



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월05일
 (11) 등록번호 10-1426120
 (24) 등록일자 2014년07월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G03G 9/09 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0054446
 (22) 출원일자 2011년06월07일
 심사청구일자 2012년06월07일
 (65) 공개번호 10-2011-0136706
 (43) 공개일자 2011년12월21일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-135807 2010년06월15일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2003255586 A*
 JP4181603 B2*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 캐논 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
 (72) 발명자
 이소노 나오야
 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
 캐논 가부시끼가이샤 내
 노나카 가즈유키
 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
 캐논 가부시끼가이샤 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 장수길, 박충범

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 오상균

(54) 발명의 명칭 **토너의 제조 방법**

(57) 요약

토너를 안정적으로 제조하는 방법이 제공된다. 본 방법은 착색제 분산액 내의 재료 분산을 장기에 걸쳐 안정시키고, 재료의 편석을 억제함으로써, 토너 내의 착색제의 분산을 더 미세하고 더 균일하게 하며, 또한 토너의 입경 분포가 샤프한 토너를 제조한다. 상기 토너의 제조 방법은 안료-함유 착색제, 및 수지 용해액 또는 중합성 단량체를 함유하는 혼합액에 상기 안료-함유 착색제를 분산시켜 착색제 분산액을 얻는 착색제 분산 공정을 적어도 포함하고, 상기 혼합액은 비이온성 계면활성제를 함유하고, 상기 비이온성 계면활성제는 적어도 옥시알킬렌기를 갖고 친수-친유 균형값(HLB값)이 9.0 이상, 17.0 이하이다.

(72) 발명자

하시모토 야스히로

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

스기야마 아끼라

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

테루이 유타이

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

안료-함유 착색제, 및 수지 용해액 또는 중합성 단량체를 함유하는 혼합액에 상기 안료-함유 착색제를 분산시켜 착색제 분산액을 얻는 착색제 분산 공정을 적어도 포함하고,

상기 혼합액은 비이온성 계면활성제를 함유하고,

상기 비이온성 계면활성제는 적어도 옥시알킬렌기를 갖고 친수-친유 균형값(HLB값)이 9.0 이상, 17.0 이하이며,

상기 착색제를 분산시키는 분산 매체가 중합성 단량체이고,

상기 착색제 분산 공정에서 얻어진 착색제 분산액을 수성 매체에 현탁시키고, 과립화하고, 과립화된 착색제 분산액에 포함되는 상기 중합성 단량체를 중합하는 중합 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는,

토너의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 비이온성 계면활성제는 폴리알킬렌 글리콜형으로 분류되는 비이온성 계면활성제인, 토너의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 비이온성 계면활성제는 고급 알콜 알킬렌 옥시드 부가물 또는 지방산 알킬렌 옥시드 부가물인, 토너의 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 비이온성 계면활성제는 옥시프로필렌기를 갖는, 토너의 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 혼합액 내 비이온성 계면활성제의 함량이 상기 수지 용해액 또는 중합성 단량체 100 질량부 당 0.03 질량부 이상, 0.50 질량부 이하인, 토너의 제조 방법.

청구항 6

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 화상 형성 방법, 예컨대 전자사진법, 정전기록법, 자기기록법, 토너 제트법에 있어서 정전 잠상을 가시화하는데 사용되는 토너의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 예를 들어, 전자사진법에서와 같이 정전 잠상을 통해 화상 정보를 가시화하는 기술은, 다양한 분야, 예를 들어 복사기, 프린터 등에서 광범위하게 사용되고 있다. 기술의 발전과 함께 이용 분야도 또한 넓어져 전자사진 장치의 매우 다양해졌고, 다양한 유형의 부가가치, 예컨대 고화질화 및 내구성과 정착성의 개선이 요구되어 왔다.

[0003] 상기 배경으로부터, 최근 전자사진법(장치)에 사용되는 토너는 기능 분리 구조를 선호하게 되었고, 토너 제조의 주류는 비교적 용이하게 부가가치를 제공할 수 있는 습식법이 되었다. 습식 토너의 경우 각 회사에 의해 다양한 방식이 검토되어 왔고, 토너를 구성하는 재료의 기능 및 바람직한 토너 입자 형상에 따라, 현탁중합법, 유화중합법 및 용해현탁법과 같은 제조 방법이 제안되어 있다.

[0004] 예를 들어, 현탁중합법 및 용해현탁법에서는, 토너를 구성하는 착색제 분산액을 액상 분산 매체 내에서 고속 교반 장치를 사용하여 과립화하여 바람직한 입경을 갖는 액적을 얻는다. 그 다음, 현탁중합법에서는 중합 공정을

수행함으로써 그리고 용해현탁법에서는 용매를 제거함으로써 토너 입자 분산액을 얻는다. 그 후, 토너 입자 분산액으로부터 습윤 토너 입자의 케이크를 분리하고, 분쇄 및 건조에 의해 토너 입자를 얻는다. 그 다음, 필요에 따라 분류를 행하고, 소정의 첨가제를 첨가하여 토너를 제조한다. 이러한 유형의 제조 방법은 높은 내구성과 높은 현상성의 양립을 도모하기 쉽고, 기능 분리형의 코어-셸 구조를 갖는 토너를 제공할 수 있다.

- [0005] 코어-셸 구조를 더 치밀하게 설계하고 토너의 미소압축 경도를 규정함으로써, 정착성 및 전사성을 개선시킨 토너가 개시되어 있다(예를 들어, 일본 특허공개 공보 제2008-145950호).
- [0006] 또한, 내구성을 잃지 않고 저온 정착성 및 향상된 광택성을 가능하게 하는 방법이 개시되어 있는데, 이는 저분자량 성분을 첨가하여 코어의 분자량 분포를 제어함으로써 달성된다(예를 들어, 일본 특허공개 공보 제2007-41503호).
- [0007] 상기 방법들에 의해 바람직한 기능을 토너에 추가하는 것이 가능해지고, 성능이 비약적으로 개선되었다. 다른 한편으로는, 시장의 높아지는 요구를 충족하는 전자사진 장치를 제공하기 위하여, 개개의 장치에 맞춘 토너의 설계가 필요하게 되어, 다품종 생산을 피할 수 없게 되었다. 이로 인해, 품종 변환에 기인하는 장기적인 방치에도 견딜 수 있는 안정성이 상기 착색제 분산액에도 요구되게 되었다.
- [0008] 그러나, 종래의 제조 방법은 착색제 분산액의 장기 안정성에 있어서 약간 문제가 있고, 장기 방치하는 동안 착색제 분산액 내의 재료의 편석이 다소 발생한다는 문제가 있다. 이로 인해, 현 시점에서는 착색제 분산 혼합액을 장기간 방치한 후에 제조한 토너 입자는 입경 분포가 흐트러져, 내구성 및 현상성이 떨어진다는 문제가 발생한다.
- [0009] 또한, 상기 언급한 기능 분리를 실행하는데 필요한 제조 공정은 과거에 비하여 더 복잡하고, 개개의 제조 공정에서 정체가 일어날 수 있다. 이러한 상황에 있어서도, 착색제 분산 혼합액을 양호한 분산 상태를 통해 안정시키는 것이 중요한 과제이다.
- [0010] 다품종의 토너를 안정하게 생산한다는 점에서는 아직 문제를 포함하고 있고, 착색제 분산 혼합액의 고도의 분산 안정화를 제공하는 기술의 확립이 강하게 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상기 배경 기술에 나타난 문제를 해결하는 토너의 제조 방법을 제공한다. 즉, 본 발명은 착색제 분산액 내의 착색제의 분산을 장기에 걸쳐 안정화시키고 착색제의 편석을 억제시키는 토너를 안정적으로 제조하는 방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명은 또한 착색제가 토너 내에 더 미세하고 더 균일하게 분산되고, 현상성이 우수하고 안정한 화상 농도를 제공하는 토너를 종래의 방법 이상으로 효율적으로 안정적으로 제조하는 방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명은 또한 입경 분포가 샤프한 토너를 안정적으로 제조하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명자들은 상기 나타난 과제를 해결하기 위하여 주의를 기울여 조사한 결과, 이하의 방법에 의하면 상기 과제들에 의해 요구되는 성능을 제공하는 토너가 얻어짐을 발견하였다. 본 발명은 그 결과로 달성되었다.
- [0015] 즉, 본 발명은 안료-함유 착색제, 및 수지 용해액 또는 중합성 단량체를 함유하는 혼합액에 상기 안료-함유 착색제를 분산시켜 착색제 분산액을 얻는 착색제 분산 공정을 적어도 포함하고, 상기 혼합액은 비이온성 계면활성제를 함유하고, 상기 비이온성 계면활성제는 적어도 옥시알킬렌기를 갖고 친수-친유 균형값(HLB값)이 9.0 이상, 17.0 이하인, 토너의 제조 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 의해, 장기 방치하는 동안 발생할 수 있는 착색제 분산액 내의 착색제의 침강 및 응집이 억제되고, 토너 내 착색제의 분산을 더 균일하게 하는 것이 가능하다. 또한, 장기 방치 후의 제조에 있어서도, 착색제 분산액 내의 출발 재료의 균일화 증가에 의해 샤프한 입경 분포를 갖는 토너 입자를 제조하는 것이 가능하다. 게다가, 우수한 내구성, 내노화성 및 현상성을 갖는 토너 입자를 안정적으로 제조할 수 있다.

