(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2010 년 8 월 12 일 (12.08.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/090409 A2

(51) 국제특허분류:
G03G 9/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2010/000459

(22) 국제출원일: 2010 년 1 월 26 일 (26.01.2010)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2009-0008857 2009 년 2 월 4 일 (04.02.2009) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **삼성정밀화학(주) (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.)** [KR/KR]; 울산시 남구 여천동 190 번지, 680-090 Ulsan (KR).

(72) 발명자; 겸
(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **정지상 (JEONG, Ji Sang)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 지족동 열매마을 3 단지 307-1002, 305-769 Daejeon (KR). **김일혁 (KIM, Il Hyuk)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 한화꿈에그린 108-1403, 305-741 Daejeon (KR). **김동원 (KIM, Dong Won)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 청솔아파트 514-108, 305-752 Daejeon (KR). **정하나 (JUNG, Ha Na)** [KR/KR]; 서울특별시 강남구 논현동 62-6 청학아파트 B-402, 135-010 Seoul (KR). **연경열 (YON, Kyung Gyol)** [KR/KR]; 경기도 성남시 분당구 서현동 효자촌삼환아파트 508-1104, 463-765 Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **리앤목특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS)**; 서울시 서초구 서초동 1575-1, 137-875 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

WO 2010/090409 A2

(54) **Title**: TONER HAVING CORE-SHELL STRUCTURE, AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) **발명의 명칭** : 코어-쉘 구조를 갖는 토너 및 그 제조방법

(57) **Abstract**: A toner having a core-shell structure and a method for preparing same are disclosed. The shell unit contains a cross-linked resin to achieve an improved hot offset resistance and an improved charging stability for the toner.

(57) **요약서**: 코어-쉘 구조를 갖는 토너 및 그 제조방법이 개시된다. 상기 쉘부는 가교 수지를 함유하고 있어 핫 오프셋을 방지할 수 있고 대전안정성이 뛰어난 토너를 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 코어-쉘 구조를 갖는 토너 및 그 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 토너 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 핫 오프셋을 방지할 수 있고, 대전안정성이 뛰어난 코어-쉘 구조를 갖는 토너 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 전자사진용 화상형성장치에 있어서 토너를 정착시키는 방법으로는 열효율이 높고 고속 정착이 가능하다는 점에서 열 롤 정착 방식이 일반적으로 사용되고 있다. 그러나, 이 방법에서는 정착 시에 토너의 일부가 가열 롤의 표면에 부착하여 용지상에 재전이하여 후속 화상을 오염시키는, 이른바 오프셋 현상이 발생한다는 문제가 있다. 또한, 전사지가 가열 롤의 표면에 감겨서 종이가 막히게 되는, 이른바 감김 현상이 발생하기도 한다. 이러한 현상은 가열 롤에 의해 용융한 토너의 점탄성이 적당하지 않고, 토너의 점성과 탄성의 균형이 적당하지 않은 경우에 발생하기 쉽다. 토너의 점탄성적 성질은, 토너의 주성분인 결착 수지의 종류나, 기타 성분의 종류 및 함량에 의해 정해진다.

[3] 일반적으로 토너는 적당한 정착 온도 범위를 가지지만, 실제 화상 형성에서는 주변 온도 변화나 또는 다수의 연속 프린트 아웃(print out)에 의해 정착 롤러 표면의 온도 변화가 클 수 있기 때문에, 토너의 가능한 정착 온도 범위가 넓은 것이 바람직하다.

[4] 이와 같은 오프셋 현상이나 감김 현상의 발생을 방지하고, 고온에서의 정착특성을 개선하는 방법으로는 토너 중에 저분자량 왁스 등의 이형제를 도입하는 방법이 사용되고 있는데, 이 방법에서는 토너 입자끼리 융착하거나 또는 현상기를 구성하는 대전 부재에 토너가 융착하기 쉬우므로 균일한 화상 형성에 방해가 될 우려가 있다. 또한, 종래의 가열 롤 표면을 실리콘 고무나 불소 수지 등의 이형성 재료로 형성하고, 그 위에 실리콘 오일과 같은 이형성이 좋은 액을 도포하는 것이 일반적으로 행해지고 있으나, 이 경우 이형성 액의 도포 장치가 필요하고, 실리콘 오일이 열에 의해 증발하여 장치 내를 오염시키는 문제가 발생한다. 또한, 이와 같은 이형성 액의 도포 장치를 설치하는 것은 장치의 소형화와 서로 양립될 수 없다는 문제가 있다.

[5] 토너의 주성분인 결착 수지로는 스티렌-아크릴레이트계 수지나 폴리에스테르계 수지가 일반적으로 사용되고 있다. 폴리에스테르계 수지는 스티렌-아크릴레이트계 수지에 비해 핫 오프셋에 대한 저항성이나 발색성 등에서 우수하지만, 주위 환경 변화에 따른 대전안정성 측면에서는 열등한 문제점이 있다. 한편, 스티렌-아크릴레이트계 수지는 폴리에스테르계 수지에 비해 흡습성이 낮고 내열 보관성이 우수하다는 장점이 있다. 따라서 결착 수지의

특성을 개선하여 오프셋의 발생을 방지하고자 하는 시도가 이루어지고 있다.

[6] 일본 특허 공개 제2004-295105호에는 폴리에스테르 수지와 스티렌-아크릴레이트 수지를 용매에 함께 녹인 후 수상에 분산시키는 방법으로 토너를 제조하여 대전 안정성 문제를 해결하려 하였으나 정착성은 해결되지 않았다.

[7] 일본 특허 공개 제2007-093809호에는 폴리에스테르 수지 또는 스티렌-아크릴레이트 수지와 하이브리드 수지를 혼합 또는 2종의 다른 하이브리드 수지를 혼합하여 제조한 토너가 개시되고 있으나, 이 하이브리드 수지를 이용한 토너는 오프셋 문제를 해결하지 못하였으며 내구성에도 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본 발명은 핫 오프셋을 방지할 수 있고, 주위 환경 변화에 대한 대전 안정성이 우수한 토너 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[9] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면은,

[10] 결착 수지 및 착색제를 포함하는 토너 코어부; 및

[11] THF에 대한 불용분이 99중량% 내지 100중량%인 가교 수지 및 이를 둘러싼 스티렌-아크릴레이트계 수지를 포함하는 토너 쉘부로 이루어지는 토너를 제공한다.

[12] 본 발명의 한 구현예에 따르면, 상기 결착 수지는 폴리에스테르 수지일 수 있다.

