



등록특허 10-2028212



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월02일  
(11) 등록번호 10-2028212  
(24) 등록일자 2019년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*G03G 9/08* (2006.01) *G03G 9/09* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0002331  
(22) 출원일자 2014년01월08일  
    심사청구일자 2019년01월08일  
(65) 공개번호 10-2014-0094444  
(43) 공개일자 2014년07월30일  
(30) 우선권주장  
    13/741,628 2013년01월15일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문현  
    JP2013174696 A

(73) 특허권자  
    제록스 코포레이션  
    미국 06851-1056 코네티컷주 노워크 메리트 7 201  
    피.오. 박스 4505  
(72) 발명자  
    록산 리처즈-존슨  
    캐나다, L9T 0P7, 밀튼, 164 맥두걸 크로싱  
    조단 에이치. 오스닉  
    캐나다, 온타리오 웬6이 3브이7, 토론토, 29 데이  
    에버뉴  
    (뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
    특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 전선애

(54) 발명의 명칭 UV 적색 형광 EA 토너

**(57) 요 약**

본 발명은 높은 랜타나이드 착물 안료 부하량을 가지는 투명 UV 적색 형광 토너에 대한 토너 설계, 및 안료의 랜타나이드 이온 착화를 방지하기 위하여 당류 또는 당산을 이용하고, 토너 입자 제조에 있어서 더 낮은 응집 및 합체 온도로 형광 토너를 제조하는 방법에 관한 것이고, 형광 입자는 좁은 크기 분포 및 양호한 전자사진식 성능을 보인다.

(72) 발명자

카렌 에이. 모팻

캐나다, N3R 7P8, 브랜트포드, 85 로얄 오크 드라이브

에드워드 그레이엄 즈와츠

캐나다, L5J 4B2, 미시소거, 915 인버하우스 드라이브

브릿윗 아스퀘이

캐나다, L6H 3Y9, 오크빌, 2103 그랜비 드라이브

---

리차드 피.엔. 베리진

캐나다, L5L 5T6, 미시소거, 3218 도버 크레센트

꾸잉 범

캐나다, L9C 3H5, 해밀튼, 45 아만다 스트리트

에릭 로트버그

캐나다, M5E 1R4, 토론토, 910-10 용지 스트리트

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

적어도 5wt%의 양으로 란타나이드 착물을 포함하는 안료, 적어도 하나의 비결정성 수지, 선택적인 결정성 수지, 응집제, 금속 이온을 칼레이트하지 않는 안정화제, 선택적으로 계면활성제 및 선택적으로 왁스를 포함하는 UV 적색 형광 토너로서,

상기 안정화제는 글루콘산나트륨 또는 글루콘산칼륨으로부터 선택되는 글루콘산 염을 포함하고, 상기 토너는 330 nm 내지 380 nm 사이의 흡수  $\lambda_{\text{max}}$  및 612 nm 내지 618 nm 사이의 방출  $\lambda_{\text{max}}$ 를 나타내며, 상기 토너의 응집은 40°C 이하에서 수행되는 UV 적색 형광 토너.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 란타나이드 착물을 트리스(디벤조일아세토나토)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디벤조일메탄)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디벤조일메탄)-모노(5-아미노페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디나프토일메탄)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(4-브로모벤조일메탄)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디비페노일메탄)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디벤조일메탄)-모노(4,7-디페닐페난트로린)-유로퓸 (III); 및 트리스(디벤조일메탄)-모노(4,7-디메틸페난트로린)-유로퓸 (III)로 이루어진 군으로부터 선택되는 유로퓸 (III) 착물인 UV 적색 형광 토너.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

정상광선 하에서 투명한 UV 적색 형광 토너.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 글루콘산 염은 글루콘산나트륨인 UV 적색 형광 토너.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 토너는 코어-셀 구조를 포함하는 UV 적색 형광 토너.

#### 청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 셀은 적어도 하나의 비결정성 수지를 포함하는 UV 적색 형광 토너.

#### 청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 셀 및 코어는 동일한 적어도 하나의 비결정성 수지를 포함하는 UV 적색 형광 토너.

#### 청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 란타나이드 착물을 380 nm의 흡수  $\lambda_{\text{max}}$  및 618 nm의 방출  $\lambda_{\text{max}}$ 를 포함하는 UV 적색 형광 토너.

#### 청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 토너는 적어도 50의 L\*을 포함하는 UV 적색 형광 토너.

### 청구항 10

적어도 5wt%의 양으로 유로퓸 (III) 착물을 함유하는 안료, 적어도 하나의 비결정성 수지, 선택적인 결정성 수지, 응집제, 금속 이온을 킬레이트하지 않는 안정화제, 선택적으로 계면활성제 및 선택적으로 왁스를 포함하는 UV 적색 형광 투명 토너로서,

상기 안정화제는 글루콘산나트륨 또는 글루콘산칼륨으로부터 선택되는 글루콘산 염을 포함하고, 상기 유로퓸 (III) 착물은 트리스(디벤조일아세토나토)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디벤조일메탄)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디벤조일메탄)-모노(5-아미노페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디나프토일메탄)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(4-브로모벤조일메탄)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디비페노일메탄)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디벤조일메탄)-모노(4,7-디페닐페난트로린)-유로퓸 (III); 및 트리스(디벤조일메탄)-모노(4,7-디메틸페난트로린)-유로퓸 (III)로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 토너는 330 nm 내지 380 nm 사이의 흡수  $\lambda_{max}$  및 612 nm 내지 618 nm 사이의 방출  $\lambda_{max}$ 를 나타내며, 상기 토너의 응집은 40°C 이하에서 수행되는 UV 적색 형광 투명 토너.

### 청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 토너는 정상광선 하에서 투명한 UV 적색 형광 투명 토너.

### 청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 글루콘산 염은 글루콘산나트륨인 UV 적색 형광 투명 토너.

### 청구항 13

청구항 10에 있어서,

상기 토너는 적어도 50의 L\*을 포함하는 UV 적색 형광 투명 토너.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명 전자사진식 장치에 적합한 토너 및 이러한 토너 제조방법에 관한 것이고, 이러한 토너는 가시광선 하에서는 투명하지만 적절한 입사광선 하에서는 분명한 적색 이미지를 제공한다. 본 토너는 보안 분야에 사용될 수 있다.

### 배경 기술

[0002] 형광 잉크가 사용되지만, 보안 사항들 인쇄용 토너 사용에는 일정 한계가 있다. 또한, 가용 형광 토너는 가시광선에서 유색이므로, 숨겨진 또는 눈에 보이지 않는 보안 사항으로서 적용되기에 한계가 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0003] 보안 문서에 사용될 수 있는 개선된 토너 제조방법이 요구된다.

