

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0110886 (43) 공개일자 2012년10월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08J 3/12 (2006.01) C08F 2/22 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0029059 (22) 출원일자 2011년03월30일 심사청구일자 2011년03월30일		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동) (72) 발명자 김기정 경기도 평택시 포승읍 여술로 74, 모아미래도 아파트 102동 1107호 최순자 인천광역시 연수구 솔샘로73번길 15, 겐마주택 401호 (청학동) (뒷면에 계속) (74) 대리인 한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

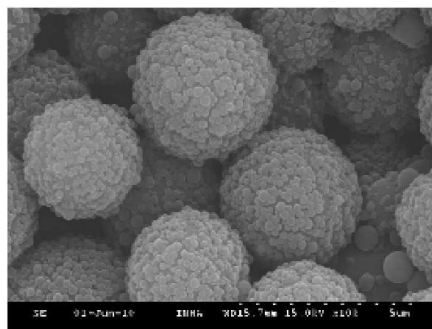
(54) 발명의 명칭 R I T P 및 무유화 유화중합법을 통한 고분자 입자의 제조 방법 및 이를 이용한 화학 중합 토너의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 (a) 불포화 비닐계 단량체; (b) 설페이트계 또는 아조비스계 수용성 중합개시제; (c) 퍼옥사이드계 촉매; 및 (d) 아이오딘(I₂)을 함유한 사슬 이동제를 용매에 용해시키고 교반하는 것을 포함하는 RITP 및 무유화 유화중합을 통한 고분자 입자의 제조 방법 및 상기 제조 방법을 통해 제조된 고분자 입자를 왁스, 대전제어제 및 착색제와 함께 혼합하여 응집공정을 통해 응집 합일 시키는 것을 포함하는 토너 입자의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명의 고분자 입자의 제조 방법은 현탁중합 및 분쇄 공정을 거치는 방법에 비해 제조된 입자의 단분산 분포가 우수하며 또한 응집 공정을 통해 제조된 입자에 비해 토너의 품질과 외관이 우수하다는 장점이 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

김여주

인천광역시 남동구 남동대로898번길 21-18, 동성빌
라 2동 102호 (간석동)

방종곤

인천광역시 서구 서달로123번길 4, B동 201호 (석
남동, 덕산아파트)

이병형

인천광역시 부평구 안남로 91, 207동 1406호 (산곡
동, 현대아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 불포화 비닐계 단량체; (b) 설페이트계 또는 아조비스계 수용성 중합개시제; (c) 퍼옥사이드계 촉매; 및 (d) 아이오딘(I_2)을 함유한 사슬 이동제를 용매에 용해시키고 교반하는 것을 포함하는 RITP 및 무유화 유화중합을 통한 고분자 입자의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 교반은 40 ? 100 °C에서 50 ? 500 rpm의 교반속도로 2 ? 24 시간 동안 암실에서 단일공정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고분자 입자의 제조 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 불포화 비닐계 단량체는 스티렌, 디비닐벤젠, 에틸비닐벤젠, 알파메틸스티렌, 플루오로스티렌, 비닐피리딘, 염화비닐, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실에틸아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, N,N'-디메틸아미노에틸아크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실에틸메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,6-헥산디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 입자의 제조 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 불포화 비닐계 단량체는 반응용매 100 중량부에 대하여 2 ? 40 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 고분자 입자의 제조 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 설페이트계 또는 아조비스계 수용성 중합 개시제는 암모늄퍼설페이트, 포타슘퍼설페이트, 소듐퍼설페이트, 암모늄바이설페이트, 소듐바이설페이트, 1,1-아조비스(1-메틸부티로나이트릴-3-소듐설페이트) 및 4,4-아조비스(4-시아노발레릭산)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 입자의 제조 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 설페이트계 또는 아조비스계 수용성 중합 개시제는 상기 불포화 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 ? 10 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 고분자 입자의 제조 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 퍼옥사이드계 촉매는 하이드로퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드, 부틸하이드로퍼옥사이드, 하이드로메틸하이드로퍼옥사이드 및 아세틸하이드로퍼옥사이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 입자의 제조 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 퍼옥사이드계 촉매는 상기 불포화 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.005 ? 1 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 고분자 입자의 제조 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 아이오딘(I_2)을 함유한 사슬 이동제는 아이오딘, 포타슘아이오디드, 소듐아이오디드, 리튬아이오디드, 브롬아이오디드, 아이오딘모노크로라이드, 마그네슘아이오디드, 포스포러스트리아이오디드 및 알킬아이오디드로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 입자의 제조 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 아이오딘(I_2)을 함유 사슬 이동제는 상기 불포화 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.005 ? 10 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 고분자 입자의 제조 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부틸알코올, 옥틸알코올, 벤질알코올, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 디에틸렌글리콜, 메틸셀로솔브, 셀로솔브, 부틸셀로솔브, 이소프로필셀로솔브, 에틸렌글리콜, 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 과산화수소, 메타크레졸, 아세토나이트릴, 메틸렌클로라이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 입자의 제조 방법.

