



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0086326  
(43) 공개일자 2009년08월12일

(51) Int. Cl.

G03G 9/08 (2006.01) G03G 9/097 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0009247

(22) 출원일자 2009년02월05일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

12/028,053 2008년02월08일 미국(US)

(71) 출원인

제록스 코퍼레이션

미합중국 커넥티컷 노워크 글로버 애비뉴 45 (피오박스 4505)

(72) 발명자

링컨 티모시 엘.

미국 뉴욕주 14617 로체스터 콜브룩 드라이브 645

케이 티모시 제이.

미국 뉴욕주 14619 로체스터 제네시 파크 블러바드 780

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이범래, 장훈

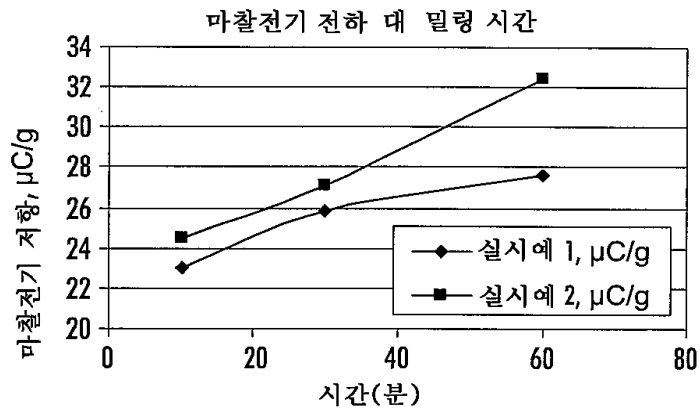
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 토너 조성물용 전하 조절제

(57) 요약

본원에는 전하 조절제로서 유용한 중합체 이온성 착물이 기재되어 있다. 이러한 전하 조절제를 토너 입자와 함께 사용하여, 토너에 우수한 마찰전기 대전 특성(triboelectric charging characteristic)을 부여할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**베일리 로버트 디.**

미국 뉴욕주 14450 페어포트 카터 로드 2172

**통 위화**

미국 뉴욕주 14580 웹스터 티스틀베리 레인 1265

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

라텍스, 안료, 임의의 왁스를 포함하는 토너 입자 및

중합체-이온성 착물을 포함하는 전하 조절제를 포함하는 토너로서,

여기서, 상기 중합체-이온성 착물은 살리실산, 나프토산, 디카복실산, 설펜산, 인산 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 산을 알데히드, 아미노 화합물, 할로겐화 화합물, 포스핀 화합물, 하이드록실 화합물, 디케톤 화합물 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 제2 성분과 함께 포함하는 평균 분자량 약 2,000 내지 약 200,000의 중합체성 리간드와, 금속 이온 및 비금속 이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 이온을 포함하는 토너.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 라텍스가 스티렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 부타디엔, 이소프렌, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 라텍스의 유리 전이 온도가 약 35℃ 내지 약 75℃이며, 안료가 피그먼트 레드(Pigment Red) 122, 피그먼트 레드 185, 피그먼트 레드 192, 피그먼트 레드 202, 피그먼트 레드 206, 피그먼트 레드 235, 피그먼트 레드 269 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 마젠타(magenta) 안료를 포함하는 토너.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 금속 이온이 아연, 니켈, 코발트, 구리, 크롬, 철, 알루미늄, 붕소, 갈륨, 망간, 주석, 납 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 비금속 이온이 암모늄, 포스포늄, 옥사졸리늄, 피리디늄 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, 알데히드가 포름알데히드, 파라포름알데히드, 아세트알데히드, 도데실 알데히드, 옥타날, 헥사날, 발레르알데히드, 부티르알데히드 및 이들의 배합물로부터 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 아미노 화합물이 트리에틸아민, 트리페닐아민, 피리딘, 이미다졸, 디페닐아민, 알킬아민 및 이들의 배합물로부터 이루어진 그룹으로부터 선택되며, 할로겐화 화합물이 염화벤질, 브롬화부틸, 요오드화메틸, 사이클로헥실 브로마이드 및 이들의 배합물로부터 이루어진 그룹으로부터 선택되는 토너.

### 청구항 4

금속 이온 및 비금속 이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 이온 및

살리실산, 나프토산, 디카복실산, 설펜산, 인산 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 산을 알데히드, 아미노 화합물, 할로겐화 화합물, 포스핀 화합물, 하이드록실 화합물, 디케톤 화합물 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 제2 성분과 함께 포함하는 평균 분자량 약 2,000 내지 약 200,000의 중합체성 리간드

를 포함하는 중합체-이온성 착물을 포함하는 전하 조절제.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술 분야

- <1> 본 발명은 디지털, 이미지-온-이미지(image-on-image) 및 유사한 장치와 같은 제로그래픽(xerographic) 장치를 포함하는 정전 기록 장치에 적합한 토너, 및 이러한 토너를 제공하기에 유용한 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

- <2> 당업자들은 토너를 제조하기 위한 다수의 방법을 이해하고 있다. 이러한 방법 중 하나는 유화 중합에 의해 형성한 라텍스 중합체와 함께 착색제를 응집시켜서 토너를 제조할 수 있는 유화 응집(EA)법이다.
- <3> 토너계는 통상적으로 현상제 재료가 마찰전기에 의해 부착된 토너 입자를 갖는 자기 캐리어 과립을 포함하는 2 성분계; 및 전형적으로 토너만을 사용하는 단일 성분계(SDC)의 두 가지 종류로 나뉜다. 전기장을 통해 영상을

이동 및 현상하기 위한 입자 위의 전하의 배치는 가장 빈번하게는 마찰전기로 달성된다. 마찰전기 대전 (triboelectric charging)은 2성분 현상계에서는 토너를 보다 큰 캐리어 비드와 함께 혼합하거나 단일 성분계에서는 블레이드(blade)와 도너 롤(donor roll) 사이에서 토너를 문지름으로써 일으킬 수 있다.