#### 과제의 해결 수단

[0004] 본 발명은 란타나이드 착물을 이용하여 정상광선에서 가시적으로 투명한 UV 적색 형광 토너, 입자 성장을 중지시키기 위하여 란타나이드 이온 착화를 방지하기 위한 이온결합제, 예컨대 통상적으로 사용되는 A 대안으로 안

정화제를 이용하고, 응집 및 합체 온도를 낮추는 이러한 토너의 제조방법에 관한 것이고, 생성된 입자는 더 높은 형광 안료 부하량 (loading), 좁은 크기 분포 및 양호한 전자사진식 성능을 보인다.

[0005] 란타나이드 착물 및 당류 또는 당산을 포함하는 UV 적색 형광 토너가 개시되고, 토너의 흡수  $\lambda_{max}$  은 약 330nm 내지 380 nm이고 방출  $\lambda_{max}$  은 약 612 nm 내지 약 618 nm이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] UV 적색 형광 투명 토너가 개시되고 유로퓸 (III) 착물 및 글루콘산 또는 이의 염으로 구성되고, 유로퓸 (III) 착물은 트리스(디벤조일아세토나토)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디벤조일메탄)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디벤조일메탄)-모노(5-아미노페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디나프토일메탄)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(4-브로모벤조일메탄)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디비페노일메탄)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디벤조일메탄)-모노(4,7-디페닐페난트로린)-유로퓸 (III); 및 트리스(디벤조일메탄)-모노(4,7-dimethyl페난트로린)-유로퓸 (III), 및 기타 등을 포함하고, 토너는 흡수  $\lambda_{max}$  이 약 330nm 내지 380 nm 및 방출  $\lambda_{max}$  이 약 612 nm 내지 약 618 nm를 보인다.

[0007] UV 적색 형광 토너 제조방법이 개시되고 응집은 약 35°C에서 수행되고; 혼합물과 글루콘산 염과 접촉되고; 이후 혼합물을 합체하고, 합체는 약 70°C에서 수행되고; 생성 형광 토너 입자가 회수된다.

[0008] 란타나이드 착물로 제조되는 안료 함유 UV 적색 형광 토너가 개시된다. 이들 안료는 가시광선에서는 백색 내지 회선이지만 적합한 파장의 입사 UV 광선 (315 ? 400nm)에서는 적색 형광을 나타낸다.

[0009] UV 적색 형광 유화 응집 초저용융 (EA-ULM) 토너 선행 구성에서, 중지 (freezing) 과정에서  $Al^{3+}$  제거를 위한 퀄레이트제로 EDTA를 사용하면 안료의 란타나이드 이온, 예컨대, 유로퓸 (III) 이온 착화가 발생하고, 토너의 적색 형광 강도를 낮춘다. 또한 이러한 형광 강도 저하는 반응 온도가 합체 온도로 증가하면 (즉, 약 85°C) 관찰된다.

[0010] 응집 중지를 위하여 EDTA 없이 단지 고 pH 조건들에서 토너 입자를 합성하면, 예를들면, 85°C 합체에서 4% DFKY-C7 (적색 형광 염료, Risk Reactor, CA) 부하량인 평균 입자 크기가 약 10  $\mu m$ 의 토너가 생성되고, 적색 형광 강도는 상당히 저하된다.

[0011] 정상광선에서 가시적으로 투명한 UV 적색 형광 토너를 위한 토너 구성이 개시된다. 토너 조성물은 UV 형광 안료 (예를들면, 10 wt% LUREDP7) 부하량이 증가되고, 5.8 내지 7  $\mu m$  입자 크기 범위의 입자, 좁은 분포, 및 양호한 전자사진식 성능을 보인다. 본 방법은 응집 온도를 약 35°C로 낮추고 엉김제 함량을 약 0.3 ppm 금속 이온/토너 비율로 낮춘다. 이러한 결과 느린, 제어된 토너 입자 성장이 가능하다. 퀄레이트제를 EDTA에서 안정화제, 예컨대, 당류 또는 당산, 또는 이의 염, 예컨대, 글루콘산으로 변경시키고, pH를 약 7.8에서 약 8.9로 조정하면 입자 크기 (d50)가 6.15, GSD<sub>v</sub> 는 1.37 및 GSD<sub>n</sub> 는 1.41인 토너 입자가 생성된다. 또한, 합체 온도를 약 70°C로 낮추면 광학현미경으로 관찰할 때 허용 가능한 원형의 적색 형광 강도가 저하되지 않은 토너 입자가 생성된다.

[0012] 달리 표기되지 않는 한, 명세서 및 청구범위에 사용되는 정량 및 조건들을 나타내는 모든 수치들은 모든 경우에서 "약"이라는 용어로 변경될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. "약"이란 언급된 값의 20% 이하의 변동을 나타낸다. 또는 본원에서 사용되는 "균등", "유사", "본질적으로", "실질적으로", "약" 및 "일치하는" 또는 이의 문법적 변형은 일반적으로 받아들일 수 있는 정의를 가지거나 최소한 "약"과 동일한 의미로 이해되어야 한다.

[0013] 본원에 사용되는 "가시광선 하에서" "정상광선 하에서" 및 "주변광선 하에서"는 균등하게 상호 교환적으로 사용되고 태양광 또는 일광 또는 이와 균등한 실내조명, 예컨대, 형광 또는 백열광에서 목표물을 가시하는 것을 의미하거나 이와 관련되고, 일반적으로 전자기 방사선의 모든 파장은 주로 380 nm 내지 740 nm이다.

[0014] 라텍스 제조에 적합한 임의의 단량체가 본 공정에 사용된다. 라텍스 형성 및 따라서 수지 라텍스에서 형성된 라텍스 입자로 유용한 적합한 단량체는, 제한적이지 않지만, 스티렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 부타디엔, 이소프렌, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴, 이들의 혼합물 및 기타 등을 포함한다. 사용되는 임의의 단량체는 적용되는 특정 라텍스 중합체에 따라 선택된다.

[0015] 라텍스 형성에 적용되는 중합체는 폴리에스테르 수지일 수 있다. 또한 토너는 비결정성 폴리에스테르 수지 및 결정성 폴리에스테르 수지의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0016] 수지는 선택적 촉매 존재에서 디올 (diol) 및 이산 (diacid)의 반응으로 형성되는 폴리에스테르 수지일 수 있다.

[0017] 결정성 또는 비결정성 폴리에스테르에 적용되는 중축합 촉매는 폴리에스테르 수지 생성에 필요한 출발 이산 또는 이에스테르 (diester) 기준으로, 예를들면, 약 0.01 mole% 내지 약 5 mole% 함량이 이용될 수 있다.

[0018] 본 발명의 토너에 적용되는 적합한 비결정성 수지는 때로 올리고머라고 칭하는 저분자량 비결정성 수지이고, 실시태양들에서, 중량평균분자량 ( $M_w$ )은 약 10 kg/mol 내지 약 25 kg/mol, 약 15 kg/mol 내지 약 20 kg/mol이다. 올리고머의 유리 전이 온도 ( $T_g$ )가 약 50°C 내지 약 65°C, 약 55°C 내지 약 60°C이다. 올리고머의 연화점 ( $T_s$ )은 약 90°C 내지 약 105°C, 약 95°C 내지 약 100°C이다.