청구항 12

제 1항 내지 제 11항 중에서 선택된 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조된 고분자 입자를 왁스, 대전제어제 및 착색제와 함께 혼합하여 응집공정을 통해 응집 합일 시키는 것을 포함하는 토너 입자의 제조 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 응집공정은 0.1 ~ 1.0 M의 산 수용액에 분산 시켜 30 ? 100 °C에서 30 ~ 1000 rpm의 교반속도로 30분 ? 24 시간 동안 교반하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 토너 입자의 제조 방법.

청구항 14

제 12항에 있어서, 상기 왁스, 대전제어제 및 착색제외에 추가의 첨가제도 같이 혼합하는 것을 특징으로 하는 토너 입자의 제조 방법.

명세서**기술분야**

본 발명은 RITP(Reverse Iodine Transfer Polymerization) 및 무유화 유화중합법을 통한 고분자 입자의 제조 방법 및 이를 이용한 화학 중합 토너의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 토너는 전자 사진 현상 및 정전기적 프린터, 복사기 등에 사용되는 것으로서, 최근 컴퓨터를 이용한 문서작성 등이 일반화됨에 따라 프린터의 수요가 급격히 증가하고 있으며, 이에 따른 토너 사용량도 증가되고 있는 실정이다. 토너를 제조하는 방법으로는 분쇄 또는 중합에 의해 제조하는 방법이 알려져 있다. 가장 널리 알려진 일반적인 방법인 분쇄 공정에 의한 토너의 제조는 수지와 안료를 함께 넣고 용융-혼합 또는 압출한 후 분쇄하고 분급하여 토너 입자를 제조하는 방법이다. 그러나, 이 공정에 의해 제조된 토너 입자는 입자의 크기 분포가 넓고, 입자의 모양이 구형이 아닌 매우 불규칙한 형상을 가지기 때문에 인쇄 속도, 토너의 과다 사용 및 하전성이나 흐름성이 좋지 않은 문제점이 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 중합법에 의한 구형의 토너입자를 제조하는 방법이 제안되었다.
- [0003] 상기 중합법에 의한 방법으로는 현탁 중합법과 유화 중합법이 알려져 있는데, 현탁 중합법에 의한 토너 제조 방법은 미국특허 제6,337,169호와 미국공개특허 제2005-0042535호 그리고 국제특허공개 WO2004/020505와 대한민국 공개특허 제2005-0098662호에 개시되어 있다. 이때 현탁중합에 의해 고분자 입자를 제조하는 방법은 단량체를 기계적 교반에 의하여 분산시킨 후, 지용성 개시제를 사용하여 단량체 방울을 중합하는 것으로, 다분산도를 가지며 평균직경이 100 마이크로미터 이상인 고분자 입자가 제조된다[미국특허 제4,017,670호, 제4,071,670호, 제4,085,169호, 및 제4,129,706호]. 그러나 이 방법으로는 고분자 입자가 균일한 직경을 갖게 하는데 어려움이 있다.
- [0004] 상기 현탁중합의 한계를 극복하기 위한 방법으로 다양한 크기의 고분자 입자를 제조한 후, 분급장치를 이용하여 입자를 크기에 따라 분리하는 방법이 제시되었다[일본특허공개 제1990-261728호]. 그러나 이러한 분리방법을 사용할 경우 공정이 복잡하고 분급장치에 대한 비용이 과다 소요될 뿐 아니라 생산성도 매우 낮은 문제점이 있다. 또한 현탁중합과 분급법에 의한 토너제조는 제조된 입자들 안에서 일정한 크기의 입자를 골라내어야 하므로 공정이 길어 시간과 전력 소모가 커지는 문제점이 있다.
- [0005] 상기 문제점을 해결하기 위해 유화중합을 통해 서브마이크론 크기의 고분자 입자를 제조한 후 이를 응집 공정을 통해 응집 합일 시키는 방법이 제시 되었다[대한민국 공개 특허 제10-2006-0129900호, 제10-2006-0129934]. 그러나 이 또한 유화중합으로 생성되는 고분자 입자의 분자량이 비교적 크기 때문에 분자량 조절이 어려운 문제점이 있다.
- [0006] 최근에 요구되는 고품질 이미지 측면에서, 안정한 고분자 입자로 제조된 토너가 요구된다. 특히, 유화/응집 공정에서 입자 크기 분포가 좁으며, 바람직한 입자크기를 갖는 토너 입자를 얻을 수 있다. 유화/응집 공정에 적합한 고분자 입자는 질량 평균 분자량이 약 35,000 ~ 100,000 (g/mol)이며, 유리 전이 온도는 약 54 ~ 65 ℃이고, 입자의 크기가 약 50 ~ 500 나노미터인 서브 마이크로미터의 비가교결합 고분자 입자를 사용한다. 이러한 입자는 유화중합에 의하여 얻어지는데, 유화중합은 서브 마이크로미터 크기의 입자크기 분포도가 매우 좁은 입자를 제조하는데 유용한 방법으로 널리 사용되고 있으나, 제조된 고분자의 질량 평균 분자량이 크게는 1,000,000 (g/mol) 이상, 적게는 300,000 (g/mol) 이상이며 분자량 분포도가 4이상인 고분자 입자가 제조되기 때문에 이를 사용해 통해 중합 토너로 제조하면 구형의 입자를 얻기 어려우며 인쇄 속도와 품질이 저하된다는 문제점이 있다. 이렇게 유화 응집 토너 제조 시 토너에 적합한 분자량 조절하기 위해 RITP를 유화중합에 적용하여 분자량을 조절하는 방법이 제시되었다[대한민국 공개 특허 제10-2008-0019730호]. 그러나 이러한 방법은 분자량의 효과적인 조절을 위해 아이오딘의 첨가량이 많았으며, 이에 따라 반응 속도가 떨어지는 것을 막기 위해 다량의 개시제를 투입 및 유화제와 같은 안정제의 첨가로 인해 생산 단가가 높아지는 문제점이 뿐만 아니라 제조된 고분자 라텍스 입자의 유리전이온도(Tg)가 높아 유화응집공정에 도입 시, 토너입자의 단분산도와 구형도가 떨어진다는 문제점이 발생하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 상기 RITP 유화중합법에 비해 소량의 아이오딘 및 개시제를 사용하면서도, 제조되는 고분자의 분자량을 효과적으로 제어할 수 있으며, 또한 유화제와 같은 반응 안정제가 첨가되지 않아 불순물 없는 순수한 고분자

