(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09C 3/00
C09B 67/20
C03G 9/097

(45) 공고일자 1997년06월10일
(11) 공고번호 97-009292

(21) 출원번호	특1989-0013210	(65) 공개번호	특1990-0004874
(22) 출원일자	1989년09월12일	(43) 공개일자	1990년04월13일

(30) 우선권주장 P38 31 384.7 1988년09월15일 독일(DE)

헥스트 아크티엔게젤샤프트 베른하르트 벡크, 하인리히 벡커

독일연방공화국 데-6230 프랑크푸르트 암 마인 80 브뤼닝스트라세 50

(72) 발명자 한스 토비아스 마콜트

독일연방공화국 데-6100 담슈타트 발트스트라세 20

알렉산더 지버

독일연방공화국 데-6230 프랑크푸르트 암 마인 80 바르트부르그스트라세 76

프란츠 슈이

독일연방공화국 데-6230 프랑크푸르트 암 마인 80 지게너스트라세 42

라인홀트 도이벌

독일연방공화국 데-6232 바드 조덴 암 타우누스 가이어펠트 64

(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 김동규 (책자공보 제5053호)

(54) 아조 안료의 마찰전기효과를 유도하는 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

아조 안료의 마찰전기효과를 유도하는 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 커플링 반응 단계에서, 레이크화(금속염 형성) 단계에서 또는 가공하는 동안에 특정한 염 형태의 양이온성 화합물을 첨가함으로써, 전자사진 토너나 현상제 또는 표면 피복용 분말 속의 아조 안료, 특히 레이크 아조 안료(즉, 아조 안료의 금속염)의 마찰전기 효과를 특별하게 유도하는 방법과 원본을 복사하거나 전자적으로, 광학적으로 또는 자기적으로 저장된 정보를 인쇄하거나 칼라프루핑(colorproofing)하는데 사용하는 토너 또는 현상제를 제조하거나, 금속, 목재, 플라스틱, 유리, 세라믹, 콘크리트, 섬유재료, 종이 또는 고무로 제조된 제품을 표면피복하는데 사용하는 분말 또는 분체 도료를 제조하기 위한, 염 형태의 양이온성 화합물이 제공된 아조 안료의 용도에 관한 것이다.

전자사진 기록 공정에서 잠재 하전상(latent charge image)은, 예를 들면, 광전도체를 코로나 방전으로 하전시킨 다음, 광전도체의 정전하전된 표면을 영상노즐시켜 하전 유출량을 노출된 영역에 접지된 지지체 표면으로 보냄으로써 광전도체 위에 생성된다. 이어서, 이렇게 하여 생성된 잠재 하전상을 토너를 사용하여 현상한다.

후속 단계에서 토너를 광전도체로부터, 예를 들면, 종이, 직물, 호일 또는 플라스틱으로 전사시키고, 예를 들면, 압력, 방사선 조사, 열 또는 용매 작용으로 고착시킨다. 이어서, 사용한 광전도체를 세척한 다음, 새로운 기록공정에서 사용한다.

다수의 특허 명세서에는 특히 토너 결합제의 효과에 주목하는 토너의 최적화(수지/수지 성분 또는 왁스/왁스 성분의 변화), 조절제 또는 다른 첨가제의 효과 또는 캐리어(2성분 현상제의 경우)와 자성 안료(1성분 현상제의 경우)의 효과가 기재되어 있다[미합중국 특허 제2,221,776호]. 토너 품질의 척도는 이의 특이 하.전능 Q/M(단위질량당 전하)으로 제시된다.

또한, 토너에 대한 전하의 표시와 크기 이외에, 특히 토너 또는 현상제의 마찰전기 특성을 정확하게 묘사하는데 특별히 적합한 활성화 시간의 함수로서의 전하 분포가 있다.

전자사진 토너에 있어서 착색제로서의 아조 안료의 용도는 오랫동안 공지되어 왔다. 또한 아조 안료(JP-A2 제60/108,863호)와 특히 레이크 아조 안료[JP-A2 제 62/71,966호 및 H.T. Macholdt, A.

Sieber, Dyes and Pigments 9, 119-127(1988)]는 전자사진 토너에 대해 큰 마찰전기 옴전하를 부여하는 것으로 공지되어 있다.

따라서, 예를 들면, 아조 안료, 특히 레이크 아조 안료를 함유하는 마찰전기적으로 양전하를 띨 수 있는 토너를 제조하는 것은 어렵다. JP-A2 제60/118,851호에서는 니그로신을 첨가하여 이러한 문제를 해결하려고 시도하였다.

니그로신이 토너에서 양전하 조절제로서 작용하는 것은 사실이지만, 그 자체의 검은 색상으로 인하여 착색된 토너가 문제시되었다. 또 다른 해결방법이 DE 제3,629,445호에 기술되어 있다. 레이크 아조 안료를 함유하는 토너에 씨. 아이. 피그멘트 레드(C. I. Pigment Red) 81(트리아릴카보늄 안료)를 착색제로서 혼합함으로써 토너에 양전하능(Positive chargeability)을 부여할 수 있다.

또한, 무색 전하조절제를 사용하여 목적하는 토너 하전능을 조절할 수 있는 것도 일반적으로 공지되어 있다.[참조 : 미합중국 특허 제4,324,851호 및 유럽 특허 제0,161,128호]. 위에서 언급한 모든 해결 방법은 안료와 다른 토너 성분 이외에 전하조절용 첨가제를 토너 수지에 흔입해야만 하고, 이는 균일한 분포, 상용성 및 이염을 고려할 때 문제시되며, 더구나 추가의 작업을 필요로 하는 결점이 있다.

가공 잉크용 착색 토너의 경우, 세 가지 토너 옐로우, 시안 및 마젠타는 정확하게 한정된 색상조건에 부합하는 이외에, 이들의 마찰전기 특성면에서 서로 정확하게 적합해야만 한다. 완전 컬러 인쇄 또는 완전 컬러 복사에서 세 가지 색상의 토너(또는 흑색이 포함되는 경우, 네 가지)는 동일한 장치 내에서 연속적으로 전사되어야만하므로 마찰전기적인 적합성이 필요하다. 착색 안료가 옐로우, 시안 및 마젠타이고 토너 하전능에 대한 마찰 전기효과가 상이한 경우, 이들을 일반적인 토너 베이스 제형 속에 유일한 착색제로서 포함시킬 수 없다. 이와는 달리, 예를 들면, 필요한 전하조절제의 동일성과 양을 특별히 최적화해야만 하는 개개의 제형을 각각의 착색제에 대하여 개발할 필요가 있다. 따라서, 이러한 과정은 매우 비용이 많이 들고, 가공 잉크용 색상 토너인 경우에는 위에서 언급한 첫 번째 문제에 대한 추가의 결점이다.

