

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

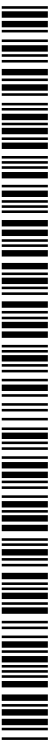


(43) 국제공개일
2011년 8월 25일 (25.08.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/102635 A2

- (51) 국제특허분류: G03G 9/08 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/001012
 - (22) 국제출원일: 2011년 2월 16일 (16.02.2011)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보: 10-2010-0015240 2010년 2월 19일 (19.02.2010) KR
 - (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **삼성정밀화학(주) (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.)** [KR/KR]; 울산시 남구 여천동 190번지, 680-090 Ulsan (KR).
 - (72) 발명자; **김일혁 (KIM, Il Hyuk)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 대덕테크노밸리 7단지아파트 708-502, 305-793 Daejeon (KR).
 - (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **김일혁 (KIM, Il Hyuk)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 대덕테크노밸리 7단지아파트 708-502, 305-793 Daejeon (KR). **정지상 (JEONG, Ji Sang)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 지족동 열매마을 3단지 307-1002, 305-769 Daejeon (KR). **정하나 (JUNG, Ha Na)** [KR/KR]; 서울특별시 강남구 논현동 62-6번지 청학아파트 B동 402호, 135-010 Seoul (KR). **이성화 (LEE, Sung Hwa)** [KR/KR]; 대구광역시 수성구 지산동 지산한라 101-308, 706-090 Daegu (KR). **연경열 (YON, Kyung Gyo)** [KR/KR]; 경기도 성남시 분당구 서현동 효자촌 삼환아파트 508-1104, 463-765 Gyeonggi-Do (KR).
 - (74) 대리인: **리앤모특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS)**; 서울시 서초구 서초동 1575-1, 137-875 Seoul (KR).
 - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:**
- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))



WO 2011/102635 A2

- (54) Title: PREPARATION METHOD FOR TONER BY USING ALKALI-SOLUBLE RESIN CONTAINING ACIDIC GROUP
- (54) 발명의 명칭 : 산성기 함유 알칼리 수용성 수지를 이용한 토너의 제조 방법
- (57) Abstract: Disclosed is a preparation method for a toner. Problems according to use of a surfactant can be solved and it is possible to prepare toner particles having a uniform distribution of particle size by using an alkali-soluble resin containing an acidic group.
- (57) 요약서: 토너의 제조방법이 개시된다. 산성기 함유 알칼리 수용성 수지를 사용함으로써 계면활성제 사용에 따른 문제점을 해소할 수 있고 입도 분포가 균일한 토너 입자를 제조할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 산성기 함유 알칼리 수용성 수지를 이용한 토너의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 산성기 함유 알칼리 수용성 수지를 이용한 토너의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 계면활성제를 사용하지 않고서도 입도 분포가 좁고 고풍택 및 고인쇄품질의 토너를 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 토너는 결착 수지로 작용하는 열가소성 수지에 착색제 및 왁스 등을 첨가함으로써 제조된다. 또한, 토너에 유동성을 부여하거나 대전제어 또는 클리닝성 등의 물성을 향상시키기 위하여, 실리카나 산화티탄 등의 무기 금속 미분말이 외첨제로서 토너에 첨가될 수 있다. 이러한 토너의 제조방법으로는 분쇄법 등의 물리적인 방법과 현탁중합법 및 유화응집법 등의 화학적인 방법이 있다.
- [3] 이 중 유화응집법은 유화중합 반응을 통해 수지 에멀전을 제조한 다음, 상기 수지 에멀전을 별도의 안료 분산액 등과 함께 응집시키는 과정으로 구성된다. 이러한 방법은 상기 분쇄법에 있어서의 고비용, 넓은 입도 분포 등의 문제점을 개선할 수 있고, 응집 조건을 조절함으로써 토너 입자를 구형으로 만들 수 있는 이점이 있다.
- [4] 일반적으로 유화응집에 의한 토너의 제조 방법은 라텍스 상으로 존재하는 결착 수지, 착색제 및 왁스를 응집제를 이용하여 응집시킨 다음 합일 과정을 거쳐 최종 토너 입자를 제조하게 된다. 이 때 라텍스를 제조하기 위해 음이온성, 양이온성, 비이온성 계면활성제 등의 계면활성제가 사용된다. 이러한 계면활성제는 마이셀이라는 집합체를 이루게 되며, 물에 분산된 단량체들이 이미 생성된 마이셀로 들어가 폴리머를 형성하게 된다.
- [5] 미국특허 제7,160,661호, 미국특허 제6,617,091호, 미국특허 제6,447,974호, 및 미국특허 제6,120,967호에는 계면활성제와 카르복시기를 함유한 단량체를 사용하여 라텍스를 제조하는 공정이 주를 이루고 있으며, 이를 이용한 토너 입자의 응집에 대해 기술하고 있다.
- [6] 계면활성제는 라텍스 입자들의 안정성을 유지시켜주는 역할을 하게 된다. 그러나 이러한 계면활성제는 라텍스의 물성을 저해하는 요소로 작용하여 토너의 응집 등 추후 공정에 영향을 주고 있다. 즉 다시 말해 계면활성제는 친수성으로 인해 라텍스 입자 표면에 위치하게 되는데, 이는 라텍스 입자의 안정화를 돕는 역할을 하게 된다. 그러나, 이러한 표면 전하는 응집시 입자간의 전하 반발을 일으켜 입자 성장을 조절하는데 어려움이 있다.
- [7] 라텍스 제조에 사용되는 계면활성제는 라텍스 입자의 안정화에 영향을 주는

