(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년09월07일
(11) 등록번호 10-1180305
(24) 등록일자 2012년08월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03G 9/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0029060
(22) 출원일자 2011년03월30일
심사청구일자 2011년03월30일
(56) 선행기술조사문헌
KR1019940024539 A
KR1020090050115 A
JP평성06202376 A

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
김기정
경기도 평택시 포승읍 여술로 74, 모아미래도 아파트 102동 1107호
최순자
인천광역시 연수구 솔샘로73번길 15, 겜마주택 401호 (청학동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 조승현

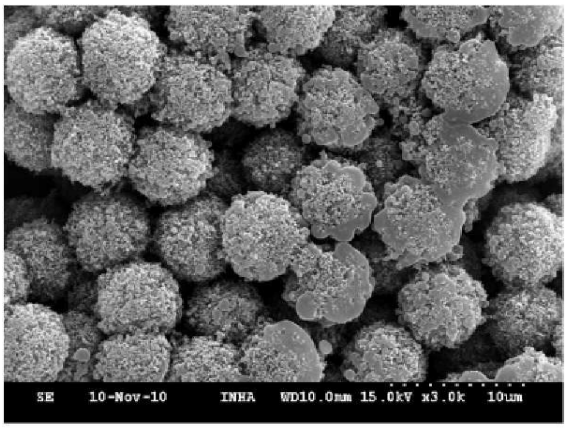
(54) 발명의 명칭 **팽윤 공정을 통한 토너 입자의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 (a) 단분산 고분자 입자를 팽윤 부여 용매에 분산시켜 단분산 고분자 입자를 팽윤시키는 단계; (b) 상기 팽윤된 고분자 입자에 첨가제를 침투시키는 단계; 및 (c) 세정액을 통한 세정 과정을 거쳐 상기 팽윤된 입자를 수축시키는 단계를 포함하는 토너 입자의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에서 제시하는 팽윤 공정을 통한 토너 입자의 제조 방법은 기존의 응집 공정 방법보다 방법이 단순하고, 높은 단분산도를 가지며, 손쉽게 첨가제를 입자 내에 도입할 수 있어 토너 입자의 제조에 있어서 효과적이며, 제조된 토너 입자는 높은 인쇄 품질을 갖게 되는 장점이 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김여주

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

방종곤

인천광역시 서구 서달로123번길 4, B동 201호 (석남동, 덕산아파트)

이병형

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

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 단분산 고분자 입자를 팽윤 부여 용매에 분산시켜 단분산 고분자 입자를 팽윤시키는 단계;

(b) 상기 팽윤된 고분자 입자에 첨가제를 침투시키는 단계; 및

(c) 세정액을 통한 세정 과정을 거쳐 상기 팽윤된 입자를 수축시키는 단계

를 포함하는 토너 입자의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 단분산 고분자 입자는 라디칼 중합성 단량체, 중합 개시제, 분산안정제를 용매에 용해시키고 분산 중합 또는 유화 중합을 통해 제조된 것을 특징으로 하는 토너 입자의 제조 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 라디칼 중합성 단량체는 스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-에틸스티렌, m-에틸스티렌, p-클로로스티렌, m-클로로스티렌, p-클로로메틸스티렌, m-클로로메틸스티렌, 스티렌설포닉에시드, p-t-부톡시스티렌, m-t-부톡시스티렌, 플로로스티렌, 알파메틸스티렌, 비닐톨루엔, 클로로스티렌, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 플루오르에틸아크릴레이트, 트리플루오르에틸메타크릴레이트, 펜타플루오르프로필메타크릴레이트, 플로로에틸메타크릴레이트, 헥사플루오르부틸(메타)아크릴레이트, 헥사플루오르이소프로필메타크릴레이트, 퍼플루오르알킬아크릴레이트, 옥타플루오르펜닐메타크릴레이트, 비닐아세테이트, 비닐프로피오네이트, 비닐부틸레이트, 비닐에테르, 알릴부틸에테르, 알릴글리시딜에테르, (메타)아크릴산, 말레산, 알킬(메타)아크릴아미드 및 (메타)아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 토너 입자의 제조 방법.