따라서, 본 발명의 목적은 전자사진 토너 또는 현상제 또는 표면피복용 분말 속의 아조안료, 특히 레이크 아조 안료의 마찰전기효과를 특별히 유도하는 방법을 개발하는 것이다. 본 발명의 방법은 특수한 아조 안료의 착색 특성과 견뢰도 특성에 영향을 끼치지 않으며, 더구나 아조 안료의 합성 또는 후처리시 아조 안료의 착색 특성과 견뢰도 특성을 유도하는 통상적인 선택 조건을 감소시키지 않아야 한다.

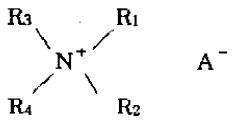
특히, 특수한 아조 안료를 마찰전기적으로 중성이 되도록 할 필요가 있다. 마찰전기적으로 중성이란, 안료가 이들이 포함되는 특수한 토너 또는 현상제의 하전능을 유도하지 않음을 의미하며, 또한 안료가 이러한 방법에서 특별한 시스템에 선택적으로 적합할 수 있도록 매우 작은 단계로 안료의 마찰전기효과를 조절할 수 있어야 한다.

더구나, 안료는 분체 도료의 하전능에 결정적인 영향을 끼칠 수 있기 때문에, 예를 들면, 금속, 목재, 플라스틱, 유리, 세라믹, 콘크리트, 섬유재료, 종이 또는 고무로 제조한 제품의 표면피복을 위한 분말 및 분체 도료, 특히 마찰전기적으로 또는 전기역학적으로 분무된 분체 도료에서 사용하기 위한 안료의 마찰전기효과를 유도하는 점이 중요하다[참조 : DE-A 제3,737,495호]

한편으로는 이러한 완료의 마찰전기효과가 매우 높고, 다른 한편으로는, 예를 들면, 씨. 아이. 피그멘트 레드 48, 53 및 57과 씨. 아이. 피그멘트 옐로우(C. I. Pigment Yellow)12, 17, 81 및 97 등의 중요한 안료가 이러한 부류의 안료에 속하므로, 아조 안료, 특히 레이크 아조 안료의 마찰전기 효과를 특별히 유도하는 방법을 찾는 것이 특히 급하다.

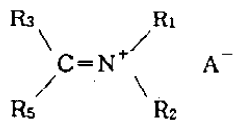
놀랍게도, 커플링 반응 단계에서, 레이크화(금속염 형성)단계에서 또는 가공하는 동안에 하나 이상의 다음 일반식(1) 및/또는 (2) 및/또는 (3)의 염 형태의 양이온성 화합물을 아조 안료에 첨가함으로써 특정한 방법으로 전자사진 토너 또는 현상제 및 표면 피복용 분말 속의 아조 안료의 마찰전기효과를 유도할 수 있음을 발견하였다.

화학식 1



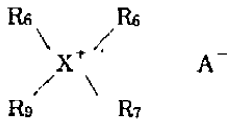
(1)

화학식 2



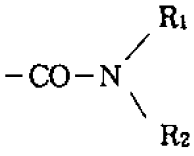
(2)

화학식 3



(3)

상기식에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 30, 바람직하게는 탄소수 1 내지 22의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹, 일반식 $-(CH_2-CH_2-O)_n-R$의 옥시에틸 그룹[여기서, R은 수소원자, (C_1-C_4)알킬 그룹 또는 아실 그룹(예를 들면, 아세틸, 벤조일 또는 나프토일 그룹)이고, n은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 4의 수이다], 탄소수 5 내지 12의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 지환족 라디칼(예를 들면, 시이클로펜틸 또는 사이클로헥실 그룹), 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 라디칼(예를 들면, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 톨릴 또는 비페닐 라디칼) 또는 아르지방족 라디칼(예를 들면, 벤질)[여기서, 지방족, 아르지방족 및 방향족 라디칼은 하이드록실, (C_1-C_4)알콕시, 1급, 2급 또는 3급 아미노 그룹(예를 들면, N-모노알킬-(C_1-C_4)아미노 또는 N,N-디알킬-(C_1-C_4)아미노 그룹)에 의해 치환되거나, 산 아미드 또는 산 이미드 그룹, 바람직하게는 프탈이미드 또는 나프탈 이미드 그룹에 의해 치환되거나, 또는 불소, 염소 또는 브롬 원자에 의해 치환될 수 있고, 특히 지방족 라디칼은 1 내지 33개의 불소 원자에 의해 치환될 수 있고, R_1과 R_3은 1 또는 2개의 헤테로 원자(예 : 질소, 산소 또는 황 원자)에 의해 차단될 수 있고 0 내지 3개의 이중결합을 함유할 수 있는 탄소수 5 내지 7의 환 시스템 부분(이러한 유형의 화합물의 예는 피리딘, 피페리딘 염 및 이들의 유도이다)일 수 있으며, R_1 내지 R_4의 알킬, 사이클로알킬, 아르알킬 및 아릴 라디칼은 불소, 염소 또는 브롬원자에 의해 임의로 치환되며, 특히 지방족 라디칼은 1 내지 33개의 불소원자에 의해 치환된다]이고, R_5는 수소, 불소, 염소 또는 브롬 원자이거나, (C_1-C_6)알킬, (C_1-C_6)알콕시 또는 1급 아미노 그룹이며, A^-는 1가 음이온, 바람직하게는 무기 음이온(예를 들면, 할라이드, 바람직하게는 브로마이드 또는 클로라이드이거나, 또는 설페이트, 하이드로겐 설페이트, 하이드록사이드, 테트라플루 오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 티오시아네이트, 퍼클로레이트, 헥사플루오로아르세네이트 또는 포스페이트)이고, R_6, R_7, R_8 및 R_9는 서로 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 22의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹, 탄소수 5 내지 12의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 지환족 라디칼(예를 들면, 시이클로펜틸 또는 사이클로헥실), 일반식-$(CH_2-CH_2-O)_n-R$의 옥시에틸 그룹[여기서, n은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 4의 수이고, R은 수소원자 또는 (C_1-C_4)알킬 그룹 또는 아실 그룹(예를 들면, 아세틸, 벤조일 또는 나프토일그룹)이다], 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 라디칼(예를 들면, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 톨릴 또는 비페닐 라디칼) 및/또는 아르지방족 라디칼(예를 들면, 벤질 라디칼)[여기서, 지방족, 방향족 및 아르지방족 라디칼은 하이드록실, (C_1-C_4)알콕시, 2급 또는 3급 아미노 그룹(예를 들면, 모노알킬(C_1-C_6)아미노 또는 디알킬(C_1-C_6)아미노 그룹)에 의해 치환되거나, 산 아미드 그룹, 바람직하게는 지방족 산 아미드 그룹[예를 들면,그룹 $-CO-NH-R_1$ 또는



(여기서, R_1과 R_2는 (C_1-C_{30})알킬 그룹이다)]에 의해 치환되거나, 또는 산 이미드 그룹(예 : 프탈이미드 또는 나프탈이미드 그룹)에 의해 치환될 수 있다]이며, X는 인, 비소 또는 안티몬 원자, 바람직하게는 인 원자이며, X가 비소 또는 안티몬 원자인 경우, R_6 내지 R_9 라디칼 중의 적어도 하나는 수소원자가 아니다.

