



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0010581
 (43) 공개일자 2011년02월01일

(51) Int. Cl.

G03G 9/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0071590

(22) 출원일자 2010년07월23일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

1020090068051 2009년07월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

장욱

대전광역시 유성구 도룡동 현대아파트 103동 605호

이창순

대전광역시 유성구 관평동 대우푸르지오 212동 402호

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 중합 토너의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 인산칼슘을 포함하는 수계 분산매를 형성하는 단계, 중량 평균분자량 10,000 내지 20,000의 고분자 전하조절제, 안료, 및 바인더 수지용 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 형성하는 단계, 상기 단량체 혼합물을 상기 수계 분산매에 액적 형태로 분산시키는 단계, 및 상기 액적 형태로 분산된 단량체 혼합물을 현탁 중합하는 단계를 포함하고, 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 상기 인산칼슘을 2 내지 6 중량부로 사용하며, 상기 전하조절제를 0.6 내지 10 중량부로 사용하는 토너의 제조 방법 및 이로부터 제조된 중합 토너를 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

인산칼슘을 포함하는 수계 분산매를 형성하는 단계,

중량 평균분자량 10,000 내지 20,000의 고분자 전하조절제, 안료, 및 바인더 수지용 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 형성하는 단계,

상기 단량체 혼합물을 상기 수계 분산매에 액적 형태로 분산시키는 단계, 및

상기 액적 형태로 분산된 단량체 혼합물을 현탁 중합하는 단계

를 포함하고, 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 상기 인산칼슘을 2 내지 6 중량부로 사용하며, 상기 전하조절제를 0.6 내지 10 중량부로 사용하는 토너의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 인산칼슘은 인산염 수용액과 칼슘염 수용액을 혼합하여 얻어진 것인 토너의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 인산염 수용액에 수용성 무기산을 적하한 후에 칼슘염 수용액을 첨가하여, 수계 분산매의 pH를 4 내지 7로 조정하는 단계를 더 포함하는 토너의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

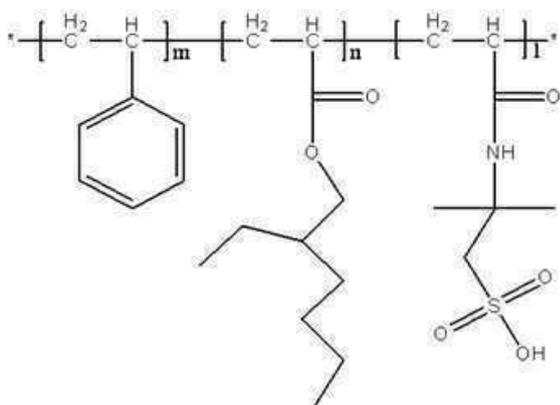
상기 전하조절제는 설펜산기를 포함하는 스티렌-아크릴계 고분자인 토너의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 전하조절제는 하기의 화학식 1로 표시되는 고분자 1종 또는 2종 이상인 토너의 제조 방법:

[화학식 1]



식 중, l, m, n은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 1 내지 60의 정수이며, l:(m+n)은 3:97 내지 15:85임.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단량체 혼합물을 상기 수계 분산매에 액적 형태로 분산시키는 단계는, 상기 단량체 혼합물 및 상기 수계

분산매를 혼합하는 단계와, 상기 혼합액을 호모게나이저로 5,000 rpm 내지 20,000 rpm의 속도 하에서 균질화하는 단계를 포함하는 토너의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 현탁 중합 단계 후에 생성된 토너 입자를 세척하여 인산칼슘을 제거하는 단계와, 상기 토너 입자를 건조하는 단계를 더 포함하는 토너의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 세척 단계를 수행하기 전에, 상기 현탁 중합액에 수용성 무기산을 적하하여 pH를 2.0 이하로 조정하는 단계를 더 포함하는 토너의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 바인더 수지용 단량체는 방향족 비닐계 단량체, 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체 및 디엔계 단량체로 이루어진 그룹에서 선택되는 1종 이상인 토너의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 안료가 금속분말형 안료, 금속산화물형 안료, 카본형 안료, 황화물형 안료, 크롬염형 안료, 페로시아니드형 안료, 아조형 안료, 산성염료형 안료, 염기성염료형 안료, 모단트염료형 안료, 프탈로시아닌, 퀴나크리돈형 안료 및 디옥산형 안료로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 토너의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 단량체 혼합물은 왁스, 반응개시제, 가교제, 활제, 분자량 조절제, 및 커플링제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 토너의 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 왁스는 파라핀 왁스, 미정질 왁스(microcrystalline wax), 세레신 왁스, 카르누바 왁스, 에스테르계 왁스, 폴리에틸렌계 왁스 및 폴리프로필렌계 왁스로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 토너의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 반응개시제는 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스발레로니트릴, 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 과황산칼륨, 및 과황산암모늄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 토너의 제조 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 가교제는 디비닐벤젠, 에틸렌 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 1,6-헥사메틸렌 디아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 1,1,1-트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리아릴아민 및 테트라알릴옥시에탄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 토너의 제조 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 분자량 조절제는 t-도데실 메르캅탄, n-도데실 메르캅탄, n-옥틸메르캅탄, 사염화탄소 및 사브롬화탄소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 토너의 제조 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 중합 토너.

청구항 17

제16항에 있어서,

바인더 수지용 단량체 100 중량부에 대하여 중량 평균분자량 10,000 내지 20,000의 고분자 전하조절제 0.8 내지 30 중량부 및 안료 2 내지 28 중량부, 바람직하게는 3 내지 25 중량부를 포함하는 중합 토너.

청구항 18

제16항에 있어서,

바인더 수지용 단량체 100 중량부에 대하여 왁스 35 중량부 이하, 반응개시제 10 중량부 이하, 가교제 15 중량부 이하, 및 분자량 조절제 12 중량부 이하로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 추가로 포함하는 중합 토너.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 중합 토너를 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 현탁 중합 반응 중 수계 분산안정제로 인산칼슘을 사용하며 소정의 분자량 범위를 갖는 고분자 전하조절제를 사용함으로써, 좁은 입경분포, 높은 전사 효율, 및 균일한 화상 구현이 가능한 중합 토너의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 토너는 전자 사진 현상 및 정전기적 프린터, 복사기 등에 사용되는 것으로, 피 전사물에 전사 및 정착되어 원하는 패턴을 형성할 수 있는 도료를 말한다. 최근 컴퓨터를 이용한 문서작성 등이 일반화됨에 따라 프린터와 같은 화상 형성 장치의 수요가 급격히 증가하고 있으며, 이에 따라 토너의 사용량 또한 증가되고 있는 실정이다.

[0003] 일반적으로 토너를 제조하는 방법으로는 분쇄를 이용한 제조 방법과 중합을 이용한 제조방법이 있다. 가장 널리 알려진 방법인 분쇄를 이용한 제조 방법은 용융-혼합 공정을 통해 수지와 안료를 함께 넣고 용융-혼합 혹은 압출한 후 분쇄하고 분급하여 토너 입자를 제조한다. 그러나, 이 공정에 의해 제조된 토너 입자는 입경의 분포가 넓고, 뾰족한 모서리를 가지는 등 매우 불규칙한 형상을 가지기 때문에 대전성이나 흐름성이 좋지 않은 문제점이 있었다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위하여 중합법에 의해 구형의 토너 입자를 제조하는 방법이 제시되었다. 이같이 중합법에 의한 토너의 제조 방법으로는 에멀전 중합법(응집법)과 현탁 중합법이 알려져 있는데, 에멀전 중합법은 입자의 크기 분포를 제어하기 어렵고 제조된 토너의 품질 재현성에 문제가 있기 때문에, 현탁 중합에 의한 토너 제조 방법이 좀더 선호되고 있다.