- <4> 마찰전기 대전을 증진시키기 위하여 전하 조절제를 사용할 수 있다. 이러한 시약은 배합 공정에 의해서 토너 입자 표면에 도포시킬 수 있다. 전하 조절제는 유기염일 수 있다. 이러한 전하 조절제는 토너 위의 전하의 극성과 토너 위의 전하의 분포를 조절하기 위하여 토너의 중량에 대해 약 0.01중량% 내지 약 5중량%의 소량으로 사용될 수 있다. 전하 조절제의 양은 토너의 다른 성분들에 비해서 적을 수 있으나, 전하 조절제는 토너의 마찰전기 대전 특성을 위해 중요할 수 있다. 이들 마찰전기 대전 특성은 영상화 속도와 품질에 영향을 미칠 수 있다.
- <5> 종래의 방법으로 전하 조절제를 도포하면 전하의 불균일성이 생기고 토너의 결합제 수지와 전하 조절제의 혼합이 불량할 수 있어서 불안정한 마찰전기 대전 및 불량한 영상 품질이 초래될 수 있다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

- <6> 토너 입자의 대전을 우수하게 조절할 수 있는 토너의 개선된 제조방법이 요구되고 있다.

**과제 해결수단**

- <7> 본 발명은 토너와 함께 사용하기에 적합한 전하 조절제 및 이러한 전하 조절제를 갖는 토너를 제공한다. 특정 양태에서, 본 발명의 토너는 라텍스, 안료, 임의의 왁스를 포함하는 토너 입자와, 중합체-이온성 착물을 포함하는 전하 조절제를 포함할 수 있다. 전하 조절제로서 사용되는 중합체-이온성 착물은 살리실산, 나프토산, 디카복실산, 설펜산, 인산 및 이들의 배합물과 같은 산을 알데히드, 아미노 화합물, 할로겐화 화합물, 포스핀 화합물, 하이드록실 화합물, 디케톤 화합물 및 이들의 배합물과 같은 제2 성분과 함께 포함하는 평균 분자량 약 2,000 내지 약 200,000의 중합체성 리간드와, 금속 이온 및 비금속 이온과 같은 이온을 포함할 수 있다.
- <8> 특정 양태에서, 본 발명의 토너는 라텍스, 안료, 임의의 왁스를 포함하는 토너 입자와, 중합체-이온성 착물을 포함하는 전하 조절제를 포함할 수 있다. 중합체-이온성 착물은 약 2,000 내지 약 200,000의 평균 분자량을 갖는 중합체성 리간드와, 금속 이온 및 비금속 이온을 포함하는 이온을 포함할 수 있다. 중합체성 리간드는 살리실산, 나프토산, 디카복실산, 설펜산, 인산 및 이들의 배합물과 같은 산을 포름알데히드, 파라포름알데히드, 아세트알데히드, 도데실 알데히드, 옥타날, 헥사날, 발레르알데히드, 부티르알데히드 및 이들의 배합물과 같은 알데히드와 함께 포함할 수 있다.
- <9> 다른 양태에서, 본 발명은 중합체-이온성 착물을 포함하는 전하 조절제를 제공한다. 상기 중합체-이온성 착물은 약 2,000 내지 약 200,000의 평균 분자량을 갖는 중합체성 리간드와, 금속 이온 및 비금속 이온과 같은 이온을 포함할 수 있다. 상기 중합체성 리간드는 살리실산, 나프토산, 디카복실산, 설펜산, 인산 및 이들의 배합물과 같은 산을 알데히드, 아미노 화합물, 할로겐화 화합물, 포스핀 화합물, 하이드록실 화합물, 디케톤 화합물 및 이들의 배합물을 포함하는 제2 성분과 함께 포함할 수 있다.

**효과**

- <10> 토너 입자와 전하 조절제의 화학적 상호작용으로한 대전 효율이 우수하며, 따라서 목적하는 마찰전기 전하를 수득하는 데 필요한 본 발명의 전하 조절제의 양은 통상의 토너에 비해서 더 소량이다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- <11> 본 발명은 토너용 전하 조절제 및 우수한 대전 특성을 갖는 토너 입자의 제조방법을 제공한다. 특정 양태에서 본 발명의 토너는 전하 조절제로서 중합체-이온성 착물을 포함할 수 있다. 본원에서 사용한 "중합체-이온성 착물"은 예를 들면 특정 양태에서 카복실산을 다른 성분과 함께 포함하는 중합체 성분(중합체 성분은 약 1,000을 초과하는 평균 분자량, 특정 양태에서 약 2,000 내지 약 200,000, 다른 양태에서 약 5,000 내지 약 100,000의 평균 분자량을 갖는다)과, 금속 이온 및/또는 비금속 이온을 포함하는 이온을 포함할 수 있다. 이것은 약 1,000 미만의 평균 분자량을 갖는 통상의 소분자 전하 조절제와는 상이하다.
- <12> 본원에 기재된 중합체-이온성 착물 전하 조절제는 당업자들이 숙지하고 있는 임의의 토너와 함께 사용될 수 있

다. 특정 양태에서 본원에 기재된 전하 조절제는, 수지와 착색제를 용융 혼합하여 응집된 입자를 형성한 후 응집된 입자를 분쇄하거나 그와 유사하게 처리하여 토너 입자를 형성함으로써 제조된 통상의 토너와 함께 사용될 수 있다. 다른 양태에서, 본원에 기재된 전하 조절제는 유화 응집 토너를 포함하는 화학적 합성법으로 제조된 토너와 함께 사용될 수 있다.