일반식(1) 및 일반식(2)의 특정 화합물은, 예를 들면, 헥사데실 트리메틸암모늄 클로라이드, 소이알킬트리메틸암모늄 클로라이드, 코코알킬디메틸벤질암모늄 클로라이드, 코코알킬-2,4-디클로로벤질디메틸암모늄 클로라이드, 스테아릴디메틸벤질디메틸암모늄 클로라이드, 스테아릴디메틸벤질암모늄 클로라이드, 디코코알킬 디메틸암모늄 클로라이드 및 디탈로우패트 알킬디메틸 암모늄 클로라이드이다.

일반식(3)의 화합물의 특정한 예는 테트라페닐포스포늄 클로라이드, 벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 메틸트리 페닐포스포늄 브로마이드, 테트라부틸포스포늄 브로마이드, 도데실트리부틸포스포늄 브로마이드, 프탈이미도메틸트리 부틸포스포늄 브로마이드, 헥사데실트리부틸포스포늄 브로마이드 및 옥타데실트리부틸포스포늄 브로마이드이다.

본 발명에 따르는 방법은 모노아조 안료 뿐만 아니라 디스아조, 트리스아조, 테트라키스아조 및 폴리아조 안료에 적용할 수 있다.

커플링 반응 단계에서, 레이크화(금속염 형성) 단계에서 또는 이러한 안료를 가공하는 동안 본 발명에 따르는 염 형태의 양이온성 화합물을 첨가함으로써, 존재하는 특별한 아조 안료의 착색 특성과 견뢰도 특성은 영향을 받는다 하더라도 극히 약간 만 영향을 받는다.

특허청구한 방법에 의해 특별하게 마찰전기적으로 유도된 안료는 약 0.5 내지 약 15중량%, 바람직하게는 약 3 내지 약 8중량%의 농도로 전형적인 캐리어 물질 속에 균일하게 흔입되며, 전형적인 캐리

어 물질은, 전자사진 토너 또는 현상제인 경우에는, 예를 들면, 스티렌, 스티렌 아크릴레이트, 스티렌 부타디엔, 폴리에스테르 및 에폭시 수지이고, 분체 도료인 경우에는, 예를 들면, 개별적으로 또는 배합된 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지 및 아크릴 수지이며, 이들은 단독으로 사용되거나 혼합되어 사용되고, 캐리어 물질은 추가의 성분(예 : 왁스, 전하조절제, 특수한 경화제 성분 또는 안료)를 함유할 수 있고, 이들 성분은 안료를 흔입한 후에 첨가할 수 있다.

본 발명에 따르는 방법에서 염 형태의 양이온성 화합물은 커플링 반응 단계전 또는 반응 도중, 레이크 아조 안료인 경우에는 레이크화 단계에서, 아조 안료인 경우에는 후처리 (가공)하는 동안에 안료에 첨가할 수 있다. 첨가되는 양이온성 화합물의 농도는 일반적으로 0.05 내지 15%, 바람직하게는 1 내지 8%이며, 적합한 양이온성 화합물은 특히 열안정성이 높고 물 또는 수성 매질 속에서의 용해도가 10g/ℓ 이상인 화합물이다.

아조 안료를 제조하는 일반적인 방법은 문헌에 기재되어 있다[참조 : Ullmanns Encyklopie der Technischen Chemie, Vol. 18, P 661-695, Verlag Chemie, Weinheim, 1979].

본 발명에 따르는 방법의 추가의 이점은 마찰 전기적으로 활성인 첨가제를 안료 합성의 바람직한 단계에서 첨가할 수 있다는 점이다. 첨가시간과 양을 선택함으로써 특별한 안료의 마찰전기효과를 최적화할 수 있다. 이로써 특별한 방법으로 레이크화 또는 비레이크화 아조 안료의 마찰전기효과를 유도할 수 있고, 또한 특별한 시스템에 대하여 이러한 방법으로 효과를 최적화 하기 위하여 매우 작은 단계로 이러한 효과를 변경시킬 수 있다. 예를 들면, 피그멘트 레드(Pigment Red) 57 : 1을 5% 함유하는 시험 토너는 특수한 염 형태의 양이온성 화합물을 첨가하지 않고도 마찰전기 하전량이 -9μC/g(활성화 시간 : 30분) 또는 -50μC/g(활성화 시간 : 24시간)이다(실시예 20).

레이크화 반응(금속염 형성) 동안에 동일한 안료에 2%의 트리부틸헥사데실포스포늄 브로마이드(TBHP)를 가함으로써 유사한 시험 토너의 하전량은 -6μC/g(활성화 시간 : 30분) 또는 -44μC/g(활성화 시간 : 24시간)으로 변한다[실시예1]. 레이크화 반응 동안에 4%의 THBP를 가함으로써 토너 하전량은 -3μC/g(활성화 시간 : 30분) 또는 -38μC/g(활성화 시간 : 24시간)으로 변한다[실시예 2]. 레이크화 반응 동안에 TBHP를 8% 가함으로써 토너 하전량은 +2μC/g(활성화 시간 : 30분) 또는 -27μC/g(활성화 시간 : 24시간)으로 변한다[실시예 3].

레이크화 반응 동안 대신에 커플링 반응 단계에서의 안료 합성에서 동일한 안료에 4%의 TBHP를 가하면, 토너 하전량은 +1μC/g(활성화 시간 : 30분) 또는 -28μC/g(활성화 시간 : 24시간)으로 변한다[실시예 7]. 안료를 후처리하는 동안에 안료에 4%의 THBP를 가하면 토너 하전량은 ±0μC/g(활성화 시간 : 30분) 또는 -28μC/g(활성화 시간 : 24시간)으로 변한다[실시예 11]. 암모늄 또는 암모늄염을 안료에 가하는 경우, 유사한 아조 안료의 특수한 마찰전기효과를 유도할 수 있다.

안료의 마찰전기효과를 특별하게 유도함으로써 개별적인 전하조절제를 첨가하면서 분산시킬 수 있다. 이로써, 색상, 토너 속에서 조절제의 불균일한 분포 및 조절제의 토너로부터 점진적인 이동에 대한 바람직하지 않은 영향 등의, 개별적인 전하조절제의 첨가로 야기될 수 있는 문제점을 철저하게 배제할 수 있다.

본 발명에 따르는 방법에 의해 특별하게 마찰 전기적으로 유도된 안료는 통상적인 방법으로, 예를 들면, 혼합 및 압출에 의하거나, 또는 혼련에 의해 캐리어 물질 속으로 균일하게 혼입시킨다. 안료는 분쇄된 무수 분말, 분산액, 프레스 케이크(press cake) 또는 마스터 배취 또는 기타의 적합한 형태로 첨가할 수 있다. 이와 유사하게, 안료는 특수한 캐리어 물질(수지)의 제조단계에서, 즉 캐리어 물질의 중합 또는 중축합 동안에 기본적으로 고르게 혼합할 수 있다.

