



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0072703
(43) 공개일자 2009년07월02일

(51) Int. Cl.

G03G 9/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0140897

(22) 출원일자 2007년12월28일

심사청구일자 2008년12월30일

(71) 출원인

주식회사 삼양사

서울 중로구 연지동 263번지

(72) 발명자

김능현

대전 유성구 하기동 송림마을 503-1004

송지영

대전 서구 월평동 하나로아파트 112-1505

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김윤배, 조영신

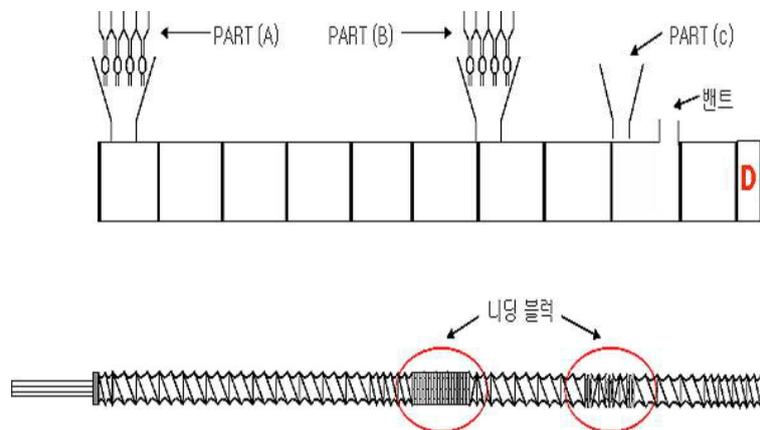
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 정전하상 현상용 토너 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 정전하상 현상용 토너의 제조방법에 관한 것으로, 바인더로서 연화점의 차이가 10 내지 60℃인 2 종류의 폴리에스테르 수지 각각을 포함하는 토너 제조용 원료를 2 이상의 니딩부 또는 니딩 블록(kneading part or kneading block)를 갖는 용융 혼련 장치 내에 상기 니딩부 또는 니딩 블록을 중심으로 분리하여 도입하는 단계; 및 상기 도입된 토너 제조용 원료를 용융 혼련하는 단계를 포함한다. 상기 방법은 용융 혼련 시 토너 제조용 재료들의 미세 입자 간 응집 현상을 최소화하고, 유동성을 개선하여 분산성 및 혼합비율을 안정화함으로써 월등히 향상된 토너 특성을 달성할 수 있으며, 양질의 화상을 얻을 수 있는 장점을 갖는다.

대표도 - 도1



(72) 발명자
신경무
서울 강남구 압구정동 현대아파트 32-304

김 도
대전 유성구 전민동 청구나래아파트 105-1605

특허청구의 범위

청구항 1

바인더로서 연화점의 차이가 10 내지 60℃인 2 종류의 폴리에스테르 수지 각각을 포함하는 토너 제조용 원료를 2 이상의 니딩부 또는 니딩 블록(kneading part or kneading block)를 갖는 용융 혼련 장치 내에 상기 니딩부 또는 니딩 블록을 중심으로 분리하여 도입하는 단계; 및

상기 도입된 토너 제조용 원료를 용융 혼련하는 단계;

를 포함하는 정전하상 토너의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 2 종류의 폴리에스테르 수지는 40,000~200,000의 중량평균분자량 및 약 100~160℃의 연화점을 갖는 폴리에스테르 수지 중 각각 선택되는 것을 특징으로 하는 정전하상 토너의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 2 종류의 폴리에스테르 수지 중 고연화점의 수지가 130 내지 160℃의 연화점, 90,000 내지 200,000의 중량평균분자량 및 60 내지 75℃의 유리전이온도(Tg)를 갖는 것을 특징으로 하는 정전하상 토너의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 2 종류의 폴리에스테르 수지 중 저연화점의 수지가 100 내지 130℃의 연화점, 8,500 내지 90,000의 중량평균분자량 및 55 내지 65℃의 유리전이온도(Tg)를 갖는 것을 특징으로 하는 정전하상 토너의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 2 종류의 폴리에스테르 수지 중 저연화점의 폴리에스테르 수지에 대한 고연화점의 폴리에스테르 수지의 중량비가 0.1 내지 9.0인 것을 특징으로 하는 정전하상 토너의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 토너 제조용 원료는 착색제, 이형제, 대전 제어제 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 정전하상 토너의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 토너는 토너 전체 중량을 기준으로 80 내지 98.2 중량%의 폴리에스테르 수지, 1 내지 7 중량%의 착색제, 0.5 내지 7 중량%의 이형제, 및 0.3 내지 6 중량%의 전하 제어제를 포함하는 것을 특징으로 하는 정전하상 토너의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 2종류의 폴리에스테르 수지 중 어느 하나 및 첨가제를 사용하여 예비 용융 혼련하여 마스터 배치를 제조하고, 상기 마스터 배치를 다른 연화점을 갖는 폴리에스테르 수지 또는 이와 첨가제를 용융 혼련하는 것을 특징으로 하는 정전하상 토너의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 이형제로서 상이한 용점을 갖는 2 종류의 왁스를 사용하는 것을 특징으로 하는 정전하상 토너의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 2 종류의 왁스 중 저용점의 왁스의 용점이 60 내지 100℃이며, 고용점 왁스의 용점은 120 내지 170℃인 것을 특징으로 하는 정전하상 토너의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용융 혼련물을 냉각, 분쇄 및 분급의 순으로 더 가공하여 입자 형태로 제조하는 것을 특징으로 하는 정전하상 토너의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 입자 형태의 토너 100 중량부에 대하여 0.2 내지 2.5 중량부의 무기 충전제를 부착하는 것을 특징으로 하는 정전하상 토너의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 입자 형태의 토너 100 중량부에 대하여 0.05 내지 1.0 중량부의 전하 제어제; 또는 멜라민 포름알데하이드(Melamine formaldehyde)계 또는 아크릴 스티렌계 수지 파우더를 부착하는 것을 특징으로 하는 정전하상 토너의 제조방법.