[13] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 가교 수지는 수지의 활성 수소 함유기와 가교제의 반응으로 형성될 수 있다.

[14] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 활성 수소 함유기는 히드록시기, 메르캅토기, 카복실기, 인산기, 술폰산기 및 황산기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[15] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 가교제는 이소시아네트 화합물 또는 에폭시 화합물일 수 있다.

[16] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 가교 수지는 상기 활성 수소 함유기 1몰 당 0.004 내지 0.15몰의 가교제의 반응으로 형성된 것일 수 있다.

[17] 또한, 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 다른 측면에 따르면,

[18] 유기 용매, 결착 수지 및 착색제를 포함하는 혼합물을 분산매에 첨가하여 토너 미세현탁액을 제조하는 단계;

[19] 상기 토너 미세현탁액으로부터 유기 용매를 제거하여 코어용 토너 조성물을 얻는 단계;

[20] 분산매와 유기 용매의 혼합물에 활성 수소 함유기를 갖는 수지 및 가교제를 첨가하여 미세현탁액을 얻는 단계;

[21] 상기 미세현탁액으로부터 유기 용매를 제거하여 가교 수지 미세현탁액을 얻는 단계;

[22] 상기 가교 수지 미세현탁액에 스티렌계 모노머 및 아크릴레이트계 모노머를 포함하는 혼합물을 첨가한 다음 중합하여 쉘용 중합체 현탁액을 얻는 단계;

[23] 상기 코어용 토너 조성물에 상기 쉘용 중합체 현탁액을 첨가한 다음 응집시켜 토너 입자를 얻는 단계; 및

[24] 상기 응집된 토너 입자를 융합시키는 단계를 포함하는 토너의 제조방법이 제공된다.

[25] 본 발명의 한 구현예에 따르면, 상기 착색제는 안료 마스터 배치 형태일 수 있다.

[26] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 분산매가 극성용매와 계면활성제의 혼합물일 수 있다.

발명의 효과

[27] 본 발명에 의하면, 핫 오프셋을 방지할 수 있고, 주위 환경 변화에 따른 대전 안정성을 향상시킬 수 있는 토너를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[28] 이하에서는 본 발명의 바람직한 구현예에 관하여 상세히 설명한다.

[29] 본 발명의 한 측면에 따른 토너는 결착 수지 및 착색제를 포함하는 토너 코어부; 및

[30] THF에 대한 불용분이 99중량% 내지 100중량%인 가교 수지 및 이를 둘러싼 스티렌-아크릴레이트계 수지를 포함하는 토너 쉘부로 이루어진다.

[31] 상기 토너 코어부는 결착 수지 및 착색제 외에 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[32] 결착 수지는 폴리에스테르 수지를 포함하는데, 폴리에스테르 수지는 착색제의 분산성 및 저온 정착성 등의 관점에서 특히 바람직하다. 상기 폴리에스테르 수지는 다가 알코올 성분과 다가 카복실산 성분을, 필요에 따라 감압 분위기하 또는 촉매의 존재하에서 가열하여 중축합반응시켜 제조될 수 있다. 다가알코올 성분으로는, 구체적으로, 폴리옥시에틸렌-(2,0)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(2,0)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(2,2)-폴리옥시에틸렌-(2,0)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시에틸렌-(2,3)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(6)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(2,3)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(2,4)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(3,3)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시에틸렌-(6)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 에틸렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 1,3-부틸렌

글리콜, 글리세롤, 및 폴리옥시프로필렌 등이 있다. 다가 카복실산 성분으로는, 구체적으로, 폴리에스테르 수지 제조에 통상적으로 사용되는 방향족 다가산 및/또는 이의 알킬 에스테르를 포함한다. 이와 같은 방향족 다가산으로는 테레프탈산, 이소프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 1,2,4-사이클로헥산트리카복실산, 2,5,7-나프탈렌트리카복실산, 1,2,4-나프탈렌트리카복실산, 1,2,5-헥산트리카복실산, 1,2,7,8-옥탄테트라카복실산 등 및/또는 이들 카복실산의 알킬 에스테르가 있으며, 이때 알킬기로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸기 등을 들 수 있다. 상기 방향족 다가산 및/또는 이의 알킬 에스테르는 단독으로 또는 두 가지 이상이 배합된 형태로 사용될 수 있다.

[33] 상기 결착 수지의 함량은 전체 토너 조성물 100중량부에 대하여 50~98중량부일 수 있다. 상기 함량이 50중량부 미만이면 상기 결착 수지가 토너 조성물을 결합시키기에 부족할 수 있고, 98중량부를 초과하게 되면 상기 결착 수지 외의 토너 성분이 적어 토너로서의 기능을 발휘하기 힘들어질 수 있다. 여기서, 전체 토너 조성물이란 상기 결착 수지 및 가교 수지 외에 후술하는 착색제, 첨가제, 및 외첨제 등을 모두 포함하는 개념이다. 상기 결착 수지는 수평균 분자량이 1,000~4,000이고, PDI(Poly Dispersity Index)는 2~15이며, THF에 대한 불용분이 1중량% 이하일 수 있다. 수평균 분자량이 1,000미만이면 용융점도가 매우 낮아 정착온도 영역이 좁아질 수 있고, 4,000을 초과하게 되면 입자 형성시에 큰 입자가 형성되어 입도 분포가 넓어질 수 있다. 또한, PDI가 2미만이면 정착 온도 범위가 좁아질 수 있고, 15를 초과하게 되면 THF에 대한 불용분이 1중량% 이하인 수지를 얻는 것이 어려울 수 있다. THF에 대한 불용분이 1중량%를 초과하게 되면 미세현탁 입자의 제조가 용이하지 않을 수 있다.

[34] 본 발명의 일 측면에 따른 토너의 코어부에 포함되는 착색제는 안료 그 자체로서 사용될 수도 있지만, 안료가 수지 내에 분산된 안료 마스터 배치 형태로서 사용되는 것이 바람직하다. 이와 같이 마스터 배치 형태로서 사용함으로써, 안료의 표면노출을 억제하여 토너 입자의 대전 성능을 향상시킬 수 있다.