역할만을 수행할 뿐 다른 용도는 없는 것으로 나타나고 있다. 또한 입자를 더 작게 만들기 위하여 계면활성제를 과다 사용하는 경우, 환경 문제와 폐수발생 등의 문제가 수반된다. 또한, 이렇게 제조된 라텍스를 이용하여 토너 입자의 응집 등 추후 공정을 진행하는 경우 계면활성제로 인해 공정이 불안정해지므로 계면활성제의 사용량을 줄이고 있는 실정이다. 그러나, 계면활성제의 사용량을 줄이면 최종 라텍스의 안정성에 영향을 미쳐, 장기보관성 저하 등 라텍스 물성에 영향을 주게 된다. 특히, 토너 제조용 라텍스의 경우 응집 공정을 진행하는데, 응집 공정은 나노미터 단위의 작은 입자를 마이크로미터 단위의 거대입자로 생성시키는 단계로 이는 토너 제조에 중요한 부분을 차지 하고 있다. 이러한 응집 공정은 라텍스 입자 표면에 존재하는 계면활성제로 인하여 입자를 성장시키는데 있어 어려운 점을 수반한다. 즉, 입자 표면에 존재하는 음이온성 또는 양이온성 계면활성제의 양에 따라 토너 입자의 응집 거동 조절이 어려워 원하는 최종 입자에 도달되는 응집 시간 등 공정 시간이 변화하게 된다. 또한 토너 제조 후 이러한 계면활성제를 분리하는 세정공정을 진행하게 되는데, 사용되는 물의 양이 과다하여 공정상 및 경제적으로 비현실적인 것을 알 수 있다.

- [8] 한편, 토너 제조에서 토너 입자의 응집 공정을 행하는 경우, 중요시 되는 점은 카르복시기를 함유한 단량체의 사용이다. 이러한 단량체들은 라텍스 제조시 입자의 표면에 위치하게 되고, 후에 이러한 표면에 존재하는 카르복시기로 인해 토너 입자의 응집이 촉진된다. 즉, 금속염 등을 첨가하여 나노 크기의 토너 입자를 뭉치게 하는 응집 공정에서 상기 금속염 등은 표면에 존재하는 카르복시기가 정전기적 인력을 통해 모이게 하는 매체로 작용한다.
- [9] 이러한 카르복시기 함유 단량체는 산성이어서 피부에 닿으면 화상을 일으킬 우려가 있으므로 사용상 주의가 필요하며, 고가라는 단점이 있다.
- [10] 또한 기존 중합 토너에 사용되는 스티렌 아크릴레이트계 공중합체의 카르복시기 및 계면활성제의 강한 친수성기로 인해 토너 제조시 응집 공정 및 계면활성제 제거 공정이 불리하며, 토너 제조 후 내후성, 내구성 등 물성이 낮아지는 결과를 초래하게 된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 따라서 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 기존의 계면활성제를 사용하지 않음으로써 계면활성제 사용에 따른 과도한 세척 필요성이 없으며, 토너 입자의 응집을 촉진시켜 입도 분포가 균일한 토너를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은,
 [13] 산성기 함유 알칼리 수용성 수지를 알칼리성 수용액에 용해시키는 단계;
 [14] 상기 산성기 함유 알칼리 수용성 수지 용액에 중합성 단량체 및 중합개시제를

