람직하게는 디부틸주석 디라우레이트 및 디알킬주석 옥사이드 히드록시드 바람직하게는 부틸주석 옥사이드 히드록시드, 알루미늄 알콕시드, 알킬 아연, 디알킬 아연, 아연 옥사이드, 주석 옥사이드 또는 이들의 조합을 포함한다. 이러한 촉매는 폴리에스테르 수지를 발생시키는데 사용되는 출발 디에씨드 또는 디에스테르에 기초해서 예를 들어 약 0.001몰% 내지 약 0.55몰%의 양으로 이용될 수 있다.
- [0041] 구현예에서, 적합한 비결정질 수지는 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리올레핀, 폴리에틸렌, 폴리부틸렌, 폴리이소부티레이트, 에틸렌-프로필렌 코폴리머, 에틸렌-비닐 아세테이트 코폴리머, 폴리프로필렌, 이들

의 조합 등을 포함한다. 이용될 수 있는 비결정질 수지의 예는 알칼리 설펜화된 폴리에스테르 수지, 가교된, 예를 들어 약 10% 내지 약 70% 분지된 알칼리 설펜화된 폴리에스테르 수지, 알칼리 설펜화된 폴리이미드 수지, 분지된 알칼리 설펜화된 폴리이미드 수지를 포함한다. 알칼리 설펜화된 폴리에스테르 수지는 바람직하게는 코폴리(에틸렌-테레프탈레이트)-코폴리(에틸렌-5-설폰-이소프탈레이트), 코폴리(프로필렌-테레프탈레이트)-코폴리(프로필렌-5-설폰-이소프탈레이트), 코폴리(디에틸렌-테레프탈레이트)-코폴리(디에틸렌-5-설폰-이소프탈레이트), 코폴리(프로필렌-디에틸렌-테레프탈레이트)-코폴리(프로필렌-디에틸렌-5-설폰-이소프탈레이트), 코폴리(프로필렌-부틸렌-테레프탈레이트)-코폴리(프로필렌-부틸렌-5-설폰-이소프탈레이트) 및 코폴리(프로폭시화된 비스페놀-A-푸마레이트)-코폴리(프로폭시화된 비스페놀 A-5-설폰-이소프탈레이트)의 금속 또는 알칼리염이 구현예에서 유용할 수 있다.

[0042] 불포화 폴리에스테르 수지는 라텍스 수지로서 이용될 수 있다. 이러한 수지의 예는 미국 특허 제6,063,827호에 개시된 것들을 포함한다. 대표적 불포화 폴리에스테르 수지는 폴리(프로폭시화된 비스페놀 코-푸마레이트), 폴리(에톡시화된 비스페놀 코-푸마레이트), 폴리(부톡시화된 비스페놀 코-푸마레이트), 폴리(코-프로폭시화된 비스페놀 코-에톡시화된 비스페놀 코-푸마레이트), 폴리(1,2-프로필렌 푸마레이트), 폴리(프로폭시화된 비스페놀 코-말레이트), 폴리(에톡시화된 비스페놀 코-말레이트), 폴리(부톡시화된 비스페놀 코-말레이트), 폴리(코-프로폭시화된 비스페놀 코-에톡시화된 비스페놀 코-말레이트), 폴리(1,2-프로필렌 말레이트), 폴리(프로폭시화된 비스페놀 코-이타코네이트), 폴리(에톡시화된 비스페놀 코-이타코네이트), 폴리(부톡시화된 비스페놀 코-이타코네이트), 폴리(코-프로폭시화된 비스페놀 코-에톡시화된 비스페놀 코-이타코네이트), 폴리(1,2-프로필렌 이타코네이트), 및 이들의 조합을 포함하지만, 이것들로 한정되는 것은 아니다.

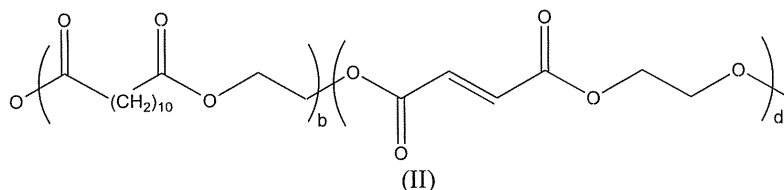
[0043] 적합한 비결정질 폴리에스테르 수지는 하기 식 (I)을 갖는 폴리(프로폭시화된 비스페놀 A 코-푸마레이트) 수지일 수 있다:



[0044] 상기 식에서, m은 약 5 내지 약 1000일 수 있다.

[0045] 라텍스 수지로서 이용될 수 있는 선형의 프로폭시화된 비스페놀 A 푸마레이트 수지의 예는 상파울로 브라질의 Resana S/A Industrias Quimicas로부터 상품명 SPARII로 입수 가능하다. 이용될 수 있고 상업적으로 입수 가능한 다른 프로폭시화된 비스페놀 A 푸마레이트 수지는 일본 Kao Corporation의 GTUF 및 FPESL-2, 및 노스 캐롤라이나 Reichhold, Research Triangle Park의 EM181635 등을 포함한다.