[0017] 본 발명의 추가 특징은 예시적인 실시양태의 하기 설명을 보면 분명해질 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명의 토너의 제조 방법(이하, 간단하게 본 발명의 제조 방법이라고도 함)은, 안료-함유 착색제, 및 수지 용해액 또는 중합성 단량체를 함유하는 혼합액에 상기 안료-함유 착색제를 분산시켜 착색제 분산액을 얻는 착색제 분산 공정을 적어도 포함하고, 상기 혼합액은 비이온성 계면활성제를 함유하고, 상기 비이온성 계면활성제는 적어도 옥시알킬렌기를 갖고 친수-친유 균형값(HLB값)이 9.0 이상, 17.0 이하인, 토너의 제조 방법이다.
- [0019] 안료-함유 착색제, 및 수지 용해액 또는 중합성 단량체를 함유하는 혼합액 내에, 상기 특성을 갖는 비이온성 계면활성제의 존재하에 상기 착색제를 분산시킴으로써, 장기간 방치된 후에도 상기 착색제가 수지 용해액 또는 중합성 단량체 내에서, 즉 상기 착색제 분산액 내에서 응집 및/또는 침강하는 것이 억제될 수 있다. 그 결과, 상기 착색제 분산액이 장기간 방치된 후에, 상기 착색제 분산액을 사용하여 토너가 제조된 경우에 있어서도 내구성 및 현상성이 양호한 토너를 안정하게 제조할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 상세한 발현 메커니즘은 분명하지는 않지만, 본 발명자들은 이하와 같이 제안한다. 본 발명이 필요로 하는 비이온성 계면활성제는 옥시알킬렌기를 갖는데, 이는 안료 표면에 산재하는 극성 부분에 흡착한다. 이것이 재응집을 억제하고, 안료의 침강 및 분리를 방지하는 것으로 생각된다. 또한, 비이온성 계면활성제의 친수-친유 균형을 나타내는 HLB값도 중요하다. 안료가, 오일 층, 즉 수지 용해액 또는 중합성 단량체 내에서 안정한 분산 상태를 유지하기 위하여는 상기 규정한 범위인 것이 필수적이다.
- [0021] HLB값이 9.0 미만인 경우, 비이온성 계면활성제 내의 친유성 기의 영향이 강하여, 안료 표면의 흡착을 방해하므로 본 발명의 효과가 얻어지기 어렵다. 반면에, HLB값이 17.0보다 큰 경우, 비이온성 계면활성제에 의해 제공되는 친수성의 영향이 너무 강하므로, 그 결과 파립화하는 동안 유화 입자가 생성되어, 화상 결함, 예를 들어 현상 줄무늬, 및 현상 부재의 오염에 의한 포깅(fogging)이 발생하기 쉽다. 본 발명의 효과를 더 지속적으로 달성하는 관점으로부터, 상기 HLB값의 더 바람직한 범위는 10.0 이상, 16.0 이하이고, 훨씬 더 바람직한 범위는 10.5 이상, 15.0 이하이다.
- [0022] 비이온성 계면활성제는 일반적으로 일본 경제산업성에 의한 잡화 공업품 품질표시 규정에 따라 분류된 비이온계 계면활성제에 속하는 물질을 말한다.
- [0023] 본 발명에 사용되는 비이온성 계면활성제는, 옥시알킬렌기를 갖고 HLB값이 상기 범위를 만족시키는 비이온성 계면활성제이고, 특히 한정되지 않는다. 그러나, 폴리알킬렌 글리콜형으로 분류되는 비이온성 계면활성제가 바람직하다. 폴리알킬렌 글리콜형 계면활성제의 예로는 고급 알콜 알킬렌 옥시드 부가물, 알킬페놀 알킬렌 옥시드 부가물, 지방산 알킬렌 옥시드 부가물, 및 다가 알콜과 지방산의 에스테르의 알킬렌 옥시드 부가물을 들 수 있다. 그 중에서도, 고급 알콜 알킬렌 옥시드 부가물 및 지방산 알킬렌 옥시드 부가물이 특히 바람직하다.
- [0024] 여기에서, 상기 옥시알킬렌 및 알킬렌 옥시드는 바람직하게는 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드, 또는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 둘다이다. 이 알킬렌 옥시드의 평균 부가 몰수는 바람직하게는 3 이상, 20 이하이고, 더 바람직하게는 5 이상, 15 이하이다.
- [0025] 상기 고급 알콜 알킬렌 옥시드 부가물의 고급 알콜은 바람직하게는 탄소수 4 이상, 34 이하이고, 더 바람직하게는 탄소수 8 이상, 30 이하이다.
- [0026] 상기 지방산 알킬렌 옥시드 부가물의 지방산은 바람직하게는 탄소수 4 이상, 34 이하이고, 더 바람직하게는 탄소수 8 이상, 30 이하이다.
- [0027] 상기 알킬페놀 알킬렌 옥시드 부가물의 알킬은 바람직하게는 탄소수 5 이상, 20 이하이고, 더 바람직하게는 탄소수 8 이상, 15 이하이다.
- [0028] 상기 다가 알콜과 지방산의 에스테르의 알킬렌 옥시드 부가물의 경우, 지방산은 바람직하게는 탄소수 8 이상, 34 이하이고, 더 바람직하게는 탄소수 12 이상, 30 이하이다. 다가 알콜은 바람직하게는 소르비톨 또는 에리트리톨이다.
- [0029] 본 발명에 의해 사용되는 비이온성 계면활성제는 옥시알킬렌기를 함유하여야 하고, 더 바람직하게는 옥시알킬렌 기로서 옥시에틸렌기 및 옥시프로필렌기 둘다를 함유한다. 옥시에틸렌기의 극성 부분인 친수성 부분 및 옥시프로필렌기의 친유성 부분이, 수지 용해액 또는 중합성 단량체 내 착색제의 분산성을 개선시키고 고착색력의 발생을 촉진하는 상승효과를 일으킨다.

- [0030] 상기 옥시알킬렌기의 옥시에틸렌기(EO)의 부가 몰수 대 옥시프로필렌기(PO)의 부가 몰수의 비, 즉 EO:PO는 바람직하게는 50:1 내지 1:1, 더 바람직하게는 20:1 내지 2:1이다.
- [0031] 상기 혼합액 내 비이온성 계면활성제의 함량은 바람직하게는 수지 용해액에 존재하는 중합성 단량체 또는 수지 100 질량부 당 0.03 질량부 이상, 0.50 질량부 이하로 고려된다. 함량이 상기 범위 내에 있으면, 본 발명의 효과가 충분히 얻어진다. 또한, 이 범위가 만족되면, 비이온성 계면활성제의 존재에 기인하는 토너 입자의 흡습성의 증가를 억제할 수 있다. 이 함량의 더 바람직한 범위는 0.05 질량부 이상, 0.40 질량부 이하이다.
- [0032] 본 발명에 규정된 비이온성 계면활성제는 2종 이상의 비이온성 계면활성제의 혼합물일 수도 있다. 이 경우, 본 발명에 규정된 비이온성 계면활성제의 총량이 상기 주어진 함량 범위를 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0033] 본 발명의 제조 방법은, 안료-함유 착색제, 및 수지 용해액 또는 중합성 단량체를 함유하는 혼합액에 상기 안료-함유 착색제를 분산시킴으로써 착색제 분산액을 얻는 착색제 분산 공정을 포함하고, 상기 제조 방법에서 기타 공정은 특히 한정되는 것은 없다. 상기 착색제 분산 공정을 포함하는 토너의 제조 방법은 중합성 단량체를 사용하는 현탁중합법 및 수지 용해액을 사용하는 용해현탁법을 예시할 수 있다.
- [0034] 상기 수지 용해액은 수지가 용매에 용해된 균일한 혼합물을 의미한다.
- [0035] 전술한 바와 같이, 본 발명은 안료-함유 착색제, 및 수지 용해액 또는 중합성 단량체를 포함하는 혼합액에, 옥시알킬렌기를 갖고 HLB값이 9.0 이상, 17.0 이하인 비이온성 계면활성제를 투입하고, 이 비이온성 계면활성제의 존재하에 착색제를 분산시켜 상기 착색제 분산액을 얻는 착색제 분산 공정을 특징으로 한다.
- [0036] 착색제 분산 공정에서 착색제를 분산시키기 위하여 공지의 분산기가 사용될 수 있다. 매체 분산 방식의 경우, 예를 들면 신코-판텍 컴퍼니 리미티드(Shinko-Pantec Co., Ltd.)(현 코벨코 판테크 컴퍼니 리미티드(Kobelco Pantech Co., Ltd.))의 코볼 밀(CoBall Mill), 신마루 엔터프라이즈스 코포레이션(Shinmaru Enterprises Corporation)의 다이노-밀(Dyno-Mill), 고토부키 인더스트리즈 컴퍼니 리미티드(Kotobuki Industries Co., Ltd.)의 아펙스 밀(Apex Mill), 미쓰이 마이닝 컴퍼니 리미티드(Mitsui Mining Co., Ltd.)(현 닛폰 코크 앤 엔지니어링 컴퍼니 리미티드(Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.))의 연속 어트라이터(attritor), 미쓰이 마이닝 컴퍼니 리미티드의 헨디 밀(Handy Mill), 미쓰이 마이닝 컴퍼니 리미티드의 SC 밀, 및 아시자와 파인테크 리미티드(Ashizawa Finetech Ltd.)의 스타 밀 LMZ(Star Mill LMZ) 및 스타 밀 ZRS(Star Mill ZRS)이다. 고전단 분산 방식의 경우, 예를 들면 도쿠슈 기카 고교 컴퍼니 리미티드(Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.)(현 프리믹스 코포레이션(PRIMIX Corporation))의 필믹스(FILMICS), M 테크니크 컴퍼니 리미티드(M Technique Co., Ltd.)의 SS5, 퍼시픽 머쉬너리 앤 엔지니어링 컴퍼니 리미티드(Pacific Machinery & Engineering Co., Ltd.)의 카비트론(Cavitron), 에바라 코포레이션(Ebara Corporation)의 에바라 마일더(Ebara Milder), 및 IKA의 DRS-2 및 DRS-2000이다. 고압 분산 방식의 경우, 예를 들면 스키노 머신 리미티드(Sugino Machine Limited)의 알티마이저(Altimizer) 및 나노마이저 인코포레이티드(Nanomizer Inc.)의 나노메이커(Nanomaker) 및 나노마이저(Nanomizer)이다. 그러나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0037] 또한, 상이한 분산 방식을 사용하는 분산기를 동일한 순환 라인에 직렬로 혼입하여 액체 매체와 착색제의 혼합물을 처리하는 것이 바람직한데, 이는 하나의 분산 방식에 의해 처리하는 것 또는 복수의 분산 방식을 사용하여 회분식으로 처리하는 방식에 비해 더 양호한 분산 상태를 제공하기 때문이다.
- [0038] 이하에 본 발명의 제조 방법에 있어서 가장 바람직하게 사용되는 현탁중합법을 예시하여 토너의 제조 방법을 설명한다.
- [0039] 착색제 분산액은 본 발명에서 다음과 같이 제조될 수 있다: 전술한 분산기를 사용하여, 안료-함유 착색제를 중합성 단량체 내에 1차 분산시킨 후, 필요에 따라 이형제, 하전 제어제, 중합 개시제, 기타 첨가제, 및 1차 분산시에 중합성 단량체의 일부만을 사용한 경우에는 임의의 잔여 중합성 단량체를 순차적으로 첨가하여 혼합액을 제조하고, 이 혼합액에, 예를 들어 균질화기, 초음파 분산기 등을 사용하여 안료-함유 착색제를 균일하게 분산한다. 비이온성 계면활성제의 첨가 시기에 대하여는, 안료-함유 착색제의 1차 분산이 수행될 때 또는 상기 혼합액에 안료-함유 착색제가 분산될 때, 비이온성 계면활성제가 첨가될 수 있다. 착색제 분산액의 장기 안정성을 추가로 개선하기 위하여는, 착색제의 1차 분산을 수행하는 동안 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 현탁중합법에 의해 토너를 제조하는 경우에 있어서 비이온성 계면활성제의 첨가 시기에 대하여 기술하였지만, 용해현탁법에 의해 토너를 제조하는 경우도 동일하고, 사실 비이온성 계면활성제의 첨가에는 어느 시기나 사용할 수 있다.