<13> 본 발명의 토너는 안료와 함께 라텍스 수지를 포함할 수 있다. 라텍스 수지는 당업자들이 숙지하고 있는 임의의 방법으로 제조될 수 있으나, 특정 양태에서 라텍스 수지는 반연속식 유화 중합을 포함하는 유화 중합법에 의해 제조될 수 있고, 토너는 유화 응집 토너를 포함할 수 있다. 유화 응집은 1 $\mu$ m 미만의 라텍스와 안료 입자가 토너 크기의 입자로 응집됨을 포함하며, 이때 입자 크기의 성장은 특정 양태에서 예를 들면 약 0.1 $\mu$ m 내지 약 15 $\mu$ m이다.

<14> 수지

<15> 토너에 사용하기 위한 라텍스의 제조에 적합한 모든 단량체를 사용할 수 있다. 이러한 라텍스는 통상의 방법에 의해 제조될 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이, 특정 양태에서 토너는 유화 응집에 의해 제조될 수 있다. 라텍스 유화액을 형성하는 데 유용한 적합한 단량체와, 이렇게 형성된 라텍스 유화액 내의 라텍스 입자는 스티렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 부타디엔, 이소프렌, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴 및 이들의 배합물 등을 제한 없이 포함한다.

<16> 특정 양태에서, 라텍스의 수지는 1종 이상의 중합체를 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 1종 이상은 약 1 내지 약 20종, 특정 양태에서 약 3 내지 약 10종일 수 있다.

<17> 계면활성제

<18> 특정 양태에서, 라텍스는 계면활성제 또는 보조-계면활성제를 함유하는 수성상 내에서 제조될 수 있다. 라텍스 분산액을 형성하기 위하여 수지와 함께 사용될 수 있는 계면활성제는, 고형분의 중량에 대해 약 0.01 내지 약 15중량%, 특정 양태에서 약 0.1 내지 약 10중량% 양의 이온성 또는 비이온성 계면활성제일 수 있다.

<19> 사용가능한 음이온성 계면활성제로는 설페이트 및 설포네이트, 나트륨 도데실설페이트(SDS), 나트륨 도데실벤젠 설포네이트, 나트륨 도데실나프탈렌 설페이트, 디알킬 벤젠알킬 설페이트 및 설포네이트, 아비에트산과 같은 산 등이 포함된다.

<20> 당업자들은 특정한 계면활성제 또는 그의 배합물의 선택 및 각각의 사용량을 이해하고 있다.

<21> 개시제

<22> 특정 양태에서는 라텍스를 형성하기 위해 개시제를 첨가할 수 있다.

<23> 개시제는 단량체의 중량에 대해 약 0.1 내지 약 8중량%, 특정 양태에서 약 0.2 내지 약 5중량%와 같은 적합한 양으로 첨가될 수 있다.

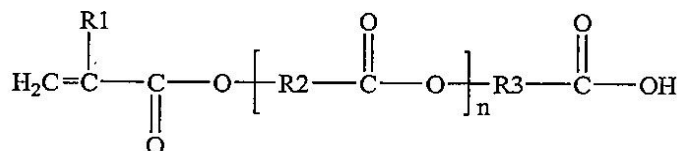
<24> 연쇄이동제

<25> 특정 양태에서는 라텍스를 형성하는 데에 연쇄이동제를 사용할 수도 있다. 적합한 연쇄이동제는 도데칸 티올, 옥탄 티올, 카본 테트라브로마이드 및 이들의 배합물 등을 본 발명에 따라 유화 중합을 수행할 때 중합체의 분자량 특성을 조절하기 위하여 단량체의 중량에 대해 약 0.1 내지 약 10중량%, 특정 양태에서 약 0.2 내지 약 5 중량%의 양으로 포함한다.

<26> 안정화제

<27> 특정 양태에서는 라텍스 입자를 형성할 때 안정화제를 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 적합한 안정화제로는 카복실산 관능기를 갖는 단량체가 포함된다. 이러한 안정화제는 화학식 I로 표시될 수 있다:

<28> [화학식 I]