본 발명에 따라 특허청구한 방법에 의해 특별하게 마찰전기적으로 유도된 안료를 균일하게 혼입한 전자사진 토너에 대한 정전 하전량은 동일한 조건(동등한 분산시간, 동등한 입자 크기 분포, 동등한 입자 형태등)하에서 23℃, 50%의 상대습도에서 표준 시스템에 대하여 측정한다. 2성분 현상제 속의 토너는 토너를 캐리어와 함께 (캐리어 97부당 토너 3부)롤뱅크(150rpm)에서 텀블링시킨으로써 활성화된다.

Q/M 값은 입자 크기에 크게 영향을 받는다. 따라서, 제질하여 수득한, 다음의 실시예에 기재한 토너 샘플의 입자 크기 분포가 균일하도록 매우 주의하여야 한다.

다음 실시예는 본 발명을 제한하지 않고 예시하는 것이다. 부(parts)는 중량부이다.

실시예 1

커플링 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 2%의 트리부틸헥사데실포스포늄 브로마이드(TBHP)가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 혼련기[베르너 운트 플라이데러(Wemer Pfleiderer, Stuttgart) 제품]를 사용하여 토너 결합체[다이얼렉(® Dialec) S 309; 다이아몬드 샴록(Diamond Shamrock) 제품, 스티렌-메타크릴로일 공중합체] 95부에 45분간 분산시킨다. 이어서, 분산물을 보편적인 실험실용 분쇄기 100 LU[알피네(Alpine, Augsburg) 제품]로 분쇄한 후, 100 MZR 원심분리체(알피네 제품)로 선별한다.

목적한 입자 크기의 분획을 90:10의 스티렌-메타 크리레이트로 피복한, 크기가 50 내지 200㎛인 자철광 입자가 함유된 90㎛형 제로그라피 캐리어[머티리얼즈 인코포레이티드(Materials Inc.) 제품]로 활성화시킨다.

측정은 통상 Q/M 측정기를 사용하여 수행한다(참조: J. H. Dessauer, H. E. Clark, Xerography and Related Processes, Focal Press, N. Y. 1965, page 289). 메쉬 크기가 25㎛(인치당 508메쉬)인 체[게프뤼더 쿠페라트(Gebrüder Kufferath, Düren 제품]를 사용하여 캐리어가 토너 분출과정에서 동반되지 않음을 확인한다.

하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로서 측정하였다. :

[표 1]

활성화 시간	[μC/g]
30분	- 6
2시간	-34
24시간	-44

안료 합성

4-아미노톨루엔-3-설폰산 37.4부를 물 500부 및 33%의 수산화나트륨 용액 26.1부에 용해시킨다. 이어서, 유럽 특허 명세서 제0,065,751호의 실시예 3.4에서 기술한 바와 같이 제조한 개질 노볼락 알콕시레이크계 커플링 보조제 4.5부를 가하고, 0℃로 빙냉시킨 후, 31%염산 56부를 가하고 38%아질산나트륨 용액 36.4부를 사용하여 0 내지 5℃에서 디아조화시킨다.

한편, β-하이드록시나프토산 39부를 물 1000부와 33% 수산화나트륨 용액 70부에 용해시킨다. 이 용액에 디아조 현탁액을 30분에 걸쳐 가한다. 물 200부 및 33% 수산화나트륨 용액 8부중 불균등화 로진 20부의 용액과 물 25부중 트리부틸 헥사데실포스포늄 브로마이드(TBHP) 2.25부의 용액을 가한 후, 현탁액을 묽은 염산을 사용하여 ph9.0으로 만든다. 레이크화 반응을 수행하기 위하여, 물 100부중 염화칼슘 35부의 용액을 적가한다. 혼합물을 80 내지 85℃로 가열한 후, 이 온도에서 30분간 교반하고, 흡인여과한 다음, 물로 세척하고, 80℃에서 건조시켜 112부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 2

레이크화 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 4%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 2]

활성화 시간	[μC/g]
30분	- 3
2시간	-25
24시간	-38

안료 합성

안료는 실시예 1에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP 2.25부 대신에 TBHP 4.5부를 사용하여 114부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 3

레이크화 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 8%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 3]

활성화 시간	[μC/g]
30분	+ 2
2시간	-12
24시간	-27

안료 합성

안료는 실시예 1에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP 2.25부 대신에 TBHP 9부를 사용하여 118부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 4

레이크화 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 2%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 4]

활성화 시간	[μC/g]
30분	− 6
2시간	−28
24시간	−46

안료 합성

안료는 실시예 1에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 커플링 보조제를 사용하지 않고 108부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 5

레이크화 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 4%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 5]

활성화 시간	[μC/g]
30분	+ 2
2시간	−21
24시간	−31

안료 합성

안료는 실시예 1에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 커플링 보조제를 사용하지 않고 110부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 6

레이크화 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 8%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 6]

활성화 시간	[μC/g]
30분	+ 3
2시간	−20
24시간	−30

안료 합성

안료는 실시예 3에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 커플링 보조제를 사용하지 않고 114부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 7

레이크화 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 전에 4% TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 7]

활성화 시간	[μC/g]
30분	+ 1
2시간	−24
24시간	−28

안료 합성

4-아미노톨루엔-3-설폰산 37.4부를 물 500부 및 33% 수산화나트륨 용액 26.1부에 용해시킨다. 이어서, 유럽 특허 명세서 제0,065,751호의 실시예 3.4에서 기술한 바와 같이 제조한 개질 노볼락 알콕시레이트계 커플링 보조제 4.5부를 가하고, 0℃로 비냉시킨 후, 31%염산 56부를 가하고, 38% 아질산나트륨 용액 36.4부를 사용하여 0 내지 5℃에서 디아조화시킨다.

한편, β-하이드록시나프토산 39부를 물 100부와 33% 수산화나트륨 용액 70부에 용해시킨다. 이 용액에, 물 25부중 TBHP 4.5부의 용액을 미리 첨가한 디아조 현탁액을 30분에 걸쳐 가한다. 물 200부 및 33% 수산화나트륨 용액 8부중 불균등화 로진 20부의 용액을 가한 후, 현탁액을 묽은 염산을 사용하여 pH9.0으로 만든다.

레이크화 반응을 수행하기 위하여, 물 100부중 염화칼슘 35부의 용액을 적가한다. 혼합물을 80 내지 85℃로 가열한 후, 이 온도에서 30분간 교반하고, 흡인여과한 다음, 물로 세척하고, 80℃에서 건조시켜 114부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 8

레이크화 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 전에 8%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 8]

활성화 시간	[μC/g]
30분	+ 1
2시간	−16
24시간	−28

안료 합성

안료는 실시예 7에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP 4.5부 대신 TBHP 9부를 사용하여 118부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 9

레이크화 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 4%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 9]

활성화 시간	[μC/g]
30분	− 8
2시간	−30
24시간	−30

안료 합성

안료는 실시예 7에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 로진을 사용하지 않고 93부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 10

레이크화 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 8%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 10]

활성화 시간	[μC/g]
30분	- 1
2시간	-19
24시간	-26

안료 합성

안료는 실시예 9에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP 4.5부 대신에 TBHP 9부를 사용하여 9부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 11

후처리 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 4%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 11]

활성화 시간	[μC/g]
30분	± 0
2시간	-17
24시간	-28

안료 합성

4-아미노톨루엔-3-설폰산 37.4부를 물 500부 및 33% 수산화나트륨 용액 26.1부에 용해시킨다. 이어서, 유럽 특허 명세서 제0,065,751호의 실시예 3.4에서 기술한 바와 같이 제조한 개질 노볼락 알콕시레이트계 커플링 보조제 4.5부를 가하고, 0℃로 빙냉시킨 후, 31%염산 56부를 가하고, 35% 아질산나트륨 용액 36.4부를 사용하여 0 내지 5℃에서 디아조화시킨다.

