



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월23일

(11) 등록번호 10-1555453

(24) 등록일자 2015년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03G 9/087 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7009145

(22) 출원일자(국제) 2012년09월12일

심사청구일자 2014년04월07일

(85) 번역출제출일자 2014년04월07일

(65) 공개번호 10-2014-0058685

(43) 공개일자 2014년05월14일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/073969

(87) 국제공개번호 WO 2013/039255

국제공개일자 2013년03월21일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-199343 2011년09월13일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

US20110104608 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

가부시킴가이샤 리코

일본 도쿄도 오다꾸 나가마고메 1쵸메 3-6

(72) 발명자

모리야 요시히로

일본 1438555 도쿄도 오다꾸 나가마고메 1-3-6 가

부시킴가이샤 리코 나이

야마다 마사히데

일본 1438555 도쿄도 오다꾸 나가마고메 1-3-6 가

부시킴가이샤 리코 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희

전체 청구항 수 : 총 11 항

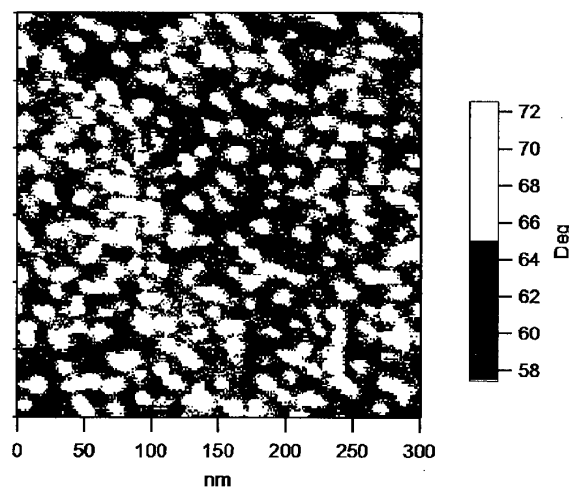
심사관 : 오상균

(54) 발명의 명칭 전자사진용 토너, 토너를 함유하는 현상제 및 화상 형성 장치

## (57) 요약

본 발명은 결착 수지를 포함하는 전자사진용 토너에 관한 것이며, 결착 수지는 하나의 유리 전이 온도 Tg를 가지며, 5℃/min의 승온 속도에서 시차 주사 열량계를 사용한 제2가열로 측정시 결착 수지의 유리 전이 온도 Tg는 25℃ 내지 65℃이고, 탭핑 모드의 원자간력 현미경(AFM)을 사용하여 얻은 결착 수지의 위상 화상은 제1위상차 영역이 제2위상차 영역 중에 분산되도록 제1위상차 영역 및 제2위상차 영역을 함유하며, 위상차의 최대값 및 최소값 사이의 중간 값이 역치로서 사용될 경우 제1위상차 영역은 위상차가 더 큰 영역에 해당하며, 제2위상차 영역은 위상차가 더 작은 영역에 해당한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

**네모토 다이치**

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

**야마우치 요시타카**

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

**마카베 게이지**

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

**야마시타 다이키**

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

**사부 아키요시**

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

(30) 우선권주장

JP-P-2011-200170 2011년09월14일 일본(JP)

JP-P-2012-143071 2012년06월26일 일본(JP)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

결착 수지를 포함하며,

결착 수지는 하나의 유리 전이 온도  $T_g$ 를 가지며, 결착 수지의 유리 전이 온도  $T_g$ 는  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도에서 시차 주사 열량계를 사용한 제2가열로 측정시  $25^\circ\text{C}$  내지  $65^\circ\text{C}$  사이이며,

결착 수지의 위상 화상의 이진화 화상이, 제1위상차 영역이 제2위상차 영역 중에 분산되도록, 각각 제1화소로 형성된 제1위상차 영역 및 제2화소로 형성된 제2위상차 영역을 함유하며, 결착 수지의 위상 화상의 이진화 화상은, 결착 수지의 부위에서의 위상차를 얻도록 탭핑 모드의 원자간력 현미경(AFM)을 사용하여 결착 수지를 측정하고; 더 작은 위상차를 갖는 부위가 어두운 색이 되고 더 큰 위상차를 갖는 부위가 밝은 색이 되도록 위상차를 화소의 화상 농도로 변환시키고; 위상 화상을 얻도록 상기 부위를 맵핑한 다음; 제1화소의 화상 농도가 최소값 이상 중간값 미만이고 제2화소의 화상 농도는 중간값 이상 최대값 이하가 되도록 역치로서 화상 농도의 최대값 및 최소값 사이의 중간 값을 사용하여 위상 화상을 이진화 처리하는 것을 포함하는 방법을 통해 얻고,

결착 수지가 적어도 히드록시카르복실산의 탈수 축합에 의하여 형성된 구성 단위를 반복 구조에 함유하는 폴리에스테르 골격 A; 및 히드록시카르복실산의 탈수 축합에 의하여 형성된 구성 단위를 반복 구조에 함유하지 않는 골격 B를 함유하는 블록 공중합체이고, 결착 수지가 하기 관계를 충족하는 것인 전자사진용 토너:

$$-5 \leq T_g - (T_gA \times MA / (MA + MB) + T_gB \times MB / (MA + MB)) \leq 5$$

상기 식에서,  $T_gA$ 는 폴리에스테르 골격 A의 유리 전이 온도를 나타내며,  $T_gB$ 는 골격 B의 유리 전이 온도를 나타내며, MA는 폴리에스테르 골격 A의 질량비를 나타내며, MB는 골격 B의 질량비를 나타낸다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 결착 수지를 결착 수지(b)로 나타내는 경우, 전자사진용 토너는 수지(a)를 각각 함유하는 수지 입자(A)가 결착 수지(b)를 각각 함유하는 수지 입자(B)의 표면에 부착되는 구조; 또는 결착 수지(b)를 각각 함유하는 수지 입자(B)의 표면에 수지(a)를 함유하는 코팅막(P)이 형성되는 구조; 또는 그의 조합을 가지며, 수지(a)는 폴리카르복실산 및 폴리올로부터 형성된 폴리에스테르 수지인 전자사진용 토너.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 이진화 화상에서의 제1위상차 영역의 최대 페레 직경의 평균이 10 nm 이상 45 nm 미만인 전자사진용 토너.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 골격 B가 분지 구조를 갖는 폴리에스테르 골격인 전자사진용 토너.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 폴리에스테르 골격이 구성 성분으로서 폴리카르복실산 성분을 함유하며, 폴리카르복실산 성분이 3가 이상의 폴리카르복실산을 1.5 mol% 이상의 양으로 함유하는 것인 전자사진용 토너.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 폴리에스테르 골격 A가 L-락티드 및 D-락티드의 혼합물의 개환 중합체인 전자사진용 토너.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 골격 B가 결합 수지 중에 5 질량% 내지 25 질량%의 양으로 함유되는 것인 전자사진용 토너.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 결합 수지 중의 골격 B의 수평균 분자량  $M_n$  (B)이 1,000 이상 3,000 미만인 전자사진용 토너.

#### 청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 결합 수지의 수평균 분자량  $M_n$ 이 20,000 이하인 전자사진용 토너.

#### 청구항 11

제1항 또는 제2항에 따른 전자사진용 토너를 포함하는 현상제.

#### 청구항 12

정전 잠상 지지체;

정전 잠상 지지체의 표면을 대전시키는 대전 유닛,

정전 잠상 지지체의 대전된 표면을 광에 노광시켜 정전 잠상을 형성하는 노광 유닛;

정전 잠상을 현상제로 현상시켜 가시 화상을 형성하는 현상 유닛;

가시 화상을 기록 매체에 전사시키는 전사 유닛; 및

전사된 가시 화상을 기록 매체에 정착시키는 정착 유닛을 포함하며,

현상제는 제11항에 따른 현상제인 화상 형성 장치.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 복사기, 팩시밀리 및 프린터 등의 정전 복사 프로세스를 사용하는 화상 형성 장치에 사용하기 위한 토너, 토너를 사용한 현상제 및 그러한 토너를 사용하는 화상 형성 장치에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 전자사진용 장치 및 정전 기록 장치에서, 전기적 또는 자기적 잠상은 토너의 사용에 의하여 화상으로 현상되어 왔다. 예를 들면 전자사진용 프로세스에서, 정전 화상 또는 잠상이 감광체에 형성된 후, 토너를 사용하여 잠상이 현상되어 토너 화상을 형성한다. 통상적으로, 토너 화상은 종이 등의 전사재에 전사된 후, 예를 들면 가열에 의하여 정착된다.

[0003] 토너는 통상적으로 결합 수지를 70 질량% 이상의 양으로 포함한다. 대부분의 결합 수지는 석유 자원으로 생성되므로, 석유 자원 고갈의 문제점 및 석유 자원의 대량 소비로 인한 대기 중으로의 이산화탄소의 배출에 의하여 야기되는 지구 온난화 문제가 있다. 대기 중의 이산화탄소 기체를 사용하여 성장하는 식물로부터 결합 수지가 합성될 수 있는 경우, 이산화탄소 기체가 순환될 수 있다. 이른바, 지구 온난화 및 석유 자원 고갈을 방지할 가능성이 존재한다. 그러므로, 최근 식물 자원으로부터 유래하는 중합체(즉, 바이오매스)에 대한 관심이 집중되고 있다.

[0004] 결합 수지로서 식물 자원으로부터 유래하는 중합체를 사용하고자 하는 시도로, 결합 수지로서 폴리락트산을 포함하는 토너가 개시되어 있다(PTL 1 참조). 폴리락트산은 원료로서 식물 자원으로부터 형성되는 범용의 입수가 용이한 중합체이다. 폴리락트산은 락트산 단량체의 탈수 축합을 통하여 또는 락트산의 시클릭 락티드의 개환 중합을 통하여 합성되는 것으로 공지되어 있다(PTL 2 및 3 참조). 그러나, 폴리락트산이 토너의 제조를 위하여 단독으로 직접 사용될 경우, 토너에 필요한 성질을 얻는 것이 곤란하다. 이는 에스테르 기의 농도가 폴리에스테르 수지보다 더 높아서 에스테르 결합에 의하여 함께 결합된 분자쇄가 탄소 원자로만 형성되기 때문이다.

[0005] 이러한 문제점을 대체하기 위한 하나의 가능한 대책으로, 폴리락트산 및 이와는 상이한 제2의 수지를 함께 혼합하거나 또는 공중합하여 토너에 필요한 물리적 성질 및 열적 특성을 보장한다. 예를 들면 열적 특성을 개선시키기 위하여 테르펜-페놀 공중합체가 저분자량 성분으로서 폴리락트산 생분해성 수지로 혼입되는 것이 제안되었다

(PTL 4 참조). 그러나, 이러한 제안은 소정의 저온 정착성 및 소정의 고온 오프셋 내성 모두를 동시에 달성하지 못하며, 폴리락트산 수지는 토너에 실제로 사용되지 않는다. 게다가, 폴리락트산은 토너에 통상적으로 사용되는 폴리에스테르 수지 및/또는 스티렌-아크릴 공중합체와의 상용성 및 분산성이 매우 불량하다. 그래서, 상기 폴리락트산을 기타 수지와 병용하여 사용할 경우, 보존성, 대전성 및 유동성 등의 토너의 중요 성질을 담당하는 최표면의 조성을 제어하는 것이 상당히 곤란하게 된다.

[0006] 공중합을 통한 기존의 문제점을 해소하고자 하는 시도의 일례로, 폴리락트산의 D/L 비로 정의되고 그리고 폴리락트산을 제외한 폴리에스테르 수지 사이에 형성된 블록 공중합체 수지가 보고되어 있다(PTL 5 참조). 그러나, 이러한 방법을 사용하여 폴리락트산으로부터 형성된 결착 수지의 강인성이 반드시 높지는 않다. 본 발명자가 실시한 연구로부터 규명된 바와 같이, 강인성이 낮은 결착 수지의 토너는 현상 프로세스에 사용시 장기간 교반 중에 가해지는 응력에 의하여 수반되는 배경 번짐 및 비산이 발생한다.

[0007] 일반적으로, 토너용 결착 수지는 적절한 대전성 및 정착성을 갖는 토너를 제공하기 위하여 설계될 뿐 아니라, 강인성을 가질 것이 요구되고 있다. 낮은 강인성을 갖는 수지를 사용할 경우, 생성된 토너는 현상 프로세스 중에 접촉 응력에 의하여 균열 또는 갈라짐이 발생한다. 갈라짐의 결과로서 형성된 토너 미분은 내부의 저 융점 왁스가 그 위에서 노출되기 쉽게 한다. 상기 토너 미분은 캐리어에 커다란 정전적 또는 비-정전적 부착력을 갖기 때문에, 캐리어에는 토너 막 형성을 야기하게 된다. 토너 막 형성에 의하여 오염된 캐리어는 토너 입자를 대전시키는 능력을 저하시킨다. 그 결과, 토너 입자가 블랭크 부분에 부착(인쇄)되어 있는 곳에는 이른바 배경 번짐이 발생한다. 유사하게, 공지된 바와 같이, 토너가 캐리어로부터 수용할 수 있는 대전량이 감소될 경우, 캐리어 표면에 토너가 정전 보유되는 능력도 또한 감소되어 토너가 교반 중에 현상 장치내에서 비산되어 현상 장치를 오염시키게 된다(즉, 토너 비산). 상기 기재된 문제점은 폴리락트산으로부터 형성된 결착 수지에 대하여서도 유사하게 야기된다. 현재는 장시간 교반 중에 가해지는 응력에 대한 토너의 내구성에서의 개선에 대하여 만족스러운 결과가 달성되지 않았다.

[0008] 선행 기술 문헌

[0009] 특허 문헌

[0010] PTL 1: 일본 특허 (JP-B) 제2909873호

[0011] PTL 2: JP-B 제3347406호

[0012] PTL 3: 일본 특허 출원 공개 공보 (JP-A) 제59-96123호

[0013] PTL 4: JP-B 제3785011호

[0014] PTL 5: JP-A 제2008-262179호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 기존의 문제점을 해소하고 그리고, 구체적으로 결착 수지로서 폴리락트산 골격을 갖는 수지를 사용함으로써 경우조차 장기간 고온 보존후 원치않는 고착, 배경 번짐, 막 형성 및 토너 비산이 없는 전자사진용 토너를 제공하는 목적을 달성하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0016] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위하여 대규모 실험을 실시하였다. 그 결과, 본 발명자들은 상기 기재된 문제점이 열적 특성 및 상-분리 구조를 정확하게 제어한 토너용 폴리에스테르 수지를 사용하여 해소될 수 있다는 점을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[0017] 본 발명은 상기 발견에 기초한다. 그러한 문제점을 해소하기 위한 수단은 하기와 같다.

[0018] 본 발명의 전자사진용 토너는 결착 수지를 포함하는 토너이며, 결착 수지는 하나의 유리 전이 온도  $T_g$ 를 가지며, 결착 수지의 유리 전이 온도  $T_g$ 는  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도에서 시차 주사 열량계를 사용한 제2가열로 측정시  $25^\circ\text{C}$  내지  $65^\circ\text{C}$  사이이며, 결착 수지의 위상 화상의 이진화 화상이, 제1위상차 영역이 제2위상차 영역 중에 분산되도록, 각각 제1화소로 형성된 제1위상차 영역 및 제2화소로 형성된 제2위상차 영역을 함유하며, 결착 수지의 위상 화상의 이진화 화상은, 결착 수지의 부위에서의 위상차를 얻도록 탭핑 모드의 원자간력 현미경(AFM)

을 사용하여 결착 수지를 측정하고; 더 큰 위상차를 갖는 부위가 더 작은 위상차를 갖는 부위보다 더 밝은 색이 되도록 위상차를 화소의 화상 농도로 변환시키고; 위상 화상을 얻도록 상기 부위를 맵핑한 다음; 제1화소의 화상 농도가 최소값 이상 중간값 미만이고 제2화소의 화상 농도는 중간값 이상 최대값 이하가 되도록 역치로서 화상 농도의 최대값 및 최소값 사이의 중간 값을 사용하여 위상 화상을 이진화 처리하는 것을 포함하는 방법을 통해 얻어진다.

### 발명의 효과

[0019] 본 발명은 장기간 고온 보존후 원치않는 고착, 배경 번짐, 막 형성 및 토너 비산이 없는 전자사진용 토너를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 실시예 1에 사용된 결착 수지 1의 탭핑 모드의 AFM으로 측정한 위상 화상이다.  
 도 2는 실시예 1에 사용된 결착 수지 1의 탭핑 모드의 AFM으로 측정한 위상 화상의 이진화 화상이다.  
 도 3은 비교예 1에 사용된 결착 수지 9의 탭핑 모드의 AFM으로 측정한 위상 화상이다.  
 도 4는 본 발명에 따른 프로세스 카트리지의 일례를 나타내는 개략 설명도이다.  
 도 5는 본 발명에 따른 화상 형성 장치의 일례를 나타내는 개략 설명도이다.  
 도 6은 본 발명에 따른 화상 형성 장치의 또다른 예를 나타내는 개략 설명도이다.  
 도 7은 본 발명에 따른 화상 형성 장치인 탠덤(tandem) 컬러 화상 형성 장치의 일례를 나타내는 개략 설명도이다.  
 도 8은 도 7의 화상 형성 장치의 부분 확대 개략 설명도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 토너

[0022] 제1의 실시양태

[0023] 본 발명의 제1의 실시양태에 따른 토너는 적어도 결착 수지 및 착색제를 함유하며; 및 필요할 경우 기타 성분을 더 함유한다.

[0024] <결착 수지>

[0025] 상기 결착 수지는 유기 용매 중에 용해 가능한 결착 수지이며, 5℃/min의 승온 속도에서 시차 주사 열량계를 사용한 제2가열로 측정시 25℃ 내지 65℃ 사이인 유리 전이 온도 Tg를 가지며, 결착 수지의 위상 화상의 이진화 화상이, 제1위상차 영역이 제2위상차 영역 중에 분산되도록, 각각 제1화소로 형성된 제1위상차 영역 및 제2화소로 형성된 제2위상차 영역을 함유하며, 결착 수지의 위상 화상의 이진화 화상은, 결착 수지의 부위에서의 위상차를 얻도록 탭핑 모드의 원자간력 현미경(AFM)을 사용하여 결착 수지를 측정하고; 더 큰 위상차를 갖는 부위가 더 작은 위상차를 갖는 부위보다 더 밝은 색이 되도록 위상차를 화소의 화상 농도로 변환시키고; 위상 화상을 얻도록 상기 부위를 맵핑한 다음; 제1화소의 화상 농도가 최소값 이상 중간값 미만이고 제2화소의 화상 농도는 중간값 이상 최대값 이하가 되도록 역치로서 화상 농도의 최대값 및 최소값 사이의 중간 값을 사용하여 위상 화상을 이진화 처리하는 것을 포함하는 방법을 통해 얻어진다.

[0026] 이진화 화상에서, 제1위상차 영역의 최대 페레(Feret) 직경의 평균은 10 nm 이상 45 nm 미만인 것이 바람직하다.

[0027] 특히, 본 발명에서, AFM으로 관찰된 결착 수지의 위상 화상의 이진화 화상에서의 기재 "제1위상차 영역이 제2위상차 영역 중에 분산된"은 도메인 사이의 경계가 이진화 화상에서 정의될 수 있으며 그리고 제1위상차 영역의 페레 직경은 이진화 화상에서 정의될 수 있다는 것을 의미한다. 이진화 화상에서의 제1위상차 영역이 화상 노이즈 또는 위상차 영역인지를 판별하는 것이 곤란한 작은 입경을 갖는 경우 또는, 영역의 페레 직경이 명확하게 정의될 수 없을 경우, "제1위상차 영역이 제2위상차 영역에서 분산되지 않는다"로 판단한다. 제1위상차 영역의 페레 직경이 화상 노이즈와 식별되지 않고 그리고 도메인 사이의 경계가 규정될 수 없는 경우 상기 페레 직경은

규정될 수 없다.

- [0028] 결착 수지의 강인성을 개선시키기 위하여, 외부 변형 및 압력을 완화시키기 위한 구조를 수지에 도입하여야만 한다. 이에 대한 하나의 예시의 수단은 더 유연한 구조를 도입하는 것이다. 예를 들면 상온에서 고무 상태를 나타내는 결착 수지가 적절하다. 그러나, 이러한 경우 결착 수지의 유리 전이 온도는 실사용 온도보다 더 낮게 되어야만 하며, 그리하여 보존중 토너 입자가 서로 융착되는 블로킹이 발생하기 쉬워진다. 실사용을 위한 온도 범위에서 토너 입자의 블로킹을 방지하기 위하여, 결착 수지의 유리 전이 온도는 실사용 온도 범위 이상이어야만 한다. 수지의 강인성 및 보존성을 모두 동시에 개선시키기 위하여 이러한 균형을 이룬 문제점이 해소되어야만 한다.
- [0029] 본 발명에서, 응력 완화에 이로우며 그리고 강인성을 개선시키는 위상차가 더 큰 영역에 해당하는 제1위상차 영역(낮은  $T_g$ 의 유닛) 및, 토너의 보존성 개선에 이로우며 그리고 제1위상차 영역이 제2위상차 영역에 미분산된 위상차가 더 작은 영역에 해당하는 제2위상차 영역(높은  $T_g$ 의 유닛)을 함유하는 구조를 수지가 갖도록 하여 수지의 강인성 및 보존성 사이의 균형을 이룬 문제점이 극복될 수 있는 것으로 밝혀졌다.
- [0030] 상기 결착 수지는 적어도 반복 구조에서 히드록시카르복실산의 탈수 축합에 의하여 형성된 구성 단위를 함유하는 폴리에스테르 골격 A 및, 반복 구조에서 히드록시카르복실산의 탈수 축합에 의하여 형성된 구성 단위를 함유하지 않는 골격 B를 포함하는 블록 공중합체인 것이 바람직한데, 이는 미세하며, 명확하며, 위상차가 큰 화상으로서 관찰될 수 있는 분산상을 얻을 수 있기 때문이다.
- [0031] -반복 구조에서 히드록시카르복실산의 탈수 축합에 의하여 형성된 구성 단위를 함유하는 폴리에스테르 골격 A-
- [0032] 반복 구조에서 히드록시카르복실산의 탈수 축합에 의하여 형성된 구성 단위를 함유하는 폴리에스테르 골격 A(이하, "폴리에스테르 골격 A"로 지칭함)는 구체적으로 한정되지 않으며, 반복 구조에서 히드록시카르복실산의 탈수 축합 또는 (공)중합에 의하여 형성된 구성 유닛을 갖는다면 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 폴리에스테르 골격 A의 예로는 폴리히드록시카르복실산의 골격을 들 수 있다. 폴리에스테르 골격 A를 형성하는 방법의 예로는 히드록시카르복실산을 탈수 축합으로 직접 처리하는 방법 및, 해당 시클릭 에스테르를 개환 중합으로 처리하는 방법을 들 수 있다. 이들 중에서, 중합된 폴리히드록시카르복실산의 분자량을 증가시키는 관점에서 해당 시클릭 에스테르를 개환 중합으로 처리하는 방법이 더욱 바람직하다.
- [0033] 폴리에스테르 골격 A를 함유하는 단량체는 토너의 투명성 및 열적 특징의 관점에서 지방족 히드록시카르복실산이 바람직하며,  $C_2-C_6$  히드록시카르복실산, 예컨대 락트산, 글리콜산, 3-히드록시부티르산 및 4-히드록시부티르산이 바람직하다. 락트산은 형성된 결착 수지가 적절한 유리 전이 온도를 나타내며 그리고 우수한 투명성 및 착색제에 대한 친화성을 가지므로 특히 바람직하다.
- [0034] 히드록시카르복실산 이외에, 폴리에스테르 골격 A를 구성하는 단량체는 히드록시카르복실산의 시클릭 에스테르일 수 있다. 이러한 경우에서, 중합에 의하여 얻은 수지의 폴리에스테르 골격 A는 시클릭 에스테르를 형성하는 히드록시카르복실산의 골격이다. 예를 들면 락티드(락트산의 락티드)를 사용하여 얻은 수지의 폴리에스테르 골격 A는 락티산이 중합된 골격이다. 폴리에스테르 골격 A는 L-락티드 및 D-락티드의 혼합물을 개환 중합시켜 얻은 골격인 것이 바람직하다.
- [0035] 폴리에스테르 골격 A는 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있으나, 폴리락트산 골격이 바람직하다. 폴리락트산은 에스테르 결합을 통하여 결합된 락트산으로 형성된 중합체이며, 환경 친화적인 생분해성 플라스틱으로서 최근 관심이 집중되었다. 즉, 자연계에서 에스테르 결합을 분해하는 효소(에스테라제)가 널리 분포되어 있다. 그래서, 폴리락트산은 환경 중에서 상기 효소에 의하여 서서히 분해된 후, 락트산(즉, 단량체)으로 전환되며, 이는 최종적으로 이산화탄소 및 물로 전환된다.
- [0036] 폴리락트산 골격에서, 하기 식으로 계산한 (단량체 성분으로 환산된 바와 같은) 광학 순도  $X(\%)$ 는 80% 이하인 것이 바람직하다.
- [0037] 
$$X(\%) = |X(L\text{체}) - X(D\text{체})|$$
- [0038] 상기 식에서,  $X(L\text{체})$ 는 L체(락트산 단량체 환산)의 비율(%)을 나타내며,  $X(D\text{체})$ 는 D체(락트산 단량체 환산)의 비율(%)을 나타낸다.
- [0039] 광학 순도  $X$ 의 측정 방법은 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 예를 들면 광학 순도  $X$ 는 하기 방식으로 구할 수 있다. 폴리에스테르 골격을 갖는 중합체 또는 토너는 순수한 물,



1 mol/l 수산화나트륨 용액 및 이소프로필 알콜로 이루어진 혼합물 용매에 첨가한다. 그후, 혼합물을 70℃로 가열하고, 가수분해를 위하여 교반하고, 고체의 제거를 위하여 여과하고, 중화를 위하여 황산을 첨가하여 폴리에스테르의 분해에 의하여 생성되는 L-락트산 및/또는 D-락트산을 함유하는 수용액을 얻는다. 수용액을 수미키랄(SUMICHIRAL) OA-5000 컬럼, 키랄 리간드-교환 컬럼(수미카 케미칼 애널리시스 서비스, 리미티드(Sumika Chemical Analysis Service, Ltd.) 제조)에서의 고 성능 액체 크로마토그래피(HPLC)를 실시하여 L-락트산으로부터 유래하는 피크 면적 S(L) 및 D-락트산으로부터 유래하는 피크 면적 S(D)을 얻는다. 이러한 피크 면적을 사용하여 하기와 같은 광학 순도 X를 구할 수 있다:

[0040]  $X(L\text{체}) \% = 100 \times S(L) / (S(L) + S(D))$

[0041]  $X(D\text{체}) \% = 100 \times S(D) / (S(L) + S(D))$

[0042] 광학 순도 X  $\% = |X(L\text{체}) - X(D\text{체})|$

[0043] 말할 필요도 없이, 출발 물질로 작용하는 L체 락트산 및 D체 락트산은 광학 성질을 제외하고 동일한 물리적 및 화학적 성질을 갖는 광학 이성질체이다. 이들이 중합에 사용될 경우, 그의 반응성은 서로 동일하며, 출발 물질로서 단량체의 조성비는 중합체 중의 단량체의 조성비와 동일하다.