<29>

- <30> 위의 화학식 I에서,
- <31> R1은 수소 또는 메틸 그룹이고,
- <32> R2 및 R3은 독립적으로 약 1 내지 약 12개의 탄소원자를 함유하는 알킬 그룹 또는 페닐 그룹으로부터 선택되며,
- <33> n은 약 0 내지 약 20, 특정 양태에서 약 1 내지 약 10이다.
- <34> 금속 이온은 카복실산 관능기를 갖는 안정화제의 중량에 대해 약 0.001 내지 약 10중량%, 특정 양태에서 약 0.5 내지 약 5중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- <35> 안정화제는 존재하는 경우 토너의 중량에 대해 약 0.01 내지 약 5중량%, 특정 양태에서 약 0.05 내지 약 2중량%의 양으로 첨가될 수 있다.
- <36> pH 조절제
- <37> 일부 양태에서는 유화 응집 공정의 속도를 조절하기 위하여 pH 조절제를 첨가할 수 있다. 본 발명의 방법에 사용되는 pH 조절제는 수득되는 생성물에 악영향을 미치지 않는 임의의 산 또는 염기일 수 있다.
- <38> 반응 조건
- <39> 유화 응집 공정에서는 반응물들을 혼합 용기와 같은 적합한 반응기에 첨가할 수 있다. 반응기 내에서 2종 이상의 단량체, 특정 양태에서 약 2 내지 약 10종의 단량체, 안정화제, 계면활성제(들), 존재하는 경우 개시제, 존재하는 경우 연쇄이동제, 존재하는 경우 왁스 등을 적합한 양으로 배합할 수 있어서 유화 응집 공정이 시작되도록 할 수 있다. 적합한 왁스는 토너 입자의 제조시 첨가되는 성분으로서 아래에 더욱 상세히 기재되며, 특정 양태에서 이러한 왁스는 라텍스의 제조에서도 유용할 수 있다. 유화 중합의 수행을 위해 선택되는 반응 조건은 예를 들면 약 45°C 내지 약 120°C, 특정 양태에서 약 60°C 내지 약 90°C의 온도를 포함한다. 특정 양태에서는 존재하는 임의의 왁스의 용점의 약 10% 이내의 승온, 예를 들면 약 60°C 내지 약 85°C, 특정 양태에서 약 65°C 내지 약 80°C에서 중합을 수행하여 왁스를 연화시킴으로써 분산 및 유화액 내로의 혼입을 촉진시킬 수 있다.
- <40> 예컨대 브룩헤븐(Brookhaven) 나노크기 입자 분석기로 측정된 용적 평균 직경이 약 50nm 내지 약 800nm, 특정 양태에서 약 100nm 내지 약 400nm인 나노미터 크기의 입자가 형성될 수 있다.
- <41> 라텍스 입자를 형성한 후, 이 라텍스 입자를 사용하여 토너를 제조할 수 있다.
- <42> 라텍스 입자는 착색제 분산액에 첨가될 수 있다. 착색제 입자는 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 또는 이들의 배합물을 함유하는 수성상 중에 현탁될 수 있다. 특정 양태에서, 계면활성제는 이온성일 수 있으며 착색제의 중량에 대해 약 1 내지 약 25중량%, 특정 양태에서 약 4 내지 약 15중량%일 수 있다.
- <43> 착색제
- <44> 본 발명에 따른 토너의 제조에 유용한 착색제로는 안료, 염료, 안료와 염료의 혼합물, 안료의 혼합물, 염료의 혼합물 등이 포함된다.
- <45> 착색제는 본 발명의 토너 중에 토너의 중량에 대해 약 1 내지 약 25중량%, 특정 양태에서 약 2 내지 약 15중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- <46> 응고제
- <47> 특정 양태에서는 라텍스와 착색제 수분산액의 응집 동안 또는 전에 응고제를 첨가할 수 있다. 응고제는 공정 조건에 따라서 약 1분 내지 약 60분, 특정 양태에서 약 1.25분 내지 약 20분에 걸쳐서 첨가될 수 있다.
- <48> 일반적으로, 염화알루미늄 1몰에 염기 2몰을 첨가하여 PAC를 제조할 수 있다. 이 성분은 가용성이며 pH가 약 5 미만인 경우 산성 조건하에서 용해 및 저장될 때 안정하다. 용액 중의 이 성분은 하나의 단위당 약 7의 양전하를 갖는 화학식  $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}$ 를 함유하는 것으로 여겨진다.
- <49> 특정 양태에서, 적합한 응고제로는 예를 들면 폴리염화알루미늄(PAC), 폴리알루미늄 브로마이드, 또는 폴리알루미늄 설포실리케이트와 같은 폴리 금속염(polymetal salt)이 포함된다. 폴리 금속염은 질산 용액, 또는 황산, 염화수소산, 시트르산 또는 아세트산과 같은 다른 희석된 산 용액 중에 존재할 수 있다. 응고제는 토너의 중량에 대해 약 0.01 내지 약 5중량%, 특정 양태에서 약 0.1 내지 약 3중량%의 양으로 첨가될 수 있다.
- <50> 왁스