청구항 14

연화점의 차이가 10 내지 60℃인 2 종류의 폴리에스테르 수지 각각을 포함하는 토너 제조용 원료를 하기의 구성을 갖는 이축 압출기로 도입하는 단계; 및

상기 도입된 토너 제조용 원료를 용융 혼련하는 단계;

를 포함하는 정전하상 토너의 제조방법, 상기 이축 압출기는 2 이상의 니딩부 또는 니딩 블록; 및 상기 니딩부 또는 니딩 블록을 중심으로 그 전후에 구비된 복수의 원료 투입구를 포함하며,

높은 연화점의 폴리에스테르 수지를 포함하는 토너 제조용 원료 및 낮은 연화점의 폴리에스테르 수지를 포함하는 토너 제조용 원료가 각각 상기 니딩부 전후에 구비된 원료 투입구로 분리하여 도입됨.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 니딩부 또는 니딩 블록 전후에 1 또는 2 이상의 벤트부가 구비되는 것을 특징으로 하는 정전하상 토너의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 원료 투입구 내면이 코팅 처리된 것을 특징으로 하는 정전하상 토너의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 정전하상 현상용 토너의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 토너 제조를 위한 용융 혼련 과정 중 상이한 연화점을 갖는 복수의 바인더 수지를 용융 혼련 장치 내에서 복수의 위치에 구비된 원료 투입구를 이용하여 각각 체류시간의 다양성을 부여함으로써 그로스(gloss), 저온 정착성, 내오프셋성(anti-offset) 및 분산성이 우수할 뿐만 아니라, 향상된 용착/침적성을 나타내는 정전하상 현상용 토너의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 일반적으로, 정전하상 현상용 토너는 바인더 수지와 함께 착색제, 전하 제어제, 무기 충전제 등의 첨가제를 사용하여 용융 혼련시켜 혼반죽물을 얻는 단계, 이를 분쇄 및 분급하는 단계 및 이로부터 얻어진 토너 입자에 유동성 향상제 또는 대전 안정제 등을 부착하는 외첨 공정을 거쳐 제조된다.

<3> 상술한 공정을 통해 얻어진 토너는 화상 현상 장치 내에서 다음과 같은 공정을 거친다.

<4> (1) 정전기를 이용한 대전 공정을 통하여 균일한 전하로 대전된 감광 드럼의 표면을 노광하여 정전 잠상(latent image)을 형성하는 노광 공정,

- <5> (2) 토너를 상기 정전 잠상에 공급함으로써 토너 화상을 얻는 현상 공정,
- <6> (3) 감광 드럼 표면 상에 정착된 토너 화상을 피전사체 상에 전사 열 및 압력을 가하여 전사, 고정시키는 정착 공정.
- <7> 한편, 감광 드럼의 표면에 남아 있는 잔류성 토너는 클리닝 단계를 거치면서 제거 및 세정된다.
- <8> 최근에는 화상 형성 장치의 개선과 더불어 저온 정착성과 함께 향상된 내오프셋성(anti-offset) 및 대전 안정성을 갖는 토너가 요구되고 있다. 더 나아가, 고화질의 화상을 얻기 위하여 정착 후 토너의 광택도 및 내구성과 함께 저장 안정성이 요구되고 있다.
- <9> 토너는 일반적으로 바인더 수지의 물성에 따른 영향이 가장 큰 것으로 알려져 있는 바, 이에 따라, 토너용 바인더 수지 재료로서, 폴리에스테르계 수지가 널리 알려져 있다. 이외에도 스티렌계 수지, 아크릴계 수지, 스티렌-아크릴계 수지, 폴리 에틸렌계 또는 폴리프로필렌계 수지 등의 폴리올레핀계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리우레탄계 수지, 폴리카보네이트 수지 등과 이들의 공중합체 또는 축중합체 등이 연구되고, 그 사용 조건에 따라 여러 가지 제안이 이루어지고 있다.
- <10> 이중에서도, 고화질의 화상 형성을 위해 투명성을 갖는 수지에 대한 요구가 증대하고 있는 바, 이를 위하여 상술한 요구들에 적합한 바인더 수지로서 폴리에스테르 수지를 사용한 다양한 제조 기술이 검토되어 왔다.
- <11> 종래기술의 경우, 적은 분자량에 따른 저연화점의 폴리에스테르 수지가 토너의 그로스(gloss)를 향상시키는데 유리하나, 내오프셋성 및 내구성의 저하를 가져오는 단점을 보이고 있다. 반면, 큰 분자량에 따른 고연화점의 폴리에스테르 수지는 그 점도를 유지하여 오프셋 현상을 억제할 수 있는 반면, 그로스 및 저온 정착성이 저하되는 문제점을 갖고 있다.
- <12> 상기 문제점을 극복하고 토너의 정착 온도에 따른 향상된 정착성 및 넓은 온도 범위의 내오프셋성 등을 달성하기 위하여 폴리에스테르 수지 1종을 단독 사용하기보다 분자량 또는 연화점에 따른 2종 이상의 바인더 수지의 사용이 제안되고 있다.
- <13> 예를 들면, 국내특허공개번호 제2006-74092호는 정착성 및 내오프셋성을 개선하기 위하여, 산가가 25KOH mg/g 이하, 연화점이 140 내지 215℃, 그리고 유리전이 온도가 50 내지 70 ℃인 고연화점의 폴리에스테르 및 산가가 40KOH mg/g 이하, 연화점이 100-150 ℃, 그리고 유리전이 온도가 50 내지 65 ℃인 저연화점의 폴리에스테르를 포함하는 토너 조성물을 개시하고 있다.
- <14> 일본특허공개번호 제2007-148085호는 연화점이 145-190 ℃인 폴리에스테르 수지 및 연화점이 85-130 ℃인 폴리에스테르 수지를 결합수지 또는 바인더 수지로 사용하여 착색제, 이형제 등을 함유시킨 정전하상 현상용 토너를 개시하고 있다.
- <15> 상기 선행 기술과 같이, 연화점이 상이한 2 종류의 폴리에스테르 수지를 사용하더라도, 여전히 용융 혼련 시 온도에 따른 점도 특성과 수지 간의 상용성 확보를 위한 제어가 어려운 문제점이 있다.
- <16> 이와 함께, 토너 제조에 사용되는 첨가제들의 미세한 분산, 바인더 수지와 첨가제들간의 상용성 및 습윤성 등의 문제와 함께 다양한 환경 하에서의 성능의 불안정 및 화상의 고밀도를 이루는데 많은 곤란성이 존재한다.
- <17> 특히, 토너 재료의 용융 혼련 장치를 사용한 균일한 분산은 연속식 혼련 장치의 유동 특성상 그 체류 시간의 한계로 인해 불충분할 수 있다. 체류시간을 가능한 증대시킨다 해도 고유의 분산 능력의 한계에 부딪히며, 이를 극복하고자 다양한 예비 혼합 기술을 최적화시키려는 노력이 이루어지고 있다. 더 나아가, 미세한 재료가 혼합기의 내벽에 점착하는 등, 토너 재료들의 최적 비율로의 혼합 곤란성 및 미세한 입자들 간의 응집력으로 인하여 방해받는 경우가 발생하고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <18> 본 발명자들은 지속적으로 연구를 수행한 결과, 상대적으로 상이한 연화점을 갖는 2 종류의 폴리에스테르 수지를 바인더 수지로 사용하고, 상기 바인더 수지와 기타 토너 제조용 재료들의 온도에 따른 물성의 다양성을 고려하여 용융 혼련 공정의 조건을 설정함으로써 상술한 종래 기술의 한계를 극복할 수 있음을 발견하였다. 특히, 바인더 수지 및 다른 토너 제조용 재료들의 온도에 따른 물성의 다양성을 고려하여, 압출 공정 중 니딩부 또는