[35] 안료 마스터 배치에 사용되는 수지로는 전술한 결착 수지가 사용될 수도 있고, 다른 임의의 공지된 수지가 사용될 수도 있다. 안료 마스터 배치는 안료가 고르게 분산된 수지 조성물을 말하며, 이는 고온 고압하에서 안료 및 수지를 혼련하거나, 수지를 용매에 용해하고 상기 형성된 용액에 안료를 첨가한 후 높은 전단력을 가해 안료를 분산시키는 방법에 의해 제조된다. 본 구현예에서 이용하는 안료 마스터 배치에 있어서 안료의 함량은 전체 안료 마스터 배치 100중량부에 대하여 10 내지 70중량부이며, 바람직하게는 20 내지 50중량부이다. 상기 함량이 10중량부 미만이면 제조된 토너의 안료 함량이 적어 원하는 색 재현을 못할 수 있고, 70중량부를 초과하게 되면 마스터 배치내의

안료 분산이 균일하지 않을 가능성이 높다.

[36] 상기 안료는 상업적으로 흔히 사용되는 안료인 블랙 안료, 시안 안료, 마젠타 안료, 옐로우 안료 및 이들의 혼합물 중에서 적절히 선택되어 사용될 수 있다.

[37] 상기 착색제의 함량은 토너를 착색하여 현상에 의해 가시화상을 형성하기에 충분한 정도이면 되는데, 예컨대 결착 수지 100중량부를 기준으로 하여 3 내지 15중량부인 것이 바람직하다. 상기 함량이 3중량부 미만이면 착색효과가 불충분할 수 있고, 15중량부를 초과하면 토너의 전기저항이 낮아지기 때문에 충분한 마찰 대전량을 얻을 수 없어 오염을 발생시킬 수 있다.

[38] 한편, 상기 토너 코어부에 포함될 수 있는 첨가제는 대전제어제, 이형제, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[39] 대전제어제로는 부대전성 대전제어제 및 정대전성 대전제어제가 모두 사용될 수 있으며, 부대전성 대전제어제로는 크롬 함유 아조 착체(complex) 또는 모노아조 금속 착체와 같은 유기 금속 착체 또는 킬레이트 화합물; 크롬, 철, 아연과 같은 금속 함유 살리실산 화합물; 및 방향족 히드록시카르복실산과 방향족 디카르복실산의 유기 금속 착체가 사용될 수 있으며, 공지의 것이면 특별히 제한되지는 않는다. 또한, 정대전성 대전제어제로서는 니그로신과 그의 지방산 금속염 등으로 개질된 생성물, 트리부틸벤질암모늄 1-히드록시-4-나프토술포네이트 및 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트 등의 4급 암모늄염을 포함하는 오늄염 등이 단독으로, 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다. 이러한 대전제어제는 정전기력에 의해 토너를 안정적이고 빠른 속도로 대전시켜, 상기 토너를 현상롤러 위에 안정하게 지지시킨다.

[40] 토너에 포함되는 대전제어제의 함량은 일반적으로 전체 토너 조성물 100 중량부에 대하여 0.1중량부 내지 10중량부의 범위 이내이다. 상기 대전제어제의 함량이 0.1중량부 미만인 경우에는 토너의 대전속도가 느리고 대전량이 많지 않아 대전제어제로서의 기능을 발현하기에 부족할 수 있고, 10중량부를 초과할 경우에는 지나치게 대전량이 많아지게 되어 화상에 왜곡이 발생할 수 있다.

[41] 이형제는 토너화상의 정착성을 향상시킬 수 있는 것으로서, 저분자량 폴리프로필렌, 저분자량 폴리에틸렌 등의 폴리알킬렌 왁스, 에스테르 왁스, 카르나우바(carnauba) 왁스, 파라핀 왁스 등이 상기 이형제로 사용될 수 있다. 토너에 포함되는 이형제의 함량은 일반적으로 전체 토너 조성물의 100중량부에 대하여 0.1중량부 내지 30중량부의 범위 이내이다. 상기 이형제의 함량이 0.1중량부 미만인 경우에는 오일리스 정착을 실현하기가 어려울 수 있고, 30중량부를 초과할 경우에는 보관시 토너의 뭉침 현상이 유발될 수 있다.

[42] 또한, 상기 첨가제는 고급지방산이나 지방산아미드, 또는 그 금속염 등을 더 포함할 수 있다. 이러한, 고급지방산, 지방산아미드, 및 그 금속염은 현상 특성의 열화를 방지하여 고품질의 화상을 얻기 위하여 적절히 사용될 수 있다.

[43] 본 발명의 일 측면에 따른 토너의 쉘부에 포함되는 가교 수지는 수지의 활성 수소 함유기의 적어도 일부가 가교제와 반응하여 형성된 것일 수 있다.

[44] 먼저, 활성 수소 함유기를 가지는 수지에 관하여 설명한다.

[45] 활성 수소 함유기는, 후술하는 이소시아네이트(isocyanate) 화합물 또는 에폭시(epoxy) 화합물 등의 가교제와 용이하게 결합 할 수 있는, 히드록시기(OH), 메르캅토기(SH), 카복실기, 인산기, 술폰산기, 및 황산기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 기를 포함한다. 이들 중 히드록시기 및/또는 카복실기를 가지는 수지가 상기 가교제와의 반응에 유리하다. 상기 수지는, 예를 들어, 활성 수소 함유기를 가지는 폴리에스테르 수지일 수 있다. 상기 수지의 활성 수소 함유기의 함량은 수지의 산기 함량과 히드록시기 함량을 합한 수치로, 0.1 내지 2mmol KOH/g인 것이 바람직하다. 활성 수소 함유기 함량이 0.1mmol KOH/g 미만이면 후술하는 토너의 제조가 용이하지 않고 대전성이 떨어질 수 있고, 2mmol KOH/g를 초과하는 경우에는 제조된 토너의 환경안정성이 현격히 저하될 가능성이 있다. 더욱 바람직하게는 상기 활성 수소 함유기 함량은 0.15 내지 1.2mmol KOH/g이다.

[46] 상기 활성 수소 함유기를 가지는 수지는 수평균 분자량이 600 내지 4,000이다. 수평균 분자량이 600미만이면 용융점도가 매우 낮아 정착 온도 영역이 좁아질 수 있고, 4,000을 초과하게 되면 가교제와의 반응성이 저하되고, 가교반응이 진행되어도 고분자량 성분이 많아져서 저온 정착성이 악화되고 광택성이 저하될 수 있다.

[47] 상기 활성 수소기 함유 수지와 가교 반응하는 가교제로는 이소시아네이트 화합물과 에폭시 화합물 등이 사용되나, 이소시아네이트 화합물이 더욱 바람직하다.