[0019] 본 발명의 토너는  $M_w$ 이 약 50 kg/mol 내지 약 80 kg/mol, 약 60 kg/mol 내지 약 70 kg/mol,  $T_g$ 가 약 50°C 내지 약 65°C, 약 55°C 내지 약 60°C 및  $T_s$ 가 약 105°C 내지 약 150°C, 약 110°C 내지 약 130°C인 고분자량 비결정성 수지를 포함할 수 있다.

[0020] 하나 이상의 수지가 토너 형성에 사용된다. 둘 이상의 수지가 적용되는 실시태양들에서, 수지는 예를들면, 약 1% (제1 수지)/99% (제2 수지) 내지 약 99% (제1 수지)/1% (제2 수지)와 같은 임의의 적합한 비율 (예를들면, 중량비)일 수 있다.

[0021] 중합체 수지는 토너 입자 (즉, 외부 첨가제를 제외한 토너 입자) 고형물 기준으로 약 65 내지 약 95 중량%, 약 75 내지 약 85 중량% 존재할 수 있다. 결정성 수지가 사용될 때, 결정성 수지 대 비결정성 수지의 비율은 약 1:99 내지 약 30:70, 약 5:95 내지 약 15:95일 수 있다.

[0022] 2종의 비결정성 폴리에스테르 수지가 적용될 때, 비결정성 폴리에스테르 수지들 중 하나는 고분자량 (HMW)이고 제2의 비결정성 폴리에스테르 수지는 저분자량 (LMW)일 수 있다.

[0023] HMW 비결정성 수지는, 예를들면, 폴리스티렌 표준을 이용한 겔투과크로마토그래피 (GPC)에 의해 결정되는 약 55,000 이상, 예를들면, 약 55,000 내지 약 150,000, 약 50,000 내지 약 100,000의 중량평균분자량 ( $M_w$ )을 가질 수 있다.

[0024] HMW 비결정성 폴리에스테르 수지는 약 8 내지 약 20 mg KOH/그램, 약 11 내지 약 15 mg KOH/그램의 산가를 가진다. HMW 여러 상업원에서 입수되는 비결정성 폴리에스테르 수지는, 다양한 용점 예를들면, 약 30°C 내지 약 140°C, 약 115°C 내지 약 121°C를 가진다.

[0025] LMW 비결정성 폴리에스테르 수지는, 폴리스티렌 표준을 이용하여 GPC로 결정되는 예를들면, 50,000 이하, 약 2,000 내지 약 50,000, 약 15,000 내지 약 25,000의  $M_w$ 을 가진다. LMW 비결정성 상업원에서 입수 가능한 폴리에스테르 수지는, 약 8 내지 약 20 mg KOH/그램, 약 10 내지 약 14 mg KOH/그램의 산가를 가진다. LMW 비결정성 수지는 예를들면, 시차주사 열량측정법 (DSC)에 의해 측정되는  $T_g$  개시점이 약 40°C 내지 약 80°C, 약 58°C 내지 약 62°C이다.

[0026] 라텍스 수지는 임의의 방법으로 형성될 수 있다. 라텍스 수지 형성을 위하여 유화 중합 공정이 적용된다. 유화 중합 공정에서, 수지 형성 반응물들은 적합한 반응기, 예컨대, 혼합용기에 투입된다. 적절한 함량의 단량체, 선택적 안정화제, 계면활성제(들), 개시제, 필요하다면, 사슬전달제, 필요하다면, 및 왁스, 필요하다면, 및 기타 등이 반응기에서 조합되고 유화 중합 공정을 개시한다. 유화 중합에 영향을 주는 선택 반응 조건들은 온도, 예를들면, 약 45°C 내지 약 120°C를 포함한다. 중합은 존재하는 임의의 왁스 용점, 약 60°C 내지 약 85°C보다 약 10% 높은 온도에서 수행되어, 왁스를 연화시켜 유화액 중에 분산 및 통합을 촉진시킨다.

[0027] 사전-형성 또는 사전-제조된 수지를 입수하여 당업자의 이해 범위 내의 방법을 이용한 방법으로 토너를 형성할 수 있다.

[0028] 수지는 추가 관능기를 함유하거나 하지 않을 수 있다. 또한, 토너는 젤을 형성하도록 가교되는 수지를 함유할 수 있다.

[0029] 하나 이상의 계면활성제가 이용될 수 있다. 계면활성제는 이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제에서 선택된다. "이온성 계면활성제"라는 용어에는 음이온성 계면활성제 및 양이온성 계면활성제가 포함된다. 계면활성제는 형광 첨가 조성물의 약 0.01% 내지 약 5중량% 존재한다.

[0030] 혼합 앤솔 (조제)는 혼합을 내는 희토류 금속 (예를들면 라타나이드 금속) 착목을 포함하다. 이러한 착목은 키티

레이트화 유기 리간드, 예를들면, 희토류 배위 촉물을 포함한다. 이론 또는 메카니즘에 구속되지 않고, 희토류 금속 퀄레이트 촉물은 주로 리간드를 통하여 입사 광자들을 흡수한다. 대부분 리간드에 있는 여기 상태 전자들은 비-복사 경로를 통해 금속 중심으로 전달된다. 거기에서, 전자들은 (란타나이드의 경우) 단일선  $^5D_0$  에서 삼중선  $^7F_2$  전이로 인식되는 것을 통하여 이완되고, 이 과정에서 (가시) 광 에너지를 방출한다. 실시태양들에서, 희토류 금속 중심은 테르븀, 디스프로슘, 유로퓸 및 사마륨을 포함한다. 이들 금속에서, 양자 효율이 높고 ( $>0.5$ ) 전이에 대한 경쟁적 비-복사 경로는 거의 없다.

[0031] 유로퓸-기재의 희토류 화합물이 상업적으로 입수 가능하다. 미국특허번호 제5,837,042호는 많은 특정 예시적 희토류-기재 형광 화합물 및 리간드를 개시한다. 예시적 구조는 American Dye Source, Inc.에 개시된 것을 포함하고, 트리스(디벤조일아세토나토)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디벤조일메탄)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디벤조일메탄)-모노(5-아미노페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디나프토일메탄)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(4-브로모벤조일메탄)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디비페노일메탄)-모노(페난트로린)-유로퓸 (III); 트리스(디벤조일메탄)-모노(4,7-디페닐페난트로린)-유로퓸 (III); 및 트리스(디벤조일메탄)-모노(4,7-디메틸페난트로린)-유로퓸 (III)을 포함한다. 이들 화합물은 약 612 nm에서 형광을 발광하지만, 리간드 변경으로 330 내지 380 nm의 상이한 최대 흡수대에 이를 수 있다. 기타 적합한 일반적인 리간드 계통으로는 옥소-, 아미노-, 피리디노 - 또는 술폭소 - 리간드를 함유한 것, 예컨대,  $\beta$ -디케노네이트; 비피리딘; 마크로환형 비피리딘; 크라운 에테르; 포스핀 옥시드; 및 술포네이트를 포함한다. 추가 리간드는 시클로펜타디엔일 음이온을 포함한다.