[0046] 적합한 결정질 수지는 미국 공개 특허 제2006/0222991호에 개시된 것들을 포함한다. 적합한 결정질 수지는 다음식을 갖는 푸마르산 코-모노머 및 도데칸디온산의 혼합물 및 에틸렌글리콜로 구성될 수 있다:



[0047] 상기 식에서, b는 약 5 내지 약 2000이고, d는 약 5 내지 약 2000이다.

[0048] 하나, 둘 또는 그 이상의 토너 수지/폴리머가 사용될 수 있다. 구현예에서, 둘 또는 그 이상의 토너 수지가 사용되는 경우, 상기 토너 수지는 임의의 적합한 비(예를 들어, 중량비), 예컨대 약 10% 제 1 수지 : 90% 제 2 수지 내지 약 90% 제 1 수지 : 10% 제 2 수지일 수 있다. 코어 내에서 이용되는 비결정질 수지는 선형일 수 있다.

[0049] UV 경화성 수지는 자외광과 같은 활성화 방사 및 적합한 광개시제의 존재 하에서 가교될 수 있는 불포화 폴리머일 수 있다. 이러한 수지 및 개시제의 예시적 예는 예를 들어 미국 공개 특허 제2008-0199797호에서 찾아볼 수 있다.

- [0052] 상기 수지는 에멀전 중합 방법에 의해 형성될 수 있다. 이미 만들어진 수지가 토너를 형성하는데 이용될 수 있다.
- [0053] 상기 수지는 에멀전, 바람직하게는 용매-상 역전 에멀전 또는 용매-프리 에멀전화에 의해 제조되는 용매-프리 에멀전으로 첨가될 수 있다.
- [0054] **계면활성제**
- [0055] 선택적 계면활성제가 사용될 수 있다. 상기 계면활성제는 에멀전을 형성하기 위해 수지에 첨가되고/첨가되거나 다양한 성분의 분산을 용이하게 하기 위해 슬러리에 첨가될 수 있다.
- [0056] 하나, 둘 또는 그 이상의 계면활성제가 이용될 수 있다. 상기 계면활성제는 이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제로부터 선택될 수 있다. 음이온성 계면활성제 및 양이온성 계면활성제는 "이온성 계면활성제"란 용어에 포함된다. 구현예에서, 계면활성제가 이용됨으로써 토너 조성물 중량의 약 0.01% 내지 약 10%, 예를 들어 토너 조성물 중량의 약 0.75% 내지 약 7%, 구현예에서 토너 조성물의 약 1% 내지 약 5%의 양으로 존재할 수 있다. 따라서, 상기 계면활성제는 토너 내의 건조된 수지에 기초해서 약 0 내지 약 15pph, 예를 들어 약 0 내지 약 4pph, 약 4 내지 약 9pph, 또는 약 4 내지 약 6pph의 양으로 존재하거나 존재하지 않을 수 있다.
- [0057] 이용될 수 있는 비이온성 계면활성제의 예는 예를 들어 Rhone-Poulenc의 IGEAL CA-210™, IGEAL CA-520™, IGEAL CA-720™, IGEAL CO-890™, IGEAL CO-720™, IGEAL CO-290™, IGEAL CA-210™, ANTAROX 890™ 및 ANTAROX 897™로서 입수 가능한 폴리아크릴산, 메탈로세, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 프로필 셀룰로오스, 히드록시 에틸 셀룰로오스, 카르복시 메틸 셀룰로오스, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르, 디알킬페녹시 폴리(에틸렌옥시) 에탄올을 포함한다. 적합한 비이온성 계면활성제의 다른 예는 SYNPERONIC PE/F, 구현예에서는 SYNPERONIC PE/F 108로서 상업적으로 입수 가능한 것들을 포함하여 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필렌 옥사이드의 블록 코폴리머를 포함한다.
- [0058] 이용될 수 있는 음이온성 계면활성제는 설페이트 및 설포네이트, 나트륨 도데실설페이트(SDS), 나트륨 도데실벤젠 설포네이트, 나트륨 도데실나프탈렌 설페이트, 디알킬 벤젠알킬 설페이트 및 설포네이트, 산 예컨대 Aldrich로부터 입수 가능한 아비에트산, Daichi Kogyo Seiyaku로부터 얻은 NEOGEN R™, NEOGEN S™, 이들의 조합 등을 포함한다. 다른 적합한 음이온성 계면활성제는 구현예에서 Dow Chemical Company의 알킬디페닐옥사이드 디설포네이트인 DOWFAX™ 2A1 및/또는 Tayca Corporation(일본)의 분지형 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트인 TAYCA POWER BN2060을 포함한다. 이들 계면활성제 및 전술한 임의의 음이온성 계면활성제의 조합이 구현예에서 이용될 수 있다.
- [0059] 일반적으로 양으로 하전되는 양이온성 계면활성제의 예는 예를 들어, 알킬벤질 디메틸암모늄 클로라이드, 디알킬 벤젠알킬암모늄 클로라이드, 라우릴 트리메틸암모늄 클로라이드, 알킬벤질 메틸암모늄 클로라이드, 알킬 벤질 디메틸암모늄 브로마이드, 벤즈알코늄 클로라이드, 세틸 피리디늄 브로마이드, C₁₂, C₁₅, C₁₇ 트리메틸암모늄 브로마이드, 4차 폴리옥시에틸알킬아민의 할라이드염, 도데실벤질 트리에틸암모늄 클로라이드, Alkaril Chemical Company로부터 입수 가능한 MIRAPOL™ 및 ALKAQUAT™, Kao Chemicals로부터 입수 가능한 SANIZOL™ (벤즈알코늄 클로라이드) 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0060] **왁스**
- [0061] 통상적으로, 퓨저 물로부터 특히, 오일 함량이 낮은 또는 오일 함량이 보다 적은 퓨저 디자인에서 토너 방출을 돕기 위해 토너 제형에 왁스가 첨가된다. EA 토너용, 예를 들어 스티렌-아크릴레이트 EA 토너용으로, 통상적으로 선형의 폴리에틸렌 왁스 바람직하게는 Baker Petrolite로부터 입수 가능한 왁스인 POLYWAX® 라인을 토너 조성물에 첨가해 왔다. 본 발명의 토너 조성물에서, 상기에서 논의된 안정화 왁스를 포함하는 형광 안료 입자는 형광 특성을 제공할 뿐만 아니라 오일이 함량이 보다 적은 인쇄용 토너에 통상적으로 사용되는 지방족 왁스의 일부 또는 전부를 교체한다. 따라서, 어떤 구현예에서 형광 안료에 화학적으로 부착된 안정화 왁스는 토너 입자에 존재하는 유일한 왁스이다.