- [0040] 그 다음, 상기 착색제 분산 공정에서 제조된 착색제 분산액은 분산 안정제를 함유하는 수성 매체 내에 통상의 교반기 또는 클리어믹스(Clearmix), 호모믹서(homomixer), 균질화기 등을 사용하여 현탁시키고, 바람직한 토너 입도를 제공하도록 과립화한다(과립화 공정). 이 과립화 공정에서, 교반 속도 및 시간을 조절함으로써 입자의 입경을 조절할 수 있다.
- [0041] 과립화 공정 후, 수성 매체 내에서 중합성 단량체를 중합하는 중합 공정을 거친다. 이 중합 공정의 중합 조건에 공지의 조건을 채용할 수 있고, 중합은 바람직하게는 40 °C 이상, 일반적으로는 50 °C 이상, 90 °C 이하의 온도를 설정하여 수행한다. 또한, 온도를 중합 반응 후반에 승온시킬 수 있고, 예를 들어 토너 정착시에 냄새를 발생시킬 수 있는 미반응 중합성 단량체 및 부생성물을 제거하기 위하여, 반응 후반 또는 반응 종료 후에 수성 매체의 일부를 증류 제거할 수 있다. 중합 공정 후, 세척, 여과 및 건조에 의해 토너 입자가 얻어진다.
- [0042] 필요에 따라, 얻어진 토너 입자의 입경 분포는 분류 공정에 의해 조절될 수 있다. 필요에 따라, 예를 들어 무기 미립자 및 유기 미립자 등으로 구성되는 외부 첨가제를 첨가하여 토너를 얻는다.
- [0043] 전술한 현탁중합법에 사용하기에 적합한 바람직한 중합성 단량체는 라디칼 중합가능한 비닐계 중합성 단량체이다. 이 비닐계 중합성 단량체로서 일관능성 중합성 단량체 또는 다관능성 중합성 단량체를 사용할 수 있다.
- [0044] 상기 일관능성 중합성 단량체의 예로는 스티렌 및 스티렌 유도체류, 예컨대 α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, *o*-메틸스티렌, *m*-메틸스티렌, *p*-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, *p*-*n*-부틸스티렌, *p*-*tert*-부틸스티렌, *p*-*n*-헥실스티렌, *p*-*n*-옥틸스티렌, *p*-*n*-노닐스티렌, *p*-*n*-데실스티렌, *p*-*n*-도데실스티렌, *p*-메톡시스티렌 및 *p*-페닐스티렌; 아크릴계 중합성 단량체류, 예컨대 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, *n*-프로필 아크릴레이트, 이소-프로필 아크릴레이트, *n*-부틸 아크릴레이트, 이소-부틸 아크릴레이트, *tert*-부틸 아크릴레이트, *n*-아밀 아크릴레이트, *n*-헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, *n*-옥틸 아크릴레이트, *n*-노닐 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 디메틸 포스페이트 에틸 아크릴레이트, 디에틸 포스페이트 에틸 아크릴레이트, 디부틸 포스페이트 에틸 아크릴레이트 및 2-벤조일옥시에틸 아크릴레이트; 메타크릴계 중합성 단량체류, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, *n*-프로필 메타크릴레이트, 이소-프로필 메타크릴레이트, *n*-부틸 메타크릴레이트, 이소-부틸 메타크릴레이트, *tert*-부틸 메타크릴레이트, *n*-아밀 메타크릴레이트, *n*-헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, *n*-옥틸 메타크릴레이트, *n*-노닐 메타크릴레이트, 디에틸 포스페이트 에틸 메타크릴레이트 및 디부틸 포스페이트 에틸 메타크릴레이트; 비닐 에스테르류, 예컨대 메틸렌 지방족 모노카르복실산 에스테르, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 벤조에이트 및 비닐 포르메이트; 비닐 에테르류, 예컨대 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르 및 비닐 이소부틸 에테르; 및 비닐 케톤류, 예컨대 비닐 메틸 케톤, 비닐 헥실 케톤 및 비닐 이소프로필 케톤을 들 수 있다.
- [0045] 상기 다관능성 중합성 단량체의 예로는 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 2,2'-비스(4-아크릴옥시디에톡시)페닐)프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라메틸올메탄 테트라아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 2,2'-비스(4-(메타크릴옥시디에톡시)페닐)프로판, 2,2'-비스(4-(메타크릴옥시폴리에톡시)페닐)프로판, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 테트라메틸올메탄 테트라메타크릴레이트, 디비닐벤젠, 디비닐나프탈렌, 디비닐 에테르 및 4,4'-디비닐비페닐을 들 수 있다.
- [0046] 상기 일관능성 중합성 단량체를 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있거나, 또는 상기 일관능성 중합성 단량체와 다관능성 중합성 단량체를 조합하여 사용할 수 있거나, 또는 다관능성 중합성 단량체를 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 전술한 단량체 중에서도, 스티렌 또는 스티렌 유도체를 단독으로 또는 이들의 혼합물로서 사용하거나, 또는 스티렌 또는 스티렌 유도체를, 스티렌 또는 스티렌 유도체 이외의 단량체와 혼합하여 사용하는 것이, 토너의 내구성 및 현상성 특징의 관점에서 바람직하다.
- [0047] 중합성 단량체의 중합을 수행하는 경우에 다양한 가교제를 사용할 수도 있다. 전술한 다관능성 중합성 단량체 외에, 가교제의 예로는 다관능성 화합물, 예컨대 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0048] 현탁중합법과 같이, 수성 매체를 사용하는 중합법의 경우에, 전술한 혼합액에 바람직하게는 극성 수지를 첨가한

다. 극성 수지의 첨가는 이형제의 내포화를 촉진할 수 있다.

- [0049] 수성 매체에 현탁된 착색제 분산액에 극성 수지가 존재하는 경우, 물에 대한 친화성의 차이로 인하여, 극성 수지가 수성 매체와 착색제 분산액의 계면 부근으로 쉽게 이동함으로써 토너 입자의 표면에 극성 수지가 편재하게 된다. 그 결과, 토너 입자는 코어-셸 구조를 갖고, 이형제 함량이 높은 경우에서도 이형제는 우수한 내포화 거동을 띤다.
- [0050] 또한, 셸에 사용되는 극성 수지에 고용점의 극성 수지를 선택하면, 저온 정착을 목적으로 하여 결착 수지를 보다 저온에서 용융시킨 경우에서도, 보존 중에 블로킹(blocking)과 같은 문제의 발생을 억제할 수 있다.
- [0051] 상기 폴리에스테르계 수지는 하기에 기술하는 산 성분 단량체와 하기에 기술하는 알콜 성분 단량체를 중축합함으로써 제공되는 폴리에스테르계 수지일 수 있다.
- [0052] 산 성분 단량체의 예로는 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 푸마르산, 말레산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 캄포르산, 시클로헥산디카르복실산, 트리멜리트산 등을 들 수 있다.
- [0053] 알콜 성분 단량체의 예로는 알킬렌 글리콜류, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜 및 1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산, 및 폴리알킬렌 글리콜류, 비스페놀 A, 수소화된 비스페놀, 비스페놀 A의 에틸렌 옥시드 부가물, 비스페놀 A의 프로필렌 옥시드 부가물, 글리세롤, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨을 들 수 있다.
- [0054] 극성 수지 함량은 바람직하게는 중합성 단량체 100 질량부 당 1.00 질량부 이상, 20.00 질량부 이하이고, 더 바람직하게는 중합성 단량체 100 질량부 당 2.00 질량부 이상, 10.00 질량부 이하이다.
- [0055] 토너의 내블로킹성, 다수매 내구성, 저온 정착성 및 내오프셋성의 점에서, 임의로 첨가되는 이형제로는 실온에서 고체인 왁스가 바람직하게 사용된다. 예를 들어, 탄화수소 왁스, 예컨대 파라핀 왁스, 폴리올레핀 왁스, 미정질 왁스 및 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch) 왁스, 및 폴리메틸렌 왁스, 아마이드 왁스, 고급 지방산, 장쇄 알콜, 에스테르 왁스 및 이들의 유도체, 예컨대 그라프트 화합물 및 블록 화합물이다. 왁스는 저분자량 성분이 제거되어 시차 주사 열량계에 의해 얻어지는 흡열 곡선의 최대 흡열 피크가 샤프한 것이 바람직하다.
- [0056] 이들 중, 시차 주사 열량계에 의해 얻어지는 최대 흡열 피크로 표시되는 용점이 60 °C 이상인 왁스가 바람직하게 사용된다. 이 용점은, 30 °C 내지 200 °C의 측정 온도 범위 및 10 °C/min의 승온 속도를 사용하여, 상온/상습 환경(25 °C/60 %)에서 2번째의 승온 공정 동안 30 °C 내지 200 °C의 온도 범위의 DSC 곡선에서 흡열 주 피크의 피크 온도의 값이다. 예를 들어, TA 인스트루먼트즈(TA Instruments)의 모델 MDSC-2920 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정을 수행할 수 있다.
- [0057] 이 왁스는 바람직하게는 JIS K 2235(1991)에 규정된 시험 방법에 근거하여 25 °C에서 측정될 때 침입도가 10 이하인 것이 분산의 용이성의 관점에서 바람직하다.
- [0058] 이형제 함량은 바람직하게는 중합성 단량체 또는 결착 수지 100 질량부 당 1 질량부 이상, 50 질량부 이하이고, 더 바람직하게는 중합성 단량체 또는 결착 수지 100 질량부 당 4 질량부 이상, 40 질량부 이하이다.
- [0059] 본 발명에 사용되는 착색제는 안료를 함유하여야 하고, 안료와 조합으로 사용되고/사용되거나 염료와 조합으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 이하의 유기 안료, 유기 염료 및 무기 안료이다.
- [0060] 시안계 착색제인 유기 안료 및 유기 염료의 예로는 구리 프탈로시아닌 화합물 및 이들의 유도체, 안트라퀴논 화합물, 및 염기 염료 레이크 화합물을 들 수 있다. 다음은 구체적인 예이다: C. I. 피그먼트 블루 1, C. I. 피그먼트 블루 7, C. I. 피그먼트 블루 15, C. I. 피그먼트 블루 15:1, C. I. 피그먼트 블루 15:2, C. I. 피그먼트 블루 15:3, C. I. 피그먼트 블루 15:4, C. I. 피그먼트 블루 60, C. I. 피그먼트 블루 62 및 C. I. 피그먼트 블루.
- [0061] 마젠타계 착색제인 유기 안료 및 유기 염기의 예로는 축합 아조 화합물, 디케토피롤로피롤 화합물, 안트라퀴논, 퀴나크리논 화합물, 염기 염료 레이크 화합물, 나프톨 화합물, 벤즈이미다졸론 화합물, 티오인디고 화합물 및 페릴렌 화합물을 들 수 있다. 다음은 구체적인 예이다: C. I. 피그먼트 레드 2, C. I. 피그먼트 레드 3, C. I. 피그먼트 레드 5, C. I. 피그먼트 레드 6, C. I. 피그먼트 레드 7, C. I. 피그먼트 바이올렛 19, C. I. 피그먼트 레드 23, C. I. 피그먼트 레드 48:2, C. I. 피그먼트 레드 48:3, C. I. 피그먼트 레드 48:4, C. I. 피그먼트 레드 57:1, C. I. 피그먼트 레드 81:1, C. I. 피그먼트 레드 122, C. I. 피그먼트 레드 144, C. I. 피그먼트

트 레드 146, C. I. 피그먼트 레드 150, C. I. 피그먼트 레드 166, C. I. 피그먼트 레드 169, C. I. 피그먼트 레드 177, C. I. 피그먼트 레드 184, C. I. 피그먼트 레드 185, C. I. 피그먼트 레드 202, C. I. 피그먼트 레드 206, C. I. 피그먼트 레드 220, C. I. 피그먼트 레드 221 및 C. I. 피그먼트 레드 254.