청구항 4

제 2항에 있어서, 상기 단분산 고분자 입자는 라디칼 중합성 단량체, 중합 개시제, 분산안정제에 더하여 가교제를 추가로 용해시켜 분산 중합 또는 유화 중합을 통해 제조된 것을 특징으로 하는 토너 입자의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 팽윤 부여 용매는 톨루엔, 벤젠, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 클로로포름, 디클로로메탄, 테트라하이드로퓨란(THF), 메틸에틸케톤, 자일렌, 사이클로헥사놀, 아세톤 또는 C_1 ~ C_6의 알콜을 포함하는 것을 특징으로 하는 토너 입자의 제조 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 40 ~ 85℃의 온도에서, 100 ~ 500 rpm으로 교반하여 팽윤시키는 것을 특징으로 하는 토너 입자의 제조 방법.

청구항 7

제 4항에 있어서, 상기 사용되는 가교제는 라디칼 중합성 단량체 100중량부에 대해서 0.1 ~ 5중량부 범위로 사용되는 것을 특징으로 하는 토너 입자의 제조 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 사용되는 첨가제는 착색제, 왁스 및 대전제어제로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 토너 입자의 제조 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 단분산 고분자 입자 100 중량부에 대하여 첨가제를 0.1 ~ 30 중량부 사용하는 것을 특징으로 하는 토너 입자의 제조 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 (c) 단계에서 사용되는 세정액은 증류수, 메탄올, 에틸렌글리콜, 아세토나이트릴, 세틸알콜, 글리세롤 및 과산화수소로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 토너 입자의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 팽윤 공정을 통한 단분산 고분자 입자로부터 토너 입자의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[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 분리 방법을 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 공개특허 제2006-0129900호, 제2006-0129934].

그러나 이 또한 응집 공정 조건이 까다롭기 때문에, 각종 중합 조건의 변화에 의해 최종 제조 되는 토너 입자의 크기가 변할 수 있다는 점과 입자의 입자의 입경 단분산도면에서 기존의 현탁중합 공정에 비해 크게 개선되지 못하였으며, 구형도는 현탁중합보다 떨어지는 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 마이크론의 비가교결합 고분자 입자를 사용한다. 이러한 고분자 입자는 유화중합 및 분산중합에 의하여 얻어지는데, 특히 유화중합은 마이크론 크기의 입자크기 분포도가 매우 좁은 입자를 제조하는데 유용한 방법으로 널리 사용되고 있으며, 분산중합법 또한 유기 용매의 사용 및 반응 조건의 변화를 통해 높은 단분산도를 갖는 마이크론 크기의 고분자 입자를 제조할 수 있다. 하지만 이 두가지 중합 방법으로 제조된 고분자 입자는 그 자체적으로 첨가제의 도입이 어렵기 때문에 중합 시에 첨가제를 도입하는 방법을 사용하기도 하기만 다량의 첨가제는 반응조건의 변화를 가져오기 때문에 단분산도와 입자의 크기를 조절하기 어려워져 중합 토너 제조가 어렵다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 보다 간편한 방법을 통하여 효과적으로 토너용 첨가제를 고분자 입자에 도입함으로써 토너 입자를 제조하는 새로운 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 해결하기 위하여 본 발명에서는 고분자의 팽윤(swelling)에 의한 특성을 사용하여 입자 내에 첨가제를 부여함으로써 토너 입자를 제조하는 방법을 제공한다. 더욱 상세하게는 단분산 고분자 입자를 착색제, 대전제어제, 왁스 및 각종 첨가제가 용해 및 분산되어 있는 상용성 용매상에서 팽윤시켜 입자 내부에 용매와 함께 상기 첨가제를 침투 시킨 뒤, 다시 수축과정을 통해 입자 내부에 존재하던 용매만을 제거하고 첨가제는 입자 내에 가둠으로써 만들어 지는 토너 입자의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에서 제시하는 팽윤 공정을 통한 토너 입자의 제조 방법은 기존의 응집 공정 방법보다 방법이 단순하고, 높은 단분산도를 가지며, 손쉽게 첨가제를 입자 내에 도입할 수 있어 토너 입자의 제조에 있어서 효과적이며, 제조된 토너 입자는 높은 인쇄 품질을 갖게 되는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 실시예 1에서 제조한 토너 입자의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 2는 실시예 1에서 제조한 토너 입자의 광학현미경 사진이다.