[0062] 하지만, 본 발명의 토너는 고분자 바인더 수지에 더하여 하나의 유형의 왁스 또는 2 이상, 바람직하게는 상이한 왁스의 혼합물을 함유할 수도 있다. 하나의 유형의 왁스는 토너의 특정한 특성, 예컨대 토너 입자 모양, 토너 입자 표면 상의 왁스의 존재 또는 양, 충전 및/또는 표징 특징, 광택, 박리, 오프셋 특성 등을 향상시키기 위해 토너 제형에 첨가될 수 있다. 또는, 왁스의 조합은 다수의 특성을 제공하기 위해 토너 조성물에 첨가될 수 있다. 상기 왁스는 또한 비록 형광 안료에 화학적으로 부착되어 있지 않더라도 안정화 왁스에 대해 상기에 설명된 왁스 중 임의의 것일 수 있다.

[0063] 왁스의 적합한 예는 천연 식물성 왁스, 천연 동물성 왁스, 광물성 왁스, 합성 왁스 및 기능화된 왁스로부터 선택되는 왁스를 포함한다. 천연 식물성 왁스의 예는 예를 들어 카르나우바 왁스, 칸데틸라 왁스, 라이스 왁스, 슈맥 왁스, 조조바 오일, 재팬 왁스 및 베이베리 왁스를 포함한다. 천연 동물성 왁스의 예는 예를 들어, 비즈 왁스, 푸닉 왁스, 라놀린, 락 왁스, 셀락 왁스 및 경랍 왁스를 포함한다. 광물계 왁스는 예를 들어, 파라핀 왁스, 미정질 왁스, 몬탄 왁스, 오조케리테 왁스, 세레신 왁스, 바셀린 왁스 및 석유 왁스를 포함한다. 합성 왁스는 예를 들어, 피서-트롭쉬 왁스; 아크릴레이트 왁스; 지방산 아미드 왁스; 실리콘 왁스; 폴리테트라플루오로에틸렌 왁스; 폴리에틸렌 왁스; 고급 지방산 및 고급 알코올, 바람직하게는 스테아릴 스테아레이트 및 베헤닐 베헤네이트로부터 얻어진 에스테르 왁스; 고급 지방산 및 1가 및 다가 저급 알코올, 바람직하게는 부틸 스테아레이트, 프로필 올리에이트, 글리세리드 모노스테아레이트, 글리세리드 디스테아레이트 및 펜타에리트리톨 테트라 베헤네이트로부터 얻어진 에스테르 왁스; 고급 지방산 및 다가 알코올 다중체(multimer), 바람직하게는 디에틸렌글리콜 모노스테아레이트, 디프로필렌글리콜 디스테아레이트, 디글리세릴 디스테아레이트 및 트리글리세릴 테트라스테아레이트로부터 얻어진 에스테르 왁스; 소르비탄 고급 지방산 에스테르 왁스, 바람직하게는 소르비탄 모노스테아레이트; 및 콜레스테롤 고급 지방산 에스테르 왁스, 바람직하게는 콜레스테릴 스테아레이트; 폴리프로필렌 왁스; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0064] 구현예의 왁스의 예는 Allied Chemical and Baker Petrolite로부터 상업적으로 입수 가능한 폴리에틸렌(예를 들어, Baker Petrolite의 POLYWAX™ 폴리에틸렌 왁스) 및 폴리프로필렌 폴리프로필렌, Michelman Inc. 및 Daniels Products Company로부터 입수 가능한 왁스 에멀전, Eastman Chemical Products, Inc.로부터 상업적으로 입수 가능한 EPOLENE N-15, Sanyo Kasei K.K.로부터 입수 가능한 낮은 중량 평균 분자량을 갖는 Viscol 550P 및 유사 물질을 포함한다. 상업적으로 입수 가능한 폴리에틸렌은 일반적으로 약 500 내지 약 2,000, 바람직하게는 약 1,000 내지 약 1,500의 분자량을 갖고, 이용되는 상업적으로 입수 가능한 폴리프로필렌은 약 1,000 내지 약 10,000의 분자량을 갖는다. 기능화된 왁스의 예는 아민, 아미드, 이미드, 에스테르, 4차 아민, 카르복시산 또는 아크릴산 고분자 에멀전, 예를 들어 Johnson Diversey, Inc.로부터 모두 입수 가능한 Joncryl 74, 89, 130, 537 및 538, Allied Chemical and Petrolite Corporation 및 Johnson Diversey, Inc.로부터 상업적으로 입수 가능한 염소화 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 포함한다. 구현예에서 유용한 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 다수는 영국 특허 제1,442,835호에 예시되어 있다.