입자를 제조할 수 있는 고분자 입자의 제조 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0008] 또한 본 발명은 상기 제조 방법에 의해 제조된 고분자 입자를 이용하여 토너 입자를 제조하는 방법을 제공하는 것에 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 해결하기 위하여 본 발명에서는 (a) 불포화 비닐계 단량체; (b) 설페이트계 또는 아조비스계 수용성 중합개시제; (c) 퍼옥사이드계 촉매; 및 (d) 아이오딘(I_2)을 함유한 사슬 이동제를 용매에 용해시키고 교반하는 것을 포함하는 RITP 및 무유화 유화중합을 통한 고분자 입자의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 또한 본 발명에서는 상기 제조 방법을 통해 제조된 고분자 입자를 왁스, 대전제어제 및 착색제와 함께 혼합하여 응집공정을 통해 응집 합일 시키는 것을 포함하는 토너 입자의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 고분자 입자의 제조 방법은 현탁중합 및 분쇄 공정을 거치는 방법에 비해 제조된 입자의 단분산 분포가 우수하며 또한 응집 공정을 통해 제조된 입자에 비해 토너의 품질과 외관이 우수하다는 장점이 있다. 또한 무유화 유화중합을 통해 고분자 입자를 제조할 시 아이오딘 함유한 화합물을 사슬이동제로 사용하는 RITP 기술을 도입함으로써 좁은 분자량 분포를 가지며 낮은 평균 분자량을 갖는 중합 토너의 제조가 가능하고 기존의 유화중합법에 적용시켰을 때보다 아이오딘을 함유한 사슬 이동제가 소량 사용되어도 높은 분자량 조절 효과를 얻을 수 있으며 첨가제로 이용되는 유화제를 사용하지 않기 때문에 제조 단가가 낮으며, 환경 친화적이라는 장점이 있다. 또한 제조된 고분자 입자를 토너 입자 제조를 위한 응집 공정에 적용하면 토너 입자의 구형도가 증가되며 제조 시간의 단축이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 실시예 1에서 제조된 고분자 입자의 전자 현미경 사진이다.
 도 2는 실시예 1에서 제조된 고분자 입자의 광학 현미경 사진이다.
 도 3은 실험예 1에서 제조된 토너 입자의 전자 현미경 사진이다.
 도 4는 실험예 1에서 제조된 토너 입자의 겔 침투 크로마토 그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC) 데이터 그래프이다.
 도 5는 비교 실험예 1에서 제조된 토너 입자의 전자 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명은 (a) 불포화 비닐계 단량체; (b) 설페이트계 또는 아조비스계 수용성 중합개시제; (c) 퍼옥사이드계 촉매; 및 (d) 아이오딘(I_2)을 함유한 사슬 이동제를 용매에 용해시키고 교반하는 것을 포함하는 RITP 및 무유화 유화중합을 통한 고분자 입자의 제조 방법에 관한 것이다.