니딩 블록과 원료의 투입을 특정적으로 설계함으로써 종래 기술에 비하여 월등히 향상된 토너 특성(그로스, 저온 정착성, 내오프셋성, 분산성 및 용착/침적성)을 달성할 수 있음을 확인하였다.

<19> 따라서, 본 발명의 목적은 용융 혼련 시 토너 제조용 재료들의 미세 입자 사이의 응집 현상을 최소화하고, 유동성을 개선하여 분산성 및 혼합비율을 안정화한 토너의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <20> 본 발명의 일 면에 따르면,
- <21> 바인더로서 연화점의 차이가 10 내지 60℃인 2 종류의 폴리에스테르 수지 각각을 포함하는 토너 제조용 원료를 2 이상의 니딩부 또는 니딩 블록(kneading part or kneading block)를 갖는 용융 혼련 장치 내에 상기 니딩부 또는 니딩 블록을 중심으로 분리하여 도입하는 단계; 및
- <22> 상기 도입된 토너 제조용 원료를 용융 혼련하는 단계;
- <23> 를 포함하는 정전하상 토너의 제조방법이 제공된다.
- <24> 본 발명의 다른 면에 따르면,
- <25> 연화점의 차이가 10 내지 60℃인 2 종류의 폴리에스테르 수지 각각을 포함하는 토너 제조용 원료를 하기의 구성을 갖는 이축 압출기로 도입하는 단계; 및
- <26> 상기 도입된 토너 제조용 원료를 용융 혼련하는 단계;
- <27> 를 포함하는 정전하상 토너의 제조방법이 제공되며, 상기 이축 압출기는 2 이상의 니딩부 또는 니딩 블록; 및 상기 니딩부 또는 니딩 블록을 중심으로 그 전후에 구비된 복수의 원료 투입구를 포함하며,
- <28> 높은 연화점의 폴리에스테르 수지를 포함하는 토너 제조용 원료 및 낮은 연화점의 폴리에스테르 수지를 포함하는 토너 제조용 원료가 각각 상기 니딩부 전후에 구비된 원료 투입구로 분리하여 도입된다.