한편, β-하이드록시나프토산 39부를 물 1,000부와 33% 수산화나트륨 용액 70부에 용해시킨다. 이 용액에 디아조 현탁액을 30분에 걸쳐 가한다. 물 200부 및 33% 수산화나트륨 용액 8부 중 불균등화 로진 20부의 용액을 가한 후, 현탁액을 묽은 염산을 사용하여 pH9.0으로 만든다. 레이크화 반응을 수행하기 위하여, 물 25부중 THBP 2.25부의 용액을 가한 후, 물 100부 중 염화칼슘 35부의 용액을 적가한다. 혼합물을 80 내지 85℃로 가열한 후, 이 온도에서 30분간 교반하고, 흡인여과한 다음, 물로 세척하고, 80℃에서 건조시켜 114부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 12

후처리 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 8%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 12]

활성화 시간	[μC/g]
30분	+ 3
2시간	−12
24시간	−27

안료 합성

안료는 실시예 11에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP 4.5부 대신에 TBHP 9부를 사용하여 118부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 13

후처리 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 4%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 13]

활성화 시간	[μC/g]
30분	−10
2시간	−27
24시간	−32

안료 합성

안료는 실시예 11에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 로진을 사용하지 않고 93부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 14

후처리 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 8%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:15부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 14]

활성화 시간	[μC/g]
30분	− 3
2시간	−19
24시간	−24

안료 합성

안료는 실시예 12에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 로진을 사용하지 않고 98부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 15

레이크화 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 4%코코알킬디메틸벤질암모늄 클로라이드(CDBA)가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 15]

활성화 시간	[μC/g]
30분	- 5
2시간	-27
24시간	-37

안료 합성

안료는 실시예 2에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP 4.5부 대신에 CDBA 4.5부를 사용하여 114부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 16

레이크화 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 8%의 CDBA가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 16]

활성화 시간	[μC/g]
30분	± 0
2시간	-15
24시간	-22

안료 합성

안료는 실시예 15에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 CDBA 4.5부 대신에 CDBA 9부를 사용하여 118부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 17

레이크화 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 4%의 CDBA가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 17]

활성화 시간	[μC/g]
30분	-13
2시간	-34
24시간	-40

안료 합성

안료는 실시예 15에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 로진을 사용하지 않고 93부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 18

레이크화 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 8%코코알킬디메틸벤질암모늄 클로라이드(CDBA)가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 18]

활성화 시간	[μC/g]
30분	- 9
2시간	-20
24시간	-28

안료 합성

안료는 실시예 17에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 CDBA 4.5부 대신에 CDBA 9부를 사용하여 98부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 19

레이크화 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 8%의 디스테아릴디메틸암모늄 클로라이드(DDA)가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 19]

활성화 시간	[μC/g]
30분	-11
2시간	-31
24시간	-44

안료 합성

안료는 실시예 3에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP 9부 대신에 DDA 9부를 사용하여 118부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 20(비교실시예)

마찰전기학적으로 특별히 유도되지 않은 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 20]

활성화 시간	[μC/g]
30분	- 9
2시간	-36
24시간	-50

안료 합성

안료는 실시예 2에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP를 사용하지 않고 110부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 21(비교실시예)

마찰전기학적으로 특별히 유도되지 않은 씨. 아이. 피그멘트 레드 57:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 21]

활성화 시간	[μC/g]
30분	−20
2시간	−44
24시간	−52

안료 합성

안료는 실시예 1에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP 또는 로진을 첨가하지 않고 89부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 22

레이크화 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 4%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 48:2 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 22]

활성화 시간	[μC/g]
30분	+ 4
2시간	− 6
24시간	−13

안료 합성

2-아미노-4-클로로-5-메틸벤젠설폰산 59부를 75℃에서 물 600부 및 33% 수산화나트륨 용액 34.8부에 용해시킨다. 이어서, 유럽 특허 명세서 제0,065,751호의 실시예 3.4에서 기술한 바와 같이 제조한 개질 노볼락 알콕시레이트계 커플링 보조제 6부를 가하고, 31% 염산 75부를 가한다. 0℃로 빙냉시킨 후, 38% 아질산 나트륨 용액 48.5부를 사용하여 디아조화시킨다.

한편, β-하이드록시나프토산 52부를 물 1,300부와 33% 수산화나트륨 용액 108부에 용해시킨다. 이 용액에 디아조 현탁액을 30분에 걸쳐 가한다. 물 200부 및 수산화나트륨 8부중 불균등화 로진 20부의 용액과 물 60부중 트리부틸헥사데실포스포늄 브로마이드(TBHP) 6부의 용액을 가한 후, 레이크화 반응을 수행하기 위하여, 물 100부중 염화칼슘 35부의 용액을 적가한다. 혼합물을 80℃로 가열한 후, 여과하고, 물로 세척한 다음, 80℃에서 건조시켜 139부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 23(비교실시예)

마찰전기학적으로 특별히 유도되지 않은 씨. 아이. 피그멘트 레드 48:2 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 23]

활성화 시간	[μC/g]
30분	± 1
2시간	− 9
24시간	−16

안료 합성

안료는 실시예 22에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP를 사용하지 않고 133부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 24

레이크화 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 2%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 48:4 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 24]

활성화 시간	[μC/g]
30분	- 4
2시간	-15
24시간	-18

안료 합성

2-아미노-4-클로로-5-메틸벤젠설폰산 59부를 70 내지 75℃에서 물 800부 및 33% 수산화나트륨 용액 34.8부에 용해시키고, 30℃로 빙냉시킨 후, 아질산나트륨 용액 48.5부를 가한다. 디아조화 반응을 수행하기 위해, 31% 염산 용액 78.5부, 물 200부 및 얼음 800부를 -5 내지 +5℃에서 가한다.

한편, β-하이드록시나프토산 52부를 물 1,210부와 33% 수산화나트륨 용액 108부에 용해시키고, 탄산나트륨 90부를 가한 후, 5℃로 빙냉시킨다. 이 용액에 디아조 현탁액을 1시간에 걸쳐 가한다. 커플링 반응이 완결될 때까지 계속 교반하고, 온도를 80℃로 올린 후, 80℃에서 1시간 동안 계속 교반한다.