도 3은 실시예 1과 비교예 1에서 얻어진 단분산 토너 입자의 입자의 토너용 첨가제 함량을 비교한 열중량 분석(TGA) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명은 (a) 단분산 고분자 입자를 팽윤 부여 용매에 분산시켜 단분산 고분자 입자를 팽윤시키는 단계; (b) 상기 팽윤된 고분자 입자에 첨가제를 침투 시키는 단계; 및 (c) 세정액을 통한 세정 과정을 거쳐 상기 팽윤된 입자를 수축시키는 단계를 포함하는 토너 입자의 제조 방법에 관한 것이다.

[0012] 단분산 고분자 입자를 팽윤 부여 용매에 팽윤시켜 고분자 입자 내의 고분자 사슬을 풀어, 활성 입자로 변화시

킨 후, 팽윤되어 넓혀진 사슬의 틈 사이로 각종 첨가제를 투입하고 입자의 수축과정을 통해 토너용 첨가제가 입자 내부에 존재하는 토너 입자를 효율적으로 제조할 수 있다.

[0013] 상기 (a) 단계는 단분산 고분자 입자를 팽윤시키는 단계이다.

[0014] 상기 단분산 고분자 입자는 중량 평균분자량이 10,000 ~ 1000,000 (g/mol)이며 분산도가 1.05(PID:poly dispersity index) 미만인 것이 바람직하다.

[0015] 상기 단분산 고분자 입자는 라디칼 중합성 단량체, 중합 개시제, 분산안정제를 용매에 용해시킨 후 유화 중합 또는 분산 중합 등을 이용하여 제조할 수 있다.

[0016] 상기 라디칼 중합성 단량체는 스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-에틸스티렌, m-에틸스티렌, p-클로로스티렌, m-클로로스티렌, p-클로로메틸스티렌, m-클로로메틸스티렌, 스티렌설포닉에시드, p-t-부톡시스티렌, m-t-부톡시스티렌, 플로로스티렌, 알파메틸스티렌, 비닐톨루엔, 클로로스티렌, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 플루오르에틸아크릴레이트, 트리플루오르에틸메타크릴레이트, 펜타플루오르프로필메타크릴레이트, 플로로에틸메타크릴레이트, 헥사플루오르부틸(메타)아크릴레이트, 헥사플루오르이소프로필메타크릴레이트, 퍼플루오르알킬아크릴레이트, 옥타플루오르페닐메타크릴레이트, 비닐아세테이트, 비닐프로피오네이트, 비닐부틸레이트, 비닐에테르, 알릴부틸에테르, 알릴글리시딜에테르, (메타)아크릴산, 말레산, 알킬(메타)아크릴아미드 및 (메타)아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 화합물을 사용할 수 있다.

[0017] 상기 중합 개시제로서는 벤조일퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등의 퍼옥사이드계; 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스2,4-디메틸발레로니트릴, 2,2'-아조비스2-메틸이소부티로니트릴 등의 아조계 개시제 등과 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다. 상기 중합 개시제의 사용량은 라디칼 중합성 단량체, 중합 개시제, 분산안정제 및 용매 합계 100 중량부에 대하여 0.1 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.5 ~ 5 중량부 사용할 수 있다.