- 첨가하여 라텍스를 얻는 단계;
- [15] 상기 라텍스에 왁스 분산액 및 착색제 분산액을 첨가하는 단계;
- [16] 상기 분산액의 혼합물에 응집제를 첨가하고 균질화함으로써 토너 입자를 응집시키는 단계;
- [17] 상기 응집된 토너 입자를 합일하는 단계; 및
- [18] 상기 합일된 토너 입자를 냉각시키는 단계를 포함하는 토너의 제조 방법이 제공된다.
- [19] 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 산성기 함유 알칼리 수용성 수지는 산가가 10 내지 360mg KOH/g일 수 있다.

발명의 효과

- [20] 본 발명의 제조 방법에 의하면, 세척 공정 횟수를 줄일 수 있고 입도 분포가 균일하며, 고풍택 및 고인쇄품질의 토너를 얻을 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [21] 이하에서는 본 발명의 바람직한 구현예에 관하여 상세히 설명한다.
- [22] 본 발명의 일 구현예에 따른 토너의 제조 방법은 산성기 함유 알칼리 수용성 수지를 알칼리성 수용액에 용해시키는 단계; 상기 산성기 함유 알칼리 수용성 수지 용액에 중합성 단량체 및 중합개시제를 첨가하여 라텍스를 얻는 단계; 상기 라텍스에 왁스 분산액 및 착색제 분산액을 첨가하는 단계; 상기 분산액의 혼합물에 응집제를 첨가하고 균질화함으로써 토너 입자를 응집시키는 단계; 상기 응집된 토너 입자를 합일하는 단계; 및 상기 합일된 토너 입자를 냉각시키는 단계를 포함한다.
- [23] 일반적으로 "알칼리 수용성 수지(aqueous alkaline solution-soluble resin)"는 알칼리 수용액에 용해되는 물질로서 사슬내에 친수성 부분과 소수성 부분을 함께 가지고 있다. 따라서 전형적인 계면활성제와 유사한 방법으로 중합 장소를 제공할 수 있다.
- [24] 본 발명의 특징은 기존의 계면활성제의 역할을 하면서 산성기를 함유한 알칼리 수용성 수지를 이용하여 토너 입자를 제조하는 데 있다.
- [25] 상기 산성기는 카르복시기 또는 술폰산기일 수 있다.
- [26] 본 발명에 사용되는 산성기 함유 알칼리 수용성 수지는 중화제와 함께 정제수를 포함하는 알칼리 수용액에 분산시키면 계면활성제의 물성을 발휘할 수 있다. 즉, 중합성 단량체의 유화중합에서 중합이 일어날 수 있는 반응 장소를 제공함으로써 별도의 계면활성제, 특히 음이온성 계면활성제가 필요하지 않으며, 생성되는 라텍스 입자의 안정성을 도모하며, 종래의 계면활성제 사용시 계면활성제 제거에 소요되는 시간을 대폭 줄일 수 있다. 또한, 산성기를 함유하고 있어 종래 중합 토너에 사용되는 카르복시기를 함유한 단량체를 대체할 수 있는 특징이 있으며, 가격적으로 유리한 토너를 제조할 수 있고, 토너 제조공정상 계면활성제로 인해 발생하는 버블 현상을 현저히 줄여 공정상

