	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0084180 (43) 공개일자 2014년07월04일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) G03G 9/087 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)		(71) 출원인 가부시키가이샤 리코 일본 도쿄도 오다꾸 나가마고메 1쵸메 3-6
(21) 출원번호 10-2014-7012883	(22) 출원일자(국제) 2012년10월17일 심사청구일자 2014년05월14일	(72) 발명자 사카시타 신고 일본 1438555 도쿄도 오다꾸 나가마고메 1-3-6 가 부시키가이샤 리코 나이
(85) 번역문제출일자 2014년05월14일	(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/077384	나카야마 신야 일본 1438555 도쿄도 오다꾸 나가마고메 1-3-6 가 부시키가이샤 리코 나이
(87) 국제공개번호 WO 2013/058407 국제공개일자 2013년04월25일	(30) 우선권주장 JP-P-2011-227682 2011년10월17일 일본(JP) JP-P-2012-187380 2012년08월28일 일본(JP)	(74) 대리인 김진희, 김성기

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 토너, 토너를 사용한 현상제, 화상 형성 장치

(57) 요약

본 발명은 적어도 결착 수지로서 결정성 수지를 포함하는 토너에 관한 것이며, 여기서 토너의 테트라히드로푸란 가용분은 겔 투과 크로마토그래피에 의하여 측정된 분자량 분포에서 100,000 이상의 분자량을 갖는 성분의 피크 부위로서 5.0% 이상을 포함하며, 토너의 테트라히드로푸란 가용분은 20,000 내지 60,000의 중량 평균 분자량을 갖는다.

(72) 발명자

야마다 마사히데

일본 1438555 도쿄도 오다꾸 나가마고메 1-3-6 가
부시키가이샤 리코 나이

야마모토 아츠시

일본 1438555 도쿄도 오다꾸 나가마고메 1-3-6 가
부시키가이샤 리코 나이

산토 히데유키

일본 1438555 도쿄도 오다꾸 나가마고메 1-3-6 가
부시키가이샤 리코 나이

나카지마 유키코

일본 1438555 도쿄도 오다꾸 나가마고메 1-3-6 가
부시키가이샤 리코 나이

아메모리 스즈카

일본 1438555 도쿄도 오다꾸 나가마고메 1-3-6 가
부시키가이샤 리코 나이

특허청구의 범위

청구항 1

결착 수지로서 결정성 수지를 포함하며,

토너의 테트라히드로푸란 가용분이 겔 투과 크로마토그래피에 의하여 측정된 분자량 분포에서 100,000 이상의 분자량을 갖는 성분의 피크 면적으로서 5.0% 이상을 포함하며,

토너의 테트라히드로푸란 가용분이 20,000 내지 60,000의 중량 평균 분자량을 갖는 토너.

청구항 2

제1항에 있어서, X선 회절 장치에 의하여 얻은 토너의 회절 스펙트럼에서, 비-결정 구조로부터 유래하는 스펙트럼의 적분 강도 (C) 및 (A)의 합에 대한 결정 구조로부터 유래하는 스펙트럼의 적분 강도 (C)의 비 $[C/(A+C)]$ 가 0.13 이상인 토너.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 토너의 테트라히드로푸란 가용분이 겔 투과 크로마토그래피에 의하여 측정한 분자량 분포에서 250,000 이상의 분자량을 갖는 성분의 피크 면적으로서 0.5% 이상을 포함하는 토너.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 테트라히드로푸란 및 에틸 아세테이트의 혼합 용매[테트라히드로푸란/에틸 아세테이트=50/50 (질량비)]에 대한 토너의 시차 주사 열량계에서의 흡열량 $[\Delta H(T), (J/g)]$ 및 토너의 불용분의 시차 주사 열량계에서의 흡열량 $[\Delta H(H), (J/g)]$ 의 비 $[\Delta H(H)/\Delta H(T)]$ 가 0.20 내지 1.25인 토너.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 결정성 수지가 우레탄 결합 또는 우레아 결합 또는 둘다를 포함하는 결정성 수지를 포함하는 토너.

청구항 6

제5항에 있어서, 우레탄 결합 또는 우레아 결합 또는 둘다를 포함하는 결정성 수지가 그의 말단에 이소시아네이트기를 갖는 변성 결정성 수지를 신장시킨 성분을 포함하는 토너.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 우레탄 결합 또는 우레아 결합 또는 둘다를 포함하는 결정성 수지가 제1의 결정성 수치 및, 중량 평균 분자량이 제1의 결정성 수치보다 더 큰 제2의 결정성 수지를 포함하는 토너.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 우레탄 결합 또는 우레아 결합 또는 둘다를 포함하는 결정성 수지가 폴리우레탄 유닛 및 결정성 폴리에스테르 유닛을 포함하는 결정성 수지를 포함하는 토너.

청구항 9

제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 토너의 테트라히드로푸란 가용분의 CHN 분석에서 N 원소의 함유량이 0.3 질량% 내지 2.0 질량%인 토너.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 테트라히드로푸란 및 에틸 아세테이트의 혼합 용액(테트라히드로푸란/에틸 아세테이트=50/50 (질량비))에 대한 토너의 불용분이 10.0 질량% 이상인 토너.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, AC 브릿지법에 의한 토너의 체적 저항율 R의 상용 대수값이 10.0

내지 10.6인 토너.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 의한 토너를 포함하는 현상제.

청구항 13

정전 잠상 지지 부재;

정전 잠상 지지 부재의 위에 정전 잠상을 형성하도록 하는 정전 잠상 형성 유닛; 및

정전 잠상 지지 부재의 위에 형성된 정전 잠상을 현상하여 가시 화상을 형성하도록 하며 그리고 토너를 포함하는 현상 유닛을 포함하며,

토너가 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 의한 토너인 화상 형성 장치.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 토너, 토너를 사용한 현상제 및 화상 형성 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 통상적으로, 전자사진방식의 화상 형성 장치 등의 장치에서 전기적 또는 자기적으로 형성된 잠상은 전자사진용 토너(이는 또한 단순히 "토너"로 지칭될 수 있음)에 의하여 현상화된다. 예를 들면, 전자사진법에서, 정전 화상(잠상)은 광전도체의 위에 형성된 후, 잠상이 토너로 현상되고, 토너 화상이 형성된다. 토너 화상은 전사 매체, 예컨대 종이의 위에 전사된 후, 전사 매체, 예컨대 종이의 위에 정착된다. 토너 화상을 전사지의 위에 정착시키는 정착 단계에서, 열 정착 방법, 예컨대 열 롤러 정착 방법 및 열 벨트 정착 방법이 일반적으로 그의 에너지 효율을 위하여 널리 사용된다.

[0003] 최근 수년간, 시장에서는 고속 화상 형성 장치 및 에너지 절감을 점차로 요구하고 있으며, 저온 정착성이 우수하며 그리고 고화질을 제공할 수 있는 토너가 요구된다. 토너의 저온 정착성을 얻기 위하여, 토너의 결착 수지는 감소된 연화 온도를 가질 것을 필요로 한다. 그러나, 결착 수지의 연화 온도가 낮을 경우, 이른바 토너 화상의 일부가 정착 중에 정착 부재의 표면에 부착되고, 복사지의 위에 전사되는 오프셋(이후, 또한 핫-오프셋로도 지칭함)이 발생되기 쉽다. 또한, 토너의 내열 보존성이 감소되며, 고온 환경하에서 토너 입자가 서로 융착되는 이른바 블로킹이 발생된다. 게다가, 현상 장치 또는 캐리어의 내부에 토너가 융착되는 오염 문제 그리고, 광전도체의 표면위에서 토너 막을 형성하는(filming) 문제점이 있다.

[0004] 이들 문제를 해소하기 위한 기법으로서, 토너의 결착 수지로서 결정성 수지를 사용하는 것은 공지되어 있다. 즉, 결정성 수지는 수지의 용점에서 신속하게 연화될 수 있으며, 토너는 용점 미만의 온도에서 내열 보존성을 확보하면서 용점에 근접한 감소된 연화 온도를 가질 수 있다. 그래서, 저온 정착성 및 내열 보존성 모두를 지킬 수 있다.

[0005] 결정성 수지를 사용한 토너로서, 결정성 폴리에스테르를 디이소시아네이트에 의하여 신장시킨 결정성 수지를 결착 수지로서 사용하는 토너가 제안되었다(PTL1 및 PTL2 참조). 이들 토너는 저온 정착성은 우수하나, 내열 보존성이 불충분하여 최근 수년간 요구되는 품질에 도달되지 못하였다.

[0006] 또한, 술폰산 기를 함유하는 불포화 결합에 의하여 가교 구조를 갖는 결정성 수지를 사용한 토너가 제안되었다(PTL3 참조). 이러한 토너는 지금까지 종래 기술에 비하여 내열 보존성이 개선되었다. 또한, 융해열 피크 온도에 대한 연화 온도의 비 및 점탄 특성을 규정하여 저온 정착성 및 내열 보존성이 우수한 수지 입자의 기술이 개시되어 있다(PTL4 참조).

[0007] 선행 기술 문헌

[0008] 특허 문헌

[0009] PTL1: 일본 특허 출원 공고 공보(JP-B) 제04-024702호

- [0010] PTL2: JP-B 제04-024703호
- [0011] PTL3: 일본 특허(JP-B) 제3910338호
- [0012] PTL4: 일본 특허 출원 공개 공보(JP-A) 제2010-077419호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 토너의 저온 정착을 연구하는데 있어서, 본 발명자들은 결착 수지의 주성분으로서 결정성 수지를 포함하는 토너가 현상 장치에서의 교반 스트레스에 대하여 약하여 시간 경과에 따라 토너 또는 캐리어 응집체의 발생으로 인한 화상 불량 발생하는데, 이는 결정성 수지의 함유량이 증가되면 저온 정착성은 향상되나, 낮은 수지 경도로 인하여 토너의 경도가 감소되기 때문이라는 것을 밝혀냈다. 게다가, 마찬가지로 저온 정착을 위한 수단으로서 결정성 수지의 분자량 또는 용점을 조절하는 것은 내향-오프셋성 및 내열 보존성과의 트레이드-오프 관계에 있다는 문제점이 발견되었다.
- [0014] 또한, 결착 수지로서 결정성 수지를 포함하는 통상의 토너는 종이의 유형에도 불구하고 일정한 온도 및 일정한 속도에서의 정착 가능성에 곤란성을 가질 수 있다. 그래서, 종이의 유형을 검출하여 정착 온도 또는 프로세스 속도를 제어하는 것이 필요한데, 이는 화상 형성 장치의 복잡성, 크기 및 비용을 증가시키게 된다.
- [0015] 본 발명은 통상의 기법에서 상기 문제점을 해소하고 그리고 하기 목적을 달성하고자 한다. 즉, 본 발명은 저온 정착성이 특히 우수하며 그리고 또한 내열 보존성, 내스트레스성 및 전사성이 우수한 결정성 수지를 결착 수지로서 포함하는 토너를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 또한 종이의 유형과는 상관 없이 일정한 온도 및 일정한 속도에서 정착이 가능한 결정성 수지를 결착 수지로서 포함하는 토너를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 과제의 해결 수단은 하기와 같다. 즉:
- [0017] 본 발명의 토너는 적어도 결착 수지로서 결정성 수지를 포함하는 토너이며, 여기서 토너의 테트라히드로푸란 가용분은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의하여 측정된 분자량 분포에서 100,000 이상의 분자량을 갖는 성분의 피크 면적으로서 5.0% 이상을 포함하며, 토너의 테트라히드로푸란 가용분은 중량 평균 분자량이 20,000 내지 60,000이다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 의하면, 종래 기술의 전술한 문제점을 해소할 수 있으며, 저온 정착성이 매우 우수하며 그리고 또한 내열 보존성, 내스트레스성 및 전사성이 우수한 결정성 수지를 결착 수지로서 포함하는 토너를 제공하며, 또한 종이의 유형과는 상관 없이 일정한 온도 및 일정한 속도에서 정착이 가능한 토너를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1a는 X선 회절 측정에 의하여 얻은 회절 스펙트럼의 일례를 예시하는 다이어그램이다.
- 도 1b는 X선 회절 측정에 의하여 얻은 회절 스펙트럼의 일례를 예시하는 다이어그램이다.
- 도 2는 폴리우레아 중의 카르보닐 탄소 부근에서 ¹³C-NMR 스펙트럼을 예시하는 다이어그램이다.
- 도 3은 실시예 1에서 토너의 적분 분자량 분포 곡선을 예시하는 다이어그램이다.
- 도 4는 본 발명의 화상 형성 장치의 일례를 예시하는 개략 설명도이다.
- 도 5는 본 발명의 화상 형성 장치의 일례를 예시하는 또다른 개략 설명도이다.
- 도 6은 본 발명의 화상 형성 장치로서 탠덤형 컬러 화상 형성 장치의 일례를 예시하는 개략 설명도이다.
- 도 7은 도 6의 화상 형성 장치의 부분 확대 개략 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 실시양태의 설명
- [0021] (토너)
- [0022] 본 발명의 토너는 적어도 결착 수지로서 결정성 수지를 포함하며, 필요에 따라 착색제, 이형제 및 기타 성분을 더 포함한다.
- [0023] 토너의 테트라히드로푸란 가용분은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의하여 측정된 분자량 분포에서 100,000 이상의 분자량을 갖는 성분의 피크 면적으로서 5.0% 이상을 포함하며, 토너의 테트라히드로푸란 가용분은 20,000 내지 60,000의 중량 평균 분자량을 갖는다.
- [0024] 예의 검토의 결과로서, 본 발명자들은 결착 수지로서 결정성 수지를 주성분으로서 갖는 토너의 경우, 종래에 저온 정착성에 유효한 것으로 간주되어 온 용점 이상으로 신속하게 점탄성이 저하되는 성질(샤프 멜트성)이 종이의 유형에 의존하는 정착 온도 범위에서의 큰 변동을 야기한다는 것을 밝혀냈다. 그래서, 본 발명자들은 일정한 온도 및 일정한 속도에서의 정착이 종이의 유형과는 상관 없이 저온 정착성이 우수한 통상의 토너에 사용되는 것보다 분자량이 큰 결착 수지의 일정량 이상, 구체적으로 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의하여 측정한 폴리스티렌 표준물질로 환산한 분자량이 100,000 이상인 성분을 일정량 이상 포함하며 그리고 특정 범위내의 중량 평균 분자량을 갖는 토너를 사용하여 가능하다는 것을 발견하였다.
- [0025] 또한, 본 발명자들은 결정성 수지에서의 우레탄 결합 또는 우레아 결합 또는 둘다의 도입이 결합으로부터 유래하는 응집력을 증가시키며, 결정성 수지의 경도를 개선시킬 수 있다는 것을 발견하였다. 또한, 본 발명자들은 우레탄 결합 또는 우레아 결합 또는 둘다를 갖는 2종의 결정성 수지를 사용하여 토너 전체로서 결정화도를 조정할 수 있으며, 2종의 상이한 결정성 수지의 사용이 (우레탄 결합 또는 우레아 결합 또는 둘다의 도입에 의하여 야기되는) 토너의 내열 보존성의 악화를 억제할 수 있을 뿐 아니라, 토너의 내 핫-오프셋성을 개선시킬 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0026] 본 발명의 효과에 대한 이유는 하기와 같이 고려된다. 결정성 수지는 상기 기재된 바와 같은 샤프 멜트성을 갖지만, 용융된 상태의 토너의 내부 응집력 및 점탄성은 수지의 분자량 및 구조에 크게 의존한다. 예를 들면, 수지가 응집력이 큰 결합 기로서 우레탄 결합 또는 우레아 결합을 포함할 경우, 이는 용융 중에도 비교적 저온에서 고무형 탄성 물질과 유사하게 행동한다. 그러나, 온도가 증가됨에 따라 중합체 쇄의 열 운동 에너지가 증가되므로, 결합 사이의 응집력이 느슨해지며, 수지는 점진적으로 점성체에 근접하게 된다.
- [0027] 그러한 수지가 토너용 결착 수지로서 사용될 경우, 정착은 낮은 정착 온도에서 문제 없이 가능할 수 있다. 그러나, 정착 온도가 증가될 경우, 이른바 토너 용융 중에 작은 내부 응집력으로 인하여 정착 중에 정착 부재에 토너 화상의 상층이 부착되는 핫-오프셋 현상이 발생할 수 있어서 화상 품질이 심각하게 손상된다. 핫-오프셋을 방지하기 위하여 우레탄 결합 또는 우레아 결합이 증가되면, 고온에서의 정착이 문제 없이 실시될 수 있다. 다른 한편으로, 저온에서의 정착은 화상 광택이 낮고, 종이로의 용융 함침이 불충분하게 되며, 화상은 종이로부터 쉽게 분리된다. 특히 두껍고 그리고 그의 표면에 다수의 요철이 있는 종이에서의 정착을 실시할 경우, 정착 중에 토너의 낮은 열 전사 효율로 인하여 정착 상태는 악화된다. 또한, 탄성 상태의 토너의 경우, 함몰부에서의 토너의 정착 상태는 정착 부재에서 토너에 인가되는 불충분한 압력으로 인하여 상당히 악화된다.
- [0028] 분자량이 용융후 점탄성을 조절하는 수단으로서 간주될 경우, 더 큰 분자량은 자연적으로 분자쇄의 이동에 대한 장애가 더 많아지게 되어 점탄성이 커지게 된다. 또한, 분자량이 큰 분자쇄는 엉킴이 발생하며, 그 결과 탄성적 거동을 나타낸다. 종이 위에서의 정착성에 집중시, 분자량이 더 작은 것이 용융 중에 더 작은 점도에 바람직하지만, 어느 정도의 탄성 없이 핫 오프셋이 발생한다. 그러나, 전체 분자량이 증가될 경우, 정착성이 손상되며, 특히 두꺼운 종이에서의 정착 상태는 열 전달 효율이 낮아서 악화된다. 그래서, 결착 수지의 전체 분자량이 너무 많이 증가되지 않으면서 분자량이 큰 결정성 성분을 도입함으로써, 용융후 점탄성이 바람직하게 조절되며 그리고 종이의 유형, 예컨대 얇은 종이 또는 두꺼운 종이와 상관 없이 일정한 온도 및 일정한 속도에서 정착될 수 있는 토너를 얻을 수 있다.
- [0029] <결착 수지>
- [0030] 결착 수지는 적어도 결정성 수지를 포함하며, 필요에 따라 무정형 수지 및 기타 성분을 더 포함한다.
- [0031] <<결정성 수지>>
- [0032] 결정성 수지는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 우레탄 결합 또는 우레아 결합 또는 둘다를 그의 주쇄에 포함하는 결정성 수지를 포함하는 것이 바람직하며, 우레탄 결합 또는 우레아 결

합 또는 둘다 및 결정성 폴리에스테르 유닛을 포함하는 결정성 수지를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

- [0033] 우레탄 결합 또는 우레아 결합 또는 둘다 및 결정성 폴리에스테르 유닛을 포함하는 결정성 수지는 적어도 폴리우레탄 유닛 및 폴리우레아 유닛 및 결정성 폴리에스테르 유닛 중 임의의 하나를 포함하는 결정성 수지를 포함하는 것이 바람직하며, 폴리우레탄 유닛 및 결정성 폴리에스테르 유닛을 포함하는 결정성 수지를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0034] 또한, 우레탄 결합 또는 우레아 결합 또는 둘다를 포함하는 결정성 수지는 바람직하게는 그의 말단에서 이소시아네이트 기를 갖는 변성 결정성 수지가 신장된 성분을 포함한다.
- [0035] 본 발명에서 결정성 수지는 결정 구조를 갖는 부분을 포함하는 수지이며, X선 회절계를 사용하여 얻은 회절 스펙트럼에서 결정 구조로부터 유래하는 회절 피크를 포함한다. 결정성 수지는 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정된 용해열의 최대 피크 온도에 대한 모세관 흐름 시험기를 사용하여 측정된 연화 온도의 비(연화 온도/용해열의 최대 피크 온도)가 0.8 내지 1.6이며, 이는 열을 사용하여 급격하게 연화되는 특징을 갖는다는 것을 나타낸다.
- [0036] 또한, 결정 수지는 비-결정성 수지를 포함할 수 있다. 비-결정성 수지는 결정 구조를 포함하지 않으며 그리고 X선 회절계를 사용하여 얻은 회절 스펙트럼에서의 결정 구조로부터 유래하는 회절 피크를 갖지 않는 수지이다. 비-결정성 수지는 용해열의 최대 피크 온도에 대한 연화 온도의 비(연화 온도/용해열의 최대 피크 온도)가 1.6 초과이며, 이는 열을 사용하여 느리게 연화되는 특징을 갖는다는 것을 나타낸다.
- [0037] 수지의 연화 온도는 모세관 흐름 시험기(예를 들면, CFT-500D (시마즈 코퍼레이션(Shimadzu Corporation) 제조)를 사용하여 측정할 수 있다. 샘플로서 1 g의 수지를 3°C/min의 가열 속도에서 가열하면, 플런저를 사용하여 이에 2.94 MPa의 하중을 인가하고, 샘플을 0.5 mm의 직경 및 1 mm의 길이를 갖는 노즐로부터 압출시킨다. 흐름 시험기의 플런저의 하강량을 온도에 대하여 플롯하고, 샘플의 절반이 용출된 온도를 연화 온도로 간주한다.
- [0038] 수지의 용해열의 최대 피크 온도는 시차 주사 열량계(DSC)(예를 들면, 시차 주사 열량계 Q2000 (티에이 인스트루먼트(TA Instruments) 제조)를 사용하여 측정할 수 있다. 전처리로서, 용해열의 최대 피크 온도를 측정하기 위한 샘플을 130°C에서 용융시키고, 130°C로부터 70°C로 10°C/min의 속도로 냉각시키고, 그 다음 70°C로부터 10°C로 0.5°C/min의 속도로 냉각시킨다. 여기서, 흡열-발열 변화는 DSC를 사용하여 10°C/min의 속도에서 가열하여 측정한다. "흡열-발열 변화"는 "온도"에 대하여 플롯하고, 20°C 내지 100°C에서 관찰된 흡열 피크 온도를 "Ta*"로 정의한다. 복수의 흡열 피크가 존재할 경우, 최대 흡열량의 피크를 갖는 온도를 Ta*로 정의한다. 그후, 샘플을 6 시간 동안 (Ta*-10)°C의 온도에서 보관한다. 그 다음, 샘플을 10°C/min의 냉각 속도로 0°C로 냉각시킨 후, 10°C/min의 가열 속도로 가열하고, DSC를 사용하여 흡열-발열 변화를 측정한다. 유사한 플롯을 그리고, 흡열량의 최대 피크에 해당하는 온도를 용해열의 최대 피크 온도로 정의한다.
- [0039] 결정 수지의 흡열량에 관하여, 결정 수지를 실온으로부터 150°C로 10°C/min의 가열 속도로 가열하고, 150°C에서 10 분 동안 방치한 후, 실온으로 냉각시키고, 10 분 동안 방치한 후, 150°C로 질소 대기 중에서 10°C/min의 가열 속도에서 다시 가열하고, DSC 측정을 실시한다. 제2의 온도에서의 흡열 피크 사이의 면적이 증가되며, 기준선을 흡열량으로서 정의한다.
- [0040] 결정 수지 중의 결정성 수지의 함유량은 구체적으로 한정하지는 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있다. 결정성 수지에 의한 우수한 저온 정착성 및 내열 보존성을 완전하게 발생시키는 점에서 바람직하게는 50 질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 65 질량% 이상, 추가로 보다 바람직하게는 80 질량% 이상, 특히 바람직하게는 95 질량% 이상이다. 함유량이 50 질량% 미만인 경우, 결정 수지는 토너의 점탄 특성에 대하여 열에 대한 샤프한 반응을 생성할 수 없으며, 저온 정착성 및 내열 보존성 모두를 갖는 것이 곤란하다.
- [0041] 결정성 수지의 용해열의 최대 피크 온도는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 저온 정착성 및 내열 보존성 모두를 갖는 점에서, 바람직하게는 50°C 내지 70°C, 보다 바람직하게는 55°C 내지 68°C, 특히 바람직하게는 60°C 내지 65°C이다. 최대 피크 온도가 50°C 미만인 경우, 저온 정착성이 개선되지만, 내열 보존성이 악화된다. 반대로, 70°C를 초과할 경우, 내열 보존성이 개선되지만, 저온 정착성이 악화된다.
- [0042] 용해열의 최대 피크 온도에 대한 연화 온도의 비는 0.8 내지 1.6의 범위내에 있다면 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 바람직하게는 0.8 내지 1.5, 보다 바람직하게는 0.8 내지 1.4, 특히 바람직하게는 0.8 내지 1.3이다. 비가 감소됨에 따라, 수지는 더욱 급격하게 연화되며, 이는 저온 정착성 및 내열 보존성 모두를 갖는 점에서 우수하다.

- [0043] 결정성 수지는 토너로서 바람직한 용점의 더 용이한 설계 및 종이에 대한 우수한 결합 성질을 위하여 주성분으로서 결정성 폴리에스테르 유닛을 갖는 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 결합 수지에 관하여 결정성 폴리에스테르 유닛을 갖는 수지의 함유량은 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상, 추가로 보다 바람직하게는 75 질량% 이상, 특히 바람직하게는 90 질량% 이상이다. 이는 결정성 폴리에스테르 유닛을 갖는 수지의 함유량이 증가함에 따라 토너는 더 우수한 저온 정착성을 갖기 때문이다.
- [0044] 결정성 폴리에스테르 유닛을 갖는 수지의 예로는 결정성 폴리에스테르 유닛으로 이루어진 수지(또한 단순히 결정성 폴리에스테르 수지로 지칭함); 결정성 폴리에스테르 유닛이 결합된 수지; 및 결정성 폴리에스테르 유닛 및 기타 중합체 유닛이 결합된 수지(이른바 블록 중합체 또는 그래프트 중합체)를 들 수 있다.
- [0045] 기타 중합체 유닛의 예로는 비-결정성 폴리에스테르 유닛, 폴리우레탄 유닛, 폴리우레아 유닛 및 비닐 중합체 유닛을 들 수 있다.
- [0046] 결정성 폴리에스테르 유닛으로 이루어진 수지는 그의 대부분에서는 결정 구조를 포함하지만, 이는 외부 힘에 의하여 쉽게 변형될 수 있다. 그 이유는 하기와 같을 수 있다: 결정성 폴리에스테르의 부분 모두를 결정화시키기가 곤란하며, 결정화되지 않은 부분(비-결정화 부분)의 분자쇄는 자유도가 높으며 그리고 쉽게 변형된다. 일반적으로 폴딩 분자쇄에 의하여 형성된 층이 적층되어 있는 고차 구조로서 이른바 라멜라 구조를 갖는 결정 구조를 갖는 부분에 관하여, 라멜라 층 사이의 커다란 결합력이 작용하지 않으므로 라멜라 층은 쉽게 이동된다. 토너용 결합 수지가 쉽게 변형될 경우, 예컨대 최종 화상에서 용이하게 야기되는 긁힘 및 부재로의 접촉 또는 정착 및 화상 형성 장치에서의 응집 변형 등의 문제가 발생될 수 있다. 그래서, 결합 수지는 외부 힘에 관하여 어느 정도로 변형을 견딜 수 있는 인성을 지녀야만 한다.
- [0047] 그래서, 결정성 폴리에스테르 유닛을 갖는 수지 중에서, 각각의 수지가 적어도 커다란 응집 에너지를 갖는 우레탄 결합, 우레아 결합 및 페닐렌 결합 중 임의의 하나를 함유하는, 결정성 폴리에스테르 유닛이 함께 결합되어 있는 수지 및 결정성 폴리에스테르 유닛이 기타 중합체 유닛(이른바 블록 중합체 및 그래프트 중합체)와 결합되어 있는 수지는 수지에 인성을 제공하는 점에서 바람직하다.
- [0048] 분자쇄에 존재하는 우레탄 결합 및 우레아 결합은 라멜라 층 사이에서 또는 비-결정성 부에서의 커다란 분자간 힘에 의하여 유사-가교점을 형성할 수 있으며, 이들은 그 표면에서의 정착후 종이에 대하여 습윤 가능하며 그리고 정착 강도를 향상시키는 것으로 간주된다. 그래서, 우레탄 결합 또는 우레아 결합 또는 둘다 갖는, 이에 결합된 결정성 폴리에스테르 유닛과의 수지 및, 우레탄 결합 또는 우레아 결합 또는 둘다를 갖는, 이에 결합된 결정성 폴리에스테르 유닛 및 기타 중합체 유닛과의 수지가 특히 바람직하다.
- [0049] --결정성 폴리에스테르 유닛--
- [0050] 폴리에스테르 유닛의 예로는 폴리올 및 폴리카르복실산, 락톤 개환 중합 생성물 및 폴리히드록시카르복실산으로부터 합성된 축중합 폴리에스테르 유닛을 포함한다. 이들 중에서, 디올 및 디카르복실산의 축중합 폴리에스테르 유닛은 결정화도의 발생면에서 바람직하다.
- [0051] --폴리올--
- [0052] 폴리올의 예로는 디올 및 3가 내지 8가 또는 그 이상인 폴리올을 들 수 있다.
- [0053] 디올은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 쇠에서 2 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디올, 예컨대 직쇄 지방족 디올 및 분지형 지방족 디올; 4 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 에테르 글리콜; 4 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 지환족 디올; 지환족 디올의 알킬렌 옥시드(이하, AO로 약칭함) 부가물; 비스페놀의 AO 부가물; 폴리락톤 디올; 폴리부타디엔 디올; 카르복실 기를 갖는 디올 및 술폰산 기 또는 술폰산 기를 갖는 디올; 및 기타 작용기, 예컨대 중화된 염 기를 갖는 디올을 들 수 있다. 이들 중에서, 쇠에서 2 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디올이 바람직하며, 직쇄 지방족 디올이 더욱 바람직하다. 이들은 단독으로 사용될 수 있거나 또는 2종 이상 병용 사용될 수 있다.
- [0054] 디올 전체에 대한 직쇄 지방족 디올의 함유량은 바람직하게는 80 몰% 이상, 보다 바람직하게는 90 몰% 이상이다. 80 몰% 이상의 함유량은 수지의 개선된 결정성, 저온 정착성 및 내열 보존성의 양립성 및 개선된 수지 경도에 관하여 바람직하다.
- [0055] 직쇄 지방족 디올은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,13-트리데칸디올, 1,14-테트라데칸디올, 1,18-옥타데

칸디올 및 1,20-에이코산디올을 들 수 있다. 이들 중에서, 용이한 이용 가능성에 관하여 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올 및 1,10-데칸디올이 바람직하다.

[0056]쇄에서 2 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 분지형 지방족 디올은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 1,2-프로필렌글리콜, 부탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 데칸디올, 도데칸디올, 테트라데칸디올, 네오헵틸 글리콜 및 2,2-디에틸-1,3-프로판디올을 들 수 있다.

[0057]4 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 에테르 글리콜은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜을 들 수 있다.

[0058]4 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 지환족 디올은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 1,4-시클로헥산디메탄올 및 수소화 비스페놀 A를 들 수 있다.

[0059]지환족 디올의 A0 부가물은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 에틸렌 옥시드(이하, EO로 약칭됨), 프로필렌 옥시드(이하, PO로 약칭됨) 및 부틸렌 옥시드(이하, BO로 약칭됨)의 부가물(1 내지 30 몰의 첨가)을 들 수 있다.

[0060]비스페놀은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 비스페놀 A, 비스페놀 F 또는 비스페놀 S의 A0(예컨대 EO, PO 및 BO) 부가물(부가 몰수 2 몰 내지 30 몰)을 들 수 있다.

[0061]폴리락톤 디올은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 폴리-ε-카프로락톤 디올을 들 수 있다.

[0062]카르복실 기를 갖는 디올은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 6 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 디알킬올 알카노산, 예컨대 2,2-디메틸올 프로피온산(DMPA), 2,2-디메틸올 부탄산, 2,2-디메틸올 헵탄산 및 2,2-디메틸올 옥탄산을 들 수 있다.

[0063]술폰산 기 또는 술팜산 기를 갖는 디올은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 술팜산 디올, 예컨대 N,N-비스(2-히드록시에틸)술팜산 및 N,N-비스(2-히드록시에틸) 술팜산의 2-몰 PO 부가물; [N,N-비스(2-히드록시알킬)술팜산(1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기) 및 그의 A0 부가물(A0는 EO 또는 PO이고, 1 내지 6 몰 첨가); 및 비스(2-히드록시에틸)포스페이트를 들 수 있다.

[0064]중화된 염 기를 갖는 디올의 중화된 염 기는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 3 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 3차 아민(예, 트리에틸아민) 및 알칼리 금속(예, 나트륨 염)을 들 수 있다.

[0065]이들 디올 중에서, 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 글리콜, 카르복실 기를 갖는 디올, 비스페놀의 A0 부가물 및 그의 조합이 바람직하다.

[0066]필요에 따라 사용된 3가 내지 8가 또는 그 이상인 폴리올은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 3 내지 36개의 탄소 원자를 갖고 3가 내지 8가 또는 그 이상인 다가 지방족 알콜, 예컨대 알칸 폴리올 및 그의 분자내 또는 분자간 탈수 생성물(예, 글리세린, 트리에틸올 에탄, 트리에틸올 프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 소르비탄 및 폴리글리세린) 및 당 및 그의 유도체(예, 수크로스 및 메틸 글루코시드); 트리스페놀(예, 트리스페놀 PA)의 A0 부가물(부가 몰수 2 내지 30 몰); 노볼락 수지(예, 페놀 노볼락 및 크레졸 노볼락)의 A0 부가물(부가 몰수 2 내지 30 몰); 및 아크릴 폴리올, 예컨대 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 기타 비닐 단량체의 공중합체를 들 수 있다. 이들 중에서, 3가 내지 8가 또는 그 이상인 다가 지방족 알콜 및 노볼락 수지의 A0 부가물이 바람직하며, 노볼락 수지의 A0 부가물이 더욱 바람직하다.

[0067]--폴리카르복실산--

[0068]폴리카르복실산의 예로는 디카르복실산 및 3가 내지 6가 또는 그 이상인 폴리카르복실산을 들 수 있다.

[0069]디카르복실산은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 바람직한 예로는 지방족 디카르복실산, 예컨대 직쇄 지방족 디카르복실산 및 분지쇄 지방족 디카르복실산; 및 방향족 디카르복실산을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용될 수 있거나 또는 2종 이상 병용 사용될 수 있다. 이들 중에서, 직쇄 지방족 디카르복실산이 더욱 바람직하다.

[0070]지방족 디카르복실산은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 바람직한 예

로는 4 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 알칸디카르복실산, 예컨대 숙신산, 아디프산, 세바스산, 아젤라산, 도데칸디카르복실산, 옥타데칸디카르복실산 및 데실숙신산; 4 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 알켄디카르복실산, 예컨대 도데세닐숙신산, 펜타데세닐숙신산 및 옥타데세닐숙신산을 비롯한 알케닐숙신산, 말레산, 푸마르산 및 시트라콘산; 및 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 시클로지지방족 디카르복실산, 예컨대 이량체 산(이량체 리놀레산)을 들 수 있다.

[0071] 방향족 디카르복실산은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 바람직한 예로는 8 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 방향족 디카르복실산, 예컨대 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, t-부틸이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산 및 4,4'-비페닐디카르복실산을 들 수 있다.

[0072] 또한, 필요에 따라 사용된 3가 내지 6가 또는 그 이상 폴리카르복실산의 예로는 9 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 폴리카르복실산, 예컨대 트리멜리트산 및 피로멜리트산을 들 수 있다.

[0073] 여기서, 디카르복실산 또는 3가 내지 6가 또는 그 이상인 폴리카르복실산으로서 상기 기재된 것의 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 산 무수물 또는 저급 알킬 에스테르(예, 메틸 에스테르, 에틸 에스테르 및 이소프로필 에스테르)를 사용할 수 있다.

[0074] 디카르복실산 중에서, 지방족 디카르복실산(바람직하게는 아디프산, 세바스산 또는 도데칸디카르복실산) 단독이 바람직하다. 유사하게, 지방족 디카르복실산 및 방향족 디카르복실산(바람직하게는 테레프탈산, 이소프탈산, t-부틸이소프탈산; 및 이들 방향족 디카르복실산의 저급 알킬 에스테르)을 공중합시키는 것이 바람직하다. 방향족 디카르복실산의 공중합의 양은 바람직하게는 20 몰% 이하이다.

[0075] -락톤 개환 중합 생성물-

[0076] 락톤 개환 중합 생성물은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 촉매, 예컨대 금속 산화물 및 유기금속 화합물을 사용하여 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 모노-락톤(고리에서 1개의 에스테르 기를 가짐), 예컨대 β -프로피오락톤, γ -부티로락톤, δ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤을 비롯한 락톤의 개환 중합에 의하여 얻은 락톤 개환 중합 생성물 및, 개시제로서 글리콜(예, 에틸렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜)을 사용한 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 모노-락톤의 개환 중합에 의하여 얻은 그의 말단에 히드록실기를 갖는 락톤 개환 중합 생성물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용될 수 있거나 또는 2종 이상 병용 사용될 수 있다.

[0077] 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 모노-락톤은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 결정성의 관점에서 ϵ -카프로락톤이 바람직하다.

[0078] 또한, 시판중인 생성물은 락톤 개환 중합 생성물로서 사용될 수 있다. 시판중인 제품의 예로는 고 결정성 폴리카프로락톤, 예컨대 다이셀 컴파니, 리미티드(Daicel Co., Ltd.)가 제조한 플라셀(PLACCEL) 시리즈의 H1P, H4, H5 및 H7을 들 수 있다.

[0079] --폴리히드록시 카르복실산--

[0080] 폴리히드록시 카르복실산의 제조 방법은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 히드록시카르복실산, 예컨대 글리콜산 및 락트산(예, L-형, D-형 및 라세미 형태)의 직접 탈수 축합 방법; 및 촉매, 예컨대 금속 산화물 및 유기금속 화합물을 사용한 히드록시카르복실산, 예컨대 글리콜리드 및 락티드(예, L-형, D-형 및 라세미 형태)의 2 내지 3개 분자 사이의 탈수 축합 생성물에 해당하는 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 시클릭 에스테르(고리 중 2 내지 3개의 에스테르 기 가짐)의 개환 중합 방법을 들 수 있다. 이들 중에서, 분자량 조절의 관점에서 개환 중합 방법이 바람직하다.

[0081] 시클릭 에스테르 중에서, 결정성의 관점에서 L-락티드 및 D-락티드가 바람직하다. 또한, 이들 폴리히드록시 카르복실산은 그의 말단이 히드록실 기 또는 카르복실 기에 의하여 변성된 것일 수 있다.

[0082] <<결정성 폴리에스테르 유닛이 연결된 수지>>

[0083] 결정성 폴리에스테르 유닛이 연결된 수지를 얻는 방법으로서, 예를 들면 그의 말단에서 활성 수소 기, 예컨대 히드록실기를 갖는 결정성 폴리에스테르 유닛을 미리 제조하고, 폴리아이소시아네이트로 연결하는 방법을 들 수 있다. 이러한 방법을 사용함으로써, 우레탄 결합을 수지 골격에 도입할 수 있으며, 이는 수지의 인성을 향상시킬 수 있다.

[0084] 폴리아이소시아네이트의 예로는 디이소시아네이트 및 3가 또는 그 이상을 갖는 폴리아이소시아네이트를 들 수 있다.