[0018] 상기 분산안정제로는 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 폴리비닐알콜, 폴리비닐메틸에테르, 폴리아크릴산, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 비닐피롤리돈과 비닐아세테이트의 공중합체 등을 사용할 수 있다. 분산안정제의 사용량은 라디칼 중합성 단량체, 중합 개시제, 분산안정제 및 용매 합계 100 중량부에 대하여 0.5 ~ 15 중량부, 바람직하게는 1 ~ 6 중량부이다.

[0019] 라디칼 중합성 단량체, 중합 개시제, 분산안정제가 용해되는 용매는 상기 라디칼 중합성 단량체, 중합 개시제, 분산안정제를 용해시킬 수 있는 용매이면 특별히 한정하지 아니하나, 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 이상을 사용할 수 있다.

[0020] 상기 라디칼 중합성 단량체, 중합 개시제, 분산안정제 외에 가교제가 추가로 포함될 수 있으며, 상기 가교제는 디비닐벤젠, 1,4-디비닐옥시부탄, 디비닐술폰, 디알릴프탈레이트, 디알릴아크릴아미드, 트리알릴(이소)시아누레이트, 트리알릴트리멜리테이트 , 헥산디올디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸렌프로판트리메타크릴레이트, 1,3-부탄디올메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 펜타에릴트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에릴트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에릴트리톨디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판, 트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에릴트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에릴트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 글리세롤트리(메타)아크릴레이트 및 알릴(메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 화합물을 사용할 수 있다.

상기 가교제는 팽윤 공정을 거칠 때 고분자 입자가 팽윤된 형태를 유지하지 못하고 상용성 용매 내에서 완전 용해되는 것을 방지하기 위해 첨가되며 라디칼 중합성 단량체 100 중량부에 대하여 0.1 ~ 5 중량부, 바람직하게는 1 ~ 2 중량부 사용할 수 있으며, 가교제의 사용여부 및 양에 따라 (a) 단계에서의 팽윤 공정 시 팽윤 정도 및 속도가 조절되며, 사용되는 팽윤 부여 용매의 선택에 따라 투입여부 및 양을 변경할 수 있다.

[0021] 상기 팽윤 시 원활한 팽윤을 위하여 40 ~ 85℃의 온도에서, 100 ~ 500 rpm으로 교반할 수 있다. 단, 상기 단분산 고분자 입자를 가교제를 추가로 첨가하여 제조할 시 20 ~ 85℃의 온도에서 100 ~ 500 rpm으로 교반할 수 있다. 가교제를 첨가하지 아니하고 제조된 단분산 고분자 입자를 사용할 경우, 팽윤 용매 내에서 구형의 입자 형태를 유지하지 못하고 고분자 사슬 형태로 풀어져 용해될 수 있으나, 0.1 중량부 이상의 가교제를 첨가할 시에는 고분자에 대해 높은 용해성을 가진 용매 내에서도 구형의 형태를 유지하면서 팽윤이 가능하다.

하지만 투입 단량체 대비 5 중량부를 초과하여 가교제를 투입하면 반대로 고분자 입자내의 가교 밀도가 상승해 원활한 팽윤이 이루어지기 어렵다. 팽윤 부여 용매의 종류 및 온도 조절에 따른 용해도 변화를 통해 고분자 입자의 팽윤 상태 및 크기의 조절이 가능하며, 고분자 입자의 크기 및 밀도 조건에 따라 팽윤 시간과 팽윤 크기가 제어 될 수 있다.

[0022] 팽윤 단계를 통하여 고분자 입자의 표면적을 증가시키고, 고분자 입자의 표면을 액체와 고체의 중간인 겔 상태의 특성을 갖도록 활성화시켜 첨가제가 고분자 입자의 표면 및 내부로의 융합이 보다 잘 이루어질 수 있는 조건을 형성한다.

[0023] 상기 팽윤 부여 용매는 구체적으로 톨루엔, 벤젠, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 클로로포름, 디클로로메탄, 테트라하이드로퓨란(THF), 메틸에틸케톤, 자일렌, 사이클로헥사놀, 아세톤 및 C_1 ~ C_6의 알콜을 포함하는 용매를 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하기로는 THF 또는 에탄올을 포함하는 용매를 사용할 수 있다. 상기 팽윤 부여 용매는 단분산 고분자 입자 100 중량부에 대하여 100 ~ 10000 중량부, 바람직하게는 300 ~ 1000 중량부 사용할 수 있다.