[0032] 화합물의 흡수, 방출, 방출 스펙트럼 및 기타 등, 이미지 및 기타 등은, 예를들면, Quality Engineering Associates, Inc. (QEA) 이미지 분석 시스템, PIAS-II (Billerica, MA)으로 결정된다. 이미지 분석용 가시화장치 및 소프트웨어를 가지는 PIAS-II 시스템은, 예를들면, 명도 값들, 예컨대,  $L^*$ , 및 색도 값들, 적색/녹색,  $A^*$ , 및 청색/황색,  $b^*$ 을 제공한다.  $L^*$ 는 유용한 형광 및 형광 품질 측정값이다. 따라서, 본원에서,  $L^*$  값은 형광 강도 측정값이다. 관심있는 토너의  $L^*$ 은 약 50 이상, 약 55 이상, 약 60 이상이다.

[0033] 안료는 LUREDP7 형광 안료 (LuminoChem, Budapest, HU)일 수 있고, LUREDP7은 용지에서 눈에 보이지 않는 분말이지만 UV-A 및/또는 청색광 (대략 380 nm에서 최대 효과가 달성)에 노출되면, 적색 형광이 가시된다 (대략 618 nm에서 방출).

[0034] 중량 기준으로 안료 부하량은 토너 중량의 적어도 약 3%, 토너 중량의 적어도 약 5%, 토너 중량의 적어도 약 10%, 토너 중량의 적어도 약 15%, 또는 이상일 수 있다.

[0035] 본 발명의 토너 입자 형성에는 응집제 (엉김 조제 또는 엉김제)가 포함된다. 착화 유발 가능한 임의의 응집제가 본 발명의 토너 형성에 사용된다. 응집제로 적용 가능한 예시적 금속 염 또는 양이온은 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 루테늄, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 카드뮴 또는 은의 아세테이트, 황산염 또는 아세토아세테이트; 및 알루미늄 염, 예컨대, 알루미늄 아세테이트, 알루미늄 할라이드, 예컨대, 폴리알루미늄 염화물, 이들의 혼합물 및 기타 등을 포함한다. 예시적 금속염은 폴리알루미늄 할라이드, 예컨대, 폴리알루미늄 염화물 (PAC), 또는 해당 브롬화물, 불소화물 또는 요오드화물, 폴리알루미늄 실리케이트, 예컨대, 폴리알루미늄 솔포실리케이트 (PASS), 및 수용성 금속염 예컨대 알루미늄 염화물, 알루미늄 아질산염, 알루미늄 황산염, 칼륨 알루미늄 황산염, 칼슘 아세테이트, 칼슘 클로라이드, 칼슘 아질산염, 칼슘 옥살산염, 칼슘 황산염, 마그네슘 아세테이트, 마그네슘 질산염, 마그네슘 황산염, 아연 아세테이트, 아연 질산염, 아연 황산염, 이들의 조합물, 및 기타 등을 포함한다. 실시태양들에서, 적합한 응집제는 폴리금속염 예컨대, 예를들면, 폴리알루미늄 염화물 (PAC), 폴리알루미늄 브롬화물 또는 폴리알루미늄 솔포실리케이트를 포함한다. 폴리금속염은 질산 또는 기타 희석 산, 예컨대, 황산, 염산, 시트르산 또는 아세트산의 용액일 수 있다. 응집제는 토너 중량 기준으로 약 0.01 내지 약 0.5 pph 금속 이온, 약 0.2 내지 약 0.4 pph, 약 0.25 내지 약 0.37 pph 금속 이온으로 존재한다. 실시태양들에서, 응집제는 광택 (gloss)에 포함되는 알루미늄-함유 물질, 예컨대, 토너 부에 대한 알루미늄 부로 측정될 때 약 0.20 pph 내지 약 0.5 pph, 약 0.25 pph 내지 약 0.45 pph, 약 0.3 pph 내지 약 0.4 pph 존재하는 알루미늄 황산염일 수 있다.

[0036] 응집 완료 전, 동안 또는 후에 바이오-기재의 안정화제가 도입되어 입자 응집 및 성장 중지에 기여한다. 바이오-기재의 안정화제는, 예를들면, 본원에 개시되거나 당업자에게 알려진 폴리올, 또는 폴리히드록실화 유기산 또는 산염, 예컨대, 알도펜토스, 알도헥소스 및 기타 등을 포함한다. 관심있는 안정화제는 예를들면, 금속 이온을 퀄레이트하지 않는다. 따라서, 광택 조절을 위하여, 기타 시약 또는 도구가 사용되어, 예를들면, 토너의 금

속 이온 함량을 조절한다.

[0037] 적합한 폴리올은 예를들면, 당, 당류, 올리고당류, 다당류, 폴리히드록시산 및 당 알코올, 및 이를 종합체 일부에서 선택된다. 예시로는, 아도니톨, 아리비톨, 솔비톨, 만니톨, 갈락토스, 갈락티톨, 락토스, 프룩토스, 글루콘산, 락토비온산, 이소말토스, 이노시톨, 락티톨, 자이리톨, 말티톨, 1-메틸-글루코파라노시드, 1메틸-갈락토파라노시드, 1-메틸-만노파라노시드, 에리트리톨, 디글리세롤, 폴리글리세롤, 수크로스, 글루코스, 아밀로스, 니스토스, 케스토스, 트레할로스, 라피노스, 젠티아노스, 이들의 조합물 및 기타 등을 포함한다. 또한, 글리코겐, 녹말, 셀룰로스, 탈회 또는 무개질 키틴, 텍스트린, 젤라틴, 텍스트로스 또는 기타 이러한 다당류, 또는 이들의 절편이 사용된다. 이를 화합물은 일반적으로 상업적으로 입수될 수 있거나 천연원 예컨대, 갑각류 껍질, 식물 및 기타 등에서 공지 방법으로 획득될 수 있다.

[0038] 적합한 유기산은, 예를들면, 4 이상의 탄소, 5 이상의 탄소, 6 이상의 탄소, 또는 이상의 임의의 개수의 탄소찬기 백본을 가지는 예를들면 카르복실산, 디카르복실산 및 기타 등을 포함한다. 적합한 이러한 카르복실산은, 예를들면, 알도펜토스, 알도헥토스, 알도헥토스 및 기타 등, 및 이들의 염, 예컨대, 시트르산, 옥살산, 벤조산, 글루쿠론산, 멜리트산, 탈타르산, 이들의 이성질체 및 기타 등을 포함한다. 본원에서, 예시로는 글루콘산 또는 이의 임의의 유도체를 포함하고, 제한적이지 않지만 글루콘산, 글루콘산나트륨, 글루코노- $\Delta$ -락톤, 글루콘산칼슘 및 글루콘산칼륨을 포함한다.

[0039] 안정화제는 유화액에 유화액 중 고형물 중량 기준으로 적어도 약 0.5 백분율 (pph) b, 적어도 약 1 pph, 적어도 약 2 pph, 적어도 3 pph 또는 이상 첨가된다.