[48] 상기 이소시아네이트 화합물로는, 임의의 공지된 방향족, 지방족 및/또는 지환족 이소시아네이트 화합물과, 3관능성 이소시아네이트 화합물과, 폴리올 및 디이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트 관능성 부가물이 사용될 수 있다. 일반적으로 유용한 이소시아네이트 화합물로는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소프론 디이소시아네이트, 4,4-비페닐렌 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 비스-시클로헥실 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 크실렌 디이소시아네이트, 에틸 에틸렌 디이소시아네이트, 2,3-디메틸 에틸렌 디이소시아네이트, 1-메틸트리메틸렌 디이소시아네이트, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 비스-(4-이소시아네이토시클로헥실)-메탄, 4,4-디이소시아네이토디페닐 에테르, 트리페닐메탄 트리이소시아네이트, 1,3,5-벤젠 트리이소시아네이트, 2,4,6-톨루엔 트리이소시아네이트, 트리올 및 디이소시아네이트의 삼관능성 부가물, 및/또는 상기 폴리이소시아네이트를 페놀 유도체, 옥심(oxime), 카프로락탐(caprolactam), 디메틸피라졸(dimethylpyrazole) 등으로 블록화한 이소시아네이트가 사용될 수도 있고, 상기 폴리이소시아네이트들이 2종 이상 병용되어 사용될 수도 있다. 블록 공중합된 이소시아네이트를 사용하는 경우에는 블록된 그룹을 해리시키기 위해

해리 온도까지 가압하여 사용하는 것도 가능하다.

[49] 에폭시 화합물로는 2 내지 5개의 에폭시 관능기를 가지는 디페닐올프로판(diphenylolpropane)형 에폭시 수지, 디페닐올메탄(diphenylolmethane)형 에폭시 수지, 노볼락(Novolac)형 에폭시 수지, 디아민(diamine)형 에폭시 수지, 디애시드(Diacid)형 에폭시 수지, 및 디올(Diol)형 에폭시 수지 등이 사용될 수 있다.

[50] 상기 가교제의 함량은 일반적으로, 사용되는 수지의 활성 수소 함유기 1몰에 대해 0.004 내지 0.15몰이며, 바람직하게는 0.008 내지 0.075몰이다.

[51] 상기 가교제 함량이 0.004몰 미만인 경우에는 가교가 충분치 않아 내열보관성이 충분치 않고 내 핫오프셋성이 악화되어 정착범위가 좁아질 수 있고, 0.15몰을 초과하는 경우에는 가교에 의한 고분자량 성분이 많아져서 저온 정착성이 악화될 수 있다.

[52] 상기 수지의 활성 수소 함유기와 상기 가교제의 가교 반응에 의해 가교 수지가 형성된다.

[53] 본 발명의 일 측면에 따른 토너의 쉘부에 포함되는 상기 가교 수지를 둘러싼 스티렌-아크릴레이트계 수지는 소수성 수지로서 스티렌-아크릴레이트계 에틸렌성 불포화 단량체의 혼합물로부터 유화제 및 중합개시제 존재하에 중합될 수 있다. 상기 에틸렌성 불포화 단량체로는 스티렌, α-메틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐톨루엔, p-메틸스틸렌, 클로로스티렌, 비닐나프탈렌 등의 방향족 비닐 단량체; 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 등의 불포화 카복실산 알킬 에스테르; β-히드록시에틸 아크릴레이트, β-히드록시프로필 아크릴레이트, β-히드록시에틸 메타크릴레이트 등의 불포화 카복실산 히드록시알킬 에스테르; 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노프로필 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 이타콘산아미드, 말레산모노아미드, N-메틸올 메타크릴아미드 등의 불포화 카복실산 아미드 및 이들의 유도체; 비닐 아세테이트; 비닐 피리딘 등을 들 수 있으며, 이들로부터 1종 이상 선택하여 사용할 수 있다.

[54] 상기 스티렌-아크릴레이트계 수지는 2개 이상의 비닐기를 갖는 가교성 단량체를 더 포함할 수 있다. 가교성 단량체로는 아릴 아크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 디아릴 프탈레이트, 디비닐벤젠, 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리메타크릴레이트, 디아릴 말레이트, trans-파니실 아세테이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이들로부터 1종 이상 선택하여 사용할 수 있다.

[55] 본 발명의 일 측면에 따른 토너의 쉘부에 포함되는 상기 가교 수지를 둘러싼

스티렌-아크릴레이트계 수지의 함량은 가교 수지와 스티렌-아크릴레이트계 수지를 합한 양 100중량부에 대해서 10 내지 50중량부이다. 10 중량부 미만인 경우에는 분자량이 작아져서 정착 온도 범위가 좁아질 수 있고, 50 중량부를 초과할 경우에는 수지가 지나치게 견고해져서 저온 정착성에 이롭지 않고, 결착 수지와의 상용성 저하로 토너 제조시 응집이 잘 안될 수 있다.

[56] 본 발명의 일 측면에 따른 토너는 상기 가교 수지를 둘러싼 스티렌-아크릴레이트계 수지를 포함하는 쉘부가 상기 결착 수지 및 착색제를 포함하는 코어부를 둘러싸는 복합 구조를 가지게 된다.

[57] 본 발명의 일 측면에 따른 토너는 외첨제를 더 포함할 수 있다. 외첨제는 토너의 유동성을 향상시키거나 대전특성을 조절하기 위한 것으로서, 대입경 실리카, 소입경 실리카, 및 폴리머 비즈를 포함한다.

[58] 본 발명의 다른 측면에 따른 토너의 제조 방법은 유기 용매, 결착 수지 및 착색제를 포함하는 혼합물을 분산매에 첨가하여 토너 미세현탁액을 제조하는 단계;

[59] 상기 토너 미세현탁액으로부터 유기 용매를 제거하여 코어용 토너 조성물을 얻는 단계;

[60] 분산매와 유기 용매의 혼합물에 활성 수소 함유기를 갖는 수지 및 가교제를 첨가하여 미세현탁액을 얻는 단계;

[61] 상기 미세현탁액으로부터 유기 용매를 제거하여 가교 수지 미세현탁액을 얻는 단계;

[62] 상기 가교 수지 미세현탁액에 스티렌계 모노머 및 아크릴레이트계 모노머를 포함하는 혼합물을 첨가한 다음 중합하여 쉘용 중합체 현탁액을 얻는 단계;

[63] 상기 코어용 토너 조성물에 상기 쉘용 중합체 현탁액을 첨가한 다음 응집시켜 토너 입자를 얻는 단계; 및

[64] 상기 응집된 토너 입자를 융합시키는 단계를 포함한다. 이하, 본 구현예에 따른 토너의 제조방법에 관하여 상세히 설명한다.