- <51> 유화 응집 합성에서 라텍스 또는 토너의 제조 동안 왁스 분산액을 첨가할 수도 있다.
- <52> 특정 양태에서, 왁스는 관능화될 수 있다. 왁스를 관능화하기 위해 첨가되는 그룹의 예로는 아민, 아마이드, 이미드, 에스테르, 4급 아민 및/또는 카복실산이 포함된다. 특정 양태에서, 관능화된 왁스는 아크릴 중합체 유화액, 예를 들면 JONCRYL 74, 89, 130, 537 및 538(제조원: Johnson Diversey, Inc.), 또는 염화 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌(제조원: Allied Chemical, Baker Petrolite Corporation, Johnson Diversey, Inc.)일 수 있다.
- <53> 왁스는 토너의 중량에 대해 약 0.1 내지 약 30중량%, 특정 양태에서 약 2 내지 약 20중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- <54> 응집제
- <55> 본 발명의 토너의 제조에서는 착물화를 일으킬 수 있는 임의의 응집제를 사용할 수 있다. 알칼리 토금속염 또는 전이 금속염 둘 다를 응집제로서 사용할 수 있다. 특정 양태에서, 알칼리(II) 염은 나트륨 설펜화 폴리에스테르 콜로이드를 착색제와 함께 응집시켜서 토너 복합체를 형성하기 위해 선택될 수 있다.
- <56> 이렇게 하여 생성된 라텍스(임의로 분산액), 착색제 분산액, 임의의 왁스, 임의의 응고제, 및 임의의 응집제의 블렌드를 약 0.2시간 내지 약 6시간, 특정 양태에서 약 0.3시간 내지 약 5시간 동안 라텍스의 Tg 미만의 온도, 특정 양태에서 약 30°C 내지 약 70°C, 특정 양태에서 약 40°C 내지 약 65°C의 온도로 교반 및 가열하여 용적 평균 직경이 약 3 $\mu$ m 내지 약 15 $\mu$ m, 특정 양태에서 약 4 $\mu$ m 내지 약 8 $\mu$ m인 토너 응집체를 생성할 수 있다.
- <57> 특정 양태에서는 응집된 입자 위에 셸을 형성할 수 있다. 앞서 언급된 라텍스 수지를 형성하는 데 사용되는 임의의 라텍스를 사용하여 셸 라텍스를 형성할 수 있다. 특정 양태에서, 스티렌-n-부틸 아크릴레이트 공중합체를 사용하여 셸라텍스를 형성할 수 있다. 특정 양태에서, 셸을 형성하는 데 사용되는 라텍스는 약 35°C 내지 약 75°C, 특정 양태에서 약 40°C 내지 약 70°C의 유리 전이 온도를 가질 수 있다.
- <58> 셸 라텍스는 존재한다면 당업자들이 숙지하고 있는 침지, 분무 등을 포함하는 임의의 방법에 의해서 도포될 수 있다. 셸 라텍스는 토너 입자의 목적하는 최종 크기, 특정 양태에서 약 3 $\mu$ m 내지 약 12 $\mu$ m, 또는 약 4 $\mu$ m 내지 약 8 $\mu$ m가 달성될 때까지 도포될 수 있다.
- <59> 토너 입자의 목적하는 최종 크기가 달성되면, 염기를 사용하여 혼합물의 pH를 약 3.5 내지 약 7, 특정 양태에서 약 4 내지 약 6.5의 값으로 조절할 수 있다. 염기로는 예를 들면 알칼리 금속 하이드록사이드와 같은 임의의 적합한 염기가 포함될 수 있다. 알칼리 금속 하이드록사이드는 혼합물의 중량에 대해 약 0.1 내지 약 30중량%, 특정 양태에서 약 0.5 내지 약 15중량%의 양으로 첨가될 수 있다.
- <60> 이어서 라텍스, 착색제 및 임의의 왁스의 혼합물을 유착시킨다. 유착은 약 0.5시간 내지 약 12시간, 특정 양태에서 약 1시간 내지 약 6시간 동안 약 80°C 내지 약 99°C, 특정 양태에서 약 85°C 내지 약 98°C의 온도로 교반 및 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 유착은 추가의 교반에 의해 촉진될 수 있다.
- <61> 그런 다음, 예를 들면 산을 사용하여 혼합물의 pH를 약 3.5 내지 약 6, 특정 양태에서 약 3.7 내지 약 5.5로 감소시켜서 토너 응집체를 유착시킬 수 있다.
- <62> 혼합물을 냉각 또는 동결 단계에서 냉각시킨다. 냉각은 약 1시간 내지 약 8시간, 특정 양태에서 약 1.5시간 내지 약 5시간에 걸쳐서 약 20°C 내지 약 40°C, 특정 양태에서 약 22°C 내지 약 30°C의 온도로 수행할 수 있다.
- <63> 특정 양태에서, 유착된 토너 슬러리의 냉각은 약 20°C 내지 약 40°C, 특정 양태에서 약 22°C 내지 약 30°C의 온도로 급속 냉각시키기 위하여 예를 들면 얼음, 드라이아이스 등과 같은 냉매를 첨가함으로써 켈칭시키는 단계를 포함한다. 켈칭은 소량, 예를 들면 약 2 $l$  미만, 특정 양태에서 약 0.1 $l$  내지 약 1.5 $l$ 의 토너에 대해 실행가능하다. 이보다 더 큰 규모, 예를 들면 약 10 $l$ 를 초과하는 크기의 공정에 대해서는 토너 혼합물에 냉매를 첨가하거나 켈팅 반응기 냉각을 사용함에 의해서는 토너 혼합물의 급속 냉각을 실행할 수가 없다.
- <64> 이러한 냉각 후, 응집 현탁액을 라텍스의 Tg 이상의 온도로 가열할 수 있다. 입자가 코어-셸 구조를 갖는 경우에는 코어를 형성하는 데 사용된 제1 라텍스의 Tg와 셸을 형성하는 데 사용된 제2 라텍스의 Tg 이상의 온도로 가열함으로써 셸 라텍스를 코어 라텍스와 함께 융합시킬 수 있다. 특정 양태에서, 응집 현탁액은 약 80°C 내지 약 120°C, 특정 양태에서 약 85°C 내지 약 98°C의 온도로 약 1시간 내지 약 6시간, 특정 양태에서 약 2시간 내지 약 4시간 동안 가열할 수 있다.
- <65> 이어서 토너 슬러리를 세척할 수 있다. 세척은 약 7 내지 약 12의 pH, 특정 양태에서 약 9 내지 약 11의 pH에서 수행할 수 있다. 세척은 약 30°C 내지 약 70°C, 특정 양태에서 약 40°C 내지 약 67°C의 온도에서 수행할 수

있다. 세척은 여과 단계와 토너 입자를 포함한 여과 케이크를 탈이온수 중에 재현탁시키는 단계를 포함할 수 있다. 여과 케이크를 탈이온수로 1회 이상 세척하거나, 약 4의 pH(슬러리의 pH는 산을 사용하여 조절할 수 있다)에서 탈이온수로 1회 세척한 후 임의로 1회 이상의 탈이온수 세척을 수행할 수 있다.

<66> 건조는 약 35℃ 내지 약 75℃, 특정 양태에서 약 45℃ 내지 약 60℃의 온도에서 수행할 수 있다. 건조는 입자의 수분 수준이 약 1중량%, 특정 양태에서 약 0.7중량% 미만의 목표치 이하가 될 때까지 계속할 수 있다.