[0040] 토너는 착색제를 포함한다. 이러한 착색제는, 예를들면, 다양한 공지의 적합한 착색제, 예컨대 염료, 안료, 염료혼합물, 안료혼합물, 염료 및 안료의 혼합물 및 기타 등을 포함한다. 착색제는, 예를들면, 토너의 약 0.1 내지 약 35 중량%, 토너의 약 1 내지 약 15 wt%, 토너의 약 3 내지 약 10 중량%가 토너에 포함된다.

[0041] 종합체 결합제 수지 외에도, 또한 본 발명의 토너는 선택적으로 왁스를 포함하고, 이는 단일 유형의 왁스 또는 둘 이상의 다른 왁스의 혼합물일 수 있다.

[0042] 왁스가 포함되는 경우, 왁스는 예를들면, 토너 입자의 약 1 wt% 내지 약 25 wt%로 포함된다.

[0043] 선택 가능한 왁스는, 예를들면, 약 500 내지 약 20,000의  $M_w$ 를 가진다.

[0044] 실시태양들에서, 왁스는 저용융 토너, ULM 토너, 극저용융 토너 및 기타 등에서 적절하게 사용되는 것이다. 실시태양들에서, 왁스는 토너 입자 형성 프로세스에 적용되는 최대 온도 이하의 용점을 가지는 것이다.

[0045] 또한 토너에 조합되는 선택적 첨가제는 토너 조성물 특성을 개선하는 임의의 첨가제를 포함한다. 표면 첨가제, 색채 개선제 기타 등이 포함된다. 표면 첨가제는 각각 통상적으로 토너의 약 0.1 내지 약 10 wt% 존재한다.

[0046] 형광제-함유 조성물은 유화 응집으로 제조된다. 혼합물은 하나 이상의 비결정성 수지, 적어도 하나의 결정성 수지 또는, 예컨대 분산제(들)일 수 있는 계면활성제를 포함하는 기타 재료를 수지가 함유되는 둘 이상의 유화액의 혼합물일 수 있는 유화액에 첨가하여 제조된다. 생성된 혼합물의 pH를 산, 예컨대, 예를들면, 아세트산, 질산 또는 기타 등으로 조절한다. 혼합물의 pH는 약 2 내지 약 4.5로 조절된다. 추가로, 혼합물을 균질화한다.

[0047] 형광 첨가제는 비결정성 수지를 가열하고 형광제를 첨가하여 제1 용액을 형성하고, 이후 계면활성제 및 염기를 포함하는 수용액과 조합하여 제조된다. 수용액 역시 가열되고 균질화된다. 제2 용액을 균질화하면서 비결정성 수지 및 형광제의 제1 용액을 첨가하여 유화액을 형성하고, 이는 균지로하여 안정한 라텍스로 생성된다.

[0048] 유화 이후, 혼합물을 증류하여 용매를 제거한다. 유화액을 약 실온, 예컨대, 약 20°C 내지 약 25°C 이하로 냉각한다. 냉각 후, 형광 라텍스 입자는 선택적으로 여과된다. 임의의 적합한 건조방법으로 건조한다.

[0049] 라텍스, 란타나이드 착물, 선택적 왁스 및 선택적 추가 착색제의 혼합물을 연속하여 처리하여 토너 입자를 형성한다.

[0050] 혼합물의 pH는 약 2.5 내지 약 6로 조절되고 실시태양들에서, 예를들면, 산으로 약 3.3 내지 약 5.5로 조절된다.

[0051] 공정 조건들에 따라 응집제는 약 1 분 내지 약 60 분에 걸쳐 첨가된다.

[0052] 응집 과정에서 온도는 적절한 안료 부하량이 가능하도록 의도적이고 지연된 입자 성장이 제공되는 온도로 유지된다. 따라서, 응집 과정에서 온도는 약 40°C 이하, 약 37°C 이하, 약 35°C 이하이다.

[0053] 본원에 따른 또는 본 분야에서 알려진 수지를 성장 코어 입자에 첨가하여 추가 가온으로 셀이 포함될 수 있다. 가온 온도는 응집 온도보다 약간 예컨대, 약 3°C, 약 4°C, 약 5°C 또는 이상 높인다.

[0054] 원하는 입자 크기로 응집된 후, 입자 성장이 중지되도록 조건들이 변경된다. 따라서, 입자 성장은 반응 혼합물의 pH를 높여 중단된다. pH는 예를들면, 희석 염기, 예를들면, 제한적이지 않지만, NaOH, 또는 완충액, 예컨대, 아세테이트산나트륨 완충액으로 약 7.0 내지 약 9.5, 약 7.25 내지 약 9.25, 약 7.5 내지 약 9.0로 조절된다. 안정화제가 슬러리에 첨가되어 입자 성장 중단에 기여할 수 있다. pH 증가 및 안정화제로 토너 입자 성장을 중지할 수 있다.

[0055] 응집 후, 입자는 합체되어 더욱 유리한 입자의 물성을 제공할 수 있다. 합체는 혼합물을 약 64°C 내지 약 80°C, 66°C 내지 약 75°C, 약 68°C 내지 약 73°C로, 약 0.5 내지 약 6 시간, 약 2 내지 약 5 시간 가열함으로써 일어난다.

[0056] 입자가 원하는 크기, 형상, 원형 및 기타 등이 되었을 때, 합체 공정은 일반적으로 혼합물 온도를 낮추므로 정지된다. 혼합물이 냉각되고 입자는 체질, 여과, 세척 및 건조된다. 약 0°C 내지 약 30°C에서, 약 1 시간 내지 약 8 시간에 걸쳐 냉각된다.

[0057] 합체된 토너 슬러리 냉각에는 약 0°C 내지 약 40°C로 급속 냉각하기 위하여 냉매 예컨대, 예를들면, 얼음, 드라이 아이스 및 기타 등을 첨가하는 퀸칭을 포함한다.

[0058] 이후 합체 토너는 세척된다. 세척은 pH 약 6.0 내지 약 7.0에서 수행된다. 세척은 약 20°C 내지 약 25°C에서 이루어진다. 세척에는 토너 입자가 탈이온수에 포함된 필터 케이크 여과 및 재슬러리화를 포함한다. 필터 케이크는 일회 이상 탈이온수로 세척된 후 선택적으로 하나 이상의 탈이온수 세척된다.

[0059] 세척된 슬러리를 건조한다. 건조는 약 20°C 내지 약 75°C에서, 실시태양들에서, 약 45°C 내지 약 60°C에서 수행된다. 입자 수분 함량이 설정 목표량 약 1중량%, 실시태양들에서 약 0.7중량% 이하가 될 때까지 계속 건조된다.