[0005] 그러나, 현탁 중합에 의하여 제조되는 토너는 단량체 혼합물을 수계 분산액과의 균질화 과정을 통하여 액적 형태로 분산시키고 중합하는 과정을 거치게 되는데, 이 과정에서 좁은 입경분포를 가지는 입자의 제조가 어려운 문제가 있다. 또한, 이러한 현탁 중합 공정을 통해 생성된 토너 입자는 매우 균일한 대전성(chargeability)을 가져야만 높은 전사 효율과 함께 균일한 화상의 구현이 가능하다는 단점이 있다.

[0006] 따라서, 좁은 입경 분포의 토너를 효과적으로 제조할 수 있으며, 특히 높은 전사효율 및 균일한 화상의 구현이 가능한 중합 토너를 제조할 수 있는 공정 개발에 대한 연구가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 좁은 입경 분포, 높은 전사효율, 및 균일한 화상 구현이 가능한 중합 토너를 효과적으로 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 인산칼슘을 포함하는 수계 분산매를 형성하는 단계, 중량 평균 분자량 약 10,000 내지 20,000의 고분자 전하조절제, 안료, 및 바인더 수지용 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 형성하는 단계, 상기 단량체 혼합물을 상기 수계 분산매에 액적 형태로 분산시키는 단계, 및 상기 액적 형태로 분산된 단량체 혼합물을 현탁 중합하는 단계를 포함하고, 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 상기 인산칼슘을 약 2 내지 6 중량부로 사용하며, 상기 전하조절제를 약 0.6 내지 10 중량부로 사용하는 토너의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 본 발명은 또한, 상기 방법으로 제조되는 중합 토너를 제공한다.

[0010] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0011] 본 발명자들은 현탁 중합에 의한 토너 제조시 수계 분산안정제로서 인산칼슘을 사용하고, 전하조절제로 소정의 분자량 범위를 갖는 고분자 화합물을 사용하며, 각각을 특정 함량 범위로 최적화하여 사용함으로써, 분산 안정성과 현탁 중합 안정성을 확보하고 입경 조절이 용이하며 좁은 입경분포 조절이 가능함을 발견하게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

[0012] 특히, 본 발명은 일반적인 중합 토너의 현탁중합법을 적용할 수 있으며, 다만 수계 분산매의 제조시 분산안정제로서 인산칼슘을 사용하고, 전하조절제로서 중량평균 분자량 약 10,000 내지 20,000을 갖는 고분자를 사용할 수 있다.

[0013] 일반적으로 현탁중합법에서는 바인더 수지용 단량체에 안료, 전하조절제, 왁스 등을 용해 또는 분산시킨 단량체 혼합물을 제조하고, 수계 분산매 중에 상기 혼합물을 교반기로 분산시켜 단량체 혼합물의 미세한 액적 입자를 형성시킨 다음, 승온하여 현탁중합함으로써 원하는 입경을 갖는 토너를 얻을 수 있도록 한다.

[0014] 본 발명은 이러한 현탁중합법에서 수계 분산매의 분산안정제로서 인산칼슘을 사용하여 우수한 분산 안정성을 확보하고, 전하조절제로서 소정의 분자량 범위를 갖는 고분자를 사용하여 바인더 수지와 우수한 상용성을 부여하며 현탁 중합 안정성을 확보하여, 토너 입자의 입경 조절이 효과적으로 수행하여 좁은 입경분포의 중합 토너를 제조하는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0015] 이러한 본 발명은 인산칼슘을 포함하는 수계 분산매를 형성하는 단계, 중량 평균분자량 약 10,000 내지 20,000의 고분자 전하조절제, 안료, 및 바인더 수지용 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 형성하는 단계, 상기 단량체 혼합물을 상기 수계 분산매에 액적 형태로 분산시키는 단계, 및 상기 액적 형태로 분산된 단량체 혼합물을 현탁 중합하는 단계를 포함하고, 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 상기 인산칼슘을 약 2 내지 6 중량부로 사용하며, 상기 전하조절제를 약 0.6 내지 10 중량부로 사용하는 토너의 제조 방법을 제공한다.

[0016] 이러한 제조 방법에 따르면, 바인더 수지용 단량체, 전하조절제, 및 안료를 포함하는 단량체 혼합물을 인산칼슘을 포함하는 수계 분산매에 가하여 미세 액적 형태로 분산시킨 후, 이러한 분산액을 현탁중합시킨다. 이러한 중합을 진행하면, 상기 미세 액적 형태의 단량체 혼합물에서 중합이 일어나 토너 입자가 형성되며 본 발명에서 목적하는 중합 토너가 제조될 수 있다.

[0017] 특히, 본 발명자들의 실험 결과, 분산안정제로서 인산칼슘을 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 약 2 내지 6 중량부로 최적화하여 사용하고, 이와 동시에 전하조절제로서 중량 평균분자량 약 10,000 내지 20,000을 갖는 고분자를 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 약 0.6 내지 10 중량부의 최적 범위로 사용하여, 균일한 입자 크기로 좁은 입경 분포를 갖고 높은 전사 효율 및 균일한 화상 구현을 가능케 한다.

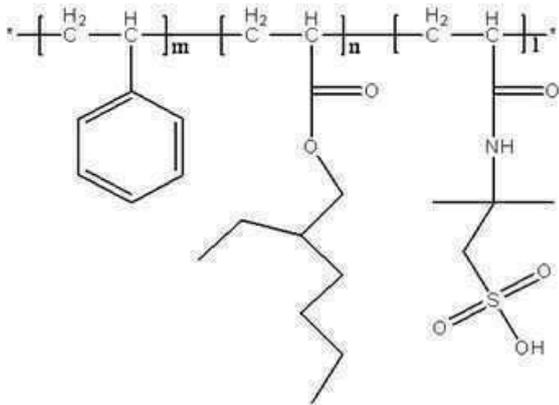
[0018] 상기 토너의 제조 방법을 각 단계별로 설명하면 다음과 같다.

[0019] 위 제조 방법에서는 먼저, 인산칼슘을 포함하는 수계 분산매를 형성하고, 이와 함께 중량 평균분자량 약 10,000 내지 20,000의 고분자 전하조절제, 안료, 및 바인더 수지용 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 형성한 후에, 상기 단량체 혼합물을 상기 수계 분산매에 가하여 액적 형태로 분산시킨다. 이때, 단량체 혼합물의 분산을 위한 수계 분산매는 물에 분산안정제를 용해시켜 얻을 수 있으며, 본 발명에서는 이러한 분산안정제로서 인산칼슘을 사용하여 상기 단량체 혼합물을 수계 매질 내에서 안정한 분산 상태로 유지시킬 수 있다.