효과

<29> 본 발명에 따른 토너의 제조방법은 용융 혼련시 토너 제조용 재료들의 미세 입자 간 응집 현상을 최소화하고, 유동성을 개선하여 분산성 및 혼합비율을 안정화함으로써 월등히 향상된 토너 특성(그로스, 저온 정착성, 내오프셋성, 분산성 및 용착/침적성)을 달성할 수 있으며, 양질의 화상을 얻을 수 있는 장점을 갖기 때문에 향후 광범위한 상용화가 기대된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <30> 본 발명은 첨부된 도면을 참고로 하여 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다.
- <31>
- <32> 바인더 수지
- <33> 본 발명에 따르면, 토너 제조용 바인더로서 상이한 연화점 범위를 갖는 2 종류의 폴리에스테르 수지가 사용된다. 이러한 수지는 통상적으로 방향족 디카르복실산, 방향족 디올 및 지방족 디올 성분의 에스테르화 및 축중합 반응으로부터 제조될 수 있다. 이때, 양 수지 간의 연화점 차이는 약 10 내지 60℃, 보다 바람직하게는 약 15 내지 40℃ 범위이다. 일반적으로 토너의 내구성성을 높이고 피전사물에 정착 후 화상의 형상성을 좋게 하기 위해선 분자량이 높고 연화점이 높은 폴리에스테르 수지가 적합하며, 유동성과 정착성을 높이기 위해선 적은 분자량과 연화점을 가진 폴리에스테르 수지가 용이하다. 따라서, 다른 연화점과 이에 따른 분자량을 지닌 수지들 간의 특성을 이용하여 향상된 토너를 얻기 위해선 상기 연화점 차이가 요구되는 수준을 전술한 범위를 유지할 필요가 있다.
- <34> 본 발명의 바람직한 태양에 따르면, 상기 수지는 종래에 토너의 바인더로서 사용된 다른 수지들과 비교하여 낮은 유리 전이점 및 연화점을 가져 저정착 온도 하에서의 화상 형성이 용이하여 정전하 현상 장치의 내구성 및 그 효율성을 높일 수 있는 것을 사용한다. 이를 위하여, 약 40,000~200,000의 중량평균분자량 및 약 100~160℃의 연화점을 갖는 폴리에스테르 수지 중 전술한 연화점의 차이를 갖는 2 종류의 바인더 수지를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 전술한 연화점 차이를 갖는 한, 예를 들면 고연화점의 폴리에스테르 수지 및 저

연화점의 폴리에스테르 수지에 속하는 2 이상의 수지가 단독뿐만 아니라, 조합하여 사용될 수도 있다.

- <35> 이와 관련하여, 상대적으로 고연화점을 갖는 수지는 약 130 내지 160℃의 연화점을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 약 90,000 내지 200,000의 중량평균분자량 및 약 60 내지 75℃의 유리전이온도(Tg) 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- <36> 상대적으로 저연화점을 갖는 수지의 경우, 약 100 내지 130℃의 연화점을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 약 8,500 내지 90,000의 중량평균분자량 및 약 55 내지 65℃의 유리전이온도(Tg) 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- <37> 이처럼, 본 발명에 있어서, 다른 분자량 분포도를 나타내면서 이에 따른 유리전이온도 및 연화점이 상이한 범위 내에 있는 2종의 폴리에스테르계 수지를 사용하여 토너 입자 내의 바인더 수지간의 균일한 혼합과 분산을 유도할 수 있는 것이다.
- <38> 본 발명에 있어서, 저연화점의 폴리에스테르 수지(B)에 대한 고연화점의 폴리에스테르 수지(A)의 중량비(A/B)는 토너 입자의 정착온도 범위 및 상대적으로 요구되는 기능에 따라 달라질 수 있으나, 바람직하게는 약 0.1 내지 9.0의 범위가 바람직하다. 상기 2 종류의 폴리에스테르 수지의 총 함량, 즉 바인더 수지의 총 함량은 토너 전체 중량을 기준으로 약 80 내지 98.2 중량%가 바람직하다.
- <39> 본 발명에 따르면, 토너를 구성하는 바인더 수지로서 폴리에스테르 수지 이외에 스티렌계 수지; 아크릴계 수지; 스티렌-아크릴계 수지; 폴리에틸렌계, 폴리프로필렌계 수지 등의 폴리올레핀계 수지; 폴리아미드계 수지; 폴리아우레탄계 수지; 폴리카보네이트 수지; 및 이들의 공중합체 또는 축중합체로 이루어진 균으로부터 적어도 1 종 이상을 선택하여 혼합 사용할 수도 있다.
- <40> 이하에서는 전술한 바인더와 함께 사용되어 토너의 구성성분을 이루는 첨가제 성분에 대하여 설명한다. 이러한 첨가제는 각각 단독으로 바인더에 첨가될 수 있으나, 토너의 요구 특성 면에서 적절하게 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.
- <41> 착색제
- <42> 본 발명에 따르면, 토너 제조시 상기 바인더 수지와 함께 착색제를 사용하며, 상기 착색제는 전술한 2 종류의 폴리에스테르 수지 각각을 함유하는 원료 내에 모두 함유된 상태, 또는 상기 2 종류의 폴리에스테르 수지 각각을 함유하는 원료 중 어느 하나에만 함유되어 용융 혼련 장치로 도입될 수도 있다.
- <43> 이러한 착색제의 종류는 특별한 제한이 없이 당업계에 알려진 것을 사용할 수 있는 바, 구체적으로 무기 또는 유기 각종 안료 및 염료 등을 사용할 수 있다. 흑색안료로는 퍼니스 블랙(furnace black), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 서멀 블랙(thermal black), 램프 블랙(lamp black) 등의 카본(carbon) 블랙, 산화동, 각종 산화철, 이산화 망간 및 아닐린 블랙 등을 들 수 있다. 상기 착색제의 함량은 토너 전체 중량을 기준으로 약 1 내지 7 중량%가 바람직하다.
- <44> 이형제
- <45> 본 발명에 따르면, 이형제로서 왁스(wax)를 사용할 수 있다. 이러한 왁스 성분은 특별한 제한이 없이 당업계에서 알려진 것을 사용할 수 있다.
- <46> 비교적 낮은 점도를 갖는 저융점 왁스로는 카르나우바(carnauba) 왁스, 라이스(rice) 왁스, 몬탄(montan) 왁스 등의 자연계 식물 에스테르계 왁스, 파라핀 왁스 등이 있으며, 고융점 왁스로는 폴리에틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스 등의 합성 탄화 수소계 왁스 등이 있다.
- <47> 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 왁스의 온도별 점도 특성에 따른 콜드오프셋(cold-offset) 및 핫오프셋(hot-offset)을 보완하고, 화상 형성 시 정착기에 종이 말림 현상(wrap jam)을 방지하기 위하여 각기 다른 융점을 갖는(이에 따라 다른 점도를 갖는) 왁스를 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다.
- <48> 낮은 점도를 갖는 저융점의 왁스의 융점은 60 내지 100℃인 것이 바람직하며, 고융점 왁스의 융점은 120 내지 170℃인 것이 바람직하다.
- <49> 한편, 상기 이형제의 함량은 토너 전체 중량을 기준으로 약 0.5 내지 7 중량%가 바람직하다. 또한, 용융 혼련 시 분산의 문제가 발생하는 것을 방지하기 위하여 바인더 수지 및 착색제 등 기타 첨가제 등과 함께 마스터 배치화하여 사용할 수도 있다.