[65] 먼저, 유기 용매, 결착 수지, 착색제, 및 필요에 따라 적어도 하나의 첨가제를 포함하는 혼합물을 분산매에 첨가하여 토너 혼합액을 형성한 다음 상기 혼합액을 극성 용매, 계면활성제, 및 선택적으로 증점제 등으로 구성된 분산매 내에 첨가하고 교반하여 토너 미세현탁액을 형성한다.

[66] 이어서, 상기 토너 미세현탁액을 교반 및 가열하면서, 바람직하게는, 부분감압 상태에서 유기용매를 제거하여 코어용 토너 조성물을 얻는다.

[67] 한편, 극성 용매, 계면활성제, 및 선택적으로 증점제 등을 혼합한 다음 교반 및 가열하여 상기 혼합액에 포함된 고형분을 충분히 용해시킴으로써 분산매를 제조한다. 상기 고형분이 완전히 용해된 것을 확인한 후 상기 분산매에 유기 용매를 첨가하여 유백색의 액체 조성물을 제조한다. 그 후, 상기 액체 조성물에 활성 수소 함유기를 가지는 수지와 가교제를 첨가 및 혼합하여 미세현탁액을 형성한다.

[68] 다음으로, 상기 미세현탁액을 교반 및 가열하면서, 바람직하게는, 부분감압 상태에서 유기 용매를 제거하여 가교 수지 미세현탁액을 얻는다.

[69] 극성 용매, 계면활성제, 스티렌계 모노머, 및 아크릴레이트계 모노머를 혼합하여 제조한 에멀젼 상태의 모노머 혼합물을 개시제 존재 하에 상기 가교 수지 미세현탁액에 천천히 첨가하여 가교 수지를 둘러싼 스티렌-아크릴레이트계 쉘용 중합체 현탁액을 얻는다.

[70] 이어서, 상기 코어용 토너 조성물에 상기 쉘용 중합체 현탁액을 투입 혼합하고, 응집제, 온도 및 pH 등을 조절함으로써 이들을 응집시켜 토너 입자를 얻는다.

[71] 이어서, 상기 토너 입자를 융합시켜 원하는 입경의 토너 복합체를 얻는다. 이와 같은 융합에 의해 상기 토너 입자의 굳기가 강화되며 그 형상이 규칙적으로 된다. 또한, 융합 정도에 따라 덩어리진 토너 입자의 형상이 찌그러진 구형에서부터 완전한 구형으로까지 다양하게 변화하게 된다. 특히, 이와 같은 융합에 의해 가교 수지를 둘러싼 스티렌-아크릴레이트계 쉘용 중합체가 코어용 토너 입자를 둘러싸고 있는 형태의 코어-쉘 구조의 토너가 얻어지게 된다. 즉, 융합에 의해 결착 수지는 하나처럼 뭉쳐지게 되나, 가교 수지를 둘러싼 스티렌-아크릴레이트계 수지는 결착 수지와 융합되지 않고 토너 입자 외곽에 껍질 형태로 둘러싸게 된다.

[72] 마지막으로, 상기 융합된 토너를 냉각시킨 다음 세척 및 건조하여 최종 토너 입자를 얻는다.

[73] 상기 제조방법에서 사용되는 유기 용매는 휘발성이고, 극성 용매보다 낮은 끓는점을 가지며 극성 용매와 혼합되지 않는 것으로서, 예를 들면, 메틸아세테이트나 에틸아세테이트와 같은 에스테르계; 아세톤이나 메틸에틸케톤과 같은 케톤계; 디클로로메탄이나 트리클로로에탄과 같은 탄화수소계; 및 벤젠과 같은 방향족 탄화수소계 등에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[74] 극성 용매는 물, 글리세롤, 에탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 및 솔비톨 등에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 물이 바람직하다.

[75] 증점제는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산, 젤라틴, 키토산, 및 알긴산나트륨 등에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 폴리비닐알코올이 바람직하다.

[76] 계면활성제로는 비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 및 양성 계면활성제 중에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

[77] 본 발명의 토너의 제조 방법에서 응집제로 사용될 수 있는 것으로는, 분산매에 사용된 계면활성제 및 상기 계면활성제의 극성과 반대 극성의 계면활성제, 또는 1가 이상의 무기 금속염이 있다.

[78] 본 발명의 한 구현예에 따른 제조방법에 의해 제조된 토너는 전자사진방식의 화상형성장치에 사용될 수 있다. 여기서, 전자사진방식의 화상형성장치란

레이저 프린터, 복사기, 또는 팩시밀리 등을 의미한다.

[79] 이하, 실시예들을 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이러한 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

[80] 제조예

[81] (활성 수소 함유기를 가지는 폴리에스테르 수지의 합성)

[82] 제조예 1: 폴리에스테르 수지(1)의 합성

[83] 교반기, 온도계, 및 콘덴서가 설치된 부피가 3 리터인 반응기를 열전달매체인 오일조내에 설치하였다. 이와 같이 설치된 반응기 내에 디메틸 테레프탈레이트 50g, 디메틸 이소프탈레이트 47g, 1,2-프로필렌글리콜 80g, 및 트리멜리트산 3g을 투입하였다. 이후, 촉매로서 디부틸주석옥사이드를 0.09g(즉, 단량체 전체 무게에 대하여 500ppm의 비율)을 투입하였다. 이어서, 150rpm의 속도로 반응기내의 혼합물을 교반하면서 반응 온도를 150℃까지 증가시켰다. 이후, 약 6시간 동안 반응을 진행한 다음 반응 온도를 다시 220℃까지 증가시켰다. 이어서, 부반응물의 제거를 위해 반응기를 0.1torr로 감압하고 상기 압력에서 15시간 동안 유지시킨 다음 반응을 완료하였다. 결과로서, 폴리에스테르 수지(1)를 얻었다.

[84] 반응 완료 후 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 폴리에스테르 수지(1)의 유리전이온도(Tg)를 측정한 결과, 상기 온도는 62℃였다. 또한, 폴리스티렌(Polystyrene) 기준 시료를 사용하여 GPC(gel permeation chromatography)에 의해 폴리에스테르 수지(1)의 수평균분자량과 PDI를 측정하였고, 그 결과 수평균분자량은 4,000이었고, PDI는 3.5이었다. 적정에 의해 측정한 결과 활성 수소 함유기 함량이 0.4 mmolKOH/g이었다.