[0014] 본 발명에서는 아이오딘을 함유한 화합물을 사슬 이동제로 사용함으로써 수용성 개시제가 라디칼을 형성하여 불포화 비닐계 단량체가 개시된 후 아이오딘이 라디칼과 반응하여 지속적인 가역 반응에 의하여 고분자의 분자량이 조절되는 원리에 기초한 RITP 법을 이용한다. 또한 동시에 유화제를 사용하지 않는 무유화 유화중합 방법을 이용함으로써, 토너 제조 공정시 불순물이 될 수 있는 유화제를 사용하지 않는 장점이 있을뿐더러, 보다 적은양의 아이오딘을 함유한 사슬 이동제를 사용하더라도 분자량을 효과적으로 조절할 수 있는 장점이 있다.

[0015] 본 발명에서 “불포화 비닐계 단량체”는 일반적인 분산중합, 유화중합 무유화중합 또는 현탁중합 등에서 사용되는 라디칼 개시가 가능한 모든 불포화 비닐계 단량체를 의미한다.

- [0016] 본 발명에서 “중합 개시제”는 자유라디칼로 해리된 상태에서 이온성 작용기 내지 친수성 말단기를 포함하여 고분자 중합반응을 개시시킴과 동시에 생성되는 고분자 입자간의 엉킴을 정전기적으로 방지할 수 있는 것은 모두 의미한다.
- [0017] 본 발명에서 “촉매”는 중합 개시제가 자유라디칼로 해리되는 속도를 증가시킴으로서 반응속도를 빠르게 할 수 있는 것으로서 퍼옥사이드계의 모든 것을 의미한다.
- [0018] 본 발명에서 “사슬 이동제”는 제조될 고분자의 분자량, 분자량 분포 등을 조절하기 위한 목적으로 중합 시 사용된 물질을 의미한다.
- [0019] 본 발명에서 “착색제”는 응집 공정 시 투입되어 고분자 입자와 함께 응집 합일 되어, 제조된 중합 토너에 색을 부여하는 모든 물질을 의미한다.
- [0020] 본 발명에서 “대전제어제”는 대전속도 및 대전의 안정성을 부여시키는 목적으로 투입되는 물질을 의미한다.
- [0021] 본 발명에서 “왁스”는 응집 공정 시 투입되어 토너가 최종 화상 수용체 상에서 정착이 용이하게 해주는 물질을 말하며 상업적으로 구입이 용이하고 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 잘 알려져 있다.
- [0022] 상기 교반은 40 ? 100 ℃에서 50 ? 500 rpm의 교반속도로 2 ? 24 시간 동안 암실에서 단일공정으로 이루어질 수 있다.
- [0023] 본 발명에서 불포화 비닐계 단량체는, 일반적인 분산중합, 유화중합, 무유화중합 또는 현탁중합 등에 사용되는 라디칼 개시가 가능한 것이면 모두 사용될 수 있으며, 바람직하게는 방향족 비닐계 단량체; 시안계 비닐 단량체; 아크릴레이트계 단량체; 메타크릴레이트계 단량체; 디아크릴레이트계 단량체 및 디메타크릴레이트계 단량체 등이 단독으로 또는 2종 이상 함께 사용될 수 있다. 예를 들면, 스티렌; 디비닐벤젠; 에틸비닐벤젠; 알파메틸스티렌; 플루오로스티렌; 비닐피리딘; 염화비닐; 아크릴로니트릴; 메타크릴로니트릴; 부틸아크릴레이트; 2-에틸헥실에틸아크릴레이트; 글리시딜아크릴레이트; N,N'-디메틸아미노에틸아크릴레이트; 부틸메타크릴레이트; 2-에틸헥실에틸메타크릴레이트; 메틸메타크릴레이트; 2-히드록시에틸메타크릴레이트; 글리시딜메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트; 1,6-헥산디아크릴레이트; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트 등이 단독으로 또는 2종 이상 함께 사용될 수 있다. 바람직하기로는 방향족 비닐계 단량체 및 메타크릴레이트계 단량체를 동시에 선택하는 것이 토너로 응집시 구형도 향상과 빠른 응집 효과를 발휘한다는 점에서 바람직하다.
- [0024] 상기 불포화 비닐계 단량체는 반응용매 100 중량부에 대하여 2 ? 40 중량부로 사용될 수 있다. 사용량이 2 중량부 미만이면 반응 효율이 저하되는 문제가 있을 수 있고 40 중량부를 초과할 때에는 입자간의 응집이 발생하여 구형의 입자를 얻을 수 없게 되는 문제가 발생할 수 있다. 더욱 바람직하게는 상기 불포화 비닐계 단량체는 반응용매 100 중량부에 대하여 5 ? 30 중량부로 사용될 수 있다.
- [0025] 상기 설페이트계 또는 아조비스계 수용성 중합 개시제는 자유라디칼로 해리된 상태에서 이온성 작용기 내지 친수성 말단기를 포함하여 생성되는 고분자 입자간의 엉킴을 정전기적으로 방지할 수 있는 것으로 알려진 중합 개시제면 모두 사용될 수 있다. 바람직하게는 암모늄퍼설페이트; 포타슘퍼설페이트; 소듐퍼설페이트; 암모늄바이설페이트; 소듐바이설페이트; 1,1-아조비스(1-메틸부티로나이트릴-3-소듐설포네이트); 4,4-아조비스(4-시아노발레릭산) 등이 단독으로 또는 2종 이상 함께 사용될 수 있다. 보다 바람직하게는 포타슘퍼설페이트 또는 암모늄퍼설페이트가 사용될 수 있다.
- [0026] 상기 설페이트계 또는 아조비스계 수용성 중합 개시제는 바람직하게는 불포화 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 ? 10 중량부로 사용될 수 있다. 사용량이 0.01 중량부 미만이면 중합반응의 속도가 현격히 감소되는 문제가 있을 수 있으며, 10 중량부 초과 시에는 자체촉진반응(auto-acceleration)으로 인하여 겔화가 발생하는 문제가 있을 수 있다.
- [0027] 상기 퍼옥사이드계 촉매로는 하이드로퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드, 부틸하이드로퍼옥사이드, 하이드로메틸하이드로퍼옥사이드 및 아세틸하이드로퍼옥사이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다.