- [0085] 디이소시아네이트는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 방향족 디이소시아네이트, 지방족 디이소시아네이트, 시클로지방족 디이소시아네이트 및 방향족 지방족 디이소시아네이트를 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용될 수 있거나 또는 2종 이상 병용 사용될 수 있다.
- [0086] 또한, 3가 또는 그 이상을 갖는 이소시아네이트는 필요에 따라 병용 사용될 수 있다.
- [0087] 방향족 디이소시아네이트는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 1,3- 및/또는 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트(TDI), 조제(crude) TDI, 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 조제 MDI[조제 디아미노페닐메탄[포름알데히드 및 방향족 아민(아닐린) 또는 그의 혼합물의 축합 생성물; 디아미노디페닐메탄 및 소량(예를 들면 5-20 질량%)의 3 개 이상의 작용기를 갖는 폴리아민의 혼합물]의 포스겐 화합물: 폴리알릴 폴리이소시아네이트(PAPI)], 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 4,4',4"-트리페닐메탄 디이소시아네이트 및 m- 및 p-이소시아나토펜일 술폰일 이소시아네이트를 들 수 있다.
- [0088] 지방족 디이소시아네이트는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 에틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 1,6,11-운데센 트리이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트, 2,6-디이소시아나토 메틸카프로에이트, 비스(2-이소시아나토에틸)푸마레이트, 비스(2-이소시아나토에틸)카르보네이트 및 2-이소시아나토에틸-2,6-디이소시아나토 헥사노에이트를 들 수 있다.
- [0089] 지환족 디이소시아네이트는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트(수소화 MDI), 시클로헥실렌 디이소시아네이트, 메틸 시클로헥실렌 디이소시아네이트(수소화 TDI), 비스(2-이소시아나토에틸)-4-시클로헥센-1,2-디카르복실레이트 및 2,5- 및 2,6-노르보르난 디이소시아네이트를 들 수 있다.
- [0090] 방향족 지방족 디이소시아네이트는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 m- 및 p-크실릴렌 디이소시아네이트(XDI) 및 a, a, a', a"-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트(TMIXDI)를 들 수 있다.
- [0091] 상기 디이소시아네이트의 변성 생성물은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 우레탄 기, 카르보디이미드 기, 알로파네이트 기, 우레아 기, 비우렛 기, 우레트디온 기, 우레토이민 기, 이소시아누레이트 기 또는 옥사졸리돈 기를 포함하는 변성 생성물을 들 수 있다. 그의 구체적인 예로는 변성 MDI, 예컨대 우레탄-변성 MDI, 카르보디이미드-변성 MDI, 트리히드로카르빌 포스페이트-변성 MDI 및 우레탄-변성 TDI를 포함하는 변성 디이소시아네이트, 예컨대 이소시아네이트를 포함하는 예비중합체; 이들 변성 디이소시아네이트의 2종 이상의 혼합물(예, 변성 MDI 및 우레탄-변성 TDI의 조합)을 들 수 있다.
- [0092] 이들 디이소시아네이트 중에서, 하기 바람직한 것으로는 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 디이소시아네이트, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디이소시아네이트, 4 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 지환족 디이소시아네이트, 8 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 방향족 지방족 디이소시아네이트(여기서 탄소 원자의 수는 NCO 기에서의 탄소는 제외함); 이들 디이소시아네이트의 변성 생성물(예, 우레탄 기, 카르보디이미드 기, 알로파네이트 기, 우레아 기, 비우렛 기, 우레트디온 기, 우레토이민 기, 이소시아누레이트 기 또는 옥사졸리돈 기); 및 그의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다. 6 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 방향족 디이소시아네이트, 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디이소시아네이트 및 4 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 지환족 디이소시아네이트(여기서 탄소 원자의 수는 NCO 기에서의 탄소는 제외함)가 더욱 바람직하며, TDI, MDI, HDI, 수소화 MDI 및 IPDI가 특히 바람직하다.
- [0093] <<<결정성 폴리에스테르 유닛 및 기타 중합체 유닛이 연결된 수지>>>
- [0094] 결정성 폴리에스테르 유닛 및 기타 중합체 유닛이 연결된 수지를 얻는 방법은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 (1) 결정성 폴리에스테르 수지 및 기타 중합체 유닛을 미리 생성하고, 이들을 조합하는 방법; (2) 적어도 결정성 폴리에스테르 유닛 및 기타 중합체 유닛 중 임의의 하나를 미리 생성하고 그리고 생성된 유닛의 존재하에서 기타 중합체를 중합시켜 조합하는 방법; 및 (3) 결정성 폴리에스테르 유닛 및 기타 중합체 유닛을 동일한 반응장에서 동시에 또는 순차적으로 중합시키는 방법을 들 수 있다. 설계 의도로서 반응을 용이하게 제어하는 점에서, 하기 기재된 방법 (1)의 바람직한 예 및 방법 (2)의 바람직한 예가 바람직하다.

- [0095] 방법 (1)의 바람직한 예로서, 결정성 폴리에스테르 유닛이 연결된 수지를 얻는 방법과 유사하게, 활성 수소 기, 예컨대 히드록실 기를 그의 단부에 갖는 2종 이상의 유닛(즉, 결정성 폴리에스테르 유닛 및 기타 중합체 유닛)을 미리 생성하고, 이를 폴리아소시아네이트와 조합한다. 폴리아소시아네이트의 경우, 상기 기재된 것을 사용할 수 있다. 또한, 이소시아네이트 기를 하나의 유닛의 말단에 도입하고, 기타 유닛의 활성 수소 기와 반응시키는 것을 포함하는 방법을 바람직하게 사용할 수 있다. 이러한 방법을 사용하여 수지 골격에 우레탄 결합을 도입할 수 있으며, 따라서 수지의 인성이 향상될 수 있다.
- [0096] 방법 (2)의 바람직한 예로서, 결정성 폴리에스테르 유닛을 우선 생성하고, 그 다음 생성된 중합체 유닛이 비-결정성 폴리에스테르 유닛인 경우, 결정성 폴리에스테르 유닛의 말단에서의 폴리우레탄 유닛 또는 폴리우레아 유닛, 히드록실 기 또는 카르복실 기를 기타 중합체 유닛을 얻기 위한 단량체와 반응시킨다. 이러한 방법을 사용하여 결정성 폴리에스테르 유닛 및 기타 중합체 유닛이 연결된 수지를 얻을 수 있다.
- [0097] -비-결정성 폴리에스테르 유닛-
- [0098] 비-결정성 폴리에스테르 유닛의 예로는 폴리올 및 폴리카르복실산으로부터 합성된 축중합 폴리에스테르 유닛을 들 수 있다. 폴리올 및 폴리카르복실산의 경우, 결정성 폴리에스테르 유닛에 대하여 예시된 것을 사용할 수 있다. 그러나, 유닛이 결정화도를 갖지 않도록 하기 위하여, 중합체 골격은 다수의 굴곡점 및 분기점을 갖도록 설계된다. 굴곡점을 제공하기 위하여, 예를 들면 비스페놀, 예컨대 비스페놀 A, 비스페놀 F 및 비스페놀 S 및 그의 유도체의 AO(예, EO, PO 및 BO) 부가물(부가 몰수 2 내지 30)을 폴리올로서 사용할 수 있으며, 프탈산, 이소프탈산 또는 t-부틸이소프탈산은 폴리카르복실산으로서 사용할 수 있다. 분기점을 제공하기 위하여, 3가 또는 그 이상의 폴리올 및 폴리카르복실산을 사용할 수 있다.
- [0099] -폴리우레탄 유닛-
- [0100] 폴리우레탄 유닛의 예로는 폴리올, 예컨대 디올 및 3가 내지 8가 또는 그 이상의 폴리올 및 폴리아소시아네이트, 예컨대 3가 또는 그 이상의 폴리아소시아네이트로부터 합성된 폴리우레탄 유닛을 들 수 있다. 이들 중에서, 디올 및 디이소시아네이트로부터 합성된 폴리우레탄 유닛이 바람직하다.
- [0101] 디올 및 3가 내지 8가 또는 그 이상의 폴리올의 예로는 폴리에스테르 수지에 대하여 예시된 디올 및 3가 내지 8가 또는 그 이상의 폴리올과 유사한 것을 들 수 있다.
- [0102] 디이소시아네이트 및 3가 또는 그 이상의 폴리아소시아네이트의 예로는 상기 기재된 디이소시아네이트 및 3가 또는 그 이상의 폴리아소시아네이트와 유사한 것을 들 수 있다.
- [0103] -폴리우레아 유닛-
- [0104] 폴리우레아 유닛의 예로는 폴리아민, 예컨대 디아민 및 3가 또는 그 이상의 폴리아민 및 폴리아소시아네이트, 예컨대 디이소시아네이트 및 3가 또는 그 이상의 폴리아소시아네이트로부터 합성된 폴리우레아 유닛을 들 수 있다.
- [0105] 디아민은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 지방족 디아민 및 방향족 디아민을 들 수 있다. 이들 중에서, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디아민 및 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 디아민이 바람직하다. 또한, 3가 또는 그 이상의 아민이 필요에 따라 사용될 수 있다.
- [0106] 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디아민은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌디아민, 예컨대 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 트리메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민; 4 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 폴리알킬렌디아민, 예컨대 디에틸렌트리아민, 이미노비스프로필아민, 비스(헥사메틸렌)트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타민 및 펜타에틸렌헥사민; 알킬렌디아민 또는 폴리알킬렌디아민의 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬 기의 히드록시알킬 치환기, 예컨대 디알킬아미노프로필아민, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 아미노에틸에탄올아민, 2,5-디메틸-2,5-헥사메틸렌디아민 및 메틸이미노비스프로필아민; 4 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 지환족 디아민, 예컨대 1,3-디아미노시클로헥산, 이소포론 디아민, 멘텐디아민 및 4,4'-메틸렌디시클로헥산디아민(수소화 메틸렌디아닐린); 4 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 헤테로시클릭 디아민, 예컨대 피페라진, N-아미노에틸피페라진, 1,4-디아미노에틸피페라진, 1,4-비스(2-아미노-2-메틸프로필)피페라진, 3,9-비스(3-아미노프로필)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸; 및 8 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 방향족 고리를 포함하는 지환족 아민, 예컨대 크실릴렌디아민 및 테트라클로로-p-크실릴렌디아민을 들 수 있다.

- [0107] 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 방향족 디아민은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 비치환 방향족 디아민, 예컨대 1,2-, 1,3- 및 1,4-페닐렌디아민, 2,4'- 및 4,4'-디페닐메탄디아민, 조제 디페닐메탄디아민(폴리페닐폴리메틸렌폴리아민), 디아미노디페닐 술폰, 벤지딘, 티오디아닐린, 비스(3,4-디아미노페닐)술폰, 2,6-디아미노피리딘, m-아미노벤질아민, 트리페닐메탄-4,4',4"-트리아민 및 나프틸렌디아민; 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 핵-치환된 알킬 기를 갖는 방향족 디아민, 예컨대 2,4- 및 2,6-트리에틸렌디아민, 조제 톨릴렌디아민, 디에틸톨릴렌디아민, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디페닐메탄, 4,4'-비스(o-톨루이딘), 디아니시딘, 디아미노디톨릴 술폰, 1,3-디메틸-2,4-디아미노벤젠, 1,3-디메틸-2,6-디아미노벤젠, 1,4-디이소프로필-2,5-디아미노벤젠, 2,4-디아미노메시틸렌, 1-메틸-3,5-디에틸-2,4-디아미노벤젠, 2,3-디메틸-1,4-디아미노나프탈렌, 2,6-디메틸-1,5-디아미노나프탈렌, 3,3',5,5'-테트라메틸벤지딘, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,5-디에틸-3'-메틸-2',4-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디에틸-2,2'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디페닐메탄, 3,3',5,5'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논, 3,3',5,5'-테트라에틸-4,4'-디아미노 디페닐 에테르 및 3,3',5,5'-테트라이소프로필-4,4'-디아미노디페닐 술폰; 비치환 방향족 디아민 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 핵-치환된 알킬 기를 갖는 방향족 디아민의 이성질체의 각종 비의 혼합물; 메틸렌비스-o-클로로아닐린, 4-클로로-o-페닐렌디아민, 2-클로로-1,4-페닐렌디아민, 3-아미노-4-클로로아닐린, 4-브로모-1,3-페닐렌디아민, 2,5-디클로로-1,4-페닐렌디아민, 5-니트로-1,3-페닐렌디아민 및 3-디메톡시-4-아미노아닐린; 핵 치환 전자전자 끄는 기 (예를 들면, 할로젠, 예컨대 Cl, Br, I 및 F; 알콕시 기, 예컨대 메톡시 및 에톡시 기; 및 니트로 기)를 갖는 방향족 디아민, 예컨대 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸-5,5'-디브로모디페닐메탄, 3,3'-디클로로벤지딘, 3,3'-디메톡시벤지딘, 비스(4-아미노-3-클로로페닐)옥시드, 비스(4-아미노-2-클로로페닐)프로판, 비스(4-아미노-2-클로로페닐) 술폰, 비스(4-아미노-3-메톡시페닐)데칸, 비스(4-아미노페닐)술폰, 비스(4-아미노페닐)텔루리드, 비스(4-아미노페닐)셀레니드, 비스(4-아미노-3-메톡시페닐)디술폰, 4,4'-메틸렌비스(2-요오도아닐린), 4,4'-메틸렌비스(2-브로모아닐린), 4,4'-메틸렌비스(2-플루오로아닐린) 및 4-아미노페닐-2-클로로아닐린; 및 2차 아미노 기를 갖는 방향족 디아민, 예컨대 4,4'-디(메틸아미노)디페닐메탄 및 1-메틸-2-메틸아미노-4-아미노벤젠[비치환 방향족 디아민, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 핵-치환된 알킬 기를 갖는 방향족 디아민 및 그의 이성질체의 각종 혼합비의 혼합물 및 핵-치환된 전자 끄는 기를 갖는 방향족 디아민의 1차 아미노 기의 일부 또는 전부가 저급 알킬 기, 예컨대 메틸 및 에틸 기로 2차 아미노 기에 의하여 치환됨]을 들 수 있다.
- [0108] 디아민의 기타 예로는 폴리아미드 폴리아민, 예컨대 디카복실산(예, 이량체 산)과 과량의 폴리아민(예, 알킬렌디아민 및 폴리알킬렌폴리아민)의 축합에 의하여 얻은 저 분자량 폴리아미드 폴리아민; 및 폴리에테르 폴리아민, 예컨대 시아노에틸화 폴리에테르 폴리올(예, 폴리알킬렌 글리콜)의 수화물을 들 수 있다.
- [0109] 또한, 아미노 기가 케톤 화합물로 캡핑된 아민 화합물을 사용할 수 있다.
- [0110] 이들 폴리우레아 유닛 중에서, 디아민 및 디이소시아네이트로부터 합성된 폴리우레아 유닛이 바람직하다.
- [0111] 디이소시아네이트 및 3가 또는 그 이상의 폴리이소시아네이트의 예는 디이소시아네이트 및 3가 또는 그 이상의 폴리이소시아네이트와 유사하다.
- [0112] -비닐 중합체 유닛-
- [0113] 비닐 중합체 유닛은 비닐 단량체가 단독중합 또는 공중합된 중합체 유닛이다. 비닐 단량체는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 하기 (1) 내지 (10)의 것을 들 수 있다:
- [0114] (1) 비닐 탄화수소:
- [0115] 지방족 비닐 탄화수소: 알켄, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 부탄, 이소부틸렌, 펜텐, 헵텐, 디이소부틸렌, 옥탄, 도데센, 옥타데센 및 기타 α-올레핀; 알카디엔, 예를 들어 부타디엔, 이소프렌, 1,4-펜타디엔, 1,6-헥사디엔 및 1,7-옥타디엔.
- [0116] 지환족 비닐 탄화수소: 모노- 또는 디-시클로알켄 및 알카디엔, 예를 들어 시클로헥산, (디)시클로펜타디엔, 비닐시클로헥센 및 에틸리덴비시클로헵텐; 테르펜, 예를 들어 피넨, 리모넨 및 인텐.
- [0117] 방향족 비닐 탄화수소: 스티렌 및 그의 히드로카르빌 (알킬, 시클로알킬, 아르알킬 및/또는 알케닐) 치환기, 예를 들어 α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 2,4-디메틸스티렌, 에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 부틸스티렌, 페닐스티렌, 시클로헥실스티렌, 벤질스티렌, 크로틸벤젠, 디비닐벤젠, 디비닐톨루엔, 디비닐크실렌 및 트리비닐벤젠; 및 비닐나프탈렌.

- [0118] (2) 카르복실기를 포함하는 비닐 단량체 및 그의 염:
- [0119] 3 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 불포화 모노카르복실산, 불포화 디카르복실산 및 그의 무수물 및 그의 모노알킬 에스테르(1 내지 24개의 탄소 원자를 가짐), 예를 들어 카르복실기를 포함하는 비닐 단량체, 예컨대 (메트)아크릴산, 말레산, 말레산 무수물, 말레산 모노알킬 에스테르, 푸마르산, 푸마르산 모노알킬 에스테르, 크로톤산, 이타콘산, 이타콘산 모노알킬 에스테르, 이타콘산 글리콜 모노에테르, 시트라콘산, 시트라콘산 모노알킬 에스테르 및 신남산.
- [0120] (3) 술폰기를 포함하는 비닐 단량체, 비닐 황산 모노에스테르 및 그의 염:
- [0121] 2 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 알켄 술폰산, 예를 들어 비닐술폰산, (메트)알릴술폰산, 메틸비닐술폰산 및 스티렌술폰산; 2 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 그의 알킬 유도체, 예를 들어 α -메틸스티렌 술폰산; 술포(히드록실)알킬-(메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴아미드, 예를 들어 술포프로필 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-(메트)아크릴옥시프로필 술폰산, 2-(메트)아크릴로일아미노-2,2-디메틸에탄 술폰산, 2-(메트)아크릴로일옥시에탄 술폰산, 3-(메트)아크릴로일옥시-2-히드록시프로판 술폰산, 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸프로판 술폰산, 3-(메트)아크릴아미드-2-히드록시프로판 술폰산, 알킬아릴술포숙신산(알킬기에서 3 내지 18개의 탄소 원자를 가짐), 폴리옥시알킬렌 모노(메트)아크릴레이트($n=2$ 내지 30)(에틸렌, 프로필렌, 부틸렌: 단독, 랜덤 또는 블록)의 술포이트 에스테르[예, 폴리옥시프로필렌 모노메타크릴레이트($n=5$ 내지 15)의 술포이트 에스테르] 및 폴리옥시에틸렌 폴리시클릭 페닐 에테르의 황산 에스테르.
- [0122] (4) 포스페이트기를 포함하는 비닐 단량체 및 그의 염:
- [0123] (메트)아크릴로일옥시 알킬 포스페이트 모노에스테르, 예를 들어 2-히드록시에틸 (메트)아크릴로일 포스페이트, 페닐-2-아크릴로일옥시에틸 포스페이트, (메트)아크릴로일옥시알킬 인산(알킬기에서 1 내지 24개의 탄소 원자를 가짐)(예, 2-아크릴로일옥시에틸 인산); 및 그의 염.
- [0124] 여기서, 상기 (2) 내지 (4)의 염의 예로는 알칼리 금속 염(예, 나트륨 염 및 칼륨 염), 알칼리 토금속 염(예, 칼슘 염 및 마그네슘 염), 암모늄 염, 아민 염 및 4차 암모늄 염을 들 수 있다.
- [0125] (5) 히드록실기를 포함하는 비닐 단량체:
- [0126] 히드록시스티렌, N-메틸올(메트)아크릴아미드, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, (메트)알릴 알콜, 크로틸 알콜, 이소크로틸 알콜, 1-부텐-3-올, 2-부텐-1-올, 2-부텐-1,4-디올, 프로파르길 알콜, 2-히드록시에틸 프로페닐 에테르 및 수크로스 알릴 에테르.
- [0127] (6) 질소를 포함하는 비닐 단량체:
- [0128] 아미노기를 포함하는 비닐 단량체: 아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, N-아미노에틸 (메트)아크릴아미드, (메트)아릴아민, 모르폴리노에틸 (메트)아크릴레이트, 4-비닐피리딘, 2-비닐피리딘, 크로틸아민, N,N-디메틸아미노스티렌, 메틸- α -아세트아미노 아크릴레이트, 비닐 이미다졸, N-비닐피롤, N-비닐티오피롤리돈, N-아릴페닐렌디아민, 아미노카르바졸, 아미노티아졸, 아미노인돌, 아미노피롤, 아미노이미다졸, 아미노머캅토티아졸 및 그의 염.
- [0129] 아미드기를 포함하는 비닐 단량체: (메트)아크릴아미드, N-메틸(메트)아크릴아미드, N-부틸아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N,N-메틸렌-비스(메트)아크릴아미드, 신남산 아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디벤질아크릴아미드, 메타크릴포름아미드, N-메틸-N-비닐아세트아미드 및 N-비닐피롤리돈.
- [0130] 니트릴기를 포함하는 비닐 단량체: (메트)아크릴로니트릴, 시아노스티렌 및 시아노아크릴레이트.
- [0131] 4차 암모늄 양이온기를 포함하는 비닐 단량체: 3차 아민기를 포함하는 4차화 비닐 단량체, 예컨대 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴아미드, 디에틸아미노에틸 (메트)아크릴아미드 및 디아릴아민(4차화제를 사용한 4차화 생성물, 예컨대 염화메틸, 디메틸 술포이트, 염화벤질 및 디메틸 카르보네이트).
- [0132] 니트로기를 포함하는 비닐 단량체: 니트로스티렌.
- [0133] (7) 에폭시기를 포함하는 비닐 단량체:

- [0134] 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트 및 p-비닐페닐 페닐 옥시드.
- [0135] (8) 비닐 에스테르, 비닐 (티오)에테르, 비닐 케톤, 비닐 술폰:
- [0136] 비닐 에스테르: 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 디알릴 프탈레이트, 디알릴 아디페이트, 이소프로페닐 아세테이트, 비닐 메타크릴레이트, 메틸-4-비닐벤조에이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 (메트)아크릴레이트, 비닐 메톡시아세테이트, 비닐 벤조에이트, 에틸- α -에톡시 아크릴레이트, 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트[예, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 헥사데실 (메트)아크릴레이트, 헵타데실 (메트)아크릴레이트 및 에이코실 (메트)아크릴레이트], 디알킬 푸마레이트(2개의 알킬기가 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지쇄 또는 지환족 기임), 디알킬 말레레이트(2개의 알킬기가 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지쇄 또는 지환족 기임), 폴리(메트)알릴옥시알칸[예, 디알릴옥시에탄, 트리알릴옥시에탄, 테트라알릴옥시에탄, 테트라알릴옥시프로판, 테트라알릴옥시부탄 및 테트라메탈릴옥시에탄], 폴리알킬렌 글리콜 쇄를 갖는 비닐 단량체[예, 폴리에틸렌 글리콜(분자량 300) 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜(분자량 500) 모노아크릴레이트, (메트)아크릴레이트의 메틸 알콜 에틸렌 옥시드 10-몰 부가물, (메트)아크릴레이트의 라우릴 알콜 에틸렌 옥시드 30-몰 부가물] 및 폴리(메트)아크릴레이트[다가 알콜의 폴리(메트)아크릴레이트: 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트 및 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트].
- [0137] 비닐 (티오)에테르: 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르, 비닐 프로필 에테르, 비닐 부틸 에테르, 비닐 2-에틸헥실 에테르, 비닐 페닐 에테르, 비닐 2-메톡시에틸 에테르, 메톡시부타디엔, 비닐 2-부톡시에틸 에테르, 3,4-디히드로-1,2-피란, 2-부톡시-2'-비닐옥시 디에틸 에테르, 비닐-2-에틸 머캅토에틸 에테르, 아세톡시스티렌 및 펜옥시 스티렌.
- [0138] 비닐 케톤: 비닐 메틸 케톤, 비닐 에틸 케톤, 비닐 페닐 케톤.
- [0139] 비닐 술폰: 디비닐 술폰, p-비닐디페닐 술폰, 비닐 에틸 술폰, 비닐 에틸 술폰, 디비닐 술폰 및 디비닐 술폰옥시드.
- [0140] (9) 기타 비닐 단량체:
- [0141] 이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트 및 m-이소프로페닐- α , α -디메틸벤질 이소시아네이트.
- [0142] (10) 원소 불소 원자를 포함하는 비닐 단량체:
- [0143] 4-플루오로스티렌, 2,3,5,6-테트라플루오로스티렌, 펜타플루오로페닐 (메트)아크릴레이트, 펜타플루오로벤질 (메트)아크릴레이트, 퍼플루오로시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 퍼플루오로시클로헥실메틸 (메트)아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 (메트)아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 (메트)아크릴레이트, 1H,1H,4H-헥사플루오로부틸 (메트)아크릴레이트, 1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸 (메트)아크릴레이트, 1H,1H,7H-도데카플루오로헵틸 (메트)아크릴레이트, 퍼플루오로옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-퍼플루오로옥틸에틸 (메트)아크릴레이트, 헵타데카플루오로데실 (메트)아크릴레이트, 트리히드로퍼플루오로운데실 (메트)아크릴레이트, 퍼플루오로노르보르닐메틸 (메트)아크릴레이트, 1H-퍼플루오로이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 2-(N-부틸퍼플루오로옥탄 술폰아미드)에틸 (메트)아크릴레이트 및 α -플루오로아크릴산으로부터 유래된 해당 화합물, 비스-헥사플루오로이소프로필 이타코네이트, 비스-헥사플루오로이소프로필 말레에이트, 비스-퍼플루오로옥틸 이타코네이트, 비스-퍼플루오로옥틸 말레에이트, 비스-트리플루오로에틸 이타코네이트 및 비스-트리플루오로에틸 말레에이트, 비닐헵타플루오로 부티레이트, 비닐퍼플루오로헵타노에이트, 비닐퍼플루오로나노에이트 및 비닐퍼플루오로 옥타노에이트.
- [0144] <<<우레아 결합을 포함하는 결정성 수지>>>
- [0145] 결정성 수지는 주쇄에서 우레아 결합을 포함하는 결정성 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 문헌[Solubility Parameter Values (Polymer handbook 4th Ed)]에 의하면, 우레아 결합의 응집 에너지(50,230 [J/mol])는 우레탄 결합의 응집 에너지(26,370 [J/mol])의 약 2배 정도로 크다. 그래서, 정착 중 토너의 인성 또는 오프셋 내성을 개선시키는 효과는 소량으로도 예상할 수 있다.
- [0146] 우레아 결합을 갖는 결정성 수지의 제조 방법의 예로는 폴리아이소시아네이트 화합물 및 폴리아민 화합물을 반응시키는 방법; 및 폴리아이소시아네이트 화합물을 물과 반응시키고, 이소시아네이트의 가수분해에 의하여 생성된

아미노 기를 잔존하는 이소시아네이트 기와 반응시키는 방법을 들 수 있다. 또한, 우레아 결합을 포함하는 결정성 수지를 생성할 경우, 수지는 상기 화합물 이외에 폴리올 화합물을 동시에 반응시켜 수지 설계의 자유도를 더 높힐 수 있다.

[0147] -폴리이소시아네이트-

[0148] 폴리이소시아네이트로서, 디이소시아네이트 및 3가 또는 그 이상의 폴리이소시아네이트(이하, 또한 저-분자량 폴리이소시아네이트로서 지칭함) 이외에, 그의 말단 또는 측쇄에 이소시아네이트 기를 갖는 중합체(이하, 예비중합체로 지칭함)도 또한 사용할 수 있다.

[0149] 예비중합체의 제조 방법의 예로는 저-분자량 폴리이소시아네이트 및 하기 기재된 폴리아민 화합물을 과량의 이소시아네이트와 반응시켜 그의 말단에 이소시아네이트 기를 갖는 폴리우레아 예비중합체를 얻는 방법; 및 저-분자량 폴리이소시아네이트 및 폴리올 화합물을 과량의 이소시아네이트와 반응시켜 그의 말단에 이소시아네이트 기를 갖는 예비중합체를 얻는 방법을 들 수 있다. 이러한 방법에 의하여 얻은 예비중합체는 단독으로 사용할 수 있거나 또는, 동일한 방법에 의하여 얻은 2종 이상의 예비중합체 또는 상기 2가지 방법에 의하여 얻은 2종 이상의 예비중합체를 병용 사용할 수 있다. 게다가, 예비중합체 및 1종 또는 다양한 유형의 저-분자량 폴리이소시아네이트를 병용 사용할 수 있다.

[0150] 폴리이소시아네이트의 사용 비, 이소시아네이트 기[NCO] 및 폴리아민에서의 아미노 기[NH₂]의 당량비 [NCO]/[NH₂]로서 또는 이소시아네이트 기[NCO] 및 폴리올에서의 히드록실 기[OH]의 당량비 [NCO]/[OH]로서 일반적으로 5/1 내지 1.01/1, 바람직하게는 4/1 내지 1.2/1, 보다 바람직하게는 2.5/1 내지 1.5/1이다.

[0151] [NCO]의 몰비가 5 초과일 경우, 우레탄 결합 및 우레아 결합은 과량으로 존재한다. 최종적으로 얻은 수지가 토너용 결합 수지로서 사용될 경우, 용융 상태에서 탄성율이 지나치게 높으면 정착성이 악화될 수 있다. [NCO]의 몰비가 1.01 미만인 경우, 너무 높은 중합도는 예비중합체의 분자량을 증가시키며, 이는 토너의 제조를 위한 기타 물질과의 혼합을 곤란하게 하기 때문이거나 또는 용융 상태에서 탄성율이 지나치게 높으면 정착성이 악화될 수 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0152] -폴리아민-

[0153] 폴리아민의 예로는 상기 기재된 디아민 및 3가 또는 그 이상을 갖는 폴리아민을 들 수 있다.

[0154] -폴리올-

[0155] 폴리올로서, 상기 기재한 3가 내지 8가 또는 그 이상인 폴리올(이하, 또한 저-분자량 폴리올로 지칭함) 이외에, 그의 말단 또는 측쇄에 히드록실 기를 갖는 중합체(이하, 고-분자량 폴리올로 지칭함)를 사용할 수 있다.

[0156] 고-분자량 폴리올의 제조 방법의 예로는 저-분자량 폴리이소시아네이트 및 저-분자량 폴리올을 과량의 히드록실 기와 반응시켜 그의 말단에 히드록실 기를 갖는 폴리우레탄을 얻는 방법; 및 폴리카르복실산 및 저-분자량 폴리올 화합물을 과량의 히드록실 기와 반응시켜 그의 말단에 히드록실 기를 갖는 폴리에스테르를 얻는 방법을 들 수 있다.

[0157] 그의 말단에서 히드록실 기를 갖는 폴리우레탄 또는 폴리에스테르의 제조를 위하여, 저-분자량 폴리이소시아네이트에 대한 저-분자량 폴리올의 비 [OH]/[NCO] 또는 폴리카르복실산에 대한 저-분자량 폴리올의 비 [OH]/[COOH]는 일반적으로 2/1 내지 1/1, 바람직하게는 1.5/1 내지 1/1, 보다 바람직하게는 1.3/1 내지 1.02/1이다.

[0158] 히드록실 기의 몰비가 2를 초과하는 경우, 중합 반응은 진행되지 않으며, 소정의 고-분자량 폴리올을 얻지 못한다. 1.02 미만인 경우, 중합도가 증가되어 얻은 고-분자량 폴리올의 분자량의 증가가 너무 크게 된다. 이는 토너의 제조를 위한 기타 물질과의 혼합을 곤란하게 하기 때문이거나 또는 용융 상태에서 탄성율이 지나치게 높으면 정착성이 악화될 수 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0159] -폴리카르복실산-

[0160] 폴리카르복실산의 예로는 상기 기재된 디카르복실산 및 3가 내지 6가 또는 그 이상의 폴리카르복실산을 들 수 있다.

[0161] 얻은 우레아 결합을 갖는 수지가 결정성을 갖도록 하기 위하여, 그의 주쇄에 결정성을 갖는 중합체 유닛을 도입할 수 있다. 토너용 결합 수지로서 바람직한 융점을 갖는 결정성 중합체 유닛의 예로는 결정성 폴리에스테르 유

닛 및 상기 기재된 폴리아크릴산 및 메타크릴산의 장쇄 알킬 에스테르 유닛을 들 수 있다. 결정성 중합체 유닛은 말단 알콜을 사용하여 수지를 용이하게 제조할 수 있고 그리고 폴리를 화합물로서 우레아 결합을 갖는 수지의 용이한 도입이 가능하여 바람직하다.

[0162] 결정성 폴리에스테르 유닛의 예로는 폴리를 및 폴리카르복실산으로부터 합성된 축중합 폴리에스테르 유닛, 락톤 개환 중합 생성물 및 폴리히드록시카르복실산을 들 수 있다. 이들 중에서, 디올 및 디카르복실산의 축중합 폴리에스테르 유닛이 결정성 발현의 관점에서 바람직하다.

[0163] 디올로서, 상기 기재된 폴리에올에 대하여 예시된 디올을 사용할 수 있다. 이들 중에서, 2 내지 36개의쇄 탄소 원자를 갖는 지방족 디올이 바람직하며, 직쇄 지방족 디올이 더욱 바람직하다. 이들은 단독으로 사용될 수 있거나 또는 2종 이상 병용 사용될 수 있다. 이들 중에서, 용이한 이용 가능성을 고려하여 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올 및 1,10-데칸디올이 바람직하다.

[0164] 전체 디올에 대한 직쇄 지방족 디올의 함유량은 바람직하게는 80 몰% 이상, 보다 바람직하게는 90 몰% 이상이다. 함유량은 80 몰% 이상이 바람직한데, 이는 저온 정착성 및 내열 보존성 모두가 바람직하게 달성될 수 있으며, 수지가 개선된 경도를 갖게 되는 경향이 있기 때문이다.

[0165] 디카르복실산으로서, 폴리카르복실산에 대하여 예시된 디카르복실산을 사용할 수 있다. 이들 중에서, 직쇄 디카르복실산이 더욱 바람직하다.

[0166] 디카르복실산 중에서, 지방족 디카르복실산 단독(바람직하게는 아디프산, 세바스산 또는 도데칸 디카르복실산)이 특히 바람직하다. 유사하게, 지방족 디카르복실산 및 방향족 디카르복실산(바람직하게는 테레프탈산, 이소프탈산 및 t-부틸이소프탈산; 및 이들 방향족 디카르복실산의 저급 알킬 에스테르)을 공중합시키는 것이 바람직하다. 방향족 디카르복실산의 공중합량은 20 몰% 이하인 것이 바람직하다.

[0167] [우레아 결합을 갖는 결정성 수지의 토너로의 도입]

[0168] 결착 수지로서 우레아 결합을 미리 형성한 수지를 사용하고, 결착 수지를 제외한 토너 구성 물질, 예컨대 착색제, 이형제 및 하전 제어제를 혼합하고, 과립화하여 토너를 얻을 수 있다. 폴리이소시아네이트 화합물 및 폴리아민 화합물 및/또는 물 및 필요에 따라 결착 수지를 제외한 기타 토너 구성 물질, 예컨대 착색제, 이형제 및 하전 제어제를 혼합하여 우레아 결합을 형성할 수 있다. 특히, 예비중합체로서 폴리이소시아네이트 화합물의 사용은 토너 중에 균일하게 고-분자량 및 우레아 결합을 갖는 결정성 수지가 토너 중에 균일하게 도입될 수 있으며, 토너는 균일한 열 특성 및 대전성을 가지며, 토너는 정착성 및 내스트레스성 모두를 달성할 수 있어서 바람직하다. 추가로, 예비중합체로서 저-분자량 폴리이소시아네이트 및 폴리를 화합물을 과량의 이소시아네이트와 반응시켜 얻은 예비중합체는 점탄성을 감소시킬 수 있어서 바람직하다. 폴리를 화합물로서, 폴리카르복실산 및 저 분자량 폴리를 화합물을 과량의 히드록실 기와 반응시켜 얻은 그의 말단에 히드록실 기를 갖는 폴리에스테르는 토너에 적절한 열 특성을 쉽게 얻을 수 있으므로 바람직하다. 게다가, 결정성 폴리에스테르 유닛으로 이루어진 폴리에스테르는 토너 중의 고 분자량 성분이 샤프 멜트성을 지녀서 우수한 저온 정착성을 가지므로 바람직하다.

[0169] 또한, 본 발명의 토너를 수계 매체 중에서 과립화하여 얻을 경우, 우레아 결합은 분산 매체로서 물이 폴리이소시아네이트 화합물과 반응하므로 온화한 조건하에서 형성될 수 있다.

[0170] 결정성 수지는 단독으로 사용될 수 있거나 또는 2종 이상을 병용 사용될 수 있다. 또한, 결정성 수지는 상이한 중량 평균 분자량을 갖는 또다른 결정성 수지와 병용 사용될 수 있다. 적어도 제1의 결정성 수지 및 제1의 결정성 수지보다 더 큰 중량 평균 분자량을 갖는 제2의 결정성 수지를 포함하는 것은 우수한 저온 정착성 및 내열 보존성을 얻을 수 있으므로 바람직하다.

[0171] 저온 정착성 및 내열 보존성 모두를 달성하는 점에서, 제1의 결정성 수지는 바람직하게는 10,000 내지 40,000, 보다 바람직하게는 15,000 내지 35,000, 특히 바람직하게는 20,000 내지 30,000의 중량 평균 분자량(Mw1)을 갖는다. 10,000 미만의 Mw1을 갖는 토너는 저하된 내열 보존성을 갖는 경향이 있으며, 40,000 초과 Mw1을 갖는 토너는 저하된 저온 정착성을 갖는 경향이 있어서 바람직하지 않다.

[0172] 저온 정착성 및 내열 보존성 모두를 달성하는 점에서, 제2의 결정성 수지는 바람직하게는 40,000 내지 300,000, 특히 바람직하게는 50,000 내지 150,000의 중량 평균 분자량(Mw2)을 갖는다. 40,000 미만의 Mw를 갖는 토너는 저하된 내향-오프셋성을 갖는 경향이 있으며, 300,000 초과 Mw를 갖는 토너는 저하된 저온 정착성을 갖는 경향이 있는데, 이는 토너가 특히 저온에서 정착시 충분히 용융되지 않아서 화상의 박리를 야기하기 쉬워서 바

람직하지 않다.