- [0020] 상술한 바와 같이, 본 발명에서 사용되는 인산칼슘은 수계 분산매에서 중합성 단량체 조성물에 대한 분산안정제로서 역할을 갖는다.
- [0021] 일반적으로 분산안정제로서 사용되는 물질로는, 무기 분산안정제로서 인산 칼슘, 히드록시 아파타이트(hydroxy apatite), 인산 마그네슘, 인산 알루미늄, 인산 아연, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화 알루미늄, 메타 규산 칼슘, 황산칼슘, 황산바륨, 벤토나이트(bentonite), 실리카(silica), 알루미늄(알루미나)을 들 수 있다. 또한, 유기 분산안정제로서는 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol), 젤라틴(gelatin), 메틸 셀룰로오스(methyl cellulose), 메틸 히드록시 프로필 셀룰로오스(methyl hydroxy propyl cellulose), 에틸셀룰로오스(ethyl cellulose), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose) 및 그의 나트륨염, 폴리 아크릴산 및 그의 염, 전분(starch)을 들 수 있다.
- [0022] 현탁중합 공정을 통해 토너의 제조 방법에서는 이러한 분산안정제를 수계에 분산시켜 사용한다. 이들 분산안정제는 수계 매체 중에서 균일하게 분산하고 물방울로서 존재하고 있는 중합성 단량체 조성물 입자 사이의 응집을 방지하고, 이와 더불어, 이것들 물방울 표면에 한결 같게 흡착하는 것에 의해 그 물방울을 안정화시키는 것으로 보인다. 또한, 이러한 분산안정제는 물방울 중의 중합성 단량체의 중합 반응 종료 후에 산이나 알칼리(alkali) 처리, 또는 온수 세척 등을 통하여 가용화되고, 토너 입자로부터 분리된다.
- [0023] 그러나, 분산안정제로서 사용할 수 있는 상기 화합물 중에는 그의 용해성, 분자량, 점성 등의 물성 등에 따라 토너 입자 표면으로부터의 완전 제거가 곤란한 경우도 많다. 또한, 토너 입자의 조성에 따라서는, 강 알칼리(alkali) 처리, 온수 세척 등의 공정으로 착색제, 전하조절제의 일부가 분해, 용출하거나, 열 변성이 발생하기 때문에, 토너 입자의 표면성, 마찰 대전성 등이 손상되고, 토너의 현상 특성 등이 현저하게 저하되는 경우도 있다. 한편, 상기 무기 분산안정제 속에서는 응집 작용이 강하므로, 물방울의 중합 반응 중에 점도 변화 등이 발생하고 물방울로서의 안정성이 저하되는 됴므로써, 물방울의 응집 등의 불안정 현상을 촉진시킨 것도 있어 분산안정제의 선택은 용이하지 않다.
- [0024] 이에 따라, 본 발명에서는 인산칼슘을 수계 분산안정제로 사용함으로써 이러한 불안정 현상 등을 발생시키지 않고, 산처리 및/또는 물 세정만으로 용이하게 토너 입자 표면으로부터 제거할 수 있어, 중합 토너 제조시 우수한 분산 안정성을 제공할 수 있다. 특히, 산처리, 세정으로도 효과적으로 제거할 수 있기 때문에, 착색제, 전하조절제 등의 분해, 용출도 발생하지 않고 열변성도 고려할 필요도 없다.
- [0025] 본 발명에서 인산칼슘이란, 인산칼슘, 인산수소칼슘, 인산이수소 칼슘, 히드록시 아파타이트(hydroxy apatite), 및 그의 혼합물 중에서 선택된 1종 이상을 말한 것이며, 이들의 결정의 크기, 결정 응집물의 입경, 산에 대한 용해도 등의 효과를 고려한다면, 히드록시 아파타이트(hydroxy apatite) 및 인산 칼슘이 바람직하고, 이 중에서도 히드록시 아파타이트(hydroxy apatite)가 가장 바람직하다.
- [0026] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 인산칼슘으로는 인산염 수용액과 칼슘염 수용액으로부터 수계 매체 중에서 인산칼슘을 생성시켜 사용할 수 있다. 이같이 수계 매체에서 인산칼슘을 생성시켜 사용하는 경우, 응집물의 발생이 없고 균일한 미립자 결정이 얻어지기 때문에 분산안정제로서 좀더 바람직한 효과를 얻을 수 있으며, 안정되는 현탁 상태를 얻을 수 있다. 특히, 분말상의 인산칼슘을 그대로 이용하는 경우, 분체로서 강한 응집체가 되기 쉽기 때문에, 응집체로서 입경이 불균일하고 수계 매체에서 분산이 어려워질 수도 있기 때문에, 상기와 같이 인산칼슘을 수계 매체 중에서 생성시켜 사용하는 것이 좀더 바람직하다.
- [0027] 또한, 이같이 인산칼슘을 수계 매체에서 생성시켜 사용하는 경우, 인산염 수용액으로서는 인산나트륨 수용액이 바람직하고, 칼슘염 수용액으로서는 염화칼슘 수용액이 바람직하다. 이 때, 인산나트륨 수용액은 pH 약 4 내지 7, 바람직하게는 약 4.2 내지 6.5, 좀더 바람직하게는 약 4.5 내지 5.5를 갖는 것이 좀더 바람직하다. 특히, 구상의 토너를 얻기 위해서는, 인산염 수용액과 칼슘염 수용액을 혼합하여 얻어지는 수용액의 pH가 약 4.5 내지 5.5로 조정되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0028] 이와 같이, 본 발명의 토너 제조 방법은 상기 인산염 수용액에 염산 또는 질산, 황산 등과 같은 산을 적하한 후에 칼슘염 수용액을 첨가하여, 수계 분산매의 pH를 약 4 내지 7, 바람직하게는 약 4.2 내지 6.5, 좀더 바람직하게는 약 4.5 내지 5.5로 조정하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0029] 이러한 인산칼슘은 바인더 수지용 단량체 100 중량부에 대하여 약 2 내지 6 중량부, 바람직하게는 약 2.5 내지 5 중량부, 좀더 바람직하게는 약 2.5 내지 4 중량부로 사용된다. 이 때, 상기 인산칼슘은 중합 반응 중 입자를 안정적으로 유지하는 측면에서 약 2 중량부의 이상으로 사용하는 것이 좋고, 단량체 혼합물을 균질화하는 과정에서 작은 입자가 생성되지 않게 하는 측면에서 약 6 중량부 이하로 사용하는 것이 좋다.