<67> 전하 조절제

<68> 상기 언급한 바와 같이, 특정 양태에서 본 발명의 토너는 전하 조절제를 포함할 수 있다. 유화 응집에 의해 제조된 토너 입자의 표면은 카복실산 및 에스테르를 포함하는 다수의 전자 수용체 카보닐 그룹을 포함할 수 있다. 본 발명에 따르면, 토너 입자 표면 위의 이들 카보닐 그룹과 수소 결합 및/또는 극성-극성 상호작용을 할 수 있는 그룹을 갖는 전하 조절제가 제공될 수 있다.

<69> 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 전하 조절제로는 중합체-이온성 착물이 포함된다.

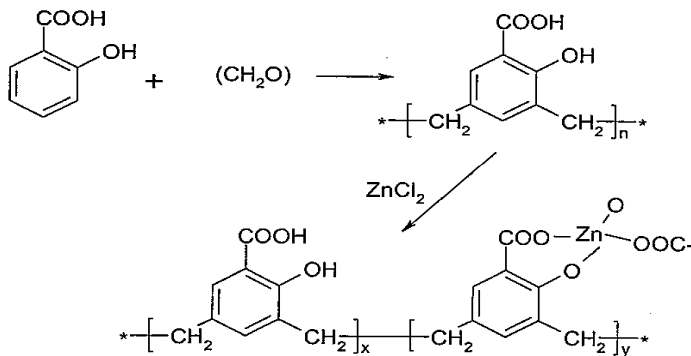
<70> 특정 양태에서는 본 발명의 전하 조절제로서 사용하기에 적합한 중합체-이온성 착물을 형성하기 위하여 금속 이온을 사용할 수 있다. 특정 양태에서는 상기 금속 이온을 포함하는 금속염을 당업자들이 숙지하고 있는 방법에 의해 중합체성 리간드와 함께 반응시킴으로써 금속 이온과 중합체성 리간드의 킬레이트를 형성할 수 있다.

<71> 다른 양태에서는 중합체성 리간드를 비금속 이온과 배합하여 본 발명의 전하 조절제로서 사용하기에 적합한 중합체-이온성 착물을 생성할 수 있다. 특정 양태에서, 비금속 이온은 양이온일 수 있다. 특정 양태에서는 상기 비금속 이온을 포함하는 염을 당업자들이 숙지하고 있는 방법에 의해 중합체성 리간드와 함께 반응시킴으로써 비금속 이온과 중합체성 리간드의 중합체-이온성 착물을 형성할 수 있다.

<72> 앞서 언급한 바와 같이, 당업자들은 중합체-이온성 착물을 형성하는 방법을 이해하고 있다. 예를 들면 중합체-이온성 착물의 이온 부분이 금속인 양태에서는 중합체성 리간드를 금속염과 접촉시키고, 약 18시간 내지 약 30시간, 특정 양태에서 약 22시간 내지 약 26시간, 특정 양태에서 약 24시간 동안 약 20℃ 내지 약 25℃의 온도에서 교반하여 전하 조절제로서 사용하기에 적합한 본 발명의 중합체-이온성 착물을 수득할 수 있다.

<73> 예컨대 중합체-이온성 착물의 이온 부분이 비금속인 양태에서는 중합체성 리간드를 비금속염과 접촉시키고 약 0.5시간 내지 약 48시간, 특정 양태에서 약 2시간 내지 약 36시간, 특정 양태에서 약 24시간 동안 약 5℃ 내지 약 100℃의 온도에서 교반하여 전하 조절제로서 사용하기에 적합한 본 발명의 중합체-이온성 착물을 수득할 수 있다.

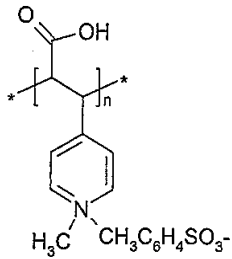
<74> 중합체-이온성 착물을 형성하기 위한 반응도의 개요를 아래에 기재하며, 여기서 중합체성 리간드의 형성에 사용되는 산은 살리실산이고, 중합체성 리간드의 형성에 사용되는 알데히드는 포름알데히드이며, 전하 조절제로서 사용되는 중합체-이온성 착물의 형성에 사용되는 금속염은 염화아연이다.



<75> (여기서, n은 약 5 내지 약 1,000의 수, 특정 양태에서 약 10 내지 약 750의 수이고, x는 약 5 내지 약 1,000의 수, 특정 양태에서 약 10 내지 약 500의 수이며, y는 약 5 내지 약 1,000의 수, 특정 양태에서 약 10 내지 약 500의 수이다)

<77> 앞서 언급한 바와 같이 상기 양태에서는 중합체 착물을 비금속 이온을 사용하여 형성하고 배합할 수 있다. 이러한 착물의 한 예는, 폴리(4-피리딜아세트산)과 메틸 p-톨루엔설포네이트의 착물인 화학식





화합물(여기서, n은 5 내지 1,000, 특정 양태에서 약 10 내지 약 750이다)이다. 특정 양태에서는 상기 착물을 앞서 언급된 임의의 비금속 이온과 함께 배합할 수 있다.