[0065] 토너는 임의의 양, 예를 들어 건조된 형태에 기초해서 토너의 약 1 내지 약 25wt%, 바람직하게는 토너의 약 3 내지 약 15wt%; 또는 토너의 약 5 내지 약 20wt%, 바람직하게는 토너의 약 5 내지 약 11wt%의 양으로 왁스를 함유할 수 있다.

[0066] 응집제(coagulant)

[0067] 본 발명의 토너 입자 제조를 위한 유화 응집 공정은 또한 적어도 응집제, 바람직하게는 1가 금속 응집제, 2가 금속 응집제, 다이온 응집제 등을 함유한다. 다양한 응집제가 상기에서 설명한 바와 같이 업계에 알려져 있다. 본 발명에서 사용되는 바와 같이, "다이온 응집제"는 적어도 2 내지 약 11, 바람직하게는 약 3 내지 약 7 또는 약 4 내지 약 6의 원자량을 갖는 금속 종으로 형성되는 금속 염 또는 금속 옥사이드와 같은 금속 또는 옥사이드인 응집제를 일컫는다. 따라서, 적합한 응집제는 예를 들어 알루미늄에 기초하는 응집제를 포함하며, 상기 알루미늄은 바람직하게는 폴리알루미늄 할라이드, 예컨대 폴리알루미늄 플루오라이드 및 폴리알루미늄 클로라이드(PAC), 폴리알루미늄 실리케이트, 예컨대 폴리알루미늄 설포실리케이트(PASS), 폴리알루미늄 히드록시드, 폴리알루미늄 포스페이트, 알루미늄 설페이트 등이다. 다른 적합한 응집제는 테트라알킬 티타네이트, 디알킬주석 옥사이드, 테트라알킬주석 옥사이드 히드록시드, 알루미늄 알콕시드, 알킬아연, 디알킬아연, 아연 옥사이드, 주석 옥사이드, 디부틸주석 옥사이드, 디부틸주석 옥사이드 히드록시드, 테트라알킬 주석 등을 포함하지만, 이것들로 한정되는 것은 아니다. 이때 응집제가 다이온 응집제이며, 상기 응집제는 존재하는 원하는 수의 임의의 다이온 원자를 가질 수 있다. 예를 들어, 구현예에서 적합한 폴리알루미늄 화합물은 화합물 내에 존재하는 약 2 내지

약 11개 알루미늄 이온을 가진다.

[0068] 이러한 응집제는 입자 응집 전에 토너 입자에 투입할 수 있다. 그 자체로, 응집제는 외부 첨가제를 제외하고 토너 입자에 건식 중량 기준으로 토너 입자의 0 내지 약 5중량%, 바람직하게는 0 초과 약 3중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0069] 이온 용액

[0070] 염, 염기, 완충액, 및 염, 염기 및 완충액의 조합을 사용하여 응집체(aggregate)의 크기를 동결시킬 수 있다.

[0071] pH를 증가시키고, 따라서 응집체 입자를 이온화함으로써 안정성을 제공하고 응집체의 크기 증가를 방지하기 위해 이용되는 적합한 염 또는 염기는 지방족 산 또는 방향족 산 및 염기의 금속염, 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화암모늄, 붕산나트륨(sodium tetraborate), 수산화세슘, 아세트산칼륨, 아세트산아연, 인산 2수소 나트륨, 인산 수소 2나트륨, 포름산칼륨, 수산화칼륨, 옥살산나트륨, 프탈산나트륨, 살리실산칼륨, 이들의 조합 등을 포함하지만, 이것들로 한정되는 것은 아니다.

[0072] 적합한 완충액 또한 사용될 수 있다. 완충액 시스템은 용매가 탈이온수인 용액 내에 2 이상의 산, 염, 염기, 유기 화합물 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 염기는 상기에 나열된 것들로부터 선택될 수 있다. 이용될 수 있는 적합한 산은 유기 및/또는 무기 산, 바람직하게는 질산, 황산, 염산, 아세트산, 시트르산, 트리플루오로아세트산, 숙신산, 살리실산, 이들의 조합 등을 포함하지만, 이것들로 한정되는 것은 아니다. 적합한 유기 화합물은 트리스(히드록시메틸)아미노메탄("TRIS"), 트리신, 비신, 글리신, 아세트산나트륨, HEPES, 트리에탄올아민 하이드로클로라이드, MOPS, 이들의 조합 등을 포함하지만, 이것들로 한정되는 것은 아니다.