- [0030] 또한, 이와 같이 인산칼슘 수계 분산매를 사용하여 중합 토너를 제조하게 되면, 생성한 토너 입자는 그대로에서는 인산칼슘을 표면에 흡착한 상태이기 때문에, 생성한 토너 입자를 함유하는 수계 분산매의 pH를 약 2 이하로, 바람직하게는 약 1.7 이하, 좀더 바람직하게는 약 1.5 이하로 조정된 후에 인산칼슘을 완전히 용해시켜 토너 입자를 회수할 수 있으며, 이 같은 수세 공정을 되풀이하고 건조하여 최종 토너 입자를 얻을 수 있다.
- [0031] 상술한 바와 같이, 수계 분산제로 인산칼슘을 사용하면 수계 분산액의 pH를 중성 또는 산성으로 용이하게 조절할 수 있으므로 마이너스 하전을 띠고 있는 전하조절제의 정전기적 인력에 의하여 토너 입자 표면으로 이동할 수 있는 힘을 제공할 수 있다. 인산칼슘의 양을 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 약 2 중량부 미만으로 사용할 경우 단량체 혼합물 액적을 안정화시키기 위하여 필요한 충분한 인산칼슘 양에 못 미치기 때문에 중합 반응 중 입자간의 융합(fusion)이 발생할 수 있고 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 약 6 중량부를 초과하여 사용할 경우 단량체 혼합물의 균질화 과정 중 작은 입자가 생성될 수 있다.
- [0032] 여기에서, 인산칼슘의 pH에 대한 용해성은 pH 약 1.5 내지 2.5를 경계 영역으로 하여 낮은 pH의 산성 영역에 있어서 급격하게 가용화하고, pH 1.5 이하의 강산성 영역에서 100% 가용화되기 때문에, 토너 입자로부터 분산안정제 입자를 완전히 제거하기 위하여 pH 약 2.0 이하, 바람직하게는 약 1.7 이하, 좀더 바람직하게는 약 1.5 이하로 산처리를 수행할 수 있다. 이러한 산처리 공정은 알칼리 처리 공정과는 달리 토너 조성물에서 다른 성분, 예컨대 착색제, 전하조절제 등이 분해, 용해, 및 변성되지 않으며, 토너 특성에 별도의 영향을 주는 일이 없어 바람직하다.
- [0033] 또한, 본 발명은 상술한 바와 같이 인산칼슘을 포함하는 수계 분산매를 사용함과 동시에, 전하조절제로서 중량 평균분자량 약 10,000 내지 20,000의 고분자를 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 일반적으로 전하조절제로는 양이온성 전하조절제, 음이온성 전하조절제, 및 이들의 혼합물 등이 사용 가능한 것으로 알려져 있다. 양이온성 전하조절제로는 니그로신형의 전자 받개 염료, 고지방족의 금속염, 알콕시 아민, 킬레이트, 4차 암모늄염, 알킬아미드, 불소 처리 활성제, 나프탈렌산의 금속염 등을 들 수 있다. 음이온성 전하조절제로는 전자 받개 유기착물, 염소화된 파라핀, 염소화된 폴리에스테르, 과량의 산을 함유한 폴리에스테르, 구리 프탈로시아닌의 설포닐아민, 설포산기를 갖는 고분자 등을 들 수 있다.
- [0035] 그러나, 전하조절제로 금속염 등의 착화합물 전하조절제를 사용하는 경우 낮은 안정성과 바인더 수지와와의 상용성이 현저히 떨어지는 문제가 많다. 또한, 고분자 전하조절제를 사용하는 경우에도, 안료의 표면활성(surface-activeness) 때문에 중합도중에 안료가 토너표면에 농축되어 대전성을 악화시키게 되고, 안료의 큰 표면적 때문에 전하조절제가 안료 표면에 흡착되어 실제로 전하조절에 참여하는 전하조절제의 양이 부족한 현상이 발생하며, 대전성 및 대전안정성을 저하시키는 문제가 발생하기도 한다.
- [0036] 이에 따라, 본 발명은 전하조절제로 중량 평균분자량 약 10,000 내지 20,000, 바람직하게는 약 12,000 내지 19,000, 좀더 바람직하게는 약 14,000 내지 18,000의 고분자를 사용함으로써, 우수한 안정성 및 바인더 수지와와의 상용성을 현저히 향상시킴과 동시에, 대전성 및 대전안정성을 저하시키는 전하조절제의 안료 표면 흡착 문제를 해결할 수 있다. 특히, 바인더 수지와와의 높은 상용성 측면에서 효과적인 중합안정성 확보 및 균일한 입도 분포 측면에서 중량평균분자량 약 10,000 이상의 고분자 전하조절제를 사용하는 것이 좋고, 전하조절제로서 효과적인 작용을 위한 표면 농도 유지 및 단량체 혼합물의 최적 점도 유지 측면에서 중량평균분자량 약 20,000 이하의 고분자 전하조절제로 사용하는 것이 좋다.
- [0037] 상기 전하조절제는 분산안정제와 함께 현탁 중합 중 입자를 안정화시키는 역할을 하며, 상기 전하조절제의 분자량이 약 20,000를 초과할 경우에는 상기 전하조절제가 입자 표면으로 충분히 이동하지 못해 현탁중합 중 입자간의 융합(fusion)이 생길 수 있고, 약 10,000 미만의 분자량을 가지는 경우에는 단량체 혼합물의 균질화 과정 중 작은 입자가 발생할 가능성이 크다.
- [0038] 또한, 본 발명에서 상기 전하조절제는 바람직하게는 설포산기를 포함하는 스티렌-아크릴계 고분자가 될 수 있다. 이 때, 상기 설포산기를 포함하는 고분자 공중합체의 구조를 갖는 전하조절제를 사용하는 경우에, 안료의 표면 농축 및 흡착에 의한 전하조절 특성 저하를 효과적으로 제거하여 안료에 의한 대전 현상의 방해 효과를 제거할 수 있으며, 이같이 대전 특성이 향상되고 균일해짐으로써 제조된 중합토너는 좁은 입경 분포를 가지면서 전사효율이 높고 균일한 화상을 구현할 수 있는 특징이 더욱 부여될 수 있다.
- [0039] 본 발명의 전하조절제로는 하기의 화학식 1로 표시되는 고분자 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0040] [화학식 1]

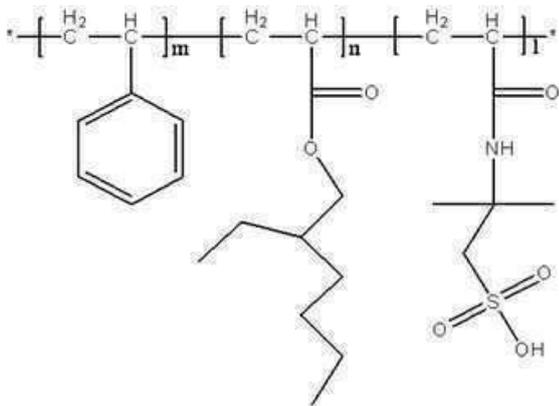


[0041]

[0042] 상기 식에서, 1, m, n은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 1 내지 60, 바람직하게는 3 내지 55, 더욱 바람직하게는 5 내지 50의 정수가 될 수 있으며, 1:(m+n)은 3:97 내지 15:85, 바람직하게는 5:95 내지 13:87, 더욱 바람직하게는 7:93 내지 12:88가 될 수 있다. 특히, 상기 화학식 1에서, 1은 1 내지 40, 바람직하게는 3 내지 30, 더욱 바람직하게는 5 내지 20의 정수가 될 수 있고, m 및 n은 서로 동일하거나 상이하며 각각 10 내지 60, 바람직하게는 20 내지 55, 더욱 바람직하게는 30 내지 50의 정수가 될 수 있다. 또한, 상기 화학식 1에서 1:(1+m+n)의 백분율 값으로 나타낼 수 있으며, 1:(1+m+n)의 백분율 값은 3% 내지 15%, 바람직하게는 5% 내지 13%, 더욱 바람직하게는 7% 내지 12%가 될 수 있다.

[0043] 한편, 본 발명의 전하조절제에 대한 한 가지 일례로는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 들 수 있다.

[0044] [화학식 2]

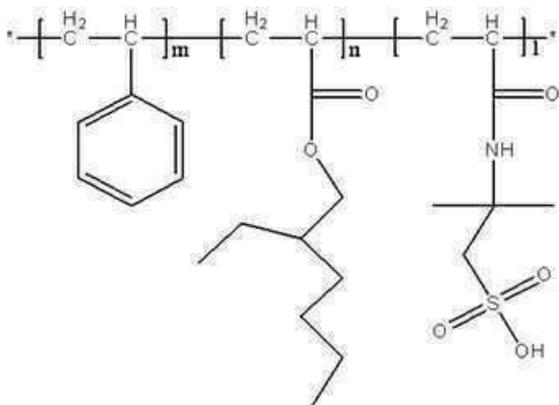


[0045]

[0046] 식 중, 1, m, n은 각각 10, 40, 50이고, 1:(m+n)은 10:90이다.

[0047] 또한, 본 발명의 전하조절제에 대한 다른 일례로는 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 들 수 있다.