- <78> 특정 양태에서, 본 발명의 중합체-이온성 착물은 화학식 P-X(R)<sub>n</sub>(여기서, X는 금속 또는 비금속 이온이고, P는 카복실산 관능기를 갖는 성분으로부터 유래된 중합체의 부분이며 평균 분자량이 약 1,000 초과이고, R은 할로겐, 아미노, 하이드록실, C1-C24 알킬, C1-C24 알콕시, 카복시, 니트로, 시아노 및/또는 설포와 같은 성분으로부터 유래된 중합체의 부분이며 분자량이 약 1,000 미만이고, n은 약 0 내지 약 20, 특정 양태에서 약 1 내지 약 10이다)일 수 있다.
- <79> 본 발명의 중합체-이온성 착물과 같은 전하 조절제가 COOH 및 OH와 같은 유리된 극성 관능기를 함유할 때, 특히 앞서 언급한 바와 같이 토너 입자의 표면이 유화 응집법에 의해 형성된 토너 입자 위에 존재할 수 있는 카복실산 및 에스테르를 포함하는 전자 수용체 카보닐 그룹을 갖는 경우에는, 전하 조절제와 토너 입자 사이에 강한 수소 결합 및 극성-극성 상호작용이 형성될 수 있다. 이러한 강한 상호작용은 표면 마찰시 전하 이동/이온 이동을 촉진시켜서 우수한 마찰전기 대전을 일으킬 뿐 아니라, 전하 조절제 입자가 토너의 표면에 혼입 및/또는 부착되는 능력을 향상시킴으로써 토너 입자 위에 안정한 마찰전기 전하를 제공하고, 목적하는 마찰전기 전하를 획득하는 데 필요한 전하 조절제의 양을 감소시킬 수 있다.
- <80> 토너 입자와 전하 조절제의 화학적 상호작용은 우수한 대전 효율을 제공할 수도 있고, 따라서 목적하는 마찰전기 전하를 획득하는 데 필요한 본 발명의 전하 조절제의 양은 통상의 토너에 비해서 더 소량일 수 있다.
- <81> 전하 조절제로서 사용되는 중합체-이온성 착물은 토너의 중량에 대해 예를 들면 약 0.001 내지 약 20중량%, 특정 양태에서 약 0.01 내지 약 10중량%의 유효량으로 존재할 수 있다.
- <82> 토너는 다른 전하 첨가제를 토너의 중량에 대해 예를 들면 약 0.01 내지 약 10중량%, 특정 양태에서 약 0.05 내지 약 7중량%의 유효량으로 포함할 수도 있다.
- <83> 본 발명의 중합체-이온성 착물과 같은 전하 조절제는 당업자들이 숙지하고 있는 배합, 혼합, 페인트 진탕, 초음파, 피복, 그래프팅 및 이들의 병용 등을 포함하는 임의의 방법을 사용하여 약 5분 내지 약 180분, 특정 양태에서 약 10분 내지 약 60분의 적합한 시간 동안 토너 입자와 함께 배합될 수 있다.
- <84> 상술된 전하 조절제를 사용하는 본 발명의 토너 입자 위의 마찰전기 전하는, 부분적으로 중합체-이온성 착물과 토너 입자를 형성하는 데 사용되는 재료들은 물론 중합체-이온성 착물과 토너 입자의 배합 시간에 따라서 약 5 μC/g 내지 약 100 μC/g, 특정 양태에서 약 20 μC/g 내지 약 60 μC/g일 수 있다. 안정한 마찰전기 대전 거동을 제공하기 위해서는 밀링(milling) 동안 본 발명의 중합체-이온성 착물과 토너 입자의 상호작용이 강하고 안정해야 한다.
- <85> 앞서 언급한 바와 같이, 유화 응집에 의해 형성된 수지 위의 유리된 카복실산 및 하이드록실 그룹은 본 발명의 중합체-이온성 착물 전하 조절제에 대한 우수한 친화력을 가질 수 있다. 유리된 카복실산 및 하이드록실 그룹의 친화를 위한 중합체-이온성 착물에 존재하는 이온의 양은, 착물을 형성하기 위해 첨가되는 금속 또는 비금속 이온의 양을 제어함으로써 조절할 수 있다. 따라서, 유리된 카복실산 및 하이드록실 그룹에 대한 중합체-이온성 착물 전하 조절제의 친화력은 조정이 가능하며, 이로써 본 발명의 중합체 전하 조절제는 상이한 형태의 토너와 함께 사용될 수 있다.
- <86> 전하 조절제로서 중합체-이온성 착물을 함유하는 토너 입자는 다른 수지 및 안료와의 뛰어난 상용성을 가질 수 있다. 생성된 토너 입자는 우수한 마찰전기 견고성(robustness), 예를 들면 균일한 마찰전기 전하를 유지하는 능력을 갖는다. 상기 균일한 마찰전기 전하를 유지하는 능력은 이러한 토너를 사용하는 장치에서 토너 불량 발생 횟수를 감소시키는 데 도움이 될 수 있고, 적합한 토너 입자를 획득하기 위한 추가의 공정 또는 다른 첨가제에 대한 요구를 감소시킴은 물론, 토너의 제조에 필요한 시간을 감소시킴으로써 토너에 대한 생산성을 높이고 단위 제조 비용(UMC)을 줄여준다.