- 발생되는 미분 및 조분 함량을 최소화할 수 있게 된다.
- [27] 상기 알칼리 수용성 수지로는 에틸렌 아크릴산 공중합체, 스티렌 아크릴산 공중합체, 및 스티렌 말레산 무수물 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이다.
- [28] 상기 알칼리 수용액에 포함되는 중화제로는 수산화암모늄, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 수산화리튬, 탄산칼륨, 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 피리딘 및 이들의 유도체, 디페닐아민과 그 유도체, 폴리(에틸렌아민)과 그 유도체를 사용할 수 있다.
- [29] 상기 산성기 함유 알칼리 수용성 수지는 토너 중 0.1 내지 50중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [30] 상기 산성기 함유 알칼리 수용성 수지의 산가는 10 내지 360mgKOH/g일 수 있다. 산가가 상기 범위에 들면 토너 입자 응집에 효과적일 수 있다.
- [31] 본 구현예에 따른 토너의 제조 방법을 구체적으로 설명하면, 먼저 반응기에 알칼리성 수용액을 첨가한 다음 산성기 함유 알칼리 수용성 수지를 용해시킨다. 상기 산성기 함유 알칼리 수용성 수지 용액에 중합성 단량체 및 중합개시제를 첨가하여 라텍스를 얻는다. 상기 라텍스에 왁스 분산액 및 착색제 분산액을 첨가하여 혼합한 다음 응집제를 첨가하고 균질화함으로써 토너 입자를 응집한다. 응집된 토너 입자를 합일한 다음 냉각시켜 최종 토너 입자를 얻게 된다.
- [32] 본 발명에 사용되는 중합성 단량체는 스티렌, 메틸스티렌, 클로로스티렌, 디클로로스티렌, p-tert-부틸스티렌, p-n-부틸스티렌, 및 p-n-노닐스티렌을 포함하는 스티렌계 모노머; 아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 베타 카르복시 에틸 아크릴레이트, 하이드록시 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트 및 에틸헥실 메타크릴레이트를 포함하는 (메타)아크릴산 에스테르계 모노머; 아미노스티렌 및 그의 4차 암모늄염; 비닐피리딘, 비닐피롤리돈을 포함하는 질소 함유 헤테로고리를 포함하는 모노머; 아크릴로니트릴, 부타디엔, 이소프렌 및 디비닐벤젠으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 모노머일 수 있다.
- [33] 본 발명에 사용되는 중합개시제는 중합 반응에 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 벤조일 퍼옥사이드, 라우릴 퍼옥사이드, 과황산나트륨, 과산화수소, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드, p-멘탄 퍼옥사이드, 퍼옥시 카보네이트 등을 들 수 있다.
- [34] 중합개시제의 함량은 중합성 단량체 총 함량 100중량부 기준으로 0.1 내지 10중량부일 수 있다.
- [35] 한편, 탈이온수 및 계면활성제에 각각 왁스 및 착색제를 첨가하여 왁스 분산액

및 착색제 분산액을 제조한다. 상기 라텍스, 왁스 분산액 및 착색제 분산액의 혼합물에 응집제를 첨가하여 균질화함으로써 토너 입자를 응집한 다음, 응집된 토너 입자를 합일 및 냉각하는 단계를 거쳐 최종 토너 입자를 얻게 된다.

[36] 착색제는 안료 그 자체로서 사용될 수도 있고, 안료가 수지 내에 분산된 안료 마스터배치 형태로 사용될 수도 있다.

[37] 상기 안료는 상업적으로 흔히 사용되는 안료인 블랙 안료, 시안 안료, 마젠타 안료, 옐로우 안료 및 이들의 혼합물 중에서 적절히 선택되어 사용될 수 있다.

[38] 상기 착색제의 함량은 토너를 착색하여 현상에 의해 가시화상을 형성하기에 충분한 정도면 되는데, 예컨대 결착 수지 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 20 중량부인 것이 바람직하다.

[39] 왁스는 토너 화상의 정착성을 향상시킬 수 있는 것으로서, 저분자량 폴리프로필렌, 저분자량 폴리에틸렌 등의 폴리알킬렌 왁스, 에스테르 왁스, 카르나우바(carnauba) 왁스, 파라핀 왁스 등이 사용될 수 있다. 토너에 포함되는 왁스의 함량은 일반적으로 토너 중 0.1 내지 30중량%의 범위 이내일 수 있다.