최종적으로 혼합물을 여과 및 세척한다. 프레스케일을 물 800부에 현탁시키고 트리부틸헥사데실포스포늄 브로마이드 12부를 가한 후, 레이크화 반응을 수행하기 위해 황산망간 66.6부를 가한다. 이어서, 혼합물을 98 내지 100℃로 가열하고 이 온도에서 15분간 교반한 후, 여과하고, 세척한 다음, 70℃에서 건조시켜 114부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 25(비교실시예)

마찰전기학적으로 특별히 유도되지 않은 씨. 아이. 피그멘트 레드 48:4 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 25]

활성화 시간	[μC/g]
30분	- 9
2시간	-17
24시간	-23

안료 합성

안료는 실시예 24에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP를 사용하지 않고 142부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 26

레이크화 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 2%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 레드 53:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 26]

활성화 시간	[μC/g]
30분	-10
2시간	-26
24시간	-31

안료 합성

2-아미노-4-메틸-5-클로로벤젠설폰산 66.45부를 물 700부 및 31% 염산 45부에 현탁시키고, 아질산나트륨 용액 54.5부를 첨가하여 20 내지 25℃에서 디아조화 시킨다.

한편, β-나프톨 45부를 20 내지 25℃에서 물 300부 및 수산화나트륨 용액 40.8부에 용해시킨다. 이 용액을 디아조 현탁액에 1시간에 걸쳐 가한다. 커플링 반응이 완결된 후, 트리부틸헥사데실포스포늄 브로마이드(TBHP) 3부를 가하고, 결정성 염화바륨 40부를 가한다. 생성물은 80 내지 85℃로 가열하여 레이크화시킨다. 이어서, 혼합물을 80 내지 85℃에서 15분간 더 교반하고, 여과한 후, 생성물을 세척 및 건조시켜 133부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 27(비교실시예)

마찰전기학적으로 특별히 유도되지 않은 씨. 아이. 피그멘트 레드 53:1 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 27]

활성화 시간	[μC/g]
30분	-25
2시간	-38
24시간	-43

안료 합성

안료는 실시예 26에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP를 사용하지 않고 130부의 적색 레이크를 수득한다.

실시예 28

커플링 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 4%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 옐로우 12 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 28]

활성화 시간	[μC/g]
30분	+ 9
2시간	+ 2
24시간	- 3

안료 합성

3,3'-디클로로벤지딘 50.6부를 31% 염산 120부 및 물 250부에 현탁시켜 3,3'-디클로로벤지딘 디하이드로 클로라이드로 전환시킨다. 38% 아질산나트륨 용액 72.7부를 0 내지 5℃에서 가하여 통상의 방법으로 테트라아조화시킨다. 테트라아조늄염 용액을 규조토 6부로 처리하고 여과한다. 여액을 10℃로 조절하고 용적을 800부로 만든다.

아크릴니트릴 74부를 물 1,600부에 슬러리화하고 33% 수산화나트륨 용액 81부에 용해시킨다. 이어서, 트리부틸헥사데실포스포늄 브로마이드(TBHP) 6.2부를 가한 후, 커플링 성분을 빙초산 46부를 가하여 재침전 시키고, 20 내지 25℃에서 2시간 동안 테트라아조 용액을 첨가하여 커플링시킨다. 이때 pH는 6% 수산화나트륨 용액을 동시에 가하여 4.5의 일정한 수준으로 유지시킨다. 커플링 반응이 완결된 후, 혼합물을 90℃에서 15분간 후처리하고, 흡인여과한 후, 필터 잔사를, 중성이 되고 염이 존재하지 않을 때 까지 물로 세척하고, 80℃의 순환공기 캐비넷(circulating air cabinet)에서 건조시켜 133부의 황색 안료를 수득한다.

실시예 29(비교실시예)

마찰전기학적으로 특별히 유도되지 않은 씨. 아이. 피그멘트 옐로우 12 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 29]

활성화 시간	[μC/g]
30분	- 9
2시간	-22
24시간	-39

안료 합성

안료는 실시예 28에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP를 사용하지 않고 127부의 황색 안료를 수득한다.

실시예 30

커플링 반응(이후에 기술하는 안료 합성을 위한 반응) 동안에 5%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 옐로우 14 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 30]

활성화 시간	[μC/g]
30분	+ 3
2시간	± 0
24시간	- 1

안료 합성

2,4,5-트리클로로아닐린 78부를 물 및 2급 알킬 설포네이트[호스타펌(® Hostaperm) SAS 30] 6.0부의 존재하에 콜로이드 분쇄시킨다. 31% 염산 450부를 첨가한 후, 혼합물을 5시간 동안 교반하고, 0℃ 내지 10℃에서 38% 아질산나트륨 용액 72.5부를 가하여 급히 디아조화시킨다.

1시간 동안 교반한 후, 과량의 아질산염을 소량의 아미도설폰산을 사용하여 분해시킨다. 이어서 규조토 5부를 가하여 정제한다. 나프톨(Naphtol) AS-D110부를 75 내지 80℃에서 물 350부 및 33% 수산화나트륨용액 76부에 용해시킨다. 용액을 빙수를 사용하여 15℃로 냉각 시키고 용적을 1.7ℓ로 조절한다. 트리부틸헥사데실 포스포늄 브로마이드 10부를 첨가한 후, 31% 염산 86부를 급히 가하여 나프톨 AS-D를 침전시킨다. 침전물을 30℃로 가열한다. 이어서, 디아조늄염 용액을 30℃에서 1시간에 걸쳐 가한다. 혼합물을 30분간 교반한 후, 70℃로 가열하고 과량의 디아조늄 화합물이 사라질 때까지 65 내지 70℃에서 약 2시간 동안 교반한다. 생성물을 여과하여, 중성이 되고 염이 존재하지 않을 때까지, 세척한 후, 80℃의 순환공기 캐비넷에서 건조시켜 192부의 황색 안료를 수득한다.

실시예 31(비교실시예)

마찰전기학적으로 특별히 유도되지 않은 씨. 아이. 피그멘트 레드 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 31]

활성화 시간	[μC/g]
30분	− 9
2시간	−17
24시간	−29

안료 합성

안료는 실시예 30에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP를 사용하지 않고 182부의 적색 안료를 수득한다.

실시예 32

커플링 반응(하기에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 4%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 옐로우 17 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 32]

활성화 시간	[μC/g]
30분	+23
2시간	+14
24시간	+ 2

안료 합성

테트라조늄 염 용액을 실시예 28에서와 같이 제조한다[씨. 아이. 피그멘트 옐로우 12]. 아세토아세트-o-아니시다이드 86부를 물 1,000부에 슬러리화 시키고 33% 수산화나트륨 용액 108부를 가하여 용해시킨다. 물 30부 및 트리부틸헥사데실포스포늄 브로마이드 6.9부중 수지 비누(resin soap) 10부의 용액을 첨가한 후, 커플링 성분을 10℃에서 빙초산 56.6부를 가하여 침전시킨다. 이어서, 20℃ 내지 25℃에서 2시간 동안 테트라조늄 염 용액을 가하여 커플링 반응을 수행하는데, 이때 pH는 6.4에서 3.8로 저하된다. 혼합물은 90℃로 가열하고, 90℃에서 30분간 교반한 후, 흡인여과하고, 생성물을, 중성이 되고 염이 존재하지 않을 때까지, 물로 세척하고, 70℃의 순환공기 캐비넷에서 건조시켜 150부의 황색 안료를 수득한다.