- [0173] 제1의 결정성 수지의 중량 평균 분자량(Mw1) 및 제2의 결정성 수지의 중량 평균 분자량(Mw2) 사이의 차이(Mw2-Mw1)는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 바람직하게는 5,000 이상, 보다 바람직하게는 10,000 이상이다. 5,000 미만의 차이는 토너가 좁은 정착 범위를 갖는 경향이 있으므로 바람직하지 않다.
- [0174] 제1의 결정성 수지 (1) 및 제2의 결정성 수지 (2)의 질량비 [(1)/(2)]는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 바람직하게는 95/5 내지 70/30이다. 95/5를 초과하는 비를 갖는 토너는 저하된 내향-오프셋성을 갖는 경향이 있으며, 70/30 미만의 비를 갖는 토너는 저하된 저온 정착성을 갖는 경향이 있어서 바람직하지 않다.
- [0175] 제2의 결정성 수지는 또한 그의 말단에 활성 수소 기와 반응성을 갖는 작용기를 갖는 결정성 수지 전구체를, 활성 수소 기를 갖는 수지 또는 화합물, 예컨대 활성 수소 기를 갖는 신장제 및 가교제와 반응시켜 분자량을 증가시키도록 하여 토너의 제조 방법으로 얻을 수 있다.
- [0176] 결정성 수지 전구체는 결정성 폴리에스테르 수지, 우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지, 우레아-변성 결정성 폴리에스테르 수지, 결정성 폴리우레탄 수지 또는 결정성 폴리우레아 수지를 활성 수소 기와 반응성을 갖는 작용기를 갖는 화합물과 반응시켜 얻을 수 있다.
- [0177] 활성 수소 기와 반응성을 갖는 작용기를 갖는 화합물은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 작용기의 예로는 이소시아네이트 기, 에폭시 기, 카르복실산 및 산 염화물 기를 들 수 있다. 이들 중에서, 이소시아네이트 기는 반응성 및 안정성의 관점에서 바람직하다. 이소시아네이트 기를 갖는 화합물의 예로는 디이소시아네이트 성분을 들 수 있다.
- [0178] 결정성 폴리에스테르 수지가 디이소시아네이트 성분과 반응하여 결정성 수지 전구체를 얻는 경우, 결정성 폴리에스테르 수지로서 그의 말단에서 히드록실 기를 갖는 히드록실 기-함유 결정성 폴리에스테르 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 히드록실 기-함유 결정성 폴리에스테르 수지는 바람직하게는 2/1 내지 1/1, 보다 바람직하게는 1.5/1 내지 1/1, 특히 바람직하게는 1.3/1 내지 1.02/1의 카르복실 기[COOH]에 대한 히드록실 기[OH]의 당량비[OH]/[COOH]로서 디올 성분 및 디카르복실산 성분의 비로 디올 및 디카르복실산을 반응시켜 얻을 수 있다.
- [0179] 활성 수소 기와 반응성을 갖는 작용기를 갖는 화합물의 사용량에 관하여, 히드록실 기-함유 결정성 폴리에스테르 수지를 디이소시아네이트 성분과 반응시켜 결정성 수지 전구체를 얻는 경우, 히드록실 기-함유 결정성 폴리에스테르 수지의 히드록실 기[OH]에 대한 디이소시아네이트 기[NCO]의 당량비 [NCO]/[OH]로서 디이소시아네이트 성분의 비는 바람직하게는 5/1 내지 1/1, 보다 바람직하게는 4/1 내지 1.2/1, 특히 바람직하게는 2.5/1 내지 1.5/1이다. 기타 골격 또는 말단 기를 갖는 결정성 수지 전구체의 경우, 비는 상이한 구성 성분과만 유사하다.
- [0180] 활성 수소 기를 갖는 수지 및 화합물, 예컨대 활성 수소 기를 갖는 신장제 및 가교제는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 활성 수소 기와 반응성을 갖는 작용기가 이소시아네이트 기인 경우에 대하여 히드록실 기(알콜성 히드록실 기 및 페놀성 히드록실 기), 아미노 기, 카르복실 기 또는 머캡토 기를 갖는 화합물 및 수지를 들 수 있다. 이들 중에서, 물 및 아민이 특히 바람직하다.
- [0181] 또한, 제2의 결정성 수지는 결정성 수지 전구체로서 그의 말단에서 이소시아네이트 기를 포함하는 변성 결정성 수지를 사용하고, 이를 신장을 위하여 활성 수소 기를 갖는 화합물과 반응시켜 얻는 것이 바람직하다. 이러한 경우에서, 결정성 수지 전구체 및 활성 수소 기를 갖는 화합물의 반응은 토너의 제조 방법으로 실시하는 것이 바람직하다. 이에 의하여, 중량 평균 분자량이 큰 결정성 수지는 토너 중에 균일하게 분산될 수 있으며, 토너 입자 사이의 성질에서의 변동이 억제될 수 있다.
- [0182] 추가로, 제1의 결정성 수지는 그의 주쇄에서 우레탄 결합 또는 우레아 결합 또는 둘다를 포함하는 결정성 수지인 것이 바람직하고, 제2의 결정성 수지는 제1의 결정성 수지의 변형으로서 결정성 수지 전구체를 신장을 위하여 활성 수소 기를 갖는 화합물과 반응시켜 얻은 결정성 수지인 것이 바람직하다. 제1의 결정성 수지 및 제2의 결정성 수지가 유사한 조성 및 구조를 가질 경우, 이들 2종의 상이한 결합 수지는 토너 중에 더욱 균일하게 분산될 수 있으며, 그 결과 토너 입자 중에서 성질의 변동을 억제할 수 있다.
- [0183] 결합 수지로서, 결정성 수지 및 비-결정성 수지의 병용을 사용할 수 있으며, 결정성 수지는 결합 수지의 주성분인 것이 바람직하다.

- [0184] <<비-결정성 수지>>
- [0185] 비-결정성 수지는 비-결정성이라면 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 스티렌의 단독중합체 및 그의 치환 생성물, 예컨대 폴리스티렌 및 폴리비닐톨루엔; 스티렌 공중합체, 예컨대 스티렌-메틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-메타크릴산 공중합체, 스티렌-메틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-부틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-비닐 메틸 에테르 공중합체, 스티렌-비닐 메틸 케톤 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체 및 스티렌-말레산 에스테르 공중합체; 폴리메틸 메타크릴레이트 수지, 폴리부틸 메타크릴레이트 수지, 폴리비닐 아세테이트 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 폴리비닐 부티랄 수지, 폴리아크릴 수지, 로진 수지, 변성 로진 수지 및, 활성 수소 기와 반응성을 갖는 작용기를 갖도록 변성된 수지를 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용될 수 있거나 또는 2종 이상 병용 사용될 수 있다.
- [0186] 결착 수지 중의 비-결정성 수지의 함유량은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다.
- [0187] <착색제>
- [0188] 본 발명의 토너에 사용된 착색제는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 지금까지 공지된 착색제로부터 적절하게 선택될 수 있다.
- [0189] 토너의 착색제의 색상은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 블랙, 시안, 마젠타 및 옐로우로부터 선택된 1종 이상의 유형일 수 있다. 각각의 색상의 토너는 착색제의 유형을 적절하게 선택하여 얻을 수 있으며, 컬러 토너가 바람직하다.
- [0190] 블랙 착색제의 예로는 카본 블랙 (C.I. 피그먼트 블랙 7), 예컨대 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 아세틸렌 블랙 및 채널 블랙; 금속, 예컨대 구리, 철(C.I. 피그먼트 블랙 11) 및 산화티타늄; 및 유기 안료, 예컨대 아닐린 블랙 (C.I. 피그먼트 블랙 1)을 들 수 있다.
- [0191] 마젠타 착색제의 예로는 C.I. 피그먼트 레드 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 48:1, 49, 50, 51, 52, 53, 53:1, 54, 55, 57, 57:1, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 150, 163, 177, 179, 184, 202, 206, 207, 209, 211, 269; C.I. 피그먼트 바이올렛 19; 및 C. I. 바트(Vat) 레드 1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35를 들 수 있다.
- [0192] 시안 착색제의 예로는 C. I. 피그먼트 블루 2, 3, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 17, 60; C.I. 바트 블루 6; C.I. 애시드 블루 45, 1 내지 5개의 프탈이미도메틸 기로 치환된 그의 프탈로시아닌 골격을 갖는 구리 프탈로시아닌 피그먼트, 그린 7 및 그린 36을 들 수 있다.
- [0193] 옐로우 착색제의 예로는 C. I. 피그먼트 옐로우 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 55, 65, 73, 74, 83, 97, 110, 139, 151, 154, 155, 180, 185; C. I. 바트 옐로우 1, 3, 20 및 오렌지 36을 들 수 있다.
- [0194] 토너 중의 착색제의 함유량은 바람직하게는 1 질량% 내지 15 질량%, 보다 바람직하게는 3 질량% 내지 10 질량%이다. 함유량이 1 질량% 미만인 경우, 토너의 착색 강도는 저하될 수 있다. 15 질량%를 초과할 경우, 안료는 토너 중에서 불량하게 분산되며, 이는 감소된 착색 강도 및 감소된 전기 성질을 초래할 수 있다.
- [0195] 착색제는 착색제 및 수지의 복합체로서 마스터배취로서 사용될 수 있다. 그러한 수지는 구체적으로 한정되지는 않았으나, 본 발명의 결착 수지의 양립성의 관점에서 본 발명의 결착 수지 또는 본 발명의 결착 수지와 유사한 구조를 갖는 수지를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0196] 마스터배취는 높은 전단력을 적용하여 수지 및 착색제를 혼합 또는 혼련시켜 제조될 수 있다. 착색제 및 수지 사이의 상호작용을 향상시키기 위하여, 유기 용매를 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 이른바 플러쉬 방법은 착색제의 습식 케이크를 건조시킬 필요 없이 그 상태로 사용할 수 있어서 바람직하다. 플러쉬 방법은 물을 포함하는 착색제의 수계 페이스트를 수지 및 유기 매체와 혼합 또는 혼련시키고, 착색제를 수지에 이행시켜 물 및 유기 매체를 제거하는 방법이다. 혼합 또는 혼련의 경우, 예를 들면 고 전단 분산 장치, 예컨대 3-롤 밀을 사용할 수 있다.
- [0197] <이형제>

- [0198] 이형제는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 왁스, 예컨대 카르보닐 기를 포함하는 왁스, 폴리올레핀 왁스 및 장쇄 탄화수소를 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수 있거나 또는 2종 이상 병용 사용할 수 있다. 이들 중에서, 카르보닐 기를 포함하는 왁스가 바람직하다.
- [0199] 카르보닐 기를 포함하는 왁스의 예로는 폴리알카노산 에스테르, 폴리알칸올 에스테르, 폴리알카노산 아미드, 폴리알킬 아미드 및 디알킬 케톤을 들 수 있다.
- [0200] 폴리알카노산 에스테르의 예로는 카르나우바 왁스, 몬탄 왁스, 트리메틸올프로판 트리베헤네이트, 펜타에리트리톨 테트라베헤네이트, 펜타에리트리톨 디아세테이트 디베헤네이트, 글리세린 트리베헤네이트 및 1,18-옥타데칸디올 디스테아레이트를 들 수 있다.
- [0201] 폴리알칸올 에스테르의 예로는 트리멜리트산 트리스테아릴 및 디스테아릴 말레에이트를 들 수 있다.
- [0202] 폴리알카노산 아미드의 예로는 디베헤닐 아미드를 들 수 있다.
- [0203] 폴리알킬 아미드의 예로는 트리멜리트산 트리스테아릴 아미드를 들 수 있다.
- [0204] 디알킬 케톤의 예로는 디스테아릴 케톤을 들 수 있다.
- [0205] 카르보닐 기를 포함하는 이들 왁스 중에서, 폴리알카노산 에스테르가 특히 바람직하다.
- [0206] 폴리올레핀 왁스의 예로는 폴리에틸렌 왁스 및 폴리프로필렌 왁스를 들 수 있다.
- [0207] 장쇄 탄화수소의 예로는 파라핀 왁스 및 새솔 왁스를 들 수 있다.
- [0208] 이형제의 용점은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 바람직하게는 50℃ 내지 100℃, 보다 바람직하게는 60℃ 내지 90℃이다. 50℃ 미만의 용점은 내열 보존성에 불리하게 영향을 미칠 수 있으며, 100℃를 초과하는 용점은 저온 정착 중에 저온 오프셋을 야기할 수 있다.
- [0209] 이형제의 용점은 예를 들면 시차 주사 열량계(TA-60WS 및 DSC-60(시마즈 코포레이션 제조))를 사용하여 측정할 수 있다. 즉, 우선 5.0 mg의 이형제를 알루미늄으로 생성된 샘플 용기에 넣고, 샘플 용기를 홀더 유닛에 넣고, 전기 퍼니스 내에 설치한다. 그 다음, 10℃/min의 가열 속도로 질소 대기하에서 0℃로부터 150℃로 가열한다. 그후, 10℃/min의 냉각 속도로 150℃로부터 0℃로 냉각한 후, 10℃/min의 가열 속도로 0℃로부터 150℃로 가열하고, DSC 곡선을 측정한다. 얻은 DSC 곡선으로부터 제2의 온도 증가에서 용해열의 최대 피크 온도는 DSC-60 시스템에서 분석 프로그램을 사용하여 용점으로서 얻을 수 있다.
- [0210] 이형제의 용융 점도는 바람직하게는 5 mPa·sec 내지 100 mPa·sec, 보다 바람직하게는 5 mPa·sec 내지 50 mPa·sec, 특히 바람직하게는 5 mPa·sec 내지 20 mPa·sec이다. 5 mPa·sec 미만의 용융 점도는 이형성이 저하될 수 있으며, 100 mPa·sec를 초과하는 용융 점도는 내향-오프셋성 및 저온에서의 이형성을 저하시킬 수 있어서 바람직하지 않다.
- [0211] 토너 중의 이형제의 함유량은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 바람직하게는 1 질량% 내지 20 질량%, 보다 바람직하게는 3 질량% 내지 10 질량%이다. 1 질량% 미만의 함유량은 내향-오프셋성을 저하시키는 경향이 있으며, 20 질량%를 초과하는 함유량은 내열 보존성, 대전성, 전사성 및 내스트레스성을 저하시키는 경향이 있어서 바람직하지 않다.
- [0212] <기타 성분>
- [0213] 기타 성분의 예로는 하전 제어제, 외첨제, 유동 개선제, 클리닝성 개선제 및 자성 물질을 들 수 있다.
- [0214] <<하전 제어제>>
- [0215] 또한, 토너에 적절한 대전능을 부여하기 위하여 필요에 따라 토너 중에 하전 제어제를 포함할 수 있다.
- [0216] 하전 제어제로서, 임의의 지금까지 공지된 하전 제어제를 사용할 수 있다. 유색 재료의 사용시 색조가 변경될 수 있으므로, 하전 제어제는 백색 또는 무색에 가까운 것이 바람직하다. 그의 예로는 트리페닐메탄 염료, 물리브텐산 킬레이트 안료, 로다민 염료, 알콕시 아민, 4차 암모늄 염(불소-변성 4차 암모늄 염 포함), 알킬아미드, 원소 인 또는 그의 화합물, 원소 텅스텐 또는 그의 화합물, 불소 계면활성제, 살리실산의 금속 염 및 살리실산 유도체의 금속 염을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용될 수 있거나 또는 2종 이상 병용 사용될 수 있다.
- [0217] 하전 제어제의 함유량은 결착 수지의 유형을 비롯한 토너 제조 방법 및 분산 방법에 의하여 결정되며, 모호하지

않게 한정되지 않는다. 그럼에도 불구하고, 이는 결착 수지에 대하여 바람직하게는 0.01 질량% 내지 5 질량%, 보다 바람직하게는 0.02 질량% 내지 2 질량%이다. 함유량이 5 질량%를 초과할 경우, 토너의 대전성이 너무 커서 하전 제어제의 효과가 약화되며, 현상 롤러와의 정전 인력이 증가되어 현상제의 감소된 유동성 및 감소된 화상 농도를 초래한다. 함유량이 0.01 질량% 미만인 경우, 대전 상승성 및 대전량이 불충분하여 토너 화상에 영향을 미칠 수 있다.

[0218] <<외첨제>>

[0219] 유동 개선, 대전량 조절 및 전기적 성질 조절의 목적으로 다양한 외첨제를 본 발명의 토너에 첨가할 수 있다. 외첨제는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 실리카 입자, 소수화된 실리카 입자 및 지방산 금속 염(예, 스테아르산아연 및 스테아르산알루미늄); 및 금속 산화물(예, 티타니아, 알루미늄, 산화주석 및 산화안티몬) 또는 그의 소수화된 생성물을 들 수 있다. 이들 중에서, 소수화된 실리카 입자, 티타니아 및 소수화된 티타니아 입자가 바람직하다.

[0220] 소수화된 실리카 입자의 예로는 HDK H2000, HDK H2000/4, HDK H2050EP, HVK21 및 HDK H1303(클라리언트 코포레이션(Clariant Corporation) 제조); 및 R972, R974, RX200, RY200, R202, R805 및 R812(니폰 에어로실 컴파니, 리미티드(Nippon Aerosil Co., Ltd.) 제조)를 들 수 있다. 티타니아 입자의 예로는 P-25(니폰 에어로실 컴파니, 리미티드 제조); STT-30 및 STT-65C-S(티탄 고교 컴파니, 리미티드(Titan Kogyo Co., Ltd.) 제조); TAF-140(후지 티타늄 인더스트리 컴파니, 리미티드(Fuji Titanium Industry Co., Ltd.) 제조); 및 MT-150W, MT-500B, MT-600B 및 MT-150A(테이카 코포레이션(Tayca Corporation) 제조)를 들 수 있다. 소수화된 산화티타늄 입자의 예로는 T-805(니폰 에어로실 컴파니, 리미티드 제조); STT-30A, STT-65S-S(티탄 고교 컴파니, 리미티드 제조); TAF-500T, TAF-1500T(후지 티타늄 인더스트리 컴파니, 리미티드 제조); MT-100S, T-100T(테이카 코포레이션 제조); 및 IT-S(이시하라 산교 가이샤, 리미티드(Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.) 제조)를 들 수 있다.

[0221] 소수화된 실리카 입자, 소수화된 티타니아 입자 및 소수화된 알루미늄 입자는 친수성 입자를 실란 커플링제, 예컨대 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란 및 옥틸트리메톡시실란으로 처리하여 얻을 수 있다. 소수화제의 예로는 실란 커플링제, 예컨대 디알킬 2할로젠화 실란, 트리알킬 할로젠화 실란, 알킬 트리할로젠화 실란 및 헥사알킬 디실라잔, 실릴화제, 불소화 알킬 기를 갖는 실란 커플링제, 유기 티타네이트 커플링제, 알루미늄 커플링제, 실리콘 오일 및 실리콘 바니쉬를 들 수 있다.

[0222] 무기 입자의 1차 입자는 바람직하게는 1 nm 내지 100 nm, 보다 바람직하게는 3 nm 내지 70 nm의 평균 입경을 갖는다. 평균 입경이 1 nm 미만인 경우, 무기 입자는 토너에 매립되며, 그의 기능은 효과적으로 나타날 수 없다. 100 nm를 초과할 경우, 정전 잠상 지지 부재의 표면에 불균일하게 균형을 형성할 수 있다. 외첨제로서, 무기 입자를 사용할 수 있으며, 소수화된 무기 입자는 병용 사용될 수 있으며, 20 nm 이하의 그의 1차 입자의 평균 입경을 갖는 소수화된 무기 입자 중 2종 이상 및, 30 nm 이상의 평균 입경을 갖는 무기 입자 중 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 무기 입자는 20 m²/g 내지 500 m²/g의 BET 비표면적을 갖는 것이 바람직하다.

[0223] 외첨제의 첨가량은 바람직하게는 0.1 질량% 내지 5 질량%, 보다 바람직하게는 0.3 질량% 내지 3 질량%이다.

[0224] 수지 입자는 또한 외첨제로서 첨가될 수 있다. 수지 입자의 예로는 소프-프리 유화 중합, 현탁 중합 또는 분산 중합에 의하여 얻은 폴리스티렌; 메타크릴산 에스테르 또는 아크릴산 에스테르의 공중합체; 축중합체, 예컨대 실리콘, 벤조구안아민 및 나일론; 및 열 경화성 수지의 중합체 입자를 들 수 있다. 이들 수지 입자를 병용 사용하여 토너의 대전성이 향상될 수 있으며, 역대전 토너는 감소될 수 있으며, 배경 번짐이 감소될 수 있다. 토너에 대한 수지 입자의 첨가량은 바람직하게는 0.01 질량% 내지 5 질량%, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 내지 2 질량%이다.

[0225] <<유동 개선제>>

[0226] 토너 입자가 유동 개선제로 표면 처리되는 경우, 토너 입자의 표면의 소수성이 개선되며, 유동성이 감소되며, 대전성은 고습 환경하에서조차 억제될 수 있다.

[0227] 유동 개선제의 예로는 실란 커플링제, 실릴화제, 불소화 알킬 기를 포함하는 실란 커플링제, 유기 티타네이트 커플링제, 알루미늄 커플링제, 실리콘 오일 및 변성 실리콘 오일을 들 수 있다.

[0228] <<클리닝성 개선제>>

[0229] 클리닝성 개선제를 토너에 첨가할 경우, 전사후 광전도체 또는 1차 전사 매체에 잔존하는 현상제를 쉽게 제거할

수 있다.

- [0230] 클리닝성 개선제의 예로는 스테아르산아연 및 스테아르산칼슘을 비롯한 지방산, 예컨대 스테아르산의 금속 염; 및 메틸 메타크릴레이트 입자 또는 폴리스티렌 입자의 소프-프리 유화 중합에 의하여 얻은 수지 입자를 들 수 있다. 수지 입자는 좁은 입자 크기 분포 및 $0.01\ \mu\text{m}$ 내지 $1\ \mu\text{m}$ 의 부피-평균 입경을 갖는 것이 바람직하다.
- [0231] <<자성 물질>>
- [0232] 자성 물질은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 철 분말, 마그네 타이트 및 페라이트를 들 수 있다. 이들 중에서, 백색 자성 물질이 색상면에서 바람직하다.
- [0233] [중량 평균 분자량]
- [0234] 토너의 테트라히드로푸란(THF) 가용분의 중량 평균 분자량은 20,000 내지 60,000이라면 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 바람직하게는 30,000 내지 50,000, 보다 바람직하게는 35,000 내지 45,000이다. 너무 큰 분자량을 갖는 결착 수지 전체는 정착성이 저하되어 외부 스트레스로 인하여 정착후 낮은 광택도 및 화상 손실을 초래하므로 60,000을 초과하는 중량 평균 분자량은 바람직하지 않다. 다수의 고-분자량 성분이 존재하더라도 토너 용융 중의 내부 응집력은 감소되어 핫 오프셋 및 정착 부재에서의 종이 말림이 발생하므로 20,000 미만의 중량 평균 분자량도 또한 바람직하지 않다.
- [0235] [고-분자량 성분의 양]
- [0236] 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의하여 측정된 분자량 분포에서 100,000 이상의 분자량을 갖는 성분의 피크 면 적으로서 5.0% 이상을 포함한다면 토너의 테트라히드로푸란 가용분은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 바람직하게는 7.0% 이상, 보다 바람직하게는 9.0% 이상을 포함한다. 그의 상한은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있으며, 바람직하게는 25.0% 이하이다.
- [0237] 100,000 이상의 분자량을 갖는 성분을 5.0% 이상 포함하면, 용융후 토너의 유동성 및 점탄성은 온도-의존성이 적어지며, 정착 중 토너의 유동성 및 점탄성에서의 상당한 차이가 열을 쉽게 전달하는 얇은 종이 및 열을 쉽게 전달하지 않는 두꺼운 종이 사이에서 발생하게 된다. 그래서, 정착 장치에서는 일정한 온도 및 일정한 속도에서 정착이 가능하다. 100,000의 분자량을 갖는 성분의 함유량이 5.0% 미만인 경우, 용융후 토너의 유동성 및 점탄성은 대개 온도에 의존하여 변동된다. 그래서, 얇은 종이의 정착시, 예를 들면 토너는 지나치게 변형되어 정착 부재로의 부착 면적이 증가된다. 그 결과, 토너는 정착 부재로부터 이형되지 않을 수 있어서 종이 말림이 발생한다.
- [0238] 게다가, 토너의 테트라히드로푸란 가용분은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의하여 측정된 분자량 분포에서 250,000 이상의 분자량을 갖는 성분의 피크 면적으로서 0.5% 이상을 포함하는 것이 바람직한데, 이는 얇은 종이와 두꺼운 종이 사이의 광택도 차이가 감소되기 때문이다.
- [0239] 본 발명에서, 토너의 테트라히드로푸란 가용분뿐 아니라, 수지의 분자량 분포 및 중량 평균 분자량(M_w)은 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 측정 장치(예, HLC-8220GPC, 토소 코포레이션(Tosoh Corporation) 제조)를 사용하여 측정할 수 있다. 컬럼으로서, TSK-GEL SUPER HZM-H 15 cm 3개 사용하였다. 측정하고자 하는 수지를 테트라히드로푸란(THF)(안정화제 포함, 와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 리미티드(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 제조)에 용해시켜 0.15 질량% 용액을 형성한다. $0.2\ \mu\text{m}$ 필터를 사용하여 용액을 여과하고, 그의 여과액을 샘플로서 사용한다. $100\ \mu\text{l}$ 의 THF 샘플 용액을 측정 장치에 주입하여 $0.35\ \text{ml/min}$ 의 유속에서 40°C 의 온도를 갖는 환경에서 측정을 실시한다.
- [0240] 단일분산 폴리스티렌 표준 샘플에 의하여 형성된 보정 곡선을 사용하여 분자량을 계산한다. 표준 폴리스티렌 샘플로서, 쇼와 덴코 가부시키키가이샤(Showa Denko K.K.)가 제조한 쇼덱스 스탠다드(SHOWDEX STANDARD) 시리즈 및 톨루엔을 사용한다. 하기 3종의 단일분산 폴리스티렌 표준 샘플의 THF 용액을 생성하고, 상기 조건으로 측정을 실시하고, 단일분산 폴리스티렌 표준 샘플의 광 산란 분자량으로서 피크 상부의 보유 시간으로 보정 곡선을 생성한다.
- [0241] 용액 A: S-7450: 2.5 mg; S-678: 2.5 mg; S-46.5: 2.5 mg; S-2.90: 2.5 mg; THF: 50 ml.
- [0242] 용액 B: S-3730: 2.5 mg; S-257: 2.5 mg; S-19.8: 2.5 mg; S-0.580: 2.5 mg; THF: 50 ml.
- [0243] 용액 C: S-1470: 2.5 mg; S-112: 2.5 mg; S-6.93: 2.5 mg; 톨루엔: 2.5 mg; THF: 50 ml.

- [0244] 검출기로서, RI(굴절율) 검출기를 사용한다.
- [0245] 100,000 이상의 분자량을 갖는 성분의 비율은 100,000의 분자량과 GPC 측정에 의한 적분 분자량 분포 곡선의 교차로부터 계산할 수 있다.
- [0246] 250,000 이상의 분자량을 갖는 성분의 비율은 250,000의 분자량과 GPC 측정에 의한 적분 분자량 분포 곡선의 교차로부터 계산할 수 있다.
- [0247] 상기 기재된 분자량 분포를 갖는 결착 수지를 포함하는 토너를 얻기 위한 방법의 예로는 상이한 분자량 분포를 갖는 수지 2종 이상을 병용 사용하는 방법; 및 중합 중에 분자량 분포를 조절한 수지의 사용 방법을 들 수 있다.
- [0248] 상이한 분자량 분포를 갖는 2종 이상의 수지를 병용 사용시, 비교적 높은 분자량 및 비교적 낮은 분자량을 갖는 2종 이상의 수지를 사용한다. 고 분자량을 갖는 수지로서, 커다란 분자량을 미리 갖는 수지를 사용할 수 있거나 또는, 토너의 제조 방법에서 그의 말단에서 이소시아네이트 기를 포함하는 변성 수지를 신장시켜 고-분자량 바디를 형성할 수 있다. 후자의 경우는 고-분자량 바디가 토너 중에 균일하게 존재하도록 한다. 그래서, 유기 매체 중에 결착 수지를 용해시키는 단계를 포함하는 제조 방법의 경우, 그의 용해는 고 분자량을 미리 갖는 수지보다 더 용이하므로 바람직하다.
- [0249] 분자량 분포를 중합 중에 제어한 수지를 사용할 경우, 그러한 수지를 얻는 방법으로서, 예를 들면 분자량 분포는 2작용성 단량체 이외에 상이한 수의 작용기를 갖는 단량체 소량을 첨가하여 분자량 분포를 확장시킬 수 있으나, 단, 중합의 형태는 축중합, 중첨가 또는 부가 축합이다. 상이한 수의 작용기를 갖는 단량체로서, 3 이상의 작용성 단량체 및 모노-작용성 단량체가 존재한다. 그러나, 3 이상의 작용성 단량체의 사용은 분지형 구조를 생성하며, 결정화도를 갖는 수지를 사용하는 경우 결정 구조를 형성하는 것이 곤란할 수 있다. 1작용성 단량체를 사용하므로써, 중합 반응은 1작용성 단량체에 의하여 종료된다. 이에 의하여, 2종 이상의 수지를 사용하는 경우, 중합 반응이 부분적으로 진행되어 고-분자량 성분을 형성하면서 저-분자량 수지를 생성한다.
- [0250] 1-작용성 단량체의 예로는 모노올, 모노카르복실산 및 모노아민 화합물을 들 수 있다.
- [0251] 모노올의 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 2-에틸헥산올, 노나놀, 데칸올, 운데칸올, 라우릴 알콜, 미리스틸 알콜, 팔미틸 알콜, 스테아릴 알콜, 도코사놀, 에이코사놀, 페놀 및 그의 치환 생성물, 1-나프톨, 2-나프톨, 벤질 알콜 및 그의 치환 생성물, 시클로펜탄올, 시클로헥산올, 아다만타놀 및 콜레스테롤 및 그의 치환 생성물을 들 수 있다.
- [0252] 모노카르복실산의 예로는 포름산, 아세트산, 부티르산, 발레르산, 이소발레르산, 카프로산, 2-에틸헥사노산, 헵타노산, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미리스탄산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산, 베헨산, 세로트산, 몬탄산, 트리아콘탄산, 벤조산 및 그의 치환 생성물 및 벤질 산 및 그의 치환 생성물을 들 수 있다.
- [0253] 모노아민 화합물의 예로는 알킬 아민, 예컨대 메틸아민, 디메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 프로필아민, 디프로필아민, 부틸아민, 디부틸아민, 헥실아민, 옥틸아민, 2-에틸헥실아민, 데실아민, 라우릴아민, 미리스틸 아민, 팔미틸 아민, 스테아릴 아민 및 베헤닐 아민; 아미노산, 예컨대 글리신, α -알라닌, β -알라닌, 아르기닌, 아스파라긴, 아스파르트산, 시스테인, 글루타민, 글루탐산, 히스티딘, 이소류신, 류신, 리신, 메티오닌, 페닐알라닌, 프롤린, 세린, 트레오닌, 트립토판, 티로신 및 발린; 방향족 아미노산, 예컨대 아닐린, 벤질아민, o-아니시딘, m-아니시딘, p-아니시딘, o-톨루이딘, m-톨루이딘 및 p-톨루이딘을 들 수 있다.
- [0254] [결정 구조의 양[C/(A+C)]]
- [0255] X선 회절 장치에 의하여 얻은 토너의 회절 스펙트럼에서, 비-결정 구조로부터 유래하는 스펙트럼의 (C) 및 (A) 적분 강도의 합에 대한 결정 구조로부터 유래하는 스펙트럼의 (C) 적분 강도의 비 $[C/(A+C)]$ 는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 정작성 및 내열 보존성 모두를 얻는 점에서 바람직하게는 0.13 이상이며, 보다 바람직하게는 0.20 이상, 추가로 보다 바람직하게는 0.30 이상, 특히 바람직하게는 0.45 이상이다. 비 $[C/(A+C)]$ 가 0.13 미만인 경우, 결정성 수지로서의 성질이 감소되므로 저온 정작성 및 내열 보존성 모두를 얻는 것은 곤란할 수 있다. 보다 바람직한 범위내의 비 $[C/(A+C)]$ 는 저온 정작성 및 내열 보존성 모두를 얻는데 이롭다.
- [0256] 게다가, 첨가제의 정도로 결정성 수지 또는 왁스를 포함하는 지금까지 공지된 토너는 약 0.10 미만의 비를 갖는다.

- [0257] 비 $[C/(A+C)]$ 는 토너에서의 결정화 부위의 양(토너의 주성분으로서 작용하는 결정화 부위의 양)을 나타내는 지수이며, 이는 X선 회절 측정에 의하여 얻은 회절 스펙트럼에서 비-결정 구조로부터 유래하는 할로에 대한 결착 수지의 결정 구조로부터 유래하는 주요 회절 피크의 면적비이다.
- [0258] X선 회절 측정은 2-차원 검출기가 장착된 X선 회절계(GADDS를 갖는 D8 DISCOVER, 브루커(Bruker) 제조)를 사용하여 실시할 수 있다.
- [0259] 측정을 위한 모세관으로서, 0.70 mm의 직경을 갖는 마크 시험관(린데만(Lindemann) 유리)을 사용한다. 측정을 위한 모세관의 상부까지 샘플을 채운다. 또한, 샘플이 채워지면 태핑을 실시하고, 여기서 태핑의 수는 100이다.
- [0260] 상세한 측정 조건은 하기 기재한다.
- [0261] 시험관 전류: 40 mA
- [0262] 시험관 전압: 40 kV
- [0263] 측각계 2θ 축: 20.000°
- [0264] 측각계 ω 축: 0.0000° :
- [0265] 측각계 ϕ 축: 0.0000° :
- [0266] 검출기 거리: 15 cm (광각 측정)
- [0267] 측정 범위: $3.2 \leq 2\theta(^{\circ}) \leq 37.2$:
- [0268] 측정 시간: 600 sec
- [0269] 1 mm의 직경의 핀홀을 갖는 시준기를 입사 광학계에 사용하였다. 얻은 2-차원 데이터를 제공된 소프트웨어로 적분하고(x-축에서 3.2° 내지 37.2° 에서), 회절 강도 및 2θ 의 1-차원 데이터로 변환한다. 얻은 X선 회절 측정 결과에 기초하여 비 $(C)/((C)+(A))$ 의 계산 방법을 하기에 설명한다.
- [0270] X선 회절 측정에 의하여 얻은 회절 스펙트럼의 예는 도 1a 및 도 1b에 도시한다. 가로축은 2θ 를 나타내며, 세로축은 X선 회절 강도를 나타내며, 둘다는 직선축이다. 도 1a의 X선 회절 스펙트럼 A에서, $2\theta=21.3^\circ$ (P1) 및 24.2° (P2)에서 주요 피크가 존재하며, 할로(h)는 이들 2개의 피크를 포함하는 넓은 범위내에서 관찰된다. 여기서, 주요 피크는 결정 구조로부터 유래하며, 할로는 비-결정 구조로부터 유래한다.
- [0271] 이러한 2개의 주요 피크 및 할로는 가우스 함수로 나타낸다($f_{p1}(2\theta)$, $f_{p2}(2\theta)$, $f_h(2\theta)$)는 주요 피크 P1, 주요 피크 P2 및 할로를 각각 나타냄):
- [0272] <수학식 A(1)>
- [0273] $f_{p1}(2\theta)=a_{p1} \exp[-(2\theta-b_{p1})^2/(2c_{p1}^2)]$
- [0274] <수학식 A(2)>
- [0275] $f_{p2}(2\theta)=a_{p2} \exp[-(2\theta-b_{p2})^2/(2c_{p2}^2)]$
- [0276] <수학식 A(3)>
- [0277] $f_h(2\theta)=a_h \exp[-(2\theta-b_h)^2/(2c_h^2)]$
- [0278] 이들 함수의 합인 하기 수학식 A(4)는 X선 회절 스펙트럼 A 전체의 피팅 함수 F로 간주하며(도 1b에 도시함), 최소 자승법에 의한 피팅을 실시한다:
- [0279] <수학식 A(4)>
- [0280] $f(2\theta)=f_{p1}(2\theta)+f_{p2}(2\theta)+f_h(2\theta)$
- [0281] 9종의 피팅 변수, 즉 a_{p1} , b_{p1} , c_{p1} , a_{p2} , b_{p2} , c_{p2} , a_h , b_h 및 c_h 가 존재한다. 피팅을 위한 이들 변수의 초기값으로서, X선 회절의 피크 위치는 b_{p1} , b_{p2} 및 b_h (도 1a의 예에서, $b_{p1}=21.3$, $b_{p2}=24.2$ 및 $b_h=22.5$ 임)에 대하여 설정하며, 적절한 값은 기타 변수에 대하여 입력하여 2종의 주요 피크 및 할로가 X선 회절 스펙트럼과 가능한한 일치

하도록 한다. 피팅은 마이크로소프트 코퍼레이션(Microsoft Corporation)이 제조한 엑셀(Excel) 2003의 문제해결기를 사용하여 실시할 수 있다.

[0282] 피팅후 2종의 주요 피크(P1, P2)에 해당하는 각각의 가우스 함수 $f_{p1}(2\theta)$, $f_{p2}(2\theta)$ 및 할로에 해당하는 가우스 함수 $f_h(2\theta)$ 의 적분 면적(S_{p1} , S_{p2} , S_h)으로부터, 결정화 부위의 양을 나타내는 지표로서 비 $[C/(A+C)]$ 는 $(S_{p1}+S_{p2})$ 를 (C)로 하고, (S_h)를 (A)로 하여 계산할 수 있다.

[0283] [혼합 용액 불용분]

[0284] 테트라히드로푸란 및 에틸 아세테이트의 혼합 용액(테트라히드로푸란/에틸 아세테이트=50/50 (질량비))에 대한 토너의 불용분은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 바람직하게는 5.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10.0 질량% 이상이다. 그의 상한은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 바람직하게는 25.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20.0 질량% 이하이다. 불용분이 5.0 질량% 미만인 경우, 내열 보존성이 저하될 수 있으며, 오프셋이 정착시, 특히 고온에서의 정착시 발생할 수 있다. 보다 바람직한 범위내의 불용분은 저온 정착성 및 내열 보존성 모두를 얻는데 있어서 이롭다.

[0285] 여기서, 테트라히드로푸란 및 에틸 아세테이트의 혼합 용액(테트라히드로푸란/에틸 아세테이트=50/50 (질량비))은 (약 20,000 이상의 분자량을 갖는) 토너 중의 고-분자량 성분을 거의 용해시키지 못하며, 그보다 낮은 분자량을 갖는 저-분자량 성분을 쉽게 용해시킨다. 그래서, 상기 혼합 용액을 사용하여 토너를 처리하여 증가된 농도의 고-분자량 수지 성분을 사용하여 샘플을 생성할 수 있다.

[0286] 불용물 함유물은 토너 0.4 g을 테트라히드로푸란 (THF) 및 에틸 아세테이트의 혼합 용액(질량 기준으로 50:50의 혼합비) 40 g에 첨가하고, 이를 20 분 동안 진탕시키고, 원심분리에 의하여 비-가용물 함유물을 침전시키고, 상청액을 제거하고, 나머지를 진공 건조시켜 얻을 수 있다.

[0287] [흡열량의 비 $[\Delta H(H)/\Delta H(T)]$]

[0288] 토너의 시차 주사 열량계에서의 흡열량 $[\Delta H(T), (J/g)]$ 의 비 $[\Delta H(H)/\Delta H(T)]$ 및 테트라히드로푸란 및 에틸 아세테이트의 혼합 용매[테트라히드로푸란/에틸 아세테이트=50/50(질량비)]에 대한 불용물 함유물의 시차 주사 열량계에서의 흡열량 $[\Delta H(H), (J/g)]$ 은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 바람직하게는 0.20 내지 1.25이다.

[0289] 흡열량은 예를 들면 시차 주사 열량계(TA-60WS 및 DSC-60(시마즈 코퍼레이션 제조))를 사용하여 측정할 수 있다. 용해열의 최대 피크 온도의 측정을 실시한 샘플을 10°C/min의 가열 속도로 20°C로부터 150°C로 가열한 후, 10°C/min의 냉각 속도로 0°C로 냉각시키고, 다시 10°C/min의 가열 속도에서 가열하고, 흡열-발열 변화를 측정한다. 열류를 온도에 대하여 플롯하고, 제2의 온도 증가에서의 흡열량을 평가한다.