[0048] [화학식 3]



[0049]

- [0050] 식 중, l, m, n은 각각 7, 35, 35이고, l:(m+n)은 7:70이다.
- [0051] 본 발명에서 상기 고분자 전하조절제는 산가가 약 1 내지 40 mg KOH/g, 바람직하게는 약 2 내지 38 mg KOH/g, 좀더 바람직하게는 약 3 내지 35 mg KOH/g가 될 수 있으며, 유리전이온도는 약 30 °C 내지 120 °C, 바람직하게는 32 °C 내지 118 °C, 좀더 바람직하게는 35 °C 내지 115 °C가 될 수 있다. 상기 고분자 전하조절제에서 산가가 약 1 미만이면 전하조절제로서 작용이 원활하지 않을 수 있으며, 약 40을 초과하면 단량체 혼합물의 계면특성에 영향을 미쳐 중합안정성을 악화시킬 수 있다. 또한, 상기 고분자 전하조절제에서 유리전이 온도가 약 30 °C 미만이면 표면에 노출되어 있는 전자조절제의 낮은 유리전이 온도로 인해 프린팅시 토너 대 토너의 마찰-용융을 발생시켜 블로킹 현상을 유발시킬 수 있다. 반면에, 약 120 °C 초과하면 토너의 표면을 과도로 단단하게 하여 코팅성을 악화시키고 정착성을 악화시킬 수 있다.
- [0052] 이러한 고분자 전하조절제는 바인더 수지용 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 약 0.6 내지 10 중량부, 바람직하게는 약 1 내지 8 중량부, 좀더 바람직하게는 약 1.5 내지 5 중량부로 사용할 수 있다. 상기 전하조절제는 분산안정성 측면에서 약 0.6 중량부 이상으로 사용하는 것이 좋고, 에멀전 중합 등에 의한 미분의 발생을 억제하는 측면에서 약 10 중량부 이하로 사용하는 것이 좋다.
- [0053] 본 발명에서 바인더 수지용 단량체는 중합법으로 제조되는 토너에 사용되는 모든 단량체를 사용할 수 있으며 특별히 제한되지 않는다. 단량체의 예로는 스티렌계 단량체, 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체, 또는 디엔계 단량체 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 상기 단량체에 선택적으로 산성 올레핀계 단량체 또는 염기성 올레핀계 단량체를 1종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0054] 본 발명의 좀더 바람직한 일 구현예에서, 상기 단량체는 (a) 스티렌계 단량체 및 (b) 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체 및 디엔계 단량체로 이루어진 군에서 1종 이상 선택된 단량체를 포함하고, 상기 단량체 (a) 및 상기 단량체 (b)의 총합 100 중량부에 대하여 상기 (a) 스티렌계 단량체의 함량이 약 30 내지 95 중량부, 바람직하게는 약 32 내지 93 중량부, 좀더 바람직하게는 약 35 내지 90 중량부이고, 상기 (b) 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체 및 디엔계 단량체로 이루어진 군에서 1종 이상 선택된 단량체의 함량이 약 5 내지 70 중량부, 바람직하게는 약 7 내지 68 중량부, 좀더 바람직하게는 약 10 내지 65 중량부가 될 수 있으며, 선택적으로 상기 단량체 조성물에 (c) 산성 올레핀계 단량체 또는 염기성 올레핀계 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 상기 단량체 (a) 및 상기 단량체 (b)의 총합 100 중량부에 대하여 약 30 중량부 이하 또는 약 0.1 내지 30 중량부, 바람직하게는 약 28 중량부 이하 또는 약 0.3 내지 28 중량부, 좀더 바람직하게는 약 25 중량부 이하 또는 약 0.5 내지 25 중량부로 추가하여 포함할 수 있다.
- [0055] 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌, 모노클로로스티렌, 메틸스티렌, 디메틸스티렌 등을 사용할 수 있고, 이들은 단량체 총합에 대하여 약 30 내지 95 중량부로 사용하는 것이 바람직하고, 좀더 바람직하게는 약 40 내지 90 중량부, 더욱 바람직하게는 약 50 내지 80 중량부로 사용할 수 있다.
- [0056] 아크릴레이트계 단량체로는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등을 사용할 수 있고, 메타크릴레이트계 단량체로는 메틸 메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 등을 사용할 수 있으며, 디엔계 단량체로는 부타디엔, 이소프렌 등을 사용할 수 있다. 상기 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체 및 디엔계 단량체 중 하나 이상이 단량체 총합에 대하여 약 5 내지 70 중량부로 사용하는 것이 바람직하고, 좀더 바람직하게는 약 10 내지 60 중량부, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 50 중량부로 사용할 수 있다.
- [0057] 산성 올레핀계 단량체로는 카르복실기를 가진 α , β -에틸렌 불포화 화합물 등을 사용할 수 있고, 염기성 올레핀계 단량체로는 아민기나 4차 암모늄기를 가진 지방족 알콜의 메타크릴산 에스테르계, 메타크릴 아마이드계, 비닐아민계, 디알릴 아민계나 이의 암모늄염 등을 사용할 수 있다. 상기 산성 또는 염기성 올레핀계 단량체 들 중 하나 이상을 사용할 경우에는 단량체 총합에 대하여 약 0.1 내지 30 중량부로 사용하는 것이 바람직하고, 좀더 바람직하게는 약 0.15 내지 20 중량부, 더욱 바람직하게는 약 0.2 내지 10 중량부로 사용할 수 있다.
- [0058] 또한, 상기 단량체 100 중량부에 대해, 선택적으로 폴리에스테르계 고분자, 및 스티렌 아크릴계 고분자로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 극성 고분자를 약 0.01 내지 10 중량부, 바람직하게는 약 0.05 내지 9 중량부, 좀더 바람직하게는 약 0.1 내지 8 중량부를 첨가하여 사용할 수 있다.
- [0059] 본 발명은 상기 중량 평균분자량 약 10,000 내지 20,000의 고분자 전하조절제와 바인더 수지용 단량체와 함께 안료를 추가로 포함하여 단량체 혼합물을 형성하는 단계를 포함한다.