[0060] 다른 실시태양들에서, 상 전환 공정을 적용하여 토너 입자를 형성한다. 이러한 공정은 제1 조성물을 가지는 분산상 및 하나 이상의 용융 토너 조성물 성분을 가지는 연속상을 포함하는 유화액을 형성하고, 상 전환을 수행하여 상 전환 유화액을 생성하고, 이는 하나 이상의 용융 토너 조성물 성분을 가지는 토너-크기 액적의 분산상 및 제2 조성물을 가지는 연속상을 포함하고, 토너-크기 액적을 고화하여 토너 입자를 형성한다. 분산상 및 연속상은 수지를 용해하는 케톤 및/또는 알코올을 포함하는 용매를 가지거나, 실시태양들에서, 무-용매일 수 있고, 이 경우 수성 조성물이 적용된다. 이러한 상 전환 유화액은 용융 토너 조성물 성분을 가지는 토너-크기 액적의 분산상 및 수성 조성물을 가지는 연속상을 포함한다.

[0061] 용매 순간 증발 (flashing) 방법으로, 예를들면, 폴리에스테르를 용매, 예컨대 케톤 및/또는 알코올에 용해함으로써 폴리에스테르 수지 유화액이 생성된다. 다른 실시태양들에서, 폴리에스테르는 수 혼화성 용매, 예컨대 아세톤, 테트라히드로푸란, 이들의 조합물, 및 기타 등에 용해된다. 수지 및 용매를, 실시태양들에서, 물과 예를들면, 약 30°C 내지 약 70°C 이하, 실시태양들에서, 약 35°C 내지 약 70°C 이하에서 혼합하고, 용매를 증류하여 폴리에스테르를 안정한 수중 유화액으로 형성하고, 이후 획득된 폴리에스테르를 착색제와 혼합하고 응집 및 합체를 달성한다.

[0062] 본 발명의 라텍스를 이용한 토너 입자 크기는 본 분야에서 알려진 바에 따라 결정될 때, 예컨대, Sysmex 유동 입자 이미지 분석기, 예컨대, FPIA 2100 또는 3000을 이용할 때 약 4.5  $\mu\text{m}$  내지 약 9  $\mu\text{m}$ , 실시태양들에서, 약 5  $\mu\text{m}$  내지 약 8.5  $\mu\text{m}$ , 실시태양들에서, 약 5.5  $\mu\text{m}$  내지 약 8  $\mu\text{m}$ ; 약 0.9 내지 약 0.99의 원형, 실시태양들에서, 약 0.92 내지 약 0.98이고; 부피 평균 직경 ("부피 평균 입자 직경"이라고도 칭함)은 약 3 내지 약 20  $\mu\text{m}$ , 실시태양들에서, 약 4 내지 약 15  $\mu\text{m}$ , 실시태양들에서, 약 5 내지 약 13  $\mu\text{m}$ ; 및 수 평균 기하 표준편차 ( $GSD_h$ ) 및/또는 부피 평균 기하 표준편차 ( $GSD_v$ )은 약 1.34 내지 약 1.49, 실시태양들에서, 약 1.32 내지 약 1.41이다.

[0063] 토너 입자 특성은 임의의 적합한 기술 및 장치로 결정된다. 부피 평균 입자 직경,  $d50v$ ,  $GSD_v$  및  $GSD_h$ 는 측정 장비, 예컨대, Beckman Coulter Multi크기r 3으로 측정된다.

[0064] 실시태양들에서, 이온성 가교제가 토너 조성물에 첨가되어 원하는 토너 조성물의 광택 (gloss)을 더욱 조절한다. 이러한 이온성 가교제는 예를들면,  $\text{Al}^{3+}$  가교제, 예컨대 알루미늄 황산염 ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), 폴리알루미늄

염화물, 폴리알루미늄 술포실리케이트 및 이들의 조합물을 포함한다. 이온성 가교 정도는 입자 중 금속 이온, 예컨대  $\text{Al}^{3+}$  보유 함량에 따라 영향을 받는다. 실시태양들에서, 본 발명의 토너 입자 중 보유 가교제, 예를들면  $\text{Al}^{3+}$  함량은 약 50 백만분율 (ppm) 내지 약 1000 ppm, 실시태양들에서, 약 500 ppm 내지 약 800 ppm이다.

[0065] 생성된 토너는, 실시태양들에서, 정상광선 하에서 낮은 및 가변 광택 수준을 가지는 투명 토너이고, 적절한 UV 여기에서 가시 스펙트럼 범위를 가지는 적색 형광이 함유된다. 본 발명의 물질 및 방법을 이용하면, 따라서 토너의 광택 수준을 토너가 인가되는 기재와 일치시킴으로써 눈에 보이지 않는 프린트가 형성된다. 따라서, 예를들면, 본 발명의 토너 광택 수준은 매트 (matte) 내지 용지 광택으로 조절되고, Gardner 광택 단위 (gu)로 약 5 gu 내지 약 90 gu, 실시태양들에서, 약 15 gu 내지 약 80 gu로 측정되는 광택을 가진다.

[0066] 본 발명의 토너로 생성된 전자사진식 이미지는 가시광선에 노출되면 분에 보이지 않고 토너와 토너가 인가되는 용지 간 실질적으로 광택 차이가 없지만, 상기된 바와 같이 UV 광에 노출되면 토너는 가시된다. 파장 약 200 nm 내지 약 400 nm, 실시태양들에서, 약 250 nm 내지 약 375 nm의 광에 노출되면 토너에 의해 생성되는 이미지가 보인다. 본원에 사용되는 “광택 차이가 없다”는 것은 기재, 예컨대, 용지 및 토너 사이 광택 단위 차이가 약 15 gu 이하, 실시태양들에서, 약 10 gu 이하, 실시태양들에서, 약 5 gu 이하인 것을 의미한다.

[0067] 본 발명 토너의 이점은 적절한 입사 UV 광에서는 눈에 보이고 주변광선 하에서는 눈에 보이지 않는 투명무늬 (watermark)를 이용하는 것이고, 현재 사용되는 액체 잉크와 비교하여 고체 형태로 제공되어 전자사진식 기계의 간단한 구조로도 본 발명의 토너는 이러한 전자사진식 기계에 적용될 수 있다는 것이다.

[0068] 이렇게 생성된 토너 입자는 현상 (developer) 조성물로 제조될 수 있다. 토너 입자를 담체 (carrier) 입자와 혼합하여 이성분 현상조성물을 제조한다. 현상제에서 토너 농도는 현상제 총 중량의 약 1% 내지 약 25중량%이다.

[0069] 토너와 혼합될 수 있는 예시적 담체 입자는 마찰전기적으로 (triboelectrically) 토너 입자와는 반대 극성의 전하를 얻을 수 있는 입자들을 포함한다.

[0070] 선택된 담체 입자는 코팅제와 함께 또는 없이 사용될 수 있다. 담체 입자는 대전열에서 가까이 있지 않는 중합체의 혼합물로부터 형성되는 코팅제가 부분 또는 완전하게 덮여진 코어를 포함한다.