[0044] 얻은 수지의 용매 중의 용해도 및 투명성이 개선되므로 80% 이하의 광학 순도가 바람직하다.

[0045] 폴리에스테르 골격 A를 구성하는 D체 단량체의 X 및 L체 단량체의 X 사이의 비는 폴리에스테르 골격 A를 형성하는데 사용되는 D체 단량체 및 L체 단량체 사이의 비에 해당한다. 그래서, 결착 수지의 폴리에스테르 골격 A의 단량체 성분 환산으로서의 광학 순도 X(%)를 제어하는데는 L체 단량체 및 D체 단량체를 적절한 비로 병용하여 라세미 화합물을 얻을 수 있다.

[0046] 폴리락트산 수지의 제조 방법은 구체적으로 한정되지 않으며, 임의의 통상적으로 공지된 방법일 수 있다. 하나의 공지된 제조 방법에서, 출발 물질로서 작용하는 전분(예, 옥수수)을 발효시켜 락트산을 얻는다. 얻은 락트산 단량체를 직접 탈수 축합으로 처리한다. 대안으로, 얻은 락트산 단량체는 고리형 이량체 락티드로 형성한 후, 축매의 존재하에서 개환 중합으로 처리한다. 그 중에서, 폴리락트산 수지의 분자량을 개시제의 양으로 제어할 수 있으며, 예를 들면 반응을 단시간내에 종결시킬 수 있어서 생산성의 관점에서 개환 중합을 사용하는 방법이 바람직하다.

[0047] 사용 가능한 반응 개시제가 감압하에 100℃에서 20 mmHg 이하에서 건조시킨 후 또는 약 200℃에서 중합을 위하여 가열한 후 증발되지 않는 알콜 화합물이라면 임의의 수의 작용기를 갖는 임의의 통상적으로 공지된 것일 수 있다.

[0048] -반복 구조에서 히드록시카르복실산의 탈수 축합에 의하여 형성된 구성 단위를 함유하지 않는 골격 B-

[0049] 반복 구조에서 히드록시카르복실산의 탈수 축합에 의하여 형성된 구성 단위를 함유하지 않는 골격 B(이하, "골격 B"로 지칭함)는 구체적으로 한정되지 않으며, 반복 구조에서 히드록시카르복실산의 탈수 축합에 의하여 형성된 구성 단위를 함유하지 않는다면 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 골격 B는 유리 전이 온도가 20℃ 이하인 것이 바람직하며, 이에 의하여 결착 수지는 각각 주로 골격 B로 생성된 내부상이 주로 폴리에스테르 골격 A로 생성된 외부상내에 미분산되어 있는 구조를 가질 수 있다. 골격 B는 2개 이상의 히드록실기를 함유하는 화합물로부터 형성되는 것이 바람직하다. 개시제로서 작용하는 상기 화합물의 존재하에서, 폴리에스테르 골격 A를 형성하는 단량체, 예컨대 락티드의 개환 중합을 실시하여 결착 수지를 형성할 수 있다. 골격 B를 형성하기 위한 2개 이상의 히드록실기-함유 화합물은 착색제에 대한 친화성을 개선시킨다. 또한, 폴리에스테르 골격 A로부터 유래하는 높은 Tg 유닛이 양 말단에 위치할 경우, 골격 B로부터 유래하는 낮은 Tg 유닛이 내부에 분산되는 경향이 있는 결착 수지의 상기 기재된 골격을 구조할 수 있다.

[0050] 골격 B는 상기 기재된 요건을 충족한다면 구체적으로 한정되지 않는다. 그의 예로는 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 히드록실기-함유 비닐 수지 및, 그의 말단에 히드록실기를 함유하는 실리콘 수지를 들 수 있다. 이들 중에서, 골격 B는 착색제에 대한 친화성을 개선시키는 관점에서 폴리에스테르 골격이 바람직하며, 분지 구조를 갖는 폴리에스테르 골격이 특히 바람직하다.

[0051] 폴리에스테르 골격은 하기 화학식 1로 나타낸 1종 또는 2종 이상의 폴리올 및, 하기 화학식 2로 나타낸 1종 또는 2종 이상의 폴리카르복실산 사이의 폴리에스테르화 반응에 의하여 얻을 수 있다:

[0052] <화학식 1>



- [0053]  $A-(OH)_m$
- [0054] 화학식 1에서, A는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기 또는, 치환기를 가질 수 있는 방향족 기 또는 헤테로시클릭 방향족 기를 나타내며, m은 2 내지 4의 정수를 나타낸다.
- [0055] <화학식 2>
- [0056]  $B-(COOH)_n$
- [0057] 화학식 2에서, B는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기 또는, 치환기를 가질 수 있는 방향족 기 또는 헤테로시클릭 방향족 기를 나타내며, n은 2 내지 4의 정수를 나타낸다.
- [0058] 화학식 1로 나타난 폴리올의 예로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부텐디올, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 디프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 소르비톨, 1,2,3,6-헥산테트롤, 1,4-소르비탄, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,5-펜탄 트리올, 글리세롤, 2-메틸프로판 트리올, 2-메틸-1,2,4-부탄 트리올, 트리메틸올 에탄, 트리메틸올 프로판, 1,3,5-트리히드록시메틸 벤젠, 비스페놀 A, 비스페놀 A 에틸렌 옥시드 부가물, 비스페놀 A 프로필렌 옥시드 부가물, 수소화 비스페놀 A, 수소화 비스페놀 A 에틸렌 옥시드 부가물 및 수소화 비스페놀 A 프로필렌 옥시드 부가물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 병용하여 사용될 수 있다.
- [0059] 화학식 2로 나타난 폴리카르복실산의 예로는 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 이타콘산, 글루타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 숙신산, 아디프산, 세바스산, 아젤라산, 말론산, n-도데세닐숙신산, 이소옥틸 숙신산, 이소도데세닐숙신산, n-도데실숙신산, 이소도데실숙신산, n-옥테닐 숙신산, n-옥틸 숙신산, 이소옥테닐 숙신산, 이소옥틸 숙신산, 1,2,4-벤젠트리카르복실산, 2,5,7-나프탈렌트리카르복실산, 1,2,4-나프탈렌트리카르복실산, 1,2,4-부탄트리카르복실산, 1,2,5-헥산트리카르복실산, 1,3-디카르복실-2-메틸-2-메틸렌카르복시프로판, 1,2,4-시클로헥산 트리카르복실산, 테트라(메틸렌카르복실)메탄, 1,2,7,8-옥탄테트라카르복실산, 피로멜리트산, 엔폴 삼량체산, 시클로헥산디카르복실산, 시클로헥센디카르복실산, 부탄테트라카르복실산, 디페닐술포테트라카르복실산 및 에틸렌 글리콜 비스(트리멜리트산)을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 병용하여 사용될 수 있다.
- [0060] 상기 폴리에스테르 골격은 산 성분으로서 3가 이상의 폴리카르복실산을 1.5 mol% 이상의 양으로 함유하는 것이 바람직하며, 3가 이상의 폴리카르복실산은 트리멜리트산이다. 3가 이상의 폴리카르복실산의 투입은 적절한 분지/가교 구조를 제공할 수 있으며, 실질적인 분자쇄는 단축될 수 있다. 그 결과, 내부상 중에 분산된 골격 B의 분산경은 작게 제어될 수 있어서 AFM으로 관찰된 더 큰 위상차 영역에 해당하는 분산상 중의 제1위상차 영역의 최대 페레 직경의 평균을 감소시킬 수 있도록 한다. 3가 이상의 폴리카르복실산의 양이 1.5 mol% 미만인 경우, 형성된 분지 구조는 불충분해지며, 골격 B의 분산경은 필요 이상으로 증가되기 쉽다. 그 결과, 더 큰 위상차 영역에 해당하는 분산상에서의 제1위상차 영역의 최대 페레 직경의 평균은 커지는 경향이 있어서 내열 보존 안정성에 잠재적으로 불리하게 영향을 미치게 된다. 또한, 상기 폴리에스테르 골격은 산 성분으로서 3가 이상의 폴리카르복실산을 3.0 mol% 이하의 양으로 함유하는 것이 바람직하다. 3가 이상의 폴리카르복실산의 양이 3.0 mol% 보다 클 경우, 형성된 분지/가교 구조는 복잡하게 되어 형성된 수지의 분자량이 증가될 수 있거나 또는 용매 중의 형성된 수지의 용해성이 악화될 수 있으며, 이는 바람직하지 않다.
- [0061] 결착 수지내의 분산 상태는 탭핑 모드의 원자간력 현미경(AFM)으로 얻은 위상 화상으로부터 확인한다. 원자간력 현미경의 탭핑 모드는 문헌[*Surface Science Letter*, 290, 668 (1993)]에 기재된 방법이며, 이는 또한 간헐적 콘택트 모드 또는 동역학 현미경(DFM)으로 지칭된다. 위상 화상은 예를 들면 문헌[*Polymer*, 35, 5778 (1994)], [*Macromolecules*, 28, 6773 (1995)]에 기재된 바와 같은 진동 칸틸레버를 사용하여 샘플의 표면 프로파일을 스캐닝하여 얻는다. 이러한 스캐닝에서, 샘플 표면의 점탄성 성질로 인하여 칸틸레버를 진동시키는 드라이브의 진동과 실제 진동 사이에 위상차가 생성된다. 위상 화상은 위상차를 맵핑하여 얻는다. 여기서, 연결 부분은 위상차 지연이 더 크며, 경질 부분은 위상차 지연이 더 적다.
- [0062] 본 발명에서의 결착 수지는, 연질이며 그리고 더 큰 위상차 화상으로 관찰되는 낮은 Tg 유닛 그리고, 경질이며 그리고 더 작은 위상차 화상으로 관찰되는 높은 Tg 유닛을 함유한다. 여기서, 본 발명의 결착 수지는, 경질이며 그리고 위상차가 더 작은 영역에 해당하는 제2위상차 영역이 외부상이며, 연질이며 그리고 위상차가 더 큰 영역

에 해당하는 제1위상차 영역이 내부상인 구조를 가져야만 하며, 여기서 제1위상차 영역은 제2위상차 영역 중에 미분산되어 있다.

- [0063] 위상 화상을 얻기 위하여 관찰된 샘플은 예를 들면 울트라마이크로톰인 울트라컷(ULTRACUT) UCT(라이카(Leica) 제품)를 사용하여 하기 조건하에서 생성된 결착 수지의 블록을 절단한 절편일 수 있다:
- [0064] · 절삭 두께: 60 nm
- [0065] · 절삭 속도: 0.4 mm/sec
- [0066] · 다이아몬드 나이프(울트라 소닉(Ultra Sonic) 35° ) 사용
- [0067] AFM 위상 화상을 얻기 위하여 사용된 통상의 장치로는 예를 들면 하기 측정 조건하에서 관찰하기 위하여 OMCL-AC240TS-C3을 칸틸레버로서 사용하는 MFP-3D(아사일럼 테크놀로지 컴파니, 리미티드(Asylum Technology Co., Ltd.) 제품)가 있다:
- [0068] · 목표 진폭: 0.5 V
- [0069] · 목표 비율: -5%
- [0070] · 진폭 설정점: 315 mV
- [0071] · 주사율: 1 Hz
- [0072] · 주사 포인트: 256×256
- [0073] · 주사각: 0°
- [0074] 본 발명에서, 위상 화상에서의 더 큰 위상차 영역에 해당하는 제1위상차 영역(즉, 연질, 낮은 Tg 유닛)의 최대 페레 직경의 평균을 측정하기 위한 사용 가능한 특정 방법 중 하나는 탭핑-모드 AFM으로 얻은 위상 화상을 역치로서 위상차의 최대값 및 최소값 사이의 중간값을 사용하는 이진화로 처리하여 생성된 이진화 화상을 사용하는 방법이다. 구체적으로, 이진화 화상은, 결착 수지의 부위에서의 위상차를 얻도록 탭핑 모드의 원자간력 현미경(AFM)을 사용하여 결착 수지를 측정하고; 더 큰 위상차를 갖는 부위가 더 작은 위상차를 갖는 부위보다 더 밝은 색이 되도록 위상차를 화소의 화상 농도로 변환시키고; 위상 화상을 얻도록 상기 부위를 맵핑한 다음; 제1화소의 화상 농도가 최소값 이상 중간값 미만인 되고 제2화소의 화상 농도는 중간값 이상 최대값 이하가 되도록 역치로서 화상 농도의 최대값 및 최소값 사이의 중간 값을 사용하여 위상 화상을 이진화 처리하는 것을 포함하는 방법을 통해 얻어진다. 상기 이진화 화상은 상기 기재한 바와 같이 위상차가 더 작은 영역이 어두운 색을 띠고, 위상차가 더 큰 영역이 밝은 색을 띠는 콘트라스트를 갖도록 위상 화상을 촬영한 후, 위상차 사이의 최대값 및 최소값 사이의 중간 값을 경계값으로서 사용하는 위상 화상 이진화를 실시하여 얻는다. 300 nm×300 nm 면적의 이진화 화상으로부터 10개의 화상을 선택하고, 최대 페레 직경을 감소시키는 순서로 제1화소로 형성된 제1위상차 영역 중 30개를 선택하고; 즉 선택된 30개의 제1위상차 영역의 최대 페레 직경을 최대값으로부터 30번째 최대값으로 한다. 그후, 이러한 최대 페레 직경으로부터 30번째로 큰 최대 페레 직경의 평균을 구하여 최대 페레 직경의 평균을 얻는다. 특히, 화상 노이즈로서 명백하게 판단되거나 또는, 화상 노이즈 또는 위상차 영역인지를 결정하기가 곤란한 미립자는 평균 직경의 계산에서 제외시켰다. 구체적으로, 평균 직경의 계산으로부터 제외시켜야 하는 제1위상차 영역은 관찰된 위상 화상의 동일한 화상에서 최대 페레 직경을 갖는 제1위상차 영역의 1/100의 면적을 갖는 것이다. 최대 페레 직경은 각각의 위상차 영역이 개재되도록 그런 2개의 평행선 사이의 거리이다.
- [0075] 최대 페레 직경의 평균은 바람직하게는 10 nm 이상 45 nm 미만, 더욱 바람직하게는 10 nm 이상 30 nm 미만이다. 최대 페레 직경의 평균이 45 nm 이하인 경우, 접착성이 큰 낮은 Tg 유닛은 스트레스로 인하여 쉽게 노출되어 잠재적으로 토너의 막 형성 성질을 저하시킨다. 10 nm 미만인 경우, 스트레스를 완화시키는 정도는 상당히 약화되며, 그 결과 그의 강인성에 대한 개선 효과는 불충분할 수 있다.
- [0076] 도 1은 본 발명에서의 대표적인 결착 수지인 실시예 1에 사용된 결착 수지 1의 위상 화상이다. 도 2는 이러한 결착 수지의 위상 화상의 이진화 화상이다. 도 2에서, 밝은 영역은 더 큰 위상차를 갖는 제1위상차 영역(더 큰 위상차 영역)이며, 어두운 영역은 더 작은 위상차를 갖는 제2위상차 영역(더 작은 위상차 영역)이다.
- [0077] 결착 수지의 유리 전이 온도는 대표적으로 Q2000(티에이 인스트루먼트(TA Instruments) 제품)인 시차 주사 열량계(DSC)로 얻은 흡열 차트로부터 구할 수 있다. 구체적으로, 5 mg 내지 10 mg의 결착 수지를 개폐가 용이한 알

루미늄 팬에 넣은 후, 이를 하기 측정 플로우로 처리한다:

- [0078] 제1가열: 30℃ 내지 220℃, 5℃/min, 220℃에 도달 후, 샘플을 220℃에서 1 분 동안 유지하며;
- [0079] 냉각: 온도 제어 없이 샘플을 -60℃로 쿨링시키고, -60℃에 도달 후, 샘플을 -60℃에서 1 분 동안 유지하며; 및
- [0080] 제2가열: -60℃ 내지 180℃, 5℃/min.
- [0081] 유리 전이 온도는 제2가열에 대한 열분석도에서 ASTM D3418/82에서 정의된 미드-포인트법으로 값을 읽어 얻는다. 특히, 유리 전이 온도는 1차 미분을 실시한 DrDSC 차트로부터 변곡점을 구하여 판단하는 것이 바람직하다.
- [0082] 결합 수지의 유리 전이 온도  $T_g$ 는 구체적으로 한정되지 않으며, 상기 측정 플로우의 온도 범위에서 25℃ 내지 65℃에서 1개소, 바람직하게는 30℃ 내지 45℃에서 1개소가 존재한다면 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다.  $T_g$ 가 25℃보다 낮은 경우, 형성된 토너는 보존 중에 폐색을 용이하게 야기한다. 65℃보다 높은 경우, 정착을 실행하기에는 많은 에너지가 필요하므로 바람직하지 않다.
- [0083] 폴리에스테르 골격 A의 유리 전이 온도 및 골격 B의 유리 전이 온도를 각각  $T_{gA}$  및  $T_{gB}$ 로 나타내며 그리고 폴리에스테르 골격 A의 질량비 및 골격 B의 질량비를 각각 MA 및 MB로 나타내는 경우, 하기 관계를 충족하는 것이 바람직하다:
- [0084]  $-5 \leq T_g - (T_{gA} \times MA / (MA + MB) + T_{gB} \times MB / (MA + MB)) \leq 5$
- [0085] 폴리에스테르 골격 A 및 골격 B가 서로 용해되는 경우, 유리 전이 온도는 일반적으로 이들 사이의 혼합비에 의존하여 1개소로서 결정된다. 그러나, 상기 기재된 바와 같이, 본 발명에서 결합 수지의 구조는 AFM으로 관찰된 바와 같이 연질의 낮은  $T_g$  유닛이 경질의 높은  $T_g$  유닛에 분산되어 있는 연질의 낮은  $T_g$  유닛 및 경질의 높은  $T_g$  유닛을 함유하며; 즉 이들 2개의 상이한 유닛은 서로 완전 용해되지 않는다. 상이한  $T_g$ 를 갖는 2종의 서로 상이한 비-용해성 유닛이 존재할 경우, 결합 수지의 유리 전이 온도는 일반적으로 2개소에서 관찰된다. 그래서, 본 발명에서의 결합 수지는 연질 및 경질의 상이한 도메인을 함유할 경우, 이들 도메인은 이들이 갖는 단 하나의 유리 전이 온도에 의하여 나타난 바와 같이 이들 사이의 높은 친화성으로 인하여 서로 반-용해된 특수 상태로 존재한다. 본 발명에서, 상기 조건을 충족시키는 결합 수지는 토너의 내스트레스성(강인성) 및 내열 보존 안정성을 개선시키는 것이 요구된다.
- [0086] 2개 이상의 유리 전이 온도가 관찰될 경우, 폴리에스테르 골격 A 및 골격 B는 이들 사이에서의 친화도가 불량하다. 그 결과, 골격 B(즉 낮은  $T_g$  유닛)로부터 유래하는 최대 페레 직경의 평균은 커지기 쉽다. 이러한 경우에서, 형성된 토너는 현상제의 장시간 교반 동안 가해지는 응력으로 인하여 변형되기 더 쉬우며, 낮은  $T_g$  유닛은 토너 표면에서 쉽게 노출되어 캐리어 또는 현상 장치로의 고착이 배경 번짐 및 백색 줄을 초래하며, 이는 바람직하지 않다. 또한, 상기 유리 전이 온도가 상기 관계를 충족하고, 1개소가 존재하고, 경질 및 연질 도메인으로 형성된 분산 구조가 관찰되지 않는(즉, 최대 페레 직경의 평균이 상당히 작거나 또는 존재하지 않는) 경우조차, 폴리에스테르 골격 A 및 골격 B는 거의 완전하게 서로 용해되어 균질한 수지를 형성하는 것으로 판단할 수 있다. 이러한 경우에서, 응력 이완에 이로운 골격 B의 효과는 상당히게 저하되어 배경 번짐이 더 심하게 된다.
- [0087] 골격 B에 함유된 결합 수지의 양은 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있으나, 바람직하게는 5 질량% 내지 25 질량%, 더욱 바람직하게는 15 질량% 내지 25 질량%이다. 그의 양이 5 질량% 미만인 경우, 상기 기재된 미세한 도메인 구조는 AFM으로는 관찰되지 않으며, 형성된 결합 수지는 부서지기가 더 쉽다. 25 질량% 초과인 경우, AFM하에서의 최대 페레 직경의 평균은 45 nm 이상이 되기 쉬우며, 형성된 토너는 내응력성이 불량하게 되어 바람직하지 않다.
- [0088] 골격 B의 수평균 분자량  $M_n(B)$ 은 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있으나, 바람직하게는 1,000 이상 3,000 미만, 더욱 바람직하게는 1,500 이상 2,800 미만이다. 골격 B의 수평균 분자량이 1,000 미만인 경우, 상기 기재된 미세 도메인 구조는 AFM으로는 관찰되지 않으며, 형성된 결합 수지는 더 쉽게 부서진다. 3,000 초과인 경우, AFM 하에서의 최대 페레 직경의 평균은 45 nm 이상이 되기 쉬우며, 형성된 토너는 내응력성이 불량하여 바람직하지 않다. 상기 기재된 서로 용해된/상-분리된 상태를 달성하는 관점에서 1,000 이상 3,000 미만의 수평균 분자량  $M_n(B)$ 이 바람직하다.
- [0089] 결합 수지의 수평균 분자량  $M_n$ 은 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있으나, 바람직하게는 20,000 이하, 더욱 바람직하게는 8,000 내지 15,000이다. 그의 수평균 분자량  $M_n$ 이 20,000

초과일 경우, 형성된 토너는 정착성 및 용매에 대한 용해성이 저하될 수 있어서 바람직하지 않다.

[0090] 토너 중에 함유된 결합 수지의 양은 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있으나, 바람직하게는 60 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 80 질량% 이상이다. 그의 양이 60 질량% 미만인 경우, 형성된 토너의 저온 정착성 및 블로킹성에서의 상당한 저하가 존재할 수 있다.

[0091] <착색제>

[0092] 착색제는 구체적으로 한정되지 않으며, 공지의 염료 및 안료로부터 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 카본 블랙, 니그로신 염료, 철 블랙, 나프톨 옐로우 S, 한자(Hansa) 옐로우(10G, 5G 및 G), 카드름 옐로우, 옐로우 산화철, 옐로우 오키, 옐로우 납, 티타늄 옐로우, 폴리아조 옐로우, 오일 옐로우, 한자 옐로우(GR, A, RN 및 R), 피그먼트 옐로우 1, 벤지딘 옐로우(G 및 GR), 퍼머넌트 옐로우(NGC), 불칸 페스트 옐로우(5G, R), 타르트라진레이크, 퀴놀린 옐로우레이크, 안트라산 옐로우 BGL, 이소인돌리논 옐로우, 콜코타르, 레드 납, 주색 납, 카드름 레드, 카드름 수은 레드, 주색 안티몬, 퍼머넌트 레드 4R, 파라레드, 피셔 레드, 파라클로로오르토니트릴 아닐린 레드, 리틀 페스트 스칼렛 G, 브릴리언트 레드 스칼렛, 브릴리언트 카르민 BS, 퍼머넌트 레드(F2R, F4R, FRL, FRL 및 F4RH), 페스트 스칼렛 VD, 불칸 페스트 루빈 B, 브릴리언트 스칼렛 G, 리틀 루빈 GX, 퍼머넌트 레드 F5R, 브릴리언트 카르민 6B, 피그먼트 스칼렛 3B, 보르도 5B, 톨루이딘 마룬(Maroon), 퍼머넌트 보르도 F2K, 헬리오(Helio) 보르도 BL, 보르도 10B, BON 마룬 라이트, BON 마룬 미디엄, 에오신레이크, 로다민레이크 B, 로다민레이크 Y, 알리자린레이크, 티오인디고 레드 B, 티오인디고 마룬, 오일 레드, 퀴나크리논 레드, 피라졸론 레드, 폴리아조 레드, 주색 크롬, 벤지딘 오렌지, 페리논 오렌지, 오일 오렌지, 코발트 블루, 세룰린 블루, 알칼리 블루레이크, 피코크 블루레이크, 빅토리아 블루레이크, 무금속 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 블루, 페스트 스카이 블루, 인단트렌 블루(RS 및 BC), 인디고, 울트라마린, 철 블루, 안트라퀴논 블루, 페스트 바이올렛 B, 메틸바이올렛레이크, 코발트 퍼플, 망간 바이올렛, 디옥산 바이올렛, 안트라퀴논 바이올렛, 크롬 그린, 아연 그린, 산화크롬, 비리단, 에머랄드 그린, 피그먼트 그린 B, 나프톨 그린 B, 그린 골드, 애시드 그린레이크, 말라카이트 그린레이크, 프탈로시아닌 그린, 안트라퀴논 그린, 산화 티타늄 및 아연 플라워, 리토폰을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 병용하여 사용될 수 있다.