[0024] 상기 (b) 단계는 팽윤되어 활성화된 고분자 입자 내부에 첨가제를 투입시키는 단계이다.

[0025] 상기 첨가제는 고분자 입자에서 토너 입자를 제조하는데 사용되는 일반적인 첨가제가 될 수 있으며, 구체적으로, 착색제, 왁스, 대전 제어제로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 될 수 있다. 첨가제는 단분산 고분자 입자 100 중량부에 대하여 0.1 ~ 30 중량부로 사용될 수 있다.

[0026] 상기 착색제로는 흑백 토너의 경우에는 카본블랙 또는 아닐린 블랙을 사용할 수 있으며, 칼라는 축합 질소 화합물, 이소인돌리논 화합물, 아트라킨 화합물, 아조 금속 착제, 알릴 이미드 화합물의 옐로우 착색제, 축합 질소 화합물, 안트라킨 퀴나크리돈 화합물, 염기 염료 레이트 화합물, 나프톨 화합물, 벤조 이미다졸 화합물, 티오딘고 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 있으며 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 착색제는 색상, 명도 채도, 내후성, 내열성, 분산성 등을 고려하여 선택된다.

[0027] 상기 왁스로는 실리콘 왁스,폴리프포필렌계 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 50 ~ 150℃의 융점을 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0028] 상기 대전제어제는 수상에서 용해되지 않는 성질을 갖는 것이 바람직하며, 아연 알루미늄과 같은 금속 함유 실리실산 화합물, 디카르복실산,나프토산, 디알킬살리실산과 같은 방향족 카르복실산 금속 화합물, 비스 디페닐글리콜산의 붕소 제 규소 화합물, 칼릭사렌 등을 사용하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0029] 고분자 입자 내에 첨가제를 침투시키는 것은 교반을 통해 할 수 있으며, 상기 교반의 교반 속도는 20 ~ 500 rpm에서 수행할 수 있다.

[0030] 상기 (c) 단계는 세정 과정으로써 세정액을 통하여 침투되지 못한 첨가제와 팽윤 부여 용매를 제거하고, 팽윤 입자를 수축하는 단계이다.

[0031] 세정액으로는 증류수, 메탄올, 에틸렌글리콜, 아세토나이트릴, 세틸알콜, 글리세롤 및 과산화수소로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 상용성 용매로 인해 첨가제와 함께 팽윤된 고분자 입자는 세정과정에서 비상용성 세정액에 분산 시키게 되는데, 이때 팽윤 입자가 분산된 분산매의 용해도가 급격히 떨어져 입자 내부에 존재하던 팽윤 용매가 외부로 방출되어 팽윤된 고분자 입자의 급격한 수축이 발생하

게 된다. 이때 액체 상태인 팽윤 용매는 수축과정에서 입자 외부로 방출되지만 고체인 첨가제는 입자 외부로 방출되지 못하고 수축과 함께 입자 내부에 갇히게 된다. 세정에 의한 수축 과정이 끝나면 원심분리를 통해 팽윤 부여 용매와 세정액을 토너 입자에게서 분리하고, 건조과정을 통해 제거될 수 있다.

[0032] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 하나, 하기한 실시예는 본 발명을 예증하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 제한하는 것은 아님을 이해하여만 할 것이다.