- [0060] 이때, 상기 안료로는 중합토너에 사용되는 모든 안료를 사용가능하며, 그 예로는 금속 분말형 안료, 금속 산화물형 안료, 카본형 안료, 황화물형 안료, 크롬염형 안료, 페로시아니드형 안료, 아조형 안료, 산성 염료형 안료, 염기성 염료형 안료, 모단트 염료형 안료, 프탈로시아닌, 퀴나크리돈형 안료, 및 디옥산형 안료 등을 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 단량체 혼합물 100 중량부에 대해, 안료를 약 1 내지 10 중량부, 바람직하게는 약 1.5 내지 9 중량부, 좀더 바람직하게는 약 2 내지 8 중량부로 사용할 수 있다.
- [0061] 또한, 상기 단량체 혼합물을 형성시키는 단계에서는 안료, 전하조절제, 및 바인더 수지용 단량체 성분 이외에, 왁스, 반응개시제, 가교제, 활제(예, 올레인산, 스테아린산 등), 분자량조절제, 및 커플링제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0062] 상기 왁스로는 파라핀 왁스, 미정질 왁스(microcrystalline wax), 세레신 왁스, 카르누바 왁스, 에스테르계 왁스, 폴리에틸렌계 왁스, 또는 폴리프로필렌계 왁스 등을 사용할 수 있으며, 상기 왁스 중 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 본 발명에서 상기 왁스는 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 약 30 중량부 이하 또는 약 0.1 내지 30 중량부, 바람직하게는 약 25 중량부 이하 또는 약 0.2 내지 25 중량부, 좀더 바람직하게는 약 20 중량부 이하 또는 약 0.3 내지 20 중량부로 사용할 수 있다.
- [0063] 반응개시제로는 유용성 개시제와 수용성 개시제를 사용할 수 있다. 구체적으로는 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스발레로니트릴 등의 아조계 개시제; 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드 등의 유기 퍼옥사이드; 과황산 칼륨, 과황산암모늄 등의 일반적으로 쓰이는 수용성 개시제 등을 사용할 수 있으며, 이 중에서 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 반응개시제는 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 약 5 중량부 이하 또는 약 0.01 내지 5 중량부로 사용되는 것이 바람직하며, 좀더 바람직하게는 약 4 중량부 이하 또는 약 0.05 내지 4 중량부, 더욱 바람직하게는 약 2.0 중량부 이하 또는 약 0.1 내지 2.0 중량부로 사용될 수 있다.
- [0064] 가교제로는 디비닐벤젠, 에틸렌 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 1,6-헥사메틸렌 디아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 1,1,1-트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리알릴아민, 테트라알릴옥시에탄 등이 1종 이상 사용되며 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 약 10 중량부 이하 또는 약 0.001 내지 10 중량부, 바람직하게는 약 9 중량부 이하 또는 약 0.005 내지 9 중량부, 좀더 바람직하게는 약 8 중량부 이하 또는 약 0.01 내지 8 중량부로 사용할 수 있다.
- [0065] 분자량 조절제로는 t-도데실 메르캅탄, n-도데실 메르캅탄, n-옥틸메르캅탄, 사염화탄소 및 사브롬화탄소 등을 1종 이상 사용할 수 있는데, 이들 분자량 조절제는 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 약 8 중량부 이하 또는 약 0.001 내지 8 중량부, 바람직하게는 약 7 중량부 이하 또는 약 0.005 내지 7 중량부, 좀더 바람직하게는 약 6 중량부 이하 또는 약 0.01 내지 6 중량부로 사용될 수 있다.
- [0066] 활제 및 커플링제로는 중합토너 제조용 단량체 혼합물에 사용할 수 있는 것으로 알려진 모든 첨가제가 적량으로 사용될 수 있다.
- [0067] 또한, 본 발명은 상기와 같이 전하조절제, 안료, 단량체를 포함하고, 선택적으로 몇몇 첨가제를 추가하여 상술한 바와 같은 조성을 갖는 단량체 혼합물을 형성할 수 있다.
- [0068] 그리고, 상기 단량체 혼합물을 수계 매질 내에 가한 후에는, 이러한 수계 매질 내의 단량체 혼합물을 미세 액적 형태로 균일하게 분산시키며, 이러한 미세 액적 형태의 단량체 혼합물이 최종 제조된 토너 입자를 형성하게 된다. 이때, 상기 미세 액적 형태로의 분산을 위해, 상기 단량체 혼합물과 수계 분산매에 호모게나이저를 적용하여 전단력을 가하며 균질화하는 방법을 적용할 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합액을 호모게나이저로 약 5,000 rpm 내지 20,000 rpm, 바람직하게는 약 6,000 rpm 내지 18,500 rpm, 좀더 바람직하게는 약 8,000 rpm 내지 17,000 rpm의 속도 하에서 균질화함으로써, 상기 단량체 혼합물을 상기 수계 분산매 내에서 미세 액적 형태로 분산시킬 수 있다.
- [0069] 이후, 상기 액적 형태로 분산된 단량체 혼합물에 대한 현탁 중합을 진행한다. 이러한 현탁 중합을 진행하면, 상기 중합성 단량체 등이 미세 액적 형태로 분산된 상태에서 중합이 진행되어 소정의 중합체 또는 공중합체가 형성된다. 이러한 중합체 또는 공중합체의 형성으로 인해, 이를 주성분으로 포함하는 토너 입자가 형성될 수 있다. 이러한 토너 입자 형성 공정에서, 상기 현탁 중합은, 예를 들어, 약 60 내지 90 °C, 바람직하게는 약 65 내지 85 °C, 좀더 바람직하게는 약 70 내지 80 °C의 온도에서 약 8 내지 20 시간, 바람직하게는 약 9 내지 18 시간, 좀더 바람직하게는 약 10 내지 15 시간 동안 진행할 수 있으며, 이로써 균일한 입자 분포를 갖는 중합 토너를 적절히 형성할 수 있다.

- [0070] 한편, 상술한 현탁 중합을 통해 토너 입자를 형성한 후에는, 토너 입자를 세척하여 인산칼슘을 제거하는 단계와, 상기 토너 입자를 건조하는 단계를 더 진행할 수 있으며, 그 결과 발명의 또다른 일 구현예에 따른 중합 토너가 제조될 수 있다.
- [0071] 이때, 상기 인산칼슘을 제거하는 단계는, 상술한 바와 같은 인산칼슘의 pH에 대한 용해성 측면에서, 상기 토너 입자가 생성된 분산액에 수용성 무기산을 적하하여 pH를 약 2 이하, 바람직하게는 약 1.7 이하, 좀더 바람직하게는 약 1.5 이하로 조정함으로써, 상기 분산안정제를 수용액 상으로 용해시켜 토너 입자로부터 이탈시키는 방법으로 진행할 수 있다. 이러한 방법으로, 분산안정제를 제거한 후, 필터 장치를 통해 수분을 제거하고, 다시 과량의 증류수를 첨가해 희석하고 수분을 제거하는 단계를 수회에 걸쳐 반복할 수 있다.
- [0072] 그리고 나서, 토너 케익을 진공 오븐에 넣고 상온에서 진공 건조하는 방법으로 상기 가압정착토너를 제조할 수 있다.
- [0073] 부가하여, 필요에 따라서는, 별도의 외첨제, 예를 들어, 실리카 등을 토너 표면에 코팅할 수도 있으며, 이러한 외첨제의 코팅 단계는 헨셀 믹서를 사용해 상기 토너 입자에 외첨제를 첨가한 후, 고속 교반하는 방법으로 진행할 수 있다. 상기 실리카로는 중합 토너에 사용 가능한 것으로 알려진 것은 모두 사용할 수 있다.
- [0074] 본 발명의 또다른 바람직한 일 구현예에서, 본 발명의 중합 토너는 인산나트륨 수용액과 염화칼슘 수용액을 혼합하여 석출된 인산칼슘을 포함하는 수계 분산매를 제조하는 단계, 상기 단량체 혼합물을 수계 분산매에 균질화 과정을 통하여 미세한 액적 형태로 분산시키는 단계, 상기 액적 형태로 분산된 단량체 혼합물을 중합시키는 단계, 상기 중합된 중합토너 코어를 세척, 건조하는 단계, 및 상기 중합토너 코어를 상기 외첨제로 코팅하는 단계를 포함하는 방법으로 제조할 수 있다.
- [0075] 이러한 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따른 중합 토너의 제조방법을 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0076] (1) 중합토너 제조단계
- [0077] 약 0.1 M 인산나트륨 수용액과 약 1 M 염화칼슘 수용액을 혼합하여 석출된 인산칼슘을 포함하는 수계 분산액을 제조하고, 상기 수계 분산액에 단량체 혼합물을 첨가하여 호모게나이저로 전단력을 가하여 균질화 하여 단량체 혼합물을 미세한 액적 형태로 분산한 후 중합을 진행하여 토너 코어를 제조한다.
- [0078] 단량체로는 방향족 비닐계 단량체나 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체, 디엔계 단량체 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있고, 선택적으로 산성이나 염기성 올레핀계 단량체를 사용할 수 있다.
- [0079] (2) 인산칼슘 제거 및 건조 단계
- [0080] 상기에서 제조된 중합 토너를 포함하는 용액에서 우선 인산칼슘을 토너로부터 이탈시키기 위하여 중합 반응물에 염산을 첨가하여 pH를 약 2 이하 바람직하게는 약 1.7 이하, 좀더 바람직하게는 약 1.5 이하로 조정하며 인산칼슘은 수계 완전 해리된다. 이후 전체 중량에 대해 약 2배의 증류수를 첨가하여 희석한 후, 호모게나이저로 전단력을 가한 후 필터 장치, 필터프레스 장치, 일반 원심분리 장치, 연속식 디컨터형 고속 원심분리 장치 등을 사용하여 분리 및 세정 공정을 통해 인산칼슘을 중합물로부터 완전히 분리할 수 있다. 최종적으로 필터링을 통해 수분을 제거하고 토너 케익을 진공 오븐에 넣고 상온에서 진공 건조하여 중합토너 코어를 제조한다.
- [0081] (3) 외첨제 코팅 단계
- [0082] 헨셀 믹서 사용하여 상기 중합토너 코어에 실리카를 첨가한 후 약 5,000 rpm의 속도로 약 7 분 동안 고속 교반 하에서 외첨제를 중합토너 코어 표면에 코팅한다.
- [0083] 한편, 본 발명은 상기와 같은 방법을 통해 제조되는 중합 토너를 제공한다. 이때, 상기 중합 토너는 상기 바인더 단량체 100 중량부에 대하여 중량 평균분자량 약 10,000 내지 20,000, 바람직하게는 약 12,000 내지 19,000, 좀더 바람직하게는 약 14,000 내지 18,000의 고분자 전하조절제 약 0.8 내지 30 중량부, 바람직하게는 약 0.9 내지 27 중량부, 좀더 바람직하게는 약 1.0 내지 25 중량부, 및 안료 약 2 내지 28 중량부, 바람직하게는 약 2.5 내지 26 중량부, 좀더 바람직하게는 약 3 내지 25 중량부를 포함하는 것이 될 수 있다. 이때, 필요에 따라, 상기 바인더 수지용 단량체 100 중량부에 대하여 왁스 약 35 중량부 이하 또는 약 3 내지 35 중량부, 바람직하게는 약 32 중량부 이하 또는 약 3.5 내지 32 중량부, 좀더 바람직하게는 약 30 중량부 이하 또는 약 4 내지 30 중량부; 반응개시제 약 10 중량부 이하 또는 약 0.03 내지 10 중량부, 바람직하게는 약 9 중량부 이하 또는 약 0.04 내지 9 중량부, 좀더 바람직하게는 약 8 중량부 이하 또는 약 0.05 내지 8 중량부; 가교제 약 15 중량부