[0093] 토너에 함유된 착색제의 양은 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 그의 양은 바람직하게는 1 질량% 내지 15 질량%, 더욱 바람직하게는 3 질량% 내지 10 질량%이다. 상기 양이 1 질량% 미만인 경우, 토너의 착색력이 감소된다. 상기 양이 15 질량% 초과인 경우, 안료는 토너 중에 불량하게 분산되어 잠재적으로 토너의 착색력의 저하 및 전기 특성의 저하를 초래한다.

[0094] 착색제는 수지와 배합되어 마스터배치를 형성할 수 있다. 수지는 구체적으로 한정되지 않으며, 당업계에 공지된 수지로부터 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 스티렌 중합체, 치환된 스티렌의 중합체, 스티렌 공중합체, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리부틸 메타크릴레이트, 폴리염화비닐, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에폭시 수지, 에폭시 폴리올 수지, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리비닐 부티랄, 폴리아크릴산 수지, 로진, 개질된 로진, 테르펜 수지, 지방족 탄화수소 수지, 지환족 탄화수소 수지, 방향족 석유 수지, 염소화 파라핀 및 파라핀 왁스를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 병용하여 사용될 수 있다.

[0095] 스티렌 중합체 및 치환된 스티렌의 중합체의 예로는 폴리에스테르 수지, 폴리스티렌, 폴리-p-클로로스티렌 및 폴리비닐톨루엔을 들 수 있다. 스티렌 공중합체의 예로는 스티렌-p-클로로스티렌 공중합체, 스티렌-프로필렌 공중합체, 스티렌-비닐톨루엔 공중합체, 스티렌-비닐나프탈렌 공중합체, 스티렌-메틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-에틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-부틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-옥틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-메틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-에틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-부틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-α-메틸 클로로메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-비닐 메틸 케톤 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴-인텐 공중합체, 스티렌-말레산 공중합체 및 스티렌-말레산 에스테르 공중합체를 들 수 있다.

[0096] 마스터배치는 고 전단력의 적용으로 마스터배치에 사용하기 위하여 착색제 및 수지를 혼합 또는 혼련시켜 생성될 수 있다. 그리하여, 유기 용매는 착색제 및 수지 사이의 상호작용을 향상시키기 위하여 첨가되는 것이 바람직하다. 또한, 이른바 플래쉬(flash) 방법의 사용은 착색제의 젖은 케이크를 건조시킬 필요 없이 그 상태대로 사용할 수 있는 것이 적절하다. 플래쉬 방법은 착색제를 함유하는 수성 페이스트를 수지 및 유기 용매와 혼합 또는 혼련시킨 후, 착색제를 수지에 이행시켜 물 및 유기 용매의 성분을 제거한다. 이러한 혼합 또는 혼련의 경우, 고 전단 분산 장치, 예컨대 3-롤 밀을 사용하는 것이 적절하다.



- [0097] <기타 성분>
- [0098] 기타 성분은 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 이형제, 대전 억제제, 무기 미립자, 유동성 향상제, 클리닝성 개선제 및 자성 물질을 들 수 있다.
- [0099] -이형제-
- [0100] 이형제는 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 그의 용점은 낮은 것, 즉 50℃ 내지 120℃인 것이 바람직하다. 상기 수지와 함께 분산시킬 경우, 상기 저 용점 이형제는 정착 롤러 및 각각의 토너 입자 사이의 계면에서 그의 이형 효과를 나타낸다. 그래서, (이형제, 예컨대 오일을 정착 롤러에 적용하지 않는) 오일이 적은 메카니즘을 사용하는 경우조차 우수한 고온 오프셋 내성이 달성된다.
- [0101] 이형제는 예를 들면 왁스인 것이 적절하다. 왁스의 예로는 천연 왁스, 예컨대 식물성 왁스(예, 카르나우바 왁스, 면 왁스, 재팬 왁스 및 라이스 왁스), 동물성 왁스(예, 밀납 및 라놀린), 무기 왁스(예, 오조세라이트 및 세레신) 및 석유 왁스(예, 파라핀 왁스, 미세결정질 왁스 및 페트로라툼)를 들 수 있다. 그의 추가의 예로는 합성 탄화수소 왁스(예, 피셔-트롭스(Fischer-Tropsch) 왁스 및 폴리에틸렌 왁스); 및 합성 왁스(예, 에스테르 왁스, 케톤 왁스 및 에테르 왁스)를 들 수 있다. 그의 여전히 추가의 예로는 지방산 아마이드, 예컨대 12-히드록시스테아르산 아마이드, 스테아르산 아마이드, 프탈산 무수물 이미드 및 염소화 탄화수소; 저 분자량 결정질 중합체 수지, 예컨대 아크릴 단독중합체(예, 폴리-n-스테아릴 메타크릴레이트 및 폴리-n-라우릴 메타크릴레이트) 및 아크릴 공중합체(예, n-스테아릴 아크릴레이트-에틸 메타크릴레이트 공중합체); 및 측쇄로서 장쇄 알킬 기를 갖는 결정질 중합체를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 병용하여 사용될 수 있다.
- [0102] 이형제의 용점은 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있으나, 바람직하게는 50℃ 내지 120℃, 더욱 바람직하게는 60℃ 내지 90℃이다. 그의 용점이 50℃ 미만인 경우, 왁스는 형성된 토너의 내열 보존 안정성에 불리하게 영향을 미칠 수 있다. 120℃ 초과인 경우, 형성된 토너는 저온에서 정착시켜 온 오프셋을 용이하게 야기할 수 있다.
- [0103] 이형제의 용융 점도는 이형제의 용점보다 20℃ 더 높은 온도에서 측정시 바람직하게는 5 cps 내지 1,000 cps, 더욱 바람직하게는 10 cps 내지 100 cps이다. 그의 용융 점도가 5 cps 미만인 경우, 형성된 토너의 이형성이 감소될 수 있다. 1,000 cps 초과인 경우, 이형제는 고온 오프셋 내성 및 저온 정착성을 개선시키는 효과를 나타낼 수 없다.
- [0104] 토너 중에 함유된 이형제의 양은 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있으나, 바람직하게는 40 질량% 미만, 더욱 바람직하게는 3 질량% 내지 30 질량%이다. 40 질량% 초과인 경우, 형성된 토너는 유동성이 저하될 수 있다.
- [0105] -대전 억제제-
- [0106] 대전 억제제는 구체적으로 한정되지 않으며, 공지의 대전 억제제로부터 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 니그로신 염료, 트리페닐메탄 염료, 크롬-함유 금속 착물 염료, 몰리브덴산 킬레이트 안료, 로다민 염료, 알콕시 아민, 4차 암모늄 염(불소-개질된 4차 암모늄 염 포함), 알킬아미드, 인, 인 화합물, 텅스텐, 텅스텐 화합물, 불소 활성제, 살리실산의 금속 염 및 살리실산 유도체의 금속 염을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 병용하여 사용될 수 있다.
- [0107] 대전 억제제는 시판중인 것일 수 있다. 그의 예로는 니그로신 염료 본트론(BONTRON) 03, 4차 암모늄 염 본트론 P-51, 금속-함유 아조 염료 본트론 S-34, 옥시나프토산계 금속 착물 E-82, 살리실산계 금속 착물 E-84 및 페놀 축합물 E-89(이들 제품은 오리엔트 케미칼 인더스트리즈 컴파니, 리미티드(ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.)의 것임); 4차 암모늄 염 몰리브덴 착물 TP-302 및 TP-415(이들 제품은 호도가야 케미칼 컴파니, 리미티드(Hodogaya Chemical Co., Ltd.)의 것임); 4차 암모늄 염 카피 차지(COPY CHARGE) PSY VP 2038, 트리페닐메탄 유도체 카피 블루(COPY BLUE) PR, 4차 암모늄 염 카피 차지 NEG VP2036 및 카피 차지 NX VP434(이들 제품은 클라리언트 인코포레이티드(Clariant Inc.)의 것임); LRA-901 및 붕소 착물 LR-147(이들 제품은 재팬 카릿 컴파니, 리미티드(Japan Carlit Co., Ltd.)의 것임); 구리 프탈로시아닌, 페릴렌, 퀴나크리돈, 아조 안료 및, 작용기로서 술폰산 기, 카르복실 기 및/또는 4차 암모늄 염을 갖는 중합체 화합물을 들 수 있다.
- [0108] 토너 중에 함유된 대전 억제제의 양은 수지의 유형, 첨가제(들)의 존재 또는 부재 및 사용된 분산 공정에 의존하므로, 명백하게 정의될 수는 없다. 그러나, 그의 양은 결착 수지 100 질량부당 바람직하게는 0.1 질량부 내지 10 질량부, 더욱 바람직하게는 0.2 질량부 내지 5 질량부이다. 그의 양이 0.1 질량부 미만인 경우, 바람직한 대

전 제어성은 일부 경우에는 얻을 수 없다. 10 질량부 초과인 경우, 토너의 대전성이 너무 크게 되어 주요 대전 억제제의 효과가 감소되며, 토너와 현상 롤러 사이의 정전 인력이 증가되며, 가능하게는 현상제의 유동성 저하 및 화상 농도의 저하를 초래한다.

[0109] -무기 미립자-

[0110] 무기 미립자는 유동성, 현상성 및 대전성을 토너 입자에 부여하는 외첨제로서 사용되는 것이 바람직하다.

[0111] 무기 미립자는 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 공지의 무기 미립자로부터 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 실리카, 알루미늄, 산화티타늄, 티탄산바륨, 티탄산마그네슘, 티탄산칼슘, 티탄산스트론튬, 산화아연, 산화주석, 실리카 샌드, 점토, 운모, 규회석, 규조토, 산화크롬, 산화세륨, 철단, 삼산화안티몬, 산화마그네슘, 산화지르코늄, 황산바륨, 탄산바륨, 탄산칼슘, 탄화규소 및 질화규소를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 병용하여 사용될 수 있다.

[0112] 무기 미립자의 1차 입자 직경은 바람직하게는 5 nm 내지 2  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 5 nm 내지 500 nm이다.

[0113] 토너 중에 함유된 무기 미립자의 양은 바람직하게는 0.01 질량% 내지 5.0 질량%, 더욱 바람직하게는 0.01 질량% 내지 2.0 질량%이다.

[0114] -유동성 개선제-

[0115] 유동성 개선제는 표면 처리를 실시하여 소수성을 개선시키고, 고 습도 환경하에서 유동성 또는 대전성의 저하를 방지할 수 있다. 유동성 개선제의 예로는 실란 커플링제, 실릴화제, 불소화 알킬 기를 갖는 실란 커플링제, 유기티타네이트 커플링제, 알루미늄 커플링제, 실리콘 오일 및 개질된 실리콘 오일을 들 수 있다. 실리카 및 산화티타늄은 상기 유동성 개선제로 표면 처리되어 소수성 실리카 및 소수성 산화티타늄으로서 사용될 수 있는 것이 특히 바람직하다.

[0116] -클리닝성 개선제-

[0117] 클리닝성 개선제는 토너를 함유하는 잔존하는 현상제가 전사후 감광체 또는 1차 전사체로부터 제거되도록 하기 위하여 토너에 첨가된다. 클리닝성 개선제의 예로는 지방산 금속 염, 예컨대 스테아르산아연, 스테아르산칼슘 및 스테아르산; 및 무-비누 유화 중합에 의하여 형성된 중합체 미립자, 예컨대 폴리메틸메타크릴레이트 미립자 및 폴리스티렌 미립자를 들 수 있다. 중합체 미립자는 좁은 입자 크기 분포를 갖는 것이 바람직하다. 그의 부피 평균 입자 직경은 0.01  $\mu\text{m}$  내지 1  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.

[0118] -자성 물질-

[0119] 자성 물질은 구체적으로 한정되지 않으며, 공지의 자성 물질로부터 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 자성 물질의 예로는 철 분말, 마그네타이트 및 페라이트를 들 수 있다. 이들 중에서, 색조면에서 백색을 갖는 것이 바람직하다.

[0120] 본 발명에 따른 토너는 하기 바람직한 방법에 의하여 생성될 수 있으나, 제조 방법은 이에 한정되지 않는다.

[0121] 본 발명에 따른 토너 제조 방법은 토너 물질 용액 또는 토너 물질 분산액을 수계 매체 중에서 유화 또는 분산시켜 유화 또는 분산된 액체를 생성한 후, 토너 입자를 생성하는 것을 포함하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로, 그러한 방법은 하기 단계 (1) 내지 (6)을 포함하는 것이 바람직하다.

[0122] (1) 토너 물질 용액 또는 토너 물질 분산액의 제조

[0123] 토너 물질 용액 또는 토너 물질 분산액은 토너 물질을 유기 용매 중에 용해 또는 분산시켜 생성된다.

[0124] 토너 물질은 토너를 형성할 수 있으며 그리고 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다면 구체적으로 한정되지 않는다. 예를 들면 토너 물질은 결합 수지를 포함하며, 게다가 필요에 따라 상기 기타 성분, 예컨대 이형제, 착색제 및 대전 억제제를 포함한다.

[0125] 토너 물질 용액 또는 토너 물질 분산액은 토너 물질을 유기 용매 중에서 용해 또는 분산시켜 생성된다. 유기 용매는 토너 입자의 형성 도중에 또는 이후에 제거된다.

[0126] 유기 용매는 토너 물질이 이에 용해 또는 분산되도록 할 수 있다면 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 유기 용매는 용이한 제거면에서 비점이 150℃ 미만인 용매인 것이 바람직하다. 그의 예로는 톨루엔, 크실렌, 벤젠, 사염화탄소, 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 트



리클로로에틸렌, 클로로포름, 모노클로로벤젠, 디클로로에틸리덴, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤을 들 수 있다. 이들 용매 중에서, 에스테르계 용매가 바람직하며, 에틸 아세테이트가 특히 바람직하다. 이들 용매는 이들은 단독으로 또는 병용하여 사용될 수 있다.

[0127] 유기 용매의 양은 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있으며; 바람직하게는 그의 양은 토너 물질 100 질량부를 기준으로 하여 40 질량부 내지 300 질량부, 더욱 바람직하게는 60 질량부 내지 140 질량부, 추가로 바람직하게는 80 질량부 내지 120 질량부이다.

[0128] (2) 수계 매체의 제조

[0129] 수계 매체는 구체적으로 한정되지 않으며, 공지된 것으로부터 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 물, 수-혼화성 용매 및 그의 혼합물을 들 수 있다. 이들 중에서, 물이 특히 바람직하다.

[0130] 수-혼화성 용매는 물과 혼화성을 갖는다면 구체적으로 한정되지 않는다. 그의 예로는 알콜, 디메틸포름아미드, 테트라히드로푸란, 셀로솔브 및 저급 케톤을 들 수 있다.

[0131] 알콜의 예로는 메탄올, 이소프로판올 및 에틸렌 글리콜을 들 수 있다. 저급 케톤의 예로는 아세톤 및 메틸 에틸 케톤을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 병용하여 사용될 수 있다.

[0132] 수계 매체 상은 예를 들면 수지 미립자를 수계 매체 중에 분산시켜 생성될 수 있다. 수계 매체에 첨가되는 수지 미립자의 양은 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있으며, 그의 양은 0.5 질량% 내지 10 질량%인 것이 바람직하다.

[0133] 수지 미립자는 수계 매체 중에 수성 분산액을 형성할 수 있는 한, 구체적으로 한정되지 않으며, 공지의 수지로부터 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 수지 미립자는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지일 수 있으며, 그의 예로는 비닐 수지, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 실리콘 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 아닐린 수지, 이오노머 수지 및 폴리카르보네이트 수지를 들 수 있다.

[0134] 이들은 단독으로 또는 병용하여 사용될 수 있다. 이들 중에서, 비닐 수지, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지 또는 폴리에스테르 수지 또는 그의 임의의 조합으로 형성된 수지 미립자는 구형 수지 미립자의 수성 분산액을 용이하게 생성하는 것에 의한 것이 바람직하다.

[0135] 비닐 수지는 비닐 단량체가 단독- 또는 공중합되는 중합체이다. 비닐 수지의 예로는 스티렌-(메트)아크릴레이트 에스테르 수지, 스티렌-부타디엔 공중합체, (메트)아크릴레이트-아크릴산 에스테르 공중합체, 스티렌-아크릴로 니트릴 공중합체, 스티렌-말레산 무수물 공중합체 및 스티렌-(메트)아크릴레이트 공중합체를 들 수 있다.

[0136] 수지 미립자는 2개 이상의 불포화 기를 갖는 단량체를 함유하는 공중합체로 형성될 수 있다.

[0137] 2개 이상의 불포화 기를 갖는 단량체는 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 그러한 단량체의 예로는 메타크릴산 에틸렌 옥사이드 부가물의 술페이트 에스테르의 나트륨 염(엘레미놀(ELEMINOL) RS-30, 산요 케미칼 인더스트리즈, 컴파니 리미티드(Sanyo Chemical Industries, Co. Ltd.) 제조), 디비닐벤젠 및 1,6-헥산-디올 아크릴레이트를 들 수 있다.

[0138] 수지 미립자는 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택된 공지의 중합 공정을 통하여 형성될 수 있으며, 수지 미립자의 수성 분산액으로 생성되는 것이 바람직하다. 수성 분산액의 제조 방법의 예로는 (i) 비닐 수지의 경우, 출발 물질로서 비닐 단량체는 현탁 중합 공정, 유화 중합 공정, 씨드 중합 공정 또는 분산 중합 공정에 의하여 중합되는 수지 미립자의 수성 분산액의 직접 제조 방법, (ii) 중첨가 또는 축합 수지, 예컨대 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지 또는 에폭시 수지의 경우 전구체(예, 단량체 또는 올리고머) 또는 그의 용매 용액을 적절한 분산제의 존재하에서 수계 매체 중에 분산시키고, 가열하거나 또는, 경화제를 첨가하여 경화시키고, 수지 미립자의 수성 분산액을 생성하는 수지 미립자의 수성 분산액의 제조 방법; (iii) 중첨가 또는 축합 수지, 예컨대 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 또는 에폭시 수지의 경우, 적절한 유화제를 전구체(예, 단량체 또는 올리고머) 또는 그의 용매 용액(바람직하게는 액체이거나 또는 가열에 의하여 액상화됨)에 용해시킨 후, 물을 첨가하여 상 역전 유화를 유발하여 수지 미립자의 수성 분산액을 생성하는 수지 미립자의 수성 분산액의 제조 방법; (iv) 임의의 첨가 중합, 개환 중합, 중첨가, 첨가 축합 또는 축합 중합일 수 있는 중합 공정에 의하여 미리 생성된 수지를 분쇄 밀, 예컨대 기계 회전형 또는 제트형에 의하여 분쇄하고, 분급시켜 수지 미립자를 얻은 후, 수지 미립자를 적절한 분산제의 존재하에서 수계 매체 중에 분산시켜 수지 미립자의 수성 분산액을 생성하는 수지 미립자의 수성 분산액의 제조 방법; (v) 임의의 첨가 중합, 개환 중합, 중첨가, 첨가 축합 또는 축합 중합일

수 있는 중합 공정에 의하여 미리 생성된 수지를 용매 중에 용해시키고, 생성된 수지 용액을 미스트의 형태로 분무시켜 수지 미립자를 얻은 후, 생성된 수지 미립자를 적절한 분산제의 존재하에서 수계 매체에 분산시켜 수지 미립자의 수성 분산액을 생성하는 수지 미립자의 수성 분산액의 제조 방법; (vi) 임의의 첨가 중합, 개환 중합, 중첩가, 첨가 축합 또는 축합 중합일 수 있는 중합 공정에 의하여 미리 생성된 수지를 용매 중에 용해시킨 후, 반응매를 첨가하여 생성된 수지 용액을 침전시키거나 또는 수지를 용매 중에서 가열하여 용해시키고, 그 후 생성된 수지 용액을 냉각에 의하여 침전시키고, 용매를 제거하여 수지 미립자를 얻은 후, 생성된 수지 미립자를 적절한 분산제의 존재하에서 수계 매체 중에 분산시켜 수지 미립자의 수성 분산액을 생성하는 수지 미립자의 수성 분산액의 제조 방법; (vii) 임의의 첨가 중합, 개환 중합, 중첩가, 첨가 축합 또는 축합 중합일 수 있는 중합 공정에 의하여 미리 생성된 수지를 용매 중에 용해시켜 수지 용액을 얻고, 수지 용액을 적절한 분산제의 존재하에서 수계 매체 중에 분산시킨 후, 용매를 가열 또는 감압에 의하여 제거하여 수지 미립자의 수성 분산액을 얻는 수지 미립자의 수성 분산액의 제조 방법; (viii) 임의의 첨가 중합, 개환 중합, 중첩가, 첨가 축합 또는 축합 중합일 수 있는 중합 공정에 의하여 미리 생성된 수지를 용매 중에 용해시켜 수지 용액을 얻고, 적절한 유화제를 수지 용액 중에 용해시킨 후, 물을 수지 용액에 첨가하여 상 역전 유화를 유발시켜 수지 미립자의 수성 분산액을 생성하는 수지 미립자의 수성 분산액의 제조 방법을 들 수 있다.

- [0139] 수성 분산액의 제조시, 필요에 따라 (하기 기재되는) 유화 및/또는 분산시 토너 물질 용액 또는 토너 물질 분산액으로부터 형성된 유적을 안정화시키고, 소정의 형상을 얻으면서 입도 분포를 샤프하게 하는 점에서 분산제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0140] 분산제는 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 계면활성제, 수불용성 무기 분산제 및 중합체 보호 콜로이드를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 병용하여 사용될 수 있다. 이들 중에서, 계면활성제가 바람직하다.
- [0141] 계면활성제의 예로는 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제를 들 수 있다.
- [0142] 음이온성 계면활성제의 예로는 알킬벤젠 술포산 염,  $\alpha$ -올레핀 술포산 염, 인산 에스테르 및 플루오로알킬 기를 갖는 음이온성 계면활성제를 들 수 있다. 이들 중에서, 플루오로알킬 기를 갖는 음이온성 계면활성제가 바람직하다. 플루오로알킬 기를 갖는 음이온성 계면활성제의 예로는  $C_2$ - $C_{10}$  플루오로알킬 카르복실산 또는 그의 금속 염, 디나트륨 퍼플루오로옥탄술포닐글루타메이트, 나트륨-3-[오메가-플루오로알킬 ( $C_6$ - $C_{11}$ )옥시]-1-알킬( $C_3$ - $C_4$ )술포네이트, 나트륨-3-[오메가-플루오로알카노일( $C_6$ - $C_8$ )-N-에틸아미노]-1-프로판술포네이트, 플루오로알킬( $C_{11}$ - $C_{20}$ ) 카르복실산 또는 그의 금속 염, 퍼플루오로알킬( $C_7$ - $C_{13}$ ) 카르복실산 또는 그의 금속 염, 퍼플루오로알킬( $C_4$ - $C_{12}$ ) 술포산 또는 그의 금속 염, 퍼플루오로옥탄술포산 디에탄올 아마이드, N-프로필-N-(2-히드록시에틸)퍼플루오로옥탄술포 아마이드, 퍼플루오로알킬( $C_6$ - $C_{10}$ ) 술포아미드프로필트리메틸암모늄 염, 퍼플루오로알킬( $C_6$ - $C_{10}$ )-N-에틸술포닐 글리신 염 및 모노퍼플루오로알킬( $C_6$ - $C_{16}$ )에틸포스페이트 에스테르를 들 수 있다. 플루오로알킬 기를 갖는 시판중인 계면활성제의 예로는 서플론(SURFLON) S-111, S-112 및 S-113(아사히 글래스 컴파니, 리미티드(Asahi Glass Co., Ltd.) 제조); 프로라드(FRORARD) FC-93, FC-95, FC-98 및 FC-129(스미토모 3엠 리미티드(Sumitomo 3M Ltd.) 제조); 유니다인(UNIDYNE) DS-101 및 DS-102(다이킨 인더스트리즈, 리미티드(Daikin Industries, Ltd.) 제조); MEGAFAC F-110, F-120, F-113, F-191, F-812 및 F-833(다이니폰 잉크 앤 케미칼즈, 인코포레이티드(Dainippon Ink and Chemicals, Inc.) 제조); 에프톱(EFTOP) EF-102, 103, 104, 105, 112, 123A, 123B, 306A, 501, 201 및 204(토켈 프로덕츠 컴파니, 리미티드(Tohchem Products Co., Ltd.) 제조); 푸타르겐트(FUTARGENT) F-100 및 F150(네오스 컴파니, 리미티드(Neos Co., Ltd.) 제조)을 들 수 있다.
- [0143] 양이온성 계면활성제의 예로는 아민 염 계면활성제, 4차 암모늄 염 계면활성제 및 플루오로알킬 기를 갖는 양이온성 계면활성제를 들 수 있다. 아민 염 계면활성제의 예로는 알킬 아민 염, 아미노알콜 지방산 유도체, 폴리아민 지방산 유도체 및 이미다졸린을 들 수 있다. 4차 암모늄 염 계면활성제의 예로는 알킬트리메틸 암모늄 염, 디알킬디메틸 암모늄 염, 알킬디메틸 벤질 암모늄 염, 피리디늄 염, 알킬 이소퀴놀리늄 염 및 염화벤제토늄을 들 수 있다. 플루오로알킬 기를 갖는 양이온성 계면활성제의 예로는 플루오로알킬 기를 갖는 1차, 2차 또는 3차 지방족 아민 산, 지방족 4차 암모늄 염, 예컨대 퍼플루오로알킬( $C_6$ - $C_{10}$ ) 술포아미드프로필 트리메틸암모늄 염, 벤잘코늄 염, 염화벤제토늄, 피리디늄 염 및 이미다졸리늄 염을 들 수 있다.
- [0144] 시판중인 양이온성 계면활성제의 예로는 서플론 S-121(아사히 글래스 컴파니, 리미티드 제조), 프로라드 FC-

135(스미토모 3엘 리미티드 제조), 유니다인 DS-202(다이킨 인더스트리즈, 리미티드 제조), 메가팩(MEGAFACK) F-150 및 F-824(다이니폰 인크 앤 케미칼즈, 인코포레이티드 제조), 에프톱 EF-132(토켄 프로덕츠 컴파니, 리미티드 제조) 및 푸타르겐트 F-300(네오스 컴파니, 리미티드 제조)를 들 수 있다.