[0290] 비 $[\Delta H(H)/\Delta H(T)]$ 는 고-분자량 성분에서의 결정 구조 및 전체 결정 수지의 결정 구조의 비를 나타낸다.

[0291] 고-분자량 성분은 바람직하게는 전체 결정 수지에 근접한 수지 구조를 가지며, 결정 수지가 결정화도를 가질 경우, 고-분자량 성분이 유사하게 결정화도를 갖는 것이 바람직하다. 다른 한편으로, 고-분자량 성분이 대개 기타 수지 성분과 상이한 경우, 고-분자량 성분은 씨-아일랜드 상태로 층 분리가 쉽게 발생되어 전체 토너에 대한 점탄성 및 응집력의 개선에 대한 기여는 예상될 수 없다.

[0292] 바람직한 범위내의 비 $[\Delta H(H)/\Delta H(T)]$ 는 토너 중의 수지의 저-분자량 성분 및 고-분자량 성분이 더욱 균일하게 존재하여 토너 입자 중의 변동이 적게 되므로 균일한 대전성의 관점에서 이롭다.

[0293] [용해열의 최대 피크 온도 및 용해열 양]

[0294] 시차 주사 열량계(DSC)에 의하여 측정된 제2의 온도 증가에서의 용해열의 최대 피크 온도 및 흡열량 $[\Delta H(T), (J/g)]$ 은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 최대 피크 온도 및 제2의 온도 증가에서의 용해열 양 $[\Delta H(T), (J/g)]$ 은 바람직하게는 각각 50°C 내지 70°C 및 30 J/g 내지 75 J/g이다.

[0295] 최대 피크 온도는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 보다 바람직하게는 55°C 내지 68°C, 특히 바람직하게는 58°C 내지 65°C이다. 토너의 용해열의 최대 피크 온도가 50°C 미만인 경우, 토너의 블로킹이 고온 환경에서 발생되기 쉽다. 70°C를 초과할 경우, 저온 정착성이 발생하기가 곤란하게 된다.

[0296] 토너의 흡열량 $[\Delta H(T), (J/g)]$ 은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 보다 바람직하게는 45 J/g 내지 70 J/g, 특히 바람직하게는 50 J/g 내지 60 J/g이다. 토너의 흡열량 $[\Delta H(T),$

(J/g)]이 30 J/g 미만인 경우, 토너는 결정 구조를 갖는 감소된 부분 및 감소된 샤프 멜트성을 지녀서 내열 보존성 및 저온 정착성의 균형을 이루기가 곤란하게 된다. 75 J/g을 초과할 경우, 토너의 용융 및 정착에 필요한 에너지가 증가되며, 정착성이 정착 장치에 의존하여 저하될 수 있다.

[0297] 수지와 유사하게, 토너의 용해열의 최대 피크 온도는 시차 주사 열량계(예를 들면 TA-60WS 및 DSC-60(시마즈 코포레이션 제조))를 사용하여 측정할 수 있다. 우선, 용해열의 최대 피크 온도를 측정하기 위한 샘플을 10℃/min의 가열 속도에서 20℃로부터 150℃로 가열한 후, 10℃/min의 냉각 속도에서 0℃로 냉각시킨 후, 10℃의 가열 속도에서 가열하고, 흡열-발열 변화를 측정한다. "흡열-발열 변화"를 "온도"에 대하여 플롯하고, 용해열의 최대 피크에 해당하는 온도를 제2의 온도 증가에서의 용해열의 최대 피크 온도로서 구한다. 또한, 최대 피크 온도를 갖는 흡열 피크의 흡열량을 제2의 온도 증가에서의 흡열량으로서 정의한다.

[0298] [저장 탄성을 $G'(70)$, 저장 탄성을 $G'(160)$]

[0299] 70℃에서의 토너의 저장 탄성을 $G'(70)$ (Pa)은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 바람직하게는 1.0×10^4 Pa 내지 5.0×10^5 Pa, 보다 바람직하게는 1.0×10^4 Pa 내지 1.0×10^5 Pa, 특히 바람직하게는 5.0×10^4 Pa 내지 1.0×10^5 Pa이다. 저장 탄성을 $G'(70)$ 이 1.0×10^4 Pa 미만인 경우, 정착된 화상이 서로 부착되는 블로킹 현상은 정착된 화상의 연속 출력후 발생하기 쉽다. 5.0×10^5 Pa를 초과하는 경우, 토너의 용융 성질은 저온 영역에서 감소되며, 정착된 화상은 감소된 광택도를 갖는 경향이 있다.

[0300] 160℃에서의 토너의 저장 탄성을 $G'(160)$ (Pa)은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 바람직하게는 1.0×10^3 Pa 내지 5.0×10^4 Pa, 보다 바람직하게는 1.0×10^3 Pa 내지 1.0×10^4 Pa, 특히 바람직하게는 5.0×10^3 Pa 내지 1.0×10^4 Pa이다. 저장 탄성을 $G'(160)$ 이 1.0×10^3 Pa 미만인 경우, 내향-오프셋성이 저하되는 경향이 있다. 5.0×10^4 Pa를 초과하는 경우, 정착된 화상은 광택도가 감소되는 경향이 있다.

[0301] 또한, 저장 탄성을 $G'(70)$ (Pa)은 1.0×10^4 내지 5.0×10^5 이고, 저장 탄성을 $G'(160)$ (Pa)은 1.0×10^3 내지 5.0×10^4 인 것이 바람직하다. 상기 범위내의 저장 탄성을 $G'(70)$ 및 저장 탄성을 $G'(160)$ 은 화상을 저온에서 정착시 화상이 박리되는 것을 억제하며, 화상을 고온에서 정착시 토너가 정착 부재에 오프셋되는 것을 보다 효과적으로 억제할 수 있어서 교반 스트레스 내성을 개선시킬 수 있다.

[0302] 토너의 동적 점탄 특성(저장 탄성을 G' 및 손실 탄성을 G'')은 동적 점탄성 측정 장치(예를 들면, ARES(티에이 인스트루먼트즈, 인코포레이티드 제조))를 사용하여 측정될 수 있다. 1 Hz의 주파수하에서 측정한다. 8 mm의 직경 및 1 mm 내지 2 mm의 두께를 갖는 펠릿으로 샘플을 형성하고, 8 mm의 직경을 갖는 평행판에 정착시킨 후, 이를 40℃에서 안정화시키고, 1 Hz(6.28 rad/s)의 주파수 및 0.1%의 변형량(변형량 제어 모드)으로 2.0℃/min의 가열 속도에서 200℃로 가열하고, 측정을 실시한다.

[0303] [토너의 THF-가용분 중의 N 원소의 함유량]

[0304] 토너의 THF 가용분 중의 CHN 분석에서 N 원소의 함유량은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 바람직하게는 0.3 질량% 내지 2.0 질량%, 보다 바람직하게는 0.5 질량% 내지 1.8 질량%, 특히 바람직하게는 0.7 질량% 내지 1.6 질량%이다. N 원소의 함유량이 2.0 질량%를 초과할 경우, 용융 상태의 토너는 지나치게 높은 점탄성을 갖는다. 그 결과, 정착성, 광택도 및 대전성이 저하될 수 있다. 함유량이 0.3 질량% 미만인 경우, 토너의 저하된 인성으로 인한 화상 형성 장치내에서 응집 및 부재의 오염 또는 용융된 상태의 토너의 감소된 점탄성으로 인한 고온 오프셋가 발생할 수 있다.

[0305] N 원소의 함유량은 우레탄 결합 및 우레아 결합으로부터 유래하는 N 원소의 양이다.

[0306] 본 발명의 N 원소의 함유량은 바리오 마이크로 큐브(VARIO MICRO CUBE)(엘리멘타르 애널리티컬(Elementar Analytical) 제조)를 사용하여 950℃의 연소 퍼니스, 550℃의 환원 퍼니스, 200 ml/min의 헬륨 유속 및 25 ml/min 내지 30 ml/min의 산소 유속의 조건하에서 CHN 동시 측정의 2종의 측정값의 평균값으로서 얻을 수 있다. 여기서, 이러한 측정 방법에 의하여 얻은 N 원소의 함유량이 0.5 질량% 미만인 경우, 추가의 측정은 미량 질소 분석기 ND-100(미츠비시 케미칼 코포레이션(Mitsubishi Chemical Corporation) 제조)을 사용하여 실시한다. 전기 퍼니스(수평 반응기)는 800℃의 열 분해 부분 및 900℃의 촉매 부분에서의 온도를 가지며, 300 ml/min의 O_2

주요 유속, 400 ml/min의 Ar 유속 및 Low의 감도의 측정 조건으로 피리딘 표준 용액으로 생성된 보정 곡선을 사용하여 정량을 실시한다.

- [0307] 여기서, 토너의 THF 가용분은 5 g의 토너를 속슬레 추출기에 넣고, 20 시간 동안 70 ml의 THF를 사용하여 추출을 실시하고, 감압하에서 가열하여 THF를 제거하여 미리 얻을 수 있다.
- [0308] [우레아 결합]
- [0309] 정착 중의 토너의 개선된 인성 및 내오프세트성의 효과가 소량의 우레아 결합으로도 예상할 수 있으므로 우레아 결합은 토너 중의 THF 가용분으로 존재하는 것이 중요하다.
- [0310] 토너의 THF 가용분 중의 우레아 결합의 존재는 ^{13}C -NMR을 사용하여 분석할 수 있다.
- [0311] 구체적으로, 분석은 하기와 같이 실시한다. 분석하고자 하는 2 g의 샘플을 0.1 mol/l의 농도를 갖는 수산화칼륨의 메탄올 용액 200 ml에 침지시키고 그리고 50℃에서 24 시간 동안 방치한 후, 용액을 제거하고, 그의 pH가 중성이 될 때까지 잔류물을 이온 교환수로 추가로 세정하고, 나머지 고체를 건조시킨다. 건조후 샘플을 100 mg/0.5 ml의 농도로 디메틸아세트아미드(DMAc) 및 중수소화 디메틸 술폭시드(DMSO-d₆)(9:1의 부피비를 가짐)의 혼합 용매와 함께 첨가한다. 이를 우선 70℃에서 12 시간 내지 24 시간 동안 용해시킨 후, 50℃로 그리고 ^{13}C -NMR 측정을 실시한다. 여기서, 측정 주파수는 125.77 MHz이고, 1H₆₀° 펄스는 5.5 μs이고, 기준 물질은 0.0 ppm의 테트라메틸실란(TMS)이다.
- [0312] 샘플 중의 우레아 결합의 존재는 조제품으로서 폴리우레아의 우레아 결합의 카르보닐 탄소로부터 유래하는 신호의 화학적 이동이 관찰되는지의 여부와는 상관 없이 확인한다. 카르보닐 탄소의 화학적 이동은 일반적으로 150 ppm 내지 160 ppm에서 관찰된다. 폴리우레아의 일례로서, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI) 및 물의 반응 생성물로서 폴리우레아의 카르보닐 탄소 부근의 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 도 2에 도시한다. 카르보닐 탄소로부터 유래하는 신호는 153.27 ppm에서 관찰된다.
- [0313] [우레탄 결합]
- [0314] 토너의 THF 가용분은 바람직하게는 우레탄 결합을 포함한다. 우레탄 결합은 적외선 흡수 스펙트럼 또는 열분해 기체 크로마토그램-질량 분광학을 사용한 수지 성분 단량체 분석 이외에 우레아 결합에 대한 확인 방법과 유사하게 ^{13}C -NMR을 사용하여 확인할 수 있다.
- [0315] [토너의 체적 저항율(volume resistivity)]
- [0316] 토너의 체적 저항율 R [$\Omega \cdot \text{cm}$]의 상용 대수값은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 마찰 대전에 의하여 토너에 부여된 전하가 현상 및 전사 프로세스에서 토너의 표면에 보유되는 것이므로 10.0 내지 10.6인 것이 바람직하다. 결정성 수지가 우레탄/우레아 결합을 포함할 경우, 이들 작용기는 전하를 누출할 가능성이 있다. 그러나, 결정성 수지의 기계적 강도를 향상시키기 위하여, 결정성 부를 이들 작용기와 결합시키는 것이 바람직하다. 그래서, 상용 대수값이 바람직한 범위내에 있을 경우, 만족스러운 현상 및 전사 성질은 토너 저하 없이 얻을 수 있다. 10.0 미만의 상용 대수값은 전하가 접촉 부재, 예컨대 캐리어, 대전 롤러 및 광전도체로의 누출을 야기한다. 그 결과, 잠상은 충실하게 현상될 수 없거나 또는 전사 전계로 이동될 수 없는 비-전사 토너가 광전도체의 위에 잔존하기 쉽다. 다른 한편으로, 전하를 유지하기 위하여 어느 정도로 높은 저항을 가질 것을 필요로 한다. 그러나, 상용 대수값이 10.6보다 높을 경우, 본 발명의 결정성 수지는 바람직한 현상 및 전사 성질에도 불구하고, 감소된 기계적 강도를 갖는다. 그래서, 장치의 내부 부재와의 접촉 또는 마찰로 인하여 토너의 저하, 예컨대 응집 및 변형이 발생하여 만족스러운 화상을 얻을 수 없다.
- [0317] 여기서, 전기 저항은 우레탄 결합 및 우레아 결합의 존재량에 의존한다. 또한, 대개는 수지에서의 결정성 상태에 의존하며, 결정성이 더 높음에 따라 저항도 증가될 수 있다. 따라서, 기계적 강도를 유지하면서 전기 저항을 상기 범위내로 조절하기 위하여, 중합체에서의 결정성 부의 크기를 증가시키는 것이 효과적이다. 예를 들면, 얻은 토너를 적절한 조건하에서 열 처리에 의한 결정 성장으로 처리하고, 제조 조건, 예컨대 가열 온도 및 가열 시간을 조절하는 방법이 있다. 또한, 결정을 성장시키기에 적절한 물질(예, 미세 저-분자 결정성 유기 화합물, 미세 무기 입자, 금속 산화물 및 무기 염)을 먼저 토너에 포함시키는 것이 효과적이다.
- [0318] [토너의 체적 저항율의 측정 방법]
- [0319] 토너의 체적 저항율 R [$\Omega \cdot \text{cm}$]의 상용 대수값 LogR의 측정을 위하여, 3 g의 토너를 40 mm의 직경 및 2 mm의 두

계를 갖는 펠릿으로 성형하여 측정용 샘플을 생성한다(마에카와 테스트 머신 매뉴팩처링 컴파니, 리미티드(Maekawa Testing Machine MFG. Co., Ltd.)가 제조한 가압 장치 BRE-32; 하중 6 MPa 및 가압 시간 1 분). 이를 SE-70 고체-상태 전극(안도 일렉트릭 컴파니, 리미티드(Ando Electric Co., Ltd.) 제조)에 설치하고, TR-10C 유전체 손실 측정기, WBG-9 발진기 및 BDA-9 평형점 검출기(모두 안도 일렉트릭 컴파니, 리미티드 제조)로 이루어진 AC 브릿지 기기를 사용하여 전극 사이에서 1 ㎂의 교류를 인가할 때의 LogR을 측정하여 토너의 LogR을 구한다.

[0320] (토너의 제조 방법)

[0321] 본 발명의 토너의 제조 방법은 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 지금까지 공지된 습식 과립화 방법, 예컨대 용해 현탁법 및 유화 응집법; 및 분쇄법을 들 수 있다. 이들 중에서, 혼련으로 인한 분자 절단 및 고-분자량 수지 및 저-분자량 수지의 균일한 혼련의 곤란성의 관점에서 결착 수지를 혼련시키는 것을 포함하지 않는 제조 방법인 용해 현탁법 및 유화 응집법이 바람직하다. 게다가, 용해 현탁법은 토너 입자 중의 수지의 균일성의 관점에서 특히 바람직하다.

[0322] 대안으로, 상기 토너는 예를 들면 JP-B 제4531076호에 기재된 입자 제조 방법으로 제조될 수 있다. 구체적으로, 이러한 입자 제조 방법에서, 토너 입자를 형성하기 위한 물질을 액체 또는 초임계 상태의 이산화탄소 중에 용해시킨 후, 이산화탄소를 제거하여 토너 입자를 얻는다.

[0323] [용해 현탁법]

[0324] 토너는 하기와 같은 용해 현탁법에 의하여 제조된다.

[0325] 우선, 상기 토너 물질, 예컨대 착색제, 결착 수지 및 이형제를 유기 매체 중에 분산 또는 용해시켜 토너 재료액을 생성한다. 그 다음, 토너 재료액을 계면활성제 및 수지 입자의 존재하에서 수계 매체 중에 유화시켜 입자를 얻는다.

[0326] -유기 매체-

[0327] 유기 용매는 토너 모체 입자의 형성후 쉽게 제거될 수 있으므로 100℃ 미만의 비점을 갖는 휘발물인 것이 바람직하다. 유기 용매의 예로는 톨루엔, 크실렌, 벤젠, 사염화탄소, 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 클로로포름, 모노클로로벤젠, 디클로로에틸리덴, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용될 수 있거나 또는 2종 이상 병용 사용될 수 있다. 이들 중에서, 방향족 용매, 예컨대 톨루엔 및 크실렌, 할로젠화 탄화수소, 예컨대 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄, 클로로포름 및 사염화탄소 및 에틸 아세테이트가 바람직하다. 토너 물질 100 질량부에 대한 유기 용매의 사용량은 일반적으로 0 질량부 내지 300 질량부, 바람직하게는 0 질량부 내지 100 질량부, 보다 바람직하게는 25 질량부 내지 70 질량부이다.

[0328] -수계 매체-

[0329] 수계 매체는 물 단독일 수 있거나 또는 유기 용매, 예컨대 알콜(예, 메탄올, 이소프로필 알콜 및 에틸렌 글리콜), 디메틸포름아미드, 테트라히드로푸란, 셀로솔브(예, 메틸 셀로솔브) 및 저급 케톤(예, 아세톤 및 메틸 에틸 케톤)을 더 포함할 수 있다.

[0330] 토너 재료액 100 질량부에 대하여 수성 용매의 사용량은 일반적으로 50 질량부 내지 2,000 질량부, 바람직하게는 100 질량부 내지 1,000 질량부이다. 사용량이 50 질량부 미만인 경우, 소정의 입경을 갖는 토너 입자는 토너 재료액의 불량한 분산 상태로 인하여 얻을 수 없다. 20,000 질량부를 초과하는 양은 경제적이지 않다.

[0331] -계면활성제, 수지 입자-

[0332] 추가로, 분산제로서 계면활성제 또는 수지 입자의 적절한 첨가는 착색제, 하이브리드 수지 및 이형제의 바람직한 분산을 위한 것이다.

[0333] 계면활성제는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 음이온성 계면활성제, 예컨대 알킬벤젠 술포네이트, α-올레핀 술포네이트 및 포스페이트 에스테르; 알킬아민 염, 아미노 알콜 지방산 유도체, 폴리아민 지방산 유도체 및 이미다졸린을 비롯한 아민 염 타입의 양이온성 계면활성제 및 알킬 트리메틸 암모늄 염, 디알킬 디메틸 암모늄 염, 알킬 디메틸 벤질 암모늄 염, 피리디늄 염, 알킬 이소퀴놀리늄 염 및 염화벤제토늄을 비롯한 4차 암모늄 염 타입의 양이온성 계면활성제; 비이온성 계면활성제, 예컨대 지방산 아미드 유도체 및 다가 알콜 유도체; 및 양쪽성 계면활성제, 예컨대 알라닌, 도테실디(아미노에틸)글리신,

디(옥틸아미노에틸)글리신, N-알킬-N,N-디메틸 암모늄 베타인을 들 수 있다.

- [0334] 또한, 플루오로알킬 기를 갖는 계면활성제, 예컨대 플루오로알킬 기를 갖는 음이온성 계면활성제 및 플루오로알킬 기를 갖는 양이온성 계면활성제의 사용은 그의 매우 소량으로도 효과적이다.
- [0335] 바람직하게 사용할 수 있는 플루오로알킬 기를 갖는 음이온성 계면활성제의 예로는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬 카르복실산 및 그의 금속 염, 이나트륨 퍼플루오로옥탄술포닐글루타메이트, 나트륨 3-[ω -플루오로알킬(C6 내지 C11)옥시]-1-알킬(C3 내지 C4) 술포네이트 및 나트륨 3-[ω -플루오로알카노일(C6 내지 C8)-N-에틸아미노]-1-프로판술포네이트, 플루오로알킬(C11 내지 C20) 카르복실산 및 그의 금속 염, 퍼플루오로알킬(C7 내지 C13) 카르복실산 및 그의 금속 염, 퍼플루오로알킬(C4 내지 C12) 술포산 및 그의 금속 염, 퍼플루오로옥탄 술포산 디에탄올아미드, N-프로필-N-(2-히드록시에틸)퍼플루오로옥탄 술포아미드, 퍼플루오로알킬(C6 내지 C10) 술포아미드 프로필 트리메틸 암모늄 염, 퍼플루오로알킬(C6 내지 C10)-N-에틸술포닐 글리신 염 및 모노퍼플루오로알킬(C6 내지 C16)에틸 포스페이트를 들 수 있다.
- [0336] 상품명으로서, 그의 예로는 서플론(SURFLON) S-111, S-112, S-113(아사히 글라스 컴파니, 리미티드(Asahi Glass Co., Ltd.) 제조); 플루오라드(FLUORAD) FC-93, FC-95, FC-98, FC-129(스미토모 3엠 컴파니, 리미티드(Sumitomo 3M Co., Ltd.) 제조); 유니다인(UNIDYNE) DS-101, DS-102(다이킨 인더스트리즈, 리미티드(Daikin Industries, Ltd.) 제조); 메가페이스(MEGAFACE) F-110, F-120, F-113, F-191, F-812, F-833(다이아이씨 코포레이션(DIC Corporation) 제조); 에프트프(EFTOP) EF-102, 103, 104, 105, 112, 123A, 123B, 306A, 501, 201, 204(토켄 프로덕츠, 컴파니, 리미티드(Tohkem Products Co., Ltd.) 제조); 및 프터젠트(FTERGENT) F-100, F150(네오스 코포레이션(Neos Corporation) 제조)를 들 수 있다.
- [0337] 또한, 플루오로알킬 기를 갖는 양이온성 계면활성제의 예로는 플루오로알킬 기를 갖는 1차, 2차 또는 3차 지방족 아민 산, 지방족 4차 암모늄 염, 예컨대 퍼플루오로알킬(C6 내지 C10)술포아미드 프로필트리메틸암모늄, 벤잘코늄 염, 염화벤제토늄, 피리디늄 염 및 이미다졸리늄 염; 상품명으로서, 서플론 S-121(아사히 글라스 컴파니, 리미티드 제조), 플루오라드 FC-135(스미토모 3엠 컴파니, 리미티드 제조), 유니다인 DS-202(다이킨 인더스트리즈, 리미티드 제조), 메가페이스 F-150, F-824(다이아이씨 코포레이션 제조), 에프트프 EF-132(토켄 프로덕츠, 컴파니, 리미티드 제조) 및 프터젠트 F-300(네오스 코포레이션 제조)을 들 수 있다.
- [0338] -수지 입자-
- [0339] 수지 입자로서, 수성 분산체를 형성하는 수지라면 어떠한 수지도 사용할 수 있으며, 이는 열가소성 수지 및 열경화성 수지일 수 있다.
- [0340] 수지의 예로는 비닐 수지, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 규소계 수지, 페놀성 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 아닐린 수지, 이오노머 수지 및 폴리카르보네이트 수지일 수 있다. 이들은 단독으로 사용될 수 있거나 또는 2종 이상 병용 사용될 수 있다.
- [0341] 이들 중에서, 비닐 수지, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지 및 그의 조합은 미세 구체형 수지 입자의 수성 분산액을 쉽게 얻을 수 있으므로 바람직하다.
- [0342] 비닐 수지는 비닐 단량체가 단독중합 또는 공중합된 중합체이며, 그의 예로는 스티렌-(메트)아크릴 에스테르 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, (메트)아크릴산-아크릴 에스테르 중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-말레산 무수물 공중합체 및 스티렌-(메트)아크릴산 공중합체를 들 수 있다.
- [0343] 수지 입자는 바람직하게는 5 nm 내지 200 nm, 보다 바람직하게는 20 nm 내지 300 nm의 평균 입경을 갖는다. 무기 화합물 분산제, 예컨대 인산3칼슘, 탄산칼슘, 산화티타늄, 콜로이드성 실리카 및 히드록시아파타이트도 또한 사용할 수 있다.
- [0344] -분산제-
- [0345] 수지 입자 및 무기 화합물 분산제와 병용 사용할 수 있는 분산제로서, 분산된 액적을 안정화시키기 위하여 중합체 보호 콜로이드를 사용할 수 있다.
- [0346] 분산제의 예로는 산, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, α -시아노메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 푸마르산, 말레산 및 말레산 무수물; 히드록실 기를 포함하는 (메트)아크릴 단량체, 예컨대 β -히드록시에틸 아크릴레이트, β -히드록시에틸 메타크릴레이트, β -히드록시프로필 아크릴레이트, β -히드록시프로필 메타크릴레이트, γ -히드록시프로필 아크릴레이트, γ -히드록시프로필 메타크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필 아크릴레이트, 3-클

로로-2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 글리세린 모노아크릴레이트, 글리세린 모노메타크릴레이트, N-메틸올 아크릴아미드 및 N-메틸올 메타크릴아미드; 비닐 알콜 또는 비닐 알콜의 에테르, 예컨대 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르 및 비닐 프로필 에테르; 비닐 알콜 및 카르복실기를 포함하는 화합물의 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 및 비닐 부티레이트; 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드 및 그의 메틸올 화합물; 산 염화물, 예컨대 아크릴산 염화물 및 메타크릴산 염화물; 질소-함유 화합물, 예컨대 비닐 피리딘, 비닐 피롤리돈, 비닐 이미다졸 및 에틸렌 이민 및 그의 헤테로시클릭 고리를 포함하는 것의 단독중합체 또는 공중합체; 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 폴리옥시에틸렌 알킬 아민, 폴리옥시프로필렌 알킬 아민, 폴리옥시에틸렌 알킬 아미드, 폴리옥시프로필렌 알킬 아미드, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴페닐 에스테르 및 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에스테르; 및 셀룰로스, 예컨대 메틸 셀룰로스, 히드록시에틸 셀룰로스 및 히드록시프로필 셀룰로스를 들 수 있다.

[0347] [[분산 방법]]

[0348] 분산 방법은 구체적으로 한정되지 않으며, 지금까지 공지된 기기, 예컨대 저속 전단 기기, 고속 전단 기기, 마찰 기기, 고압 제트 기기 및 초음파를 사용할 수 있다. 이들 중에서, 2 μm 내지 20 μm 의 분산체의 입도를 갖도록 하기 위하여 고속 전단 기기가 바람직하다. 고속 전단 분산기를 사용할 경우, 회전 속도는 구체적으로 한정되지 않지만, 일반적으로 1,000 rpm 내지 30,000 rpm, 바람직하게는 5,000 rpm 내지 20,000 rpm이다. 분산 시간은 구체적으로 한정되지 않았으나, 일반적으로 배척체인 경우 0.1 min 내지 5 min이다. 분산 중의 온도는 일반적으로 0℃ 내지 150℃(가압하에서), 바람직하게는 40℃ 내지 98℃이다.

[0349] [[유기 용매의 제거, 세정, 건조]]

[0350] 유기 용매를 제거한 후, 유화된 분산체(반응 생성물)를 세정, 건조시켜 토너 모체 입자를 얻는다.

[0351] 유기 용매를 제거하기 위하여, 전체 계를 층류의 교반 상태로 서서히 가열하여 소정 온도 영역내에서 강한 교반을 제공한 후, 탈용매를 실시한다. 이에 의하여, 스핀들 형상을 갖는 토너 모체 입자를 생성할 수 있다. 산 또는 알칼리 중에 가용성인 물질, 예컨대 인산칼슘을 분산 안정화제로서 사용할 경우, 인산칼슘을 산, 예컨대 염산으로 용해시킨 후 물로 세정하여 토너 모체 입자로부터 인산칼슘을 제거한다. 또한, 이는 작업, 예컨대 효소 분해에 의하여 제거될 수도 있다. 하전 제어제를 얻은 토너 모체 입자에 주입한 후, 무기 입자, 예컨대 실리카 입자 및 산화티타늄 입자를 외첨제로서 부착시켜 토너를 얻는다. 여기서, 하전 제어제의 주입 및 무기 입자의 부착은 지금까지 공지된 방법, 예컨대 믹서를 사용하여 실시된다.

[0352] 균일한 입경에 관하여, 본 발명의 토너의 [부피-평균 입경/수-평균 입경]은 바람직하게는 1.0 내지 1.4, 보다 바람직하게는 1.0 내지 1.3이다. 토너의 부피-평균 입경은 적용예에 의존하여 변경되지만, 일반적으로 이는 바람직하게는 0.1 μm 내지 16 μm 이다. 상한은 보다 바람직하게는 11 μm , 추가로 보다 바람직하게는 9 μm 이고, 하한은 보다 바람직하게는 0.5 μm , 보다 바람직하게는 1 μm 이다. 여기서, 부피-평균 입경 및 수-평균 입경은 멀티사이저(MULTISIZER) III(백맨 쿨터, 인코포레이티드(Beckman Coulter, Inc.) 제조)를 사용하여 유사하게 측정될 수 있다.

[0353] -입경 측정-

[0354] 착색 수지 입자의 부피-평균 입경은 쿨터 카운터(Coulter Counter) 방법에 의하여 측정한다. 측정 장치의 예로는 쿨터 카운터 TA-II, 쿨터 멀티사이저(Coulter Multisizer) II 및 쿨터 멀티사이저 III(모두 백맨 쿨터, 인코포레이티드 제조)을 들 수 있다. 측정 방법을 하기에 기재한다.

[0355] 우선, 0.1 ml 내지 5 ml의 계면활성제(바람직하게는 알킬벤젠 술포네이트)를 분산체로서 100 ml 내지 150 ml의 전해액에 첨가한다. 이러한 경우에서, 전해액은 1차 염화나트륨을 사용하여 생성된 약 1 질량% NaCl 수용액이고, 예를 들면 이소톤(ISOTON)-II(백맨 쿨터, 인코포레이티드 제조)를 사용할 수 있다. 여기서, 2 mg 내지 20 mg의 측정 샘플을 추가로 첨가한다. 샘플이 현탁되어 있는 전해액을 분산 처리로 약 1 min 내지 3 min 동안 초음파 분산기로 처리한다. 어파쳐로서 100 μm 어파쳐를 사용하는 측정 장치를 사용하여 토너 입자 또는 토너의 부피 및 수를 측정하고, 부피 분포 및 수 분포를 계산한다. 얻은 분포로부터, 토너의 부피-평균 입경 및 수-평균 입경을 얻는다.

[0356] 채널로서, 2.00 μm 내지 2.52 μm 미만; 2.52 μm 내지 3.17 μm 미만; 3.17 μm 내지 4.00 μm 미만; 4.00 μm 내지 5.04 μm 미만; 5.04 μm 내지 6.35 μm 미만; 6.35 μm 내지 8.00 μm 미만; 8.00 μm 내지 10.08 μm 미만; 10.08 μm 내지 12.70 μm 미만; 12.70 μm 내지 16.00 μm 미만; 16.00 μm 내지 20.20 μm 미만; 20.20 μm 내지 25.40 μm

미만; 25.40 μm 내지 32.00 μm 미만; 및 32.00 μm 내지 40.30 μm 미만인 13종의 채널을 사용한다. 의도한 입자는 2.00 μm 내지 40.30 μm 미만의 입경을 갖는다.

[0357] [유화 응집법]

[0358] 유화 응집법을 사용한 토너의 제조 방법으로서, 예를 들면 결착 수지 분산체를 착색제 분산체 및 왁스 분산체로 응집 및 용착시켜 토너 슬러리를 얻고, 이를 지금까지 공지된 방법에 의하여 세정 및 여과를 실시한다. 수집된 물질을 건조시켜 토너를 분리한다.

[0359] [분쇄법]

[0360] 분쇄법을 사용한 토너의 제조 방법은 적어도 예를 들면 지금까지 공지된 기법에 의하여 결착 수지, 본 발명의 하전 제어제 및 착색제로 이루어진 토너 조성물의 기계적 혼합 단계, 용융-혼련 단계, 분쇄 단계 및 분급 단계를 포함한다. 이러한 경우에서, 기계적 혼합 단계 및 용융-혼련 단계에서는, 분쇄 또는 분급 단계에서 얻고자 하는 생성물을 제외한 토너를 재사용할 수 있다.

[0361] 기계적 혼합 단계는 교반 블레이드를 갖는 혼합기를 사용하는 통상의 공정하에서 실시할 수 있으며, 구체적으로 한정되지 않는다. 이러한 단계를 완료한 후, 혼합물을 용융-혼련을 위하여 혼련기에 넣는다. 용융-혼련기로써, 1축 또는 2축 연속 혼련기 및 롤밀에 의한 배치 혼련기를 사용할 수 있다. 그의 구체적인 예로는 KTK-모델 2축 압출기(고베 스틸, 리미티드(Kobe Steel, Ltd.)); TEM-모델 압출기(도시바 컴파니, 리미티드(Toshiba Machine Co., Ltd.) 제조); 2축 압출기(케이씨케이 컴파니, 리미티드(KCK Co., Ltd.) 제조); PCM-모델 2축 압출기(이케가이 코포레이션(Ikegai Corporation) 제조); 및 공-혼련기(부스(Buss) 제조)를 들 수 있다. 결착 수지의 분자쇄를 절단하지 않는 조건하에서 용융-혼련을 실시하여야만 한다. 용융-혼련 온도가 결착 수지의 연화점에 비하여 너무 낮을 경우, 분자쇄를 절단한다. 용융-혼련 온도가 너무 높을 경우, 본 발명의 하전 제어제 및 착색제의 분산은 진행하지 않는다. 그래서, 용융-혼련 온도는 수지의 연화 온도에 의하여 적절하게 설정하는 것이 바람직하다.

[0362] 용융-혼련의 단계를 완료한 경우, 용융-혼련된 물질을 분쇄한다. 분쇄 단계에서, 조분쇄에 이어서 미분쇄를 실시하는 것이 바람직하다. 그러한 분쇄법의 예로는 제트 스트림 중에서 충돌판과의 충돌에 의한 분쇄 방법; 제트 스트림 중의 입자 중에서의 충돌에 의한 분쇄 방법; 및 기계적 회전자 및 고정자 사이의 좁은 간극내에서의 분쇄 방법을 들 수 있다. 이러한 단계를 완료한 후, 분쇄된 물질을 원심력을 사용하여 제트 스트림 중에서 분급하고, 소정의 입도를 갖는 토너를 얻을 수 있다.

[0363] (현상제)

[0364] 본 발명의 현상제는 적어도 본 발명의 토너를 포함하며, 적절하게 선택된 기타 성분, 예컨대 캐리어를 더 포함한다. 현상제는 1-성분 현상제 또는 2-성분 현상제일 수 있으나, 이는 정보 처리 속도에서의 최근의 개선에 해당하는 고속 프린터에 사용시 개선된 수명의 관점에서 2-성분 현상제가 바람직하다.

[0365] 토너를 사용한 1-성분 현상제의 경우, 토너를 반복적으로 소비 및 공급할 경우조차 토너의 입도에서는 변동이 적다. 또한, 현상제 지지 부재로서 현상 롤러에 토너의 막을 형성하지 않거나 또는 층 두께 조절 부재, 예컨대 토너를 얇게 하는 블레이드에 토너가 용착되지 않는다. 게다가, 바람직하며 그리고 안정한 현상성 및 화상은 현상 유닛의 장시간 사용(교반)후 얻을 수 있다. 또한, 2-성분 현상제의 경우, 토너를 반복적으로 소비 및 공급하는 경우조차 토너의 입도에서는 변동이 적으며, 현상 유닛의 장시간 교반후 바람직하며 그리고 안정한 현상성을 얻을 수 있다.

[0366] <캐리어>

[0367] 캐리어는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이는 코어 물질 및, 코어 물질을 피복하는 수지층(코팅층)을 포함하는 것이 바람직하다.

[0368] <<캐리어 코어 물질>>

[0369] 코어 물질은 자성 입자를 포함한다면 구체적으로 한정되지 않는다. 그의 바람직한 예로는 페라이트, 마그네타이트, 철 및 니켈을 들 수 있다. 또한, 페라이트에 관하여 수년간 상당히 축진되어온 환경 적응성을 고려하는 경우, 통상의 구리-아연 페라이트 대신에 망간 페라이트, 망간-마그네슘 페라이트, 망간-스트론튬 페라이트, 망간-마그네슘-스트론튬 페라이트 및 리튬 페라이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0370] <<피복층>>

- [0371] 피복층은 적어도 결착 수지를 포함하며, 이는 필요에 따라 기타 성분, 예컨대 무기 입자를 포함한다.
- [0372] -결착 수지-
- [0373] 캐리어의 피복층을 형성하기 위한 결착 수지는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 폴리오레핀(예, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌) 및 그의 변성 생성물, 스티렌, 아크릴 수지, 아크릴로니트릴, 비닐 아세테이트, 비닐 알콜, 염화비닐, 비닐 카르바졸 및 비닐 에테르를 비롯한 가교 공중합체; 오르가노실록산 결합을 포함하는 실리콘 수지 및 그의 변성 생성물(예, 알키드 수지, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 폴리우레탄 및 폴리이미드에 의한 변성 생성물); 폴리이미드; 폴리에스테르; 폴리우레탄; 폴리카르보네이트; 우레아 수지; 멜라민 수지; 벤조구안아민 수지; 에폭시 수지; 이오노머 수지; 폴리이미드 수지; 및 그의 유도체를 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용될 수 있거나 또는 2종 이상 병용 사용될 수 있다. 이들 중에서, 실리콘 수지가 특히 바람직하다.
- [0374] 실리콘 수지는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 일반적으로 공지된 실리콘 수지로부터 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 오르가노실록산 결합으로 이루어진 스트레이트 실리콘 수지 및, 알키드, 폴리에스테르, 에폭시, 아크릴 또는 우레탄에 의하여 변성된 실리콘 수지를 들 수 있다.
- [0375] 스트레이트 실리콘 수지의 시판중인 제품의 예로는 KR271, KR272, KR282, KR252, KR255, KR152(신-에츠 케미칼 컴파니, 리미티드(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 제조); 및 SR2400, SR2405, SR2406(다우 코닝 토레이 컴파니, 리미티드(Dow Corning Toray Co., Ltd.) 제조)를 들 수 있다. 또한, 변성 실리콘 수지의 구체적인 예로는 에폭시-변성 생성물: ES-1001N; 아크릴-변성 실리콘: KR-5208; 폴리에스테르-변성 생성물: KR-5203; 알키드-변성 생성물: KR-206; 우레탄-변성 생성물: KR-305(신-에츠 케미칼 컴파니, 리미티드 제조); 및 에폭시-변성 생성물: SR2115; 및 알키드-변성 생성물: SR2110(다우 코닝 토레이 컴파니, 리미티드 제조)을 들 수 있다.
- [0376] 여기서, 실리콘 수지는 단독으로 사용될 수 있으나, 가교 성분 또는 하전 조절 성분과 병용 사용될 수 있다. 가교 성분의 예로는 실란 커플링제를 들 수 있다. 실란 커플링제의 예로는 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 옥틸트리메톡시실란 및 아미노실란 커플링제를 들 수 있다.
- [0377] -미립자-
- [0378] 미립자는 필요에 따라 피복층에 포함될 수 있다. 미립자는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 지금까지 공지된 물질로부터 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 무기 미립자, 예컨대 금속 분말, 산화주석, 아연 옥사이드, 실리카, 산화티타늄, 알루미늄, 티탄산칼륨, 티탄산바륨 및 붕산알루미늄; 전도성 중합체, 예컨대 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌, 폴리(파라-페닐렌 술폰), 폴리피롤 및 파릴렌; 유기 미립자, 예컨대 카본 블랙을 들 수 있다. 이들은 2종 이상 병용 사용될 수 있다.
- [0379] 게다가, 미립자의 표면은 전도성 처리를 실시할 수 있다. 전도성 처리로서, 예를 들면 미립자의 표면을 알루미늄, 아연, 구리, 니켈, 은, 그의 합금, 산화아연, 산화티타늄, 산화주석, 산화안티몬, 산화인듐, 산화비스무트, 주석으로 도핑된 산화인듐 및 안티몬으로 도핑된 산화주석 및 산화지르코늄을 고용체 또는 용착의 형태로 피복시킨다. 이들 중에서, 산화주석, 산화인듐 또는 주석으로 도핑된 산화인듐을 사용한 전도성 처리 방법이 바람직하다.
- [0380] 캐리어 중의 피복층의 함유량은 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 질량% 내지 10 질량%이다.
- [0381] 피복층의 두께는 바람직하게는 0.1 μm 내지 5 μm , 보다 바람직하게는 0.3 μm 내지 2 μm 이다.
- [0382] 여기서, 피복층의 두께는 예를 들면, FIB(집속 이온 빔)에 의하여 캐리어 단면을 생성한 후 투과형 전자 현미경(TEM) 또는 주사 투과형 전자 현미경(STEM)을 사용하여 50점 이상 캐리어 단면을 관찰하여 구한 막 두께값의 평균값을 계산할 수 있다.
- [0383] [캐리어 피복층의 형성 방법]
- [0384] 캐리어의 위에 피복층을 형성하는 방법은 구체적으로 한정되지 않았으며, 지금까지 공지된 피복층의 형성 방법을 사용할 수 있다. 그의 예로는 결착 수지 및 결착 수지 전구체를 포함하는 상기 기재된 물질을 용해시킨 피복층 용액을 분무법 또는 침지법에 의하여 코어 물질의 표면에 도포하는 방법을 들 수 있다. 피복층 용액을 도포하고 그리고 도포층이 그의 표면에 형성된 캐리어를 가열하여 결착 수지 또는 결착 수지 전구체의 중합 반응을 촉진하는 것이 바람직하다. 피복층을 형성한 후 피복 장치내에서 가열 처리를 연속적으로 실시하거나 또는 대안으로 피복층을 형성한 후 또다른 가열 수단, 예컨대 통상의 전기 퍼니스 및 소성 Kiln에 의하여 실시될 수

있다.