- [0028] 상기 퍼옥사이드계 촉매는 바람직하게는 상기 불포화 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.001 ? 5 중량부로 사용될 수 있다. 촉매의 사용량이 0.001 중량부 미만이면 반응속도가 너무 느려 입자가 뭉치는 현상이 발생하는 문제가 있을 수 있으며, 5 중량부를 초과하면 고분자 입자의 분자량의 제어가 어려운 문제가 있을 수 있다. 더욱 바람직하게는 상기 퍼옥사이드계 촉매는 상기 불포화 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.005 ? 1 중량부로 사용되며, 가장 바람직하기로는 0.01 ? 0.5 중량부로 사용될 수 있다.
- [0029] 상기 아이오딘(I₂)을 함유한 사슬 이동제로는 유기 아이오딘, 무기 아이오딘 또는 분자 아이오딘 등을 사용하며, 더욱 구체적으로는 아이오딘, 포타슘아이오디드, 소듐아이오디드, 리튬아이오디드, 브롬아이오디드, 아이오딘 모노클로라이드, 마그네슘아이오디드, 포스포러스트리아이오디드 및 알킬아이오디드로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다.
- [0030] 상기 사슬 이동제는 바람직하게는 상기 불포화 비닐계 단량체 100 중량부에 대하여 0.005 ? 10 중량부로 사용될 수 있다. 사슬 이동제의 사용량에 따라 고분자의 분자량과 분자량 분포를 조절할 수 있다.
- [0031] 상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부틸알코올, 옥틸알코올, 벤질알코올, 시클로헥산을, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 디에틸렌글리콜, 메틸셀로솔브, 셀로솔브, 부틸셀로솔브, 이소프로필셀로솔브, 에틸렌글리콜, 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 과산화수소, 메타크레졸, 아세토나이트릴, 메틸렌클로라이드 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 될 수 있다.
- [0032] 상기 본 발명의 RITP 및 무유화 유화중합법에 의해 제조된 고분자 입자의 평균 입경은 50 ? 500 nm이며, 질량 평균 분자량이 35,000 ~ 120,000(g/mol)이고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 2 이하인 것이 바람직하다.
- [0033] 또한 본 발명은 상기 제조 방법을 통해 제조된 고분자 입자를 왁스, 대전제어제 및 착색제와 함께 혼합하여 응집공정을 통해 응집 합일 시키는 것을 포함하는 토너 입자의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0034] 상기 본 발명에서 응집 공정은 상기 제조 방법을 통해 제조된 고분자 입자와 왁스, 대전제어제 및 착색제를 0.1 ~ 1.0 M의 산 수용액에 분산시켜 30 ? 100 °C에서 30 ~ 1000 rpm의 교반속도로 30분 ? 24 시간 동안 교반하여 이루어지며, 더욱 바람직하게는 60 ~ 80 °C, 200 ? 300 rpm의 교반속도로 3 ~ 5 시간 동안 이루어 질 수 있다.
- [0035] 상기 산 수용액은 염산 수용액, 황산 수용액, 질산 수용액, 과염소산 수용액, 브롬산 수용액 또는 불산 수용액이 사용될 수 있다.
- [0036] 상기 왁스, 대전제어제, 착색제 외에도 통상의 토너 입자 제조 시 사용되는 공지의 첨가제가 통상적인 용도와 방법으로 부가 사용될 수 있다. 부틸 알데히드; 트리클로로에틸렌; 퍼클로로에틸렌; 아세트알데히드 또는 머캅탄 등의 중합 조절제나 pH 조절제, 가교 결합제, 스케일 방지제, 염료 및 안료 등이 필요에 따라 부가될 수 있다.
- [0037] 상기 왁스로는 실리콘 왁스, 폴리프로필렌계 왁스, 파라핀계 왁스, 에스테르계 왁스, 폴레에틸렌계 왁스, 카르바우나 왁스 및 메탈로센 왁스로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 왁스는 바람직하게는 50 ~ 150 °C 의 용점을 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 대전제어제는 수상에서 용해되지 않는 성질을 갖는 것이 바람직하며, 아연, 알루미늄과 같은 금속 함유 실리실산 화합물, 디카르복실산, 나프토산, 디알킬 살리실산과 같은 방향족 카르복실산 금속 화합물, 비스 디페닐글리콜산의 붕소 착제 규소화합물, 칼릭사렌 등을 포함하며 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 착색제로서 흑색 토너의 경우에는 카본블랙 또는 아닐린 블랙을 사용할 수 있으며, 칼라는 축합 질소 화합물, 이소인돌리논 화합물, 아트라킨화합물, 아조 금속 착제, 알릴 이미드 화합물의 옐로우 착색제, 축합 질소 화합물, 안트라킨, 퀴나크리논 화합물, 염기 염료 레이트 화합물, 나프톨 화합물, 벤조 이미다졸 화합물, 티오인디고 화합물, 또는 페릴렌 화합물의 마젠타 착색제, 동 프탈로시아닌 화합물 및 그 유도체, 안트라킨 화합물, 또는 염기 염료 레이트 화합물의 시안화 블루 착색제가 사용되며 이러한 착색제는 단독 또는 2종 이상의 혼합물로 혼합하여 사용될 수 있다.
- [0040] 상기 착색제는 색상, 명도, 채도, 내후성, 내열성, 분산성 등을 고려하여 선택된다. 착색제의 함량은 응집된 토너 수치 중의 고분자 입자 100 중량부를 기준으로 했을 때 0.1 ~ 30 중량부인 것이 바람직하다.