[0145] 비이온성 계면활성제의 예로는 지방산 아마이드 유도체 및 폴리올 유도체를 들 수 있다.

[0146] 양쪽성 계면활성제의 예로는 알라닌, 도데실디(아미노에틸)글리신, 디(옥틸아미노에틸)글리신 및 N-알킬-N,N-디메틸암모늄 베타인을 들 수 있다.

[0147] 수불용성 무기 분산제의 예로는 인산3칼슘, 탄산칼슘, 산화티타늄, 콜로이드성 실리카 및 히드록시아파타이트를 들 수 있다.

[0148] 중합체 보호 콜로이드의 예로는 산, 히드록실 기를 갖는 (메트)아크릴 단량체, 비닐 알콜 또는 그의 에테르, 비닐 알콜의 에스테르 및 카르복실 기를 갖는 화합물, 아마이드 화합물 또는 그의 메틸올 화합물, 염화물, 질소 원자 또는 그의 헤테로시클릭 고리를 갖는 단독중합체 또는 공중합체, 폴리옥시에틸렌 및 셀룰로스를 들 수 있다.

[0149] 산의 예로는 아크릴산, 메타크릴산,  $\alpha$ -시아노아크릴산,  $\alpha$ -시아노메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 푸마르산, 말레산 및 말레산 무수물을 들 수 있다.

[0150] 히드록실 기를 갖는 (메트)아크릴 단량체의 예로는  $\beta$ -히드록시에틸 아크릴레이트,  $\beta$ -히드록시에틸 메타크릴레이트,  $\beta$ -히드록시프로필 아크릴레이트,  $\beta$ -히드록시프로필 메타크릴레이트,  $\gamma$ -히드록시프로필 아크릴레이트,  $\gamma$ -히드록시프로필 메타크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필 아크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 모노아크릴산 에스테르, 디에틸렌글리콜 모노메타크릴산 에스테르, 글리세린 모노아크릴산 에스테르, 글리세린 모노메타크릴산 에스테르, N-메틸올 아크릴아미드 및 N-메틸올 메타크릴아미드를 들 수 있다.

[0151] 비닐 알콜 또는 그의 에테르의 예로는 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르 및 비닐 프로필 에테르를 들 수 있다.

[0152] 비닐 알콜 및 카르복실 기를 갖는 화합물의 에테르의 예로는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 및 비닐 부티레이트를 들 수 있다.

[0153] 아마이드 화합물 또는 그의 메틸올 화합물의 예로는 아크릴 아마이드, 메타크릴 아마이드 및 디아세톤 아크릴 아마이드 산 또는 그의 메틸올을 들 수 있다.

[0154] 염화물의 예로는 아크릴산 염화물 및 메타크릴산 염화물을 들 수 있다.

[0155] 질소 원자 또는 그의 헤테로시클릭 고리를 갖는 단독중합체 또는 공중합체의 예로는 비닐 피리딘, 비닐 피롤리돈, 비닐 이미다졸 및 에틸렌 이민을 들 수 있다.

[0156] 폴리옥시에틸렌의 예로는 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 폴리옥시에틸렌 알킬아민, 폴리옥시프로필렌 알킬아민, 폴리옥시에틸렌 알킬아미드, 폴리옥시프로필렌 알킬아미드, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴페닐 에스테르 및 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에스테르를 들 수 있다.

[0157] 셀룰로스의 예로는 메틸 셀룰로스, 히드록시에틸 셀룰로스 및 히드록시프로필 셀룰로스를 들 수 있다.

[0158] 분산액의 제조에서, 필요에 따라 분산 안정화제를 사용할 수 있다. 분산 안정화제의 예로는 산-가용성 또는 알칼리-가용성 화합물, 예컨대 인산칼슘 염을 들 수 있다.

[0159] 용액 또는 분산액의 결착 수지로서 활성 수소 기-함유 화합물과 반응성을 갖는 개질된 폴리에스테르(예비중합체)를 포함하는 경우, 필요할 경우 반응을 위한 촉매를 사용할 수 있다. 촉매의 예로는 디부틸주석 라우레이트 및 디옥틸주석 라우레이트를 들 수 있다.

[0160] (3) 유화 또는 분산

[0161] 토너 물질 용액 또는 토너 물질 분산액의 유화 또는 분산에서, 용액 또는 분산액을 교반하면서 수계 매체 중에 분산시키는 것이 바람직하다. 분산 방법은 구체적으로 한정되지 않았다. 분산 장치의 예로는 배치형 유화기, 예컨대 호모제나이저(HOMOGENIZER)(िका 컴파니, 리미티드(IKA Co., Ltd.) 제조), 폴리트론(POLYTRON)(키네마티카 컴파니, 리미티드(Kinematica Co., Ltd.) 제조) 및 티케이 오토 호모 믹서(TK AUTO HOMO MIXER)(프리믹스 코포레이션(Primix Corp.) 제조); 연속 유화기, 예컨대 에바라 밀더(EBARA Milder)(에바라 코포레이션(Ebara

Corp.) 제조), 티케이 필믹스(TK FILLMIX), 티케이 파이프라인 호모 믹서(TK PIPELINE HOMO MIXER)(프리믹스 코포레이션 제조), 콜로이드 밀(COLOID MILL)(코벨코 에코-솔루션즈, 컴파니, 리미티드(Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd.) 제조), 슬래셔(SLASHER), 트리고날(TRIGONAL) 습식형 밀(미즈이 미이케 머시너리 컴파니, 리미티드(Mitsui Miike Machinery Co., Ltd.) 제조), 카비트론(CAVITRON)(유로텍 컴파니, 리미티드(Eurotec Co., Ltd.) 제조) 및 파인 플로우 밀(FINE FLOW MILL)(퍼시픽 머시너리 앤 엔지니어링 컴파니, 리미티드(Pacific Machinery & Engineering Co., Ltd.) 제조); 고압 유화기, 예컨대 마이크로플루이다이저(MICRO FLUIDIZER)(미즈호 인터스트리얼 컴파니, 리미티드(Mizuho Industrial Co., Ltd.) 제조), 나노마이저(NANOMIZER)(나노마이저 컴파니, 리미티드(Nanomizer Co., Ltd.) 제조) 및 에이피브이 골린(APV GAULIN)(골린 컴파니, 리미티드(Gaulin Co., Ltd.) 제조); 막 유화기, 예컨대 막 유화기(라이카 컴파니, 리미티드(Reica Co., Ltd.) 제조); 진동 유화기, 예컨대 바이브로 믹서(VIBRO MIXER)(라이카 컴파니, 리미티드 제조); 및 초음파 유화기, 예컨대 울트라소닉 호모제나이저(ULTRASONIC HOMOGENIZER)(브랜슨 컴파니, 리미티드(Branson Co., Ltd.) 제조)를 들 수 있다. 이들 중에서, 균일한 입경을 실시하는 능력에 대하여 에이피브이 골린, 호모제나이저, 티케이 오토 호모 믹서, 에바라 밀더, 티케이 필믹스 및 티케이 파이프라인 호모 믹서를 사용하는 것이 바람직하다.

[0162]

(4) 용매의 제거

[0163]

유기 용매는 유화 또는 분산으로부터 생성된 유화된 슬러리로부터 제거된다. 유기 용매의 제거는 예를 들면 하기 방법에 의하여 실시된다: (1) 반응계의 온도를 서서히 승온시키고, 유적 중의 유기 용매를 완전 증발 및 제거하고; (2) 유화된 분산액을 건조 대기 중에서 분무시키고, 수불용성 유기 용매를 완전하게 증발시키고, 유적으로부터 제거하여 토너 미립자를 형성하고, 수계 분산제를 동시에 증발 및 제거한다.

[0164]

(5) 세정, 건조 및 분급

[0165]

유기 용매가 제거되면, 토너 입자가 형성된다. 그후, 토너 입자를 예를 들면 세정 및 건조시킨 후, 필요할 경우 토너 입자를 분급시킬 수 있다. 분급은 예를 들면 사이클론, 디켄터 또는 원심 분리를 사용하여 용액 중의 미립자를 제거하여 실시한다. 대안으로, 분급은 건조후 토너 입자를 분말의 형태로 생성하여 실시될 수 있다. 분산 안정화제, 예컨대 산-가용성 또는 알칼리-가용성 화합물, 예컨대 인산칼슘을 사용할 경우, 분산 안정화제를 산, 예컨대 염산의 작용에 의하여 용해시킨 후, 물로 세정하여 토너 입자로부터 제거한다.

[0166]

(6) 대전 억제제 및 무기 미립자의 외첨

[0167]

그리하여 얻은 토너 입자를 필요할 경우 무기 미립자, 예컨대 실리카 미립자 또는 산화티타늄 미립자 및 대전 억제제와 혼합하고, 기계적 충격을 이에 가하여 입자, 예컨대 이형제가 토너 입자의 표면으로부터 탈리되는 것을 방지한다.

[0168]

기계적 충격을 가하는 방법의 예로는 고속 회전하는 블레이드에 의하여 혼합물에 충격을 가하는 방법 및, 고속 흐름으로 혼합물을 투입하여 입자가 서로 충돌하도록 하거나 또는 충돌판에 대하여 복합체 입자가 충돌하도록 하는 방법을 들 수 있다. 이러한 방법에 사용되는 장치의 예로는 앙밀(ANGMILL)(호소카와 마이크로 컴파니, 리미티드(Hosokawa micron Co., Ltd.) 제조), 분쇄 에어 압력을 감소시키도록 개조된 I-타입 밀(I-TYPE MILL)(니폰 뉴매틱 매뉴팩처링 컴파니, 리미티드(Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.) 제조), 하이브리다이제이션 시스템(HYBRIDIZATION SYSTEM)(나라 머시너리 컴파니, 리미티드(Nara Machinery Co., Ltd.) 제조), 크립트론 시스템(KRYPTRON SYSTEM)(가와사키 헤비 인터스트리즈, 리미티드(Kawasaki Heavy Industries, Ltd.) 제조) 및 자동 막자사발을 들 수 있다.

[0169]

본 발명에 따른 토너의 물리적 성질, 예컨대 형상 및 크기는 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 바람직하게는, 토너는 예를 들면 하기 부피 평균 입자 직경(Dv), 수평균 입자 직경(Dn)에 대한 부피 평균 입자 직경(Dv)의 비(Dv/Dn), 침입도, 저온 정착성 및 오프셋 미발생 온도를 들 수 있다.

[0170]

토너의 부피 평균 입자 직경(Dv)은 예를 들면 바람직하게는 3  $\mu\text{m}$  내지 8  $\mu\text{m}$ 이다. 부피 평균 입자 직경이 3  $\mu\text{m}$  미만인 경우, 2-성분 현상제의 토너는 장시간 동안 현상 유닛내에서 교반의 결과로서 캐리어의 표면으로 용착되기 쉬우며, 1-성분 현상제의 토너는 현상 롤러로의 토너의 막 형성 또는, 현상 롤러의 위에 형성된 토너층을 박층화시키기 위한 부재, 예컨대 블레이드로의 토너의 용착을 야기하기 쉽다. 부피 평균 입자 직경이 8  $\mu\text{m}$  초과인 경우, 고 해상 및 고 화질의 화상은 얻기가 힘들며, 평균 토너 입자 직경은 토너의 소비 및 공급후 크게 변동될 수 있다.



- [0171] 수평균 입자 직경( $D_n$ )에 대한 부피 평균 입자 직경( $D_v$ )의 비( $D_v/D_n$ )는 1.00 내지 1.25인 것이 바람직하다.
- [0172] 비( $D_v/D_n$ )가 1.00 미만인 경우, 2-성분 현상제의 토너는 장시간 동안 현상 유닛내에서 교반의 결과로서 캐리어의 표면에 용착되기 쉬워서 캐리어의 대전성 또는 클리닝 성질을 저하시키며, 1-성분 현상제의 토너는 현상 롤러로의 막 형성 또는 현상 롤러의 위에 형성된 토너층의 박층화를 위하여 부재, 예컨대 블레이드로의 용착을 야기하기가 쉬워진다. 비가 1.30 초과인 경우, 고 해상 및 고 화질의 화상은 얻기가 힘들며, 평균 토너 입자 직경은 토너의 소비 및 공급후 크게 변동될 수 있다.
- [0173] 수평균 입자 직경에 대한 부피 평균 입자 직경의 비( $D_v/D_n$ )가 1.00 내지 1.25 범위내에 포함되는 경우, 토너는 보존 안정성, 저온 정착성 및 고온 오프셋 내성과 같은 성질이 우수하며, 특히 토너가 풀 컬러 복사기에 사용되는 경우 우수한 화상 광택도를 나타낸다. 그래서, 2-성분 현상제의 토너의 경우, 토너가 장시간 동안 반복적으로 소비 및 공급되더라도, 평균 토너 입자 직경은 크게 변동되지 않으며, 현상 유닛 내에서 장시간 동안 교반되더라도, 우수하고 안정한 현상성을 얻을 수 있다. 추가로, 1-성분 현상제의 토너의 경우, 토너를 반복적으로 소비 및 공급하더라도 입자 직경은 크게 변동되지 않으며, 현상 롤러에서의 토너 막 형성 또는 현상 롤러에 형성된 토너 층의 박층화를 위하여 부재, 예컨대 블레이드로의 토너의 용착이 없으며, 현상 유닛내에서 장시간 동안 사용(교반)하더라도, 우수하고 안정한 현상성 및 고 화질을 얻을 수 있다.
- [0174] 부피 평균 입자 직경 및 비( $D_v/D_n$ )는 예를 들면 입도 분석기, 멀티사이저(MULTISIZER) II(벡먼 쿨터, 인코포레이티드(Beckmann Coulter, Inc.) 제조)에 의하여 측정할 수 있다.
- [0175] 침입도는 침입도 테스트(JIS K2235-1991)에 의하여 바람직하게는 15 mm 이상, 더욱 바람직하게는 25 mm 이상이다.
- [0176] 침입도가 15 mm 미만인 경우, 내열 보존 안정성을 저하시키기 쉽다.
- [0177] 침입도는 JIS K2235-1991에 의하여 측정된다. 구체적으로, 50 ml 유리 용기에 토너를 채우고, 토너를 채운 유리 용기를 50℃의 항온조에서 20 시간 동안 방치한 후, 토너를 상온으로 냉각시키고, 침입도 테스트를 실시하여 침입도를 측정한다. 본 발명에서 "침입도"는 mm 단위의 침투된 깊이를 지칭한다. 침입도가 클수록 토너는 내열 보존 안정성이 더 우수하다는 점에 유의한다.
- [0178] 토너의 저온 정착성으로서, 더 낮은 정착 온도 및 오프셋 발생의 방지 모두를 실현하는 점에서 최저 정착 온도는 가능한 한 낮은 것이 바람직하며, 오프셋 미발생 온도는 높을수록 바람직하다. 최저 정착 온도가 145℃ 미만이고 그리고 오프셋 미발생 온도가 180℃ 이상인 경우, 더 낮은 정착 온도 및 오프셋 방지 모두가 실현된다.
- [0179] 최저 정착 온도는 하기와 같이 측정한다. 전사지를 화상-형성 장치에 세팅하고, 복사 테스트를 실시하고, 그리하여 얻은 정착된 화상을 패드로 문지르고, 화상 농도의 잔존율을 측정한다. 최저 정착 온도는 화상 농도의 잔존율이 70% 이상이 되는 온도로 한다.
- [0180] 오프셋 미발생 온도는 하기와 같이 측정한다. 전사지를 화상 형성 장치에 세팅하고, 화상 형성 장치는 옐로우, 마젠타, 시안 및 블랙의 각각의 단색 뿐 아니라, 적색, 청색 및 녹색의 중간색의 솔리드 화상을 현상시키도록 조절하고, 정착 벨트의 온도를 변경시키도록 한다. 오프셋 미발생 온도는 오프셋이 발생하지 않는 최고 정착 온도로 한다.
- [0181] 토너의 착색은 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 예를 들면 착색은 블랙 토너, 시안 토너, 마젠타 토너 또는 옐로우 토너 또는 그의 임의의 조합일 수 있다. 각각의 색상의 토너는 그에 함유시키고자 하는 착색제를 적절히 선택하여 얻는다.
- [0182] 제2의 실시양태
- [0183] 본 발명의 토너는 구체적으로 한정되지 않으며, 상기 기재된 결착 수지를 함유한다면 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 그러나, 제2의 실시양태에서, 토너는 하기 구조 (1) 및 (2) 중 하나를 갖는 것이 바람직하다:
- [0184] (1) 적어도 수지(a)를 각각 함유하는 수지 입자(A)는 결착 수지(b)를 각각 함유하는 수지 입자(B)의 표면에 부착시킨 구조; 및
- [0185] (2) 수지(a)를 함유하는 코팅막(P)이 결착 수지(b)를 각각 함유하는 수지 입자(B)의 표면에 형성되는 구조.
- [0186] 본 발명의 제2의 실시양태에 따른 토너에서, 수지(a)는 폴리카르복실산 및 폴리올로부터 형성된 폴리에스테르

수지이고, 수지(b)는 상기 기재된 결착 수지이다.

[0187] 전자사진용 토너에서, 에너지를 절감하기 위하여 저온 정착성이 우수한 토너에 대한 높은 수요가 존재한다. 그러한 상황에서, 전자사진용 토너의 정착 온도를 감소시킬 것이 요구된다. 저온 정착성이 우수하도록 설계된 토너는 새롭게 내열 보존 안정성의 문제를 갖는다. 구체적으로, 토너 또는 토너 함유 카트리지의 수송 중에 토너에는 종종 일정한 압력이 가해지므로, 고온, 고습 환경에서의 가압으로 인한 토너의 변형은 단순히 유리 전이 온도를 증가시키도록 토너 입자의 표면을 변형시켜서는 피할 수가 없다.

[0188] 상기 문제점은 또한 폴리락트산을 사용한 결착 수지에서 나타나며, 저온 정착성, 내열 보존 안정성 및, 장시간 교반 동안 가해지는 응력에 대한 내구성에서 토너를 개선시키고자 하는 수요가 존재한다. 지금까지, 결착 수지의 저온 정착성을 저하시키지 않으면서 토너에 고온 오프셋 내성 및 환경 안정성을 부여하기 위하여 토너 표면을 수지 미립자 또는, 폴리에스테르 수지로부터 형성된 코팅막으로 피복시키는 방법이 제안되었다(JP-A 제 2011-13245호 참조). 그러나, 베이스 입자 자체의 강인성은 충분하지 않다.

[0189] 강인성, 화상 농도, 흐림도, 정착성, 내열 보존 안정성, 환경 안정성, 시간 경과에 따른 정착성의 적은 변화 및 저온 정착성이 우수한 폴리락트산-함유 토너; 및 관련 기술이 제공되지는 않았다. 그래서, 현재로서는 추가의 개선 및 개발에 대한 수요가 제기되고 있다.

[0190] 상기 기재된 구조를 갖는 본 발명의 제2의 실시양태의 토너는 고온 오프셋 내성 및 저온 정착성이 우수하며, 고온에서의 장시간 보존 중의 고착 또는 배경 번짐, 막 형성 또는 토너 비산을 야기하지 않으면서 화상 농도, 흐림도 및 환경 안정성이 우수한 화상을 형성할 수 있다.

[0191] <수지(a)>

[0192] 본질적으로, 폴리에스테르 수지(a)는 그 자체가 물에 분산 또는 용해될 수 없으며; 즉 폴리에스테르 수지(a)는 본질적으로 물에 불용성이다. 폴리카르복실산 및 폴리올로부터 실질적으로 합성된다. 이하에서는 폴리에스테르 수지(a)를 형성하는 구성 성분을 기재할 것이다.

[0193] -폴리카르복실산-

[0194] 폴리카르복실산은 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 방향족 디카르복실산, 지방족 디카르복실산 및 지환족 디카르복실산을 들 수 있다.

[0195] 방향족 디카르복실산의 예로는 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토포탈산, 나프탈렌디카르복실산 및 비페닐디카르복실산을 들 수 있다. 필요할 경우, 소량의 나트륨 5-술포이소프탈산 또는 5-히드록시이소프탈산을 첨가에 사용할 수 있으나, 단, 내수성은 손상되지 않는다.

[0196] 지방족 디카르복실산의 예로는 포화 디카르복실산, 예컨대 옥살산, 숙신산, 숙신산 무수물, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸2산 및 수소화 이량체산; 및 불포화 디카르복실산, 예컨대 푸마르산, 말레산, 말레산 무수물, 이타콘산, 이타콘산 무수물, 시트라콘산, 시트라콘산 무수물 및 이량체 산을 들 수 있다.

[0197] 지환족 디카르복실산의 예로는 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 2,5-노르보르넨디카르복실산(무수물) 및 테트라히드로프탈산(무수물)을 들 수 있다.

[0198] 전체 폴리카르복실산 성분에 대한 방향족 폴리카르복실산의 총량은 50 mol% 이상이 바람직하다. 이러한 양이 50 mol% 미만인 경우, 지방족 및 지환족 폴리카르복실산으로부터 유래하는 구조는 그의 절반보다 많은 양으로 수지 골격을 차지한다. 그래서, 형성된 코팅막은 경도, 내오염성 및 방수성이 감소되는 경향이 있다. 또한, 수지의 수성 분산액은 내가수분해성에서 지방족 및/또는 지환족 에스테르 결합이 방향족 에스테르 결합보다 빈약하므로 보존 안정성이 감소될 수 있다. 수성 분산액의 보존 안정성을 보장하기 위하여, 전체 폴리카르복실산 성분에 대한 방향족 폴리카르복실산의 총량은 70 mol% 이상인 것이 바람직하다. 테레프탈산은 본 발명의 목적을 달성하기 위한 폴리에스테르 수지의 전체 폴리카르복실산 성분의 65 mol% 이상을 차지하는 것이 특히 바람직한데, 이는 형성된 코팅막이 가공성, 방수성, 내화학성 및 내후성을 개선시키면서 이들 성질과 기타 성질 사이의 균형을 유지할 수 있기 때문이다.

[0199] -폴리올-

[0200] 폴리올은 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 글리콜, 예컨대 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 지방족 글리콜, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 지환족 글리콜 및 에테르 결합-함유 글리콜을 들 수 있다.



- [0201] C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 지방족 글리콜의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,9-노난디올 및 2-에틸-2-부틸프로판디올을 들 수 있다.
- [0202] C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 지환족 글리콜의 예로는 1,4-시클로헥산디메탄올을 들 수 있다.
- [0203] 에테르 결합-함유 글리콜의 예로는 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 및, 비스페놀의 2개의 페놀성 히드록실 기에 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 1 내지 수 몰을 첨가하여 각각 얻은 글리콜, 예컨대 2,2-비스(4-히드록시에톡시페닐)프로판올을 들 수 있다.
- [0204] 필요할 경우, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜은 또한 폴리올로서 사용될 수 있으나, 총 폴리올 함유량의 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하를 차지한다는 점에 유의하여야만 하는데, 이는 에테르 구조가 폴리에스테르 수지 코팅의 내수성 및 내후성을 저하시키기 때문이다.
- [0205] 본 발명에서, 에틸렌 글리콜 및/또는 네오펜틸 글리콜은 폴리에스테르 수지의 전체 폴리올 성분의 바람직하게는 50 mol% 이상, 특히 65 mol% 이상을 차지한다. 에틸렌 글리콜 및 네오펜틸 글리콜은 공업적 기준으로 대량 생산되므로 저렴하다. 이들은 또한 형성된 코팅막의 성질 사이의 균형을 유지한다. 구체적으로, 에틸렌 글리콜 성분은 무엇보다도 내화학을 개선시키며, 네오펜틸 글리콜 성분은 무엇보다도 내후성을 개선시킨다.
- [0206] 수지(a)로서 사용된 폴리에스테르 수지는 필요할 경우 3작용성 이상 폴리카르복실산 및/또는 3작용성 이상 폴리올과의 공중합을 통하여 합성될 수 있다.
- [0207] 3작용성 이상의 폴리카르복실산의 예로는 트리멜리트산, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산, 피로멜리트산 무수물, 벤조페논테트라카르복실산, 벤조페논테트라카르복실산 무수물, 트리메산, 에틸렌 글리콜 비스(안히드로 트리멜리테이트), 글리세롤 트리스(안히드로 트리멜리테이트) 및 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산을 들 수 있다.
- [0208] 3작용성 이상의 폴리올의 예로는 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨을 들 수 있다.
- [0209] 3작용성 이상의 폴리카르복실산 및/또는 3작용성 이상의 폴리올은 (이들 중 하나가 사용될 경우) 그의 양은 모든 산/알콜 성분의 10 mol% 이하, 바람직하게는 5 mol% 이하를 차지하도록 공중합되며, (이들 둘다 사용될 경우) 그의 양은 모든 산 및 알콜 성분의 10 mol% 이하, 바람직하게는 5 mol% 이하를 차지한다. 이들이 10 mol% 초과를 차지할 경우, 폴리에스테르 수지의 잇점인 높은 가공성은 충분하게 나타날 수 없다.
- [0210] 추가로, 필요할 경우, 임의의 하기는 또한 수지(a)로서의 성분으로서 지방산, 예컨대 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산 및 리놀렌산 및 그의 에스테르-형성 유도체; 고 비점 모노카르복실산, 예컨대 벤조산, p-tert 부틸벤조산, 시클로헥산산 및 4-히드록시페닐 스테아르산; 고 비점 모노알콜, 예컨대 스테아릴 알콜 및 2-펜옥시에탄올 및 히드록시 카르복실산, 예컨대 ε-카프롤락톤, 락트산, β-히드록시부티르산 및 p-히드록시벤조산 및 그의 에스테르-형성 유도체를 사용할 수 있다.
- [0211] 수지(a)의 산가는 바람직하게는 10 mgKOH/g 내지 40 mgKOH/g, 더욱 바람직하게는 10 mgKOH/g 내지 35 mgKOH/g 이다. 그의 산가가 40 mgKOH/g 초과인 경우, 형성된 코팅막은 방수성이 빈약할 수 있다. 그의 산가가 10 mgKOH/g 미만인 경우, 코팅막에 친수성을 부여하는 카르복실 기의 양은 불충분하며, 그 결과 안정한 수성 분산액을 다수의 경우에서 얻을 수 없다.
- [0212] 또한, 수지(a)는 GPC(폴리스티렌 기준으로한 겔 투과 크로마토그래피)에 의하여 측정시 중량 평균 분자량이 9,000 이상인 것이 바람직하거나 또는, 수지(a)는 페놀 및 1,1,2,2-테트라클로로에탄의 질량 등량의 용매 혼합물 중에 용해된 1 질량%의 수지(a)의 용액을 사용하여 20℃에서 측정시 상대 점도가 1.20 이상인 것이 바람직하다.
- [0213] 중량 평균 분자량이 9,000 미만이거나 또는 상대 점도가 1.20 미만인 경우, 만족스러운 가공성을 갖는 코팅막은 일부의 경우에서 폴리에스테르 수지의 수성 분산액으로부터 얻을 수 없다. 게다가, 폴리에스테르 수지의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 12,000 이상, 특히 바람직하게는 15,000 이상이다. 그의 중량 평균 분자량의 상한은 바람직하게는 45,000 이하이다. 중량 평균 분자량이 45,000 초과인 경우, 폴리에스테르 수지의 생산성이 저하될 수 있다. 게다가, 상기 폴리에스테르 수지를 함유하는 수성 분산액은 점도가 너무 높은 경향이 있다. 폴리에스테르 수지의 상대 점도는 바람직하게는 1.22 이상, 더욱 바람직하게는 1.24 이상이다. 그의 상대 점도의 상

한은 바람직하게는 1.95 이하이다. 그의 상대 점도가 상기 상한보다 높을 경우, 폴리에스테르 수지의 생산성이 저하될 수 있다. 게다가, 상기 폴리에스테르 수지를 함유하는 수성 분산액은 점도가 너무 높은 경향이 있다.