[40]

[41] 상기 라텍스, 왁스 분산액 및 착색제 분산액의 혼합물을 균질화한 다음 응집제를 첨가하여 이온 세기를 조절함으로써 토너 입자를 응집시킬 수 있다. 응집된 토너 입자는 합일 과정을 통하여 입자의 크기와 모양이 조절된다.

[42]

[43] 이하, 실시예를 통하여 본 발명에 관하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[44]

[45] 실시예 1

[46]

[47] 산성기 함유 알칼리 수용성 수지 용액의 제조

[48] 이 중 자켓 반응기에 탈이온수 1336g, 산성기 함유 알칼리 수용성 수지 (한화중합화학의 Soluryl 70 357g 및 암모니아수 81g을 넣고 반응기 온도를 40°C까지 승온시킨 후 약 1시간 교반하여 산성기 함유 알칼리 수용성 수지 용액을 제조하였다. 그런 다음 상온까지 온도를 낮추었다. 이 때 얻어진 산성기 함유 알칼리 수용성 수지의 산가는 200 ~ 300mgKOH/g이며, 상기 용액 중 고형분 함량은 20.0중량%, pH 6.5~9.0, 및 점도는 30cp이었다.

[49]

[50] 산성기 함유 알칼리 수용성 수지를 이용한 라텍스 제조

[51] 반응기에 탈이온수 525.1g 및 상기 산성기 함유 알칼리 수용성 수지 용액을 넣고 교반하면서 반응기의 온도를 75°C로 승온하였다. 별도의 반응기에 스티렌 276.7g, 부틸아크릴레이트 87.4g, 1,10-도데칸디올디아크릴레이트(A-DOD) 1.31g, 및 1-도데칸티올(nDM, 알드리치사) 0.95g을 넣고 상온에서 약 30분간 혼합하였다. 상기 산성기 함유 알칼리 수용성 수지 용액이 든 반응기의 온도를

75°C로 승온시킨 다음, 과황산암모늄 10.18g을 탈이온수 222.8g에 용해한 것을 상기 반응기에 일시적으로 투입하였다. 반응기 온도를 75°C로 유지하면서 상기 혼합된 단량체를 약 3시간에 걸쳐 투입하였다. 투입이 완료되면 약 5시간 반응을 진행하고, 냉각시켜 반응을 종료하였다.

[52]

[53] 안료 분산액의 제조

[54] 교반기, 온도계 및 콘덴서가 구비된 4리터 반응기에 시안

안료(일본의대일정화주식회사 제품, ECB303) 540g, 계면활성제(Dowfax 2A1) 27g, 및 증류수 2,450g을 넣은 후, 약 10시간동안 천천히 교반하면서 예비분산을 수행하였다. 10시간동안 예비분산을 수행한 후, Ultimaizer(암스텍사)를 이용하여 1500bar로 입자 크기가 200nm 이하가 될 때까지 4회동안 분산시켰다. 결과로서 시안 안료 분산액을 얻었다.

[55] 분산 완료 후 멀티사이저 2000(Malvern사 제품)을 사용하여 시안 안료 입자의 입도를 측정된 결과 D_{50} 가 170nm이었다.

[56]

[57] 왁스 분산액의 제조

[58] 교반기, 온도계 및 콘덴서가 설치된 5리터 반응기에 계면활성제(Dowfax 2A1) 65g 및 증류수 1,935g을 투입한 후, 상기 혼합액을 고온에서 약 2시간동안 천천히 교반하면서 왁스(일본 NOF사, WE-5) 1,000g을 상기 반응기에 투입하였다. 상기 혼합액을 호모게나이저(IKA사, T-45)를 사용하여 30분간 분산시켰다. 결과로서 왁스 분산액을 얻었다.

[59] 분산 완료 후, 멀티사이저 2000(Malvern사, 제품)을 사용하여 분산된 입자의 입도를 측정된 결과 D_{50} 이 320nm이었다.