- <50> 전하 제어제
- <51> 본 발명에 따르면, 정전하상 현상용 토너의 대전 특성을 안정화시키고 화상 형성 시 잔량의 발생을 최소화하여 고화상을 얻을 수 있는 토너의 제조를 위하여 전하 제어제를 첨가할 수 있다.
- <52> 상기 전하 제어제로는 특별히 한정되지는 않지만, 4급 암모늄 염(salt)을 비롯해서 4급 암모늄 염 또는 아미노기를 함유한 수지, 아조 금속 화합물, 아세틸 아세톤 금속 화합물 및 그 착제, 벤질산계, 방향족 히드록시 카르본산계, 각종 흑인 신계, 살리실산계, 프탈로시아닌(phthalocyanine), 페릴렌, 퀴나 크리돈(quinacridone), 질소 화합물의 금속 염 또는 그 착제, 붕소 화합물 또는 그 착제, 카르복실기, 술폰닐기를 함유하는 술폰산 염, 트리페닐 메탄계, 트리메틸 에탄계 및 니그로신계 염료 등을 사용할 수 있다. 상기 전하 제어제의 함량은 토너 전체 중량을 기준으로 약 0.3 내지 6 중량%가 바람직하다.
- <53> 본 발명에서 사용되는 전하 제어제는 바인더 수지 및 왁스 및/또는 무기 미립자와 마스터 배치화합물으로써 향상된 상용성 및 분산성을 부여할 수도 있다.
- <54> 또한, 상기 전하 제어제는 이산화티탄, 폴리머 파우더 등과 함께 토너 입자의 대전 안정성을 부여하기 위한 외첨 공정에서도 사용될 수 있다.
- <55> 본 발명에 따르면, 바인더 수지, 및 착색제 등의 기타 성분을 용융 혼련하여 얻어진 혼련물을 냉각, 분쇄 및 분급의 순으로 가공하여 입자 형태의 토너(예를 들면, 약 5 내지 13 마이크론의 입경을 가짐)를 제조한다. 이와 같은 입자형 토너는 각종 첨가 성분을 그 표면에 부착함으로써 유동 특성, 대전 방지 특성 등을 향상시킬 수 있다. 하기에서는 이러한 외첨 성분에 대하여 설명한다. 다만, 본 명세서에서는 상기 성분을 토너 입자의 표면에 부착하기 위한 것으로 기술하고 있으나, 경우에 따라서는 전술한 성분들, 즉 착색제, 이형제, 전하 제어제 등과 함께 바인더 수지에 용융 혼련하여 함유될 수도 있음을 주목하여야 한다.
- <56> 무기 충전제
- <57> 전술한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 토너 입자의 물성 개선을 위하여 무기 충전제를 사용할 수 있다. 이러한 무기 충전제로서는 특별히 한정되지는 않으나, 디메틸클로로실란, 트리메틸클로로실란, 메틸트리클로로실란, 아릴페닐클로로실란, 벤질디메틸클로로실란, 브롬메틸클로로실란, 크로메틸클로로실란, P-클로로페닐클로로실란, 3-클로로프로메틸트리메톡시, 비닐트리에톡실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 디비닐클로로실란, 헥사메틸렌디시라젠 등의 실란계(silane) 커플링제(coupling agent) 또는 실리콘(silicone) 오일(oil) 등에 의해 그 표면이 소수화처리된 이산화규소, 산화티탄, 산화알루미늄(aluminum), 산화세륨(cerium), 산화아연, 산화주석, 산화동, 산화철, 산화지르코늄(zirconium), 탄화규소, 탄화붕소, 질화티탄, 질화지르코늄, 불화 마그네슘(magnesium) 등이 이에 해당된다.
- <58> 특히, 토너의 내구성 및 유동성을 향상시키기 위하여 비표면적이 적은 무기 미립자(예를 들면, 약 20 내지 100m²/g의 비표면적) 중 적어도 1종 및 비표면적이 큰 무기 미립자(예를 들면, 약 130 내지 350m²/g의 비표면적)의 적어도 1종을 혼합하여 토너 입자 표면에 부착할 수 있다. 상기 무기 충전제의 부착량은 토너 입자 100 중량부에 대하여 약 0.2 내지 2.5 중량부가 바람직하다.
- <59>
- <60> 기타 첨가제
- <61> 상기의 무기 충전제 이외에도 토너 입자의 대전 안정성을 부여하기 위하여 전하 제어제, 또는 멜라민 포름알데하이드(melamine formaldehyde)계, 아크릴 스티렌계 수지 파우더(예를 들면, 약 0.1 내지 2.0 마이크론의 입경) 등도 토너의 요구 특성을 유지할 수 있는 범위 내에서 사용할 수 있다. 상기 기타 첨가제 성분의 부착량은 토너 입자 100 중량부에 대하여 약 0.05 내지 1.0 중량부가 바람직하다.
- <62> 용융 혼련 장치
- <63> 종래에 알려진 토너의 제조 방법으로는 전술한 바와 같이 토너 제조용 원료를 헨셀 믹서, 터빈형 교반기, 슈퍼믹서, 볼밀 등의 혼합기에 의하여 충분히 혼합한 후, 오픈롤형 니더, 일축 또는 이축 압출기 등의 용융 혼련기를 사용하여 혼련하고 얻어진 혼련물을 냉각한 후, 해머 밀 등의 충격식 분쇄기를 사용하여 기계적으로 조분쇄하고, 제트밀 등에 의해 미분쇄한 후, 분급하는 공정을 거친다.
- <64> 도 1은 본 발명의 바람직한 구체예에서 사용 가능한 용융 혼련 장치의 구성을 개략적으로 도시하는 도면이다.