[0214] 수지(a)는 공지의 방법에 의하여 상기 제시된 단량체로부터 합성된다. 수지(a)의 합성 방법의 예로는 (a) 모든 단량체 성분 및/또는 그의 올리고머가 불활성 대기 중에서 180℃ 내지 250℃에서 약 2.5 시간 내지 약 10 시간 동안 에스테르화된 후, 촉매의 존재하에서 1 torr 이하의 감압에서 220℃ 내지 280℃에서 생성된 수지의 용융 점도가 소정의 용융 점도에 도달될 때까지 중축합 반응을 실시하여 폴리에스테르 수지를 생성하는 방법, (b) 생성된 수지의 용융 점도가 목표 용융 점도에 도달되기 이전에 중축합 반응이 종료되고, 반응 생성물을 그 다음 단계에서 다작용성 에폭시 화합물, 이소시아네이트 화합물 및 옥사졸린 화합물로부터 선택된 사슬 연장제와 혼합한 후, 단시간 동안 반응을 실시하여 분자량을 증가시키는 것을 제외하고 방법 (a)와 동일한 방법 및, c) 생성된 수지의 용융 점도가 목표 용융 점도를 초과할 때까지 중축합 반응이 진행되도록 한 후, 단량체 성분을 반응계에 추가로 첨가한 후, 불활성 대기 중에서 정상 내지 가압계하에서 해중합을 실시하여 목표 용융 점도를 갖는 폴리에스테르 수지를 생성하는 것을 제외하고 방법 (a)과 동일한 방법을 들 수 있다.

[0215] 친수성에 요구되는 카르복실 기는 형성된 코팅막의 방수성 면에서 수지 골격의 내부에 위치하는 것보다는 수지 분자쇄의 말단에 편재되는 것이 바람직하다. 부반응 또는 겔화 반응을 야기하지 않으면서 고분자량 폴리에스테르 수지의 분자쇄의 말단에 소정량의 카르복실 기를 투입하는 방법의 바람직한 예로는 중축합 반응의 개시후 3 작용성 이상의 폴리카르복실산 성분을 첨가하거나 또는 중축합 반응 종료 직전 폴리카르복실산 무수물을 첨가하는 것을 제외하고 상기 방법 (a)와 동일한 방법; 분자쇄의 대부분의 말단이 카르복실 기인 저 분자량 폴리에스테르 수지가 쇠 연장제를 사용하여 분자량이 증가되는 것을 제외하고 상기 방법 (b)와 동일한 방법; 및 폴리카르복실산 성분이 해중합제로서 사용되는 것을 제외하고 상기 방법 (c)와 동일한 방법을 들 수 있다.

[0216] 폴리에스테르 수지 수성 분산액 중에 함유된 폴리에스테르 수지의 양은 적용예, 건조후 막 두께 및 성형 방법에 의존하여 적절하게 선택될 수 있으나, 일반적으로 0.5 질량% 내지 50 질량%, 바람직하게는 1 질량% 내지 40 질량%이다. 하기 기재된 바와 같이, 본 발명에서의 폴리에스테르 수지 수성 분산액은 폴리에스테르 수지의 양이 높은 고체 함유량 농도인 20 질량% 이상이어더라도 그의 보존 안정성이 우수한 잇점을 갖는다. 그러나, 폴리에스테르 수지의 양이 50 질량% 초과일 경우, 폴리에스테르 수지의 수성 분산액의 점도는 상당히 높으며, 이는 성형을 실시하기에 실질적으로 곤란할 수 있다.

[0217] [염기성 화합물(즉, 염기도를 갖는 화합물)]

[0218] 수계 매체에 분산시, 수지(a)의 폴리에스테르 수지는 염기성 화합물로 중화된다. 본 발명에서, 폴리에스테르 수지에서 염기성 화합물 및 카르복실 기 사이의 중화 반응은 친수화(수지 미립자의 형성)를 야기한다. 게다가, 형성된 카르복시 음이온 사이의 전기적 반발력은 보호 콜로이드로서 행동하는 하기 기재된 미량의 화합물과 병용하여 미립자 사이의 응집을 방지할 수 있다. 염기성 화합물은 코팅막의 형성 중에 또는 경화제를 사용한 소성-경화 중에 증발되는 화합물인 것이 바람직하다. 상기 염기성 화합물의 예로는 각각 비점이 250℃ 이하인 유기 아민 화합물 및 암모니아를 들 수 있다.

[0219] 유기 아민 화합물의 예로는 트리에틸아민, N,N-디에틸에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민, 아미노에탄올아민, N-메틸-N,N-디에탄올아민, 이소프로필아민, 이미노비스프로필아민, 에틸아민, 디에틸아민, 3-에톡시프로필아민, 3-디에틸아미노프로필아민, sec-부틸아민, 프로필아민, 메틸아미노프로필아민, 디메틸아미노프로필아민, 메틸이미노비스프로필아민, 3-메톡시프로필아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 모르폴린, N-메틸모르폴린 및 N-에틸모르폴린을 들 수 있다. 폴리에스테르 수지에 함유된 카르복실 기에 의존하여, 염기성 화합물은 카르복실 기를 적어도 부분적으로 중화시키도록 하는 양으로 첨가되며; 즉 염기성 화합물은 바람직하게는 0.2 배 내지 1.5 배 카르복실 기, 더욱 바람직하게는 0.4 배 내지 1.3 배 카르복실 기의 등가량으로 첨가된다. 염기성 화합물의 양이 0.2 배 카르복실 기의 등가량 미만인 경우, 첨가되는 염기성 화합물의 효과는 얻을 수 없다. 1.5 배 카르복실 기의 등가량보다 클 경우, 폴리에스테르 수지 수성 분산액은 상당히 농후화된다.

[0220] [양쪽성 유기 용매]

[0221] 본 발명에서, 친수화의 속도를 가속시키기 위하여 폴리에스테르 수지를 가소화시키는 능력을 갖는 양쪽성 유기 화합물을 친수화 단계에서 사용해야만 한다. 사용된 양쪽성 유기 화합물은 비점이 250℃ 이하이고 그리고 독성, 폭발성 및 가연성이 적은 유기 용매로 지칭되는 통상적으로 사용되는 화합물이다. 이는 비점이 250℃ 이상인 화합물이 증발 속도가 낮아서 화합물이 코팅막의 건조시 충분히 제거될 수 없기 때문이다.

[0222] 본 발명에서 유기 용매에 요구되는 성질은 양쪽성 성질 및 폴리에스테르 수지를 가소화시키는 능력이다.

여기서, 양쪽성 유기 용매는 20℃에서 수용해도가 적어도 5 g/l 이상, 바람직하게는 10 g/l 이상인 유기 용매를 지칭한다. 용해도가 5 g/l 미만인 양쪽성 유기 용매는 친수화 속도를 가속화시키는 효과가 부족하다. 유기 용매의 가스화 능력은 하기 단순 간편한 테스트로 판단할 수 있다. 구체적으로, 관심 폴리에스테르 수지는 3 cm × 3 cm × 0.5 cm(두께)의 사각형 판을 형성하는데 사용되며, 형성된 판을 50 ml의 유기 용매에 침지시키고, 25℃ 내지 30℃에서 방치한다. 그후, 유기 용매는 사각형 판을 침지 3 시간 후 명백하게 변형될 때 또는 직경이 0.2 cm인 스테인레스 스틸 막대를 두께 방향으로 정적 적용된 1 kg/cm<sup>2</sup>에서 사각형 판과 접촉시키고 그리고 스테인레스 스틸 막대를 0.3 cm 이상의 길이로 사각형 판에 투입될 때 폴리에스테르 수지를 가스화시키는 능력을 갖는 것으로 판단한다. 가스성을 갖지 않는 것으로 판단되는 유기 용매는 친수화 속도를 가속화시키는 효과가 부족하다.

[0223] 유기 용매의 예로는 알콜, 예컨대 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-아밀알콜, 이소아밀알콜, sec-아밀알콜, tert-아밀알콜, 1-에틸-1-프로판올, 2-메틸-1-프로판올, n-헥산을 및 시클로헥산올; 케톤, 예컨대 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 에틸 부틸 케톤, 시클로헥사논 및 이소포논; 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란 및 디옥산; 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, sec-부틸 아세테이트, 3-메톡시부틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 디에틸 카르보네이트 및 디메틸 카르보네이트; 글리콜 유도체, 예컨대 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 에틸에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 에틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트 및 3-메톡시-3-메틸부탄올, 3-메톡시부탄올, 아세토니트릴, 디메틸 포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디아세톤 알콜 및 에틸 아세토아세테이트를 들 수 있다. 이들 유기 용매는 단독으로 또는 병용하여 사용될 수 있다.

[0224] 단독으로 또는 병용 사용시, 하기 2가지 조건을 충족하는 상기 제시된 유기 용매는 친수화 속도를 가속화시키는 효과가 특히 우수하며, 또한 형성된 폴리에스테르 수지의 수성 분산액은 보존 안정성이 우수하므로 바람직하다:

[0225] 조건 1: 분자는 함께 직접 결합된 4개 이상의 탄소 원자로 형성된 소수성 구조를 가지며; 및

[0226] 조건 2: 분자는 각각 폴링(Pauling) 전기음성도 3.0 이상을 갖는 1개 이상의 원자를 함유하는 극성 치환기를 말단에 가지며, 치환기에서 전기음성도 3.0 이상을 갖는 원자와 직접 결합된 탄소 원자의 <sup>13</sup>C-NMR(핵 자기 공명) 스펙트럼 화학 이동은 실온에서 CDCl<sub>3</sub> 중에서 측정시 50 ppm 이상이다.

[0227] 상기 조건 2를 충족하는 치환기의 예로는 알콜 히드록실 기, 메틸 에테르 기, 케톤 기, 아세틸 기 및 메틸 에스테르 기를 들 수 있다. 특히 상기 2가지 조건을 충족하는 유기 용매로서 작용하는 화합물의 바람직한 예로는 알콜, 예컨대 n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-아밀알콜, 이소아밀알콜, sec-아밀알콜, tert-아밀알콜, n-헥산을 및 시클로헥산올; 케톤, 예컨대 메틸 이소부틸 케톤 및 시클로헥사논; 에스테르, 예컨대 n-부틸 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, sec-부틸 아세테이트 및 3-메톡시부틸 아세테이트; 글리콜 유도체, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르; 및 3-메톡시-3-메틸부탄올 및 3-메톡시 부탄올을 들 수 있다.

[0228] 상기 유기 용매가 100℃ 이하의 비점을 갖거나 또는 물과 공비할 수 있는 경우, 이들의 일부 또는 전부는 친수화 단계 또는 그후의 단계에서 반응계로부터 외부로 (즉, 스트리핑) 제거될 수 있다. 마지막으로, 폴리에스테르 수지 수성 분산액 중에 함유된 유기 용매의 양은 바람직하게는 0.5 질량% 내지 10 질량%, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 내지 8.0 질량%, 여전히 더욱 바람직하게는 1.0 질량% 내지 5.0 질량%이다. 유기 용매를 0.5 질량% 내지 10 질량%의 양으로 함유하는 폴리에스테르 수지 수성 분산액은 보존 안정성 및 또한 코팅막 성형성이 우수하다. 그의 양이 0.5 질량% 미만인 경우, 만족스러운 친수화를 완료하기 위하여서는 장시간이 소요된다. 게다가, 소정의 입도 분포를 갖는 폴리에스테르 수지 입자가 형성되는 문제가 있다. 10 질량% 초과일 경우, 유기 용매는 친수화를 방해한다. 게다가, 하기 기재된 수성 분산액 중에 존재하는 2차 입자의 비율이 높으므로, 수성 분산액의 점도가 상당히 높게 되며, 그리고 수성 분산액은 보존 안정성 및 코팅막 성형성이 저하되는 문제가 존재할 수 있다.

[0229] [보호 콜로이드로서 행동하는 화합물]

[0230] 본 발명에서, 필요할 경우, 보호 콜로이드로서 행동하는 화합물은 보존 중에 수성 분산액의 안정성 또는 유기

용매를 외부로 제거하는 단계(즉 스트리핑)를 보장하는 목적에 사용된다. 본 발명에서 보호 콜로이드는 "혼합 효과", "삼투 효과" 및 "부피 제한 효과"로 지칭되는 안정화 효과를 나타내기 위하여 수계 매체 중에 수지 미립자의 표면을 흡착시켜 수지 미립자 사이의 흡착을 방지하는 효과를 갖는 화합물을 지칭한다. 보호 콜로이드로서 행동하는 화합물의 예로는 폴리비닐 알콜, 카르복시메틸 셀룰로스, 히드록시메틸 셀룰로스, 히드록시프로필 셀룰로스, 개질된 전분, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산, 1 성분으로서 아크릴산 및/또는 메타크릴산을 함유하는 비닐 단량체의 중합체, 폴리아타콘산, 젤라틴, 아라비아검, 카제인 및 팽창성 운모를 들 수 있다. 이러한 화합물은 수성 또는 염기성 화합물로 부분 중화시켜 수용해성이 된다. 형성된 코팅막의 방수성의 저하를 막기 위하여, 염기성 화합물은 암모니아 및/또는 상기 제시된 유기 아민 화합물이어야만 한다. 또한, 보호 콜로이드로서 행동하는 화합물은 수평균 분자량이 바람직하게는 1,500 이상, 더욱 바람직하게는 2,000 이상, 여전히 더욱 바람직하게는 2,500 이상인데, 이는 소량으로 보호 콜로이드로서 효과를 나타낼 수 있으며 그리고 형성된 코팅막의 방수성 및 내화학성이 저하되지 않기 때문이다.

- [0231] 보호 콜로이드로서 행동하는 화합물의 양은 폴리에스테르 수지의 양에 대하여 바람직하게는 0.01 질량% 내지 3 질량%, 더욱 바람직하게는 0.03 질량% 내지 2 질량%이다. 그의 양이 상기 범위내인 경우, 친수화 단계에서 그리고 보존 중에 형성된 코팅막의 성질을 저하시키지 않으면서 폴리에스테르 수지 수성 분산액의 안정성을 크게 개선시킬 수 있다. 또한, 보호 콜로이드로서 행동하는 화합물의 사용은 폴리에스테르 수지의 산가 및 함유된 유기 용매의 양을 감소시킬 수 있다. 보호 콜로이드로서 행동하는 화합물의 양은 수지(a)의 양에 대하여 0.05 질량%, 바람직하게는 0.03 질량% 이하이다. 그의 양이 0.05 질량% 이하인 경우, 형성된 코팅막의 성질을 저하시키지 않으면서 친수화 단계에서 및 보존 중에 폴리에스테르 수지 수성 분산액의 안정성을 크게 개선시킬 수 있다.
- [0232] 수지(a)를 각각 함유하는 수지 입자(A)가 결착 수지(b)를 각각 함유하는 수지 입자(B)의 표면에 부착되는 구조 또는, 수지(a)를 함유하는 코팅막(P)이 결착 수지(b)를 각각 함유하는 수지 입자(B)의 표면에서 형성되는 구조; 또는 그의 조합을 갖도록 상기 기재된 제2의 실시양태에 따른 토너는 임의의 방법에 의하여 생성될 수 있다.
- [0233] 제2의 실시양태에 따른 토너는 임의의 방법 및 임의의 프로세스에 의하여 생성된 수지 입자일 수 있다. 그러한 방법의 예로는 하기 제조 방법 (I) 및 (II)를 들 수 있다.
- [0234] (I) 수지(a)를 함유하는 수지 입자(A)의 수성 분산액(W)을 [결착 수지(b) 또는 그의 유기 용매 용액 또는 분산액](이하, (O)로 지칭함)과 혼합하고, (O)를 (W) 중에 분산시켜 (W) 중에 (b)를 함유하는 수지 입자(B)를 형성하는 방법.
- [0235] 이러한 경우에서, 수지 입자(A) 또는 코팅막(P)은 토너의 수성 분산액(X)이 형성되도록 (B)의 형성과 동시에 (B)의 표면에 부착시킨 후, 수계 매체를 수성 분산액(X)으로부터 제거하여 토너를 생성한다.
- [0236] (II) 상기 생성된 수지(b)를 함유하는 수지 입자(B)를 수지(a)를 함유하는 피복제(W')로 피복하여 토너를 생성하도록 하는 방법.
- [0237] 이러한 경우에서, 피복제(W')는 임의의 형태, 예컨대 액체 형태 또는 고체 형태로 존재할 수 있다. 미리 생성된 수지(b)를 함유하는 수지 입자(B)는 수지(a)의 전구체(a')로 피복시킬 수 있으며, 그후 (a')를 반응시켜 수지(a)를 생성할 수 있다. 또한, 수지 입자(B)는 임의의 방법에 의하여 생성할 수 있으며, 예를 들면 유화 중합 응집에 의하여 생성된 수지 입자 또는 분쇄에 의하여 생성된 수지 입자일 수 있다. 피복 방법은 구체적으로 한정되지 않으며, 그의 예로는 수지 입자(B)의 분산 방법 또는, 수지(a)를 함유하는 수지 입자(A)의 수성 분산액(W) 중의 미리 생성된 수지 입자(B)의 분산 방법 및, (B)의 위에서 피복제로서 수지(a)의 용액의 적용 방법을 들 수 있다. 이들 중에서, 제조 방법 (I)이 바람직하다.
- [0238] 상기 토너는 균일한 입자 직경을 갖는 수지 입자가 되므로 하기 제조 방법에 의하여 생성되는 것이 더욱 바람직하다. 구체적으로, 상기 방법은 수지 입자(A)의 수성 분산액(W)을 (O)(결착 수지(b) 또는 그의 유기 용매 용액 또는 분산액)와 혼합하고; 및 (O)를 수성 분산액(W) 중에 분산시켜 각각 수지(b)를 함유하는 수지 입자(B)를 형성할 뿐 아니라, 수지 입자(B)의 표면에 수지 입자(A)를 흡착시켜 토너를 얻는 것을 포함한다. 이러한 방법으로, 토너 중에서의 통합(unification)을 방지할 수 있으며, 토너는 고 전단 조건하에서 덜 분할 가능할 수 있다. 토너의 입도는 일정한 값으로 집중될 수 있으며, 그리하여 균일한 입자를 형성하는 기능을 수행할 수 있다.
- [0239] 수지 입자(A)의 바람직한 성질의 예로는 하기 (i) 내지 (iii)을 들 수 있다: (i) 수지 입자(A)는 분산이 실시되는 온도에서 전단에 의하여 분해되지 않는 정도의 강인성을 가지며; (ii) 수지 입자(A)는 물 중에서 용이하게 팽창 또는 용해되지 않으며; 및 (iii) 수지 입자(A)는 결착 수지(b) 또는 그의 유기 용매 용액 또는 그의 분산



액 중에 용이하게 용해되지 않는다.

- [0240] 토너 성분, 예컨대 착색제, 이형제 및 적층된 무기 미네랄을 수지 입자(B) 중에 캡슐화시킨다. 따라서, (W)를 (O)와 혼합하기 이전에, 토너 성분은 용액 중에 분산될 수 있다. 대전 억제제는 수지 입자(B) 중에 캡슐화될 수 있거나 또는 외첨될 수 있다. 대전 억제제를 수지 입자(B) 중에 캡슐화시키는 경우, 대전 억제제를 예를 들면 착색제와 함께 (O)의 용액 중에 분산시키는 것을 추천한다. 대전 억제제를 수지 입자(B)에 외첨하는 경우, 대전 억제제는 토너의 형성후 외첨될 수 있다.
- [0241] 예를 들면 분자량, sp 값(sp 값은 문헌[*Polymer Engineering and Science*, February, 1974, Vol. 14, No. 2P, 147 to 154]에 따라 계산함), 결정화도, 수지(a)의 가교점 사이의 분자량은 (분산시 사용된) 용매 및 물 중의 수지 입자(A)의 팽창 및 용해를 감소시키도록 적절히 조절되는 것이 바람직하다.
- [0242] 본 발명에서, 수지, 예컨대 폴리에스테르 수지의 수평균 분자량(Mn) 및 중량 평균 분자량(Mw)은 테트라히드로푸란(THF) 중에 가용성인 것에 관하여 하기 조건하에서 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의하여 측정한다.
- [0243] 장치(예): HLC-8120, 토소 코포레이션(TOSOH CORPORATION) 제조
- [0244] 컬럼(예): TSKgel GMHXL(2개 컬럼)
- [0245] : TSKgel Multipore HXL-M(1개 컬럼)
- [0246] 샘플 용액: 0.25% THF 용액
- [0247] 주입된 용액의 양: 100  $\mu$ l
- [0248] 유량: 1 ml/min
- [0249] 측정 온도: 40℃
- [0250] 검출 장치: 굴절률 검출기
- [0251] 기준 물질: 12개의 표준 폴리스티렌, 토소 코포레이션 제조(TSK 표준 폴리스티렌)(분자량: 500, 1,050, 2,800, 5,970, 9,100, 18,100, 37,900, 96,400, 190,000, 355,000, 1,090,000 및 2,890,000)
- [0252] 수지(a)의 유리 전이 온도(Tg)는 형성된 토너의 입자 직경의 균일성, 분말로서의 유동성, 보존시 내열 및 내응력성의 관점에서 바람직하게는 50℃ 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 51℃ 내지 90℃, 특히 바람직하게는 52℃ 내지 75℃이다. 그의 Tg가 수지 수성 분산액이 생성되는 온도보다 낮은 경우, 응집 방지 및 분할 효과가 저하되어 입자 직경에서의 균일성을 개선시키는 효과를 감소시킨다. 상기 기재된 바와 동일한 이유로, 수지(a)를 각각 함유하는 수지 입자(A) 또는 수지(a)를 함유하는 코팅막(P)의 Tg는 바람직하게는 20℃ 내지 200℃, 더욱 바람직하게는 30℃ 내지 100℃, 특히 바람직하게는 40℃ 내지 85℃이다. 본 발명에서, Tg는 DSC 측정 또는 (DSC 측정이 불가능한 경우) 유동 시험기를 사용한 측정으로부터 계산한다.
- [0253] DSC 측정의 경우, 융점 및 Tg는 세이코 인스트루먼츠 앤 일렉트로닉스 리미티드(Seiko Instruments & Electronics Ltd.)가 제조한 DSC 20 및 SSC/580을 사용하여 ASTM D3418-82에 규정된 방법(DSC 방법)에 의하여 측정된다. 유동 시험기를 사용한 측정의 경우, 시마즈 코포레이션(SHIMADZU CORPORATION)이 제조한 상승된 유동 시험기 CFT 500이다. 유동 시험기를 사용한 조건은 하기와 같다. 유동 시험기를 사용한 하기 언급된 측정은 하기 조건하에서 모두 실시한다.
- [0254] (유동 시험기를 사용한 측정을 위한 조건)
- [0255] Load: 30 kg/cm<sup>2</sup>
- [0256] 온도 증가율: 3.0℃/min
- [0257] 다이 직경: 0.50 mm
- [0258] 다이 길이: 10.0 mm
- [0259] 수지(a)의 유리 전이 온도(Tg)는 수지(a) 및/또는 수지(a)의 단량체 조성물의 분자량을 변경시켜 용이하게 조절될 수 있다. 수지(a)의 분자량의 조절 방법은 공지된 방법일 수 있다(여기서 분자량이 클수록 Tg는 높게 된다). 예를 들면 폴리에스테르 수지를 생성하는 경우에서와 같이 중합을 단계적 반응에 의하여 실시하는 경우, 출발 단량체의 조성비를 조절하여 수지(a)의 유리 전이 온도(Tg)를 조절할 수 있다.