[0071] 토너는 전자사진식 처리기에 사용되거나 이러한 프로세스 및 장치를 이용하여 적용된다. 예를들면, 자기 브러시 현상, 점프 단일 성분 현상 (jumping single component development), 혼성 스캐빈지리스 현상 (hybrid scavengeless development, HSD) 및 기타 등을 포함한 임의의 알려진 유형의 이미지 현상 시스템이 이미지 현상화 장치에 사용된다.

[0072] 달리 표기되지 않는 한 중량부 또는 중량 퍼센트로 표기된다. 본원에 사용되는 “실온”이란 약 20 °C 내지 약 30 °C이다. “수지 A” 및 “수지 B”는 알록실화 비스페놀 A 및 푸마르산, 테레프탈산 및 알케닐숙신산 공단량체들과의 차별된 비결정성 공중합체를 나타낸다. 예를들면, 수지 A의  $M_w = 19,400$  및  $T_g$  개시 = 60°C이다.

[0073] 비교 실시예 13.38% 안료 부하량, 0.25 ppm Al/토너 비율, 1 ppm 글루콘산 나트륨염/토너 비율 및 70°C 합체 온도의 토너.

[0074] 8:1 비율의 수지 A 대 LURED P7 (LuminoChem, Budapest, HU) 안료 (26.5 g 수지 & 3.38 g 안료) 유화액, 수지 B 라텍스 (75 g), 결정성 폴리에스테르 라텍스 (18 g), Dowfax 2A1 (1.8 g), IGI 와스 분산체 (31 g) 및 탈이온수 (320g)를 조합하여 희석  $\text{HNO}_3$ 으로 pH 4.2로 조절하였다. 혼합물을 IKA Ultra Turrax 균질화기로 고전단 교반한 후 24 g 탈이온수 중 0.9 g 알루미늄 황산염 용액 (28%)을 서서히 첨가하였다. 더욱 점성인 생성 혼합물을 가열 맨틀에 넣고 190 - 210 rpm으로 교반하면서 45°C까지 서서히 가열하였다. 수지 A 라텍스 (43.5 g), 수지 B 라텍스 (39.5 g), Dowfax 2A1 (0.3 g) 및 탈이온수 (29 g)로 이루어진 셀 혼합물을 첨가하고 희석 NaOH로 pH를 4.0로 조절하고 이때 평균 입자 크기는 대략 5.0  $\mu\text{m}$ 에 이르렀다. RPM을 230로 높이고 평균 입자 크기가 5.9  $\mu\text{m}$ 에 도달할 때까지 서서히 가열하였다. 이후 pH를 희석 NaOH로 7.8로 조절하고, 25 g 탈이온수 중 1 g 글루콘산 나트륨염 용액을 첨가하고 150 rpm으로 교반을 줄였다. 온도를 서서히 70°C로 올렸다. 60°C에서 pH를 8.4로 높이고 합체화를 위하여 유지하였다. 합체 온도는 40 분 동안 유지하였고, 이후 6M 아세트산나트륨 완충액을 서서히 가하여 혼합물을 pH 6.8로 산성화하였다. 입자가 원하는 원형 (광학현미경으로 관찰)을 달성할 때 가열을 중지하고 혼합물을 얼음조각들에 부었다.

[0075] 냉각된 반응 혼합물을 25  $\mu\text{m}$  공극 금속 체 (sieve)를 통해 체질, 여과 및 탈이온수에서 재현하였다. 2차례 세척을 반복하였다. 세척된 토너 입자를 여과하고 동결 건조하여 형광 강도가 낮고 (UV 광선 하에서 약한 분홍색으로 나타남), 평균 입자 크기 (d50)가 6.55  $\mu\text{m}$ ,  $\text{GSD}_v$  가 1.39 및  $\text{GSD}_n$  가 1.32인 모 (parent) 토너 입자를 얻었다.

[0076] 비교 실시예 23.3 wt% 안료 부하량, 0.25 pph Al/토너 비율, 1 pph 글루콘산 나트륨염/토너 비율 및 70°C 합체 온도의 토너.

[0077] 대체로 비교 실시예 1의 방법을 따르지만, 중지 (freezing) 과정에서 pH를 7.5로 조절하고 합체화를 유지하였다. 형광 강도가 낮고 (UV 광선 하에서 약한 분홍색으로 나타남), 평균 입자 크기 (d50)가 8.28  $\mu\text{m}$ ,  $\text{GSD}_v$  가 1.49 및  $\text{GSD}_n$  가 1.34인 모 토너 입자를 얻었다.

[0078] 비교 실시예 33.47 wt% 안료 부하량, 0.5 pph Al/토너 비율, 3.0 pph EDTA/토너 비율 및 85°C 합체 온도의 토너.

[0079] 비교 실시예 1의 방법 및 재료를 다음과 같이 변경하여 구현하였다. 7.6:1 비율의 수지 A 대 LUREDP7 안료 (26.4 g 수지 & 3.47 g 안료) 유화액, 수지 B 라텍스 (73 g), 결정성 폴리에스테르 라텍스 (20 g), Dowfax 2A1(1.8 g), IGI 왁스 분산체 (31 g) 및 탈이온수 (354g)를 조합하고 희석  $\text{HNO}_3$ 으로 pH 4.2로 조절하였다. 수지 A 라텍스 (43 g), 수지 B 라텍스 (39 g), Dowfax 2A1 (0.3 g) 및 탈이온수 (30 g)로 이루어진 셀 (shell) 혼합물을 첨가하고 이때 평균 입자 크기는 대략 5.1  $\mu\text{m}$ 에 이르렀다. 약 7.7 g의 VERSENE를 첨가하고, 교반을 150 rpm로 줄인 후 pH를 희석  $\text{NaOH}$ 로 7.5로 조절하였다. 온도를 85°C로 올렸다. 60°C에서, 입자는 평균 입자 크기 6.1  $\mu\text{m}$ 에 이르렀다. 그러나, 60 및 70°C 사이에서, 입자는 급속하게 성장하여 25  $\mu\text{m}$  공극 금속 체를 통과할 수 없을 정도로 거대해졌다. 역시 형광 강도는 약한 분홍색으로 낮아졌다.

[0080] 실시예 110 wt% 안료 부하량, 0.3 pph Al/토너 비율, 1.7 pph 글루콘산 나트륨염/토너 비율 및 70°C 합체 온도의 토너.