[60]

[61] 토너의 제조

[62]

[63] 이중 자켓 반응기에 상기 제조한 라텍스 145.2kg, 시안안료 분산액 24.5kg, 왁스 분산액 25.4kg 및 물 405.7kg을 첨가한 다음 교반기를 이용하여 350rpm에서 약 10분간 교반하였다. 그런 다음 폴리알루미늄클로라이드와 질산의 혼합 용액 (혼합비 1:2) 42.8kg을 30분에 걸쳐 반응기에 정량 투입하면서, 5000rpm에서 약 30분간 고전단 교반을 진행하였다. 얻은 반응물을 2L 반응기에 옮기고 온도를 분당 1°C로 55°C까지 상승시키고 350rpm으로 교반하면서 3시간 반응을 진행하여 토너 입자의 응집을 행하였다. 이 때 입자 크기는 6.4 마이크론이며, 쿨터 카운터로 측정하였다. 그런 다음 약 30분 동안 350rpm을 유지한 후 분당 1°C로 98°C까지 상승시켜 6시간동안 반응을 진행시켰다. 그 후 상온으로 냉각시키고, 여과 및 물을 이용한 세척공정을 진행하였다. 세척 횟수는 약 4회로 세척액의 전도도 기준 2.0마이크로지멘스(μS)를 나타내었다. 세척공정 후 건조 공정을 통해 최종 토너 입자를 얻었다.

[64]

[65] 실시예 2 내지 5

[66] 산성기 함유 알칼리 수용성 수지의 양을 하기 표 1과 같이 달리하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 라텍스 및 토너 입자를 제조하였다.

[67] 표 1

[Table 1]

성분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
탈이온수(g)	525.1				
스티렌(g)	276.7				
부틸아크릴레이트(g)	87.4				
알칼리수용성 수지 용액 (g)	60	70	80	150	200
A-DOD ¹ (g)	1.31				
nDM ² (g)	0.95				
개시제 ³ (g)	10.18				
유리전이온도(°C)	59.1±1.0				
분자량(Mw)	72,000±1,500				
산가(mg KOH/g)	6.5	8	11	15	20
평균입경(nm)	170±8				

[68] 1: 1,10-도데칸디올디아크릴레이트

[69] 2: 1-도데칸티올(알드리치사)

[70] 3: 과황산암모늄

[71] 상기한 바와 같이 다양한 산가를 나타내는 라텍스를 제조하였으며, 라텍스의 기타 측정 물성은 거의 변화하지 않는 것을 알 수 있었다.

[72]

[73] 비교예 1 내지 3

[74] 산성기 함유 알칼리 수용성 수지 분산액을 사용하지 않고, 2-CEA 및 계면활성제 Dawfax를 하기 표 2와 같이 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 토너 입자를 제조하였다. 세척 횟수는 총 10회로 실시예 1과 비교했을 때 장시간 소요되며 세척액의 전도도 기준 2.0 마이크로지멘스를 나타내었다. 1회 세척시간은 약 40 ~ 60분이 소요되었다.

[75] 표 2

[Table 2]

성분	비교예 1	비교예 2	비교예 3
탈이온수(g)	525.1		
스티렌(g)	276.7		
부틸아크릴레이트(g)	87.4		
2-CEA ¹ (g)	16.2	20.0	24.0
A-DOD(g)	1.31		
CTA(g)	0.95		
Dowfax(g)	11.5		
개시제(g)	10.18		
유리전이온도(°C)	59.1±1.0		
분자량(Mw)	73,000±1,500		
산가	11	14	21
평균입경(nm)	173±8		

[76] 1: 2-카르복실에틸아크릴레이트

[77] 비교예에서와 같이 기존의 계면활성제를 사용하는 경우 세척에 사용되는 물의 양이 계면활성제를 사용하지 않는 실시예의 5~9배에 이르게 되어 원가 및 공정시간이 증가하는 요인을 제공한다.

[78]

[79] 상기와 같이 제조한 토너의 평균 입경은 다음과 같이 측정하였으며, 토너 입자의 특성을 평가하였다.