[0033] **제조예 1 : 단분산 고분자 입자의 제조**

[0034] 교반기, 온도계, 환류 콘덴서 및 질소 투입관이 부착된 300ml 3구 분리형 반응기에서 라디칼 중합성 단량체로서 스티렌 10g 및 부틸메타크릴레이트 5g과 가교제로 알릴 메타아크릴레이트 0.15g, 중합 개시제로 2,2′ -아조비스이소부틸로니트릴(AIBN) 0.15g, 분산안정제로 폴리비닐피롤리돈 K-90 2g을 메탄올 82.75g에 용해시킨 후, 질소 분위기 하 60℃의 온도에서 분산 중합하여 평균입경 7.0㎛ 크기의 단분산 고분자 입자를 제조하였다. 중합된 단분산 고분자 입자의 입도 분포를 입도 분석기(Particle size analyzer, Accusizer 780A)를 이용하여 확인하였다. 중량평균분자량은 약 140,000 g/mol, 분산도(PDI)는 약 1.03 이었다.

[0035] **제조예 2**

[0036] 교반기, 온도계, 환류 콘덴서 및 질소 투입관이 부착된 300ml 3구 분리형 반응기에서 라디칼 중합성 단량체로서 스티렌 5g 부틸메타크릴레이트 2.5g과 가교제 알릴메타크릴레이트 0.1g, 중합 개시제로 2,2′ -아조비스이소부틸로니트릴(AIBN) 0.08g, 분산안정제인 폴리비닐피롤리돈 K-90 4g을 메탄올 87.9g에 용해시킨 후, 질소 분위기 하 60℃의 온도에서 분산 중합하여 제조된 평균입경 3㎛ 크기의 단분산 고분자입자를 제조하였다. 중량평균분자량은 약 180,000 g/mol, 분산도(PDI)는 약 1.02 이었다.

[0037] **제조예 3**

[0038] 상기 제조예 1에서 라디칼 중합성 단량체를 메틸메타크릴레이트 10g과 부틸메타크릴레이트 5g을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 제조하였다. 중량평균분자량은 약 85,000 g/mol, 분산도(PDI)는 약 1.04 이었다.

[0039] **실시예 1**

[0040] (a) 고분자 입자의 팽윤

[0041] 교반기, 온도계, 환류 콘덴서 및 질소 투입관이 부착된 300ml 3구 분리형 반응기에서 에탄올 100g을 투입 한 뒤에, 상기 제조예 1에서 제조된 단분산 고분자 입자 10g을 투입하여 상온에서 5분 간 교반을 실시하여 입자를 에탄올 용매에 완전 분산 시켰다. 그리고 반응기의 온도를 약 60℃로 높이고 200rpm으로 1 시간 교반시켜 투입한 고분자 입자에 대한 팽윤을 실시하였다.

[0042] (b) 첨가제 투입

[0043] 착색제로 카본블랙(carbon balck) 1.5g, 대전제어제로 디알칼리 실리실산0.5g, 왁스로 파라핀왁스 0.3g을 팽윤된 고분자 입자가 분산된 반응기에 투입하여 완전 분산 시킨 후 약 3 시간 동안 300rpm 속도로 교반하였다.

[0044] (c) 팽윤 입자의 수축 및 세정

[0045] 반응기의 온도를 상온으로 떨어뜨려 반응기의 에탄올 용매의 용해도를 감소 시켜 팽윤 입자를 수축 시킨 후, 이를 원심 분리를 실시하여 팽윤 용매인 에탄올을 제거하고 물을 세정액으로 하여 2 번에 걸쳐 원심분리를 실시하여 잔여 에탄올 용매와 입자에 침투 하지 못한 첨가제를 제거하고 오븐에 50℃에서 3시간 건조하여 분말

화된 중합 토너 입자를 얻었다. 도 1, 2에서 제조된 토너 입자를 SEM과 광학현미경으로 분석하였다. 구형의 동일한 크기를 가진 입자가 제조됨을 확인할 수 있었다.