[0062] 옐로우계 착색제인 유기 안료 및 유기 염료의 예로는 축합 아조 화합물, 이소인돌리논 화합물, 안트라퀴논 화합물, 아조-금속 착체, 메틴 화합물 및 알릴아미드 화합물로 대표되는 화합물을 들 수 있다. 다음은 구체적인 예이다: C. I. 피그먼트 옐로우 12, C. I. 피그먼트 옐로우 13, C. I. 피그먼트 옐로우 14, C. I. 피그먼트 옐로우 15, C. I. 피그먼트 옐로우 17, C. I. 피그먼트 옐로우 62, C. I. 피그먼트 옐로우 74, C. I. 피그먼트 옐로우 83, C. I. 피그먼트 옐로우 93, C. I. 피그먼트 옐로우 94, C. I. 피그먼트 옐로우 95, C. I. 피그먼트 옐로우 97, C. I. 피그먼트 옐로우 109, C. I. 피그먼트 옐로우 110, C. I. 피그먼트 옐로우 111, C. I. 피그먼트 옐로우 120, C. I. 피그먼트 옐로우 127, C. I. 피그먼트 옐로우 128, C. I. 피그먼트 옐로우 129, C. I. 피그먼트 옐로우 147, C. I. 피그먼트 옐로우 151, C. I. 피그먼트 옐로우 154, C. I. 피그먼트 옐로우 155, C. I. 피그먼트 옐로우 168, C. I. 피그먼트 옐로우 174, C. I. 피그먼트 옐로우 175, C. I. 피그먼트 옐로우 176, C. I. 피그먼트 옐로우 180, C. I. 피그먼트 옐로우 181, C. I. 피그먼트 옐로우 191 및 C. I. 피그먼트 옐로우 194.

[0063] 블랙계 착색제의 예로는 카본블랙, 및 상기 옐로우계 착색제, 마젠타계 착색제 및 시안계 착색제를 혼합하여 검정색을 제공함으로써 얻어지는 블랙계 착색제를 들 수 있다.

[0064] 이들 착색제는 단독으로 사용할 수 있거나, 또는 이들 착색제의 혼합물을 사용할 수 있고; 고용체의 형태로 사용될 수도 있다. 본 발명에 사용되는 착색제는 색상각, 채도, 명도, 내광성, OHP 투명성, 토너 내의 분산성의 점에서 선택된다.

[0065] 착색제는 바람직하게는 중합성 단량체 또는 결착 수지 100 질량부 당 1 내지 20 질량부로 첨가하여 사용된다.

[0066] 현탁중합법을 사용하여 토너 입자를 얻는 경우에는, 착색제가 중합을 저해하는 능력 및 착색제가 수성상으로 이동하는 능력에 대하여 주의하여야 하고, 바람직하게는 중합을 저해하는 능력이 없는 물질을 사용하는 소수성 처리를 미리 착색제에 행한다. 특히, 염료계 착색제 및 카본블랙은 중합을 저해하는 능력을 갖고 있는 것이 많으므로, 사용시에 주의해야 한다. 염료계 착색제를 처리하는 바람직한 방법의 예에서, 중합성 단량체를 염료의 존재하에 미리 중합한 다음, 얻어진 착색된 중합체를 중합성 단량체 조성물에 첨가한다.

[0067] 카본블랙에 대해서는, 상기 염료에 대해 상기한 바와 동일한 처리 외에, 카본블랙의 표면 관능기와 반응하는 물질, 예를 들어 폴리오르가노실록산을 사용하여 처리할 수 있다.

[0068] 임의로 첨가되는 하전 제어제로서 공지의 하전 제어제를 사용할 수 있는데, 바람직한 하전 억제제는 특히 대전 속도가 빠르고 특정 또는 소정 또는 일정한 대전량을 안정하게 유지시킬 수 있다. 게다가, 토너 입자를 현탁중합법에 의해 제조하는 경우, 특히 바람직한 하전 제어제는 중합을 저해하는 능력이 거의 없고, 수성 매체에 가용화되는 물질이 실질적으로 없을 것이다. 하전 제어제는 단독으로 첨가될 수 있거나, 또는 2종 이상의 하전 제어제의 조합물로 첨가될 수 있다.

[0069] 토너를 음 하전성으로 제어하는 하전 제어제의 예로는 모노아조-금속 화합물, 아세틸아세톤-금속 화합물, 및 방향족 히드록시카르복실산, 방향족 디카르복실산, 히드록시카르복실산 및 디카르복실산의 금속 화합물을 들 수 있다. 또한, 방향족 히드록시카르복실산, 방향족 모노- 및 폴리-카르복실산 및 이들의 금속 염, 무수물, 에스테르류 및 페놀 유도체류, 예컨대 비스페놀이 포함된다. 추가 예는 우레아 유도체류, 금속-함유 살리실산계 화합물, 금속-함유 나프토산계 화합물, 붕소 화합물, 4급 암모늄 염 및 칼릭사렌이다.

[0070] 토너를 양 하전성으로 제어하는 하전 제어제의 예로는 니그로신, 및 예컨대 지방산 금속염으로 변성된 니그로신; 구아니딘 화합물; 이미다졸 화합물; 4급 암모늄 염, 예컨대 트리부틸벤질암모늄-1-히드록시-4-나프토술포네이트 염 및 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트; 이들의 유사체인 오늄 염, 예컨대 포스포늄 염, 및 이들의 레이크 안료; 트리페틸메탄 염료 및 이들의 레이크 안료(레이크 안료의 예로는 포스포팅스텐산, 포스포몰리브덴산, 포스포몰리브덴 텅스텐산, 탄닌산, 라우르산, 갈산, 페리시안화물 및 페로시안화물을 들 수 있음); 고급 지방산의 금속염; 및 수지계 하전 제어제를 들 수 있다.

[0071] 상기 하전 제어제 중에서도, 금속-함유 살리실산 화합물이 바람직하는데, 이때 그 안의 금속은 특히 바람직하게는 알루미늄 또는 지르코늄이다. 가장 바람직한 하전 제어제는 알루미늄 3,5-디-tert-부틸살리실레이트 화합물이다.

- [0072] 하전 제어제의 첨가량은 바람직하게는 중합성 단량체 또는 결착 수지 100 질량부 당 0.01 내지 20.00 질량부이고, 더 바람직하게는 중합성 단량체 또는 결착 수지 100 질량부 당 0.50 내지 10.00 질량부이다.
- [0073] 하전 제어제는 또한 필요에 따라 하전 제어제 수지를 포함할 수 있다. 이 하전 제어제 수지는 바람직하게는 술폰산기, 술폰네이트염기 또는 술폰네이트 에스테르기를 갖는 중합체 또는 공중합체이다. 술폰산기-함유 중합체의 예로는 술폰산기-함유 아크릴아미드계 단량체(또는 술폰산기-함유 메타크릴아미드계 단량체)의 공중합 비율이 2 질량% 이상(바람직하게는 5 질량% 이상)인 스티렌-아크릴산계 공중합체를 들 수 있다. 술폰산기-함유 중합체는 바람직하게는 유리전이온도(Tg)가 35 °C 내지 90 °C이고, 피크 분자량이 10,000 내지 30,000이고, 중량 평균 분자량이 25,000 내지 50,000이다.
- [0074] 상기 중합성 단량체를 중합시키기 위하여 중합 개시제를 사용할 수 있다. 본 발명에 의해 사용가능한 중합 개시제의 예로는 유기과산화물계 개시제 및 아조계 중합 개시제를 들 수 있다. 유기과산화물계 개시제의 예로는 벤조일 퍼옥시드, 라우로일 퍼옥시드, 디- α -쿠밀 퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-비스(벤조일퍼옥시)헥산, 비스(4-t-부틸시클로헥실) 퍼옥시디카르보네이트, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로도데칸, t-부틸퍼옥시말레산, 비스(t-부틸퍼옥시) 이소프탈레이트, 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드, tert-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 디이소프로필 퍼옥시카르보네이트, 쿠멘 히드로퍼옥시드, 2,4-디클로로벤조일 퍼옥시드, 및 tert-부틸-퍼옥시피발레이트를 들 수 있다. 아조계 중합 개시제의 예로는 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), 2,2'-아조비스-4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴 및 아조비스메틸부티로니트릴을 들 수 있다.
- [0075] 또한, 중합 개시제로서, 산화성 물질과 환원성 물질을 조합시킨 레독스계 개시제를 사용할 수 있다. 산화성 물질의 예로는 무기 과산화물, 예컨대 과산화 수소 및 퍼슬페이트(예를 들어, 나트륨 염, 칼륨 염, 암모늄 염 등), 및 산화성 금속 염, 예컨대 4가 세륨 염을 들 수 있다. 환원성 물질의 예로는 환원성 금속 염(예를 들어, 2가 철 염, 1가 구리 염, 3가 크롬 염 등); 암모니아; 저급 아민(예를 들어, C₁₋₆ 정도의 아민, 예컨대 메틸아민, 에틸아민 등); 아미노 화합물, 예컨대 히드록실아민 등; 환원성 황 화합물, 예컨대 나트륨 티오술페이트, 나트륨 히드로술파이트, 나트륨 비술파이트, 나트륨 술파이트, 나트륨 포름알데히드 수술폰레이트 및 그의 염 등; C₁₋₆ 정도의 저급 알콜; 아스코르브산 및 그의 염; C₁₋₆ 정도의 저급 알데히드를 들 수 있다.
- [0076] 상기 중합 개시제는 10시간 반감기 온도를 기준으로 선택되고, 단독 중합 개시제 또는 중합 개시제의 혼합물을 사용할 수 있다. 중합 개시제의 첨가량은, 바람직한 중합도의 함수로서 변화하겠지만, 일반적으로는 중합성 단량체 100 질량부 당 0.50 질량부 이상, 20.00 질량부 이하이다.
- [0077] 또한, 중합도를 제어하기 위한 공지의 연쇄이동제 및 공지의 중합 억제제를 첨가하여 사용할 수 있다.
- [0078] 전술한 수성 매체의 제조에 사용되는 분산 안정제로서 공지의 무기 및 유기 분산 안정제를 사용할 수 있다. 무기 화합물의 구체적인 예는 트리칼슘 포스페이트, 마그네슘 포스페이트, 알루미늄 포스페이트, 아연 포스페이트, 칼슘 카르보네이트, 마그네슘 카르보네이트, 칼슘 히드록시드, 마그네슘 히드록시드, 알루미늄 히드록시드, 칼슘 메타-실리케이트, 칼슘 술페이트, 바륨 술페이트, 벤토나이트, 실리카 및 알루미늄이다. 유기 화합물의 구체적인 예는 폴리비닐 알콜, 젤라틴, 메틸 셀룰로오스, 메틸히드록시프로필 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 카르복시메틸 셀룰로오스의 나트륨 염, 폴리아크릴산 및 그의 염, 및 전분이다. 이들 분산 안정제의 사용량은 바람직하게는 중합성 단량체 100 질량부 당 0.2 질량부 이상, 20.00 질량부 이하이다.
- [0079] 이들 분산 안정제 중에서 무기 화합물이 사용되는 경우, 시판되는 무기 화합물을 그대로 직접 사용할 수 있지만, 미세한 입자를 얻기 위하여 수성 매체 내에서 무기 화합물을 생성시킬 수도 있다. 예를 들어, 트리칼슘 포스페이트의 경우, 격렬하게 교반하면서 나트륨 포스페이트 수용액을 염화 칼슘 수용액과 혼합할 수 있다.
- [0080] 토너에 다양한 특성을 부여하기 위하여, 토너 입자에 첨가제를 외부 첨가할 수 있다. 토너의 유동성을 개선하기 위한 첨가제의 예로는 무기 미분체, 예컨대 실리카 미분체, 산화 티탄 미분체 및 이들의 복산화물 미분체를 들 수 있다. 상기 무기 미분체 중에서도 실리카 미분체 및 산화 티탄 미분체가 바람직하다.
- [0081] 실리카 미분체의 예로는, 규소 할로겐화물의 증기상 산화에 의해 생성된 건식 실리카 및 폼드(fumed) 실리카, 및 물유리로부터 제조된 습식 실리카를 들 수 있다. 더 바람직한 무기 미분체는, Na₂O 및 SO₃²⁻를 거의 함유하지 않고 표면 및 실리카 미분체의 내부에 실란올기를 거의 함유하지 않는 건식 실리카이다. 또한, 건식 실리카는 제조 공정에서 규소 할로겐화물 화합물을 또 다른 금속 할로겐화물 화합물, 예컨대 염화 알루미늄 또는 염화

티탄과 조합으로 사용하여 얻어진, 실리카와 또 다른 금속 산화물의 복합 미분체일 수 있다.