- [0385] 가열 처리의 온도는 피복층에 사용된 구성 물질에 의존하여 변경되므로 무조건적으로 결정될 수 없다. 그럼에도 불구하고, 이는 바람직하게는 120℃ 내지 350℃이고, 특히 바람직하게는 피복층을 구성하는 물질의 분해 온도 미만이다. 여기서, 피복층을 구성하는 물질의 분해 온도는 바람직하게는 약 220℃의 상한을 갖는다. 가열 처리의 시간은 바람직하게는 5 min 내지 120 min이다.
- [0386] [캐리어의 물성]
- [0387] 캐리어는 바람직하게는 10 μm 내지 100 μm , 보다 바람직하게는 20 μm 내지 65 μm 의 부피-평균 입경을 갖는다.
- [0388] 코어 물질 입자의 감소된 균일성으로 인하여 캐리어 부착이 발생할 수 있으므로 10 μm 미만의 캐리어의 부피-평균 입경은 바람직하지 않다. 100 μm 를 초과하는 부피-평균 입경은 화상 세부의 불량한 재현성으로 인하여 미세한 화상을 얻을 없으므로 바람직하지 않다.
- [0389] 부피-평균 입경의 측정 방법은 입도 분포를 측정할 수 있는 장치라면 구체적으로 한정되지 않는다. 예를 들면, 마이크트랙(MICROTRAC) 입도 분포 분석기 모델 HRA9320-X100(니키소 컴파니, 리미티드(Nikkiso Co., Ltd.) 제조)을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0390] 캐리어는 바람직하게는 9 [$\log(\Omega \cdot \text{cm})$] 내지 16 [$\log(\Omega \cdot \text{cm})$], 보다 바람직하게는 10 [$\log(\Omega \cdot \text{cm})$] 내지 14 [$\log(\Omega \cdot \text{cm})$]의 체적 저항율을 갖는다.
- [0391] 9 [$\log(\Omega \cdot \text{cm})$] 미만의 체적 저항율은 비-화상 영역에서 캐리어 부착을 야기하므로 바람직하지 않다. 16 [$\log(\Omega \cdot \text{cm})$]을 초과하는 체적 저항율은 엿지부에서의 화상 농도가 강조되는 이른바 엿지 효과가 현저하게 되므로 바람직하지 않다. 체적 저항율은 필요에 따라 피복층의 두께 및 캐리어의 전도성 입자의 함유량을 조절하여 상기 범위내에서 자유롭게 조절될 수 있다.
- [0392] 체적 저항율은 하기와 같이 측정될 수 있다. 우선, 전극간 거리 0.2 cm 및 표면적 2.5 cm \times 4 cm의 전극(1a) 및 전극(1b)을 수용한 불소 수지 용기로 이루어진 셀에 캐리어를 충전시키고, 낙하 높이 1 cm, 탭핑 속도 30 회/min 및 탭핑 횟수 10의 탭핑 조건으로 탭핑 처리한다. 그 다음, 1,000 V의 DC 전압을 전극 사이에 인가하고, 30 초 후 저항값 $r[\Omega]$ 을 하이 저항 측정기 4329A(하이레지스턴스 미터(HIGHRESISTANCE METER), 요코가와 휴렛-패커드 리미티드(Yokogawa Hewlett-Packard Ltd.) 제조)를 사용하여 측정한다. 체적 저항율 $R[\log(\Omega \cdot \text{cm})]$ 은 하기 수식식 3에 의하여 계산할 수 있다:
- [0393] <수식식 3>
- [0394]
$$R = \text{Log} [r \times (2.5 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}) / 0.2 \text{ cm}]$$
- [0395] 현상제가 2-성분 현상제인 경우, 2-성분 현상제에서 토너 및 캐리어의 혼합비로서, 캐리어에 대한 토너의 질량비는 바람직하게는 2.0 질량% 내지 12.0 질량%, 보다 바람직하게는 2.5 질량% 내지 10.0 질량%이다.
- [0396] (화상 형성 방법 및 화상 형성 장치)
- [0397] 본 발명의 화상 형성 방법은 적어도 정전 잠상 형성 단계 및 현상 단계를 포함하며, 필요에 따라 적절하게 선택된 기타 단계, 예컨대 전사 단계, 정착 단계, 제전 단계, 클리닝 단계, 리사이클링 단계 및 제어 단계를 더 포함한다.
- [0398] 본 발명에 사용된 화상 형성 장치는 적어도 정전 잠상 지지 부재, 정전 잠상 형성 유닛 및 현상 유닛을 포함하며, 필요에 따라 적절하게 선택된 기타의 유닛, 예컨대 전사 유닛, 정착 유닛, 제전 유닛, 클리닝 유닛, 리사이클링 유닛 및 제어 유닛을 더 포함한다.
- [0399] <정전 잠상 형성 단계 및 정전 잠상 형성 유닛>
- [0400] 정전 잠상 형성 단계는 정전 잠상 지지 부재의 위에 잠상을 형성하는 단계이다.
- [0401] 정전 잠상 지지 부재(또한 "전자사진방식의 광전도체" 또는 "광전도체"로 지칭함)로서, 그의 재질, 형상, 구조 및 크기는 구체적으로 한정되지 않으며, 지금까지 공지된 것으로부터 적절하게 선택될 수 있다. 형상으로서, 드럼 형상이 바람직하다. 재질의 예로는 무정형 규소 또는 셀레늄의 무기 광전도체 및 폴리실란 또는 프탈로폴리메탄의 유기 광전도체(OPC)를 들 수 있다. 이들 중에서, 무정형 규소가 바람직하다.
- [0402] 정전 잠상은 정전 잠상 지지 부재의 표면을 균일하게 대전시킨 후, 화상 방식으로 노광시켜 형성될 수 있으며,

이는 정전 잠상 형성 유닛에 의하여 실시될 수 있다.

- [0403] 예를 들면, 정전 잠상 형성 유닛은 적어도 정전 잠상 지지 부재의 표면을 균일하게 대전시키는 대전기 및 정전 잠상 지지 부재의 표면을 화상 방식으로 노광시키는 노광 장치를 포함한다.
- [0404] 대전은 대전기를 사용하여 정전 잠상 지지 부재의 표면에 전압을 인가하여 실시될 수 있다.
- [0405] 대전기는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 전도성 또는 반전도성 롤러, 브러쉬, 막 또는 고무 블레이드가 장착된 그 자체로 공지된 접촉 대전기 및 코로트론 또는 스코로트론의 코로나 방전을 사용하는 비-접촉 대전기를 들 수 있다.
- [0406] 대전기는 정전 잠상 지지 부재와 접촉 또는 비-접촉으로 배치되고, DC 및 AC 전압을 중첩 인가하여 정전 잠상 지지 부재의 표면을 대전시키는 것이 바람직하다.
- [0407] 또한, 대전기는 정전 잠상 지지 부재에 갭 테이프를 경유하여 비-접촉식으로 근접 배치된 대전 롤러이며, 중첩된 DC 및 AC 전압을 인가하여 정전 잠상 지지 부재의 표면을 대전시키는 것이 바람직하다.
- [0408] 노광은 노광 디바이스를 사용하여 정전 잠상 지지 부재의 표면을 화상 방식으로 노광시켜 실시할 수 있다.
- [0409] 노광 디바이스는 대전기에 의하여 대전된 정전 잠상 지지 부재의 표면에 형성하고자 하는 화상을 화상 방식으로 노광시킬 수 있다면 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있다. 그의 예로는 다양한 노광 디바이스, 예컨대 복사 광학계, 로드 렌즈 어레이 시스템, 레이저 광학계 및 액정 셔터 광학계를 들 수 있다.
- [0410] 여기서, 본 발명에서, 정전 잠상 지지 부재의 이면으로부터 화상 방식으로 노광시키는 배면 광 시스템을 들 수 있다.
- [0411] <현상 단계 및 현상 유닛>
- [0412] 현상 단계는 본 발명의 토너를 사용하여 정전 잠상을 현상하여 가시 화상을 형성하는 단계이다.
- [0413] 현상 유닛은 정전 잠상을 현상하여 가시 화상을 형성하는 토너가 장착된 유닛이며, 토너는 본 발명의 토너이다.
- [0414] 가시 화상은 본 발명의 현상제를 사용하여 정전 잠상을 현상하여 형성될 수 있으며, 현상 유닛을 사용하여 실시될 수 있다.
- [0415] 현상 유닛은 본 발명의 현상제를 사용하여 현상될 수 있다면 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 지금까지 공지된 유닛으로부터 적절하게 선택될 수 있다. 현상 유닛은 바람직하게는 본 발명의 현상제를 함유하며 그리고 적어도 현상제를 정전 잠상에 접촉 또는 비-접촉 방식으로 제공할 수 있는 현상 장치를 포함한다. 현상제를 함유하는 용기가 장착된 현상기가 더욱 바람직하다.
- [0416] 현상 장치는 단색 현상 장치 또는 다색 현상 장치일 수 있다. 예를 들면, 현상 장치는 바람직하게는 현상제를 마찰 교반에 의하여 대전시키는 교반기 및 회전 가능한 마그넷 롤러를 포함한다.
- [0417] 현상 유닛에서, 토너 및 캐리어를 혼합하고, 교반한다. 토너는 마찰로 인하여 대전되며, 회전되는 마그넷 롤러의 표면에서 스탠딩 스파이크의 상태로 유지되어 자기 브러쉬가 형성된다. 자기 브러쉬는 정전 잠상 지지 부재(광전도체)의 부근에 배치되므로, 마그넷 롤러의 표면에 형성된 자기 브러쉬를 구성하는 토너의 일부는 전기적 인력에 의하여 정전 잠상 지지 부재(광전도체)의 표면으로 이동한다. 그 결과, 정전 잠상은 토너에 의하여 현상되며, 토너의 가시 화상은 정전 잠상 지지 부재(광전도체)의 표면에 형성된다.
- [0418] 현상 장치내에 함유된 현상제는 본 발명의 현상제이다.
- [0419] <전사 단계 및 전사 유닛>
- [0420] 전사 단계는 가시 화상을 기록 매체의 위에 전사시키는 단계이다. 바람직한 구체에는 중간 전사 부재를 사용하며, 가시 화상이 중간 전사 부재의 위에 전사되는 1차 전사에 이어서 가시 화상이 기록 매체의 위에 전사되는 2차 전사를 포함한다. 더욱 바람직한 구체에는 2색 이상의 토너 또는 풀-컬러 토너를 토너로서 사용하며, 가시 화상이 중간 전사 부재의 위에 전사되어 복합 전사 화상을 형성하는 1차 전사 그리고, 복합 전사 화상이 기록 매체의 위에 전사되는 2차 전사를 포함한다.
- [0421] 전사는 전사 유닛을 사용하여 가시 화상을 전사시켜 실시될 수 있다. 전사 유닛으로서, 가시 화상을 중간 전사 부재의 위에 전사시켜 복합 전사 화상을 형성하는 1차 전사 유닛 및, 복합 전사 화상을 기록 매체의 위에 전사

시키는 2차 전사를 포함하는 구체예가 바람직하다.

- [0422] 여기서, 중간 전사 부재는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 바람직한 예로는 전사 벨트를 들 수 있다.
- [0423] 전사 유닛(1차 전사 유닛 및 2차 전사 유닛)은 적어도 정전 잠상 지지 부재(광전도체)의 위에 형성된 가시 화상을 기록 매체층으로 박리 및 대전시키는 전사 디바이스를 포함하는 것이 바람직하다. 1종의 전사 유닛이 존재할 수 있거나 또는 2종 이상의 전사 유닛이 존재할 수 있다.
- [0424] 전사 디바이스의 예로는 코로나 방전에 의한 코로나 전사 디바이스, 전사 벨트, 전사 롤러, 가압 전사 롤러 및 점착 전사 디바이스를 들 수 있다.
- [0425] 여기서, 기록 매체는 구체적으로 한정되지 않으며, 지금까지 공지된 기록 매체(기록지)로부터 적절하게 선택될 수 있다.
- [0426] <정착 단계 및 정착 유닛>
- [0427] 정착 단계는 정착 장치를 사용하여 기록 매체로 전사된 가시 화상을 정착시키는 단계이다. 각각의 색상의 현상제가 기록 매체의 위에 전사될 때마다 실시될 수 있거나 또는 각각의 색상의 현상제가 적층될 때 동시에 1회 실시될 수 있다.
- [0428] 정착 장치는 구체적으로 한정되지 않으며, 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있으나, 지금까지 공지된 가열 및 가압 유닛이 바람직하다. 가열 및 가압 유닛의 예로는 가열 롤러 및 가압 롤러의 조합 그리고, 가열 롤러, 가압 롤러 및 엔드리스 벨트의 조합을 들 수 있다.
- [0429] 정착 장치는 바람직하게는 가열 부재가 장착된 가열체, 가열 부재와 접촉하는 필름 및 필름을 통하여 가열체에 대하여 압접되는 가압 부재를 포함하며, 기록 매체를 통과하여 미정착 화상이 필름 및 가압 부재 사이에 형성되어 가열에 의하여 정착된다. 일반적으로, 가열 및 가압 유닛에서의 가열은 바람직하게는 80℃ 내지 200℃이다.
- [0430] 여기서, 본 발명에서, 지금까지 공지된 광학 정착 디바이스는 예를 들면 정착 단계 및 정착 유닛과 함께 또는 정착 단계 및 정착 유닛을 대신하여 목적에 따라 사용될 수 있다.
- [0431] 제전 단계는 제전 바이어스를 인가하여 정전 화상 지지 부재를 제전시키는 단계이며, 바람직하게는 제전 유닛에 의하여 실시될 수 있다.
- [0432] 제전 유닛은 제전 바이어스를 정전 화상 지지 부재의 위에 인가할 수 있다면 구체적으로 한정되지 않으며, 지금까지 공지된 제전 바이어스로부터 적절하게 선택될 수 있다. 바람직한 예로는 제전 램프를 들 수 있다.
- [0433] 클리닝 단계는 정전 화상 지지 부재의 위에 잔존하는 토너를 제거하는 단계이며, 바람직하게는 클리닝 유닛에 의하여 실시될 수 있다.
- [0434] 클리닝 유닛은 정전 화상 지지 부재의 위에서 토너를 제거할 수 있다면 구체적으로 한정되지 않으며, 지금까지 공지된 클리너로부터 적절하게 선택될 수 있다. 그의 바람직한 예로는 자기 브러쉬 클리너, 정전 브러쉬 클리너, 자기 롤러 클리너, 블레이드 클리너, 브러쉬 클리너 및 웹 클리너를 들 수 있다.
- [0435] 리사이클링 단계는 클리닝 단계에서 제거된 토너를 현상 유닛으로 리사이클링하는 단계이며, 바람직하게는 리사이클링 유닛에 의하여 실시될 수 있다. 리사이클링 유닛은 구체적으로 한정되지 않으며, 지금까지 공지된 반송 유닛을 사용할 수 있다.
- [0436] 제어 단계는 상기 단계를 제어하는 단계이며, 각각의 단계는 바람직하게는 제어 유닛에 의하여 실시될 수 있다.
- [0437] 제어 유닛은 각각의 유닛의 이동을 제어할 수 있다면 구체적으로 한정되지 않으며, 이는 목적에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 디바이스, 예컨대 시퀀서(sequencer) 및 컴퓨터를 들 수 있다.
- [0438] 도 4는 본 발명에 사용되는 화상 형성 장치의 일례를 도시한다. 화상 형성 장치(100A)는 광전도체 드럼(10), 대전 롤러(20), 노광 장치(도시하지 않음), 현상 장치(40), 중간 전사 벨트(50), 클리닝 블레이드를 포함하는 클리닝 장치(60) 및 제전 램프(70)를 포함한다.
- [0439] 중간 전사 벨트(50)는 그의 내부에 배치된 3개의 롤러(51)에 의하여 신장되는 엔드리스 벨트이며, 도면에서 화살표 방향으로 이동된다. 3개의 롤러(51)의 일부는 또한 중간 전사 벨트(50)의 위에서 전사 바이어스(1차 전사 바이어스)를 인가할 수 있는 전사 바이어스 롤러로서 작용한다. 또한, 클리닝 블레이드를 포함하는 클리닝 장치

(90)는 중간 전사 벨트(50)의 부근에 배치된다. 추가로, 전사지(95)의 위에 토너 화상을 전사시키기 위하여 전사 바이어스(2차 전사 바이어스)를 인가할 수 있는 전사 롤러(80)를 중간 전사 벨트(50)와 대향하여 배치된다. 게다가, 중간 전사 벨트(50)의 주변에서, 중간 전사 벨트(50)에 전사된 토너 화상에 전하를 부여하기 위한 코로나 대전 장치(58)는 중간 전사 벨트(50)의 회전 방향에 대하여 광전도체 드럼(10)과 중간 전사 벨트(50)의 접촉부 및 중간 전사 벨트(50)와 전사지(95)의 접촉부 사이에 배치된다.

[0440] 현상 장치(40)는 현상 벨트(41); 및 현상 벨트(41)의 주변에 부착된 블랙 현상 유닛(45K), 옐로우 현상 유닛(45Y), 마젠타 현상 유닛(45M) 및 시안 현상 유닛(45C)으로 구성된다. 여기서, 각각의 색상의 현상 유닛(45)은 현상제 수용부(42), 현상제 공급 롤러(43) 및 현상 롤러(44)를 구비한다. 또한, 현상 벨트(41)는 복수의 벨트 롤러에 의하여 신장된 엔드리스 벨트이며, 도면에서 화살표 방향으로 이동된다. 게다가, 현상 벨트(41)의 일부는 광전도체 드럼(10)과 접촉한다.

[0441] 그 다음, 화상 형성 장치(100A)를 사용한 화상 형성 방법을 설명한다. 우선, 대전 롤러(20)를 사용하여 광전도체 드럼(10)의 표면을 균일하게 대전시킨 후, 노광 장치(도시하지 않음)를 사용하여 노광 광(L)을 광전도체 드럼(10)에 노광시켜 정전 잠상을 형성한다. 그 다음, 광전도체 드럼(10)의 위에 형성된 정전 잠상을 현상 장치(40)로부터 공급된 토너로 현상하여 토너 화상을 형성한다. 추가로, 광전도체 드럼(10)의 위에 형성된 토너 화상을 롤러(51)로부터 인가된 전사 바이어스에 의하여 중간 전사 벨트(50)의 위에 전사한 후, 전사 롤러(80)로부터 인가된 전사 바이어스에 의하여 전사지(95)로 전사(2차 전사)한다. 한편, 토너 화상을 중간 전사 벨트(50)로 전사시킨 후, 광전도체 드럼(10)의 표면 위에 잔존하는 토너는 클리닝 장치(60)에 의하여 제거되고, 광전도체 드럼(10)은 제전 램프(70)에 의하여 제전된다.

[0442] 도 5는 본 발명에 사용된 화상 형성 장치의 제2의 예이다. 화상 형성 장치(100B)는 현상 벨트(41)가 제공되지 않으며 그리고 광전도체 드럼(10)의 주위에서 블랙 현상 유닛(45K), 옐로우 현상 유닛(45Y), 마젠타 현상 유닛(45M) 및 시안 현상 유닛(45C)이 광전도체 드럼(10)에 직접 대면하도록 배치되는 것을 제외하고, 화상 형성 장치(100A)와 동일한 구성을 갖는다.

[0443] 도 6은 본 발명에 사용된 화상 형성 장치의 제3의 예를 도시한다. 화상 형성 장치(100C)는 복사 장치 본체(150), 급지 테이블(200), 스캐너(300) 및 원고 자동 반송기(ADF)(400)를 포함하는 탠덤형 컬러 화상 형성 장치이다.

[0444] 복사 장치 본체(150)의 중앙부에 배치된 중간 전사 벨트(50)는 3개의 롤러(14, 15 및 16)에 의하여 신장된 엔드리스 벨트이며, 도면에서 화살표 방향으로 이동된다. 롤러(15)의 부근에서, 클리닝 블레이드를 포함하는 클리닝 장치(17)가 배치되어 토너 화상을 기록지에 전사시킨 후 중간 전사 벨트(50)의 위에 잔존하는 토너를 제거한다. 옐로우, 시안, 마젠타 및 블랙 화상 형성 유닛(120Y, 120C, 120M 및 120K)은 롤러(14 및 15)에 의하여 신장된 중간 전사 벨트(50)와 대향하게 그리고 반송 방향을 따라 병치된다. 또한, 노광 장치(21)는 화상 형성 유닛(120)의 부근에 배치된다. 추가로, 화상 형성 유닛(120)이 배치되어 있는 측과는 반대측의 중간 전사 벨트(50) 측에 2차 전사 벨트(24)가 배치된다. 여기서, 2차 전사 벨트(24)는 한쌍의 롤러(23)에 의하여 신장된 엔드리스 벨트이며, 2차 전사 벨트의 위에서 반송된 기록지 및 중간 전사 벨트(50)는 롤러(16 및 23) 사이에서 접촉될 수 있다. 게다가, 2차 전사 벨트(24)의 부근에서, 한쌍의 롤러에 의하여 신장된 엔드리스 벨트인 정착 벨트(26) 및, 정착 벨트(26)에 의하여 가압되어 배치된 가압 롤러(27)를 구비한 정착 장치(25)가 배치된다. 여기서, 2차 전사 벨트(24) 및 정착 장치(25)의 부근에는 기록지의 양면에 화상을 형성한 경우 기록지를 반전시키기 위한 시트 반전 디바이스(28)가 배치된다.

[0445] 그 다음, 화상 형성 장치(100C)를 사용하여 풀-컬러 화상을 형성하는 방법을 설명한다. 우선, 컬러 원고를 원고 자동 반송기(ADF)(400)의 원고대(130)의 위에 세팅한다. 대안으로, 원고 자동 반송기(400)를 열어서 컬러 원고를 스캐너(300)의 접촉 유리(32)의 위에 세팅하고, 원고 자동 반송기(400)를 닫는다. 스타트 버튼(도시하지 않음)을 누른다. 원고 자동 반송기(400)에 원고를 세팅한 경우 원고가 반송되어 접촉 유리(32)의 위로 이동한 후 또는 접촉 유리(32)의 위에 원고가 세팅되는 경우 바로 스캐너(300)가 활성화되고, 광원이 장착된 제1의 주행체(33) 및 미러가 장착된 제2의 주행체(34)가 주행한다. 이때, 제1의 주행체(33)로부터 조사된 광이 원고의 표면으로부터 반사되며, 반사된 광은 제2의 주행체(34)에 의하여 반사되어 결상 렌즈(35)를 통하여 읽기 센서(36)에 의하여 수광된다. 그리하여 원고를 읽으며, 블랙, 옐로우, 마젠타 및 시안 화상 정보를 얻을 수 있다.

[0446] 각각의 색상의 화상 정보를 각각의 색상의 화상 형성 유닛(120)으로 전달하고, 각각의 색상의 토너 화상이 형성된다. 도 7에 도시한 바와 같이, 각각의 색상의 화상 형성 유닛(120) 각각은 광전도체 드럼(10); 광전도체 드럼(10)을 균일하게 대전시키는 대전 롤러(160); 광전도체 드럼(10)의 위에서 노광 광(L)을 노광시켜 각각의 색상

의 정전 잠상을 형성하는 노광 장치; 각각의 색상의 현상제로 정전 잠상을 현상하여 각각의 색상의 토너 화상을 형성하는 현상 장치(61); 토너 화상을 중간 벨트(50)로 전사하기 위한 전사 롤러(62); 클리닝 블레이드를 포함하는 클리닝 장치(63); 및 제전 램프(64)를 포함한다.

[0447] 각각의 색상의 화상 형성 유닛(120)에서 형성된 각각의 색상의 토너 화상은 롤러(14, 15 및 16)에 의하여 신장되어 이동하는 중간 전사 부재(50)의 위에서 순차적으로 전사(1차 전사), 중첩되어 복합 토너 화상을 형성한다.

[0448] 한편, 급지 테이블(200)에서, 급지 롤러(142) 중 하나를 선택적으로 회전시켜 페이퍼 뱅크(143)에 다단으로 구비되어 있는 급지 카세트(144) 중 하나로부터 기록지를 공급한다. 기록지는 분리 롤러(145)에 의하여 하나씩 분리하고, 급지로(146)로 송출한다. 각각의 기록지를 반송 롤러(147)에 의하여 반송하고, 급지로(148)로 안내하고, 레지스트 롤러(49)에 충돌하여 정지된다. 대안으로, 급지 롤러를 회전시켜 수동 급지 트레이(54)의 위에 기록지를 공급한다. 기록지를 분리 롤러(52)에 의하여 하나씩 분리하고, 수동 급지로(53)로 안내하고, 레지스트 롤러(49)에 충돌하여 정지된다. 여기서, 레지스트 롤러(49)는 일반적으로 접지된 상태로 사용되지만, 기록지 위의 지분을 제거하기 위하여 바이어스를 인가한 상태로 사용될 수도 있다. 그 다음, 중간 전사 벨트(50)의 위에 형성된 복합 토너 화상에 타이밍을 맞추어 레지스트 롤러(49)를 회전시켜 기록지를 중간 전사 벨트(50) 및 2차 전사 벨트(24) 사이로 송출한다. 이에 의하여, 복합 토너 화상을 기록지의 위에 전사(2차 전사)시킨다. 여기서, 복합 토너 화상을 전사한 후 중간 전사 벨트(50)의 위에 잔존하는 토너를 클리닝 장치(17)에 의하여 제거한다.

[0449] 복합 토너 화상을 전사한 기록지를 2차 전사 벨트(24)에 의하여 반송한 후, 복합 화상을 정착 장치(25)에 의하여 정착시킨다. 그 다음, 절환조(55)에 의하여 반송 경로를 절환시키고, 배출 롤러(56)에 의하여 배지 트레이(57)의 위에 기록지를 배출한다. 대안으로, 반송 경로를 절환조(55)에 의하여 절환시키고, 기록지를 반전 디바이스(28)에 의하여 반전시킨다. 화상을 마찬가지로 이면에 유사하게 형성한 후, 기록지를 배출 롤러(56)에 의하여 배지 트레이(57)의 위에 배출한다.

[0450] 본 발명의 화상 형성 장치에서, 고-광택 및 고-화질의 화상을 장기간 동안 본 발명의 토너를 사용하여 제공할 수 있다.

[0451] 실시예

[0452] 본 발명은 이하에서 실시예에 의하여 보다 구체적으로 기재할 것이다. 여기서, 당업자는 본 발명의 실시예를 적절히 변경/수정하여 기타 실시양태를 산출하는 것이 용이할 것이며, 본 발명은 그러한 변경/수정을 포괄하며, 하기에는 본 발명의 바람직한 실시양태가 기재되며, 이로써 본 발명을 한정하고자 하는 것이 아니라는 점에 유의하여야 한다.

[0453] 실시예에서, 단위 "부"는 "질량부"이다.

[0454] (수지의 제조)

[0455] 우선, 실시예 및 비교예에 사용된 수지의 제조예를 하기에 기재할 것이다.

[0456] [결정성 폴리에스테르 유닛 1의 합성]

[0457] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 249 부의 1,6-헥산디올, 394 부의 세바스산 및 0.8 부의 디부틸주석 옥시드를 넣고, 혼합물이 상압하에서 180℃에서 6 시간 동안 반응되도록 하였다.

[0458] 그 다음, 반응 혼합물을 10 mmHg 내지 15 mmHg의 감압하에서 4 시간 동안 반응하도록 하여 [결정성 폴리에스테르 유닛 1]을 합성하였다.

[0459] 얻은 [결정성 폴리에스테르 유닛 1]은 수 평균 분자량 4,000, 중량 평균 분자량 9,100 및 융점 66℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0460] [결정성 폴리에스테르 유닛 2의 합성]

[0461] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 369 부의 1,10-데칸디올, 289 부의 아디프산 및 0.8 부의 디부틸주석 옥시드를 넣고, 혼합물이 상압하에서 180℃에서 6 시간 동안 반응되도록 하였다.

[0462] 그 다음, 반응 혼합물을 10 mmHg 내지 15 mmHg의 감압하에서 4 시간 동안 반응되도록 하여 [결정성 폴리에스테르 유닛 2]를 합성하였다.

[0463] 얻은 [결정성 폴리에스테르 유닛 2]는 수 평균 분자량 4,900, 중량 평균 분자량 10,200 및 융점 65℃를 갖는 것

으로 밝혀졌다.

[0464] [결정성 폴리에스테르 유닛 3의 합성]

[0465] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 230 부의 1,6-헥산디올, 23 부의 1,4-부탄디올, 390 부의 세바스산 및 0.8 부의 디부틸주석 옥시드를 넣고, 혼합물이 상압하에서 180℃에서 6 시간 동안 반응되도록 하였다.

[0466] 그 다음, 반응 혼합물을 10 mmHg 내지 15 mmHg의 감압하에서 4 시간 동안 반응되도록 하여 [결정성 폴리에스테르 유닛 3]을 합성하였다.

[0467] 얻은 [결정성 폴리에스테르 유닛 3]은 수 평균 분자량 2,500, 중량 평균 분자량 7,600 및 용점 57℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0468] [결정성 폴리에스테르 유닛 4의 합성]

[0469] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 316 부의 1,10-데칸디올, 19 부의 1-도코사놀, 271 부의 아디프산 및 0.8 부의 디부틸주석 옥시드를 넣고, 혼합물이 상압하에서 180℃에서 6 시간 동안 반응되도록 하였다.

[0470] 그 다음, 반응 혼합물을 10 mmHg 내지 15 mmHg의 감압하에서 4 시간 동안 반응되도록 하여 [결정성 폴리에스테르 유닛 4]를 합성하였다.

[0471] 얻은 [결정성 폴리에스테르 유닛 4]는 수 평균 분자량 4,900, 중량 평균 분자량 24,200 및 용점 63℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0472] [폴리우레탄 예비중합체 1의 합성]

[0473] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 235 부의 비스페놀 A 프로필렌 옥시드 2 몰 부가물, 10 부의 프로필렌 글리콜, 254 부의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 600 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 상압하에서 80℃에서 3 시간 동안 반응되도록 하여 [폴리우레탄 예비중합체 1]을 합성하였다.

[0474] 얻은 [폴리우레탄 예비중합체 1]은 수 평균 분자량 2,600 및 중량 평균 분자량 5,600을 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0475] [폴리우레탄 예비중합체 2의 합성]

[0476] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 234 부의 비스페놀 A 프로필렌 옥시드 2 몰 부가물, 7 부의 프로필렌 글리콜, 2 부의 이온 교환수, 265 부의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 600 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 상압하에서 80℃에서 3 시간 동안 반응되도록 하여 [폴리우레탄 예비중합체 2]를 합성하였다.

[0477] 얻은 [폴리우레탄 예비중합체 2]는 수 평균 분자량 2,900 및 중량 평균 분자량 6,500을 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0478] [폴리우레탄 예비중합체 2]는 우레아 결합을 갖는다.

[0479] [폴리우레탄 예비중합체 3의 합성]

[0480] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 80 부의 비스페놀 A 에틸렌 옥시드 2 몰 부가물, 175 부의 비스페놀 A 프로필렌 옥시드 2 몰 부가물, 11 부의 프로필렌 글리콜, 248 부의 이소포론 디이소시아네이트 및 600 부의 메틸 에틸 케톤을 넣고, 혼합물을 상압하에서 80℃에서 3 시간 동안 반응되도록 하여 [폴리우레탄 예비중합체 3]을 합성하였다.

[0481] 얻은 [폴리우레탄 예비중합체 3]은 수 평균 분자량 2,700 및 중량 평균 분자량 5,900을 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0482] [수지 a-1의 합성]

[0483] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 430 부의 [결정성 폴리에스테르 유닛 1], 176 부의 [폴리우레탄 예비중합체 1] 및 400 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 상압하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 하였다. 그후, 용매를 제거하여 결정성 폴리에스테르 유닛 및 폴리우레탄 예비중합체 유닛으로 이루어진 [수지 a-1]을 얻는다.

[0484] 얻은 [수지 a-1]은 수 평균 분자량 10,100, 중량 평균 분자량 31,000, 질소 원자 농도 1.7 질량% 및 용점 65℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

- [0485] [수지 a-2의 합성]
- [0486] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 427 부의 [결정성 폴리에스테르 유닛 2], 15 부의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 420 부의 메틸 에틸 케톤을 넣고, 혼합물을 상압하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 하였다. 그후, 용매를 제거하여 결정성 폴리에스테르 유닛이 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트에 의하여 함께 연결되어 연결부가 우레탄 결합을 함유하는 [수지 a-2]를 얻었다.
- [0487] 얻은 [수지 a-2]는 수 평균 분자량 11,300, 중량 평균 분자량 33,000, 질소 원자 농도 0.4 질량% 및 융점 66℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.
- [0488] [수지 a-3의 합성]
- [0489] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 352 부의 [결정성 폴리에스테르 유닛 3], 180 부의 [폴리우레탄 예비중합체 1] 및 420 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 상압하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 하였다. 그후, 용매를 제거하여 결정성 폴리에스테르 유닛 및 폴리우레탄 예비중합체 유닛으로 이루어진 [수지 a-3]을 얻었다.
- [0490] 얻은 [수지 a-3]은 수 평균 분자량 7,400, 중량 평균 분자량 16,000, 질소 원자 농도 2.0 질량% 및 융점 56℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.
- [0491] [수지 a-4의 합성]
- [0492] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 242 부의 1,6-헥산디올, 14 부의 1-도코사놀, 33 부의 아디프산, 374 부의 세바스산 및 0.8 부의 디부틸주석 옥시드를 넣고, 혼합물을 상압하에서 180℃에서 7 시간 동안 반응되도록 하였다.
- [0493] 그 다음, 반응 혼합물을 10 mmHg 내지 15 mmHg의 감압하에서 5 시간 동안 반응되도록 하여 결정성 폴리에스테르 유닛으로만 이루어진 [수지 a-4]를 합성하였다.
- [0494] 얻은 [수지 a-4]는 수 평균 분자량 5,700, 중량 평균 분자량 42,100, 질소 원자 농도 0.1 질량% 미만 및 융점 62℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.
- [0495] [수지 a-5의 합성]
- [0496] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 480 부의 [결정성 폴리에스테르 유닛 4], 59 부의 [폴리우레탄 예비중합체 3] 및 531 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 상압하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 하였다. 그후, 용매를 제거하여 결정성 폴리에스테르 유닛 및 폴리우레탄 예비중합체 유닛으로 이루어진 [수지 a-5]를 얻었다.
- [0497] 얻은 [수지 a-5]는 수 평균 분자량 5,600, 중량 평균 분자량 40,600, 질소 원자 농도 0.6 질량% 및 융점 63℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.
- [0498] [수지 a-6의 합성]
- [0499] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 480 부의 [결정성 폴리에스테르 유닛 4], 61 부의 [폴리우레탄 예비중합체 2] 및 540 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 상압하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 하였다. 그후, 용매를 제거하여 결정성 폴리에스테르 유닛 및 폴리우레탄 예비중합체 유닛으로 이루어진 [수지 a-6]을 얻었다.
- [0500] 얻은 [수지 a-6]은 수 평균 분자량 5,900, 중량 평균 분자량 41,100, 질소 원자 농도 0.6 질량% 및 융점 63℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.
- [0501] [수지 b-1의 합성]
- [0502] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 389 부의 [결정성 폴리에스테르 유닛 1], 45 부의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 434 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 상압하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 하여 폴리에스테르 예비중합체인 [수지 b-1]을 얻었다.
- [0503] [수지 b-1]은 용매를 함유하며, 수지의 고형분은 50 질량%이었다.
- [0504] [수지 b-2의 합성]

- [0505] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 682 부의 비스페놀 A 에틸렌 옥시드 2 몰 부가물, 81 부의 비스페놀 A 프로필렌 옥시드 2 몰 부가물, 283 부의 테레프탈산, 22 부의 트리멜리트산 무수물 및 2 부의 디부틸주석 옥시드를 넣고, 혼합물을 상압하에서 230℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 반응 혼합물을 10 mm Hg 내지 15 mmHg의 감압하에서 5 시간 동안 추가로 반응되도록 하여 [중간 폴리에스테르 1]을 얻었다. [중간 폴리에스테르 1]은 수 평균 분자량 2,100, 중량 평균 분자량 9,500, Tg 55℃, 산가 0.5 및 히드록실값 49를 갖는 것으로 밝혀졌다.
- [0506] 그 다음, 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 411 부의 [중간 폴리에스테르 1], 89 부의 이소포론 디이소시아네이트 및 500 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 100℃에서 5 시간 동안 반응되도록 하여 폴리에스테르 예비중합체인 [수지 b-2]를 얻었다.
- [0507] [수지 b-2]는 용매를 함유하였으며, 수지의 고형분은 50 질량%이었다.
- [0508] [착색제 분산액의 제조]
- [0509] 비이커에 20 부의 구리 프탈로시아닌, 4 부의 착색제 분산제(솔스퍼스(SOLSPERSE) 28000, 루브리졸 컴파니(Lubrizol Co.)의 제품) 및 76 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 교반하여 성분이 균질하게 분산되도록 하였다. 그후, 구리 프탈로시아닌을 비드 밀로 미세 분산시켜 [착색제 분산액 1]을 얻었다. [착색제 분산액 1]을 입경 측정 장치 LA-920(호리바 컴파니 리미티드(HORIBA CO. LTD.) 제품)를 사용하여 부피 평균 입경을 측정하고, 부피 평균 입경 0.3 μm 를 갖는 것으로 밝혀졌다.
- [0510] [이형제 분산액 1의 제조]
- [0511] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 15 부의 [썬 플라워 왁스](에코솔(ECOSOLE), 니폰 세이로 컴파니, 리미티드(NIPPON SEIRO CO. LTD.)의 제품) 및 85 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 78℃로 가열하여 왁스가 완전히 용해되도록 하였다. 생성된 혼합물을 교반하면서 1 시간 동안 30℃로 냉각시킨 후, 울트라 비스코밀(ULTRAVISCOMILL)(아미넥스 컴파니, 리미티드(Aimex CO. LTD.)의 제품)을 사용하여 송액 속도: 1.0 kg/hr; 디스크 주변 속도: 10 m/sec; 0.5-mm 지르코니아 비드 충전량: 80 부피%; 및 통과 횟수: 6회의 조건하에서 습식 제분하였다. 마지막으로, 에틸 아세테이트를 혼합물에 첨가하여 그의 고형분 농도가 15 질량% 되도록 하여 [이형제 분산액 1]을 얻었다.
- [0512] [실시에 1]
- [0513] 비이커에 84 부의 [수지 a-1], 32 부의 [수지 b-1], 14 부의 [이형제 분산액 1], 10 부의 [착색제 분산액 1] 및 84 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 50℃에서 교반하면서 수지를 용해시켰다. 생성된 혼합물을 TK 호모믹서로 8,000 rpm에서 교반하고, 수지를 균질하게 분산시켜 [토너 재료액 1]을 얻었다.
- [0514] 비이커에 이온 교환수 99 부, 25 질량% 분산 안정용 미세 유기 입자(스티렌-메타크릴산-부틸 아크릴레이트-메타크릴산 에틸렌 옥시드 부가물의 황산 에스테르의 나트륨 염의 공중합체)의 수성 분산액 6 부, 나트륨 카르복시메틸 셀룰로스 1 부 및 나트륨 도데실 디페닐 에테르 디술포네이트("엘레미놀(ELEMINOL) MON-7", 산요 케미칼 인더스트리즈 리미티드(Sanyo Chemical Industries Ltd.)의 제품)의 48.5 질량% 수용액 10 부를 첨가하고, 성분을 균질하게 용해시켰다.
- [0515] 그 다음, 혼합물을 50℃에서 TK 호모믹서로 10,000 rpm에서 교반하면서 75 부의 [토너 재료액 1]을 혼합물에 첨가하고, 생성된 혼합물을 2 분 동안 교반하였다.
- [0516] 이어서, 얻은 혼합물을 교반 로드 및 온도계가 장착된 플라스크로 옮기고, 에틸 아세테이트의 농도가 0.5 질량% 이하가 될 때까지 55℃에서 증발시켜 [수지 입자의 수성 수지 분산체 1]을 얻었다.
- [0517] 그후, 하기 예비-세정 단계를 실시하였다. 구체적으로, [수지 입자의 수성 수지 분산체 1]을 실온으로 냉각시키고, 여과하고, 300 부의 이온 교환수를 얻은 여과 케이크에 첨가하였다. 그후, 생성된 혼합물을 TK 호모믹서를 사용하여 12,000 rpm에서 10 분 동안 혼합하고, 여과하였다. 이러한 첨가/혼합/여과의 처리를 2회 실시하였다.
- [0518] 그 다음, 300 부의 이온 교환수를 얻은 여과 케이크에 첨가하였다. 그후, 생성된 혼합물을 TK 호모믹서를 사용하여 12,000 rpm에서 10 분 동안 혼합하고, 여과하였다. 이러한 첨가/혼합/여과의 처리를 3회 실시하였다. 이어서, 300 부의 1 질량% 염산을 얻은 여과 케이크에 첨가하고, 생성된 혼합물을 TK 호모믹서를 사용하여 12,000 rpm에서 10 분 동안 혼합하고, 여과하였다. 마지막으로, 300 부의 이온 교환수를 얻은 여과 케이크에 첨가하고, 생성된 혼합물을 TK 호모믹서를 사용하여 12,000 rpm에서 10 분 동안 혼합하고, 여과하며, 여기서 이러한 첨가/

혼합/여과의 처리를 2회 실시하여 여과 케이크를 얻었다.