실시예 33(비교실시예)

마찰전기학적으로 특별히 유도되지 않은 씨. 아이. 피그멘트 옐로우 17 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 33]

활성화 시간	[μC/g]
30분	− 4
2시간	−15
24시간	−26

안료 합성

안료는 실시예 32에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP를 사용하지 않고 143부의 황색 안료를 수득한다.

실시예 34

커플링 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 전에 4%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 옐로

우 81 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 34]

활성화 시간	[μC/g]
30분	+ 8
2시간	+ 1
24시간	− 1

안료 합성

테트라클로로벤지딘 80.5부를 31% 염산 235부에 현탁시키고 0° 내지 10℃에서 38% 아질산나트륨 용액 90.8부를 가하여 테트라아조화시킨다.

아세토아세트-m-크실리다이드 106부를 물 2,000부 및 33% 수산화나트륨 용액 67.5부에 용해시키고 트리부틸 헥사데실포스포늄 브로마이드(TBHP) 9부를 첨가한 후, 10℃에서 빙초산 52부를 사용하여 재침전시킨다. 흔합물을 15 내지 20℃에서 1.5시간 동안 테트라아조늄염 용액을 첨가하여 커플링시키는데 이때 pH는 15% 나트륨 아세테이트 용액을 가하여 3.9 내지 4.0의 일정한 수준으로 유지시킨다. 혼합물을 15분간 교반하고 98℃로 가열한 후, 98℃에서 30분간 교반하고 70℃로 냉각시킨 후 여과한다. 생성물을, 중성이 되고 염이 존재하지 않을 때까지, 물로 세척하고 80℃, 순환공기 캐비넷에서 건조시켜 192부의 황색 안료를 수득한다.

실시예 35(비교실시예)

마찰전기학적으로 특별히 유도되지 않은 씨. 아이. 피그멘트 옐로우 81 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 35]

활성화 시간	[μC/g]
30분	− 1
2시간	− 8
24시간	−18

안료 합성

안료는 실시예 34에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP를 사용하지 않고 183부의 황색 안료를 수득한다.

실시예 36

커플링 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 4%의 TBHP가 첨가된 씨. 아이. 피그멘트 옐로우 97 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 36]

활성화 시간	[μC/g]
30분	+ 5
2시간	± 0
24시간	± 0

안료 합성

퀴논계 설파닐리드(2,5-디메톡시-4-페닐 설파모일 아닐린) 102.7부를 염산 115.5부 및 물 670부에

현탁시키고 15℃에서 38% 아질산나트륨 용액 59부를 가하여 디아조화 시킨다.

나프톨 AS-IRG 100부를 물 500부 및 33% 수산화나트륨 용액 54부에 용해시킨다. 정제한 후, 용액을 물 670부, 빙초산 35부 및 트리부틸헥사데실포스포늄 브로마이드(TBHP) 9부의 용액(0℃)에 가한다. 이어서, 디아조늄 용액을 20℃에서 가하고, 이때 pH는 6% 수산 화 나트륨 용액을 동시에 가하여 6.1 내지 6.2로 일정하게 유지시킨다. 방금 제조한 커플링 물질을 33% 수산화 나트륨 용액 90부를 사용하여 페놀프탈레인으로 알칼리성으로 만들고 98℃로 가열한 후, 98℃에서 30분간 교반하고, 70℃로 냉각시킨 다음, 여과한다.

필터 잔사를, 중성이 되고 염이 존재하지 않을 때까지 세척하고, 80℃, 순환공기 캐비넷에서 건조시켜 198부의 황색 안료를 수득한다.

실시예 37(비교실시예1)

마찰전기학적으로 특별히 유도되지 않은 씨. 아이. 피그멘트 옐로우 97 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 37]

활성화 시간	[μC/g]
30분	− 3
2시간	−10
24시간	−17

안료 합성

안료는 실시예 36에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP를 사용하지 않고 189부의 황색 안료를 수득한다.

실시예 38

커플링 반응(이후에 기술하는 안료 합성용 반응) 동안에 4%의 TBHP가 첨가된 황색 아조 안료 5부를 실시예 1에서 기술한 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 38]

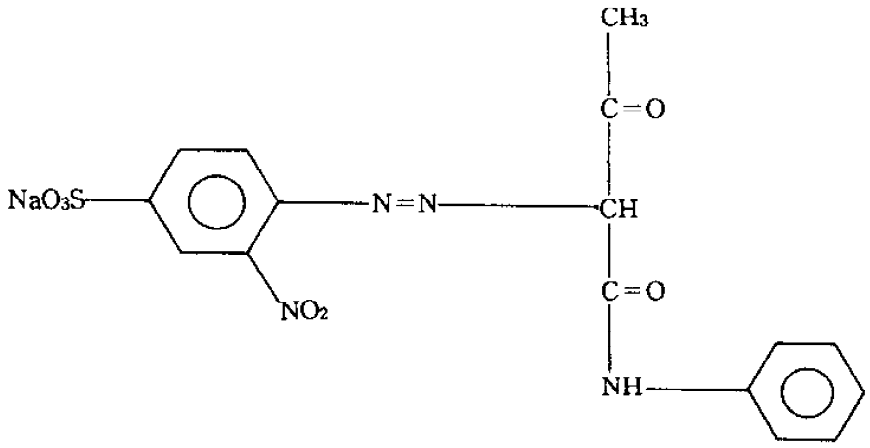
활성화 시간	[μC/g]
30분	− 6
2시간	− 6
24시간	− 6

안료 합성

o-니트로아닐린-p-설폰산 76.5부를 물 105부 및 31% 염산 124부에 현탁시키고 0℃로 빙냉시킨 후, 아질산나트륨 용액 64.8부를 디아조화시킨다.

아세토아세트아닐리드 66부를 33% 수산화나트륨 용액 55.5부를 첨가하여 물 850부에 용해시키고, 트리부틸 헥사데실포스포늄 브로마이드 6부를 가한 후, 빙초산 31.5부를 가하여 재침전시킨다.
이어서, 침전물에 디아조늄염 현탁액을 12 내지 15℃에서 급히 가한 후, 10% 탄산나트륨 용액 400부로 pH를 6으로 조절함으로써 커플링 반응을 완결시킨다. 혼합물을 80℃로 가열하고, 80℃에서 15분간 교반한 후, 여과한다. 필터 잔사를 세척하고 70℃에서 건조시켜 하기 구조식의 황색 분말 142부를 수득한다.