- [0260] 물 이외에, 유기 용매 (u)의 전술한 임의의 예 중에서 물과 혼화성을 갖는 유기 용매(예를 들면 아세톤, 메틸 에틸 케톤)는 수지 입자(A)의 수성 분산액(W) 중에 함유될 수 있다. 함유된 유기 용매는 수지 입자(A)의 응집을 야기하지 않는다면 구체적으로 한정되지 않으며, 수지 입자(A)를 용해시키지 않으며, 토너의 형성을 방해하지 않는다. 유기 용매의 양은 상기 요건을 충족한다면 구체적으로 한정되지 않는다. 물 및 유기 용매의 총량의 40 질량% 이하를 차지하며 그리고 건조된 토너 중에 잔존하지 않는 상기 유기 용매의 사용이 바람직하다.
- [0261] 본 발명에 사용된 유기 용매 (u)는 필요할 경우 유화 분산시 수계 매체 또는 유화된 분산액[수지(b)를 함유하는 오일상(O)]에 첨가될 수 있다. 유기 용매 (u)의 예로는 방향족 탄화수소 용매, 예컨대 톨루엔, 크실렌, 에틸 벤젠 및 테트라린; 지방족 또는 지환족 탄화수소 용매, 예컨대 n-헥산, n-헵탄, 미네랄 스피릿 및 시클로헥산; 할로젠 용매, 예컨대 염화메틸, 브롬화메틸, 요오드화메틸, 2염화메틸렌, 사염화탄소, 트리클로로에틸렌 및 퍼클로로에틸렌; 에스테르 또는 에스테르 에테르 용매, 예컨대 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메톡시부틸 아세테이트, 메틸 셀로솔브 아세테이트 및 에틸 셀로솔브 아세테이트; 에테르 용매, 예컨대 디에틸 에테르, 테트라히드로푸란 디옥산, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르; 케톤 용매, 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 디-n-부틸 케톤 및 시클로헥산; 알콜 용매, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, t-부탄올, 2-에틸헥실 알콜 및 벤질 알콜; 아미드 용매, 예컨대 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드; 술폰시드 용매, 예컨대 디메틸 술폰시드; 헥세로시클릭 화합물 용매, 예컨대 N-메틸피롤리돈; 및 이들 용매 중 2개 이상으로 각각 이루어진 혼합 용매를 들 수 있다.
- [0262] 가소제 (v)는 필요할 경우 유화 분산시 수계 매체 또는 유화된 분산액[수지(b)를 함유하는 오일 상(O)]에 첨가될 수 있다. 가소제 (v)는 구체적으로 한정되지 않는다. 가소제의 예로는 하기와 같다:
- [0263] (v1) 프탈산 에스테르[예컨대 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 부틸 벤질 프탈레이트 및 디이소데실 프탈레이트];
- [0264] (v2) 지방족 2염기성 산 에스테르[예컨대 디-2-에틸헥실 아디페이트 및 2-에헥실 세바케이트];
- [0265] (v3) 트리멜리트산 에스테르[예컨대 트리-2-에틸헥실 트리멜리테이트 및 트리옥틸 트리멜리테이트];
- [0266] (v4) 인산 에스테르[예컨대 트리에틸 포스페이트, 트리-2-에틸헥실 포스페이트 및 트리크레졸 포스페이트];
- [0267] (v5) 지방산 에스테르[예컨대 부틸 올레이트];
- [0268] (v6) (v1) 내지 (v5) 중 2종 이상으로 각각 이루어진 혼합물.
- [0269] 수지 입자(A)의 입자 직경은 일반적으로 형성된 수지 입자(B)보다 더 작다. 입자 직경의 균일성의 관점에서, [수지 입자(A)의 부피 평균 입자 직경]/[수지 입자(B)의 부피 평균 입자 직경]의 비는 0.001 내지 0.3인 것이 바람직하다. 이러한 비의 하한은 0.003인 것이 더욱 바람직하며, 그의 상한은 0.25인 것이 더욱 바람직하다. 상기 비가 0.3 초과인 경우, 수지 입자(A)는 수지 입자(B)의 표면에 효과적으로 흡착되지 않으며, 얻은 토너의 입도 분포는 넓어지는 경향이 있다.
- [0270] 수지 입자(A)의 부피 평균 입자 직경을 적절하게 조절할 수 있으며, 상기 언급된 입자 직경비의 범위를 유지하여 그의 입자 직경이 소정의 입자 직경을 갖는 토너를 얻는데 적절하도록 한다. 일반적으로, (A)의 부피 평균 입자 직경은 0.0005  $\mu\text{m}$  내지 1  $\mu\text{m}$  범위내인 것이 바람직하다. 부피 평균 입자 직경의 하한은 더욱 바람직하게는 0.75  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 0.5  $\mu\text{m}$ 이다. 부피 평균 입자 직경의 상한은 더욱 바람직하게는 0.01  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 0.02  $\mu\text{m}$ , 가장 바람직하게는 0.04  $\mu\text{m}$ 이다. 부피 평균 입자 직경이 1  $\mu\text{m}$ 인 토너를 얻고자 하는 경우, (A)의 부피 평균 입자 직경은 바람직하게는 0.0005  $\mu\text{m}$  내지 0.30  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 0.001  $\mu\text{m}$  내지 0.2  $\mu\text{m}$  범위내이다. 부피 평균 입자 직경이 10  $\mu\text{m}$ 인 토너를 얻고자 하는 경우, (A)의 부피 평균 입자 직경은 바람직하게는 0.005  $\mu\text{m}$  내지 0.8  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 0.05  $\mu\text{m}$  내지 1  $\mu\text{m}$  범위내이다. 덧붙이자면, 부피 평균 입자 직경은 예를 들면 레이저 입도 분포 측정 장치 LA-920(호리바, 리미티드(HORIBA, Ltd.) 제조), 멀티사이저 III(백맨 쿨터, 인코포레이티드 제조) 또는, 광학계에 대하여 레이저 도플러(Doppler) 방법을 사용하는 ELS-800(오즈카 일렉트로닉스 컴파니, 리미티드(Otsuka Electronics Co., Ltd.) 제조)에 의하여 측정될 수 있다. 입자 직경의 얻은 측정값에 대하여 이들 측정 장치 사이의 차이가 존재할 경우, ELS-800을 사용하여 얻은 측정값을 사용한다. 상기 비의 입자 직경을 용이하게 얻는 점에 관하여, 하기 기재된 수지 입자(B)의 부피 평균 입자 직경은 바람직하게는 0.1  $\mu\text{m}$  내지 15  $\mu\text{m}$ , 추가로 바람직하게는 0.5  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 1  $\mu\text{m}$  내지 8  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0271] 사용된 수성 분산액(W)의 양은 결착 수지(b) 100 질량부당 바람직하게는 50 질량부 내지 2,000 질량부, 더욱 바



람직하게는 100 질량부 내지 1,000 질량부이다. 50 질량부 이상인 경우, 결착 수지(b)의 분산 상태는 우수하다. 2,000 질량부 이하인 경우 경제적이다.

- [0272] 토너는 수지(a)를 각각 함유하는 수지 입자(A)의 수성 분산액(W)을 결착 수지(b) 또는 그의 유기 용매 용액 또는 분산액(O)과 혼합하여 (O)가 (W) 중에 분산되도록 하여 수지(a)가 결착 수지(b)를 각각 함유하는 수지 입자(B)의 표면에 부착된 구조를 각각 갖는 토너 입자의 수계 수지 분산액(X)을 얻고; 및 수계 매체를 수계 수지 분산액(X)으로부터 제거하는 것을 포함하는 프로세스에 의하여 얻는다. 수지(a)는 수지 입자(A) 또는 코팅막(P)의 형태로 수지 입자(B)의 표면에 부착될 수 있다. 수지(a)가 (A) 또는 (P)의 형태로 존재하는지의 여부는 수지(a)의 Tg 및 토너의 생성 조건(예, 탈용매화 온도)에 의존한다.
- [0273] 제조 방법 (I)에 의하여 얻은 토너 입자의 형상을 제어하는 방법에 관하여, 수지(a) 및 결착 수지(b) 사이의 sp 값의 차이 및/또는 수지(a)의 분자량을 제어하여 입자 형상 및 입자 표면 성질을 제어할 수 있다. sp값의 차이가 작을 경우, 변형된 형상 및 평활한 표면을 갖는 입자를 얻는 경향이 있다. sp값의 차이가 클 경우, 거친 표면을 갖는 구형 입자를 얻는 경향이 있다. 수지(a)의 분자량이 큰 경우, 거친 표면을 갖는 입자를 얻는 경향이 있다. 수지(a)의 분자량이 작을 경우, 평활한 표면을 갖는 입자를 얻는 경향이 있다. 그러나, 수지(a) 및 결착 수지(b) 사이의 sp 값 차이가 너무 작거나 또는 너무 클 경우, 입자 형상이 곤란할 수 있다는 점에 유의하여야만 한다. 또한, 수지(a)의 분자량이 너무 작을 경우, 입자 형상도 마찬가지로 곤란할 수 있다. 그래서, 수지(a) 및 결착 수지(b) 사이의 sp 값의 차이는 바람직하게는 0.01 내지 5.0, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 3.0, 더 더욱 바람직하게는 0.2 내지 2.0이다.
- [0274] 제조 방법 (II)에서, 토너 입자의 형상은 이미 생성된 수지 입자(B)의 형상에 의하여 크게 영향을 받으며, 토너 입자는 수지 입자(B)와 매우 동일한 형상을 갖는다. 그러나, 수지 입자(B)가 왜곡된 형상을 가질 경우, 제조 방법 (II)에서의 다량의 피복제(W')의 사용은 수지 입자가 구체 형상을 갖게 할 수 있다는 점에 유의하여야 한다.
- [0275] 본 발명에서, 토너 입자의 입자 직경 균일성 및 보존 안정성의 면에서, 토너에 함유된, 수지(a)를 함유하는 수지 입자(A) 또는 수지(a)를 함유하는 코팅막(P)의 양은 0.01 질량% 내지 60 질량% 범위내이며, 토너에 함유된, 결착 수지(b)를 함유하는 수지 입자(B)의 양은 40 질량% 내지 99.99 질량% 범위내인 것이 바람직하다. 수지 입자(A) 또는 코팅막(P)의 양은 0.1 질량% 내지 50 질량% 범위내이고, 수지 입자(B)의 양은 50 질량% 내지 99.9 질량% 범위내인 것이 더욱 바람직하다. 수지 입자(A) 또는 코팅막(P)의 양이 1 질량% 내지 45 질량% 범위내이고, 수지 입자(B)의 양이 55 질량% 내지 99 질량% 범위내인 것이 특히 바람직하다. 수지 입자(A) 또는 코팅막(P)의 양이 0.01 질량% 이상인 경우, 바람직한 내블로킹성을 얻을 수 있다. 수지 입자(A) 또는 코팅막(P)의 양이 60 질량% 이하인 경우, 바람직한 정착성, 특히 저온 정착성을 얻을 수 있다.
- [0276] 토너 입자의 입자 직경 균일성, 분말 유동성, 보존 안정성의 면에서, 수지(a)를 함유하는 수지 입자(A) 또는 수지(a)를 함유하는 코팅막(P)은 토너 입자에 함유된 수지 입자(B)의 표면의 총 5% 이상, 바람직하게는 30% 이상, 더욱 바람직하게는 50% 이상, 특히 바람직하게는 80% 이상을 피복하는 것이 바람직하다. 토너 입자의 표면 피복율은 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 얻은 화상을 분석하여 하기 식에 기초하여 계산될 수 있다.
- [0277] 표면 피복율(%)=[수지 입자(A) 또는 코팅막(P)으로 피복된 부분의 면적/수지 입자(A) 또는 코팅막(P)으로 피복된 부분의 면적+수지 입자(B)가 노출된 부분의 면적]×100
- [0278] 토너 입자의 입자 직경 균일성의 관점에서, 토너 입자의 부피 분포의 변동 계수는 바람직하게는 30% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1% 내지 15% 범위내이다. 토너 입자의 입자 직경 균일성에 관하여, [부피 평균 입자 직경/수평균 입자 직경]의 값은 1.0 내지 1.4, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 1.3 범위내이다. 토너 입자의 부피 평균 입자 직경은 용도에 따라 변경된다. 그럼에도 불구하고, 일반적으로 부피 평균 입자 직경은 0.1  $\mu\text{m}$  내지 16  $\mu\text{m}$  범위내인 것이 바람직하다. 상한은 추가로 바람직하게는 11  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 9  $\mu\text{m}$ 이고, 하한은 추가로 바람직하게는 0.5  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 1  $\mu\text{m}$ 이다. 여기서, 부피 평균 입자 직경 및 수평균 입자 직경은 멀티사이즈 II(백맨 쿨터, 인코포레이티드 제조)를 사용하여 동시에 측정 가능하다.
- [0279] 본 발명의 토너 입자의 표면에는 수지 입자(A) 및 수지 입자(B)의 입자 직경 및 수지(a)를 함유하는 코팅막(P)으로 피복된 수지 입자(B)의 표면의 피복율 각각을 변경시켜 바람직한 방식으로 함몰부 및 돌출부가 제공될 수 있다. 개선된 분말 유동성을 얻고자 하는 경우, 토너 입자의 BET 비표면적은 바람직하게는 0.5  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 5.0  $\text{m}^2/\text{g}$  범위내이다. 본 발명에서, BET 비표면적은 표면적 측정 장치, 예컨대 퀀타소르브(QUANTASORB)(유아사-이온닉스 컴파니, 리미티드(YUASA-IONICS COMPANY, LIMITED) 제조)를 사용하여 측정(측정 기체: He/Kr=99.9/0.1 vol.%, 검정 기체: 질소)한다. 분말 유동성에 관하여, 토너 입자의 표면 평균 중심선 거칠기 Ra는 0.01  $\mu\text{m}$  내지

0.8  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. Ra는 거칠기 곡선 및 그의 중심선 사이의 편차의 절대값의 산술 평균을 구한 값을 나타낸다. 예를 들면, Ra는 주사 프로브 현미경계(도요 코포레이션(TOYO Corporation) 제조)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0280] 토너 입자는 예를 들면 그의 분말 유동성 및 용융 레벨링성의 관점에서 구체와 같은 형상을 갖는 것이 바람직하다. 그러한 경우에서, 수지 입자(B)는 마찬가지로 구체와 같은 형상을 갖는 것이 바람직하다. 토너 입자는 평균 원형도가 바람직하게는 0.95 내지 1.00, 더욱 바람직하게는 0.96 내지 1.0, 더 더욱 바람직하게는 0.97 내지 1.0이다. 평균 원형도는 입자를 광학 검출하고, 광학 검출된 입자의 원주 길이를 동일한 투영 면적을 갖는 원의 원주 길이로 나누어 얻은 값이다. 구체적으로, 평균 원형도는 유동 입자 화상 분석기(FPIA-2000, 시스멕스 코포레이션(Sysmex Corporation) 제조)를 사용하여 측정한다. 소정의 용기내에서, 불순한 고체 물질이 제거된 100 ml 내지 150 ml의 물을 넣고, 0.1 ml 내지 0.5 ml의 계면활성제(드리웰(DRIWEL), 후지필름 코포레이션(FUJIFILM Corporation) 제조)를 분산제로서 첨가하고, 추가로 약 0.1 g 내지 9.5 g의 측정 샘플을 첨가한다. 샘플이 분산된 현탁액을 약 1 분 내지 약 3 분 동안 초음파 분산기(울트라소닉 클리너 모델(Ultrasonic Cleaner Model VS-150, 벨보-클리어(VELVO-CLEAR) 제조)를 사용하여 분산 처리하고, 수지 입자 분산 농도는 3,000(개수)/ $\mu\text{l}$  내지 10,000(개수)/ $\mu\text{l}$  범위내로 조절하고, 수지 입자의 형상 및 분포를 측정한다.

[0281] 본 발명의 토너는 층간 이온의 적어도 일부가 유기 이온으로 개질된 적층 무기 미네랄을 함유하는 것이 바람직하다. 층간 이온의 적어도 일부가 유기 이온으로 개질된 적층 무기 미네랄은 유기 양이온으로 개질된 스펙타이트계 결정질 구조를 갖는 적층 무기 미네랄인 것이 바람직하다. 추가로, 적층 무기 미네랄의 2가 금속의 일부를 3가 금속으로 치환하여 금속 음이온을 투입할 수 있다. 그러나, 금속 음이온의 투입은 친수성의 증가를 야기하며, 금속 음이온의 적어도 일부가 유기 음이온으로 개질된 적층 무기 화합물이 바람직하다는 점에 유의하여야만 한다.

[0282] 이온의 적어도 일부가 유기 이온으로 개질된 적층 무기 미네랄과 함께 사용하기 위한 유기 양이온 개질제의 예로는 4차 알킬 암모늄 염, 포스포늄 염 및 이미다졸륨 염을 들 수 있다. 이들 중에서, 4차 알킬 암모늄 염이 바람직하다. 4차 알킬 암모늄의 예로는 트리메틸스테아릴암모늄, 디메틸스테아릴벤질암모늄 및 올레일비스(2-히드록시에틸)메틸암모늄을 들 수 있다.

[0283] 유기 음이온 개질제는 분지형, 비분지형 또는 시클릭 알킬( $\text{C}_1\text{-C}_{44}$ ), 알케닐( $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ ), 알콕시( $\text{C}_8\text{-C}_{32}$ ), 히드록시알킬( $\text{C}_2\text{-C}_{22}$ ), 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드를 함유하는, 술페이트, 술포네이트, 카르복실레이트 또는 포스페이트를 더 포함한다. 에틸렌 옥시드 골격을 갖는 카르복실산이 바람직하다.

[0284] 적층 무기 미네랄의 이온의 적어도 일부를 유기 이온으로 개질시켜 적절한 소수성을 얻을 수 있으며, 토너 조성을 포함하는 오일상(O)은 비-뉴턴 점도를 가지며, 토너는 변형될 수 있다. 여기서, 유기 이온으로 부분 개질된 적층 무기 미네랄은 토너에 대한 물질의 바람직하게는 0.05 질량% 내지 10 질량%, 더욱 바람직하게는 0.05 질량% 내지 5 질량%를 차지한다.

[0285] 유기 이온으로 부분 개질된 적층 무기 미네랄은 적절하게 선택될 수 있으며, 그의 예로는 몬트모릴로나이트, 벤토나이트, 헥토라이트, 아타플가이트, 세피올라이트 및 그의 혼합물을 들 수 있다. 이들 중에서, 토너 성질에 불리하게 영향을 주지 않는 유기 개질된 몬트모릴로나이트 또는 벤토나이트가 바람직하며, 점도 조절은 용이할 수 있으며, 그의 양은 작을 수 있다.

[0286] 유기 이온으로 부분 개질된 시판중인 적층 무기 미네랄의 예로는 퀴터늄-18 벤토나이트, 예컨대 벤톤(BENTONE) 3, 벤톤 38 및 벤톤 38V(레옥스, 인코포레이티드(Rheox, Inc.) 제조), 틱소겔(TIXOGEL) VP(유나이티드 카탈리스트 코포레이션(United Catalyst Corporation) 제조) 및 클레이톤(CLAYTONE) 34, 클레이톤 40 및 클레이톤 XL(써던 클레이 프로덕츠, 인코포레이티드(Southern Clay Products, Inc.) 제조); 스테아르알코늄 벤토나이트, 예컨대 벤톤 27(레옥스, 인코포레이티드 제조), 틱소겔 LG (유나이티드 카탈리스트 코포레이션 제조) 및 클레이톤 AF 및 클레이톤 APA(써던 클레이 프로덕츠, 인코포레이티드 제조); 퀴터늄-18/벤잘코늄 벤토나이트, 예컨대 클레이톤 HT 및 클레이톤 PS(써던 클레이 프로덕츠, 인코포레이티드 제조)를 들 수 있다. 이들 중에서, 특히 클레이톤 AF 및 클레이톤 APA가 바람직하다. 또한, 하기 화학식 3으로 나타난 유기 음이온으로 개질된 DHT-4A(교와 케미칼 인더스트리 컴파니, 리미티드(Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.) 제조)는 유기 이온으로 부분 개질된 적층 무기 미네랄로서 바람직하다. 하기 화학식 3으로 나타난 유기 음이온의 예로는 하이테놀(HITENOL) 330T(다이-이치 교고 세이야쿠 컴파니, 리미티드(DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 제조)을 들 수 있다:

[0287] <화학식 3>

- [0288]  $R^1(OR^2)_nOSO_3M$
- [0289] 화학식 3에서,  $R^1$ 은  $C_{13}$  알킬 기를 나타내며,  $R^2$ 는  $C_2-C_6$  알킬렌 기를 나타내며,  $n$ 은 2 내지 10의 정수를 나타내며,  $M$ 은 1가 금속 원소를 나타낸다.
- [0290] 현상제
- [0291] 본 발명의 현상제는 적어도 본 발명의 토너를 함유하며, 적절하게 선택된 기타 임의의 성분, 예컨대 캐리어를 추가로 함유한다. 현상제는 1-성분 현상제 또는 2-성분 현상제이다. 그러나, 예를 들면 최근 정보 처리 속도에서의 개선에 부응하여 현상제를 사용할 때 수명 향상의 관점에서 2-성분 현상제가 바람직하다.
- [0292] 본 발명의 토너를 사용한 1-성분 현상제는 토너의 소비 또는 공급후조차 토너-입자 직경에서의 변동이 적을 수 있으며, 또한 현상 롤러에서의 토너 막 형성 또는, 토너를 박층화시키기 위한 블레이드 등의 부재료의 토너 유착이 적어서 현상 유닛의 장시간 사용(교반)에서도 우수하고 그리고 안정한 현상성 및 화상을 제공한다. 본 발명의 토너를 사용한 2-성분 현상제는 토너의 반복 소비 및 공급후조차 토너 입자 직경의 변동이 적으며, 현상 유닛에서 장시간 교반후 안정한 현상성이 유지될 수 있다.
- [0293] <캐리어>
- [0294] 캐리어는 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있으며, 캐리어는 코어 물질 및 코어 물질 위의 수지층을 갖는 것이 바람직하다.
- [0295] 코어 물질은 구체적으로 한정되지 않으며, 공지의 것으로부터 적절하게 선택될 수 있다. 50 emu/g 내지 90 emu/g의 망간-스트론튬(Mn-Sr) 물질 및 망간-마그네슘(Mn-Mg) 물질이 바람직하며, 또한 적절한 화상 농도를 보장하는 점에서 고 자화된 물질, 예컨대 철 분말(100 emu/g 이상) 및 마그네타이트(75 emu/g 내지 120 emu/g)가 바람직하다. 약한 자화성 물질, 예컨대 구리-아연(Cu-Zn) 물질(30 emu/g 내지 80 emu/g)은 또한 이삭서기(ear) 상태인 토너가 감광체에 대한 충격을 감소시키는 점에서 바람직하며, 이는 고 화질에 이롭다. 이들은 단독으로 또는 병용하여 사용될 수 있다.
- [0296] 코어 물질은 바람직하게는 부피 평균 입도가 10  $\mu m$  내지 150  $\mu m$ , 더욱 바람직하게는 20  $\mu m$  내지 80  $\mu m$ 이다.
- [0297] 부피 평균 입도가 10  $\mu m$  미만인 경우, 증가된 양의 미분말이 캐리어 입도 분포에서 관찰되며, 그리하여 입자당 자화가 감소되며, 이는 캐리어 비산을 야기할 수 있다. 평균 입도가 150  $\mu m$  초과인 경우, 비표면적이 감소되며, 이는 토너 비산을 야기할 수 있다. 그러므로, 다수의 솔리드 부분을 갖는 풀 컬러 화상은 특히 고체 부분에 잘 재현되지 않을 수 있다.
- [0298] 수지 물질은 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 공지의 것으로부터 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 아미노 수지, 폴리비닐 수지, 폴리스티렌 수지, 할로겐화된 올레핀 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리카르보네이트 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리불소화비닐 수지, 폴리불소화비닐리덴 수지, 폴리트리플루오로에틸렌 수지, 폴리헥사플루오로프로필렌 수지, 불소화비닐리덴 및 아크릴 단량체의 공중합체, 불소화비닐리덴 및 불소화비닐의 공중합체, 플루오로3원중합체, 예컨대 테트라플루오로에틸렌, 불소화비닐리덴 및 비-불소화물 단량체의 3원중합체 및 실리콘 수지를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 병용하여 사용될 수 있다.
- [0299] 아미노 수지의 예로는 우레아-포름알데히드 수지, 멜라민 수지, 벤조구아나민 수지, 우레아 수지, 폴리아미드 수지 및 에폭시 수지를 들 수 있다. 폴리비닐 수지의 예로는 아크릴 수지, 폴리메틸메타크릴레이트 수지, 폴리 아크릴로니트릴 수지, 폴리비닐 아세테이트 수지, 폴리비닐 알콜 수지 및 폴리비닐 부티랄 수지를 들 수 있다. 폴리스티렌 수지의 예로는 폴리스티렌 수지 및 스티렌 아크릴 공중합체 수지를 들 수 있다. 할로겐화된 올레핀 수지의 예로는 폴리염화비닐을 들 수 있다. 폴리에스테르 수지의 예로는 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 및 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지를 들 수 있다.
- [0300] 수지층은 필요할 경우 예를 들면 전도성 분말을 함유할 수 있다. 전도성 분말의 예로는 금속 분말, 카본 블랙, 산화티타늄, 산화주석 및 산화아연을 들 수 있다. 전도성 분말의 평균 입자 직경은 바람직하게는 1  $\mu m$  이하이다. 평균 입자 직경이 1  $\mu m$  초과인 경우, 전기 저항의 제어가 곤란할 수 있다.
- [0301] 수지층은 예를 들면 실리콘 수지를 용매 중에 용해시켜 코팅 용액을 생성하고, 코팅 용액을 코어 물질의 표면에 공지의 코팅 방법에 의하여 균일하게 도포한 후, 건조 및 소성시켜 형성될 수 있다. 코팅 방법의 예로는 침지, 분무 및 브러쉬 처리를 들 수 있다.