이하 또는 약 0.003 내지 15 중량부, 바람직하게는 약 14 중량부 이하 또는 약 0.004 내지 14 중량부, 좀더 바람직하게는 약 13 중량부 이하 또는 약 0.005 내지 13 중량부; 또는 분자량 조절제 약 12 중량부 이하 또는 0.003 내지 12 중량부, 바람직하게는 약 11 중량부 이하 또는 0.004 내지 11 중량부, 좀더 바람직하게는 약 10 중량부 이하 또는 0.005 내지 10 중량부 등을 선택적으로 1종 이상 더 포함하는 것이 될 수 있다.

[0084] 또한, 이같이 제조된 토너 입자를 토너 코어로 하여 실리카 등을 토너 표면에 코팅할 수도 있다.

[0085] 본 발명에 있어서 상기 기재된 내용 이외의 사항은 필요에 따라 가감이 가능한 것이므로, 본 발명에서는 특별히 한정하지 아니한다.

발명의 효과

[0086] 본 발명은 수계 분산안정제로서 인산칼슘 및 소정의 분자량 범위를 갖는 고분자 전하조절제를 각각 최적 함량 범위로 사용하여 현탁 중합 반응을 수행함으로써, 좁은 입경 분포의 토너를 효과적으로 제조할 수 있다.

[0087] 특히, 본 발명에 따라 제조된 중합 토너는 좁은 입경 분포로 토너 입자 크기 분포 제어가 용이하며, 제조된 토너의 품질 재현이 매우 용이한 특징이 있다. 또한, 상기 중합 토너는 높은 전사효율 및 균일한 화상의 구현이 가능하며, 전자사진 현상 등에서 매우 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0088] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0089] [실시예 1]

중합토너의 제조

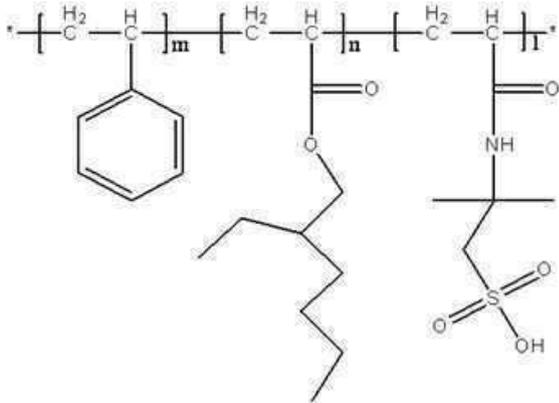
[0091] 물 500 중량부에 0.1 M 인산나트륨 수용액 686 중량부와 1 M 염화칼슘 100 중량부를 혼합하여 인산칼슘 결정이 수용액 상에 석출된 형태로 단량체의 수계 분산액을 제조한 후 반응온도인 70 °C로 온도를 높이고, 다시 20 분간 교반하였다. 상기 수계 분산액에서 인산칼슘의 함량은 하기의 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 3 중량부가 되도록 하였다.

[0092] 단량체로 스티렌 160 중량부, n-부틸 아크릴레이트 36 중량부 및 아크릴산 4 중량부를 사용하였고, 가교제로 알릴메타크릴레이트 4 중량부, 분자량 조절제로 n-도데실 메르캅탄 0.4 중량부를 넣고, 설폰산기를 포함하는 스티렌-아크릴계 고분자 전하조절제(분자량: 16,500)를 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 2.5중량부로 넣고 충분히 녹인 후, 안료 10중량부를 비드밀로 2,000 rpm 에서 2 시간 교반한 후 비드를 제거하여 단량체와 안료, 전하조절제를 포함하는 단량체 혼합물 225 중량부를 최종 제조하였다.

[0093] 상기 혼합물을 물 중탕으로 70 °C로 온도를 높인 후 과라핀 왁스 20 중량부 첨가한 후 20 분간 교반하여서 단량체 혼합물을 제조하고, 수계 분산액과 호모게나이저를 이용하여 13,000 rpm의 속도로 균질화하여 수계 분산액에 미세한 액적 형태로 단량체 혼합물을 분산하고 그 후에 패들 형식의 교반기로 200 rpm에서 교반하면서 15 시간 반응하여 중합토너를 제조하였다.

[0094] 한편, 상기 설폰산기를 포함하는 스티렌-아크릴계 고분자 전하조절제(분자량: 16,500)는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 사용하였다.

[0095] [화학식 2]



[0096]

[0097] 식 중, l, m, n은 각각 10, 40, 50이고, l:(m+n)은 10:90이다.

[0098] 원심 분리기로 세정

[0099] 위에서 합성한 중합토너를 포함하는 수계 분산액에 염산을 첨가하여 pH를 2 미만으로 조정하여 인산칼슘을 수계에 용해시킨 후 전체 중량에 대해 2배의 증류수를 첨가하여 희석하고, 호모게나이저로 전단력을 가한 후, 원심 분리장치(Beckman J2-21M, Rotor JA-14)를 사용하여 3,000 rpm에서 15분간 원심분리하였다. 중합된 토너를 포함하는 농축액에 다시 2배의 증류수를 첨가하여 희석한 후 호모게나이저로 전단력을 가한 후 원심분리장치(Beckman J2-21M, Rotor JA-14)를 사용하여 3,000 rpm에서 15분간 원심분리하는 과정을 2회 추가 반복하여 토너 표면의 인산칼슘을 제거하였다. 최종적으로 필터링을 통해 수분을 제거하고 토너 케익을 진공 오븐에 넣고 48시간 상온에서 진공 건조하여 중합 토너 코어를 제조하였다. 제조된 중합토너 코어의 체적평균입경은 7 μm 이고 체적평균입경과 개수평균입경의 비는 1.26이다.

[0100] 외첨제 코팅

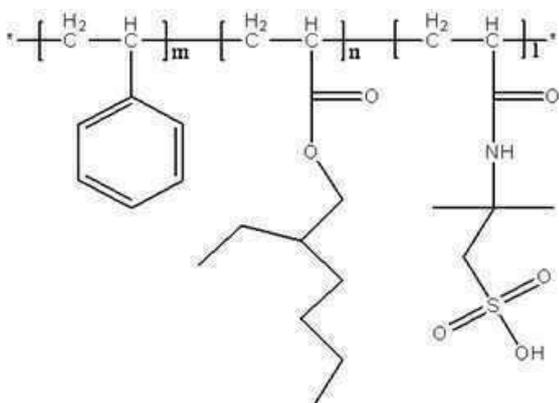
[0101] 헨셀 믹서를 사용하여 중합토너 코어 100 중량부에 대하여 실리카 2 중량부를 첨가한 후, 5,000 rpm의 속도로 7 분 동안 고속 교반 하에서 외첨제를 중합토너 코어 표면에 코팅하였다.