[0046] **실시예 2**

[0047] (a) 단계 고분자 입자의 팽윤 단계에서 팽윤 부여 용매로서 빈용매인 에탄올 대신 THF를 사용하고 팽윤온도를 25 ℃로 한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0048]

[0049] **실시예 3**

[0050] (a) 단계 고분자 입자의 팽윤 단계에서 팽윤 부여 용매로서 에탄올 대신 아세톤과 물 혼합 용매를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0051] **실시예 4**

[0052] 상기 제조예 2에서 제조한 단분산 고분자를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0053]

[0054] **실시예 5**

[0055] (b) 단계에서 사용되는 착색제가 카본블랙 대신 아닐린 블랙을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0056] **실시예 6**

[0057] 상기 제조예 3에서 제조한 단분산 고분자를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0058] **비교예 1**

[0059] (b) 단계 팽윤 공정에서 사용되는 팽윤 부여용매를 사용하지 않고 일반 증류수를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0060] **실험예 : PSA에 따른 토너 입자의 크기 및 단분산도 측정**

[0061] 제조된 토너 입자는 PSA의 측정을 통하여 제조된 토너 입자의 크기와 단분산도를 측정 하였다. PSA를 측정하기 위해 완전히 세척된 토너 입자 각 1mg을 증류수 50g에 분산 시켜 분석하였다. 상기 분석은 25℃ 상온에서 1분간 측정하는 조건으로 이루어졌으며 상기 실험 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0062]

	고분자 입자 크기 (㎛)	사용 단량체	가교제	팽윤 부여 용매	팽윤온도 (℃)	착색제	첨가제 함량 (중량%)
실시예 1	7	스티렌/ 부틸메타크릴레이트	알릴메타크릴레이트	에탄올	70	카본 블랙	19
실시예 2	7	스티렌/ 부틸메타크릴레이트	알릴메타크릴레이트	THF	25	카본 블랙	28
실시예 3	7	스티렌/ 부틸메타크릴레이트	알릴메타크릴레이트	물/ 아세톤	70	카본 블랙	21
실시예 4	3	스티렌/ 부틸메타크릴레이트	알릴메타크릴레이트	에탄올	70	카본 블랙	20.5

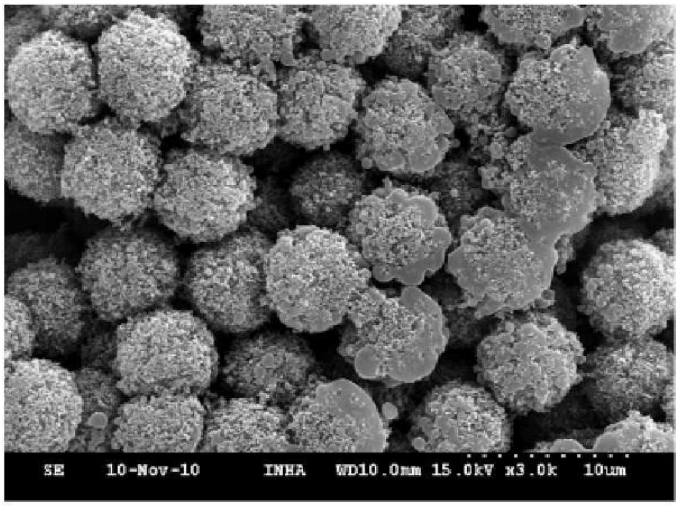
실시예 5	7	스티렌/ 부틸메타크릴레이트	알릴메타크릴레이트	에탄올	70	아닐린 블랙	17
실시예 6	7	메틸메타크릴레이트/ 부틸메타크릴레이트	알릴메타크릴레이트	에탄올	70	카본 블랙	23
비교예 1	7	스티렌/ 부틸메타크릴레이트	알릴메타크릴레이트	증류수	70	카본 블랙	1.3

[0063] 상기 표 1의 결과로부터, 본원 발명에 팽윤 공정을 토너 입자 제조에 이용하는 경우, 팽윤 과정에 따른 입자 표면적의 증가와 고분자 입자 자체의 점도가 떨어져, 첨가제가 입자 내부와 표면에 효과적으로 침투가 가능하게 함으로서 효과적으로 토너 입자를 제조할 수 있음이 확인할 수 있었다. 그러나 물과 같은 팽윤이 부여되지 않는 비상용성 용매를 사용한 경우(비교예 1) 무기물 함량이 상대적으로 매우 낮게 나타남을 확인할 수 있었으며, 이를 비교한 TGA 그래프를 도 3에 나타내었다.