- <65> 상기 도면에 따르면, PART(A)는 제1 니딩부 또는 니딩 블록 전에 배치된 투입구를 가리킨다. 이를 통해 바인더 수지를 비롯하여 착색제, 이형제(왁스), 전하 제어제, 선택적으로 무기 충전제 등의 첨가제들의 공급량을 조절할 수 있는 공급 장치를 통해 투입한다.
- <66> PART(B)는 제1 니딩부 또는 니딩 블록과 제2 니딩부 또는 니딩 블록 사이에서 제1 니딩부 또는 니딩 블록 측에 근접하도록 배치된 투입구이며, 이를 통해 바인더 수지를 비롯하여 착색제, 이형제(왁스), 전하 제어제, 선택적으로 무기 충전제 등의 첨가제들의 공급량을 조절할 수 있는 공급 장치를 통해 투입한다.
- <67> 또한, 일련의 공정을 통해 분류되어 얻어진 토너 미분은 상기 투입구를 통하여 용융 혼련 공정에 재사용될 수도 있다.
- <68> PART(C)는 제2 니딩부 또는 니딩 블록 직후에 배치되어 카본 블랙과 같은 착색제로 인하여 응집과 파쇄로 인하여 혼련물에 과도한 전단이 가해지는 것을 방지할 수 있도록, 바람직하게는 사이드 피딩(side feeding) 방식으로 구성될 수 있다.
- <69> 상기 도시된 원료 혼련 장치는 PART(A) 및 PART(B)에서 혼합비를 일정하게 맞출 수 있도록 투입량 조절 장치를 사용하여 자유 낙하를 이용함으로써 공급한다. 이때, 복수의 공급 장치들과 투입구들은 첨가되는 미립자들이 표면에 부착되지 않도록 코팅 처리되는 것이 바람직하다.
- <70> 상기의 복수의 투입구는 혼련 중에 발생하는 가스를 빼내 혼련물의 호환 성 및 분산성의 향상과 불순물 제거를 유도할 수 있다. 이러한 효과를 배가시키기 위하여 바람직하게는 PART(C)와 다이(die) 사이에 밴트부를 배치할 수 있다. 더 나아가서는, 니딩부 전후에 복수의 밴트부를 배치할 수도 있다.
- <71> 이처럼, 바인더 수지로 사용되는 2개의 상이한 연화점 대역을 갖는 폴리에스테르 수지들의 열적 및 흐름 특성을 고려하여, 2개 이상의 니딩부 또는 니딩 블록을 구비한 이축 압출기에 미세 입자들의 접촉을 막기 위해 내면에 코팅 처리된 하나 이상의 원료 공급 장치 및 복수의 원료 투입구를 니딩 블록을 중심으로 전후에 배치하여 상이한 체류 시간을 유도할 수 있는 것이다.
- <72> 한편, 상기 용융 혼련 장치의 경우, 니딩부 또는 니딩 블록은 약 100 내지 220 °C, 바람직하게는 120 내지 200 °C의 온도로 유지되어 원활한 혼련이 이루어질 수 있도록 한다.
- <73> 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.
- <74> 실시예 1
- <75> 본 실시예는 도 1에 도시된 용융 혼련 장치를 사용하여 하기와 같이 실시하였다. 바인더 수지로서 다른 연화점을 갖는 2종의 폴리에스테르 수지를 사용하였다. 상대적으로 고연화점을 갖는 폴리에스테르 수지(A1)에 상대적으로 높은 용점의 왁스 및 전하 제어제를 도 1의 PART(A)를 통하여 투입하였다. 반면, 상대적으로 낮은 연화점의 폴리에스테르 수지(A2)에 상대적으로 낮은 용점의 왁스 및 전하 제어제를 도 1의 PART(B)를 통하여 투입하였다. 또한, 도 1의 PART(C)를 통해 착색제를 투입하였다.
- <76> 혼련물의 중량을 기준으로, 바인더 수지는 93.5 중량%, 착색제로 카본 블랙(B1, Mogul-L, Cabot) 3 중량%, 4급 암모늄염(C1, T-77, Hodogaya Chem.) 1.0 중량%, 카르나우바 왁스(D1, Towax-143, Toa Kasei) 및 파라핀 왁스(D2, H1N1, Kato)를 각각 0.5 중량%, 저분자량 폴리프로필렌 왁스(D3, Viscol 660P, Sanyo Chem.) 1.5 중량%의 조성비로 사용되었으며, 이때 바인더 수지 A1과 A2의 중량비(A1/A2)는 5.7이 되도록 하였다.
- <77> 하나 이상의 원료 공급 장치를 통해 복수의 투입구를 통해 사용하여 바인더 수지 공급 기준 15 kg/hr의 공급 속도로 자유 낙하를 통해 투입하였다. 이를 L/D=35의 이축 압출기를 이용하여 140°C의 온도 및 250 rpm의 조건 하에서 용융 혼련하고 냉각한 후, 해머 밀을 이용하여 조분쇄 한 후, 체트밀 방식의 100AFG(Hosokawa Alpine) 분쇄기(pulverizer)를 이용하여 미분쇄하고 이를 50ATP(Hosokawa Alpine) 분급기를 이용하여 기류 분급하였다.
- <78> 이를 통해 평균입도 6 내지 10 마이크론인 토너 입자를 얻었다. 상기 토너 입자 100 중량부에 대하여 190~230m²/g의 비표면적을 갖는 소수성 실리카(E1, RX300, Aerosil)를 1.0 중량부, 30~70m²/g의 비표면적을 갖는 소수성 실리카(E2, H05TD, Wacker)를 1.0 중량부, 및 아크릴-스티렌계 수지 파우더(E3, MP-1000, soken chemical co.) 0.5 중량부의 비율로 헨셀 믹서에 의해 고속 혼합/부착하여 토너를 얻었다.
- <79>