- [0082] 무기 미분체는 바람직하게는 소수성 처리된 무기 미분체의 형태로 사용되는데, 이는 무기 미분체의 표면을 처리제를 사용하여 소수성 처리함으로써 토너의 대전량 조절의 개선, 토너의 환경 안정성의 개선 및 고습 환경에서의 특성의 개선을 달성할 수 있기 때문이다. 토너에 흡습된 무기 미분체를 첨가하면, 토너 대전량이 감소되고 현상성 및 전사성의 저하가 쉽게 일어난다.
- [0083] 무기 미분체에 소수성 처리를 수행하기 위한 처리제의 예로는 비변성 실리콘 니스, 다양한 비변성 실리콘 니스, 비변성 실리콘 오일, 각종 변성 실리콘 오일, 실란 화합물, 실란 커플링제, 기타 유기규소 화합물, 및 유기티탄 화합물을 들 수 있다. 이들 처리제는 단독으로 사용할 수 있거나, 또는 처리제의 조합물을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 실리콘 오일-처리된 무기 미분체가 바람직하다.
- [0084] 무기 미분체의 총량은 바람직하게는 토너 입자 100 질량부 당 1.00 내지 5.00 질량부이고, 더 바람직하게는 토너 입자 100 질량부 당 1.00 내지 2.50 질량부이다. 토너에 첨가될 때의 내구성의 관점에서 보아, 외부 첨가제의 입경은 바람직하게는 토너 입자의 평균 입경의 1/10 이하이다.
- [0085] 본 발명에 관련된 다양한 특성을 측정하는데 사용되는 방법을 이하에 설명한다.
- [0086] <비이온성 계면활성제 내의 알킬렌 옥시드(AO)의 평균 부가 몰수의 계산>
- [0087] 본 발명에서 비이온성 계면활성제 내의 알킬렌 옥시드(AO) 평균 부가 몰수는 ¹H-NMR(핵자기공명) 측정에 의해 다음과 같이 구한다.
- [0088] 우선, 비이온성 계면활성제 10 mg을 칭량하고, 트리메틸실란(TMS)을 함유하는 중클로로포름(1% TMS) 10 mg으로 용해시키고, 이를 ¹H-NMR에 의해 분석한다. 피크 강도비로부터 평균 부가 몰수를 계산한다.
- [0089] 측정 장치 및 측정 조건은 다음과 같다.
- [0090] 장치: FT-NMR 장치 JNM-EX400(제올 리미티드(JEOL Ltd.))
- [0091] 측정 주파수: 400 MHz
- [0092] 펄스 조건: 5.0 μs
- [0093] 주파수 범위: 10500 Hz
- [0094] 스캔 횟수: 1024 회
- [0095] 측정 온도: 40 °C
- [0096] <비이온성 계면활성제의 HLB값의 계산>
- [0097] 본 발명에서 비이온성 계면활성제의 친수-친유 균형값(HLB값)은 그리핀(Griffin)의 HLB 계산식에 근거하여 이하에 나타낸 것과 같이 구하였다.

수학식 1

[0098] 비이온성 계면활성제의 $HLB = \frac{\text{소수성 부분의 분자량}}{\text{계면활성제의 분자량}} \times \frac{100}{5}$

- [0099] <토너의 중량 평균 입경(D4) 및 수 평균 입경(D1)의 측정>
- [0100] 토너의 중량 평균 입경(D4) 및 수 평균 입경(D1)을 다음과 같이 계산한다. 사용된 측정 장치는, 100 μm의 세공관(aperture tube)을 구비한, 세공 전기 저항법을 사용하는 정밀 입도 분포 분석기인 쿨터 카운터 멀티사이저 3(Coulter Counter Multisizer 3)(베크만 쿨터 인코포레이티드(Beckman Coulter, Inc.)의 등록상표)이다. 측정 조건을 설정하고, 측정 데이터는 상기 장치의 부속 베크만 쿨터 멀티사이저 3 버전 3.51 소프트웨어(베크만 쿨터 인코포레이티드)를 사용하여 분석한다. 측정은 실효 측정 채널 수 25,000 채널을 사용하여 수행한다.

- [0101] 측정 사용되는 전해질 수용액은, 특급 염화 나트륨을 이온 교환수에 용해시켜 농도가 약 1 질량%가 되도록 한 것, 예를 들어 "이소톤(ISOTON) II"(베크만 코울터 인코포레이티드)를 사용할 수 있다.
- [0102] 측정 및 분석을 행하기 전에 다음과 같이 전용 소프트웨어를 설정한다.
- [0103] 전용 소프트웨어의 "표준 측정 방법(SOM) 변경"의 화면에서, 콘트롤 모드의 총 카운트 수를 50000 입자로 설정하고, 측정 횟수를 1회로 설정하고, Kd 값은 "표준 입자 10.0 μm "(베크만 코울터 인코포레이티드)를 사용하여 얻어진 값을 설정한다. 역치 및 노이즈 레벨(noise level)은 "역치/노이즈 레벨 측정 버튼"을 누름으로써 자동 설정한다. 전류를 1600 μA 로 설정하고, 게인(gain)을 2로 설정하고, 전해질 수용액을 이소톤 II로 설정하고, "측정 후 세공 관의 플러쉬(flush)"에 체크 표시한다.
- [0104] 전용 소프트웨어의 "펄스로부터 입경으로의 변환 설정" 화면에서, 빈 간격(bin interval)을 대수 입경으로 설정하고, 입경 빈을 256 입경 빈으로 설정하고, 입경 범위를 2 μm 로부터 60 μm 까지로 설정한다.
- [0105] 구체적인 측정 방법은 다음과 같다.
- [0106] (1) 멀티사이저 3 전용의 유리제의 250 ml 환저 비이커에 상기 전해질 수용액 약 200 ml를 투입한 다음, 이를 샘플 스탠드에 설치하고, 교반 막대로 교반을 반시계 방향으로 24 회전/초로 수행하였다. 전용 소프트웨어의 "세공 플러쉬" 기능을 사용하여 세공 관 내의 더러움과 기포를 제거하였다.
- [0107] (2) 유리제의 100 ml 평저 비이커에 상기 전해질 수용액 약 30 ml를 투입한다. 여기에 분산제로서 다음을 첨가한다: "콘타미논 N(Contaminon N)"(비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 유기 빌더(builder)를 포함하는, pH 7의 정밀 측정기 세정용 중성 세제의 10 질량% 수용액, 와코 퓨어 케미컬 인더스트리즈 리미티드(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.))을 이온 교환수에 약 3 질량배로 희석하여 제조한 희석액 약 0.3 ml.
- [0108] (3) 초음파 분산기 "초음파 분산 시스템 테토라(Tetora) 150"(닛까키 바이오스 컴퍼니 리미티드(Nikkaki Bios Co., Ltd.))을 준비하는데, 이것은 50 kHz에서 발진하는 발진기 2개를, 위상을 180° 이동시킨 상태로 내장하고, 출력이 120 W이다. 초음파 분산기의 수조 내에 소정량의 이온 교환수를 투입하고, 이 수조에 상기 콘타미논 N 약 2 ml를 첨가한다.
- [0109] (4) 상기 (2)의 비이커를 상기 초음파 분산기의 비이커 홀더에 놓고, 초음파 분산기를 작동시킨다. 비이커 내의 전해질 수용액의 액면의 공진 상태가 최대가 되도록 비이커의 높이 위치를 조절한다.
- [0110] (5) 상기 (4)의 비이커 내의 전해질 수용액에 초음파를 조사하면서, 토너 약 10 mg을 소량씩 전해질 수용액에 첨가하고 분산시킨다. 추가로 60초간 초음파와 분산 처리를 계속한다. 초음파 분산하는 동안, 수조의 수온이 10 °C 이상, 40 °C 이하가 되도록 적당히 조절한다.
- [0111] (6) 샘플 스탠드 내에 설치된 상기 (1)의 환저 비이커에, 피펫을 사용하여 분산된 토너를 함유하는 상기 (5)의 전해질 수용액을 적가하고, 측정 농도를 약 5 %로 조절한다. 측정 입자수가 50000개가 될 때까지 측정을 행한다.
- [0112] (7) 측정 데이터를 장치 부속의 상기 전용 소프트웨어에 의해 분석하여, 중량 평균 입경(D4) 및 수 평균 입경(D1)을 계산한다. 전용 소프트웨어를 그래프/체적 %로 설정할 때, "분석/체적 통계치(산술평균)" 화면의 "평균 직경"이 중량 평균 입경(D4)이고; 전용 소프트웨어를 그래프/개수 %로 설정할 때, "분석/개수 통계치(산술평균)" 화면의 "평균 입경"이 수 평균 입경(D1)이다.
- [0113] <2 μm 이하의 토너 입자량의 측정>
- [0114] 2 μm 이하의 토너 입자량은 유동형 입자 상 분석기 "FPIA-3000"(시스맥스 코퍼레이션(Sysmex Corporation))을 사용하여 측정한다. 상세한 것은 다음과 같다.
- [0115] 유리 용기에, 예를 들어 고형 불순물을 미리 제거한 이온 교환수 약 10 ml를 투입한다. 여기에 분산제로서 다음을 첨가한다: "콘타미논 N"(비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 유기 빌더를 포함하는, pH 7의 정밀 측정기 세정용 중성 세제의 10 질량% 수용액, 와코 퓨어 케미컬 인더스트리즈 리미티드)을 이온 교환수에 약 3 질량배로 희석하여 제조한 희석액 약 0.1 ml. 그 다음, 측정 시료 약 0.02 g을 첨가하고, 초음파 분산기를 사용하여 2분간 분산 처리를 수행하여 측정용의 분산액을 제공한다. 초음파 분산기로서 "초음파 분산 시스템 테토라 150"(닛까키 바이오스 컴퍼니 리미티드)을 사용하는데, 이것은 50 kHz에서 발진하는 발진기 2개를, 위상을 180° 이동시킨 상태로 내장하고, 출력이 120 W이다. 초음파 분산기의 수조 내에 소정량의 이온 교환수를 투입하고, 이 수조에 상기 콘타미논 N 약 2 ml를 첨가한다. 이 때, 분산액의 온도가 40 °C 이상이 되지 않도록

적당히 냉각한다. 계측의 변동을 억제하기 위하여, "FPIA-3000" 유동형 입자 상 분석기 내의 온도가 26 °C 내지 27 °C가 되도록 장치의 주위 환경을 23 °C±0.5 °C로 제어한다. 또한, 소정 시간 간격으로, 바람직하게는 2 시간 마다, 2 μm의 표준 라텍스 입자(예를 들어, 듀크 싸이언티픽(Duke Scientific)의 "리서치 앤 테스트 파티클스(RESEARCH AND TEST PARTICLES) 라텍스 미소구 현탁액 5200A"를 이온 교환수로 희석한 것)를 사용하여 자동 초점 맞추기를 수행한다.