- [0519] 얻은 케이크를 해쇄시키고, 40℃에서 22 시간 동안 건조시켜 5.6 μm 의 부피 평균 입경을 갖는 [수지 입자 1]을 얻었다.
- [0520] 그 다음, 얻은 [수지 입자 1] 100 부 및 외첨제로서 작용하는 소수성 실리카(H2000, 클라리언트 재팬, 컴파니 리미티드(Clariant Japan, CO. LTD.)의 제품) 1.0 부를 헨셀 믹서(HENSCHHEL MIXER)(니폰 코크 앤 엔지니어링 컴파니 리미티드(NIPPON COKE & ENGINEERING CO. LTD.)의 제품)를 사용하여 30 m/sec의 주변 속도에서 각각 30 초 혼합하고 그리고 1 분 휴지하는 것으로 이루어진 5회 사이클로 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 35 μm 의 개구 크기를 갖는 메쉬로 체질하여 토너 (1-1)를 생성하였다.
- [0521] 얻은 토너 (1-1)의 적분된 분자량 분포 곡선을 도 3에 도시한다.
- [0522] [실시예 2]
- [0523] 비이커에 89 부의 [수지 a-1], 22 부의 [수지 b-1], 14 부의 [이형제 분산액 1], 10 부의 [착색제 분산액 1] 및 89 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 50℃에서 교반하면서 수지를 용해시켰다. 생성된 혼합물을 TK 호모믹서로 8,000 rpm에서 교반하고, 수지를 균질하게 분산시켜 [토너 재료액 2]를 얻었다. [토너 재료액 1]을 [토너 재료액 2]로 변경한 것을 제외하고, 절차의 나머지를 실시예 1과 동일한 방식으로 실시하여 토너 (1-2)를 생성하였다.
- [0524] [실시예 3]
- [0525] 비이커에 94 부의 [수지 a-1], 12 부의 [수지 b-1], 14 부의 [이형제 분산액 1], 10 부의 [착색제 분산액 1] 및 94 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 50℃에서 교반하면서 수지를 용해시켰다. 생성된 혼합물을 TK 호모믹서로 8,000 rpm에서 교반하고, 수지를 균질하게 분산시켜 [토너 재료액 3]을 얻었다. [토너 재료액 1]을 [토너 재료액 3]으로 변경한 것을 제외하고, 절차의 나머지를 실시예 1과 동일한 방식으로 실시하여 토너 (1-3)을 생성하였다.
- [0526] [실시예 4]
- [0527] 비이커에 75 부의 [수지 a-1], 50 부의 [수지 b-1], 14 부의 [이형제 분산액 1], 10 부의 [착색제 분산액 1] 및 75 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 50℃에서 교반하면서 수지를 용해시켰다. 생성된 혼합물을 TK 호모믹서로 8,000 rpm에서 교반하고, 수지를 균질하게 분산시켜 [토너 재료액 4]를 얻었다. [토너 재료액 1]을 [토너 재료액 4]로 변경한 것을 제외하고, 절차의 나머지를 실시예 1과 동일한 방식으로 실시하여 토너 (1-4)를 생성하였다.
- [0528] [실시예 5]
- [0529] 비이커에 80 부의 [수지 a-2], 40 부의 [수지 b-1], 14 부의 [이형제 분산액 1], 10 부의 [착색제 분산액 1] 및 80 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 50℃에서 교반하면서 수지를 용해시켰다. 생성된 혼합물을 TK 호모믹서로 8,000 rpm에서 교반하고, 수지를 균질하게 분산시켜 [토너 재료액 5]를 얻었다. [토너 재료액 1]을 [토너 재료액 5]로 변경한 것을 제외하고, 절차의 나머지를 실시예 1과 동일한 방식으로 실시하여 토너 (1-5)를 생성하였다.
- [0530] [실시예 6]
- [0531] 비이커에 68 부의 [수지 a-3], 64 부의 [수지 b-1], 14 부의 [이형제 분산액 1], 10 부의 [착색제 분산액 1] 및 68 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 50℃에서 교반하면서 수지를 용해시켰다. 생성된 혼합물을 TK 호모믹서로 8,000 rpm에서 교반하고, 수지를 균질하게 분산시켜 [토너 재료액 6]을 얻었다. [토너 재료액 1]을 [토너 재료액 6]으로 변경한 것을 제외하고, 절차의 나머지를 실시예 1과 동일한 방식으로 실시하여 토너 (1-6)을 생성하였다.
- [0532] [실시예 7]
- [0533] 비이커에 100 부의 [수지 a-4], 14 부의 [이형제 분산액 1], 10 부의 [착색제 분산액 1] 및 100 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 50℃에서 교반하면서 수지를 용해시켰다. 생성된 혼합물을 TK 호모믹서로 8,000 rpm에서 교반하고, 수지를 균질하게 분산시켜 [토너 재료액 7]을 얻었다. [토너 재료액 1]을 [토너 재료액 7]로 변경한 것을 제외하고, 절차의 나머지를 실시예 1과 동일한 방식으로 실시하여 토너 (1-7)을 생성하였다.

- [0534] [실시에 8]
- [0535] [수지 a-4]를 [수지 a-5]로 변경한 것을 제외하고, 실시예 7의 절차를 반복하여 토너 (1-8)을 생성하였다.
- [0536] [실시에 9]
- [0537] [수지 a-4]를 [수지 a-6]으로 변경한 것을 제외하고, 실시예 7의 절차를 반복하여 토너 (1-9)를 생성하였다.
- [0538] [실시에 10]
- [0539] 비이커에 84 부의 [수지 a-1], 4 부의 [수지 b-1], 28 부의 [수지 b-2], 14 부의 [이형제 분산액 1], 10 부의 [착색제 분산액 1] 및 84 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 50℃에서 교반하면서 수지를 용해시켰다. 생성된 혼합물을 TK 호모믹서로 8,000 rpm에서 교반하고, 수지를 균질하게 분산시켜 [토너 재료액 10]을 얻었다. [토너 재료액 1]을 [토너 재료액 10]으로 변경한 것을 제외하고, 절차의 나머지를 실시예 1과 동일한 방식으로 실시하여 토너 (1-10)을 생성하였다.
- [0540] [실시에 11]
- [0541] [수지 b-1]을 [수지 b-2]로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1의 절차를 반복하여 토너 (1-11)를 생성하였다.
- [0542] [비교예 1]
- [0543] 비이커에 72 부의 [수지 a-1], 56 부의 [수지 b-1], 14 부의 [이형제 분산액 1], 10 부의 [착색제 분산액 1] 및 72 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 50℃에서 교반하면서 수지를 용해시켰다. 생성된 혼합물을 TK 호모믹서로 8,000 rpm에서 교반하고, 수지를 균질하게 분산시켜 [토너 재료액 101]을 얻었다. [토너 재료액 1]을 [토너 재료액 101]로 변경한 것을 제외하고, 절차의 나머지를 실시예 1과 동일한 방식으로 실시하여 토너 (101)을 생성하였다.
- [0544] [비교예 2]
- [0545] 비이커에 97 부의 [수지 a-1], 6 부의 [수지 b-1], 14 부의 [이형제 분산액 1], 10 부의 [착색제 분산액 1] 및 97 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 50℃에서 교반하면서 수지를 용해시켰다. 생성된 혼합물을 TK 호모믹서로 8,000 rpm에서 교반하고, 수지를 균질하게 분산시켜 [토너 재료액 102]를 얻었다. [토너 재료액 1]을 [토너 재료액 102]로 변경한 것을 제외하고, 절차의 나머지를 실시예 1과 동일한 방식으로 실시하여 토너 (102)를 생성하였다.
- [0546] [비교예 3]
- [0547] 비이커에 86 부의 [수지 a-3], 28 부의 [수지 b-1], 14 부의 [이형제 분산액 1], 10 부의 [착색제 분산액 1] 및 86 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 혼합물을 50℃에서 교반하면서 수지를 용해시켰다. 생성된 혼합물을 TK 호모믹서로 8,000 rpm에서 교반하고, 수지를 균질하게 분산시켜 [토너 재료액 103]을 얻었다. [토너 재료액 1]을 [토너 재료액 103]으로 변경한 것을 제외하고, 절차의 나머지를 실시예 1과 동일한 방식으로 실시하여 토너 (103)을 생성하였다.
- [0548] [평가 방법]
- [0549] 하기 기재된 방법에서, 실시예 및 비교예에서 얻은 각각의 토너를 정착성에 대하여 평가하고, 형성된 화상을 광택도에 대하여 평가하였다.
- [0550] <정착성>
- [0551] 얇은 종이로서 횡목(long grain)의 용지: 즉, 복사 인쇄 용지 <55>(리코 컴파니, 리미티드(Ricoh Company, Ltd.)의 제품)(표 1-3에서 "55T"로서 기재함)를 사용하며, 두꺼운 종이로서 횡목의 용지: 즉 복사 인쇄 용지 <135>(리코 컴파니, 리미티드의 제품)(표 1-3에서 "135T"로서 기재함)를 사용하였다. 50 mm의 폭을 갖는 솔리드 화상을 토너 부착량이 $0.85 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ 이 되도록 얇거나 또는 두꺼운 종이의 위에 형성하였다. 정착 롤러로서 테플론(TEFLON)(등록상표) 롤러를 포함하는 전자사진방식의 복사기(MF-200, 리코 컴파니, 리미티드의 제품)의 정착부를 개조하여 형성된 장치를 사용하였다. 정착 벨트의 온도를 외부 제어로 120℃로 설정하고 그리고 벨트의 선속도를 300 mm/min로 설정하도록 하는 조건하에서 솔리드 화상을 갖는 용지를 이 장치에 공급하여 오프셋트 발생하였는지의 여부를 확인하였다. 말할 필요도 없이, 오프셋트의 발생은 인쇄 품질을 상당히 저하시키므로 바람직하지 않다.

- [0552] 그 다음, 제도 시험기 AD-401(우에시마 세이사쿠쇼 컴파니, 리미티드(Ueshima Seisakusho Co., Ltd.)의 제품)를 사용하여 니들의 회전 직경이 8 mm이고 그리고 하중이 1 g인 조건하에서 정착된 화상의 착색 부분과 접촉되는 상태로 사파이어 니들(반경: 125 μ m)을 이동시켰다. 니들을 이동시킨 영역을 웨이스트(waste)로 5회 마모시킨 후, 화상의 상태를 하기 평가 기준에 따라 평가하였다.
- [0553] A: 화상의 결손이 없음.
- [0554] B: 마모후, 급힌 자국으로서 약간의 화상 결손이 발생하였음.
- [0555] C: 마모후, 급힌 자국으로서 뚜렷한 화상 결손이 발생하였음.
- [0556] D: 마모후, 급힌 자국뿐 아니라, 기타 화상 부분에도 벗겨졌음.
- [0557] [광택도]
- [0558] 화상의 60° 광택도는 광택계(VG-700, 니폰 덴쇼쿠 인더스트리즈 컴파니, 리미티드(NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.)의 제품)를 사용하여 측정하였다. 광택도는 바람직하게는 5 이상, 보다 바람직하게는 10 이상이다. 얇은 종이와 두꺼운 종이 사이의 광택도 차이(표 1-3에서 "차이"로 기재함)는 바람직하게는 더 작으며, 즉 4 미만이고, 보다 바람직하게는 2 미만이다. 광택도 차이가 클 경우, 얇은 종이 및 두꺼운 종이 사이의 화상에서의 차이가 현저하여 상이한 인상을 제공하며, 이는 바람직하지 않다. 이는 정착 온도 및 정착 속도를 별도로 변경시켜 화상 광택도를 제어하는 것을 필요로 한다.
- [0559] <<정착성(최소 정착 온도)>>
- [0560] 도 6에 도시한 탠덤 풀-컬러 화상 형성 장치(100C)를 사용하여 3 cm×8 cm의 화상 크기를 갖고 그리고 0.85±0.10 mg/cm²의 토너 부착량을 갖는 솔리드 화상을 용지(리코 비즈니스 엑스퍼트, 리미티드(Ricoh Business Expert, Ltd.)의 제품, 복사 인쇄 용지 <70>)의 위에 형성하였다. 그후, 변경된 정착 벨트의 온도로 형성된 솔리드 화상을 정착시켰다. 정착된 화상면을 루비 니들(팁 반경: 260 μ m 내지 320 μ m, 팁 각도: 60°)을 사용하여 50 g의 하중에서 제도 시험기 AD-401(우에시마 세이사쿠쇼 컴파니, 리미티드의 제품)을 사용하여 제도하였다. 제도된 화상면을 천(호네코토(HONECOTTO) #440, 하닐론 컴파니 리미티드(Hanylon Co. Ltd.))으로 5회 강하게 마모시켰다. 여기서, 화상의 벗겨짐이 거의 발생하지 않은 정착 벨트의 온도를 최소 정착 온도로서 구한다. 솔리드 화상을 화상 형성 장치로 투입되는 용지의 각도로부터 3.0 cm 떨어진 위치에서 용지의 위에 형성하였다. 특히, 용지가 정착 디바이스의 닙 부분을 통과하는 속도는 280 mm/s이었다. 최소 정착 온도가 낮을수록 저온 정착성이 우수하다는 것을 의미한다.
- [0561] [평가 기준]
- [0562] A: 최소 정착 온도≤105℃.
- [0563] B: 105℃<최소 정착 온도≤115℃.
- [0564] C: 115℃<최소 정착 온도≤130℃.
- [0565] D: 130℃<최소 정착 온도.
- [0566] <<정착성 (내향 오프세트성, 정착성 범위)>>
- [0567] 도 6에 도시된 탠덤 풀-컬러 화상 형성 장치(100C)를 사용하여 3 cm×8 cm의 화상 크기를 갖고 그리고 0.85±0.10 mg/cm²의 토너 부착량을 갖는 솔리드 화상을 용지(리코 컴파니, 리미티드의 제품, 타입 6200)의 위에 형성하였다. 그후, 형성된 솔리드 화상을 변경된 정착 벨트의 온도로 정착시켜 핫 오프세트가 발생하였는지의 여부를 시각적으로 평가하였다. 여기서, 정착성 범위는 핫 오프세트가 발생하지 않는 최대 온도 및 최소 정착 온도 사이의 차이이다. 화상 형성 장치로 투입되는 용지의 각도로부터 3.0 cm 떨어진 위치에서 용지의 위에 솔리드 화상을 형성하였다. 특히, 용지가 정착 디바이스의 닙 부분을 통과하는 속도는 280 mm/s이었다. 정착성 범위가 넓을수록 내향 오프세트성이 우수하다는 것을 의미한다. 통상의 풀-컬러 토너는 평균 약 50℃의 정착성 범위를 갖는다.
- [0568] [평가 기준]
- [0569] A: 100℃<정착성 범위.
- [0570] B: 55℃<정착성 범위≤100℃.

- [0571] C: 30℃<정착성 범위≤55℃.
- [0572] D: 정착성 범위≤30℃.
- [0573] <<내열 보존성(침투도)>>
- [0574] 각각의 토너를 50 ml 유리 용기에 넣고, 50℃의 항온조내에서 24 시간 동안 정치시켰다. 그리하여 처리된 토너를 24℃로 냉각시킨 후, 침투도 테스트(JISK2235-1991)에 의하여 침투도(mm)에 대하여 측정하고, 하기 평가 기준에 의하여 평가하였다. 특히 침투도가 클수록 내열 보존성이 더 우수하다는 것을 의미한다. 5 mm 미만의 침투도를 갖는 토너는 사용시 문제를 수반할 가능성이 크다.
- [0575] 특히, 본 발명에서 침투도는 침투 깊이(mm)로 나타낸다.
- [0576] [평가 기준]
- [0577] A: 25 mm≤침투도.
- [0578] B: 15 mm≤침투도<25 mm.
- [0579] C: 5 mm≤침투도<15 mm.
- [0580] D: 침투도<5 mm.
- [0581] <<내스트레스성>>
- [0582] 도 6에 도시된 탠덤 풀-컬러 화상 형성 장치(100C)를 사용하여 0.5%의 화상 점유율을 갖는 차트를 50,000매의 용지에 형성하였다. 그후, 솔리드 화상을 용지에 형성하고, 얻은 용지를 토너가 없는 백색 스폿을 화상부가 갖는지의 여부에 대하여 시각적으로 관찰하고, 하기 평가 기준에 의하여 평가하였다.
- [0583] [평가 기준]
- [0584] A: 토너가 없는 백색 스폿이 화상부에서 관찰되지 않았음; 우수한 상태.
- [0585] B: 토너가 없는 백색 스폿이 화상부에서 약간 관찰되었음; 양호한 상태.
- [0586] C: 토너가 없는 백색 스폿이 화상부에서 일부 관찰되었음; 실사용에서는 문제가 되지 않음.
- [0587] D: 토너가 없는 백색 스폿이 화상부에서 다수 관찰되었음; 실사용에서 문제가 됨.
- [0588] <<전사성>>
- [0589] 도 6에 도시된 탠덤 풀-컬러 화상 형성 장치(100C)를 사용하여 0.5%의 화상 점유율을 갖는 차트를 50,000매의 용지에 형성하였다. 그후, 솔리드 화상을 용지에 형성하는 동안, 광전도체(10)로부터 중간 전사 벨트(50)로 화상이 전사된 직후 화상 형성 장치를 정지시켰다. 광전도체를 꺼낸 후, 미전사 토너가 그의 전사부에 잔존하는지에 대하여 시각적으로 관찰하고, 하기 평가 기준에 의하여 평가하였다. 평가 결과는 하기 표 9-2에 제시한다.
- [0590] [평가 기준]
- [0591] A: 광전도체의 위에는 미전사 토너가 관찰되지 않음; 우수한 상태.
- [0592] B: 광전도체의 배경의 색상이 인지될 수 있는 정도로 광전도체의 위에는 미전사 토너가 약간 관찰됨; 양호한 상태.
- [0593] C: 광전도체의 위에 미전사 토너가 관찰되며, 광전도체의 배경이 이것으로 다소 덮혀 있음; 실사용에서는 문제가 되지 않음.
- [0594] D: 광전도체의 위에 미전사 토너가 다량 관찰되며, 광전도체의 배경이 이것으로 거의 덮혀 있음; 실사용에서 문제가 됨.

[0595] 평가 결과를 하기 표 1-3에 제시한다.

[0596]

<표 1-1>

	배합				물성							
	수지-1		수지-2		수지-3		Mn	Mw	Mpt	100,000 이상	250,000 이상	Mw/Mn
	유형	고형분 함량에 기초한 조성비	유형	고형분 함량에 기초한 조성비	유형	고형분 함량에 기초한 조성비						
실시에 1	수지 a-1	84	수지 b-1	16	-	-	12,077	52,900	43,197	9.9	0.7	4.38
실시에 2	수지 a-1	89	수지 b-1	11	-	-	11,800	48,400	41,500	7.9	0.5	4.10
실시에 3	수지 a-1	94	수지 b-1	6	-	-	11,100	43,480	38,900	5.6	0.4	3.92
실시에 4	수지 a-1	75	수지 b-1	25	-	-	15,330	59,800	48,800	15.0	1.3	3.90
실시에 5	수지 a-2	80	수지 b-1	20	-	-	13,600	50,100	45,200	10.8	0.9	3.68
실시에 6	수지 a-3	68	수지 b-1	32	-	-	10,500	40,200	35,600	17.3	1.7	3.83
실시에 7	수지 a-4	100	-	-	-	-	6,500	42,100	32,600	5.1	0.4	6.48
실시에 8	수지 a-5	100	-	-	-	-	5,600	40,600	30,700	5.0	0.4	7.25
실시에 9	수지 a-6	100	-	-	-	-	5,900	41,100	31,400	5.1	0.6	6.97
실시에 10	수지 a-1	84	수지 b-1	2	수지 b-2	14	11,400	48,800	36,500	7.1	0.6	4.28
실시에 11	수지 a-1	84	수지 b-2	16	-	-	11,500	47,800	37,700	7.3	0.6	4.16
비교예 1	수지 a-1	72	수지 b-1	28	-	-	16,000	61,800	50,500	16.1	1.4	3.86
비교예 2	수지 a-1	97	수지 b-1	3	-	-	10,700	40,700	37,700	4.6	0.2	3.80
비교예 3	수지 a-3	86	수지 b-1	14	-	-	7,800	19,700	18,200	8.6	0.6	2.53

<표 1-2>

	N (질량%)	우레탄	우레아	(C)/((C)+(A))	THF/ACOE 불용물 (질량%)	$\Delta H(T)$	$\Delta H(H)$	$\Delta H(H)/\Delta H(T)$
실시예 1	1.54	존재	존재	0.27	14.0	60.8	46.2	0.76
실시예 2	1.59	존재	존재	0.25	10.8	57.8	41.3	0.71
실시예 3	1.64	존재	존재	0.22	9.2	52.5	33.7	0.64
실시예 4	1.45	존재	존재	0.29	14.9	63.3	55.5	0.88
실시예 5	0.46	존재	존재	0.31	14.7	79.2	75.1	0.95
실시예 6	1.65	존재	존재	0.27	17.0	51.1	62.9	1.23
실시예 7	<0.01	부재	부재	0.42	8.8	88.5	85.4	0.96
실시예 8	0.67	존재	부재	0.29	10.2	74.3	72.2	0.97
실시예 9	0.66	존재	존재	0.28	10.6	72.9	71.4	0.98
실시예 10	1.51	존재	존재	0.19	7.9	48.1	18.3	0.38
실시예 11	1.51	존재	존재	0.18	12.3	45.2	8.1	0.18
비교예 1	1.42	존재	존재	0.30	15.8	65.6	57.3	0.87
비교예 2	1.67	존재	존재	0.20	8.2	50.8	31.2	0.61
비교예 3	1.82	존재	존재	0.24	12.8	49.9	50.3	1.01

[0597]

<표 1-3>

	정착 평가										내열 보존성	내스트 레스성	전사성	
	정착성			후-정착 상태			광택도			하한 온도				정착 범위
	55T	135T	차이	55T	135T	차이	55T	135T	차이					
실시예 1	A	B	A	A	A	9.4	8.3	1.1	C	B	A	A		
실시예 2	A	A	A	A	A	13.5	12.1	1.4	B	A	A	A		
실시예 3	A	A	A	A	A	21.1	16.8	4.3	B	C	A	A		
실시예 4	A	B	B	C	C	4.5	4.2	0.3	C	B	A	A		
실시예 5	A	B	A	A	A	12.7	11.9	0.8	C	B	A	C		
실시예 6	B	A	B	C	C	2.8	2.4	0.4	B	A	A	A		
실시예 7	C	B	B	B	B	24.9	19.2	5.7	C	C	A	C		
실시예 8	B	A	A	B	B	19.0	17.3	1.7	A	C	A	B		
실시예 9	B	A	A	A	A	15.7	15.2	0.5	A	C	A	B		
실시예 10	C	A	A	A	A	18.5	12.3	6.2	C	B	C	A		
실시예 11	C	C	A	A	A	21.6	11.9	9.7	C	B	C	C		
비교예 1	B	B	D	D	D	2.0	1.7	0.3	C	B	A	A		
비교예 2	D	A	A	A	A	-	19.8	-	D	C	B	A		
비교예 3	D	B	A	A	A	-	11.9	-	D	C	C	A		

(제조예 1)

<결정성 폴리우레탄 수지 A-1의 제조>

교반기 및 온도계가 세팅된 반응 용기에 45 부의 1,4-부탄디올(0.50 mol), 59 부의 1,6-헥산디올(0.50 mol) 및 200 부의 메틸 에틸 케톤(이하, "MEK"로 약칭됨)을 넣었다. 그후, 250 부의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)(1.00 mol)를 생성된 용액에 첨가한 후, 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 하였다. 이어서, 용매를 제거하여 [결정성 폴리우레탄 수지 A-1]을 얻었다. 얻은 [결정성 폴리우레탄 수지 A-1]은 Mw 20,000 및 용점 60℃를 갖는 것으로 밝혀졌다

(제조예 2)

<우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-2의 제조>

냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 202 부의 세바스산(1.00 mol), 15 부의 아디프산(0.10 mol), 177 부의 1,6-헥산디올(1.50 mol) 및 촉합 촉매로서 0.5 부의 테트라부톡시 티타네이트를 넣고, 형성된

물을 제거하면서 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 180℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 반응 혼합물의 온도를 220℃까지 서서히 승온시키면서 형성된 물 및 1,6-헥산디올을 제거하면서 혼합물을 4 시간 동안 질소 흐름하에서 반응되도록 하였다. 게다가, 반응 생성물의 Mw가 약 12,000이 될 때까지 반응 혼합물을 5 mmHg 내지 20 mmHg의 감압하에서 추가로 반응되도록 하여 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-2]를 얻었다. 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-2]는 12,000의 Mw를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0605] 그 다음, 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-2]를 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기로 옮기고, 350 부의 에틸 아세테이트 및 30 부의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)(0.12 mol)를 이에 첨가하고, 질소 흐름하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 한다. 그 다음, 에틸 아세테이트를 감압하에서 증발시켜 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-2]를 얻었다. 얻은 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-2]는 Mw 22,000 및 용점 62℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0606] (제조예 3)

[0607] <우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-3의 제조>

[0608] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 202 부의 세바스산(1.00 mol), 189 부의 1,6-헥산디올(1.60 mol) 및 축합 촉매로서 작용하는 0.5 부의 디부틸주석 옥시드를 넣고, 형성된 물을 제거하면서 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 180℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 반응 혼합물의 온도를 220℃까지 서서히 승온시키면서 형성된 물 및 1,6-헥산디올을 제거하면서 반응 혼합물을 4 시간 동안 질소 흐름하에서 질소 흐름하에서 반응되도록 하였다. 게다가, 반응 생성물의 Mw가 약 6,000이 될 때까지 반응 혼합물을 5 mmHg 내지 20 mmHg의 감압하에서 추가로 반응되도록 하여 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-3]을 얻었다. 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-3]은 6,000의 Mw를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0609] 그 다음, 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-3]을 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기로 옮기고, 300 부의 에틸 아세테이트 및 38 부의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)(0.15 mol)를 이에 첨가하고, 질소 흐름하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 한다. 그 다음, 에틸 아세테이트를 감압하에서 증발시켜 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-3]을 얻었다. 얻은 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-3]은 Mw 10,000 및 용점 64℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0610] (제조예 4)

[0611] <우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-4의 제조>

[0612] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 185 부의 세바스산(0.91 mol), 13 부의 아디프산(0.09 mol), 106 부의 1,4-부탄디올(1.18 mol) 및 축합 촉매로서 작용하는 0.5 부의 티타늄 디히드록시비스(트리에탄올아미네이트)를 넣고, 형성된 물을 제거하면서 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 180℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 반응 혼합물의 온도를 220℃까지 서서히 승온시키면서 형성된 물 및 1,4-부탄디올을 제거하면서 반응 혼합물을 4 시간 동안 질소 흐름하에서 반응되도록 하였다. 게다가, 반응 생성물의 Mw가 약 14,000이 될 때까지 반응 혼합물을 5 mmHg 내지 20 mmHg의 감압하에서 추가로 반응되도록 하여 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-4]를 얻었다. 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-4]는 14,000의 Mw를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0613] 그 다음, 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-4]를 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기로 옮기고, 250 부의 에틸 아세테이트 및 12 부의 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)(0.07 mol)를 이에 첨가하고, 질소 흐름하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 한다. 그 다음, 에틸 아세테이트를 감압하에서 증발시켜 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-4]를 얻었다. 얻은 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-4]는 Mw 39,000 및 용점 63℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0614] (제조예 5)

[0615] <우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-5의 제조>

[0616] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 166 부의 세바스산(0.82 mol), 26 부의 아디프산(0.18 mol), 131 부의 1,4-부탄디올(1.45 mol) 및 축합 촉매로서 작용하는 0.5 부의 티타늄 디히드록시비스(트리에탄올아미네이트)를 넣고, 형성된 물을 제거하면서 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 180℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 반응 혼합물의 온도를 220℃까지 서서히 승온시키면서 형성된 물 및 1,4-부탄디올을 제거하면서 반응 혼합물을 4 시간 동안 질소 흐름하에서 반응되도록 하였다. 게다가, 반응 생성물의 Mw가 약 8,000이 될 때까지 반응 혼합물을 5 mmHg 내지 20 mmHg의 감압하에서 추가로 반응되도록 하여 [결정성 폴리에스

테르 수지 A'-5]를 얻었다. 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-5]는 8,000의 Mw를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0617] 그 다음, 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-5]를 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기로 옮기고, 250 부의 에틸 아세테이트 및 33 부의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)(0.13 mol)를 이에 첨가하고, 질소 흐름하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 한다. 그 다음, 에틸 아세테이트를 감압하에서 증발시켜 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-5]를 얻었다. 얻은 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-5]는 Mw 17,000 및 융점 54℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0618] (제조예 6)

[0619] <우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-6의 제조>

[0620] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 202 부의 세바스산(1.00 mol), 18 부의 아디프산(0.12 mol), 축합 촉매로서 작용하는 139 부의 1,6-헥산디올(1.18 mol) 및 0.5 부의 테트라부톡시 티타네이트를 넣고, 형성된 물을 제거하면서 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 180℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 반응 혼합물의 온도를 220℃까지 서서히 승온시키면서 형성된 물 및 1,6-헥산디올을 제거하면서 반응 혼합물을 4 시간 동안 질소 흐름하에서 반응되도록 하였다. 게다가, 반응 생성물의 Mw가 약 18,000이 될 때까지 반응 혼합물을 5 mmHg 내지 20 mmHg의 감압하에서 추가로 반응되도록 하여 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-6]을 얻었다. 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-6]은 18,000의 Mw를 갖는 것으로 밝혀졌다

[0621] 그 다음, 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-6]을 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기로 옮기고, 250 부의 에틸 아세테이트 및 15 부의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)(0.06 mol)를 이에 첨가하고, 질소 흐름하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 한다. 그 다음, 에틸 아세테이트를 감압하에서 증발시켜 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-6]을 얻었다. 얻은 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-6]은 Mw 42,000 및 융점 62℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0622] (제조예 7)

[0623] <우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-7의 제조>

[0624] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 202 부의 세바스산(1.00 mol), 149 부의 1,6-헥산디올(1.26 mol) 및 축합 촉매로서 작용하는 0.5 부의 테트라부톡시 티타네이트를 넣고, 형성된 물을 제거하면서 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 180℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 반응 혼합물의 온도를 220℃까지 서서히 승온시키면서 형성된 물 및 1,6-헥산디올을 제거하면서 반응 혼합물을 4 시간 동안 질소 흐름하에서 반응되도록 하였다. 게다가, 반응 생성물의 Mw가 약 9,000이 될 때까지 반응 혼합물을 5 mmHg 내지 20 mmHg의 감압하에서 추가로 반응되도록 하여 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-7]을 얻었다. 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-7]은 9,000의 Mw를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0625] 그 다음, 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-7]을 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기로 옮기고, 250 부의 에틸 아세테이트 및 28 부의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)(0.11 mol)를 이에 첨가하고, 질소 흐름하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 한다. 그 다음, 에틸 아세테이트를 감압하에서 증발시켜 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-7]을 얻었다. 얻은 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-7]은 Mw 30,000 및 융점 67℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0626] (제조예 8)

[0627] <우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-8의 제조>

[0628] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 202 부의 세바스산(1.00 mol), 191 부의 1,6-헥산디올(1.62 mol) 및 축합 촉매로서 작용하는 0.5 부의 테트라부톡시 티타네이트를 넣고, 형성된 물을 제거하면서 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 180℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 반응 혼합물의 온도를 220℃까지 서서히 승온시키면서 형성된 물 및 1,6-헥산디올을 제거하면서 반응 혼합물을 4 시간 동안 질소 흐름하에서 반응되도록 하였다. 게다가, 반응 생성물의 Mw가 약 4,000이 될 때까지 반응 혼합물을 5 mmHg 내지 20 mmHg의 감압하에서 추가로 반응되도록 하여 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-8]을 얻었다. 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-8]은 4,000의 Mw를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0629] 그 다음, 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-8]을 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기로 옮기고, 300 부의 에틸 아세테이트 및 35 부의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)(0.14 mol)를 이에 첨가하고,

질소 흐름하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 한다. 그 다음, 에틸 아세테이트를 감압하에서 증발시켜 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-8]을 얻었다. 얻은 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-8]은 Mw 8,500 및 융점 64℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0630] (제조예 9)

[0631] <결정성 폴리우레아 수지 A-9의 제조>

[0632] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 123 부의 1,4-부탄디아민(1.40 mol), 212 부의 1,6-헥산디아민(1.82 mol) 및 100 부의 메틸 에틸 케톤(MEK)을 넣은 후, 교반하였다. 그 후, 336 부의 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)(2.00 mol)를 생성된 혼합물에 첨가하고, 질소 흐름하에서 60℃에서 5 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, MEK를 감압하에서 증발시켜 [결정성 폴리우레아 수지 A-9]를 얻었다. 얻은 [결정성 폴리우레아 수지 A-9]는 Mw 23,000 및 융점 64℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0633] (제조예 10)

[0634] <결정성 폴리에스테르 수지 A-10의 제조>

[0635] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 185 부의 세바스산(0.91 mol), 13 부의 아디프산(0.09 mol), 125 부의 1,4-부탄디올(1.39 mol) 및 축합 촉매로서 작용하는 0.5 부의 티타늄 디히드록시비스(트리에탄올아미네이트)를 넣고, 형성된 물을 제거하면서 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 180℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 반응 혼합물의 온도를 220℃까지 서서히 승온시키면서 형성된 물 및 1,6-헥산디올을 제거하면서 반응 혼합물을 4 시간 동안 질소 흐름하에서 반응되도록 하였다. 게다가, 반응 생성물의 Mw가 약 10,000이 될 때까지 반응 혼합물을 5 mmHg 내지 20 mmHg의 감압하에서 추가로 반응되도록 하여 [결정성 폴리에스테르 수지 A-10]을 얻었다. 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A-10]은 Mw 9,500 및 융점 57℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0636] (제조예 11)

[0637] <결정성 폴리에스테르 수지 A-11의 제조>

[0638] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 202 부의 세바스산(1.00 mol), 130 부의 1,6-헥산디올(1.10 mol) 및 축합 촉매로서 작용하는 0.5 부의 테트라부톡시 티타네이트를 넣고, 형성된 물을 제거하면서 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 180℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 반응 혼합물의 온도를 220℃까지 서서히 승온시키면서 형성된 물 및 1,6-헥산디올을 제거하면서 반응 혼합물을 4 시간 동안 질소 흐름하에서 반응되도록 하였다. 게다가, 반응 생성물의 Mw가 약 30,000이 될 때까지 반응 혼합물을 5 mmHg 내지 20 mmHg의 감압하에서 추가로 반응되도록 하여 [결정성 폴리에스테르 수지 A-11]을 얻었다. 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A-11]은 Mw 27,000 및 융점 62℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0639] (제조예 12)

[0640] <결정성 부 및 비-결정성 부로 이루어진 블록 수지 A-12의 제조>

[0641] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 25 부의 1,2-프로필렌 글리콜(0.33 mol) 및 170 부의 메틸 에틸 케톤(MEK)을 넣은 후, 교반하였다. 그 후, 147 부의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)(0.59 mol)를 반응 혼합물에 첨가하고, 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 하여 그의 말단에 이소시아네이트기를 갖는 [비-결정성 부 c-1]의 MEK 용액을 얻었다.