화학식 4



실시예 39(비교실시예)

마찰전기학적으로 특별히 유도되지 않은 황색 아조 안료 5부를 실시예 1에 기술된 바와 같이 토너에 첨가한다. 하기의 Q/M치[μC/g]는 활성화 시간의 함수로 측정하였다 :

[표 39]

활성화 시간	[μC/g]
30분	- 8
2시간	-10
24시간	-10

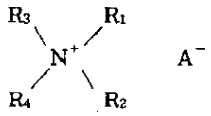
안료 합성

안료는 실시예 37에서 기술한 바와 같이 합성하되, 단 TBHP를 사용하지 않고 140부의 황색 안료를 수득한다.

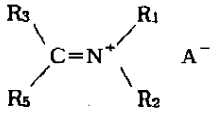
(57) 청구의 범위

청구항 1

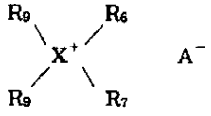
다음 일반식 (1),(2) 및 (3)으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 염 형태의 양이온성 화합물을 커플링 반응 단계에서, 레이크화 단계에서 또는 가공하는 동안에 아조 안료에 첨가함을 포함하여, 전자사진 토너 또는 현상제, 또는 표면피복용 분말 속의 아조 안료의 마찰전기 효과를 특별하게 유도하는 방법.



(1)



(2)



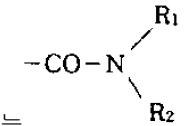
(3)

상기식에서, R_1,R_2,R_3 및 R_4는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹, 일반식 $-(CH_2-CH_2-O)_n-R$의 옥시에틸 그룹[여기서, R은 수소원자 또는(C_1-C_4)알킬 그룹 또는 아실

그룹이고, n은 1 내지 10의 수이다], 탄소수 5 내지 12의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 지환족 라디칼, 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 라디칼 또는 아르지방족 라디칼[여기서, 지방족, 아르지방족 및 방향족 라디칼은 하이드록실, (C_1-C_4)알콕시, 1급, 2급, 또는 3급 아미노그룹, 산 아미드 그룹, 불소, 염소 또는 브롬 원자에 의해 치환될 수 있고, R_1과 R_3은 1또는 2개의 헤데로 원자에 의해 차단될 수 있고 1 내지 3개의 이중결합을 함유할 수 있는 탄소수 5 내지 7의 환 시스템의 부분이다]이고, R_5는 수소, 불소, 염소 또는 브롬 원자이거나, (C_1-C_6)알킬, (C_1-C_6)알콕시 또는 1급 아미노 그룹이며, A^-는 1가 음이온이고, R_6, R_7, R_8 및 R_9는 서로 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹, 탄소수 5 내지 12의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 지환적 라디칼, 일반식 $-(CH_2-CH_2-O)_n-R$의 옥시에틸 그룹[여기서, n은 1 내지 10의 수이고, R은 수소원자 또는 (C_1-C_4)알킬 그룹 또는 아실 그룹이다], 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 라디칼 또는 아르지방족 라디칼 또는 이들의 배합물[여기서, 지방족, 방향족 및 아르지방족 라디칼은 하이드록실, (C_1-C_4)알콕시, 2급 또는 3급 아미노 그룹, 산 아미드 그룹 또는 산 이미드 그룹에 의해 치환되고, R_1 내지 R_4의 알킬, 사이클로알킬, 아르알킬 및 아릴 라디칼은 불소, 염소 또는 브롬 원자에 의해 임의로 치환될 수 있다]이며, X는 인, 비소 또는 안티몬 원자이고, X가 비소 또는 안티몬 원자인 경우, R_6 내지 R_9라디칼 중의 하나 이상은 수소원자가 아니다.

청구항 2

제1항에 있어서, R_1 내지 R_4가 서로 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 22의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹, 일반식 $-(CH_2-CH_2-O)_n-R$의 옥시에틸 그룹[여기서, R은 수소원자, (C_1-C_4)알킬 그룹, 아세틸, 벤조일 또는 나프토일 그룹이고, n은 1 내지 4의 수이다], 사이클로펜틸 또는 사이클로헥실 그룹, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 톨릭, 비페닐 또는 벤질 라디칼[여기서, 지방족, 아르지방족 및 방향족 라디칼은 하이드록실, (C_1-C_4)알콕시, N-모노알킬-(C_1-C_4)아미노, N,N-디알킬-(C_1-C_4)아미노, 프탈이미드 또는 나프탈 이미드 그룹, 불소, 염소 또는 브롬 원자에 의해 치환될 수 있고, R_1과 R_3은 환 시스템 부분으로서 피리딘, 피페리딘 염 또는 이들의 유도체일 수 있고, R_1 내지 R_4의 알킬, 사이클로알킬, 아르알킬 및 아릴 라디칼은 불소, 염소 또는 브롬 원자에 의해 치환될 수 있다]이고, R_5가 수소, 불소, 염소 또는 브롬 원자이거나, (C_1-C_16)알킬, (C_1-C_6)알콕시 또는 1급 아미노 그룹이며, A^-는 1가 무기 음이온이고, R_6 내지 R_9가 서로 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 22의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹, 일반식 $-(CH_2-CH_2-O)_n-R$의 옥시에틸 그룹[여기서, n은 1 내지 4의 수이고, R은 수소원자, (C_1-C_4)알킬 그룹, 아세틸, 벤조일 또는 나프토일 그룹이다], 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 톨릴, 비페닐 또는 벤질 라디칼[여기서, 지방족, 방향족 및 아르지방족 라디칼은 하이드록실, (C_1-C_4)알콕시, 모노알킬(C_1-C_6)아미노, 디알킬(C_1-C_6)아미노 그룹, 일반식 $-CO-NH-R_1$ 또는



의 지방족 산 아미드 그룹(여기서, R_1과 R_2는 (C_1-C_{30})알킬 그룹이다), 프탈이미드 또는 나프탈 이미드 그룹에 의해 치환될 수 있다]이고, X는 인, 비소 또는 안티몬 원자이며, X가 비소 또는 안티몬 원자인 경우, R_6 내지 R_9 라디칼 중의 하나 이상은 수소원자가 아닌 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 염 형태의 양이온성 화합물이, 이들이 제공되는 안료를 기준으로 하여 약 0.05 내지 약 15중량%의 양으로 첨가되는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 염 형태의 양이온성 화합물이, 이들이 제공되는 안료를 기준으로 하여 약 1 내지 약 8중량%의 양으로 첨가되는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 염 형태의 양이온성 화합물의 20℃의 물 또는 매질에서의 용해도가 10g/1보다 큰 방법.

청구항 6

원본의 전자사진 복사 또는 전자적으로, 광학적으로 또는 자기적으로 저장된 정보의 인쇄 또는 칼라 프루핑에서 사용하는 토너 또는 현상제를 제조하기 위한, 제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에서 청구한 바와 같이 염 형태의 양이온성 화합물이 제공된 아조 안료의 용도.

청구항 7

금속, 목재, 플라스틱 유리, 세라믹, 콘크리트, 섬유재료, 종이 또는 고무로 제조한 제품을 표면피복하는데 사용하는 분말 또는 분체 도료를 제조하기 위한, 제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에서 청구한 바와 같이 염 형태의 양이온성 화합물이 제공된 아조 안료의 용도.