[0073] 염, 염기, 산, 완충액, 및 염, 염기, 산 및 완충액의 조합을 사용하여 입자를 합체시킬 수 있다. 이러한 염, 염기, 산, 완충액 및 이들의 조합의 예는 미국 특허 출원 제12/056,337호에서 찾아볼 수 있다.

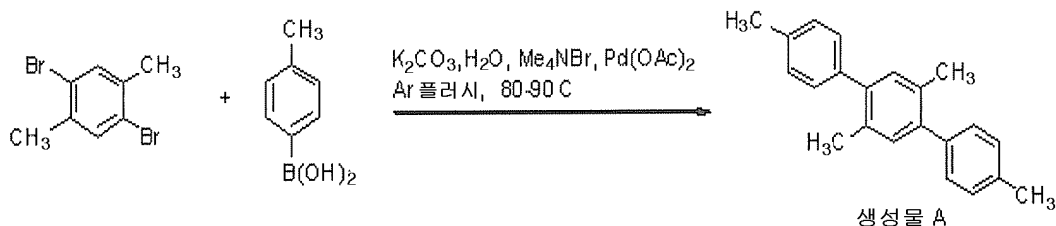
[0074] 실시예

[0075] Unacid®700을 제외한 모든 출발 물질은 시그마 알드리치로부터 구입한다. Unacid®700은 Baker Petrolite로부터 얻는다.

[0076] 트랜스-디카르복시산-인데노플루오레논의 제조

[0077] 트랜스-디카르복시산-인데노플루오레논은 상업적으로 입수 가능한 2,5-디브로모-p-자일렌으로 개시되는 3개의 단계로 제조된다. 제 1 단계에서, 하기 반응식 1에 나타내는 바와 같이, 생성물 A를 제조하기 위해 2,5-디브로모-p-자일렌 및 p-톨일-붕소산 간의 스즈키 타입 반응이 사용된다. 구체적으로, 자기 교반기, 환류 응축기, 아르곤 유입구 및 오일 가열 배스가 장착된 250mL 둥근 바닥 플라스크에 4.07g(0.029mol) p-톨일 붕소산, 4.0g(0.015mol) 2,5-디브로모-p-자일렌, 9.0g(0.065mol) 탄산칼륨, 6.0g(0.035mol) 테트라메틸암모늄 브로마이드 및 0.136g(0.0014mol) 팔라듐 아세테이트를 투입하였다. 상기 고체를 15분 동안 아르곤으로 플러시한 다음, 상기 반응 혼합물에 40mL의 증류수를 첨가한다. 온도를 70℃로 올리고, 혼합물을 약 4시간 동안 교반하면서 가열한다. 4시간 후에 상기 반응물을 실온으로 냉각하고, 다시 50mL의 증류수를 플라스크에 투입한다. 필터지를 이용한 여과를 통해 수용성 모액으로부터 형성된 어두운 색 침전물을 분리한다. 상기 고체를 톨루엔에 더 용해하고, 탈색 스푼주걱(spatula)을 상기 용액에 첨가하고 모두를 가열하여 끓인다. 검정색 잔류물을 여과를 통해 제거한다. 상기 수용성 모액을 40mL 디클로로메탄으로 2회 추출하고, 40mL 톨루엔으로 1회 추출한다. 유기층을 결합하고 무수 황산마그네슘 상에서 건조한다. 마지막으로, 진공 상태에서 상기 용매를 제거하여 4.11g(94%)의 흰색 고체를 얻는다.

[0078] 생성물 A는 반응식 1에 따라 제조된다.

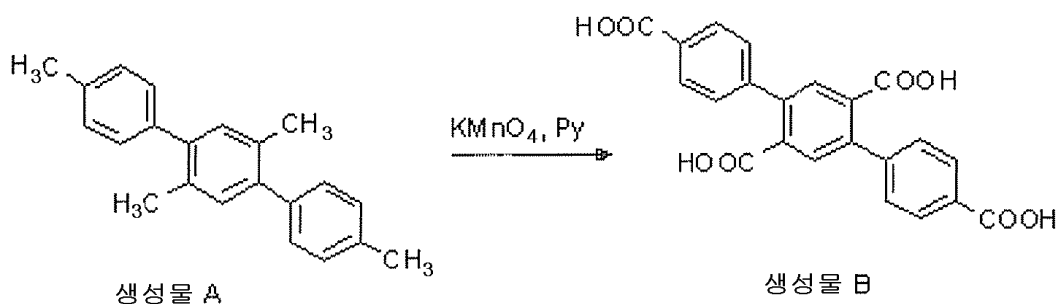


[0079]

[0080] 반응식 1. 스즈키 커플링 방법을 이용하는 생성물 A의 제조

[0081] 제 2 단계에서, 하기 반응식 2에 도시된 바와 같이 생성물 A를 과망간산칼륨 및 피리딘의 존재 하에서 산화시켜 테트라카르복시산 유도체(생성물 B)를 얻는다. 구체적으로, 생성물 A(1.23g, 0.0043mol)를 30mL 피리딘에 용해하고, 자석 교반기, 환류 응축기 및 오일 가열 배스가 장착된 1L 둥근 바닥 플라스크에 투입한다. 과망간산칼륨(28g, 0.177mol)을 96시간에 걸쳐 10mL의 증류수에 2 내지 3g씩 투입한다. 그 동안, 반응 플라스크 내 온도는 대략 100℃로 유지한다. 상기 반응이 완료되었다고 판단되면, 결과물인 이산화망간을 여과를 통해 분리한다. 이산화망간을 뜨거운 물(100mL, 80℃)에서 교반하고 여과한다. 두가지 액체를 결합하고 염산으로 pH 2까지 산성화한다. 백색의 고체가 나타난 후에, 상기 고체를 유리 프리트를 이용하여 여과하고, 2시간 동안 130℃의 진공 오븐에서 건조한다. 생성물은 백색의 고체로 얻어진다(1.385g, 79%). DMSO- d_6 에서 1H NMR: δ (ppm): 7.5(d, J=7.8Hz, 2H), 7.7(s, 1H), 7.9(d, J=8.1Hz, 2H).