[85] 제조예 2: 폴리에스테르 수지(2)의 합성

[86] 부생성물의 제거공정을 10시간 동안 수행한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 폴리에스테르 수지(2)를 제조하였다. 반응 완료 후 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 폴리에스테르 수지(2)의 유리전이온도(Tg)를 측정한 결과, 상기 온도는 58℃였다. 또한, 폴리스티렌 기준 시료를 사용하여 GPC에 의해 폴리에스테르 수지(2)의 수평균분자량과 PDI를 측정하였고, 그 결과 수평균분자량은 2,100이었고, PDI는 3.4이었다. 적정에 의해 측정한 결과 활성 수소 함유기 함량이 0.2 mmolKOH/g이었다.

[87] (안료 마스터배치 제조)

[88] 제조예 3: 블랙 안료 마스터배치 제조

[89] 제조예 1에서 합성한 폴리에스테르 수지(1)와 카본블랙 안료(독일 데구사 제품, NIPEX 150)를 중량 기준으로 8:2의 비율로 혼합하였다. 이후, 폴리에스테르 수지 100중량부에 대하여 에틸아세테이트 50중량부를 첨가하고 상기 혼합물을 약 60℃로 가열한 다음 반죽기로 60분 동안 혼합하였다. 이어서, 상기 혼합물을 진공장치가 연결된 이축압출기를 이용하여 50rpm의 속도로 혼합하면서, 진공장치를 이용하여 용매인 에틸아세테이트를 제거함으로써, 블랙 안료 마스터배치를 얻었다.

[90] (가교 수지의 제조)

[91] 제조예 4

[92] 콘덴서, 온도계 및 임펠러형 교반기를 장착한 1L 반응기에, 증류수 400g, 폴리비닐알코올 20g(P-24TM, DC Chemical Co., 한국 서울 소재), 중성 계면활성제 14g(tween 20™, Aldrich Chemical Company, 위스콘신주 밀워키 소재), 및 음이온성 계면활성제인 소듐도데실설페이트 4g(Aldrich Chemical Company)을 넣고, 70℃의 온도에서 500rpm의 교반속도로 가열하여 고형분을 충분히 용해시켰다. 상기 고형분이 완전히 용해된 것을 확인한 후, 메틸에틸케톤 100g(Aldrich Chemical Company)을 혼합함으로써 유백색의 액체 조성물을 얻었다. 상기 액체 조성물에, 상기 제조예 2에서 합성한 폴리에스테르 수지(2) 120g 및 이소시아네이트 가교제(toluene diisocyanate, Aldrich Chemical Company) 6g(수지의 활성 수소 함유기 함량 1몰에 대해 0.07몰에 해당)을 첨가한 후, 1000rpm으로 교반하면서 환류 상태에서 75℃ 온도로 5시간 동안 혼합하여 미세현탁액을 형성하였다. 이어서, 교반속도를 300rpm으로 감속하고 반응기의 온도를 90℃로 가열하면서 100mmHg의 부분감압 상태에서 유기 용매인 메틸에틸케톤을 반응기로부터 제거한 다음 콘덴서를 통해 수득하였다. 4시간 경과 후, 수득된 메틸에틸케톤의 양을 확인하여, 첨가된 메틸에틸케톤이 모두 제거된 것을 확인하였다. 이어서, 반응기 내의 온도를 25℃로 냉각하여 가교 수지 미세현탁액을 얻었다. 가교 수지 미립자의 부피평균입경은 280nm이었고, THF에 대한 불용분은 99중량%이었다.

[93] (쉘용 중합체 현탁액 제조)

[94] 제조예 5

[95] 제조예 4에서 만들어진 가교 수지 미세현탁액에 증류수 70g 을 추가로 투입한 후 교반하면서 75℃로 승온시키고, 증류수 70g, 소듐도데실설페이트 1g, 스티렌 모노머 40g, 부틸 아크릴레이트 모노머 10g을 혼합하여 모노머 에멀젼을 따로 만들어 두었다. 이어서, 75℃로 승온된 가교 수지 미세현탁액에 과황산칼륨 5% 용액을 10g 투입한 후 앞서 만든 모노머 에멀젼을 300분 동안 천천히 첨가하여 중합반응을 진행시켰다. 모노머가 투입된 후 75℃에서 180분 동안 더 반응을 진행시킨 후, 반응기 온도를 25℃로 냉각하여 가교 수지를 둘러싼 스티렌-아크릴레이트계 쉘용 중합체 현탁액을 얻었다. 쉘용 중합체 현탁액의 부피평균 입경은 310nm 였다.

[96] 제조예 6

[97] 상기 제조예 5에서 모노머 에멀젼을 증류수 150g, 소듐도데실설페이트 2g, 스티렌 모노머 80g, 및 부틸 아크릴레이트 모노머 20g을 혼합하여 제조하고, 과황산칼륨 5% 용액 20g을 사용한 것을 제외하고는 제조예 5와 동일한 방법으로 쉘용 중합체 현탁액을 얻었다.

[98] (토너 입자의 제조)

[99] 실시예 1

[100] 콘덴서, 온도계 및 임펠러형 교반기를 장착한 부피 1리터인 반응기에 제조예 1에서 합성한 폴리에스테르 수지(1) 60g, 제조예 3에서 합성한 블랙 안료 마스터배치 40g, 대전제어제 1g(N-23, HB Dinglong사 제품), 파라핀 왁스 4g, 및 유기 용매로서 메틸에틸케톤 150g을 투입하여 토너 혼합액을 형성하였다. 상기 토너 혼합액을 600rpm의 속도로 교반하면서 1N NaOH 수용액 25ml를 첨가한 다음, 환류 상태에서 80℃의 온도로 5시간 동안 혼합하였다. 상기 토너 혼합액이 충분한 유동성을 갖는 것을 확인한 다음, 500rpm의 속도로 2시간 동안 추가로 교반하였다.

[101] 다음에, 콘덴서, 온도계 및 임펠러형 교반기가 장착된 부피 3리터인 또 다른 반응기에 증류수 600g, 중성 계면활성제 5g(tween 20, Aldrich사 제품), 음이온성 계면활성제인 소듐도데실설페이트 1g(Aldrich사 제품)을 투입하고, 상기 혼합물을 85℃에서 600rpm의 속도로 1시간동안 교반하여 분산매를 얻었다.