- <80> 실시예 2
- <81> 실시예 2는 고연화점의 폴리에스테르 수지(A1)와 저연화점의 폴리에스테르 수지(A2) 간의 조성비를 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하였다.
- <82> 실시예 3
- <83> 실시예 3은 1종의 폴리에스테르 수지(A1)와 착색제, 왁스, 전하 제어제, 및/ 또는 무기 충전제를 사용하여 도 1의 용융 혼련 장치를 통한 1차 용융 혼련 및 분쇄 공정을 통하여 얻어진 마스터 배치를 상기 폴리에스테르 수지(A1)와 상이한 연화점을 가진 폴리에스테르 수지(A2) 또는 다른 첨가제들을 도 1에 도시된 용융 혼련 장치를 사용하여 2차 용융 혼련하여 실시예 1과 같은 조성비를 갖는 토너를 제조하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하였다.
- <84> 비교예 1
- <85> 비교예 1은 종래의 토너 제조 방법에 따라, 용융 혼련 전 실시예 1에서 사용된 것과 같은 원료들을 헨셀 믹서로 예비 혼합하고, 그 혼합물을 하나의 원료 투입구를 통해 투입하고 용융 혼련하여 실시예 1과 동일한 조성비를 갖는 토너를 제조하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하였다
- <86> 비교예 2
- <87> 비교예 2는 고연화점의 폴리에스테르 수지(A1)와 저연화점의 폴리에스테르 수지(A2) 간의 조성비를 변화시킨 것 이외에는 비교예 1과 동일하게 수행하였다.
- <88> 비교예 3
- <89> 비교예 3은 바인더 수지로서 폴리에스테르 수지(A3)를 단독으로 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- <90> 상기 실시예와 비교예를 통해 얻어진 토너 입자 및 이의 제조에 사용된 바인더 수지는 하기와 같은 방법을 통해 평가하였으며 그 결과를 표 1 및 2에 나타내었다. 또한, 표 2에서 실시예 1, 2 및 3, 그리고 비교예 1, 2 및 3을 통하여 얻어진 토너의 최종 조성비를 나타내었다.
- <91> (1) 유리전이온도(Tg, °C): 시차주사열량계(DSC Q100, TA Instrument)를 사용하여 승온 속도를 분당 10°C로 승온시킨 후, 냉각하였고 다시 승온하여 측정하였다.
- <92> (2) 연화온도(°C): 유동시험기(CFT-500D, Shimadzu)를 사용하여 지름 1mm, 및 높이 1mm의 노즐을 사용하여 20 kgf의 하중으로 분당 6°C의 승온 속도로 측정하였다.
- <93> (3) 분자량(Mw): THF 용액을 사용하여 0.3 내지 0.5% 농도의 샘플을 500Å의 컬럼에 담아 Water Model 2690를 사용하여 1ml/min의 유속으로 40°C 하에서 측정하였다.
- <94> (4) 그로스(Gloss): 화질의 농도와 광택도를 평가하기 위하여 인쇄 속도를 100mm/s, 140°C로 조절된 정착기를 이용하여 종이 위의 토너 농도를 약 1.0g/cm²로 조정하여 화상을 토너에 정착시키고 Suga사의 UGV-5D를 이용하여 입사각이 60도일 때의 측정치로 나타내었다.
- <95> (4) 저온 정착성: 실리콘 오일이 도포되지 않은 정착 롤러로 롤러 속도 100mm/s로 설정하고, 온도 변경 가능한 프린터를 사용하여 토너가 종이에 정착하기 시작할 때의 최저 온도를 정착온도로 하였고 정착 온도는 육안으로 관찰하여 정착된 화상의 응집의 발생 여부를 보고 판단하였다.
- <96> ◎(매우 양호): 정착 온도가 120°C 미만
- <97> ○(양호): 정착 온도가 120°C 이상 130°C 미만
- <98> △(사용가능): 정착 온도가 130°C 이상 160°C 미만
- <99> ×(불량): 정착 온도가 160°C 이상
- <100> (5) 내오프셋성: 상기 프린터를 사용하여 토너상을 정착했을 때, 전사지 위에 토너 오염이 생기는가의 여부를 육안 관찰하였다. 이때, 상기 정착 롤러 장치의 열 롤러 설정 온도를 순차적으로 상승시킨 상태에서 반복하여, 토너에 의한 오염이 발생한 최저의 설정 온도를 오프셋 발생 온도로 했다.
- <101> ◎(매우 양호): 오프셋 발생 온도가 240°C 이상