[0116] 시스액(sheath liquid)에는 "PSE-900A" 입자 시스(시스맥스 코포레이션)를 사용한다. 상기 절차에 따라 제조한 분산액을 상기 유동형 입자 상 분석기에 투입하고, 측정시의 토너 입자 농도가 약 5000 토너 입자/μl가 되도록 분산액 농도를 제조절반 후 측정을 수행한다. 측정 후, 이 데이터를 사용하여 2 μm 이하의 토너 입자량(개수%)을 구한다.

[0117] 실시예

[0118] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더 구체적으로 설명한다. 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 실시예 및 비교예의 부 및 %는 달리 특별히 나타내지 않으면, 모든 경우에서 질량 기준이다.

[0119] 실시예에 사용되는 계면활성제에 대하여 설명한다.

[0120] <계면활성제 1의 제조>

[0121] 환류 냉각기 및 교반기를 장착한 3구 플라스크에, 라우릴 알콜 186 g 및 수산화 나트륨 1.0 g을 투입하고, 세계 교반하면서 180 °C로 가열하였다. 그 다음, 이 용액에 에틸렌 옥시드 419.0 g 및 프로필렌 옥시드 27.5 g을 취입하고 부가 반응을 수행하였다. 반응액 내의 수산화 나트륨을 산으로 중화시킨 후, 여과 및 분자 증류에 의해 계면활성제 1을 얻었다. 얻어진 계면활성제 1의 특성을 표 2에 나타낸다.

[0122] <계면활성제 2 내지 12의 제조>

[0123] 계면활성제 1의 제조 방법에서 라우릴 알콜, 에틸렌 옥시드(EO) 또는 프로필렌 옥시드(PO)를 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것을 제외하고는, 계면활성제 1의 제조에서와 같은 방식으로 계면활성제 2 내지 12를 얻었다. 얻어진 계면활성제 2 내지 12의 특성을 표 2에 나타낸다.

[0124] 계면활성제 13 내지 15는 이하에 나타낸 정제된 시약을 사용하였다. 표 2에 계면활성제 13 내지 15의 특성을 나타낸다.

[0125] 계면활성제 13: 나트륨 도데실 황페이트(기시다 케미컬 컴퍼니 리미티드(Kishida Chemical Co., Ltd.))

[0126] 계면활성제 14: 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(기시다 케미컬 컴퍼니 리미티드)

[0127] 계면활성제 15: 수크로스 모노라우레이트(기시다 케미컬 컴퍼니 리미티드)

표 1

			EO	PO
계면활성제 1	라우릴 알콜	186g	419.0g	27.5g
계면활성제 2	펜타데실 알콜	228g	209.5g	14.0g
계면활성제 3	옥틸 알콜	130g	838.0g	55.5g
계면활성제 4	아라키드산	312g	389.5g	69.0g
계면활성제 5	부티르산	88g	419.0g	27.5g
계면활성제 6	아밀 알콜	88g	313.0g	174.0g
계면활성제 7	옥틸 알콜	130g	838.0g	55.0g
계면활성제 8	소르비탄 모노스테아레이트	430g	880.0g	-
계면활성제 9	노닐페놀	220g	616.0g	-
계면활성제 10	옥타데실 알콜	270g	660.0g	-
계면활성제 11	노나데실 알콜	284g	220.0g	-
계면활성제 12	부틸 알콜	130g	440.0g	-

[0128]

표 2

계면활성제	분류			AO 조성	AO 평균 부가 몰수	HLB 값
	비이온성	폴리알킬렌 글리콜	고급 알콜 알킬렌 옥시드 부가물			
계면활성제 1	비이온성	폴리알킬렌 글리콜	고급 알콜 알킬렌 옥시드 부가물	EO:PO 20:1	10	13.4
계면활성제 2	비이온성	폴리알킬렌 글리콜	고급 알콜 알킬렌 옥시드 부가물	EO:PO 20:1	5	9.4
계면활성제 3	비이온성	폴리알킬렌 글리콜	고급 알콜 알킬렌 옥시드 부가물	EO:PO 20:1	20	16.5
계면활성제 4	비이온성	폴리알킬렌 글리콜	지방산 알킬렌 옥시드 부가물	EO:PO 20:3	10	10.1
계면활성제 5	비이온성	폴리알킬렌 글리콜	지방산 알킬렌 옥시드 부가물	EO:PO 20:1	10	15.8
계면활성제 6	비이온성	폴리알킬렌 글리콜	고급 알콜 알킬렌 옥시드 부가물	EO:PO 20:10	10	10.9
계면활성제 7	비이온성	폴리알킬렌 글리콜	고급 알콜 알킬렌 옥시드 부가물	EO:PO 20:1	20	14.9
계면활성제 8	비이온성	다가 알콜	알킬렌 옥시드 부가물	EO	20	14.9
계면활성제 9	비이온성	폴리알킬렌 글리콜	알킬페놀 알킬렌 옥시드 부가물	EO	14	14.8
계면활성제 10	비이온성	폴리알킬렌 글리콜	고급 알콜 알킬렌 옥시드 부가물	EO	15	14.2
계면활성제 11	비이온성	폴리알킬렌 글리콜	고급 알콜 알킬렌 옥시드 부가물	EO	5	8.7
계면활성제 12	비이온성	폴리알킬렌 글리콜	고급 알콜 알킬렌 옥시드 부가물	EO	10	17.2
계면활성제 13	음이온성	-	-	-	-	-
계면활성제 14	양이온성	-	-	-	-	-
계면활성제 15	비이온성	다가 알콜	-	-	-	12.4

[0129]

[0130]

<음 하전성 제어 수지의 제조>

[0131]

환류 응축기, 교반기, 온도계, 질소 도입관, 적하 깔때기 및 감압 장치를 구비한 가압가능한 반응기에 다음을 투입하고, 교반하면서 환류 온도까지 가열하였다: 용매로서 메탄올 255 질량부, 2-부타논 145 질량부 및 2-프로판올 100 질량부; 단량체로서 스티렌 88 질량부, 2-에틸헥실 아크릴레이트 6.2 질량부 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산 5.1 질량부. 중합 개시제인 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 1.0 질량부를 2-부타논 20 질량부로 희석한 용액을 30분에 걸쳐 적가하여 5시간 동안 교반을 계속하였다. 그 다음, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 1.2 질량부를 2-부타논 20 질량부로 희석하여 제조된 용액을 30분에 걸쳐 적가하여 추가로 5시간 동안 교반을 수행하여 중합을 종료시켰다.

[0132]

그 다음, 중합 용매를 감압 하에 증류 제거하여 얻어진 중합체를 150 메쉬 스크린(메쉬 구멍 104 μm)을 장착한 커터 밀(cutter mill)을 사용하여 100 μm 이하로 조분쇄한 후, 제트 밀(jet mill)을 사용하여 미분쇄하였다. 이 미분체를 250 메쉬 체(메쉬 구멍 61 μm)에 의해 분류하고, 60 μm 이하의 입자를 분별하여 회수하였다. 그 다음, 이들 입자를 10 %의 농도가 되도록 충분한 메틸 에틸 케톤(MEK)을 첨가하여 용해하였다. 이 용액을 20 배(MEK에 대하여)의 메탄올에 서서히 투입하여 재침전을 수행하였다. 침전물을 재침전에 사용한 양의 절반의 메탄올로 세척하고, 여과된 입자를 35 °C에서 48시간 동안 진공 건조하였다.

[0133]

상기 진공 건조 후, 입자를 10 %의 농도가 되도록 충분한 MEK를 첨가하여 재용해하고, 이 용액을 20배(MEK에 대하여)의 n-헥산에 서서히 첨가하여 재침전을 수행하였다. 얻어진 침전물을 재침전에 사용한 양의 절반의 n-헥산으로 세척하고, 여과된 입자를 35 °C에서 48시간 동안 진공 건조하였다. 이렇게 얻어진 수지는 유리전이온도(Tg)가 약 83 °C이고, 주 피크 분자량(Mp)이 21,400이고, 수 평균 분자량(Mn)이 11,100이고, 중량 평균 분자량(Mw)이 33,200이고, 산가가 14.5 mg KOH/g이었다. ¹H-NMR(제올의 EX-400: 400 MHz)에 의해 측정된 조성은 충전량과 일치하였다. 얻어진 수지는 음 하전성 제어 수지였다.

[0134]

<토너 1의 제조>

[0135]

스티렌 단량체 35.0 질량부, C. I. 피그먼트 레드 122 4.0 질량부, C. I. 피그먼트 레드 150 2.0 질량부, 알루미늄 3,5-디-tert-부틸살리실레이트 화합물(오리엔트 케미컬 인더스트리즈 컴퍼니 리미티드(Orient Chemical Industries Co., Ltd.)의 본트론 E88(Bontron E88)) 0.50 질량부, 전술한 음 하전성 제어 수지 0.20 질량부 및 계면활성제 1 0.10 질량부를 준비하였다. 이들을 어트라이터(미쓰이 마이닝 컴퍼니 리미티드, 현 닛폰 코크 앤

엔지니어링 컴퍼니 리미티드)에 투입하고 혼합액을 제조하였다. 그 다음, 이 어트라이터와 반경 1.25 mm의 지르코니아 비드(140 질량부)를 사용하여 25 °C 및 200 rpm에서 300분 동안 교반하였다.

[0136] 그 후, 스티렌 단량체 43.0 질량부, n-부틸 아크릴레이트 단량체 22.0 질량부, 탄화수소계 왁스 10.0 질량부(피셔-트롭쉬 왁스, 최대 흡열 피크의 피크 온도=78 °C, Mw=750), 폴리에스테르계 수지 4.0 질량부(테레프탈산:이소프탈산:프로필렌 옥시드 변성 비스페놀 A(2몰 부가물):에틸렌 옥시드 변성 비스페놀 A(2몰 부가물)=30:30:30:10(질량비)의 중축합물, 산가=11 mg KOH/g, Tg=74 °C, Mw=11,000, Mn=4,000)를 첨가하고, 65 °C로 가열하고, T.K. 호모믹서(도쿠슈 기카 고교 컴퍼니 리미티드(Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.))를 사용하여 5,000 rpm으로 균일하게 분산, 용해하여 착색제 분산액을 얻었다. 그 후, 72시간 정치하여, 착색제 분산액(방치 후)을 얻었다.

[0137] 이온 교환수 220 질량부에 나트륨 포스페이트 17 질량부를 투입하여 60 °C로 가열하고, 1.0 몰/리터 CaCl₂ 수용액 20 질량부를 서서히 첨가하여, 칼슘 포스페이트 화합물을 함유한 수성 매체를 제조하였다.