[0642] 별도로, 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 202 부의 세바스산(1.00 mol), 160 부의 1,6-헥산디올(1.35 mol) 및 축합 촉매로서 작용하는 0.5 부의 테트라부톡시 티타네이트를 넣고, 형성된 물을 제거하면서 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 180℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 반응 혼합물의 온도를 220℃까지 서서히 승온시키면서 형성된 물 및 1,6-헥산디올을 제거하면서 반응 혼합물을 4 시간 동안 질소 흐름하에서 반응되도록 하였다. 게다가, 반응 생성물의 Mw가 약 9,000이 될 때까지 반응 혼합물을 5 mmHg 내지 20 mmHg의 감압하에서 추가로 반응되도록 하여 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-12]를 얻었다. 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-12]는 Mw 8,500 및 융점 63℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0643] 그 다음, 320 부의 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-12]를 320 부의 MEK 중에 용해하고, 용액을 결정성 부로서 [비-결정성 부 c-1]의 MEK 용액 340 부에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 질소하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 하였다. 이어서, MEK를 감압하에서 증발시켜 [블록 수지 A-12]를 얻었다. 얻은 [블록 수지 A-12]는 Mw

26,000 및 융점 62℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0644] (제조예 13)

[0645] <결정성 부 및 비-결정성 부로 이루어진 블록 수지 A-13의 제조>

[0646] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 39 부의 1,2-프로필렌 글리콜(0.51 mol) 및 270 부의 메틸 에틸 케톤(MEK)을 넣은 후 교반하였다. 228 부의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)(0.91 mol)를 반응 혼합물에 첨가하고, 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 하여 그의 말단에 이소시아네이트 기를 갖는 [비-결정성 부 c-2]의 MEK 용액을 얻었다.

[0647] 별도로, 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 202 부의 세바스산(1.00 mol), 160 부의 1,6-헥산디올(1.35 mol) 및 축합 촉매로서 작용하는 0.5 부의 테트라부톡시 티타네이트를 넣고, 형성된 물을 제거하면서 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 180℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 반응 혼합물의 온도를 220℃까지 서서히 승온시키면서 형성된 물 및 1,6-헥산디올을 제거하면서 반응 혼합물을 4 시간 동안 질소 흐름하에서 반응되도록 하였다. 게다가, 반응 생성물의 Mw가 약 8,000이 될 때까지 반응 혼합물을 5 mmHg 내지 20 mmHg의 감압하에서 추가로 반응되도록 하여 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-13]을 얻었다. 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-13]은 Mw 7,500 및 융점 62℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0648] 그 다음, 320 부의 [결정성 폴리에스테르 수지 A'-13]을 320 부의 MEK 중에 용해시키고, 용액을 결정성 부로서 [비-결정성 부 c-2]의 540 부의 MEK 용액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 질소하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 하였다. 이어서, MEK를 감압하에서 증발시켜 [블록 수지 A-13]을 얻었다. 얻은 [블록 수지 A-13]은 Mw 23,000 및 융점 61℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0649] (제조예 14)

[0650] <우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 B-1의 제조>

[0651] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 113 부의 세바스산(0.56 mol), 109 부의 디메틸 테레프탈레이트(0.56 mol), 132 부의 1,6-헥산디올(1.12 mol) 및 축합 촉매로서 작용하는 0.5 부의 티타늄 디히드록시비스(트리에탄올아미네이트)를 넣고, 형성된 물 및 메탄올을 제거하면서 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 180℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 반응 혼합물의 온도를 220℃까지 서서히 승온시키면서 형성된 물 및 1,6-헥산디올을 제거하면서 반응 혼합물을 4 시간 동안 질소 흐름하에서 반응되도록 하였다. 게다가, 반응 생성물의 Mw가 약 35,000이 될 때까지 반응 혼합물을 5 mmHg 내지 20 mmHg의 감압하에서 추가로 반응되도록 하여 [결정성 폴리에스테르 수지 B'-1]을 얻었다. 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 B'-1]은 Mw 34,000을 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0652] 그 다음, 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 B'-1]을 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기로 옮기고, 200 부의 에틸 아세테이트 및 10 부의 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)(0.06 mol)를 이에 첨가한 후, 질소 흐름하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 에틸 아세테이트를 감압하에서 증발시켜 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 B-1]을 얻었다. 얻은 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 B-1]은 Mw 63,000 및 융점 65℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0653] (제조예 15)

[0654] <우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 B-2의 제조>

[0655] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 204 부의 세바스산(1.01 mol), 13 부의 아디프산(0.09 mol), 136 부의 1,6-헥산디올(1.15 mol) 및 축합 촉매로서 작용하는 0.5 부의 테트라부톡시 티타네이트를 넣고, 형성된 물을 제거하면서 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 180℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 반응 혼합물의 온도를 220℃까지 서서히 승온시키면서 형성된 물 및 1,6-헥산디올을 제거하면서 반응 혼합물을 4 시간 동안 질소 흐름하에서 반응되도록 하였다. 게다가, 반응 생성물의 Mw가 약 20,000이 될 때까지 반응 혼합물을 5 mmHg 내지 20 mmHg의 감압하에서 추가로 반응되도록 하여 [결정성 폴리에스테르 수지 B'-2]를 얻었다. 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 B'-2]는 Mw 20,000을 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0656] 그 다음, 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 B'-2]를 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기로 옮기고, 200 부의 에틸 아세테이트 및 15 부의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)(0.06 mol)를 이에 첨가한 후, 질소 흐름하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 에틸 아세테이트를 감압하에서 증발시

켜 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 B-2]를 얻었다. 얻은 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 B-2]는 Mw 39,000 및 용점 63℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0657] (제조예 16)

[0658] <결정성 폴리우레아 수지 B-3의 제조>

[0659] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 79 부의 1,4-부탄디아민(0.90 mol), 116 부의 1,6-헥산디아민(1.00 mol) 및 600 부의 메틸 에틸 케톤(MEK)을 넣은 후, 교반하였다. 그 후, 475 부의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)(1.90 mol)를 반응 혼합물에 첨가하고, 질소 흐름하에서 60℃에서 5 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, MEK를 감압하에서 증발시켜 [결정성 폴리우레아 수지 B-3]을 얻었다. 얻은 [결정성 폴리우레아 수지 B-3]은 Mw 57,000 및 용점 66℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0660] (제조예 17)

[0661] <결정성 폴리에스테르 수지 B-4의 제조>

[0662] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 230 부의 도데칸산(1.00 mol), 118 부의 1,6-헥산디올(1.00 mol) 및 축합 촉매로서 작용하는 0.5 부의 테트라부톡시 티타네이트를 넣고, 형성된 물을 제거하면서 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 180℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 반응 혼합물의 온도를 220℃까지 서서히 승온시키면서 형성된 물 및 1,6-헥산디올을 제거하면서 반응 혼합물을 4 시간 동안 질소 흐름하에서 반응되도록 하였다. 게다가, 반응 생성물의 Mw가 약 50,000이 될 때까지 반응 혼합물을 5 mmHg 내지 20 mmHg의 감압하에서 추가로 반응되도록 하여 [결정성 폴리에스테르 수지 B-4]를 얻었다. 얻은 [결정성 폴리에스테르 수지 B-4]는 Mw 52,000 및 용점 66℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0663] (제조예 18)

[0664] <결정성 수지 전구체 B'-5의 제조>

[0665] 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 202 부의 세바스산(1.00 mol), 122 부의 1,6-헥산디올(1.03 mol) 및 축합 촉매로서 작용하는 0.5 부의 티타늄 디히드록시비스(트리에탄올아미네이트)를 넣고, 형성된 물을 제거하면서 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 180℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 반응 혼합물의 온도를 220℃까지 서서히 승온시키면서 형성된 물 및 1,6-헥산디올을 제거하면서 반응 혼합물을 4 시간 동안 질소 흐름하에서 반응되도록 하였다. 게다가, 반응 생성물의 Mw가 약 25,000이 될 때까지 반응 혼합물을 5 mmHg 내지 20 mmHg의 감압하에서 추가로 반응되도록 하였다.

[0666] 얻은 [결정성 수지]를 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기로 옮기고, 300 부의 에틸 아세테이트 및 27 부의 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)(0.16 mol)를 이에 첨가한 후, 질소 흐름하에서 80℃에서 5 시간 동안 반응되도록 하여 그의 말단이 이소시아네이트 기를 갖는 [결정성 수지 전구체 B'-5]의 50 질량% 에틸 아세테이트 용액을 얻었다. 그 다음, [결정성 수지 전구체 B'-5]의 50 질량% 에틸 아세테이트 용액 10 부를 테트라히드로푸란(THF) 10 부와 혼합하고, 1 부의 디부틸아민을 생성된 혼합물에 첨가한 후, 2 시간 동안 교반하였다. 얻은 용액을 GPC를 통하여 측정하고, 그 결과 [결정성 수지 전구체 B'-5]는 Mw 54,000을 갖는 것으로 밝혀졌다. 용매를 상기 용액으로부터 제거한 후, 얻은 샘플을 DSC를 통하여 측정하였으며, 그 결과, [결정성 수지 전구체 B'-5]는 용점 57℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0667] 하기 표 2-1, 표 2-2, 표 3 및 표 4는 각각의 결정성 수지의 제조에 사용된 물질 및 결정성 수지의 성질을 총괄하여 제시한다. 표 2-1, 표 2-2, 표 3 및 표 4에서, 제조예에 사용된 물질의 양에 관하여서는 좌측 컬럼에서의 수치가 "부" 단위의 양을 나타내며, 우측 컬럼의 수치는 "몰" 단위의 양을 나타낸다. 또한, 촉매에 대한 컬럼에서의 수치는 "부"의 양을 나타낸다.

<표 2-1>

		결정성 수치 (A)									
		폴리우레탄 수지		우레탄-변성 폴리에스테르 수지							
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6				
알콜 성분	1,4-부탄디올	45	0.50		106	1.18	131	1.45			
	1,6-헥산디올	59	0.50	177	1.50	189	1.60			139	1.18
	아디프산		15	0.10		13	0.09	26	0.18	18	0.12
카르복실산 성분	세비스산		202	1.00	202	1.00	185	0.91	166	0.82	1.00
	헥사메틸렌 다이소시아네이트(HDI)					12	0.07				
아민 성분	4,4'-디페닐메탄 다이소시아네이트(MDI)	250	1.00	30	0.12	38	0.15		33	0.13	0.06
	1,4-부탄디아민										
촉매	1,6-헥산디아민										
	티타늄 디히드록시비스 (트리에탄올아미네이트)										
	테트라부톡시 티타네이트										
	디부틸주석 옥사이드										
	Tm	60	62	64	63	54	62				
	Mw	20,000	22,000	10,000	39,000	17,000	42,000				

<표 2-2>

		결정성 수치 (A)									
		우레탄-변성 폴리에스테르 수치		폴리우레아 수치		폴리에스테르 수치		폴리에스테르 수치		폴리에스테르 수치	
		A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16
알콜 성분	1,4-부탄디올	149	1.26	191	1.62			125	1.39		
	1,6-헥산디올									130	1.10
	아디프산							13	0.09		
카르복실산 성분	세바스산	202	1.00	202	1.00			185	0.91	202	1.00
	헥사메틸렌 다이소시아네이트 (HDI)					336	2.00				
	4,4'-디페닐메탄 다이소시아네이트 (MDI)	28	0.11	35	0.14						
아민 성분	1,4-부탄디아민					123	1.40				
	1,6-헥산디아민					212	1.82				
	타타늄 디히드록시 비스(트리에탄올아미네이트)							0.5			
촉매	테트라부톡시 티타네이트	0.5		0.5						0.5	
	디부틸주석 옥사이드										
	Tm	67	64	64	64	64	64	57	57	62	
	Mw	30,000	8,500	23,000	9,500	27,000					

<표 3>

		결정성 부/비-결정성 부 블록 수치			
		A-12		A-13	
결정성 부	1,2-프로필렌 글리콜	25	0.33	39	0.51
	4,4'-디페닐메탄 다이소시아네이트 (MDI)	147	0.59	228	0.91
비-결정성 부	1,6-헥산디올	160	1.35	160	1.35
	세바스산	202	1.00	202	1.00
촉매	테트라부톡시 티타네이트	0.5		0.5	
	Tm	62		61	
	Mw	26,000		23,000	

<표 4>			결정성 수치 (B)						결정성 수치 전구체	
			우레탄-변성 폴리에스테르 수치		폴리우레아 수치		폴리에스테르수치			
			B-1	B-2	B-3	B-4	B-5			
알콜 성분	1,4-부탄디올									
	1,6-헥산디올	132	1.12	136	1.15		118	1.00	122	1.03
카르복실산 성분	아디프산			13	0.09					
	세바스산	113	0.56	204	1.01				202	1.00
	도데칸산									
	디메틸 테레프탈레이트	109	0.56					230	1.00	
이소시아네이트 성분	헥사메틸렌 다이소시아네이트 (HDI)	10	0.06						27	0.16
	4,4'-디페닐메탄 다이소시아네이트 (MDI)			15	0.06	475	1.90			
아민 성분	1,4-부탄디아민					79	0.90			
	1,6-헥산디아민					116	1.00			
촉매	타타폴 디히드록시비스 (트리에탄올아미네이트)		0.5							0.5
	테트라부톡시 티타네이트									
	Tm	65		63		66		0.5	66	57
	Mw	63,000		39,000		57,000		52,000		54,000

(제조예 19)

<비-결정성 수치 C-1의 제조>

냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 222 부의 비스페놀 A EO 2 몰 부가물, 129 부의 비스페놀 A PO 2 몰 부가물, 166 부의 이소프탈산 및 0.5 부의 테트라부톡시 티타네이트를 넣고, 형성된 물을 제거하면서 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 상압하에서 230℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 5 mmHg 내지 20 mmHg의 감압하에서 반응되도록 하였다. 반응 혼합물을 그의 산가가 2가 될 때 180℃로 냉각시켰다. 그후, 35 부의 트리멜리트산 무수물을 반응 혼합물에 첨가한 후, 상압하에서 3 시간 동안 반응되도록 하여 [비-결정성 수치 C-1]을 얻었다. [비-결정성 수치 C-1]은 Mw 8,000 및 Tg 62℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

(제조예 20)

<비-결정성 수치 C'-2의 제조>

냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 720 부의 비스페놀 A EO 2 몰 부가물, 90 부의 비스페놀 A PO 2 몰 부가물을 넣고, 290 부의 테레프탈산 및 1 부의 테트라부톡시 티타네이트를 넣고, 형성된 물을 제거하면서 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 상압하에서 230℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 10 mmHg 내지 15 mmHg의 감압하에서 7 시간 동안 반응되도록 하여 [비-결정성 수치]를 얻었다.

- [0678] 그 다음, 냉각관, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 반응 용기에 400 부의 얻은 [비-결정성 수지], 95 부의 이소포론 디이소시아네이트 및 500 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 생성된 혼합물을 질소 흐름하에서 80℃에서 8 시간 동안 반응되도록 하여 그의 말단이 이소시아네이트 기를 갖는 [비-결정성 수지 전구체 C'-2]의 50 질량% 에틸 아세테이트 용액을 얻었다.
- [0679] [실시에 12 내지 24 및 비교예 4 내지 7]
- [0680] <토너의 제조>
- [0681] -그래프트 중합체의 제조-
- [0682] 교반 로드 및 온도계가 세팅된 반응 용기에 480 부의 크실렌 및 100 부의 저 분자량의 폴리에틸렌(산요 케미칼 인터스트리즈 리미티드의 제품, 산왁스(SANWAX) LEL-400; 연화점: 128℃) 및 폴리에틸렌을 넣고, 완전 용해시켰다. 반응 용기를 질소로 세정한 후, 스티렌(740 부), 아크릴로니트릴(100 부), 부틸 아크릴레이트(60 부), 디-t-부틸퍼옥시헥사하이드로테레프탈레이트(36 부) 및 크실렌(100 부)을 함유하는 혼합물을 170℃에서 3 시간 동안 적가하여 중합을 실시하였다. 반응 혼합물을 동일한 온도에서 추가의 30 분 동안 유지하였다. 그 다음, 생성된 혼합물을 탈용매화시켜 [그래프트 중합체]를 합성하였다. 얻은 [그래프트 중합체]는 Mw 24,000 및 Tg 67℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.
- [0683] -이형제 분산액 (1)의 제조-
- [0684] 교반 로드 및 온도계가 세팅된 용기에 50 부의 파라핀 왁스(니폰 세이로 컴파니, 리미티드의 제품, HNP-9, 탄화수소 왁스, 융점: 75℃, SP값: 8.8), 30 부의 [그래프트 중합체] 및 420 부의 에틸 아세테이트를 넣고, 생성된 혼합물을 교반하면서 80℃로 승온시키고, 80℃에서 5 시간 동안 유지하고, 30℃로 1 시간 동안 냉각시켰다. 비드 밀(울트라비스코밀, 아미넥스 컴파니, 리미티드의 제품)을 사용하여 송액 속도: 1 kg/hr; 디스크 주변 속도: 6 m/sec; 0.5-mm 지르코니아 비드 충전량: 80 부피%; 및 통과 횟수: 3의 조건하에서 파라핀 왁스를 생성된 혼합물 중에 분산시켜 [이형제 분산액 (1)]을 얻었다.
- [0685] -마스터배취 (1) 내지 (14)의 제조-
- [0686] · 결정성 폴리우레탄 수지 A-1: 100 부
- [0687] · 카본 블랙(프린텍스(PRINTEX)35, 에보닉 테구싸 컴파니(EVONIK DEGUSSA Co.)의 제품: 100 부
- [0688] (DBP 흡수량: 42 mL/100 g, pH: 9.5)
- [0689] · 이온 교환수: 50 부
- [0690] 상기 제시된 물질은 헨셀 믹서(니폰 코크 앤 엔지니어링 컴파니 리미티드의 제품)를 사용하여 함께 혼합하였다. 2-롤을 사용하여 생성된 혼합물을 혼련시켰다. 혼련은 90℃의 온도에서 개시한 후, 혼련 온도를 서서히 50℃로 감온시켰다. 얻은 혼련된 생성물을 분쇄기(호소카와 미크론 컴파니 리미티드(Hosokawa Micron CO. LTD.)의 제품)로 분쇄하여 [마스터배취 (1)]을 생성하였다.
- [0691] 결정성 폴리우레탄 수지 A-1로부터 각각 하기 표 5에 기재된 결착 수지로 변경한 것을 제외하고, [마스터배취 (1)]의 제조를 위한 상기 절차를 반복하여 [마스터배취 (2)] 내지 [마스터배취 (14)]를 생성하였다.

<표 5>

	결착 수치
마스터배취 (1)	A-1
마스터배취 (2)	A-2
마스터배취 (3)	A-3
마스터배취 (4)	A-4
마스터배취 (5)	A-5
마스터배취 (6)	A-6
마스터배취 (7)	A-7
마스터배취 (8)	A-8
마스터배취 (9)	A-9
마스터배취 (10)	A-10
마스터배취 (11)	A-11
마스터배취 (12)	A-12
마스터배취 (13)	A-13
마스터배취 (14)	C-1

[0692]

[0693] -오일상 (1) 내지 (3), (5), (7) 내지 (10), (14) 내지 (17) 및 (21)의 제조-

[0694]

온도계 및 교반기가 장착된 용기에 고형분 농도가 50 질량%가 되도록 31.5 부의 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수치 A-2] 및 에틸 아세테이트를 넣고, 생성된 혼합물을 철저히 용해를 위하여 수지의 용점 이상의 온도로 가열하였다. 생성된 용액에 [비-결정성 수치 C-1], 60 부의 [이형제 분산액 (1)] 및 12 부의 [마스터배취 (2)]의 50 질량% 에틸 아세테이트 용액 100 부를 첨가하고, 생성된 혼합물을 50℃에서 TK 호모믹서를 사용하여 (프리믹스 컴파니 리미티드(PRIMIX CO. LTD.)의 제품) 5,000 rpm에서 교반하여 성분이 균질하게 용해 또는 분산되도록 하여 [오일상 (1')]을 얻었다. 특히, [오일상 (1')]의 온도를 용기내에서 50℃에서 유지하고, 결정화되지 않도록 [오일상 (1')]을 그의 제조후 5 시간 이내에 사용하였다.

[0695]

그 다음, 하기 기재된 토너 모체 입자의 제조 직전에, [결정성 수치 전구체 B'-5]의 에틸 아세테이트 용액 25 부를 50℃에서 유지된 235 부의 [오일상 (1')]에 첨가하고, 생성된 혼합물을 TK 호모믹서(프리믹스 컴파니 리미티드(PRIMIX CO. LTD.)의 제품)를 사용하여 5,000 rpm에서 교반하여 성분을 균질하게 용해 또는 분산시켜 [오일상 (1)]을 생성하였다.

[0696]

오일상 (2), (3), (5), (7) 내지 (10), (14) 내지 (17) 및 (21) 각각을 결정성 수치 A의 유형 및 양, 결정성 수치 B의 유형 및 양, 비-결정성 수치 C의 유형 및 양 및 마스터배취의 유형을 하기 표 6에 기재한 바와 같이 변경한 것을 제외하고, 오일상 (1)의 제조에서와 동일한 방식으로 제조하였다. 특히, 표 6에서 [결정성 수치 전구체 B'-5] 및 [비-결정성 수치 전구체 C-2]를 토너 모체 입자의 제조 직전에 첨가하여 [오일상 (1)]의 제조에서 [결정성 수치 전구체 B'-5]의 경우와 유사하게 각각의 오일상을 제조하였다.

<표 6>

	결착 수치								마스터배취
	결정성 수치 (A)		결정성 수치 (B)		비-결정성 수치 (C)				
오일상 (1)	A-2	31.5	B'-5	12.5	C-1	50	-	-	(2)
오일상 (2)	A-2	46.5	B'-5	17.5	C-1	30	-	-	(2)
오일상 (3)	A-2	69	B'-5	25	-	-	-	-	(2)
오일상 (5)	A-2	50	B'-5	24	C-1	20	-	-	(2)
오일상 (7)	A-4	54	B'-5	20	C-1	20	-	-	(4)
오일상 (8)	A-5	54	B'-5	20	C-1	20	-	-	(5)
오일상 (9)	A-7	54	B'-5	20	C-1	20	-	-	(7)
오일상 (10)	A-8	54	B'-5	20	C-1	20	-	-	(8)
오일상 (14)	A-1	54	B'-5	20	C-1	20	-	-	(1)
오일상 (15)	A-12	54	B'-5	20	C-1	20	-	-	(12)
오일상 (16)	A-13	54	B'-5	20	C-1	20	-	-	(13)
오일상 (17)	A-2	54	B'-5	20	C-1	20	-	-	(2)
오일상 (21)	A-2	15	-	-	C-1	62	C-2	17	(14)

[0697]

[0698] -미세 수치 입자의 수성 분산액의 제조-

[0699]

교반 로드 및 온도계가 세팅된 반응 용기에 600 부의 물, 120 부의 스티렌, 100 부의 메타크릴산, 45 부의 부틸 아크릴레이트, 10 부의 나트륨 알킬알릴 술포숙시네이트("엘레미놀 JS-2," 산요 케미칼 인더스트리즈 리미티드의 제품) 및 1 부의 암모늄 퍼술페이트를 넣고, 생성된 혼합물을 400 rpm에서 20 분 동안 교반하여 백색 에멀전을 얻었다. 얻은 백색 에멀전을 75℃(시스템 온도)로 가열하고, 6 시간 동안 반응되도록 하였다. 게다가, 30 부

의 1 질량% 암모늄 퍼설파이트 수용액을 반응 혼합물에 첨가한 후, 75℃에서 6 시간 동안 숙성시켜 [미세 수지 입자의 수성 분산액]을 얻었다. [미세 수지 입자의 수성 분산액] 중에 함유된 입자는 부피 평균 입경 80 nm를 갖는 것으로 밝혀졌으며, 그의 수지는 중량 평균 분자량 160,000 및 Tg 74℃를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0700] -수성상 (1)의 제조-

[0701] 물(990 부), [미세 수지 입자의 수성 분산액] 83 부, 나트륨 도데실 디페닐 에테르 디설포네이트("엘레미놀 MON-7," 산요 케미칼 인터스트리즈 리미티드의 제품)의 48.5 질량% 수용액 37 부 및 에틸 아세테이트 90 부를 함께 혼합하여 [수성상 (1)]을 얻었다.

[0702] -토너 모체 입자 (1) 내지 (3), (5), (7) 내지 (10), (14) 내지 (17) 및 (21)의 제조-

[0703] [수성상 (1)](520 부)을 교반기 및 온도계가 세팅된 또다른 용기에 첨가한 후, 40℃로 가열하였다. 40℃ 내지 50℃에서 유지된 [수성상 (1)]을 13,000 rpm에서 TK 호모믹서(프리믹스 컴파니 리미티드의 제품)를 사용하여 교반하면서, [오일상 (1)]을 [수성상 (1)]에 첨가한 후, 유화를 1 분 동안 실시하여 [유화된 슬러리 1]을 얻었다.

[0704] 그 다음, 얻은 [유화된 슬러리 1]을 교반기 및 온도계가 세팅된 용기에 첨가한 후, 60℃에서 6 시간 동안 탈용매화하여 [슬러리 1]을 얻었다. 얻은 [슬러리 1]을 감압하에서 여과하고, 차후의 세정 처리를 실시하였다.

[0705] (1) 이온 교환수(100 부)를 여과 케이크에 첨가한 후, TK 호모믹서로 (5 분 동안 6,000 rpm에서) 혼합하고, 여과하였다.

[0706] (2) 10 질량% 수산화나트륨 수용액(100 부)을 (1)에서 얻은 여과 케이크에 첨가한 후, TK 호모믹서로 (6,000 rpm에서 10 분 동안) 혼합하고, 감압하에서 여과하였다.

[0707] (3) 10 질량% 염산(100 부)을 (2)에서 얻은 여과 케이크에 첨가한 후, TK 호모믹서로 (6,000 rpm에서 5 분 동안) 혼합하고, 여과하였다.

[0708] (4) 이온 교환수(300 부)를 (3)에서 얻은 여과 케이크에 첨가한 후, TK 호모믹서로 (6,000 rpm에서 5 분 동안) 혼합하고, 여과하였다. 이러한 처리를 2회 실시하여 여과 케이크 (1)을 얻었다.

[0709] 얻은 여과 케이크 (1)을 공기-순환 건조기로 45℃에서 48 시간 동안 건조시킨 후, 75 μm의 개구 크기를 갖는 메쉬로 체질하여 토너 모체 입자 (1)을 얻었다.

[0710] 동일한 방식으로, 토너 모체 입자 (2), (3), (5), (7) 내지 (10), (14) 내지 (17) 및 (21)은 오일상 (2), (3), (5), (7) 내지 (10), (14) 내지 (17) 및 (21)을 각각 사용하여 생성하였다.

[0711] -오일상 (4), (13) 및 (18) 내지 (20)의 제조-

[0712] 온도계 및 교반기가 장착된 용기에 62 부의 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-2], 12 부의 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 B-2] 및 에틸 아세테이트를 고형분 농도가 50 질량%가 되도록 넣고, 생성된 혼합물을 철저한 용해를 위하여 수지의 용점 이상의 온도로 가열하였다. 생성된 용액에 [비-결정성 수지 C-1]의 50 질량% 에틸 아세테이트 용액 40 부, [이형제 분산액] 60 부 및 [마스터배취 (2)] 12 부를 첨가하고, 생성된 혼합물을 50℃에서 TK 호모믹서(프리믹스 컴파니 리미티드의 제품)를 사용하여 5,000 rpm에서 교반하고, 성분이 균질하게 용해 또는 분산되도록 하여 [오일상 (4)]을 얻었다. 특히, [오일상 (4)]의 온도를 용기내에서 50℃에서 유지하고, [오일상 (4)]은 결정화되지 않도록 그의 제조후 5 시간 이내에 사용하였다.

[0713] 오일상 (13) 및 (18) 내지 (20) 각각은 결정성 수지 A의 유형 및 양, 결정성 수지 B의 유형 및 양, 비-결정성 수지 C의 유형 및 양 및 마스터배취의 유형을 하기 표 7에 기재된 바와 같이 변경한 것을 제외하고, 오일상 (4)의 제조에서와 동일한 방식으로 제조하였다. 특히, 결정성 수지 [B-1], [B-2], [B-3] 또는 [B-4]를 표 7에서의 결정성 수지 B로서 사용할 경우 결정성 수지 [B-1], [B-2], [B-3] 또는 [B-4]를 오일상 제조 단계에서 기타 토너 물질과 함께 용해 또는 분산시켰다.

<표 7>

	결착 수지						마스터배취
	결정성 수지 (A)		결정성 수지 (B)		비-결정성 수지 (C)		
오일상 (4)	A-2	62	B-2	12	C-1	20	(2)
오일상 (13)	A-9	54	B-3	20	C-1	20	(9)
오일상 (18)	A-10	54	B-4	20	C-1	20	(10)
오일상 (19)	A-11	54	B-1	20	C-1	20	(11)
오일상 (20)	A-2	74	-	-	C-1	20	(2)

[0714]

[0715]

-수성상 (2)의 제조-

[0716]

물(990 부), 나트륨 도데실 디페닐 에테르 디술포네이트("엘레미놀 MON-7," 산요 케미칼 인더스트리즈 리미티드의 제품)의 48.5 질량% 수용액 37 부 및 에틸 아세테이트 90 부를 함께 혼합하여 [수성상 (2)]을 얻었다.

[0717]

-토너 모체 입자 (4), (13) 및 (18) 내지 (20)의 제조-

[0718]

[수성상 (2)](520 부)를 교반기 및 온도계가 세팅된 또다른 용기에 첨가한 후, 40℃로 가열하였다. 40℃ 내지 50℃에서 유지된 [수성상 (2)]을 13,000 rpm에서 TK 호모믹서(프리믹스 컴파니 리미티드의 제품)를 사용하여 교반하면서, [오일상 (4)]을 [수성상 (2)]에 첨가한 후, 1 분 동안 유화를 실시하여 [유화된 슬러리 4]를 얻었다.

[0719]

그 다음, 얻은 [유화된 슬러리 4]를 교반기 및 온도계가 세팅된 용기에 첨가한 후, 60℃에서 6 시간 동안 탈용매화시켜 [슬러리 4]를 얻었다. 얻은 [슬러리 4]를 감압하에서 여과하고, 차후의 세정 처리를 실시하였다.

[0720]

(1) 이온 교환수(100 부)를 여과 케이크에 첨가한 후, TK 호모믹서로 (5 분 동안 6,000 rpm에서) 혼합하고, 여과하였다.

[0721]

(2) 10 질량% 수산화나트륨 수용액(100 부)을 (1)에서 얻은 여과 케이크에 첨가한 후, TK 호모믹서로 (6,000 rpm에서 10 분 동안) 혼합하고, 감압하에서 여과하였다.

[0722]

(3) 10 질량% 염산(100 부)을 (2)에서 얻은 여과 케이크에 첨가한 후, TK 호모믹서로 (6,000 rpm에서 5 분 동안) 혼합하고, 여과하였다.

[0723]

(4) 이온 교환수(300 부)를 (3)에서 얻은 여과 케이크에 첨가한 후, TK 호모믹서로 (6,000 rpm에서 5 분 동안) 혼합하고, 여과하였다. 이러한 처리를 2회 실시하여 여과 케이크 (4)를 얻었다.

[0724]

얻은 여과 케이크 (4)를 공기-순환 건조기를 사용하여 45℃에서 48 시간 동안 건조시킨 후, 75 μ m의 개구 크기를 갖는 메쉬로 체질하여 토너 모체 입자 (4)를 얻었다.

[0725]

동일한 방식으로, 토너 모체 입자 (13) 및 (18) 내지 (20)은 오일상 (13) 및 (18) 내지 (20)을 각각 사용하여 생성하였다.

[0726]

-결정성 수지 입자 분산액 (A-3)의 제조-

[0727]

에틸 아세테이트(60 부)를 60 부의 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-3]에 첨가하고, 생성된 혼합물을 혼합하고, 50℃에서 교반하여 수지를 용해시켜 수지 용액을 얻었다. 별도로, 물 120 부, 나트륨 도데실 디페닐 에테르 디술포네이트("엘레미놀 MON-7," 산요 케미칼 인더스트리즈 리미티드의 제품)의 48.3 질량% 수용액 6 부 및 2 질량% 수산화나트륨 수용액 2.4 부를 함께 혼합하여 [수성상]을 생성하였다. 그후, 120 부의 상기 얻은 수지 용액을 [수성상]에 첨가하고, 생성된 혼합물을 균질화기(이카 컴파니(IKA Co.)의 제품, 울트라-투렉스(ULTRA-TURRAX) T50)를 사용하여 유화시켰다. 그후, 유화된 혼합물을 만톤-골린(MANTON-GAULIN) 고압 균질화기(골린 컴파니(GAULIN Co.)의 제품)를 사용하여 유화 처리하여 [유화된 슬러리 A-3]을 얻었다.

[0728]

그 다음, 교반기 및 온도계가 세팅된 용기에 [유화된 슬러리 A-3]을 넣은 후, 60℃에서 4 시간 동안 탈용매화시켜 [결정성 수지 입자 분산액 (A-3)]을 얻었다. 얻은 [결정성 수지 입자 분산액 (A-3)] 중에 함유된 입자를 입도 분포 분석기(LA-920, 호리바 컴파니 리미티드 제품)를 사용하여 부피 평균 입경에 대하여 측정하였으며, 0.15 μ m인 것으로 밝혀졌다.

[0729]

-결정성 수지 입자 분산액 (A-6)의 제조-

[0730]

에틸 아세테이트(60 부)를 60 부의 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-6]에 첨가하고, 생성된 혼합물을 혼합하고, 50℃에서 교반하여 수지가 용해되도록 하여 수지 용액을 얻었다. 별도로, 120 부의 물, 나트륨 도데실 디페닐 에테르 디술포네이트("엘레미놀 MON-7," 산요 케미칼 인더스트리즈 리미티드의 제품)의 48.3 질량%

수용액 6 부 및 2 질량% 수산화나트륨 수용액 2.4 부를 함께 혼합하여 [수성상]을 생성하였다. 그후, 120 부의 상기 얻은 수지 용액을 [수성상]에 첨가하고, 생성된 혼합물을 균질화기(이카 컴퍼니의 제품, 울트라-투랙스 T50)를 사용하여 유화시켰다. 그후, 유화된 혼합물을 만톤-골린 고압 균질화기(골린 컴퍼니의 제품)를 사용한 유화 처리를 실시하여 [유화된 슬러리 A-6]을 얻었다.

[0731] 그 다음, 교반기 및 온도계가 세팅된 용기에 [유화된 슬러리 A-6]을 넣은 후, 60℃에서 4 시간 동안 탈용매화시켜 [결정성 수지 입자 분산액 (A-6)]을 얻었다. 얻은 [결정성 수지 입자 분산액 (A-6)] 중에 함유된 입자를 입도 분포 분석기(LA-920, 호리바 컴퍼니 리미티드 제품)를 사용하여 부피 평균 입경에 대하여 측정하였으며, 0.18 μm 인 것으로 밝혀졌다.

[0732] -결정성 수지 입자 분산액 (B-1)의 제조-

[0733] 에틸 아세테이트(60 부)를 60 부의 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 B-1]에 첨가하고, 생성된 혼합물을 혼합하고, 50℃에서 교반하여 수지가 용해되도록 하여 수지 용액을 얻었다. 별도로, 물 120 부, 나트륨 도데실 디페닐 에테르 디술포네이트("엘레미놀 MON-7," 산요 케미칼 인터스트리즈 리미티드의 제품) 48.3 질량% 수용액 6 부 및 2 질량% 수산화나트륨 수용액 2.4 부를 함께 혼합하여 [수성상]을 생성하였다. 그후, 120 부의 상기 얻은 수지 용액을 [수성상]에 첨가하고, 생성된 혼합물을 균질화기(이카 컴퍼니의 제품, 울트라-투랙스 T50)를 사용하여 유화시켰다. 그후, 유화된 혼합물을 만톤-골린 고압 균질화기(골린 컴퍼니의 제품)를 사용한 유화 처리를 실시하여 [유화된 슬러리 B-1]을 얻었다.

[0734] 그 다음, 교반기 및 온도계가 세팅된 용기에 [유화된 슬러리 B-1]을 넣은 후, 60℃에서 4 시간 동안 탈용매화시켜 [결정성 수지 입자 분산액 (B-1)]을 얻었다. 얻은 [결정성 수지 입자 분산액 (B-1)]중에 함유된 입자를 입도 분포 분석기(LA-920, 호리바 컴퍼니 리미티드 제품)를 사용하여 부피 평균 입경에 대하여 측정하였으며, 0.16 μm 인 것으로 밝혀졌다.

[0735] -비-결정성 수지 입자 분산액 (C-1)의 제조-

[0736] 에틸 아세테이트(60 부)를 60 부의 [비-결정성 수지 C-1]에 첨가하고, 생성된 혼합물을 혼합 및 교반하고, 수지를 용해시켜 수지 용액을 얻었다. 별도로, 물 120 부, 나트륨 도데실 디페닐 에테르 디술포네이트("엘레미놀 MON-7," 산요 케미칼 인터스트리즈 리미티드의 제품) 48.3 질량% 수용액 6 부 및 2 질량% 수산화나트륨 수용액 2.4 부를 함께 혼합하여 [수성상]을 생성하였다. 그후, 120 부의 상기 얻은 수지 용액을 [수성상]에 첨가하고, 생성된 혼합물을 균질화기(이카 컴퍼니의 제품, 울트라-투랙스 T50)를 사용하여 유화시켰다. 그후, 유화된 혼합물을 만톤-골린 고압 균질화기(골린 컴퍼니의 제품)를 사용한 유화 처리를 실시하여 [유화된 슬러리 C-1]을 얻었다.

[0737] 그 다음, 교반기 및 온도계가 세팅된 용기에 [유화된 슬러리 C-1]을 넣은 후, 60℃에서 4 시간 동안 탈용매화시켜 [비-결정성 수지 입자 분산액 (C-1)]을 얻었다. 얻은 [비-결정성 수지 입자 분산액 (C-1)] 중에 함유된 입자를 입도 분포 분석기(LA-920, 호리바 컴퍼니 리미티드 제품)를 사용하여 부피 평균 입경에 대하여 측정하였으며, 0.15 μm 인 것으로 밝혀졌다.

[0738] -이형제 분산액 (2)의 제조-

[0739] 파라핀 왁스(니폰 세이로 컴퍼니, 리미티드의 제품, HNP-9, 융점: 75℃)(25 부), 5 부의 음이온성 계면활성제("엘레미놀 MON-7," 산요 케미칼 인터스트리즈 리미티드의 제품) 및 200 부의 물을 함께 혼합하고, 생성된 혼합물을 95℃에서 용융시켰다. 그 다음, 용융액을 균질화기(이카 컴퍼니의 제품, 울트라-투랙스 T50)를 사용하여 유화시켰다. 그후, 유화된 혼합물을 만톤-골린 고압 균질화기(골린 컴퍼니의 제품)를 사용한 유화 처리를 실시하여 [이형제 분산액 (2)]를 얻었다.