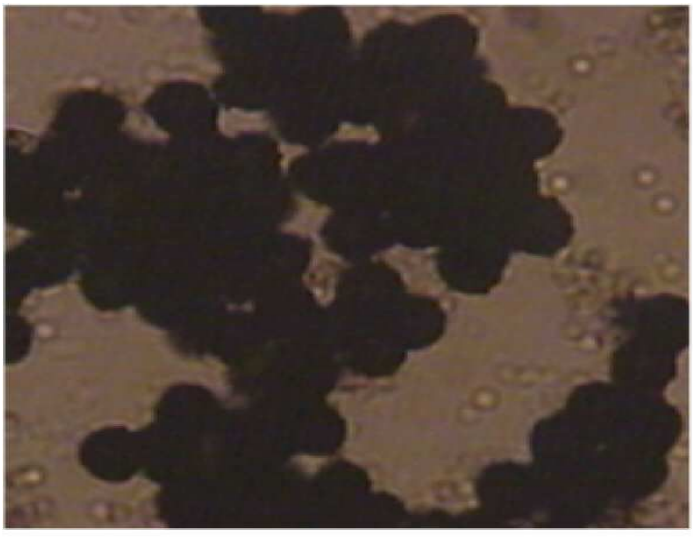
[0064] 따라서 본 발명의 제조방법에 의하여 중합 토너 입자가 효과적으로 제조됨을 알 수 있다.

도면

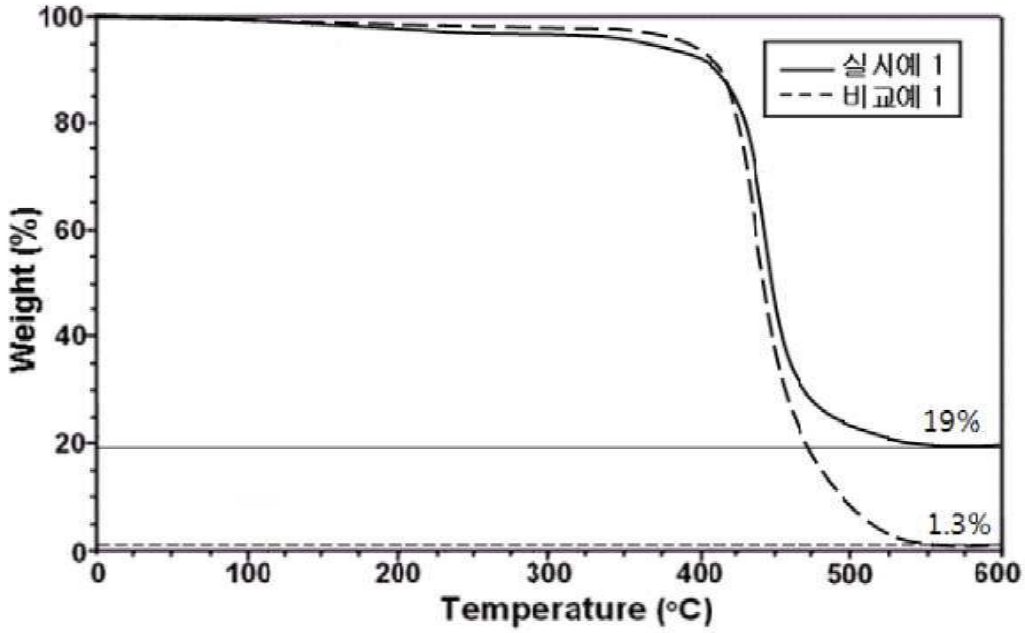
도면1



도면2



도면3


100
80
60
40
20
0
Weight (%)
0
100
200
300
400
500
600
Temperature (°C)
실시예 1
비교예 1
19%
1.3%