- <102> ○(양호): 읍셋 발생 온도가 220℃ 이상 240℃ 미만
- <103> △(사용가능): 읍셋 발생 온도가 200℃ 이상 220℃ 미만
- <104> ×(불량): 읍셋 발생 온도가 200℃ 이하
- <105> (6) 분산성: 토너 입자를 마이크로톰(microtome)과 같은 커터(cutter)를 사용하여 0.3 마이크로미터 정도의 두께로 자르고 투과형 전자 현미경으로 1000배의 사진을 찍고 200 마이크로미터×200 마이크로미터의 시야 중의 최대 지름을 가지는 입자를 제외한 응집체의 분포도를 관찰하고 입자수를 카운트하여 평가하였다.
- <106> ◎(매우 양호): 분산성이 상당히 양호함
- <107> ○(양호): 분산성이 양호함
- <108> △(보통): 분산성이 보통임
- <109> ×(불량): 분산성이 나쁨
- <110> (7) 용착/침적성: 용융 혼련 후 공급장치와 압출기의 벽면과 스크류 날개에 남아있는 침적의 정도에 따라 비교 평가하였다. 비교예 1 및 2의 경우는 혼합기의 교반 날개와 그 벽면 또한 관찰하였다.
- <111> ○(양호): 벽면 및 스크류의 어느 쪽에도 용착/침적물이 인식되지 않는다.
- <112> △(보통): 벽면 및 스크류에 약간의 용착/침적물이 인식된다.
- <113> ×(불량): 벽면 및 스크류에 대량의 용착/침적물이 인식된다.

표 1

<114>	바인더 수지	A1	A2	A3
	Tg(℃)	68	63	65
	분자량	146,472	48,935	95,603
	연화점(℃)	140	120	130

표 2

		실시예			비교예		
		1	2	3	1	2	3
바인더 수지 (중량비)	A1	85	60	85	85	20	-
	A2	15	40	15	15	80	-
	A3	-	-	-	-	-	100
B1(중량%)		3	3	3	3	3	3
C1(중량%)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
D1(중량%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
D2(중량%)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
D3(중량%)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
E1(중량부)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
E2(중량부)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
E3(중량부)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
그로스		26	25	23	14	21	18
저온 정착성		◎	◎	◎	△	◎	○
내오프셋성		◎	◎	◎	△	○	×
분산성		◎	◎	◎	×	◎	○
용착/침적성		○	○	○	×	△	△

- <116> 상기 표 2로부터 알 수 있듯이, 실시예 1 내지 3에서 상이한 연화점을 갖는 2종의 폴리에스테르 수지를 사용하여 제조된 토너는 그로스, 저온 정착성, 내오프셋성 및 분산성이 모두 우수하였으며 용착/침적성도 양호하였다.

- <117> 그러나, 비교예 1과 같이 종래의 토너 제조 방법과 같이 토너 재료를 혼합기를 통해 혼합한 후, 그 혼합물을 하나의 투입구를 통해 투입하여 용융 혼련하는 과정을 통하여 제조된 토너 입자는 분산성과 용착/침적성에서 현저한 저하 특성을 나타낸다. 이는 혼합기를 사용한 원료의 혼합 단계에서부터 불균일한 혼합비와 미립자들간의 응집 발생으로 용융 혼련 시 성분들 간의 상용성이 저하되었음을 알 수 있다. 그 결과, 비교예 1에서는 토너 입자의 저온 정착성 및 내오프셋성이 저하되었으며 이로 인해 형성된 화상의 그로스 또한 저하됨을 알 수 있다.
- <118> 비교예 3과 같이 바인더 수지로서 1종의 폴리에스테르 수지를 단독으로 사용하여 제조된 토너의 경우, 실시예 1 내지 3과 같이 복수의 공급장치와 투입구를 통한 체류시간의 다양성을 부여함으로써 첨가제들간의 호환성 및 분산성은 양호하고, 바인더 수지의 고유 물성에 따른 그로스 또한 양호하게 나타났다. 그러나, 단독 사용된 바인더 수지만으로는 넓은 내오프셋성 및 용착/침적성을 얻을 수 없음을 확인하였다.
- <119> 상술한 바와 같이, 본 발명은 상이한 연화점을 갖는(상이한 분자량에 기인함) 2종의 폴리에스테르 수지를 바인더로서 사용하고, 용융 혼련 시 니딩 블록 중심으로 전후에 하나 이상의 원료 공급장치 및 복수의 원료 투입구를 가진 용융 혼련 장치를 사용함으로써 바인더 수지들간, 또는 바인더 수지와 다른 첨가제들 사이의 우수한 상용성과 안정된 대전성과 내구성, 그리고 넓은 비오프셋 (anti-offset)하에서 양질의 화상을 얻을 수 있다. 더 나아가 바인더 수지와 착색제, 대전 제어제, 이형제 등을 사용하여 1차 용융 혼련 공정을 거쳐 마스터 배치를 제조하고, 이를 토너의 물성 및 조성비에 따라 마스터 배치에서 사용된 수지와 상이한 연화점을 갖는 바인더 수지 (및 기타 첨가제)들과 2차 용융 혼련 가공시킴으로써 토너 제조의 효율성을 높이고 가공성을 개선할 수 있다.
- <120> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로, 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면의 간단한 설명

<121> 도 1은 본 발명의 바람직한 구체예에서 사용 가능한 용융 혼련 장치의 구성을 개략적으로 도시하는 도면이다.

도면

도면1