[0740] -착색제 분산액의 제조-

[0741] 카본 블랙(프린텍스35, 예보닉 데구싸 컴퍼니의 제품)(20 부), 2 부의 음이온성 계면활성제("엘레미놀 MON-7," 산요 케미칼 인터스트리즈 리미티드의 제품) 및 80 부의 물을 함께 혼합하고, 카본 블랙을 TK 호모믹서(프리믹스 컴퍼니 리미티드의 제품)를 사용하여 분산시켜 [착색제 분산액]을 얻었다.

[0742] -토너 모체 입자 (6)의 제조-

[0743] [결정성 수지 입자 분산액 (A-3)](190 부), 63 부의 [결정성 수지 입자 분산액 (B-1)], 63 부의 [비-결정성 수지 입자 분산액 (C-1)], 46 부의 [이형제 분산액 (2)], 17 부의 [착색제 분산액] 및 600 부의 물을 함께 혼합하

고, 2 질량% 수산화나트륨 수용액을 사용하여 생성된 혼합물의 pH를 10으로 조절하였다. 그 다음, 50 부의 10 질량% 염화마그네슘 수용액을 교반하에 서서히 혼합물에 적가하면서 혼합물을 60℃로 가열하였다. 응집된 입자의 부피 평균 입경이 5.3 μm 가 될 때까지 혼합물을 60℃에서 유지하여 [슬러리 6]을 얻었다. 얻은 [슬러리 6]을 감압하에서 여과한 후, 상기 세정 처리 (1) 내지 (4)를 실시하여 여과 케이크 (6)을 얻었다. 얻은 여과 케이크 (6)을 공기-순환 건조기로 45℃에서 48 시간 동안 건조시킨 후, 75 μm 의 개구 크기를 갖는 메쉬로 체질하여 토너 모체 입자 (6)을 얻었다.

[0744] -토너 모체 입자 (11)의 제조-

[0745] [결정성 수지 입자 분산액 (A-6)](190 부), 63 부의 [결정성 수지 입자 분산액 (B-1)], 63 부의 [비-결정성 수지 입자 분산액 (C-1)], 46 부의 [이형제 분산액 (2)], 17 부의 [착색제 분산액] 및 600 부의 물을 함께 혼합하고, 2 질량% 수산화나트륨 수용액을 사용하여 생성된 혼합물의 pH를 10으로 조절하였다. 그 다음, 50 부의 10 질량% 염화마그네슘 수용액을 교반하에 서서히 혼합물에 적가하면서 혼합물을 60℃로 가열하였다. 응집된 입자의 부피 평균 입경이 5.9 μm 가 될 때까지 혼합물을 60℃에서 유지하여 [슬러리 11]을 얻었다. 얻은 [슬러리 11]을 감압하에서 여과한 후, 상기 세정 처리 (1) 내지 (4)를 실시하여 여과 케이크 (11)을 얻었다. 얻은 여과 케이크 (11)을 공기-순환 건조기로 45℃에서 48 시간 동안 건조시킨 후, 75 μm 의 개구 크기를 갖는 메쉬로 체질하여 토너 모체 입자 (11)을 얻었다.

[0746] -토너 모체 입자 (12)의 제조-

[0747] [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 A-2](60 부), 20 부의 [우레탄-변성 결정성 폴리에스테르 수지 B-1], 20 부의 [비-결정성 수지 C-1], 5 부의 파라핀 왁스(니폰 세이로 컴파니, 리미티드의 제품, HNP-9, 융점: 75℃) 및 12 부의 [마스터배취 (2)]를 헨셀 믹서(니폰 코크 앤 엔지니어링 컴파니 리미티드의 제품, FM10B)를 사용하여 함께 예비혼합하고, 생성된 혼합물을 용융시키고, 2축 혼련기(이케가이 컴파니 리미티드(IKEGAI Co. Ltd.)의 제품, PCM-30)를 사용하여 80℃ 내지 120℃에서 혼련시켰다. 혼련된 생성물을 실온으로 냉각시킨 후, 해머 밀을 사용하여 200 μm 내지 300 μm 가 되도록 조분쇄하였다. 그 다음, 미분쇄된 생성물이 6.2 $\mu\text{m} \pm 0.3 \mu\text{m}$ 의 중량 평균 입경을 갖도록 제분을 위한 공기압을 적절히 조절하면서 분쇄된 생성물을 초음파 제트 밀 라보제트(LABOJET)(니폰 뉴매틱 매뉴팩처링 컴파니 리미티드(Nippon Pneumatic Mfg. Co. Ltd.)의 제품)를 사용하여 미분쇄하였다. 그 후, 4 μm 미만의 직경을 갖는 미립자의 양이 10 수% 이하가 되도록 루버 사이의 공간을 적절히 조절하면서 얻은 입자를 기류 분급기(니폰 뉴매틱 매뉴팩처링 컴파니 리미티드의 제품, MDS-1)를 사용하여 분급하여 7.0 $\mu\text{m} \pm 0.2 \mu\text{m}$ 의 중량 평균 입경을 갖는 [토너 모체 입자 (12)]를 얻었다.

[0748] -토너 (2-1) 내지 (2-21)의 제조-

[0749] 헨셀 믹서(니폰 코크 앤 엔지니어링 컴파니 리미티드의 제품)를 사용하여 각각 (100 부)의 얻은 토너 모체 입자 (1) 내지 (21)를 외첨제로서 작용하는 소수성 실리카(HDK-2000, 와커 케미 아게(Wacker Chemie AG)의 제품) 1.0 부와 30 m/sec의 주변 속도에서 30 초 동안 혼합 및 1 분 동안 현탁으로 각각 이루어진 5회 사이클로 혼합하였다. 생성된 혼합물을 35 μm 의 개구 크기를 갖는 메쉬로 체질하여 토너 (2-1) 내지 (2-21)을 생성하였다.

[0750] 표 8-1에 제시된 바와 같이, 이들 토너는 실시예 12 내지 24, 참조예 1 내지 4 및 비교예 4 내지 7의 것이다.

[0751] 실시예 22-2의 토너는 탈용매화를 위한 조건이 6 시간 동안 60℃로부터 3 시간 동안 70℃로 변경된 것을 제외하고 실시예 22와 동일한 방식으로 제조하였다.

[0752] 실시예 22-3의 토너는 탈용매화를 위한 조건이 10 시간 동안 40℃로 변경된 것을 제외하고 실시예 22와 동일한 방식으로 제조하였다.

[0753] 실시예 24-2의 토너는 토너의 제조후 가열을 위한 조건이 48 시간 동안 45℃로부터 24 시간 동안 55℃로 변경된 것을 제외하고 실시예 24와 동일한 방식으로 제조하였다.

[0754] 실시예 24-3의 토너는 토너의 제조후 가열을 위한 조건이 96 시간 동안 35℃로 변경된 것을 제외하고 실시예 24와 동일한 방식으로 제조하였다.

[0755] 얻은 토너 (2-1) 내지 (2-21)은 입도 분포(Dv, Dn, Dv/Dn), Tsh2nd/Th1st, 저장 탄성율 G'(70), 저장 탄성율 G'(160) 및 결정화도에 대하여 각각 측정하였다. 이들 특징은 상기 기재된 방법에 의하여 측정하였다. 측정 결과는 하기 표 8-1, 표 9-1 및 표 9-2에 제시한다.

[0756] <캐리어의 제조>

- [0757] · 실리콘 수지(오르가노스트레이트 실리콘): 100 부
- [0758] · γ -(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란: 5 부
- [0759] · 카본 블랙: 10 부
- [0760] · 톨루엔: 100 부
- [0761] 상기 물질을 호모믹서를 사용하여 20 분 동안 분산시켜 수지층-도포액을 생성하였다. 그후, 유동상 코팅 장치를 사용하여 35 μm 의 부피 평균 입경을 갖는 구형 페라이트 입자(1,000 부)의 표면을 수지층-도포액으로 도포하여 캐리어를 생성하였다.
- [0762] <현상제의 제조>
- [0763] 각각 (5 부)의 토너 (2-1) 내지 (2-21)을 95 부의 캐리어와 혼합하여 실시예 12 내지 24 및 비교예 4 내지 7의 현상제를 생성하였다.
- [0764] 그 다음, 각각 생성된 현상제를 정착성(최소 정착 온도 및 정착성 범위), 내열 보존성 및 내스트레스성에 대하여 하기 방식으로 평가하였다. 이들 성질의 평가는 전체로서 간주하였다. 평가 결과를 하기 표 9-2에 제시한다.
- [0765] <<정착성(최소 정착 온도)>>
- [0766] 도 6에 도시한 탠덤 풀-컬러 화상 형성 장치(100C)를 사용하여 3 cm×8 cm의 화상 크기를 갖고 그리고 $0.85 \pm 0.10 \text{ mg/cm}^2$ 의 토너 부착량을 갖는 솔리드 화상을 용지(리코 비즈니스 엑스퍼트, 리미티드의 제품, 복사 인쇄 용지 <70>)의 위에 형성하였다. 그후, 변경된 정착 벨트의 온도로 형성된 솔리드 화상을 정착시켰다. 정착된 화상면을 루비 니들(팁 반경: 260 μm R 내지 320 μm R, 팁 각도: 60°)을 사용하여 50 g의 하중에서 제도 시험기 AD-401(우에시마 세이사쿠쇼 컴파니, 리미티드의 제품)를 사용하여 제도하였다. 제도된 화상면을 천(호네코토 #440, 하닐론 컴파니 리미티드)으로 5회 강하게 마모시켰다. 여기서, 화상의 벗겨짐이 거의 발생하지 않는 정착 벨트의 온도를 최소 정착 온도로서 구하였다. 솔리드 화상을 화상 형성 장치에 투입되는 용지의 엣지로부터 3.0 cm 떨어진 위치에서 용지의 위에 형성하였다. 특히, 용지가 정착 디바이스의 닙 부분을 통과하는 속도는 280 mm/s이었다. 최소 정착 온도가 낮을수록 저온 정착성이 우수하다는 것을 의미한다.
- [0767] [평가 기준]
- [0768] A: 최소 정착 온도 $\leq 105^\circ\text{C}$.
- [0769] B: 105°C < 최소 정착 온도 $\leq 115^\circ\text{C}$.
- [0770] C: 115°C < 최소 정착 온도 $\leq 130^\circ\text{C}$.
- [0771] D: 130°C < 최소 정착 온도.
- [0772] <<정착성 (내향 오프셋성, 정착성 범위)>>
- [0773] 도 6에 도시된 탠덤 풀-컬러 화상 형성 장치(100C)를 사용하여 3 cm×8 cm의 화상 크기를 갖고 그리고 $0.85 \pm 0.10 \text{ mg/cm}^2$ 의 토너 부착량을 갖는 솔리드 화상을 용지(리코 컴파니, 리미티드의 제품, 타입 6200)의 위에 형성하였다. 그후, 형성된 솔리드 화상을 변경된 정착 벨트의 온도로 정착시켜 핫 오프셋이 발생하였는지의 여부를 시각적으로 평가하였다. 여기서, 정착성 범위는 핫 오프셋이 발생하지 않는 최대 온도 및 최소 정착 온도 사이의 차이이다. 솔리드 화상을 화상 형성 장치에 투입되는 용지의 엣지로부터 3.0 cm 떨어진 위치에서 용지의 위에 형성하였다. 특히, 용지가 정착 디바이스의 닙 부분을 통과하는 속도는 280 mm/s이었다. 정착성 범위가 넓을수록 내향 오프셋성이 우수하다는 것을 의미한다. 통상의 풀-컬러 토너는 평균 약 50°C 의 정착성 범위를 갖는다.
- [0774] [평가 기준]
- [0775] A: 100°C < 정착성 범위.
- [0776] B: 55°C < 정착성 범위 $\leq 100^\circ\text{C}$.
- [0777] C: 30°C < 정착성 범위 $\leq 55^\circ\text{C}$.
- [0778] D: 정착성 범위 $\leq 30^\circ\text{C}$.

- [0779] <<내열 보존성(침투도)>>
- [0780] 각각의 토너를 50 ml 유리 용기에 넣고, 50℃의 항온조내에서 24 시간 동안 정치시켰다. 그리하여 처리된 토너를 24℃로 냉각시킨 후, 침투도 테스트(JISK2235-1991)에 의하여 침투도(mm)에 대하여 측정하고, 하기 평가 기준에 의하여 평가하였다. 특히 침투도가 클수록 내열 보존성이 더 우수하다는 것을 의미한다. 5 mm 미만의 침투도를 갖는 토너는 사용시 문제를 수반할 가능성이 크다.
- [0781] 특히, 본 발명에서 침투도는 침투 깊이(mm)로 나타낸다.
- [0782] [평가 기준]
- [0783] A: $25 \text{ mm} \leq \text{침투도}$.
- [0784] B: $15 \text{ mm} \leq \text{침투도} < 25 \text{ mm}$.
- [0785] C: $5 \text{ mm} \leq \text{침투도} < 15 \text{ mm}$.
- [0786] D: 침투도 $< 5 \text{ mm}$.
- [0787] <<내스트레스성>>
- [0788] 도 6에 도시된 탠덤 풀-컬러 화상 형성 장치(100C)를 사용하여 0.5%의 화상 점유율을 갖는 차트를 50,000매의 용지에 형성하였다. 그후, 솔리드 화상을 용지에 형성하고, 얻은 용지를 토너가 없는 백색 스폿을 화상부가 갖는지의 여부에 대하여 시각적으로 관찰하고, 하기 평가 기준에 의하여 평가하였다.
- [0789] [평가 기준]
- [0790] A: 토너가 없는 백색 스폿이 화상부에서 관찰되지 않았음; 우수한 상태.
- [0791] B: 토너가 없는 백색 스폿이 화상부에서 약간 관찰되었음; 양호한 상태.
- [0792] C: 토너가 없는 백색 스폿이 화상부에서 일부 관찰되었음; 실사용에서는 문제가 되지 않음.
- [0793] D: 토너가 없는 백색 스폿이 화상부에서 다수 관찰되었음; 실사용에서 문제가 됨.
- [0794] <<전사성>>
- [0795] 도 6에 도시된 탠덤 풀-컬러 화상 형성 장치(100C)를 사용하여 0.5%의 화상 점유율을 갖는 차트를 50,000매의 용지에 형성하였다. 그후, 솔리드 화상을 용지에 형성하는 동안, 광전도체(10)로부터 중간 전사 벨트(50)로 화상이 전사된 직후 화상 형성 장치를 정지시켰다. 광전도체를 꺼낸 후, 미전사 토너가 그의 전사부에 잔존하는지에 대하여 시각적으로 관찰하고, 하기 평가 기준에 의하여 평가하였다. 평가 결과는 하기 표 9-2에 제시한다.
- [0796] [평가 기준]
- [0797] A: 광전도체의 위에는 미전사 토너가 관찰되지 않음; 우수한 상태.
- [0798] B: 광전도체의 배경의 색상이 인지될 수 있는 정도로 광전도체의 위에는 미전사 토너가 약간 관찰됨; 양호한 상태.
- [0799] C: 광전도체의 위에 미전사 토너가 관찰되며, 광전도체의 배경이 이것으로 다소 덮혀 있음; 실사용에서는 문제가 되지 않음.
- [0800] D: 광전도체의 위에 미전사 토너가 다량 관찰되며, 광전도체의 배경이 이것으로 거의 덮혀 있음; 실사용에서 문제가 됨.

<표 8-1>

	토너 번호	토너의 특성							
		결착 수지의 비	Dv (μm)	검출된 우레아 결합의 존재 또는 부재	DSC 피크 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	Tsh2nd/ Tsh1st	저장 탄성률 G' (Pa)		(C)/((C)+(A))
							G'(70)	G'(160)	
실시에 12	토너 (2-1)	50	6.0	존재	55.6	0.85	1.0E+06	2.0E+03	0.15
실시에 13	토너 (2-2)	70	5.7	존재	56.6	0.90	2.0E+05	6.0E+03	0.21
실시에 14	토너 (2-3)	100	5.9	존재	60.7	1.05	4.0E+04	9.0E+03	0.31
참조예 1	토너 (2-4)	80	6.0	부재	59.2	0.95	9.0E+04	9.5E+02	0.28
실시에 15	토너 (2-5)	80	5.7	존재	57.4	0.90	1.0E+05	1.1E+04	0.21
참조예 2	토너 (2-6)	80	5.3	부재	58.0	0.95	4.0E+04	4.0E+03	0.25
실시에 16	토너 (2-7)	80	5.4	존재	59.4	0.95	4.0E+05	6.0E+03	0.25
실시에 17	토너 (2-8)	80	5.6	존재	51.8	0.95	4.5E+04	5.0E+03	0.25
실시에 18	토너 (2-9)	80	5.8	존재	62.3	0.95	2.0E+05	6.0E+03	0.25
실시에 19	토너 (2-10)	80	6.0	존재	59.1	0.95	3.0E+04	5.0E+03	0.26
참조예 3	토너 (2-11)	80	5.9	부재	55.5	0.95	6.0E+05	7.0E+03	0.24
참조예 4	토너 (2-12)	80	6.8	부재	60.8	0.95	3.0E+04	1.5E+03	0.27
실시에 20	토너 (2-13)	80	6.3	존재	62.6	0.85	6.0E+05	9.0E+02	0.13
실시에 21	토너 (2-14)	80	5.6	존재	57.2	0.85	5.9E+05	1.5E+04	0.14
실시에 22	토너 (2-15)	80	6.2	존재	57.7	0.90	6.0E+04	5.0E+03	0.22
실시에 23	토너 (2-16)	80	5.4	존재	57.9	0.85	5.5E+05	7.0E+03	0.18
실시에 24	토너 (2-17)	80	5.2	존재	57.7	0.95	6.0E+04	4.0E+03	0.23
비교예 4	토너 (2-18)	80	5.9	부재	56.5	1.05	1.0E+04	8.0E+02	0.39
비교예 5	토너 (2-19)	80	5.3	부재	60.9	1.05	3.0E+04	2.0E+03	0.37
비교예 6	토너 (2-20)	80	6.2	부재	59.1	0.95	9.0E+04	1.0E+02	0.24
비교예 7	토너 (2-21)	15	6.3	부재	55.8	0.30	4.0E+06	5.0E+03	0.01

<표 8-2>

	물성					N (질량%)	우레탄	우레아	(C)/ ((C)+(A))	THF/ac OEt 용융물 함유량 (질량%)	ΔH (T)	ΔH (H)	$\Delta H(H)/$ $\Delta H(T)$
	Mn	Mw	Mpt	100,000 이상	250,000 이상	Mw/Mn							
실시예 12	8,400	22,700	21,300	13.3	1.2	2.70	존재	존재	0.15	13.9	30.6	38.5	1.26
실시예 13	9,300	27,800	25,000	14.8	1.5	2.99	존재	존재	0.21	15.2	42.2	48.5	1.15
실시예 14	13,800	40,000	36,400	21.1	1.9	2.90	존재	존재	0.31	18.1	70.4	69.5	0.99
참조예 1	7,600	21,200	19,500	3.1	0.2	2.79	존재	부재	0.28	9.8	50.9	37.0	0.73
실시예 15	12,600	33,900	31,500	19.7	1.7	2.69	존재	존재	0.21	17.7	48.2	50.2	1.04
참조예 2	7,200	21,700	20,400	2.4	0.1	3.01	존재	부재	0.25	9.3	51.4	36.0	0.70
실시예 16	14,700	42,500	38,300	16.3	1.4	2.89	존재	존재	0.25	15.4	50.9	52.2	1.03
실시예 17	10,200	28,600	26,000	17.5	1.7	2.80	존재	존재	0.25	16.8	50.6	53.1	1.05
실시예 18	14,400	38,800	35,700	18.6	1.6	2.69	존재	존재	0.25	17.2	50.9	51.9	1.02
실시예 19	8,400	25,300	23,500	16.8	1.6	3.01	존재	존재	0.26	15.8	51.3	54.9	1.07
참조예 3	13,300	38,700	36,400	5.2	0.4	2.91	존재	부재	0.24	11.4	50.9	41.0	0.81
참조예 4	9,100	25,500	23,000	3.9	0.3	2.80	존재	부재	0.27	10.5	50.7	38.0	0.75
실시예 20	10,300	27,900	25,400	17.2	1.7	2.71	존재	존재	0.13	16	45.6	37.0	0.81
실시예 21	10,300	30,900	28,400	18.4	1.7	3.00	존재	존재	0.14	16.9	46.3	36.0	0.78
실시예 22	11,400	33,100	30,800	16.5	1.7	2.90	존재	존재	0.22	14.5	48.2	53.8	1.12
실시예 23	12,200	34,100	32,100	17.7	1.6	2.80	존재	존재	0.18	17.1	45.6	54.2	1.19
실시예 24	12,000	32,300	29,100	15.8	1.6	2.69	존재	존재	0.23	12.2	50.9	54.1	1.06
비교예 4	5,600	16,900	15,400	1.1	0.1	3.02	부재	부재	0.39	8.4	55.7	39.7	0.71
비교예 5	11,000	32,000	29,400	2.1	0.2	2.91	존재	부재	0.37	8.9	56.3	40.1	0.71
비교예 6	6,800	19,000	17,700	1.6	0.1	2.79	존재	부재	0.24	7.8	50.9	44.2	0.87
비교예 7	3,600	9,600	9,000	15.4	1.5	2.67	존재	부재	0.01	9.7	9.0	4.2	0.47

<표 8-3>

	정작 평가									
	정작성		후-정작 상태				광택도			
	55T	135T	55T	135T	55T	135T	55T	135T	55T	자이
실시예 12	B	B	C	C	C	C	13.0	10.5	135T	2.5
실시예 13	B	B	B	C	C	C	10.2	8.3	135T	1.9
실시예 14	A	A	A	A	A	A	2.2	1.8	135T	0.4
참조예 1	D	C	C	C	C	C	27.5	18.8	135T	8.7
실시예 15	B	A	B	B	B	B	8.1	6.6	135T	1.5
참조예 2	D	C	C	C	C	C	26.2	15.8	135T	10.4
실시예 16	A	A	A	A	A	A	9.8	7.9	135T	1.9
실시예 17	B	B	C	C	C	C	7.4	6.0	135T	1.4
실시예 18	B	A	A	B	A	B	5.1	4.1	135T	1.0
실시예 19	B	B	B	C	B	C	12.6	10.2	135T	2.4
참조예 3	C	C	A	B	A	B	24.3	16.6	135T	7.7
참조예 4	D	C	B	B	B	B	24.7	14.5	135T	10.2
실시예 20	B	B	B	C	B	C	8.9	7.2	135T	1.7
실시예 21	B	A	B	B	B	B	6.5	5.3	135T	1.2
실시예 22	B	A	B	B	B	B	7.5	6.1	135T	1.4
실시예 23	B	A	B	B	B	B	11.7	9.5	135T	2.2
실시예 24	B	A	B	B	B	B	12.7	10.3	135T	2.4
비교예 4	D	D	135T	.
비교예 5	D	C	.	A	.	A	.	19.3	135T	.
비교예 6	D	D	135T	.
비교예 7	D	D	135T	.

[0803]

<표 9-1>

		결정성 수치의 비	Dv (μ m)	Dn (μ m)	Dv/Dn	Tsh2nd/Tsh1st	저장 탄성률 G' (Pa)	
							G'(70)	G'(160)
실시예 12	토너 (2-1)	50	6.0	5.2	1.15	0.85	1.00E+06	2.00E+03
실시예 13	토너 (2-2)	70	5.7	5.0	1.14	0.90	2.00E+05	6.00E+03
실시예 14	토너 (2-3)	100	5.9	5.1	1.16	1.05	4.00E+04	9.00E+03
참조예 1	토너 (2-4)	80	6.0	4.6	1.30	0.95	9.00E+04	9.50E+02
실시예 15	토너 (2-5)	80	5.7	5.0	1.14	0.9	1.00E+05	1.10E+04
참조예 2	토너 (2-6)	80	5.3	4.5	1.18	0.95	4.00E+04	4.00E+03
실시예 16	토너 (2-7)	80	5.4	4.6	1.17	0.95	4.00E+05	6.00E+03
실시예 17	토너 (2-8)	80	5.6	4.8	1.17	0.95	4.50E+04	5.00E+03
실시예 18	토너 (2-9)	80	5.8	5.1	1.14	0.95	2.00E+05	6.00E+03
실시예 19	토너 (2-10)	80	6.0	5.2	1.15	0.95	3.00E+04	5.00E+03
참조예 3	토너 (2-11)	80	5.9	5.1	1.16	0.95	6.00E+05	7.00E+03
참조예 4	토너 (2-12)	80	6.8	5.5	1.24	0.95	3.00E+04	1.50E+03
실시예 20	토너 (2-13)	80	6.3	4.8	1.31	0.85	6.00E+05	9.00E+02
실시예 21	토너 (2-14)	80	5.6	4.8	1.17	0.85	5.90E+05	1.50E+04
실시예 22	토너 (2-15)	80	6.2	5.4	1.15	0.90	6.00E+04	5.00E+03
실시예 22-2	토너 (2-15-2)	80	6.3	5.3	1.19	0.9	5.80E+04	4.90E+03
실시예 22-3	토너 (2-15-3)	80	6.1	5.4	1.13	0.92	6.20E+04	5.10E+03
실시예 23	토너 (2-16)	80	5.4	4.7	1.15	0.85	5.50E+05	7.00E+03
실시예 24	토너 (2-17)	80	5.2	4.6	1.13	0.95	6.00E+04	4.00E+03
실시예 24-2	토너 (17-2)	80	5.3	4.6	1.15	0.93	5.70E+04	3.50E+03
실시예 24-3	토너 (17-3)	80	5.2	4.7	1.11	0.98	6.40E+04	4.50E+03
비교예 4	토너 (2-18)	80	5.9	4.4	1.34	1.05	1.00E+04	8.00E+02
비교예 5	토너 (2-19)	80	5.3	4.0	1.33	1.05	3.00E+04	2.00E+03
비교예 6	토너 (2-20)	80	6.2	4.8	1.29	0.95	9.00E+04	1.00E+02
비교예 7	토너 (2-21)	15	6.3	4.8	1.31	0.30	4.00E+06	5.00E+03

<표 9-2>	결정화도 (%)	저항 logR	정착성		내열 보존성	내스트레스성	전사성
			하한 정착 온도	정착 범위			
실시에 12	15	10.1	125	55	C	A	C
실시에 13	21	10.3	105	>100	A	A	B
실시에 14	31	10.7	105	>100	A	C	A
참조예 1	28	10.3	105	40	A	B	B
실시에 15	21	10.2	115	>100	A	B	B
참조예 2	25	10.3	105	70	C	A	B
실시에 16	25	9.9	110	>100	A	A	C
실시에 17	25	10.3	105	>100	B	A	B
실시에 18	25	10.1	105	>100	A	A	C
실시에 19	26	10.3	100	>100	C	C	B
참조예 3	24	10.4	115	70	A	A	A
참조예 4	27	10.5	110	70	B	B	A
실시에 20	13	10.1	115	70	C	A	C
실시에 21	14	10	115	>100	C	A	C
실시에 22	22	10.3	105	>100	A	A	B
실시에 22-2	18	9.9	110	>100	B	B	C
실시에 22-3	27	10.6	100	>100	A	A	A
실시에 23	18	10.2	115	>100	B	A	B
실시에 24	23	10.4	105	>100	A	A	B
실시에 24-2	15	9.9	105	>100	B	B	C
실시에 24-3	29	10.6	100	>100	A	A	A
비교예 4	39	10.8	105	40	C	D	B
비교예 5	37	10.7	105	65	B	D	B
비교예 6	24	9.8	110	20	B	C	D
비교예 7	.	10.9	140	55	B	A	B

[0805]

[0806] 표 8-3 및 표 9-2에 제시된 바와 같이, 실시예 12 내지 24의 현상제는 비교예 4 내지 7보다 저온 정착성, 정착성 범위, 내열 보존성 및 내스트레스성이 더 우수하였다.

[0807] 본 발명의 실시양태는 하기와 같다.

[0808] <1> 정착 수지로서 결정성 수지를 포함하며,

[0809] 토너의 테트라히드로푸란 가용분이 겔 투과 크로마토그래피에 의하여 측정된 분자량 분포에서 100,000 이상의 분자량을 갖는 성분의 피크 면적으로서 5.0% 이상을 포함하며,

[0810] 토너의 테트라히드로푸란 가용분이 20,000 내지 60,000의 중량 평균 분자량을 갖는 토너.

[0811] <2> <1>에서, X선 회절 장치에 의하여 얻은 토너의 회절 스펙트럼에서, 비-결정 구조로부터 유래하는 스펙트럼의 적분 강도 (C) 및 (A)의 합에 대한 결정 구조로부터 유래하는 스펙트럼의 적분 강도 (C)의 비 $[C/(A+C)]$ 가 0.13 이상인 토너.

[0812] <3> <1> 또는 <2>에서, 토너의 테트라히드로푸란 가용분이 겔 투과 크로마토그래피에 의하여 측정한 분자량 분포에서 250,000 이상의 분자량을 갖는 성분의 피크 면적으로서 0.5% 이상을 포함하는 토너.

[0813] <4> <1> 내지 <3> 중 어느 하나에서, 테트라히드로푸란 및 에틸 아세테이트의 혼합 용매[테트라히드로푸란/에틸

아세테이트=50/50 (질량비))에 대한 토너의 시차 주사 열량계에서의 흡열량 [$\Delta H(T)$, (J/g)] 및 토너의 불용분의 시차 주사 열량계에서의 흡열량 [$\Delta H(H)$, (J/g)]의 비 [$\Delta H(H)/\Delta H(T)$]가 0.20 내지 1.25인 토너.

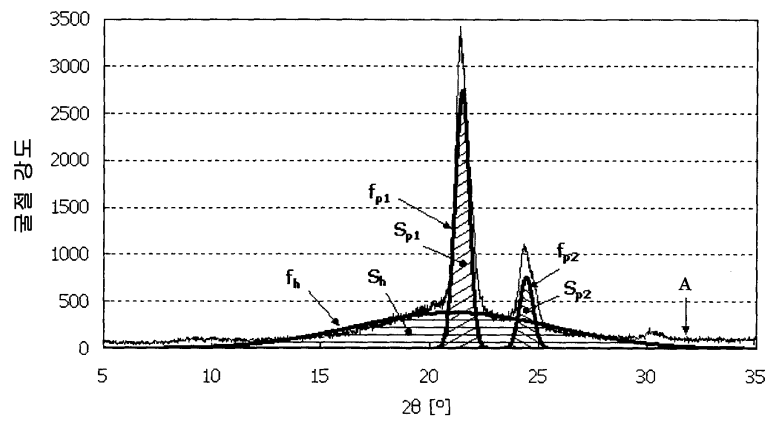
- [0814] <5> <1> 내지 <4> 중 어느 하나에서, 결정성 수지가 우레탄 결합 또는 우레아 결합 또는 둘다를 포함하는 결정성 수지를 포함하는 토너.
- [0815] <6> <5>에서, 우레탄 결합 또는 우레아 결합 또는 둘다를 포함하는 결정성 수지가 그의 말단에 이소시아네이트기를 갖는 변성 결정성 수지를 신장시킨 성분을 포함하는 토너.
- [0816] <7> <5> 또는 <6>에서, 우레탄 결합 또는 우레아 결합 또는 둘다를 포함하는 결정성 수지가 제1의 결정성 수치 및, 중량 평균 분자량이 제1의 결정성 수치보다 더 큰 제2의 결정성 수지를 포함하는 토너.
- [0817] <8> <5> 내지 <7> 중 어느 하나에서, 우레탄 결합 또는 우레아 결합 또는 둘다를 포함하는 결정성 수지가 폴리우레탄 유닛 및 결정성 폴리에스테르 유닛을 포함하는 결정성 수지를 포함하는 토너.
- [0818] <9> <5> 내지 <8> 중 어느 하나에서, 토너의 테트라히드로푸란 가용분의 CHN 분석에서 N 원소의 함유량이 0.3 질량% 내지 2.0 질량%인 토너.
- [0819] <10> <1> 내지 <9> 중 어느 하나에서, 테트라히드로푸란 및 에틸 아세테이트의 혼합 용액(테트라히드로푸란/에틸 아세테이트=50/50 (질량비))에 대한 토너의 불용분이 10.0 질량% 이상인 토너.
- [0820] <11> <1> 내지 <10> 중 어느 하나에서, AC 브릿지법에 의한 토너의 체적 저항율 R의 상용 대수값이 10.0 내지 10.6인 토너.
- [0821] <12> <1> 내지 <11> 중 어느 하나에 의한 토너를 포함하는 현상제.
- [0822] <13> 정전 잠상 지지 부재;
- [0823] 정전 잠상 지지 부재의 위에 정전 잠상을 형성하도록 하는 정전 잠상 형성 유닛; 및
- [0824] 정전 잠상 지지 부재의 위에 형성된 정전 잠상을 현상하여 가시 화상을 형성하도록 하며 그리고 토너를 포함하는 현상 유닛을 포함하며,
- [0825] 토너가 <1> 내지 <11> 중 어느 하나에 의한 토너인 화상 형성 장치.

부호의 설명

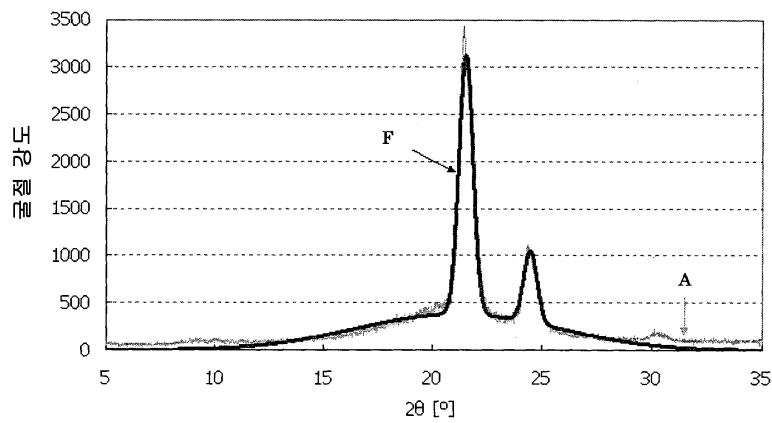
- [0826] 10: 광전도체(광전도체 드럼)
- 61: 현상 장치
- 100A: 화상 형성 장치
- 100B: 화상 형성 장치
- 100C: 화상 형성 장치

도면

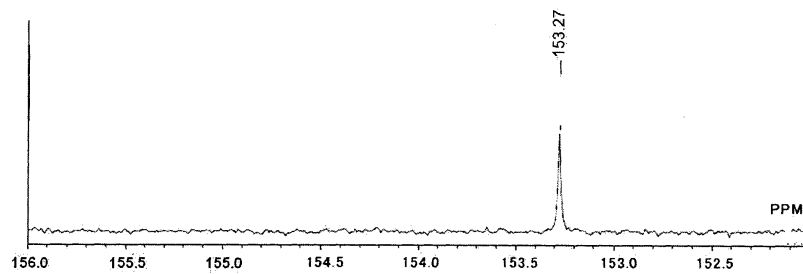
도면1a



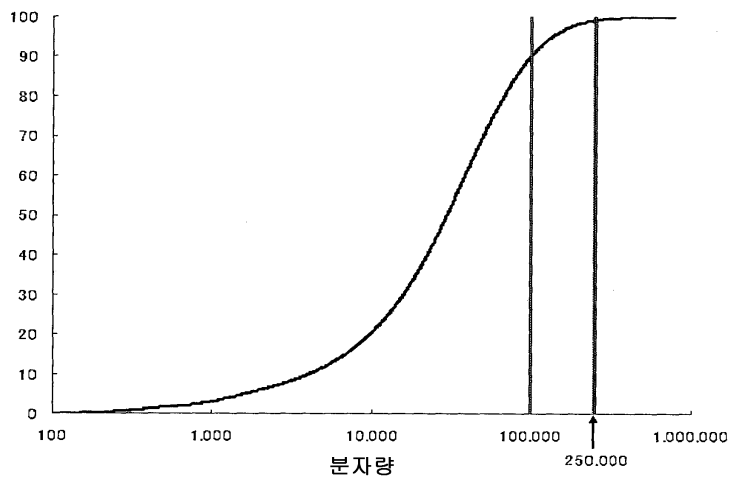
도면1b



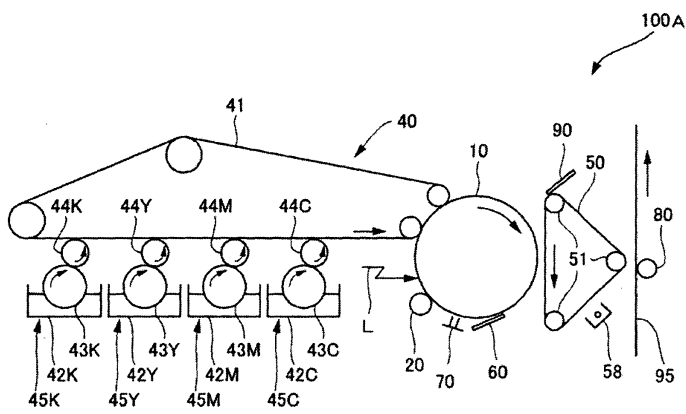
도면2



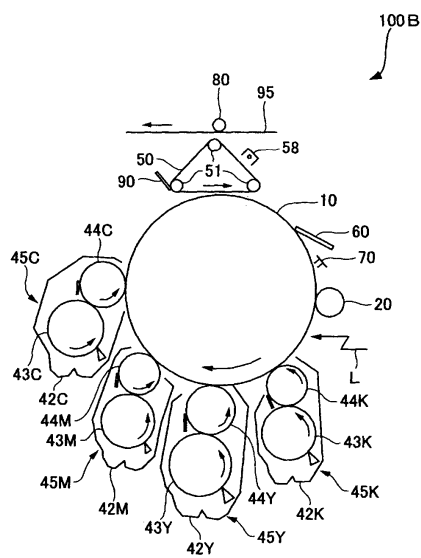
도면3



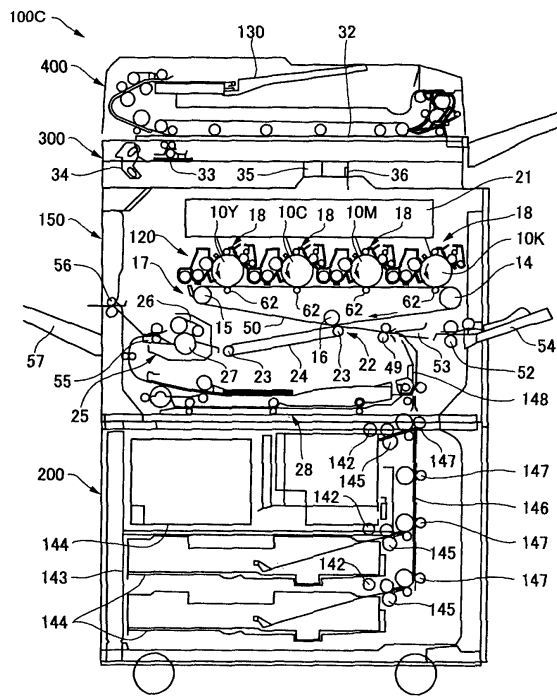
도면4



도면5



도면6



도면7