[0082] 생성물 B는 반응식 2에 따라 제조된다.

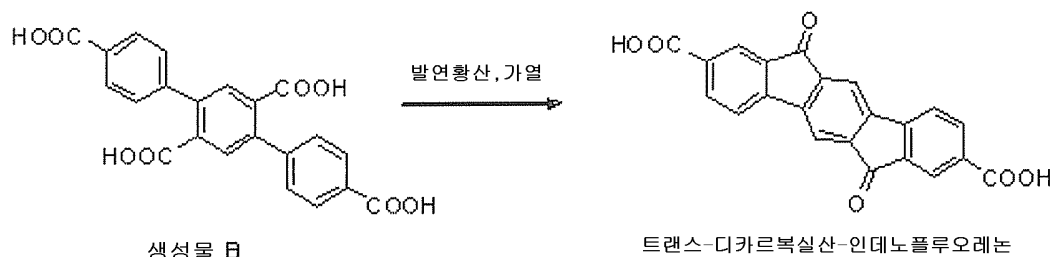


[0083]

[0084] 반응식 2. 산화를 통한 테트라카르복시산 유도체(생성물 B)의 제조

[0085] 제 3 단계에서, 하기 반응식 3에 나타난 바와 같이 트랜스-디카르복시산-인테노플루오레논은 발연황산(oleum) 7%의 존재 하에서 산 촉매 고리화를 통해 얻는다. 구체적으로, 자석 교반기, 오일 가열 배스 및 환류 응축기가 장착된 100mL 둥근 바닥 플라스크에 생성물 B(1.2g, 0.003mol) 및 7mL의 발연 황산 7%를 투입한다. 온도를 100℃로 올리고, 결과물인 갈색 용액을 4시간 동안 가열한다. 상기 용액을 실온으로 냉각하고 100mL 증류수에 붓는다. 결과물인 적색 침전물을 유리 프리트를 이용하여 여과를 통해 분리하고, 2시간 동안 130℃의 진공 오븐에서 건조한다. 생성물은 보라색 고체로 얻어진다(1.0g, 92%).

[0086] 트랜스-디카르복시산-인데노플루오레논은 반응식 3에 따라 제조된다.

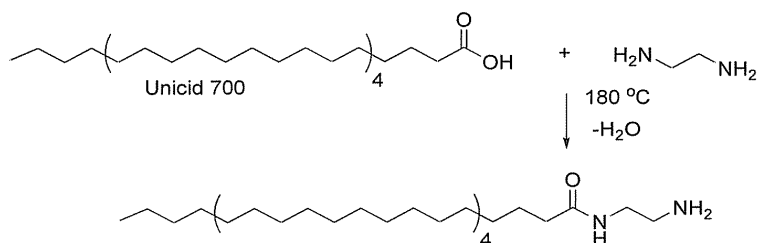


반응식 3. 고리화를 통한 트랜스-디카르복시산-인데노플루오레논의 제조

안정화 왁스 제조

하기 반응식 4에 나타낸 바와 같이, 안정화 왁스는 UNICID®700과 에틸렌디아민을 1 대 1의 비율로 반응시킴으로써 제조된다. 구체적으로, 가열 맨틀, 기계적 교반기, 딥스타크 트랩, 환류 응축기 및 온도 감지기가 장착된 1L 수지 주전자에 144.59g의 UNICID®700 수지 및 9.02g의 1,2-에틸렌디아민(알드리치)을 투입한다. 아르곤 흐름 하에서, 주전자 내 온도를 90℃로 올려 수지가 녹게 한다. 수지가 완전히 녹으면, 온도를 교반하면서 180℃로 서서히 올리고 반응이 3시간 동안 계속되게 한다. 딥스타크 트랩에 물(2.7mL)을 모은다. 180℃에서 3시간 동안 반응시킨 후에 주전자를 따뜻하게 해서 비운다. 생성물이 수지로 얻어진다(145g, 96%).

상기 안정화 왁스는 반응식 4에 따라 제조된다.