[0138] 이 수성 매체에 전술한 착색제 분산액(방치 후), 및 중합 개시제 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트의 70 % 톨루엔 용액 7.2 질량부를 투입하였다. 65 °C, N₂ 분위기 하에서 T.K. 호모믹서를 사용하여 12,000 rpm으로 10분 동안 교반하여 착색제 분산액을 과립화하였다. 그 다음, 패들 교반 블레이드로 교반하면서 온도 67 °C로 가열하고, 중합성 비닐계 단량체의 중합 변환율이 90 %에 도달했을 때, 0.1 몰/리터의 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 수성 매체의 pH를 9로 조절하였다. 승온 속도 40 °C/h로 80 °C로 가열하여 5시간 동안 반응시켰다. 중합 반응이 종료한 후, 감압 하에서 토너 입자의 잔여 단량체를 증류 제거하였다. 수성 매체를 냉각하여 토너 입자 1의 분산액을 얻었다.

[0139] 얻어진 토너 입자 1의 분산액에 염산을 첨가하여 pH를 1.4로 만들고, 1시간 동안 교반함으로써 칼슘 포스페이트 염을 용해시켰다. 이 토너 입자 분산액을 가압 여과기를 사용하여 여과하고, 얻어진 습윤 토너 입자를 세척하여 토너 케이크를 얻었다. 그 다음, 이 토너 케이크를 과쇄하고 건조하여, 토너 입자 1을 얻었다.

[0140] 얻어진 토너 입자 1의 100 질량부에 헥사메틸디실라잔으로 표면 처리된 소수성 실리카 미분체 1.5 질량부(수 평균 1차 입경: 10 nm)를 첨가하였다. 헨셸(Henschel) 믹서(미쓰이 마이닝 컴퍼니 리미티드, 현 닛폰 코크 앤 엔지니어링 컴퍼니 리미티드)로 300초 동안 혼합 공정을 행하여 토너 1을 얻었다.

[0141] <토너 2의 제조>

[0142] 스티렌 단량체 35.0 질량부, C. I. 피그먼트 레드 122 4.0 질량부, C. I. 피그먼트 레드 150 2.0 질량부, 알루미늄 3,5-디-tert-부틸살리실레이트 화합물(오리엔트 케미컬 인더스트리즈 컴퍼니 리미티드의 분트론 E88) 0.50 질량부 및 전술한 음 하전성 제어 수지 0.20 질량부를 준비하였다. 이들을 어트라이터(미쓰이 마이닝 컴퍼니 리미티드, 현 닛폰 코크 앤 엔지니어링 컴퍼니 리미티드)에 투입하고, 어트라이터를 사용하여 반경 1.25 mm의 지르코니아 비드(140 질량부)를 사용하여 25 °C 및 200 rpm에서 300분 동안 교반하였다.

[0143] 그 후, 스티렌 단량체 43.0 질량부, n-부틸 아크릴레이트 단량체 22.0 질량부, 탄화수소계 왁스 10.0 질량부(피셔-트롭쉬 왁스, 최대 흡열 피크의 피크 온도=78 °C, Mw=750), 폴리에스테르계 수지 4.0 질량부(테레프탈산:이소프탈산:프로필렌 옥시드 변성 비스페놀 A(2몰 부가물):에틸렌 옥시드 변성 비스페놀 A(2몰 부가물)=30:30:30:10(질량비)의 중축합물, 산가=11 mg KOH/g, Tg=74 °C, Mw=11,000, Mn=4,000) 및 계면활성제 10.10 질량부를 첨가하여 혼합액을 제조하였다. 그 후, 65 °C로 가열하고, T.K. 호모믹서(도쿠슈 기타 고교 컴퍼니 리미티드)를 사용하여 5,000 rpm으로 균일하게 분산, 용해하여 착색제 분산액을 얻었다. 그 다음, 이 분산액을 72시간 정치하여, 착색제 분산액(방치 후)을 얻었다.

[0144] 이온 교환수 220 질량부에 나트륨 포스페이트 17 질량부를 투입하여 60 °C로 가열하고, 1.0 몰/리터 CaCl₂ 수용액 20 질량부를 서서히 첨가하여, 칼슘 포스페이트 화합물을 함유한 수성 매체를 제조하였다.

[0145] 이 수성 매체에 전술한 착색제 분산액(방치 후), 및 중합 개시제 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트의 70 % 톨루엔 용액 7.2 질량부를 투입하였다. 온도 65 °C, N₂ 분위기 하에서 T.K. 호모믹서를 사용하여 12,000 rpm으로 10분 동안 교반하여 착색제 분산액을 과립화하였다. 그 다음, 패들 교반 블레이드로 교반하면서 온도 67 °C로 가열하고, 중합성 비닐계 단량체의 중합 변환율이 90 %에 도달했을 때, 0.1 몰/리터의 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 수성 매체의 pH를 9로 조절하였다. 승온 속도 40 °C/h로 80 °C로 가열하여 5시간 동안 반응시켰다. 중합 반응이 종료한 후, 감압 하에서 토너 입자의 잔여 단량체를 증류 제거하였다. 수성 매체

를 냉각하여 토너 입자 2의 분산액을 얻었다.

- [0146] 얻어진 토너 입자 2의 분산액에 염산을 첨가하여 pH를 1.4로 만들고, 1시간 동안 교반함으로써 칼슘 포스페이트 염을 용해시켰다. 이 분산액을 가압 여과기를 사용하여 여과하고, 얻어진 습윤 토너 입자를 세척하여 토너 케이크를 얻었다. 그 다음, 이 토너 케이크를 파쇄하고 건조하여, 토너 입자 2를 얻었다.
- [0147] 얻어진 토너 입자 2의 100 질량부에 헥사메틸디실라잔으로 표면 처리된 소수성 실리카 미분체 1.5 질량부(수 평균 1차 입경: 10 nm)를 첨가하였다. 헨셀 믹서(미쓰이 마이닝 컴퍼니 리미티드, 현 닛폰 코크 앤 엔지니어링 컴퍼니 리미티드)로 300초 동안 혼합 공정을 행하여 토너 2를 얻었다.
- [0148] <토너 3 내지 17 및 19 내지 24의 제조>
- [0149] 계면활성제 1을 표 3에 나타낸 계면활성제로 변경하고, 첨가 부 수를 표 3에 나타낸 것과 같이 변경한 것을 제외하고는, 토너 1의 제조 방법과 동일하게 하여 토너 3 내지 17 및 19 내지 24를 얻었다.
- [0150] <토너 18의 제조>
- [0151] · 폴리에스테르 A(테레프탈산:이소프탈산:프로필렌 옥시드 변성 비스페놀 A(2몰 부가물):에틸렌 옥시드 변성 비스페놀 A(2몰 부가물)=20:20:44:50(질량비)의 중축합물, Mw=7,000, Mn=3,200, Tg=57 °C) 45.0 질량부
- [0152] · 폴리에스테르 B(테레프탈산:트리멜리트산:프로필렌 옥시드 변성 비스페놀 A(2몰 부가물):에틸렌 옥시드 변성 비스페놀 A(2몰 부가물)=24:3:70:2(질량비)의 중축합물, Mw=11,000, Mn=4,200, Tg=52 °C) 40.0 질량부
- [0153] · 메틸 에틸 케톤 80.0 질량부
- [0154] · 에틸 아세테이트 80.0 질량부
- [0155] · 탄화수소계 왁스(피셔-트롭쉬 왁스, 최대 흡열 피크=78 °C, Mw=750) 7.0 질량부
- [0156] · C. I. 피그먼트 레드 122 4.0 질량부
- [0157] · C. I. 피그먼트 레드 150 2.0 질량부
- [0158] · 전술한 음 하전성 제어 수지 1.9 질량부
- [0159] · 계면활성제 1 0.085 질량부(폴리에스테르 A 및 B의 합계 100 질량부 당 0.10 질량부)
- [0160] 상기 성분들을 어트라이터(미쓰이 마이닝 앤 스텔팅 컴퍼니 리미티드)에 투입하고 혼합액을 제조하였다. 그 다음, 어트라이터에 의해 3시간 동안 분산 처리를 수행하여 착색제 분산액을 얻었다. 얻어진 착색제 분산액을 72시간 동안 정치하여 착색제 분산액(방치 후)을 얻었다.
- [0161] 이온 교환수 220 질량부에 나트륨 포스페이트 17 질량부를 투입하고 60 °C로 가열하고, 1.0 몰/리터의 CaCl₂ 수용액 20 질량부를 서서히 첨가하여 칼슘 포스페이트 화합물을 함유한 수성 매체를 얻었다.
- [0162] 상기 수성 매체에 전술한 착색제 분산액(방치 후)을 투입하고, 65 °C, N₂ 분위기 하에서, T. K. 호모믹서를 사용하여 12,000 rpm으로 15분 동안 교반하여 착색제 분산액을 과립화하였다. T. K. 호모믹서로부터 표준 프로펠러 교반장치로 옮긴 후, 교반기의 교반 회전 수를 150 rpm으로 유지하면서 내부 온도를 95 °C로 승온시키고 3시간 동안 유지시켜 용매를 제거하여, 수지 입자가 분산되어 있는 수성 매체를 얻었다.
- [0163] 수지 입자가 분산되어 있는 수성 매체에 염산을 첨가하여 pH를 1.4로 만들고, 1시간 동안 교반함으로써 칼슘 포스페이트 염을 용해시켰다. 이 분산액을 가압 여과기를 사용하여 여과하고, 얻어진 습윤 토너 입자를 세척하여 토너 케이크를 얻었다. 그 다음, 이 토너 케이크를 파쇄하고 건조시켜, 토너 입자를 얻었다.
- [0164] 얻어진 토너 입자의 100 질량부에 헥사메틸디실라잔으로 표면 처리된 소수성 실리카 미분체 1.50 질량부(수 평균 1차 입경: 10 nm)를 첨가하였다. 헨셀 믹서(미쓰이 마이닝 컴퍼니 리미티드, 현 닛폰 코크 앤 엔지니어링 컴퍼니 리미티드)로 300초 동안 혼합 공정을 수행하여 토너 18을 얻었다.
- [0165] <토너 25 내지 31의 제조>
- [0166] C. I. 피그먼트 레드 122 및 C. I. 피그먼트 레드 150을 표 4에 나타낸 착색제로 변경하고, 첨가 부 수를 표 4에 나타낸 것과 같이 변경한 것을 제외하고는, 토너 1의 제조 방법과 동일하게 하여 토너 25 내지 31을 얻었다.

표 3

	제조법	계면활성제	첨가 부 수 (질량부)
토너 1	현탁중합법	계면활성제 1	0.10
토너 2	현탁중합법	계면활성제 1	0.10
토너 3	현탁중합법	계면활성제 2	0.10
토너 4	현탁중합법	계면활성제 3	0.10
토너 5	현탁중합법	계면활성제 4	0.10
토너 6	현탁중합법	계면활성제 5	0.10
토너 7	현탁중합법	계면활성제 6	0.10
토너 8	현탁중합법	계면활성제 7	0.10
토너 9	현탁중합법	계면활성제 8	0.10
토너 10	현탁중합법	계면활성제 9	0.10
토너 11	현탁중합법	계면활성제 10	0.10
토너 12	현탁중합법	계면활성제 9	0.03
토너 13	현탁중합법	계면활성제 9	0.50
토너 14	현탁중합법	계면활성제 9	0.05
토너 15	현탁중합법	계면활성제 9	0.40
토너 16	현탁중합법	계면활성제 9	0.01
토너 17	현탁중합법	계면활성제 9	0.55
토너 18	용해현탁법	계면활성제 1	0.10
토너 19	현탁중합법	계면활성제 11	0.10
토너 20	현탁중합법	계면활성제 12	0.10
토너 21	현탁중합법	계면활성제 13	0.10
토너 22	현탁중합법	계면활성제 14	0.10
토너 23	현탁중합법	계면활성제 15	0.10
토너 24	현탁중합법	-	-

[0167]

[0168] 현탁중합법의 경우, 첨가 부 수는 중합성 단량체 100 질량부에 대한 값이고, 용해현탁법의 경우, 첨가 부 수는 용해된 수지 100 질량부에 대한 값이다.