- [0302] 용매는 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 톨루엔, 크실렌, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 셀로솔-부틸아세테이트를 들 수 있다.
- [0303] 소성은 구체적으로 한정되지 않으며, 외부 또는 내부 가열을 통하여 실시될 수 있다. 소성 방법의 예로는 고정식 전기 퍼니스, 유동식 전기 퍼니스, 회전식 전기로, 버너 퍼니스 또는 마이크로파의 사용에 의한 것을 들 수 있다.
- [0304] 캐리어에서의 수지층의 함유량은 0.01 질량% 내지 5.0 질량%인 것이 바람직하다. 함유량이 0.01 질량% 미만인 경우, 수지층은 코어 물질의 표면에 불균일하게 형성될 수 있으며, 함유량이 5.0 질량% 초과인 경우, 수지층은 지나치게 두꺼워서 캐리어 사이의 과립화가 야기될 수 있으며, 캐리어 입자는 불균일하게 형성될 수 있다.
- [0305] 현상제가 2-성분 현상제인 경우, 2-성분 현상제 중의 캐리어의 함유량은 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있으며; 함유량은 바람직하게는 90 질량% 내지 98 질량%, 더욱 바람직하게는 93 질량% 내지 97 질량%이다.
- [0306] 프로세스 카트리지
- [0307] 본 발명에 사용된 프로세스 카트리지는 적어도 그 위에 정전 잠상을 지지하는 정전 잠상 지지체 및, 정전 잠상 지지체 위의 정전 잠상을 본 발명의 현상제를 사용하여 현상시켜 가시 화상을 형성하는 현상 유닛을 포함하며, 필요에 따라 적절하게 선택된 기타 유닛을 더 포함한다.
- [0308] 현상 유닛은 적어도 본 발명의 현상제를 수용하기 위한 현상제 수용부 및, 현상제 수용부내에서 수용된 현상제를 지지 및 수송하기 위한 현상제 캐리어를 포함하며, 지지된 토너 층의 두께를 제어하기 위한 층 두께 제어 부재를 더 함유할 수 있다.
- [0309] 프로세스 카트리지는 각종 전자사진용 화상 형성 장치에 탈착 가능하게 장착될 수 있으며, 바람직하게는 하기에 기재되는 본 발명에 따른 화상 형성 장치에 탈착 가능하게 장착될 수 있다.
- [0310] 프로세스 카트리지는 예를 들면 도 4에 도시된 바와 같이 내장형 정전 잠상 지지체(101), 대전 유닛(102), 현상 유닛(104), 전사 유닛(108) 및 클리닝 유닛(107) 및 또한 필요에 따른 기타 부재를 포함한다. 도 4에서, 103은 노광 유닛에 의하여 수행된 노광을 나타내며, 105는 기록 매체를 나타낸다.
- [0311] 도 4에 도시된 프로세스 카트리지의 사용에 의한 화상 형성 프로세스에서, 노광된 상에 해당하는 정전 잠상은 정전 잠상 지지체(101) 표면에서 화살표 방향으로 회전하면서 대전 유닛(102)의 대전에 의한 대전, 노광 유닛에 의한 노광(103)에 의하여 형성된다. 정전 잠상은 현상 유닛(104)에 의하여 현상되며, 그후 가시화된 상은 전사 유닛(108)에 의하여 기록 매체(105)에 전사되어 인쇄된다. 그후, 화상 전사후 정전 잠상 지지체 표면이 클리닝 유닛(107)에 의하여 클리닝 처리된 후, 제전 유닛(도시하지 않음)에 의하여 방전되고, 이러한 작업은 반복적으로 실시된다.
- [0312] 화상 형성 방법 및 화상 형성 장치
- [0313] 본 발명의 화상 형성 방법은 정전 잠상 형성 단계, 현상 단계, 전사 단계, 정착 단계 및 필요할 경우 적절하게 선택된 기타 단계, 예컨대 방전 단계, 클리닝 단계, 재순환 단계 및 제어 단계를 포함한다.
- [0314] 본 발명의 화상 형성 장치는 정전 잠상 지지체, 정전 잠상 형성 유닛, 현상 유닛, 전사 유닛, 정착 유닛 및 필요할 경우 적절하게 선택된 기타 유닛, 예컨대 방전 유닛, 클리닝 유닛, 재순환 유닛 및 제어 유닛을 포함한다.
- [0315] 정전 잠상의 형성 단계는 정전 잠상 지지체의 위에 정전 잠상을 형성하는 것이며, 대전 단계 및 노광 단계를 포함한다.
- [0316] 예를 들면 정전 잠상 지지체(때때로 "전자사진용 감광체", "감광체" 또는 "정전 잠상 지지체"로 지칭함)의 물질, 형상, 구조 또는 크기는 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 공지된 것으로부터 적절하게 선택될 수 있으며, 정전 잠상 지지체는 드럼 형상을 갖는 것이 바람직하다. 정전 잠상 지지체의 소재로는 무기 감광체, 예컨대 무정형 실리콘 및 셀레늄 및 유기 감광체(OPC), 예컨대 폴리실란 및 프탈로폴리메틴을 들 수 있다. 이들 물질 중에서, 무정형 실리콘이 더 긴 작동 수명으로 인하여 바람직하다.
- [0317] 정전 잠상은 예를 들면 정전 잠상 지지체의 표면을 균일하게 대전시키고, 화상에 따라 노광시켜 형성될 수 있으며, 이는 정전 잠상 형성 유닛 내에서 실시될 수 있다.
- [0318] 정전 잠상 형성 유닛은 적어도 정전 잠상 지지체의 표면을 균일하게 대전시키는 대전기(대전 유닛) 및 정전 잠



상 지지체의 표면을 화상에 따라 노광시키는 노광 장치(노광 유닛)를 포함한다.

- [0319] 대전은 예를 들면 대전기를 사용하여 정전 잠상 지지체의 표면에 전압을 인가하여 실시될 수 있다.
- [0320] 대전기는 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 전도성 또는 반-전도성 롤러, 브러쉬, 필름 또는 고무 블레이드 및 비접촉 대전기가 장착된 공지의 접촉 대전기, 코로나 방전, 예컨대 코로트론 및 스코로트론을 사용한 비접촉 대전기를 들 수 있다.
- [0321] 대전기는 정전 잠상 지지체와 접촉되거나 또는 접촉되지 않게 배치되고, 직류 및 교류 전압이 중첩 인가되어 정전 잠상 지지체의 표면을 대전시키는 것이 바람직하다.
- [0322] 추가로, 대전기가 정전 잠상 지지체에 갭 테이블을 통하여 비접촉으로 근접 배치된 대전 롤러이고, 직류 및 교류 전압이 중첩 인가되어 정전 잠상 지지체의 표면을 대전시키는 것이 바람직하다.
- [0323] 노광은 예를 들면 노광 장치를 사용하여 정전 잠상 지지체의 표면을 화상에 따라 노광시켜 수행될 수 있다.
- [0324] 노광 장치는 대전기에 의하여 대전된 정전 잠상 지지체의 표면에서 화상에 따라 노광될 수 있다면 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 노광 장치의 예로는 복사 광학계, 로드 렌즈 어레이계, 레이저 광학계 및 액정 셔터 광학계를 들 수 있다.
- [0325] 본 발명에서, 정전 잠상 지지체를 배면으로부터 화상에 따라 노광시키는 역노광 방법을 채택할 수 있다.
- [0326] -현상 단계 및 현상 유닛-
- [0327] 현상 단계는 본 발명의 토너 또는 현상제를 사용하여 정전 잠상을 현상하여 가시 화상을 형성하는 것이다.
- [0328] 가시 화상은 예를 들면 본 발명의 토너 또는 현상제를 사용하여 정전 잠상을 현상하여 형성될 수 있으며, 이는 현상 유닛에 의하여 실시될 수 있다.
- [0329] 현상 유닛은 본 발명의 토너 또는 현상제를 사용하여 화상을 현상시킬 수 있다면 구체적으로 한정되지 않으며, 공지의 현상 유닛으로부터 적절하게 선택될 수 있다. 예를 들면 바람직한 현상 유닛은 본 발명의 토너 또는 현상제를 함유하며, 현상제를 정전 잠상에 접촉식 또는 비접촉식으로 부여할 수 있는 현상 장치를 포함한다.
- [0330] 현상 장치는 건식 또는 습식일 수 있으며, 또한 단색 또는 다색용일 수 있다. 바람직한 예로서, 현상 장치는 현상제를 마찰 및 교반시켜 대전시키는 진탕기 및, 회전 가능한 자성 롤러를 갖는다.
- [0331] 현상 장치에서, 토너 및 캐리어는 예를 들면 함께 혼합 및 교반할 수 있다. 토너는 마찰에 의하여 대전시키고, 회전하는 자성 롤러의 표면에서 자석 브러쉬를 형성한다. 자성 롤러는 정전 잠상 지지체(감광체)의 부근에서 정렬되므로, 자성 롤러의 표면에 형성된 자성 브러쉬를 구성하는 토너의 일부는 전기적 인력으로 인하여 정전 잠상 지지체(감광체)의 표면을 향하여 이동한다. 그 결과, 정전 잠상은 토너의 사용에 의하여 현상되며, 가시 토너 상은 정전 잠상 지지체(감광체)의 표면에 형성된다.
- [0332] -전사 단계 및 전사 유닛-
- [0333] 전사 단계는 가시 화상을 기록 매체에 전사시키는 것이다. 전사 단계는 가시 화상을 중간 전사체에 1차 전사시킨 후, 가시 화상을 중간 전사체로부터 기록 매체로 2차 전사시키도록 실시되는 것이 바람직하며, 2색 이상의 토너, 바람직하게는 풀 컬러 토너를 사용하며, 전사 단계는 가시 화상이 중간 전사체에 전사되어 복합 전사 화상을 형성하는 제1의 전사 단계 및, 복합 전사된 상을 기록 매체에 전사시키는 제2의 전사 단계에 의하여 실시된다.
- [0334] 가시 화상의 전사는 전사-대전 장치를 사용하여 정전 잠상 지지체(감광체)를 대전시켜 수행될 수 있으며, 이는 전사 유닛에 의하여 실시될 수 있다. 전사 유닛은 가시 화상을 중간 전사체로 전사시켜 복합 전사된 상을 형성하는 1차 전사 유닛 및, 복합 전사된 상을 기록 매체에 전사시키는 2차 전사 유닛을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0335] 중간 전사체는 구체적으로 한정되지 않으며, 공지의 전사체로부터 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있으며, 바람직한 예로는 전사 벨트를 들 수 있다.
- [0336] 전사 유닛(1차 전사 유닛 및 2차 전사 유닛)은 적어도 정전 잠상 지지체(감광체) 위에 형성된 가시 화상을 기록 매체쪽으로 박리 대전시키는 전사 장치를 포함하는 것이 바람직하다. 전사 유닛은 1개 또는 복수개 존재할 수 있다.
- [0337] 전사 장치의 예로는 코로나 방전에 기초한 코로나 전사 장치, 전사 벨트, 전사 롤러, 가압 전사 롤러 및 접촉



전사 장치를 들 수 있다.

- [0338] 또한, 기록 매체는 구체적으로 한정되지 않으며, 공지의 기록 매체(기록지)로부터 적절하게 선택될 수 있다.
- [0339] 정착 단계는 정착 유닛을 사용하여 기록 매체에 전사된 가시 화상을 정착시키는 것이다. 정착은 각각의 색에 대하여 기록 매체에 전사시킬 때마다 실시될 수 있거나 또는 모든 색을 적층시킨 후 동시에 실시될 수 있다.
- [0340] 정착 유닛은 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있으며, 공지의 가열 및 가압 유닛인 것이 바람직하다. 그의 예로는 가열 롤러 및 가압 롤러의 조합 및 가열 롤러, 가압 롤러 및 이음매가 없는 벨트의 조합을 들 수 있다.
- [0341] 바람직한 구체예에서, 정착 유닛은 가열기를 갖는 가열체, 가열체와 접촉하는 필름 및, 필름을 통하여 가열체와 압접하는 가압 부재를 포함하며, 필름과 가압 부재의 사이에서 기록 매체를 통과시키면서 기록 매체에 미정착 화상을 정착시키는 가열 정착 유닛이다. 가열 및 가압 유닛에서의 가열 온도는 바람직하게는 80℃ 내지 200℃이다.
- [0342] 게다가, 본 발명에서, 공지의 광학 정착 유닛은 목적에 따라 정착 단계 및 정착 유닛과 함께 또는 그 대신에 사용할 수 있다.
- [0343] 제전 단계는 정전 잠상 지지체에 대하여 방전 바이어스를 인가하여 제전 유닛에 의하여 실시할 수 있는 것이다.
- [0344] 제전 유닛은 정전 잠상 지지체에 대하여 방전 바이어스를 인가할 수 있다면 구체적으로 한정되지 않으며, 공지의 것으로부터 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 제전 램프를 들 수 있다.
- [0345] 클리닝 단계는 정전 잠상 지지체 위의 잔류 토너가 제거되는 것이며, 클리닝 유닛에 의하여 실시될 수 있다.
- [0346] 클리닝 유닛은 정전 잠상 지지체 위의 잔류 토너를 제거할 수 있다면 구체적으로 한정되지 않으며, 공지의 것으로부터 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 자기 브러쉬 클리너, 정전 브러쉬 클리너, 자기 롤러 클리너, 블레이드 클리너, 브러쉬 클리너 및 웹 클리너를 들 수 있다.
- [0347] 재순환 단계는 클리닝 단계에서 제거된 토너를 현상에 사용하기 위하여 재순환시키는 것이며, 이는 재순환 유닛에 의하여 실시될 수 있다.
- [0348] 재순환 유닛은 구체적으로 한정되지 않으며, 공지의 수송 유닛으로부터 구성될 수 있다.
- [0349] 제어 단계는 각각의 프로세스를 제어하는 것이며, 이는 제어 유닛에 의하여 실시될 수 있는 것이 바람직하다.
- [0350] 제어 유닛은 각각의 유닛의 성능을 제어할 수 있다면 구체적으로 한정되지 않으며, 의도한 목적에 의존하여 적절하게 선택될 수 있다. 그의 예로는 기기, 예컨대 시퀀서 또는 컴퓨터를 들 수 있다.
- [0351] 본 발명의 화상 형성 장치를 사용한 화상 형성 방법의 구체예는 도 5를 참조하여 기재될 것이다. 도 5에 도시된 화상 형성 장치(100)는 정전 잠상 지지체로서 감광체 드럼(10)(이하, "감광체(10)"로 지칭함), 대전 유닛으로서 대전 롤러(20), 노광 유닛으로서 노광 장치(30), 현상 유닛으로서 현상 장치(40), 중간 전사체(50), 클리닝 블레이드를 갖는 클리닝 수단으로서 클리닝 장치(60) 및 제전 유닛으로서 제전 램프(70)가 장착된다.
- [0352] 중간 전사체(50)는 이음매가 없는 벨트이며, 그의 내측에 배치된 3개의 롤러(51)의 위에 연장되며, 도 5에서 화살표 방향으로 이동 가능하도록 설계된다. 3개의 롤러(51)의 일부는 중간 전사체(50)로 소정의 전사 바이어스(1차 전사 바이어스)를 인가할 수 있는 전사 바이어스 롤러로서 작용한다. 중간 전사체를 위한 클리닝 블레이드(90)는 중간 전사체(50)의 부근에 배치되며, 기록 매체(95)에 가시 화상(토너 화상)을 전사(2차 전사)하기 위한 전사 바이어스를 인가할 수 있는 전사 유닛으로서 전사 롤러(80)가 중간 전사체(50)와 대향하여 배치되어 있다. 중간 전사체(50)의 주위 부위에는 중간 전사 벨트(50) 위에서 가시 화상에 전하를 공급하기 위한 코로나 대전기(58)가 감광체(10) 및 중간 전사체(50)의 접촉 부위와 중간 전사체(50) 및 기록 매체(95)의 접촉 부위 사이에서 중간 전사체(50)의 회전 방향으로 배치된다.
- [0353] 현상 장치(40)는 현상제 캐리어로서 현상 벨트(41)와 현상 벨트(41)의 주위 부위에 함께 배치된 블랙 현상 장치(45K), 옐로우 현상 장치(45Y), 마젠타 현상 장치(45M) 및 시안 현상 장치(45C)로 구조된다. 블랙 현상 장치(45K)에는 현상제 수용부(42K), 현상제 공급 롤러(43K) 및 현상 롤러(44K)가 장착된다. 옐로우 현상 장치(45Y)에는 현상제 수용부(42Y), 현상제 공급 롤러(43Y) 및 현상 롤러(44Y)가 장착된다. 마젠타 현상 장치(45M)는 현상제 수용부(42M), 현상제 공급 롤러(43M) 및 현상 롤러(44M)가 장착된다. 시안 현상 장치(45C)는 현상제 수용부(42C), 현상제 공급 롤러(43C) 및 현상 롤러(44C)가 장착된다. 현상 벨트(41)는 이음매가 없는 벨트이고, 복

수의 벨트 롤러 사이에서 회전 가능하게 연장되며, 현상 벨트(41)의 일부는 감광체(10)와 접촉된다.

- [0354] 예를 들면 대전 롤러(20)는 도 5에 도시된 화상 형성 장치(100)에서 감광체(10)를 고르게 대전시킨다. 노광 장치(30)는 감광체(10)에 화상에 따라 노광되고, 정전 잠상을 형성한다. 그후, 감광체 드럼(10) 위에 형성된 정전 잠상은 현상 장치(40)로부터 공급된 토너로 현상되어 가시 화상(토너 화상)을 형성한다. 그후, 가시 화상(토너 화상)은 롤러(51)로부터 인가된 전압에 의하여 중간 전사체(50)에서 전사(1차 전사)되고, 전사지(95)의 위에 전사(2차 전사)된다. 그 결과, 전사 화상은 전사지(95) 위에 형성된다. 감광체(10) 위의 잔류 토너는 클리닝 장치(60)에 의하여 제거되며, 감광체(10)의 위의 대전은 제전 램프(70)에 의하여 일시적으로 제거된다.
- [0355] 화상 형성 장치에 의하여 수행된 본 발명에 따른 화상 형성 방법을 실시하는 또다른 구체예는 도 6에 관하여 기재될 것이다. 도 6에 도시된 화상 형성 장치(100)는 현상 벨트(41)가 장착되지 않고 그리고 블랙 현상 장치(45K), 옐로우 현상 장치(45Y), 마젠타 현상 장치(45M) 및 시안 현상 장치(45C)가 감광체(10)와 직접 대면하는 주위 부위에 배치된 것을 제외하고 도 5에 도시된 화상 형성 장치(100)와 동일한 구조를 가지며, 도 5에 도시된 화상 형성 장치(100)와 동일한 효과를 달성한다. 도 6에 사용된 도면 부호는 도 5에 사용된 것에 해당한다.
- [0356] 본 발명에 따른 화상 형성 방법을 실시하기 위한 여전히 또다른 구체예는 도 7을 참조하여 기재될 것이다. 도 7에 도시된 탠덤 화상 형성 장치는 탠덤 컬러-화상-형성 장치이다. 탠덤 화상 형성 장치는 복사 장치 본체(150), 급지 테이블(200), 스캐너(300) 및 원고 자동 수송 장치(ADF)(400)를 포함한다.
- [0357] 복사 장치 본체(150)는 그의 중앙 부분에서 이음매가 없는 벨트 중간 전사체(50)를 포함한다. 중간 전사체(50)는 지지 롤러(14, 15 및 16)의 주위에 권취되며, 도 7에서 시계 방향으로 회전하도록 구성된다. 지지 롤러(15)에 이웃한 중간 전사체(50)를 위한 클리닝 장치(17)가 배치된다. 클리닝 장치(17)는 중간 전사체(50) 위에서 잔류 토너를 제거할 수 있다. 지지 롤러(14 및 15)의 주위에 권취된 중간 전사체(50)의 위에서 옐로우, 시안, 마젠타 및 블랙의 4개의 화상 형성 유닛(18)은 중간 전사체(50)의 이송 방향과 평행하게 배열되어 탠덤 현상 장치(120)를 구성한다. 또한, 탠덤 현상 장치(120)의 부근에는 노광 장치(21)가 배치된다. 2차 전사 장치(22)는 탠덤 현상 장치(120)가 배치된 중간 전사체(50)의 반대쪽에 배치된다. 2차 전사 장치(22)는 한쌍의 롤러(23)의 주위에 권취된 이음매가 없는 벨트의 2차 전사 벨트(24)를 포함한다. 2차 전사 장치(22)는 2차 전사 벨트(24)의 위에서 이송되는 기록 매체(전사지)가 중간 전사체(50)와 접촉하도록 구성된다. 2차 전사 장치(22)의 부근에는 정착 장치(25)가 배치된다. 정착 장치(25)는 이음매가 없는 벨트인 정착 벨트(26) 및 정착 벨트(26)에 대하여 접촉하도록 배치된 가압 롤러(27)를 포함한다.
- [0358] 탠덤 화상 형성 장치에서, 시트 반전 장치(28)는 2차 전사 장치(22) 및 정착 장치(25)에 이웃하게 배치된다. 시트 반전 장치(28)는 전사지를 역전시켜 전사지의 양면에 화상을 형성하도록 구성된다.
- [0359] 풀 컬러 화상(컬러 복사)은 하기 방식으로 탠덤 현상 장치(120)에 의하여 형성된다. 초기에, 원고는 원고 자동 수송 장치(ADF)(400)의 원고대(130)에 배치된다. 대안으로, 원고 자동 수송 장치(400)를 열고, 원고를 스캐너(300)의 콘택트 유리(32)의 위에 놓고, 원고 자동 수송 장치(400)를 닫아서 원고를 누른다.
- [0360] 스타트 스위치(도시하지 않음)를 누를 때, 원고 자동 수송 장치(400)의 위에 둔 원고를 콘택트 유리(32)로 이동시킨다. 원고가 초기에 콘택트 유리(32)에 위치할 경우, 스캐너(300)가 즉시 구동되어 제1주행체(33) 및 제2주행체(34)를 작동시킨다. 광이 제1주행체(33)의 광원으로부터 원고로 가해지고, 원고로부터 반사된 광은 제2주행체(34)를 향하여 더 반사된다. 반사된 광은 제2주행체(34)의 거울에 의하여 더 반사되고, 화상 형성 렌즈(35)를 통하여 읽기 센서(36)로 통과되어 컬러 원고(컬러 화상)를 읽는다. 읽은 컬러 화상은 블랙, 옐로우, 마젠타 및 시안의 화상 정보가 된다.
- [0361] 각각의 블랙, 옐로우, 마젠타 및 시안 화상 정보는 탠덤 현상 장치(120)의 각각의 화상 형성 유닛(18)(블랙 화상 형성 유닛, 옐로우 화상 형성 유닛, 마젠타 화상 형성 유닛 및 시안 화상 형성 유닛)으로 전송된 후, 블랙, 옐로우, 마젠타 및 시안의 토너 화상을 각각의 화상 형성 유닛(18)내에서 별도로 형성한다. 도 8에 도시한 바와 같이, 탠덤 현상 장치(120)의 각각의 화상 형성 유닛(18)(블랙 화상 형성 유닛, 옐로우 화상 형성 유닛, 마젠타 화상 형성 유닛 및 시안 화상 형성 유닛)에 관하여 정전 잠상 지지체(10)(블랙용 정전 잠상 지지체(10K), 옐로우용 정전 잠상 지지체(10Y), 마젠타용 정전 잠상 지지체(10M) 및 시안용 정전 잠상 지지체(10C), 정전 잠상 지지체(10)를 균일하게 대전시키는 대전기(160), 각각의 컬러 화상 정보에 기초하여 정전 잠상 지지체(10)를 노광(도 8의 L)시켜 정전 잠상 지지체(10) 위의 각각의 컬러 화상에 해당하는 정전 잠상을 형성하는 노광 장치, 정전 잠상을 해당 컬러 토너(블랙 토너, 옐로우 토너, 마젠타 토너 및 시안 토너)로 현상시켜 각각의 색상의 토너 화상을 형성하는 현상 유닛(61), 토너 화상을 중간 전사체(50)로 전사시키는 전사 대전기(62), 클리닝 장치(63)

및 제전 장치(64)가 배치된다. 따라서, 각각의 단색 화상(블랙 화상, 옐로우 화상, 마젠타 화상 및 시안 화상)이 해당 컬러 화상 정보에 기초하여 형성될 수 있다. 그리하여 얻은 블랙용 정전 잠상 지지체(10K) 위에 형성된 블랙 토너 화상, 옐로우용 정전 잠상 지지체(10Y) 위에 형성된 옐로우 토너 화상, 마젠타용 정전 잠상 지지체(10M) 위에 형성된 마젠타 토너 화상 및 시안용 정전 잠상 지지체(10C) 위에 형성된 시안 토너 화상을 지지 롤러(14, 15 및 16)에 의하여 회전되는 중간 전사체(50) 위에 순차적으로 전사(1차 전사)시킨다. 이들 토너 화상은 중간 전사체(50) 위에서 중첩되어 복합 컬러 화상(컬러 전사된 화상)을 형성한다.