- <87>     다른 첨가제
- <88>     토너와 함께 배합될 수 있는 추가의 임의의 첨가제로는 토너 조성물의 특성을 향상시키기 위한 임의의 첨가제가 포함된다. 표면 첨가제, 발색제 등이 포함된다. 세척 또는 건조 후 토너 조성물에 첨가될 수 있는 표면 첨가제로는 예를 들면 금속염, 지방산의 금속염, 콜로이드성 실리카, 금속 산화물, 티탄스트론튬 및 이들의 배합물 등이 포함되며, 이들 첨가제는 각각 토너의 중량에 대해 일반적으로 약 0.1 내지 약 10중량%, 특정 양태에서 약 0.5 내지 약 7중량%의 양으로 존재한다.
- <89>     본 발명의 라텍스를 사용하여 제조된 토너 입자는 약 1 $\mu$ m 내지 약 20 $\mu$ m, 특정 양태에서 약 2 $\mu$ m 및 약 15 $\mu$ m, 특정 양태에서 약 3 $\mu$ m 내지 약 7 $\mu$ m의 크기를 가질 수 있다. 본 발명의 토너 입자는 약 0.9 내지 약 0.99, 특정 양태에서 약 0.92 내지 약 0.98의 원형성을 가질 수 있다.
- <90>     본 발명의 방법에 따르면, 통상의 토너에 비해서 다음과 같은 여러 가지 이점을 갖는 토너 입자를 수득할 수 있다: (1) 입자의 마찰전기 대전의 견고성이 증가하여 토너 결함이 감소하고 기기 성능이 향상되며, (2) 현재의 응집/응고 공정에 주된 변화 없이 용이하게 수행되고, (3) 제조 시간 및 재가공의 필요를 감소시킴으로써 생산성을 증가시키고 단위 제조 비용(UMC)을 감소시킨다(품질 수율 향상).
- <91>     용도
- <92>     본 발명에 따른 토너는 프린터, 복사기 등을 포함하는 각종 영상화 장치에 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 토너는 영상화 공정, 특히 제로그래피 공정에서 우수하며, 뛰어난 영상 분해능, 허용가능한 신호 대 잡음비, 및 영상 균일성을 갖는 고품질의 칼라 영상을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 토너는 디지털 영상화 시스템 및 공정과 같은 전자사진 영상화 및 인쇄 공정에서도 선택될 수 있다.
- <93>     현상액 조성물은 본 발명의 방법으로 얻은 토너를 강철, 페라이트 등과 같은 피복된 캐리어를 포함하는 공지의 캐리어 입자와 함께 혼합함으로써 제조할 수 있다. 캐리어는 토너의 중량에 대해 약 2 내지 약 8중량%, 특정 양태에서 약 4 내지 약 6중량%의 양으로 존재할 수 있다. 캐리어 입자는 도전성 카본 블랙과 같은 도전성 성분이 내부에 분산된, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)와 같은 중합체 피복물을 갖는 코어도 포함할 수 있다. 캐리어 피복물은 메틸 실세스퀴옥산과 같은 실리콘 수지, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 같은 플루오로중합체, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 아크릴과 같은 마찰전기 시리즈에서 매우 근접하지 않은 수지들의 혼합물, 아크릴과 같은 열경화성 수지, 이들의 배합물 및 다른 공지의 성분들을 포함한다.
- <94>     현상은 방전 영역 현상을 통해 일어날 수 있다. 방전 영역 현상에서는 광수용체가 대전된 후, 현상될 영역이 방전된다. 현상 전계 및 토너 대전은 토너가 대전 영역에 의해 반발되어 방전 영역으로 끌어당겨지도록 이루어진다. 이러한 현상 공정은 레이저 스캐너에 사용된다.
- <95>     현상은 미국 특허 제2,874,063호에 개시된 자기 브러쉬 현상법에 의해 달성될 수 있다. 이 방법에서는 본 발명의 토너와 자기 캐리어 입자를 함유하는 현상제 재료를 자석에 의해서 운반한다. 자석의 자기장은 자기 캐리어를 브러쉬형으로 정렬시키고, 이 "자기 브러쉬"가 정전 영상을 함유한 광수용체의 표면과 접촉한다. 토너 입자는 정전 인력에 의해 브러쉬로부터 광수용체의 방전 영역의 정전 영상으로 끌어당겨져서 영상이 현상된다. 특정 양태에서는 현상제가 도전성 캐리어 입자를 포함하고 편향 자석 사이에서 캐리어 입자를 통해 광수용체로 전류를 전달할 수 있는 도전성 자기 브러쉬 공정이 사용된다.
- <96>     영상화
- <97>     본 발명의 토너는 영상화 방법에서도 사용된다. 이러한 방법으로는 예를 들면 상기 언급된 일부 특허 및 미국 특허 제4,265,990호, 제4,584,253호 및 제4,563,408호의 방법이 포함된다. 영상화 방법은 전자 인쇄 자기 영상 캐릭터 인식 장치에서 영상을 생성한 후, 본 발명의 토너 조성물로 영상을 현상하는 단계를 포함한다. 정전 수단에 의한 광도전성 재료의 표면에 영상을 생성하고 현상하는 방법은 잘 알려져 있다. 기본적인 제로그래피 공정은 균일한 정전 전하를 광도전성 절연층 위에 배치하는 단계, 층을 광 및 그림자 영상(shadow image)에 노출시켜서 광에 노출된 층의 영역 위의 전하를 방산시키는 단계, 및 얻어진 잠재적 정전 영상 위에 미분된 검전기 재료(예: 토너)를 침착시킴으로써 영상을 현상하는 단계를 포함한다. 토너는 통상적으로 전하를 보유한 층의 영역으로 끌어당겨짐으로써 잠재적 정전 영상에 상응하는 토너 영상을 형성할 것이다. 그런 다음 이 분말 영상을 종이와 같은 지지 표면에 전사할 수 있다. 이어서 전사된 영상을 열에 의해 지지 표면에 영구적으로 고정시킬 수 있다. 광도전성 층을 균일하게 대전시킨 후 층을 광 및 그림자 영상에 노출시켜서 잠재적 영상을 형성하는 대신에, 층을 영상 배치로 직접 대전시켜서 잠재적 영상을 형성할 수도 있다. 이어서, 분말

영상을 분말 영상 전사 없이 광도전성 층에 고정시킬 수 있다. 상술된 열 고정 단계 대신에 용매 또는 상부 피복 처리와 같은 다른 적합한 고정 수단을 사용할 수도 있다.

**도면의 간단한 설명**

<98> 도면은 대조용 토너와 비교한 본 발명의 토너의 마찰전기 전하를 밀링 시간의 함수로서 나타낸 그래프이다.

**도면**

**도면1**