[102] 상기 분산매에 상기 토너 혼합액을 투입하고, 동일온도, 즉 85℃에서 1시간 동안 1000rpm의 속도로 교반함으로써 토너 미세현탁액을 형성하였다.

[103] 이어서, 반응기내의 온도를 90℃로 가열하면서 100mmHg의 부분감압 상태에서 유기 용매인 메틸에틸케톤을 제거하여 코어용 토너 조성물을 얻었다. 쿨터 멀티사이저(Beckman Coulter사 제품)로 메틸에틸케톤이 제거된 토너 조성물의 크기를 측정한 결과, 부피평균입경이 400nm였다.

[104] 다음에, 상기 토너 조성물을 포함하는 상기 반응기의 반응물에 제조예 5에서 제조된 쉘용 중합체 현탁액을 첨가하였다.

[105] 이어서, 염화 마그네슘 10g을 증류수 50g에 녹여 천천히 반응기내에 투입한 다음, 30분에 거쳐 80℃까지 승온시켜 쉘용 중합체-토너 조성물 혼합물을 응집시켜 토너 입자를 얻었다. 5시간 경과후 쿨터 멀티사이저(Beckman Coulter사 제품)로 토너 입자의 크기를 측정한 결과, 부피평균입경이 6.8㎛이었다.

[106] 이어서, 반응기에 증류수 500g을 투입하여 80℃에서 8시간 동안 융합을 진행시킨 다음, 상기 반응기를 냉각시켰다.

[107] 그 후, 통상의 여과 장치를 사용하여 융합된 토너 입자를 분리하여 1N 염산 수용액으로 세척한 다음, 증류수로 5회 재세척하여 계면활성제 등을 모두 제거하였다. 세척이 완료된 토너 입자를 유동층 건조기에서 40℃의 온도에서 5시간 동안 건조함으로써 최종 토너 입자를 얻었다.

[108] 얻어진 토너 입자를 분석한 결과 부피평균입경은 6.9㎛이었고, 80% 스팬값은 0.65이었다. 또한, 전자주사현미경(SEM; JEOL사)을 사용하여 무작위의 토너 입자 샘플 100개에 대해 Image J software로 분석한 결과 형상계수(shape factor)의 평균은 0.90이었다.

[109] 실시예 2

[110] 제조예 6에서 제조한 가교 수지를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 토너 입자를 제조하였다.

[111] 얻어진 토너 입자를 분석한 결과 부피평균입경은 7.0㎛이었고, 80% 스팬값은

0.63이었다. 또한 전자주사현미경(SEM; JEOL사)을 사용하여 무작위의 토너 입자 샘플 100개에 대해 Image J software로 분석한 결과 형상계수의 평균은 0.91이었다.

[112] 비교예 1

[113] 얻어진 토너 조성물을 제조예 5에서 제조한 쉘용 중합체 현탁액에 혼합하는 과정을 생략한 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 토너 입자를 제조하였다.

[114] 얻어진 토너 입자를 분석한 결과 부피평균입경은 6.5㎛이었고, 80% 스팬값은 0.65이었다. 또한 전자주사현미경(SEM; JEOL사)을 사용하여 무작위의 토너 입자 샘플 100개에 대해 Image J software로 분석한 결과 형상계수의 평균은 0.87이었다.

[115] 상기 실시예 및 비교예에서 부피평균입경은 쿨터 멀티사이저(Coulter Multisizer 3)로 측정하였다. 상기 쿨터 멀티사이저에 있어서 애퍼처(aperture)는 100㎛을 이용하고, 전해액인 ISOTON-II(Beckman Coulter사) 50~100ml에 계면활성제를 적정량 첨가하고, 여기에 측정 시료 10~15mg을 첨가한 후 초음파 분산기에 5분간 분산처리함으로써 샘플을 제조하였다.

[116] 또한, 80% 스팬값은 입자의 크기 분포를 규정하는 지수로서, 부피를 기준으로 10%에 해당되는 입경, 즉 입경을 측정하여 작은 입자부터 부피를 누적할 경우 총부피의 10%에 해당하는 입경을 d10, 50%에 해당되는 입경을 d50, 90%에 해당되는 입경을 d90으로 정의하고, 하기 수학식 1에 의해 그 값을 구하였다.

[117] [수학식 1]

[118] 80% 스팬값 = (d90-d10)/d50

[119] 여기서, 스팬값이 작을수록 좁은 입도 분포를 나타내고, 클수록 넓은 입도 분포를 나타낸다.

[120] 또한, 형상계수(shape factor)는 무작위의 토너 입자 샘플 100개를 SEM image (x 1,500)로 측정한 다음 Image J software로 분석하여 하기 수학식 2에 의해 구하였다.

[121] [수학식 2]

[122] 형상계수(shape factor) = 4π(면적/(페리미터)^2)

[123] 상기 식에서 면적(area)은 투영된 토너의 면적을 의미하고, 페리미터(perimeter)는 투영된 토너의 둘레 길이를 의미한다. 이 값은 0~1값을 가질 수 있으며, 1에 가까울수록 구형을 의미하게 된다.

[124] 한편, 수지의 평가방법은 하기와 같다.

[125] 유리전이온도(Tg, ℃)는 시차주사열량계(Netzsch사 제품)를 사용하여, 시료를 10℃/분의 가열 속도로 20℃에서 200℃까지 승온시킨후, 20℃/분의 냉각 속도로 10℃까지 급냉시킨 시료를 10℃/분의 가열 속도로 승온시켜 측정하였다.

[126] 활성 수소 함유기 함량은 산기 함량과 히드록시기 함량을 합한 값으로 다음과 같이 구한다.

[127] 먼저, 산기 함량(mmol KOH/g)은 수지 0.5~2g을 디클로로메탄 100ml 에 용해시킨 후 냉각시켜, 0.1N KOH 메틸알코올 용액으로 전위차 적정 장치(Metrohm 736 GP Titrino, Metrohm사 제품)를 이용하여 적정하여 적정에 사용된 0.1N KOH 메틸알코올 용액의 사용량 S(ml)와, 적정에 사용한 수지의 무게 W(g)를 측정하여 하기 수학식 3에 의해 구한다.