- [0041] 최종 응집 공정 후 토너 입자의 평균 입경은 4 ~ 8 μm 인 것이 바람직하다.
- [0042] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 하나, 하기한 실시예는 본 발명을 예증하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 제한하는 것은 아님을 이해하여야 할 것이다.
- [0043] **실시예 1 : RITP 및 무유화 유화중합을 통한 고분자 입자 제조**
- [0044] 냉각기가 달려있는 3구 둥근 플라스크 반응기 내부를 아르곤 가스로 퍼지 하면서 증류된 탈이온수 90 g을 넣고 200 rpm으로 교반하면서 반응기 내부를 가열하였다. 반응기 내부 온도가 85 $^{\circ}\text{C}$ 에 다다를 때, 스티렌 8 g, 부틸메타크릴레이트(BMA) 2g, 아이오딘 0.1g을 반응기 내부에 넣었다. 반응 개시제로서 포타슘퍼셀페이트(KPS) 0.1 g을 탈이온수 10 g에 녹여서 반응기 내부에 주입하고 촉매로서 하이드로퍼옥사이드 1 ml를 반응기 내부에 적하하며 반응기 내부를 빛이 없는 상태에서 반응을 실시하여 나노미터 크기의 폴리스티렌 부틸메타크릴레이트 공중합체를 제조 하였다.
- [0045] 실시예 1에서 제조된 고분자 입자의 전자 현미경 사진과 이를 응집 공정을 거쳐 제조한 토너 입자의 광학 현미경 사진을 각각 도 1 및 도 2에 나타내었다.
- [0046] 도 1 및 도 2에서도 나타나듯이, 제조된 고분자 입자와 토너가 동일한 구형의 모양과 동일한 입경 크기를 가짐을 확인할 수 있다.
- [0047] **실시예 2**
- [0048] 부틸메타크릴레이트 대신 부틸아크릴레이트(BA)를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0049] **실시예 3**
- [0050] 스티렌 대신 메틸메타크릴레이트(MMA)를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0051] **실시예 4**
- [0052] 아이오딘을 0.15g 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0053] **실험예 1 ~ 4 : 토너 입자의 제조**
- [0054] 냉각기가 달려있는 3구 둥근 플라스크에 증류된 탈이온수 100 g과 블랙 안료, 왁스, 분산 안정제 및 상기에서 실시예 1 ~ 4에서 제조된 고분자 입자 50g 투입하고 10분간 분산 시킨 뒤 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온하여 300rpm 교반하였다. 내부 온도가 80 $^{\circ}\text{C}$ 가 되었을 때 0.5M HCl 수용액 50g을 투입하고 3 시간 동안 응집을 실시하여 마이크로미터 크기를 갖는 블랙 토너 입자를 얻었다.
- [0055] 상기와 같이 얻어진 토너 입자를 원심 분리하여 전자현미경으로 관찰한 입자 사진을 분석하고, 토너의 크기와 분자량을 PSA(Particle Size System)과 GPC로 분석한 결과를 다음 표 1에 나타내었다. 실험예 1에서 제조한 토너 입자의 전자현미경 이미지를 도 3에서 나타내었으며, GPC 분석결과를 도 4에 나타내었다. 도 3에서 나타나는 것과 같이 구형의 일정한 모양으로 토너 입자가 제조되었으며, 도 4에서 나타나는 것과 같이 분자량 분포가 좁은 토너 입자가 제조되는 것을 확인할 수 있다.
- [0056] **실험예 5**
- [0057] 응집 과정 중 0.25M의 HCl 수용액을 사용한 것 이외에는 상기 실험예 1과 동일하게 진행하였다.