[80]

[81] 평균 입경

[82] 토너 입자의 평균 입경은 쿨터 마스터 사이저 III(backman coulter사)를 이용하여 측정하였고, 측정 입자 수는 50000카운트하고 사용한 애퍼처는 100 μ m이다.

[83]

[84] 상기에서 제조한 토너 입자의 GSDp 및 GSDv는 벡크만사(Beckman Coulter Inc.)의 멀티사이저(Multisizer™ 3 Coulter Counter®)를 사용하여 평균입경을 측정하여 하기 수식 2 및 3에 의해 얻어진다. 상기 멀티사이저에서 애퍼처(aperture)는 100 μ m을 이용하고, 전해액인 ISOTON-II(Beckman Coulter사) 50~100ml에 계면활성제를 적정량 첨가하고, 여기에 측정 시료 10~15mg을 첨가한 후 초음파 분산기에 5분간 분산 처리함으로써 샘플을 제조하였다.

[85] [수식 1]

[86]
$$\text{GSD}_p = \sqrt{\frac{D_{84p}}{D_{16p}}} \quad (p: \text{입자수})$$

[87] [수식 2]

[88]
$$\text{GSD}_v = \sqrt{\frac{D_{84v}}{D_{16v}}} \quad (v: \text{부피})$$

[89] 표 3

[Table 3]

	평균 입경(μm)	GSD 값
실시예 1	6.20	1.23
실시예 2	6.35	1.23
실시예 3	6.34	1.24
실시예 4	6.45	1.25
실시예 5	6.38	1.25
비교예 1	6.89	1.36
비교예 2	7.24	1.37
비교예 3	7.13	1.42

[90] 비교예 1 내지 3의 토너의 경우 GSD 값이 1.36 이상을 나타내는 것을 볼 수 있으며, 이로부터 입도 분포가 넓다는 것을 알 수 있다.

[91] 상기에서 알 수 있는 것처럼, 본 발명의 산성기 함유 알칼리 수용성 수지를 사용하여 제조한 토너 입자는 좁은 입도 분포 등의 우수한 물성을 가지며, 종래의 계면활성제를 사용한 제조 방법에서와 같은 과도한 세척 공정을 거칠 필요가 없고 고풍택 및 고인쇄품질의 토너 입자를 얻을 수 있다. 이상에서 본 발명에 따른 바람직한 실시예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

[92]

청구범위

- [청구항 1] 산성기 함유 알칼리 수용성 수지를 알칼리성 수용액에 용해시키는 단계;
 상기 산성기 함유 알칼리 수용성 수지 수용액에 중합성 단량체, 및 중합개시제를 첨가하여 라텍스를 얻는 단계;
 상기 라텍스에 왁스 분산액 및 착색제 분산액을 첨가하는 단계;
 상기 분산액의 혼합물에 응집제를 첨가하고 균질화함으로써 토너 입자를 응집시키는 단계;
 상기 응집된 토너 입자를 합일하는 단계를 포함하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 산성기 함유 알칼리 수용성 수지는 산가가 10 내지 360mg KOH/g인 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
 상기 산성기 함유 알칼리 수용성 수지는 에틸렌 아크릴산 공중합체, 스티렌 아크릴산 공중합체 및 스티렌 말레산 무수물 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
 상기 산성기 함유 알칼리 수용성 수지는 토너 중 0.1 내지 50중량%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
 상기 산성기 함유 알칼리 수용성 수지는 카르복시기 또는 술폰산기를 포함하는 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
 상기 중합성 단량체는 비닐계 단량체, 산성기 함유 극성 단량체, 불포화 에스테르기 함유 단량체 및 지방산기 함유 단량체 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서,
 상기 중합성 단량체는 스티렌, 비닐톨루엔, α -메틸스티렌, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산디메틸아미노에틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산부틸, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산디메틸아미노에틸, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 에틸렌,

프로필렌, 부틸렌, 염화비닐, 염화비닐리덴, 불화비닐,
아세트산비닐, 프로피온산비닐, 비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르,
비닐메틸케톤, 메틸이소프로페닐케톤, 2-비닐피리딘,
4-비닐피리딘 및 N-비닐피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터
선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.