[128] [수학식 3]

[129] 산기 함량(mmol KOH/g)=S/(W×10)

[130]

[131] 다음에, 히드록시기 함량(mmol KOH/g)은 수지 0.5~2g에 무수아세트산 1~2g, 피리딘 3~4g을 혼합하여 90~100℃로 1시간 가열한 후 냉각한다. 여기에 물 1~2ml을 투입하여 반응하지 않은 무수아세트산을 분해시킨다. 여기에, 디클로로메탄 100ml을 넣어 용해시킨 후 0.1N KOH 메틸알코올 용액으로 산가 측정과 동일한 방법으로 적정하여 적정에 사용된 0.1N KOH 메틸알코올 용액의 사용량 S'(ml)과, 적정에 사용한 수지의 무게 W'(g)를 측정한다. 또한, 수지만 없는 상태에서 블랭크(blank) 실험을 실시하여 적정에 사용된 0.1N KOH 사용량 B(ml)를 측정하고 하기 수학식 4에 의해 히드록시기 함량을 구한다.

[132] [수학식 4]

[133] 히드록시기 함량(mmol KOH/g)=(B-S')/(W'×10) + 산기 함량

[134]

[135] 이하, 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 토너 입자들을 하기의 방법으로 평가하였다.

[136] (정착 온도 범위: 핫 오프셋에 대한 저항성)

[137] 토너 입자 100g, 실리카(TG 810G, Cabot사 제품) 2g, 및 실리카(RX50, Degussa사 제품) 0.5g을 혼합하여 제조한 토너 조성물을 사용하여 삼성 CLP-510 프린터에서 30mm x 40mm 솔리드(Solid)상의 미정착 화상을 얻었다. 이어서, 정착 온도를 임의로 변경할 수 있도록 개조된 정착 시험기에서 정착 롤러의 온도를 변화시켜가면서 상기 미정착 화상의 정착성을 평가하였다.

[138] (주위환경 변화에 따른 대전 안정성)

[139] 하기 세가지 환경(온도/습도)에서 각각 16시간 동안 방치한 토너 0.2g과 캐리어 2g을 150rpm의 속도로 15분간 혼합하였다. 이후, 통상 실시하는 이성분계 토너의 대전량 측정방법으로 블로우오프 대전량(Vertex사 제품)을 측정하였다.

[140] 1) 10℃/10% 2) 25℃/55% 3) 32℃/80%

[141]

[142] 상기와 같은 평가 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[143] 표 1

	정착 온도 범위 (℃)	대전 안정성(μC/g)		
		10℃/10%	25℃/55%	32℃/80%
실시예 1	130 ~ 210	-22.8	-23.2	-21.5
실시예 2	130 ~ 220	-23.8	-24.2	-23.5
비교예 1	120 ~ 170	-24.2	-21.8	-17.3

[144]

[145] 표 1을 참조하면, 정착 온도 범위는 실시예 1의 경우 130~210℃, 실시예 2의 경우 130~220℃이고, 비교예 1의 경우에는 120~170℃로 나타나, 실시예 1, 2의 경우에 정착 온도 범위, 특히 고온 정착 온도 범위가 더 넓음을 알 수 있다. 따라서, 실시예 1~2의 경우가 비교예 1의 경우 보다 핫 오프셋이 발생할 가능성이 낮다는 사실을 알 수 있다. 또한, 주위 환경변화에 따른 대전 안정성을 살펴보면, 비교예 1의 경우는 주위 온도와 습도가 증가함에 따라 대전량의 변화가 매우 큰 데 반해, 실시예 1~2의 경우는 대전량의 변화량이 적다는 사실을 알 수 있다. 따라서, 실시예 1~2의 경우가 비교예 1의 경우보다 주위 환경변화에 따른 대전 안정성이 우수하다는 사실을 알 수 있다.

[146] 이상에서 본 발명에 따른 바람직한 실시예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

[147]

청구범위

[청구항 1] 결착 수지 및 착색제를 포함하는 토너 코어부; 및
THF에 대한 불용분이 99중량% 내지 100중량%인 가교 수지 및 이를 둘러싼 스티렌-아크릴레이트계 수지를 포함하는 토너 쉘부로 이루어지는 토너.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 가교 수지는 수지의 활성 수소 함유기와 가교제의 반응으로 형성된 것임을 특징으로 하는 토너.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 스티렌-아크릴레이트계 수지의 함량은 가교 수지와 스티렌-아크릴레이트계 수지를 합한 양 100중량부에 대해서 10 내지 50중량부인 것을 특징으로 하는 토너.

[청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 활성 수소 함유기는 수산화기, 메르캅토기, 카복실기, 인산기, 술폰산기 및 황산기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 토너.

[청구항 5] 제2항에 있어서,
상기 가교제가 이소시아네이트 화합물 또는 에폭시 화합물인 것을 특징으로 하는 토너.

[청구항 6] 제2항에 있어서,
상기 가교 수지가 상기 활성 수소 함유기 1몰당 0.004 내지 0.15몰의 가교제의 반응으로 형성된 것을 특징으로 하는 토너.

[청구항 7] 유기 용매, 결착 수지 및 착색제를 포함하는 혼합물을 분산매에 첨가하여 토너 미세현탁액을 제조하는 단계;
상기 토너 미세현탁액으로부터 유기 용매를 제거하여 코어용 토너 조성물을 얻는 단계;
분산매와 유기 용매의 혼합물에 활성 수소 함유기를 갖는 수지 및 가교제를 첨가하여 미세현탁액을 얻는 단계;
상기 미세현탁액으로부터 유기 용매를 제거하여 가교 수지 미세현탁액을 얻는 단계;
상기 가교 수지 미세현탁액에 스티렌계 모노머 및 아크릴레이트계 모노머를 포함하는 혼합물을 첨가한 다음 중합하여 쉘용 중합체 현탁액을 얻는 단계;
상기 코어용 토너 조성물에 상기 쉘용 중합체 현탁액을 첨가한 다음 응집시켜 토너 입자를 얻는 단계; 및
상기 응집된 토너 입자를 융합시키는 단계를 포함하는 토너의 제조방법.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 활성 수소 함유기가 수산화기, 메르캅토기, 카르복실기, 인산기, 술폰산기, 및 황산기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 기인 것을 특징으로 하는 토너의 제조방법.

[청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 가교제가 이소시아네이트 화합물 또는 에폭시 화합물인 것을 특징으로 하는 토너의 제조방법.

[청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 가교제를 상기 활성 수소 함유기 1몰 당 0.004 내지 0.15몰의 양으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 토너의 제조방법.

[청구항 11] 제7항에 있어서,
상기 착색제가 안료 마스터 배치 형태인 것을 특징으로 하는 토너의 제조방법.

[청구항 12] 제7항에 있어서,
상기 분산매가 극성용매와 계면활성제의 혼합물인 것을 특징으로 하는 토너의 제조방법.