표 4

	착색제	질량부 수
토너 1	C. I. 피그먼트 레드 122 C. I. 피그먼트 레드 150	4.00 2.00
토너 25	C. I. 피그먼트 레드 269	6.50
토너 26	C. I. 피그먼트 옐로우 74	5.50
토너 27	C. I. 피그먼트 옐로우 93	5.50
토너 28	C. I. 피그먼트 옐로우 155	5.50
토너 29	C. I. 피그먼트 옐로우 180	5.50
토너 30	C. I. 피그먼트 옐로우 185	5.50
토너 31	C. I. 피그먼트 블루 15:3	5.50

[0169]

- [0170] [실시에 1 내지 25 및 비교예 1 내지 6]
- [0171] 얻어진 토너 1 내지 31을 사용하여 이하의 평가를 수행하였다. 이 평가 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0172] <토너 평가>
- [0173] 안료 분산성
- [0174] 안료 분산성을 평가하기 위하여 임의로 토너 5개를 선택하여, 토너 단면의 TEM 화상을 촬영하였다. 얻어진 화상을 눈으로 확인하고, 이하의 기준으로 평가하였다. 본 실시예에서 제조된 토너는, 모든 경우에서 착색제 분산액 제조 후에 72시간 방치한 후, 과립화를 수행하여 제조된 것이었고, 따라서 안료의 응집체가 생기기 쉬운 조건에서 제조된 것이었다.
- [0175] (평가 기준)
- [0176] A: 안료의 응집체가 보이지 않음, 분산이 양호함.
- [0177] B: 안료의 응집체가 5개 미만임.
- [0178] C: 안료의 응집체가 5개 이상, 10개 미만임.
- [0179] D: 안료의 응집체가 10개 이상, 또는 0.5 μm 이상의 응집체가 발생함.
- [0180] 토너 입경 분포(D4/D1)
- [0181] 토너 입경 분포는 정밀 입경 분포 분석기인 베크만 코울터 멀티사이저 3(등록상표, 베크만 코울터 인코포레이티드)을 사용하여 얻어진 [중량 평균 입경(D4)/수 평균 입경(D1)]으로 평가하였다. 이 값이 작을수록 입경 분포가 샤프함을 의미한다.
- [0182] (평가 기준)
- [0183] A: 1.15 미만
- [0184] B: 1.15 이상, 1.20 미만
- [0185] C: 1.20 이상, 1.30 미만
- [0186] D: 1.30 이상
- [0187] 2.0 μm 이하의 토너 입자의 비율
- [0188] 유화 입자의 생성량과 일반적으로 상관이 있는 2.0 μm 이하의 입자량을 "FPPIA-3000" 유동형 입자 상 분석기(시스맥스 코포레이션)를 사용하여 측정하였다.
- [0189] (평가 기준)
- [0190] A: 3.00 개수% 미만
- [0191] B: 3.00 개수% 이상, 5.00 개수% 미만
- [0192] C: 5.00 개수% 이상, 10.00 개수% 미만
- [0193] D: 10.00 개수% 이상
- [0194] <화상 출력 평가>
- [0195] 화상 출력 평가는, 시판되는 HP 컬러 레이저제트 3525dn(HP Color LaserJet 3525dn) 컬러 레이저 프린터(휴렛-팩커드(Hewlett-Packard))를 1가지 색의 프로세스 카트리지만을 장착하여도 작동하도록 개조한 장치를 사용하여 수행하였다.
- [0196] 시판되는 블랙 카트리지에 있는 토너를 제거하고, 공기 블로우어로 클리닝하였다. 그 다음, 평가할 토너 300 g 및 토너 담지체를 카트리지에 장착하고, 현상성과 내구성을 평가하였다. 평가 항목은 하기와 같다. 전사재는 편지지 크기의 제록스(XEROX) 4200 용지(75 g/m², 제록스 코포레이션(Xerox Corporation))를 사용하였다.
- [0197] 화상 농도

- [0198] 고온 고습 환경(30 °C/85 % RH)에서 1 %의 인쇄율의 가로줄 화상을 25000매 출력한 다음, 솔리드 블랙 화상을 출력하고, 화상 농도는 솔리드 블랙 부분의 화상 농도에 근거하여 평가하였다. 화상 농도의 측정에는 맥베스(MacBeth) RD918 반사 농도계(맥베스)를 사용하였다. 원본 농도가 0.00인 화이트 배경 부분의 출력 화상에 대하여 상대 농도를 측정하였다.
- [0199] (평가 기준)
- [0200] A: 1.45 이상
- [0201] B: 1.35 이상, 1.45 미만
- [0202] C: 1.30 이상, 1.35 미만
- [0203] D: 1.20 이상, 1.30 미만
- [0204] E: 1.20 미만
- [0205] 내구성
- [0206] 저온 저습 환경(10 °C/10 % RH)에서, 1 %의 인쇄율의 가로줄 화상을 25000매 출력한 다음, 현상 롤러(현상제 담지체)에의 토너 오염의 유무를 눈으로 관찰하였다. 또한, 고온 고습 환경(30 °C/85 % RH)에서 1 %의 인쇄율의 가로줄 화상을 25000매 출력한 다음, 하프톤 화상(토너의 적재량: 0.6 g/m²)을 출력하고, 현상 줄무늬의 유무를 관찰하였다.
- [0207] (평가 기준)
- [0208] A: 부재 오염 및 현상 줄무늬 둘다 없었음.
- [0209] B: 경미한 부재 오염이 발생하거나, 또는 현상 줄무늬가 1개소 이상, 3개소 이하에 발생함.
- [0210] C: 경미하다고는 할 수 없지만, 실제로는 문제되지 않을 정도의 부재 오염이 발생하거나, 또는 현상 줄무늬가 4개소 이상, 6개소 이하에 발생함.
- [0211] D: 허용되지 않는 부재 오염이 발생하거나, 또는 현상 줄무늬가 7개소 이상에 발생하거나, 현상 줄무늬가 0.5 mm 이상의 폭에 걸쳐 발생함.
- [0212] 포깅
- [0213] 고온 고습 환경(30 °C/85 % RH)에서 1 %의 인쇄율의 가로줄 화상을 25000매 출력한 다음, 48시간 방치한 후, 또 한 번 출력한 화상의 비화상부의 반사율(%)을 모델 TC-6DS 리플렉토미터(Reflectometer)(도쿄 덴쇼쿠 컴퍼니 리미티드(Tokyo Denshoku Co., Ltd.))를 사용하여 측정하였다. 동일하게 측정된 미사용 출력 용지(표준지)의 반사율(%)로부터, 얻어진 반사율을 뺀 수치(%)를 사용하여 평가하였다. 수치가 작을수록, 화상 포깅이 억제되어 있음을 나타낸다.
- [0214] (평가 기준)
- [0215] A: 0.5 % 미만
- [0216] B: 0.5 % 이상, 1.5 % 미만
- [0217] C: 1.5 % 이상, 3.0 % 미만
- [0218] D: 3.0 % 이상

표 5

		안료 분산	(D4/D1)	2 μm 이하 입자량	화상 농도	내구성	포킹
실시예 1	토너 1	A	A(1.10)	A(2.13)	A(1.50)	A	A(0.2)
실시예 2	토너 2	B	A(1.14)	A(2.50)	A(1.46)	A	A(0.3)
실시예 3	토너 3	C	A(1.13)	A(2.41)	C(1.34)	B	A(0.3)
실시예 4	토너 4	A	A(1.12)	C(8.22)	A(1.48)	A	C(2.6)
실시예 5	토너 5	B	A(1.14)	A(2.51)	B(1.43)	B	A(0.2)
실시예 6	토너 6	A	A(1.13)	B(3.11)	A(1.48)	A	B(0.6)
실시예 7	토너 7	A	A(1.11)	A(2.03)	A(1.49)	A	A(0.3)
실시예 8	토너 8	A	A(1.10)	A(2.32)	A(1.51)	A	A(0.3)
실시예 9	토너 9	B	B(1.18)	B(3.99)	B(1.38)	B	B(0.8)
실시예 10	토너 10	B	A(1.14)	A(2.83)	B(1.41)	B	A(0.2)
실시예 11	토너 11	B	A(1.13)	A(2.69)	B(1.43)	A	A(0.2)
실시예 12	토너 12	B	B(1.17)	A(2.44)	B(1.38)	B	A(0.3)
실시예 13	토너 13	B	B(1.18)	C(6.32)	B(1.36)	A	C(1.9)
실시예 14	토너 14	B	A(1.13)	A(2.63)	B(1.40)	B	A(0.4)
실시예 15	토너 15	B	A(1.14)	A(2.80)	B(1.42)	B	A(0.3)
실시예 16	토너 16	B	C(1.22)	A(2.19)	C(1.33)	C	B(1.3)
실시예 17	토너 17	B	B(1.17)	C(8.82)	B(1.38)	A	C(2.5)
실시예 18	토너 18	A	B(1.18)	A(2.21)	A(1.47)	A	A(0.3)
비교예 1	토너 19	C	C(1.25)	A(2.35)	D(1.24)	B	B(1.2)
비교예 2	토너 20	B	B(1.19)	D(22.59)	B(1.40)	D	D(10.5)
비교예 3	토너 21	D	D(1.40)	D(11.33)	C(1.32)	C	C(2.9)
비교예 4	토너 22	D	D(1.35)	D(30.22)	E(1.08)	D	D(15.3)
비교예 5	토너 23	D	B(1.19)	A(2.93)	E(1.10)	C	B(1.3)
비교예 6	토너 24	C	D(1.32)	A(2.08)	D(1.21)	C	B(1.4)
실시예 19	토너 25	A	A(1.13)	A(2.13)	A(1.48)	A	A(0.3)
실시예 20	토너 26	A	A(1.10)	A(2.80)	A(1.47)	A	A(0.4)
실시예 21	토너 27	A	A(1.12)	A(2.22)	A(1.45)	A	A(0.1)
실시예 22	토너 28	A	A(1.11)	A(2.38)	A(1.55)	A	A(0.2)
실시예 23	토너 29	A	A(1.13)	A(2.15)	A(1.53)	A	A(0.2)
실시예 24	토너 30	A	A(1.14)	A(2.66)	A(1.52)	A	A(0.3)
실시예 25	토너 31	A	A(1.11)	A(2.26)	A(1.50)	A	A(0.3)

[0219]

[0220]

본 발명을 예시적인 실시양태를 참조하여 기술하였지만, 본 발명은 개시된 예시적인 실시양태에 한정되지 않음을 이해하여야 한다. 하기 특허청구범위의 범주는 그러한 모든 변형 및 등가의 구조 및 기능을 포함하도록 가장 넓게 해석되어야 한다.