[0081] 비교 실시예 1의 재료 및 방법을 다음과 같이 변경하여 구현하였다. 수지 A 라텍스 (64 g), 수지 B 라텍스 (62 g), 결정성 폴리에스테르 라텍스 (19 g), Dowfax 2A1(0.6 g), IGI 왁스 분산체 (30 g), 탈이온수 (372 g) 및 LUREDP7 안료 분산액 (59 g)을 조합하여 희석  $\text{HNO}_3$ 으로 pH 4.2로 조절하였다. 29 g 탈이온수 중의 약 1.1 g의 알루미늄 황산염 용액 (28%)을 서서히 첨가하였다. 약 35°C에서 응집되었다. 31°C에서, 수지 A 라텍스 (39 g), 수지 B 라텍스 (38 g), Dowfax 2A1 (0.3 g) 및 탈이온수 (36 g)로 이루어진 셀 혼합물을 첨가하고 희석  $\text{NaOH}$ 로 pH를 4.0으로 조절하고; 평균 입자 크기는 대략 5.0  $\mu\text{m}$ 이었다. 계속하여 서서히 가열하면 33°C에서 평균 입자 크기는 5.8  $\mu\text{m}$ 에 이르렀다. 25 g 탈이온수 중 약 1.7 g 글루콘산 나트륨염을 첨가하고 교반을 135 rpm로 낮추었다. 온도를 서서히 70°C까지 높였다. 50°C에서 pH를 8.9로 올리고 합체화를 위하여 유지하였다. 입자가 원하는 원형 (광학현미경으로 관찰)을 달성할 때 가열을 중지하고 혼합물을 얼음조각들에 부었다.

[0082] 세척된 토너 입자를 여과하고 동결 건조하여 평균 입자 크기 (d50)가 6.15  $\mu\text{m}$ ,  $\text{GSD}_v$  가 1.37 및  $\text{GSD}_n$  가 1.41인 적색 형광의 모 토너 입자를 얻었다.

[0083] 실시예 2 10 wt% 안료 부하량, 0.3 pph Al/토너 비율, 1.2 pph 글루콘산 나트륨염/토너 비율 및 70°C 합체 온도의 토너.

[0084] 다음 변경을 제외하고 비교 실시예 1의 재료 및 방법으로 구현하였다. 25 g 탈이온수 중의 1.2 g 글루콘산 나트륨염 용액을 첨가하고 교반을 130 rpm로 낮추었다. 온도를 서서히 70°C까지 올렸다. 45°C에서 pH를 8.9로 올리고 합체 온도로 유지하였다.

[0085] 세척된 토너 입자를 여과하고 동결 건조하여 평균 입자 크기 (d50)가 6.61  $\mu\text{m}$ ,  $\text{GSD}_v$  가 1.33 및  $\text{GSD}_n$  가 1.43인 적색 형광의 모 토너 입자를 얻었다.

[0086] 실시예 3 10 wt% 안료 부하량, 0.36 pph Al/토너 비율, 1.4 pph 글루콘산 나트륨염/토너 비율 및 70°C 합체 온도의 토너.

[0087] 실시예 2의 대체적인 방법을 따르지만, pH는 8.4로 올리고 50°C에서 합체화를 위하여 유지하였다. 본 방법으로 평균 입자 크기 ( $d_{50}$ )가 8.47  $\mu\text{m}$ ,  $GSD_v$  가 1.38 및  $GSD_n$  가 1.39인 적색 형광 모 토너 입자를 수득하였다.

#### 실시예 4

##### 융착 (Fusing) 평가

[0089] 두 종의 실험 토너 샘플들로 0.5 TMA에서 Digital Color Elite Gloss 용지 (Xerox), Color Expressions Plus 용지 (Xerox) 및 폴리올레핀-기반의 합성기재의 3종의 테스트 기재들에 미용착 이미지를 제작하여 평가하였다. 이후 샘플들을 오프라인 상업적 입수 가능 융착 고정제 (fusing fixture)로 융착하였다. 상업적으로 입수되는 블랙 토너를 대조군으로 이용하였다.

[0090] 3종의 모든 기재에서 비교 실시예 1 및 실시예 2의 토너들이 블랙 대조군보다 더 낮은 광택을 보였다. 두 종의 실험 샘플들은 모든 온도에서 DCEG 기재에서 더 낮은 광택을 가지고 합성 기재에서 더 높은 광택을 가진다. 두 종의 실험 샘플들은 광범위한 융착 범위 (fusing latitude)를 가졌다 (낮은 냉각 옵셋 (cold offset) 온도 및 가열 옵셋 (hot offset) 사인 없음).

##### 충전 (Charging) 평가

[0091] 실시예 3 토너에 대한 충전 데이터는 블랙 토너 대조군보다 더 낮았다. 안료 부하량이 10% 증가된 실시예 3의 실험 토너는 10.9  $\mu\text{m}$  입자로 안료 DFKY-C7 (Risk 반응기) 4% 부하량을 가지는 적색 형광 대조군보다 더 양호한 충전을 보였다.

##### 형광 강도 측정

[0092] 하기 표에서 보이는 바와 같이, 실시예 2 토너는  $L^*$  값이 대략 60이고 비교 실시예 2 토너 및 대조 적색 형광 토너의 값들보다 상당히 더 높다. 실험 토너 2의 형광 강도는 대조 샘플보다 50% 더 높다. 융착 온도 및 라미네이션 (lamination)은 형광 강도에 영향을 주지 않았다.

##### 표 1. 형광 강도

표 1

샘플	UV 광 하에서 관찰된 $L^*$	wt% 안료 부하량
실시예 2	60	10
비교 실시예 2	32	3.3
대조 적색 형광 토너	29	4

[0093] 프린트 광택 대 융착 온도 비교로 블랙 토너 대조군 대비 기재들 DCEG, CX+ 및 합성 기재에서 더 낮은 광택 수준을 보였다. 안료 부하량이 증가된 실시예 3 토너는 적색 형광 대조 토너보다 더 양호한 충전을 보였다.

#### 실시예 5

[0094] 글루콘산 나트륨염 대신 5 g 히드록시이미노디숙신산 (HIDS)이 사용된 것을 제외하고는 대체로 실시예 2의 방법을 따랐다. 반응 pH는 8.1이고 30 분 동안 70°C에서 이 수준을 유지하고, 이후 희석 질산을 첨가하여 대략 1시간에 걸쳐 pH를 6.9로 낮추었다. 최종 입자의 평균 입자 크기 ( $D_{50}$ )는 5.71  $\mu\text{m}$ ,  $GSD_v$ 는 1.24 및  $GSD_n$ 는 1.25 이었다.

[0101] **실시예 6**

[0102] 반응 규모를 대략 35 배 크게 한 것을 제외하고 대체로 실시예 4와 같이 수행하였다. 최종 입자의 평균 입자 크기 (D50)는 5.15  $\mu\text{ms}$ , GSDv 는 1.24, GSDn는 1.25이고, 평균 원형도는 0.950이다.

[0103] **실시예 7**

[0104] 매우 밝은 형광 프린트에 대한 분광기 제한으로 인하여, 뉴트럴 (ND) 필터를 이용한 단일 칼러 채널에서 형광 강도를 측정하는 것이 유용하다. 따라서, 실시예 4 및 5의 토너를 이용한 고체 영역 프린트의 형광 강도를 0.9 ND 필터를 가지는 QEA PIAS-II 시스템의 적색 채널로 측정하였다. 표 2의 데이터는 용지 기재의 배경 형광에 대한 토너의 관찰 형광 비율로 제시된다.

[0105] 표 2. 형광 강도

**표 2**

샘플	형광 강도 비율	wt% 안료 부하량
실시예 4	4.1	10
실시예 5	4.5	10