[0102] [실시에 2]

[0103] 중량 평균분자량이 12,000인 설포산기를 포함하는 스티렌-아크릴계 고분자 전하조절제를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 토너를 제조하였다.

[0104] 한편, 상기 설포산기를 포함하는 스티렌-아크릴계 고분자 전하조절제(분자량: 12,000)는 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 사용하였다.

[0105] [화학식 3]



[0106]

[0107] 식 중, l, m, n은 각각 7, 35, 35이고, l:(m+n)은 7:70이다.

- [0108] [실시에 3]
- [0109] 인산칼슘의 함량이 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 4 중량부가 되도록 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 토너를 제조하였다.
- [0110] [실시에 4]
- [0111] 상기 설폰산기를 포함하는 스티렌-아크릴계 고분자 전하조절제의 함량이 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 1.5 중량부인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 토너를 제조하였다.
- [0112] [비교예 1]
- [0113] 전하조절제의 함량이 단량체 100 중량부에 대하여 0.5 중량부인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 토너를 제조하였다.
- [0114] [비교예 2]
- [0115] 전하조절제의 중량 평균분자량이 5,000인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 토너를 제조하였다.
- [0116] [비교예 3]
- [0117] 인산칼슘의 함량이 단량체 100 중량부에 대하여 1 중량부가 되도록 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 토너를 제조하였다.
- [0118] [비교예 4]
- [0119] 전하조절제의 함량이 단량체 100 중량부에 대하여 12 중량부인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 토너를 제조하였다.
- [0120] [비교예 5]
- [0121] 전하조절제의 중량 평균분자량이 22,000인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 토너를 제조하였다.
- [0122] [비교예 6]
- [0123] 인산칼슘의 함량이 단량체 100 중량부에 대하여 7 중량부가 되도록 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 토너를 제조하였다.
- [0124] [비교예 7]
- [0125] 상기 설폰산기를 포함하는 스티렌-아크릴계 고분자 전하조절제 대신에 전하조절제로 함금속 살리실산계 화합물/디(t-부틸)살리실산알루미늄 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 토너를 제조하였다.
- [0126] [비교예 8]
- [0127] 상기 인산칼슘 대신에 분산안정제로 PVA를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 토너를 제조하였다.
- [0128] [비교예 9]
- [0129] 상기 인산칼슘 대신에 분산안정제로 콜로이드 실리카를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 토너를 제조하였다.
- [0130] [비교예 10]
- [0131] 상기 인산칼슘 대신에 분산안정제로 염화 마그네슘 수용액과 수산화 나트륨 수용액을 혼합하여 제조한 수산화마그네슘 콜로이드 분산액을 분산제로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합 토너를 제조하였다.
- [0132] [실험예]

[0133] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~10에 따라 제조된 중합 토너에 대하여, 하기와 같이 물성 평가를 수행하였다.

[0134] 토너의 전사효율

[0135] 레이저 프린터(HP4600, 제조사: 휴렛팩커드) 카트리지의 공급부에 표면 처리된 토너를 채운 후 공급부 전체의 무게를 측정하고, 가로 19 cm, 세로 1.5 cm의 직사각형을 A4지에 1,000매 인쇄한 후 다시 공급부의 무게를 측정하여, 하기 계산식 1과 같이 토너 소모량을 계산하였다.

[0136] [계산식 1]

[0137] 소모량(g) = 1,000매 인쇄 전 공급부 무게 - 1,000매 인쇄 후 공급부 무게

[0138] 또한, 공급부와 분리가 가능한 드럼부의 무게를 인쇄 전 측정하고 인쇄 후 측정하여, 종이 전사되지 못하고 허비되는 토너의 양을 하기 계산식 2와 같이 계산하였다.

[0139] [계산식 2]

[0140] 허비되는 토너량(g) = 1,000매 인쇄 후 드럼부 무게 - 1,000매 인쇄 전 드럼부 무게

[0141] 상기와 같이 소모되고 허비되는 토너의 양을 산출한 후에, 하기 계산식 3과 같이 전사효율을 구하였다.

[0142] [계산식 3]

[0143] 전사효율(%) = {(소모량 - 허비되는 토너량)/소모량} * 100

[0144] 화상균일도

[0145] 레이저 프린터(HP2600, 제조사: 휴렛팩커드)로 A4 크기의 용지에 전면 인쇄한 후, 화상농도측정기(RD918, Macbeth)를 이용하여 인쇄용지의 모서리 부분 4곳과 중앙 부분 1곳의 화상농도를 측정하여 측정치의 차이가 0.05 미만일 경우 화상균일도가 균일하다고 판단하였고, 측정치의 차이가 0.1 미만일 경우 화상균일도가 보통이라고 판단하였으며, 측정치의 차이가 0.1 이상일 경우 화상이 불균일하다고 판단하였다.

[0146] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~10에 따라 제조된 중합 토너의 평균입경, 표준편차, 전사 효율 평가, 화상균일도 평가에 대한 측정 결과는 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

표 1

[0147]

구분	전하조절제		분산안정제		중합토너			
	분자량	함량 (중량부)	성분	함량 (중량부)	평균 입경 (μm)	표준 편차	전사 효율 (%)	화상 균일도
실시예 1	16,500	2.5	인산칼슘	3	7.5	1.27	95	균일
실시예 2	12,000	2.5	인산칼슘	3	7.3	1.27	96	균일
실시예 3	16,500	2.5	인산칼슘	4	7.3	1.27	95	균일
실시예 4	16,500	1.5	인산칼슘	3	7.5	1.27	95	균일
비교예 1	16,500	0.5	인산칼슘	3	7.5	1.27	95	불균일
비교예 2	5,000	2.5	인산칼슘	3	7.1	1.35	80	불균일
비교예 3	16,500	2.5	인산칼슘	1	10.5	1.35	70	불균일
비교예 4	16,500	12	인산칼슘	3	7.0	1.45	60	불균일
비교예 5	22,000	2.5	인산칼슘	3	9.0	1.33	70	불균일
비교예 6	16,500	2.5	인산칼슘	7	7.5	1.35	80	불균일

비교예 7	-	2.5	인산칼슘	3	7.5	1.3	70	불균일
비교예 8	16,500	2.5	PVA	3	7.0	1.45	60	불균일
비교예 9	16,500	2.5	콜로이달 실리카	3	6.8	1.40	70	불균일
비교예 10	16,500	2.5	수산화 마그네슘	3	7.5	1.4	80	불균일

[0148] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 수계 분산안정제로 적절한 함량의 인산칼슘을 사용하며, 이와 함께 적절한 분자량의 실폰산기를 갖는 고분자 전하조절제를 사용한 실시예 1~4의 중합 토너가 함량 및 전하조절제의 종류, 분자량 범위가 본 발명의 범위에서 벗어난 비교예 1~7에 비해 입경 분포, 전사효율, 화상 균일도 측면에서 매우 우수한 물성을 갖는 것을 알 수 있다.

[0149] 또한, 상기 실시예 1~4의 중합 토너는 인산칼슘이 아닌 다른 분산안정제를 사용한 비교예 8~10에 비해서도 역시 입경 분포, 전사효율, 화상 균일도 측면에서 우수한 물성을 갖는 것을 알 수 있다.

[0150] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.