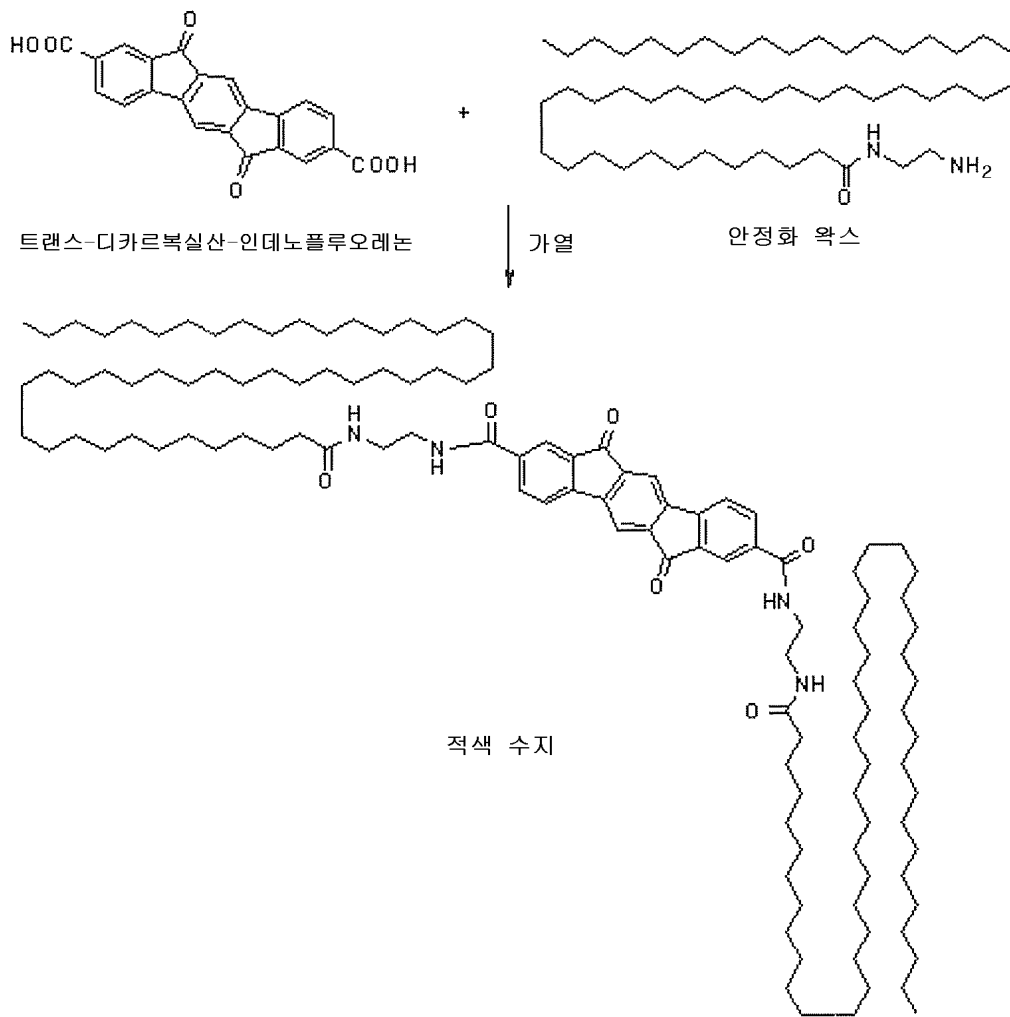


반응식 4. 안정화 왁스의 제조

개질된 아미드 타입 트랜스-디카르복시산-인데노플루오레논 제조(이하, "적색 수지")

하기 반응식 5에 나타내는 바와 같이, 고비점 용매에서 형광 화합물에 안정화 왁스를 화학적으로 부착시킴으로써 적색 수지가 제조된다. 구체적으로, 가열 맨틀, 자석 교반기, 딥스타크 트랩, 환류 응축기 및 온도 감지기가 장착된 150mL의 수지 주전자에 1.0g(0.0027mol)의 트랜스-디카르복시산-인데노플루오레논, 6.036g(0.0078mol)의 안정화 왁스 및 20mL의 톨루엔을 투입한다. 아르곤 흐름 하에서, 주전자 내 온도를 110℃까지 올려 수지가 녹게 한다. 상기 반응이 18시간 동안 계속되게 한 다음, 톨루엔을 쏟아내고 온도를 140℃로 올린다. 상기 반응이 3시간 동안 계속되게 한 다음, 주전자를 따뜻하게 해서 비운다. 생성물은 적색의 형광 수지로 얻어진다(6.68g).

적색 수지는 반응식 5에 따라 제조된다.



[0097]

[0098]

반응식 5. 적색 수지 제조

[0099]

수용성 에멀전 적색 수지 합성

[0100]

수용성 에멀전 왁스를 제조하는 방법의 예는 미국 특허 제7,560,505호에 설명되어 있다.

[0101]

5wt% 적색 수지를 함유하는 토너 제조

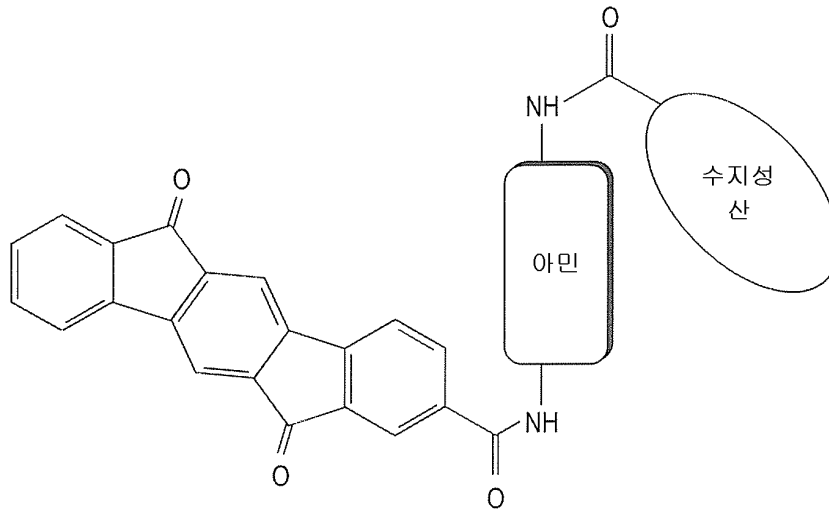
[0102]