[0058] 실험예 6

[0059] 응집 과정 중 온도를 70 ℃로 한 것 이외에는 상기 실험예 1과 동일하게 진행하였다.

[0060] 실험예 7

[0061] 응집 과정에서 교반 속도를 200rpm으로 한 것 이외에는 상기 실험예 1과 동일하게 진행하였다.

[0062] 비교 실험예 1

[0063] 고분자 입자 제조 과정 중 사슬이동제인 아이오딘을 사용하지 않고 반응을 실시한 것 이외에는 상기 실험예 1과 동일하게 진행하였다. 제조된 입자를 세척하여 SEM 분석을 한 결과를 도 5에 나타내었다. 도 3과는 달리 도 5의 경우 입자의 모양이 구형을 띄지 못하고 있음을 확인할 수 있었다.

[0064] 비교 실험예 2

[0065] 고분자 입자 제조 과정 중 유화제인 나트륨도데실설페이트(SDS)를 0.2g사용하여 유화중합을 실시한 것 이외에는 상기 실험예 1과 동일하게 진행하였다.

[0066] 비교 실험예 3

[0067] 토너 입자 제조 과정 중 응집 공정 중 HCl 수용액을 사용하지 않고 반응을 실시한 것 이외에는 상기 실험예 1과 동일하게 진행하였다.

[0068] 상기 실험예 1 ~ 7 및 비교 실험예 1 ~ 3의 결과를 정리하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0069]

	유화제	단량체	단량체 2	아이오딘 함량(g)	HCl 농도 및 함량	응집 온도 (℃)	응집 rpm	분자량 (g/mol)	분자량 분포 (PDI)	응집 입자 크기 (μ m)	단분산도
실험예 1	-	스티렌	BMA	0.1	0.5M 50g	80	300	62,000	1.54	5.3	1.12
실험예 2	-	스티렌	BA	0.1	0.5M 50g	80	300	57,500	1.38	4.9	1.07
실험예 3	-	MMA	BMA	0.1	0.5M 50g	80	300	70,000	1.62	5.8	1.04
실험예 4	-	스티렌	BMA	0.15	0.5M 50g	80	300	43,000	1.54	5.4	1.08
실험예 5	-	스티렌	BMA	0.1	0.25M 50g	80	300	62,000	1.54	4.8	1.15
실험예 6	-	스티렌	BMA	0.1	0.5M 50g	70	300	62,000	1.54	6.2	1.14
실험예 7	-	스티렌	BMA	0.1	0.5M 50g	80	200	62,000	1.54	5.7	1.12
비교 실험예 1	-	스티렌	BMA	사용안함	0.5M 50g	80	300	520,000	3.89	10.4	3.8
비교 실험예 2	SDS (0.2g)	스티렌	BMA	0.1	0.5M 50g	80	300	156,000	2.18	8.6	2.2
비교 실험예 3	-	스티렌	BMA	0.1	사용안함	80	300	62,000	1.54	응집 안됨	2.4