70.87g의 폴리에스테르 에멀전 A(56℃ Tg, 207nm; 39.16wt%), 77.93g의 폴리에스테르 에멀전 B(60.5℃ Tg, 215nm; 35.61wt%), 23.79g의 결정질 폴리에스테르 에멀전 C(71.04℃ Tm, 151nm; 31.51wt%), 2.7g Dowfax 2A1 및 25g의 적색 수지 에멀전(공유 결합된 형광 염료를 함유하는 UNICID® 왁스, 20wt%)를 유리 주전자 내 369.194g의 탈이온수에 첨가하고 4000rpm으로 작동하는 IKA ULTRA TURRAX T50 균질기를 이용하여 균질화한다. 그런 다음, 응집제로서 48g의 탈이온수와 혼합된 1.79g의 $Al_2(SO_4)_3$ 을 상기 주전자에 적가하고 10분 동안 균질화한다. 상기 혼합물을 280rpm으로 20분 동안 탈기한 다음, 응집을 위해 460rpm으로 분당 1℃로 37℃의 온도로 가열한다. 입자 크기가 5.0 μm 에 도달할 때까지 쿨터 카운터(COULTER COUNTER)를 이용하여 모니터한다. 셀 혼합물인 35.75g의 FXC-56 에멀전(56℃ Tg, 207nm; 39.16wt%), 39.02g의 FXC-42 에멀전(60.5℃ Tg, 215nm; 35.61wt%), 1.2g의 Dowfax 2A1 및 37g의 탈이온수를 상기 반응물에 즉시 투입하고 460rpm으로 40℃에서 추가로 10-20분 동안 응집시킨다. 쿨터 카운터의 측정에 따라 평균 부피 입자 지름이 5.7 μm 보다 크면, 4wt%의 NaOH 용액을 첨가하여 상기 응집 슬러리의 pH를 4로 조정한다. 다음, 3.8g의 EDTA를 첨가하고 나서 rpm을 190rpm으로 감소시켜 토너 응집체를 냉각시키고, 4wt%의 NaOH 용액을 통해 pH 7.5로 유지시킨다. 냉각시킨 후, 토너 슬러리를

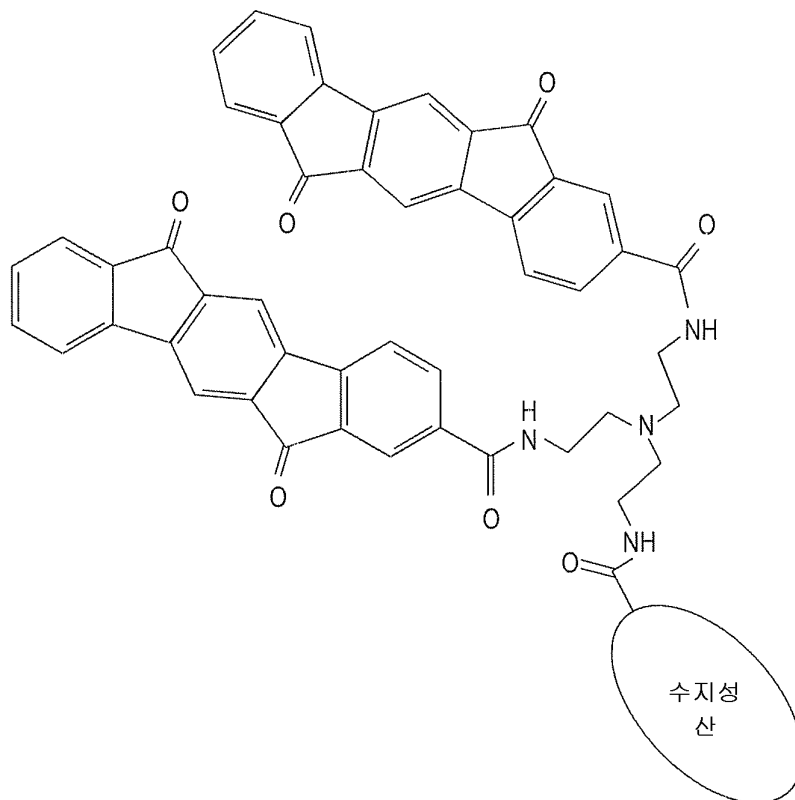
가열하여 합체시킨다. 토너는 최종 입자 크기 $5.7\mu\text{m}$, GSD v/n 1.200/1.250, 진원도(circularity) 0.970이다. 그런 다음 토너 슬러리를 실온으로 냉각하고, 체거름(25mm)에 의해 분리하고, 여과한 다음, 세정 및 동결 건조한다.

도면

도면1



도면2



도면3