[0070] 상기 표 1의 결과로부터, 본원 발명에 따른 아이오딘을 사용하는 RITP 기술을 무유화중합 제조 공정에 도입하면

기존 유화중합에 적용했을 때보다 적은양의 아이오딘을 사용하여도 낮은 분자량과 좁은 분자량 분포를 갖는 고분자 입자를 합성할 수 있으며, 이를 응집 공정에 도입하면 안정된 구형의 토너 입자를 제조할 수 있다는 사실을 확인할 수 있다.

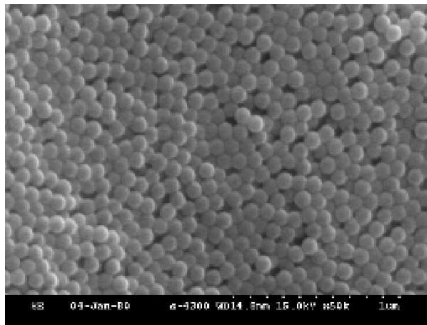
[0071]

반면에 아이오딘이 도입되지 않은 상태(비교 실험예 1)에서 제조된 유화중합 입자는 분자량이 크고 분자량 분포가 넓어 응집 공정을 통해 토너로 제조하면 입자의 구형도와 단분산도가 떨어지는 결과를 확인할 수 있다.

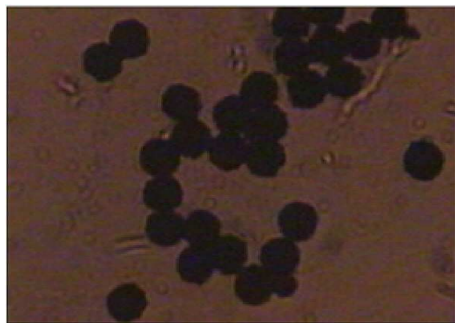
또한 유화제를 사용한 비교 실험예 2의 경우는 아이오딘의 첨가량이 불충분하여 분자량 분포가 크게 나타났음을 확인할 수 있다. 비교 실험예 3의 경우는 산 수용액을 사용하지 않아 응집이 이루어 지지 않음을 확인할 수 있다.

도면

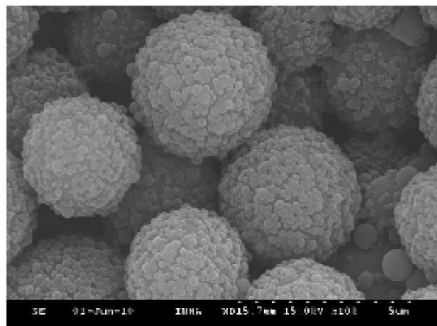
도면1



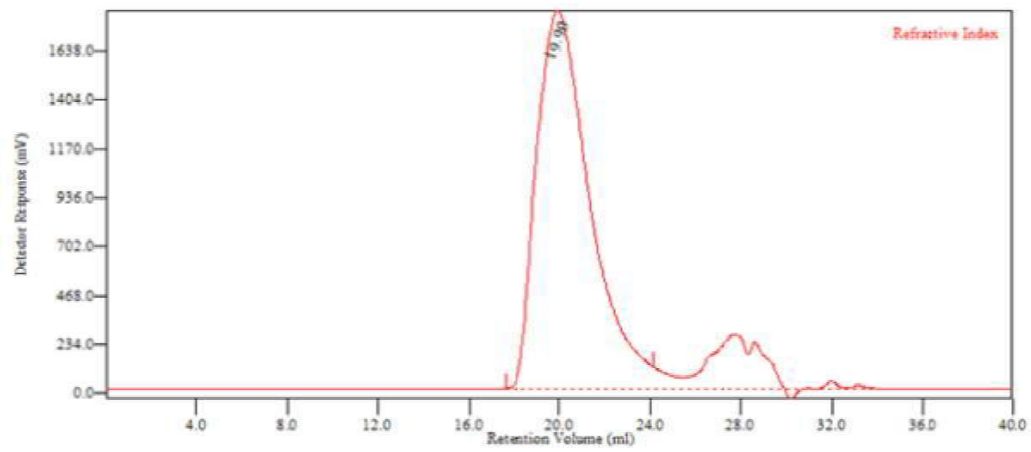
도면2



도면3



도면4



도면5