[0362] 급지 테이블(200)의 급지 롤러(142) 중 하나는 선택적으로 회전되며, 복사지(기록지)는 페이퍼 뱅크(143)내의 복수의 급지 카세트(144) 중 하나로부터 배출되고, 분리 롤러(145)에 의하여 하나씩 급지로(146)로 분리되고, 수송 롤러(147)에 의하여 복사 장치 본체(150)내의 급지로(148)로 수송하고, 레지스트 롤러(49)에 대하여 충돌시킨다. 대안으로, 급지 롤러(142) 중 하나를 회전시켜 시트(기록지)를 수송 급지 트레이(54)로부터 배출시키고, 시트를 분리 롤러(145)에 의하여 하나씩 급지로(53)로 분리하고, 하나씩 수송한 후, 레지스트 롤러(49)에 충돌시킨다. 레지스트 롤러(49)는 일반적으로 접지되어 있으나, 시트의 지분을 제거하기 위하여 바이어스가 인가될 수 있다는 점에 유의한다. 중간 전사체(50)의 위에 복합 컬러 화상(컬러 전사된 화상)의 이동과 동시에 레지스트 롤러(49)를 회전시켜 시트(기록지)를 중간 전사체(50) 및 2차 전사 유닛(22) 사이로 수송하고, 복합 컬러 화상을 2차 전사 유닛(22)의 작용에 의하여 시트(기록지)에 전사(2차 전사)시킨다. 토너 화상의 전사 후, 중간 전사체(50) 위의 잔류 토너를 중간 전사체를 위한 클리닝 장치(17)에 의하여 세정한다.

[0363] 컬러 화상이 전사된 시트(기록지)를 2차 전사 유닛(22)에 의하여 정착 장치(25)로 수송하고, 정착 장치(25)에서 열 및 압력을 가하여 복합 컬러 화상(색상 전사된 화상)을 시트(기록지)에 정착시킨다. 그후, 시트(기록지)는 스위치 블레이드(55)의 작용에 의하여 그의 방향을 변경시키며, 배출 롤러(56)에 의하여 배출시키고, 배출 트레이(57)의 위에 적층시킨다. 대안으로, 시트는 스위치 블레이드(55)의 작용에 의하여 그의 방향을 시트 반전 장치(28)로 변경시키고, 다시 전사 위치로 수송하고, 그의 이면에서 화상 형성시킨다. 그후, 그의 양면에서 화상을 지지하는 시트를 배출 롤러(56)의 도움으로 배출시키고, 배출 트레이(57)의 위에 적층시킨다.

[0364] 실시예

[0365] 본 발명은 이하에서 실시예 및 비교예에 의하여 구체적으로 기재될 것이다. 특히 실시예에서 단위 "부(들)"는 "중량부(들)"을 의미한다.

[0366] 실시예 및 비교예에 사용된 성분의 성질에 대한 측정 방법

[0367] 분자량의 측정

[0368] 장치: GPC(토소 코포레이션 제품)

[0369] 검출기: RI

[0370] 측정 온도: 40℃

[0371] 이동상: 테트라히드로푸란

[0372] 유속: 0.45 ml/min

[0373] 분자량 Mn 및 Mw는 각각 공지의 분자량을 갖는 폴리스티렌 샘플로 생성된 검정 곡선을 표준으로 사용하는 GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의하여 측정한 수평균 분자량 및 중량 평균 분자량이다.

[0374] 유리 전이 온도(Tg)의 측정

[0375] 장치: DSC(Q2000, 티에이 인스트루먼트 제품)

[0376] 5 mg 내지 10 mg의 샘플을 개폐가 용이한 알루미늄 팬에 넣은 후, 하기 측정 플로우로 처리하였다:

[0377] 제1가열: 30℃ 내지 220℃, 5℃/min, 220℃에 도달된 후, 샘플을 220℃에서 1 분 동안 유지하고;

[0378] 냉각: 온도 제어 없이 샘플을 -60℃로 쿨링시키고, -60℃에 도달 후, 샘플을 -60℃에서 1 분 동안 유지하며; 및

[0379] 제2가열: -60℃ 내지 180℃, 5℃/min.

[0380] ASTM D3418/82에 기재된 방법에 의한 미드-포인트법으로 유리 전이 온도를 제2가열에서 얻은 열분석도로부터 측정하고, 평가하였다.

- [0381] 최대 페레 직경의 평균의 측정
- [0382] 장치: AFM(MFP-3D, 아사일럼 테크놀로지 컴파니, 리미티드 제품)
- [0383] · 칸틸레버: OMCL-AC240TS-C3
- [0384] · 목표 진폭: 0.5 V
- [0385] · 목표 비율: -5%
- [0386] · 진폭 설정점: 315 mV
- [0387] · 주사율: 1 Hz
- [0388] · 주사 포인트: 256×256
- [0389] · 주사각: 0°
- [0390] 결착 수지의 블록을 하기 조건하에서 울트라마이크로톰인 울트라컷 UCT(라이카 제품)으로 절단하고, 절단된 조각을 관찰하였다:
- [0391] · 절삭 두께: 60 nm
- [0392] · 절삭 속도: 0.4 mm/sec
- [0393] · 다이아몬드 나이프(울트라 소닉 35° ) 사용
- [0394] 얻은 AFM 위상 화상은 위상 화상의 위상차의 최대값 및 최소값 사이의 중간값에 기초하여 이진화시켜 이진화 화상을 생성하였다. 10점의 화상을 300 nm×300 nm 면적의 이진화 화상으로부터 선택하고, 제1화소로 형성된 제1 위상차 영역 중 30점을 최대 페레 직경이 감소되는 순서로 선택하며, 즉 선택된 30점의 제1위상차 영역의 최대 페레 직경은 최대값으로부터 30번째 최대값으로 하였다. 그후, 이들 최대값으로부터 30번째 최대값인 최대 페레 직경의 평균을 구하여 최대 페레 직경의 평균을 얻었다.
- [0395] 제조예 1
- [0396] 결착 수지 1의 합성
- [0397] 응축기, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 300 ml 반응 용기에 알콜 성분 및 산 성분을 표 1에 제시된 비율로 시약 전체 양이 250 g이 되도록 가하였다. 게다가, 티타늄 테트라이소프로폭시드(수지 성분에 대하여 1,000 ppm)를 또한 반응 용기에 중합 촉매로서 넣었다. 질소 흐름하에서, 생성된 혼합물을 200℃로 약 4 시간 동안 가열한 후, 230℃로 2 시간 동안 가열하여 유출 성분이 형성되지 않을 때까지 반응을 실시하였다. 그후, 반응 혼합물을 10 mmHg 내지 15 mmHg의 감압하에서 5 시간 동안 추가로 반응되도록 하여 [폴리에스테르 개시제 1]을 얻었다.
- [0398] 얻은 [폴리에스테르 개시제 1]의 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg를 표 2에 제시한다.
- [0399] 그 다음, [폴리에스테르 개시제 1], L-락티드 및 D-락티드를 온도계 및 교반기가 장착된 오토클레이브 반응 용기에 표 2에 제시된 비율로 넣었다. 게다가, 테레프탈산티타늄을 생성된 혼합물에 그의 최종 농도가 1 질량%가 되는 양으로 첨가하였다. 오토클레이브 반응 용기를 질소로 퍼징한 후, 혼합물이 160℃에서 6 시간 동안 중합되도록 하여 [결착 수지 1]를 합성하였다. 얻은 [결착 수지 1]의 중량 평균 분자량 Mw, 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg는 표 6-1에 제시한다.
- [0400] 제조예 2
- [0401] 결착 수지 2의 합성
- [0402] [결착 수지 2]는 투입한 [폴리에스테르 개시제 1]의 양을 표 2에 제시한 양으로 변경한 것을 제외하고 제조예 1과 동일한 방식으로 합성하였다. 얻은 [결착 수지 2]의 중량 평균 분자량 Mw, 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg는 표 6-1에 제시한다.
- [0403] [제조예 3]
- [0404] (결착 수지 3의 합성)
- [0405] [결착 수지 3]은 투입한 [폴리에스테르 개시제 1]의 양을 표 2에 제시한 양으로 변경한 것을 제외하고 제조예 1과 동일한 방식으로 합성하였다. 얻은 [결착 수지 3]의 중량 평균 분자량 Mw, 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이

온도 Tg는 표 6-1에 제시한다.

[0406] 제조예 4

[0407] 결착 수지 4의 합성

[0408] 응축기, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 300 ml 반응 용기에 알콜 성분 및 산 성분을 표 1에 제시된 비율로 시약 전체 양이 250 g이 되도록 가하였다. 게다가, 티타늄 테트라이소프로폭시드(수지 성분에 대하여 1,000 ppm)를 또한 반응 용기에 중합 촉매로서 넣었다. 질소 흐름하에서, 생성된 혼합물을 200℃로 약 4 시간 동안 가열한 후, 230℃로 2 시간 동안 가열하여 유출 성분이 형성되지 않을 때까지 반응을 실시하였다. 그 후, 반응 혼합물을 10 mmHg 내지 15 mmHg의 감압하에서 5 시간 동안 추가로 반응되도록 하여 [폴리에스테르 개시제 2]를 얻었다.

[0409] 얻은 [폴리에스테르 개시제 2]의 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg는 표 2에 제시한다.

[0410] 그 다음, [폴리에스테르 개시제 2], L-락티드 및 D-락티드를 온도계 및 교반기가 장착된 오토클레이브 반응 용기에 표 2에 제시된 비율로 넣었다. 게다가, 테레프탈산티타늄을 생성된 혼합물에 그의 최종 농도가 1 질량%가 되는 양으로 첨가하였다. 오토클레이브 반응 용기를 질소로 퍼징한 후, 혼합물이 160℃에서 6 시간 동안 중합되도록 하여 [결착 수지 4]를 합성하였다. 얻은 [결착 수지 4]의 중량 평균 분자량 Mw, 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg는 표 6-1에 제시한다.

[0411] 제조예 5

[0412] 결착 수지 5의 합성

[0413] 응축기, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 300 ml 반응 용기에 알콜 성분 및 산 성분을 표 1에 제시된 비율로 시약 전체 양이 250 g이 되도록 가하였다. 게다가, 티타늄 테트라이소프로폭시드(수지 성분에 대하여 1,000 ppm)를 또한 반응 용기에 중합 촉매로서 넣었다. 질소 흐름하에서, 생성된 혼합물을 200℃로 약 4 시간 동안 가열한 후, 230℃로 2 시간 동안 가열하여 유출 성분이 형성되지 않을 때까지 반응을 실시하였다. 그 후, 반응 혼합물을 10 mmHg 내지 15 mmHg의 감압하에서 5 시간 동안 추가로 반응되도록 하여 [폴리에스테르 개시제 3]을 얻었다.

[0414] 얻은 [폴리에스테르 개시제 3]의 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg는 표 2에 제시한다.

[0415] 그 다음, [폴리에스테르 개시제 3], L-락티드 및 D-락티드를 온도계 및 교반기가 장착된 오토클레이브 반응 용기에 표 2에 제시된 비율로 넣었다. 게다가, 테레프탈산티타늄을 생성된 혼합물에 그의 최종 농도가 1 질량%가 되는 양으로 첨가하였다. 오토클레이브 반응 용기를 질소로 퍼징한 후, 혼합물이 160℃에서 6 시간 동안 중합되도록 하여 [결착 수지 5]를 합성하였다. 얻은 [결착 수지 5]의 중량 평균 분자량 Mw, 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg는 표 6-1에 제시한다.

[0416] 제조예 6

[0417] 결착 수지 6의 합성

[0418] 응축기, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 300 ml 반응 용기에 알콜 성분 및 산 성분을 표 1에 제시된 비율로 시약 전체 양이 250 g이 되도록 가하였다. 게다가, 티타늄 테트라이소프로폭시드(수지 성분에 대하여 1,000 ppm)를 또한 반응 용기에 중합 촉매로서 넣었다. 질소 흐름하에서, 생성된 혼합물을 200℃로 약 4 시간 동안 가열한 후, 230℃로 2 시간 동안 가열하여 유출 성분이 형성되지 않을 때까지 반응을 실시하였다. 그 후, 반응 혼합물을 10 mmHg 내지 15 mmHg의 감압하에서 5 시간 동안 추가로 반응되도록 하여 [폴리에스테르 개시제 4]를 얻었다.

[0419] 얻은 [폴리에스테르 개시제 4]의 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg는 표 2에 제시한다.

[0420] 그 다음, [폴리에스테르 개시제 4], L-락티드 및 D-락티드를 온도계 및 교반기가 장착된 오토클레이브 반응 용기에 표 2에 제시된 비율로 넣었다. 게다가, 테레프탈산티타늄을 생성된 혼합물에 그의 최종 농도가 1 질량%가 되는 양으로 첨가하였다. 오토클레이브 반응 용기를 질소로 퍼징한 후, 혼합물이 160℃에서 6 시간 동안 중합되도록 하여 [결착 수지 6]를 합성하였다. 얻은 [결착 수지 6]의 중량 평균 분자량 Mw, 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg는 표 6-1에 제시한다.

[0421] 제조예 7

[0422] 결착 수지 7의 합성

[0423] 개시제로서 작용하는 폴리에스테르 폴리올(스미토모 바이엘 우레탄 컴파니, 리미티드(Sumitomo Bayer Urethane



Co., Ltd.)의 제품, 데스모펜(DESMOPHEN) 1652, 수평균 분자량: 약 1,100, 히드록실값: 53 mgKOH/g), L-락티드 및 D-락티드를 온도계 및 교반기가 장착된 오토클레이브 반응 용기에 표 2에 제시된 비율로 넣었다. 게다가, 테레프탈산티타늄을 생성된 혼합물에 그의 최종 농도가 1 질량%가 되는 양으로 첨가하였다. 오토클레이브 반응 용기를 질소로 퍼징한 후, 혼합물이 160℃에서 6 시간 동안 중합되도록 하여 [결착 수치 7]을 합성하였다. 얻은 [결착 수치 7]의 중량 평균 분자량 Mw, 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg는 표 6-1에 제시한다.

[0424] 제조예 8

[0425] 결착 수치 8의 합성

[0426] 개시제로서 작용하는 폴리테트라메틸렌 글리콜(듀폰 컴파니, 리미티드(DuPont Co., Ltd.)의 제품, 테라탄(TERATHANE) 2000, 수평균 분자량: 약 2,000), L-락티드 및 D-락티드를 온도계 및 교반기가 장착된 오토클레이브 반응 용기에 표 2에 제시된 비율로 넣었다. 게다가, 테레프탈산티타늄을 생성된 혼합물에 그의 최종 농도가 1 질량%가 되는 양으로 첨가하였다. 오토클레이브 반응 용기를 질소로 퍼징한 후, 혼합물이 160℃에서 6 시간 동안 중합되도록 하여 [결착 수치 8]을 합성하였다. 얻은 [결착 수치 8]의 중량 평균 분자량 Mw, 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg는 표 6-1에 제시한다.

[0427] 제조예 9

[0428] 결착 수치 9의 합성

[0429] 개시제로서 작용하는 폴리에스테르 폴리올(스미토모 바이엘 우레탄 컴파니, 리미티드의 제품, 데스모펜 1200, 수평균 분자량: 약 1,000, 히드록실값: 165 mgKOH/g), L-락티드 및 D-락티드를 온도계 및 교반기가 장착된 오토클레이브 반응 용기에 표 2에 제시된 비율로 넣었다. 게다가, 테레프탈산티타늄을 생성된 혼합물에 그의 최종 농도가 1 질량%가 되는 양으로 첨가하였다. 오토클레이브 반응 용기를 질소로 퍼징한 후, 혼합물이 160℃에서 6 시간 동안 중합되도록 하여 [결착 수치 9]를 합성하였다. 얻은 [결착 수치 9]의 중량 평균 분자량 Mw, 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg는 표 6-1에 제시한다.

[0430] 제조예 10

[0431] 결착 수치 10의 합성

[0432] 응축기, 교반기 및 질소 도입관이 장착된 300 ml 반응 용기에 알콜 성분 및 산 성분을 표 1에 제시된 비율로 시약 전체 양이 250 g이 되도록 가하였다. 게다가, 티타늄 테트라이소프로폭시드(수지 성분에 대하여 1,000 ppm)를 또한 반응 용기에 중합 촉매로서 넣었다. 질소 흐름하에서, 생성된 혼합물을 200℃로 약 4 시간 동안 가열한 후, 230℃로 2 시간 동안 가열하여 유출 성분이 형성되지 않을 때까지 반응을 실시하였다. 그후, 반응 혼합물을 10 mmHg 내지 15 mmHg의 감압하에서 5 시간 동안 추가로 반응되도록 하여 [폴리에스테르 개시제 5]를 얻었다.

[0433] 얻은 [폴리에스테르 개시제 5]의 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg를 표 2에 제시한다.

[0434] 그 다음, [폴리에스테르 개시제 5], L-락티드 및 D-락티드를 온도계 및 교반기가 장착된 오토클레이브 반응 용기에 표 2에 제시된 비율로 넣었다. 게다가, 테레프탈산티타늄을 생성된 혼합물에 그의 최종 농도가 1 질량%가 되는 양으로 첨가하였다. 오토클레이브 반응 용기를 질소로 퍼징한 후, 혼합물이 160℃에서 6 시간 동안 중합되도록 하여 [결착 수치 10]을 합성하였다. 얻은 [결착 수치 10]의 중량 평균 분자량 Mw, 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg는 표 6-1에 제시한다.

[0435] 제조예 11

[0436] 결착 수치 11의 합성

[0437] 43.8 부의 1,2-프로필렌 글리콜, 44.8 부의 테레프탈산 디메틸 에스테르, 11.2 부의 아디프산 및 0.2 부의 테트라부톡시타타나이트를 (축합 촉매로서) 냉각 파이프, 교반기 및 질소 투입관이 장착된 반응 용기에 넣고, 반응이 8 시간 동안 180℃에서 질소 기체 흐름하에서 밀생하도록 한 후, 반응이 4 시간 동안 230℃에서 반응하도록 하였다. 추가로, 반응을 5 mmHg 내지 20 mmHg의 감압하에서 실시한 후, 연화점이 150℃가 된 후, 반응 생성물을 취출시켰다. 취출된 반응 생성물을 냉각시키고, 분쇄하여 [폴리에스테르 개시제 6]을 얻었다. 얻은 [폴리에스테르 개시제 6]의 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg는 표 2에 제시한다.

[0438] 그후, [폴리에스테르 개시제 6], L-락티드 및 D-락티드를 온도계 및 교반기가 장착된 오토클레이브 반응 용기에 표 2에 제시된 비율로 넣었다. 게다가, 테레프탈산티타늄을 생성된 혼합물에 그의 최종 농도가 1 질량%가 되는

양으로 첨가하였다. 오토클레이브 반응 용기를 질소로 퍼징한 후, 혼합물이 160℃에서 6 시간 동안 중합되도록 하여 [결착 수지 11]을 합성하였다. 얻은 [결착 수지 11]의 중량 평균 분자량 Mw, 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg는 표 6-1에 제시한다.

[0439] 제조예 12

[0440] 결착 수지 12의 합성

[0441] 개시제로서 작용하는 라우릴 알콜, L-락티드 및 D-락티드를 온도계 및 교반기가 장착된 오토클레이브 반응 용기에 표 2에 제시된 비율로 넣었다. 게다가, 테레프탈산디타늄을 생성된 혼합물에 그의 최종 농도가 1 질량%가 되는 양으로 첨가하였다. 오토클레이브 반응 용기를 질소로 퍼징한 후, 혼합물이 160℃에서 6 시간 동안 중합되도록 하여 [결착 수지 12]를 합성하였다. 얻은 [결착 수지 12]의 중량 평균 분자량 Mw, 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg는 표 6에 제시한다.

[0442] 제조예 13 내지 23

[0443] 결착 수지 b-1 내지 b-11의 합성

[0444] 제조예 13 내지 실시예 22 및 실시예 23의 [결착 수지 b-1] 내지 [결착 수지 b-10] 및 [결착 수지 b-11]은 제조예 1 내지 10 및 12와 동일한 방식으로 각각 합성하였다. 얻은 [폴리에스테르 개시제 1] 내지 [폴리에스테르 개시제 5]의 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg는 표 3에 제시한다. 얻은 [결착 수지 12]의 중량 평균 분자량 Mw, 수평균 분자량 Mn 및 유리 전이 온도 Tg는 표 7-1에 제시한다.

[0445] 각각의 얻은 결착 수지 1 내지 12 및 b-1 내지 b-11은 탭핑 모드 AFM을 사용하여 관찰하여 위상 화상을 얻고, 그후 위상 화상의 위상차의 최대값 및 최소값 사이의 중간값에 기초하여 이진화시키고, 그리하여 이진화 화상을 생성하였다. 결착 수지 1 내지 8, 10, b-1 내지 b-8 및 b-10에서, 더 큰 위상차를 갖는 영역에 해당하는 제1위상차 영역은 더 작은 위상차를 갖는 영역에 해당하는 제2위상차 영역에 분산되는 것으로 밝혀졌다. 그러나, 결착 수지 9, 11 내지 12, b-9 및 b-11에서, 더 큰 위상차의 제1위상차 영역은 더 작은 위상차의 제2위상차 영역 중에 분산되지 않은 것으로 밝혀졌다. 그의 화상에서, 제1위상차 영역은 화상 노이즈 및 유한 도메인으로부터는 구별되지 않으며, 페레 직경은 정의될 수 없다. 더 큰 위상차의 제1위상차 영역은 더 작은 위상차의 제2위상차 영역 중에 분산되는 것으로 밝혀진 결착 수지 1 내지 8, 10, b-1 내지 b-8 및 b-10으로서, 분산 상 중의 더 큰 위상차의 제1위상차 영역의 최대 페레 직경의 평균을 얻었다. 결과를 표 6-1 및 표 7-1에 제시한다.

[0446] 도 1은 탭핑 모드의 AFM으로 측정된 결착 수지 1의 위상 화상이다. 도 2는 위상 화상의 위상차의 최대값 및 최소값 사이의 중간값에 기초하여 이진화된 위상 화상의 이진화 화상이다. 도 3은 탭핑 모드 AFM으로 측정된 결착 수지 9의 위상 화상이다.

[0447]  $(Tg - (TgA \times MA / (MA + MB) + TgB \times MB / (MA + MB)))$ 의 계산

[0448] 값  $(Tg - (TgA \times MA / (MA + MB) + TgB \times MB / (MA + MB)))$ 을 계산하며, 여기서 표 2에 제시한 바와 같이 MA는 L-락티드 및 D-락티드의 총량을 나타내며, TgB는 개시제의 유리 전이 온도를 나타내며, MB는 투입된 개시제의 양을 나타낸다. 특히, TgA는 [결착 수지 12]의 유리 전이 온도를 나타낸다. [결착 수지 12]를 선택하는 이유는 하기와 같다. 구체적으로, 개시제의 양은 [결착 수지 12] 중에서 상당히 낮았으며, 또한 [결착 수지 12]의 분자량은 상당히 낮아서 [결착 수지 12]는 거의 순수한 폴리락트산 수지로서 간주할 수 있다. L/D 비가 동일할 경우, [결착 수지 12]의 유리 전이 온도는 기타 결착 수지의 폴리락트산 단위의 유리 전이 온도에 가까울 수 있다. 결과는 하기 표 6-1 및 표 7-1에 제시한다.

[0449] <표 1>

	알콜 성분 (mol%)		산 성분 (mol%)			OH / COOH 몰비
	3-메틸-1,5-헥산디올	1,3-프로판디올	디메틸 아디페이트	디메틸 테레프탈레이트	트리멜리트산 무수물	
폴리에스테르 개시제 1	100	-	17	80	3	1.3
폴리에스테르 개시제 2	100	-	80	17	3	1.2
폴리에스테르 개시제 3	100	-	18.5	80	1.5	1.3
폴리에스테르 개시제 4	100	-	20	80	0	1.3
폴리에스테르 개시제 5	70	30	80	17	3	1.2

[0450]

[0451] <표 2>

	개시제	개시제의 Mn	개시제의 Tg (°C)	개시제의 비율 (질량%)	L-락티드 (질량%)	D-락티드 (질량%)
결락 수지 1	폴리에스테르 개시제 1	2,800	-22	20	68	12
결락 수지 2	폴리에스테르 개시제 1	2,800	-22	25	63.7	11.3
결락 수지 3	폴리에스테르 개시제 1	2,800	-22	10	76.5	13.5
결락 수지 4	폴리에스테르 개시제 2	2,700	-57	15	72.3	12.7
결락 수지 5	폴리에스테르 개시제 3	2,800	-18	20	68	12
결락 수지 6	폴리에스테르 개시제 4	2,700	-21	20	68	12
결락 수지 7	테스모렌 1652	1,100	-50	10	76.5	13.5
결락 수지 8	폴리테트라메틸렌 글리콜	2,000	-70	13	74	13
결락 수지 9	테스모렌 1200	1,000	-50	10	76.5	13.5
결락 수지 10	폴리에스테르 개시제 5	3,800	-7	30	59.5	10.5
결락 수지 11	폴리에스테르 개시제 6	2,000	49	33	57	10
결락 수지 12	라우릴 알콜	186	-	1.3	83.9	14.8

[0452]

[0453] <표 3>

	개시제	개시제의 Mn	개시제의 Tg (°C)	개시제의 비율 (질량%)	L-락티드 (질량%)	D-락티드 (질량%)
결락 수지 b-1	폴리에스테르 개시제 1	2,700	-24	20	68	12
결락 수지 b-2	폴리에스테르 개시제 1	2,700	-24	25	63.7	11.3
결락 수지 b-3	폴리에스테르 개시제 1	2,700	-24	10	76.5	13.5
결락 수지 b-4	폴리에스테르 개시제 2	2,600	-58	15	72.3	12.7
결락 수지 b-5	폴리에스테르 개시제 3	2,900	-18	20	68	12
결락 수지 b-6	폴리에스테르 개시제 4	2,600	-20	20	68	12
결락 수지 b-7	테스모렌 1652	1,100	-50	10	76.5	13.5
결락 수지 b-8	폴리테트라메틸렌 글리콜	2,000	-69	13	74	13
결락 수지 b-9	테스모렌 1200	1,000	-50	10	76.5	13.5
결락 수지 b-10	폴리에스테르 개시제 5	3,900	-8	30	59.5	10.5
결락 수지 b-11	라우릴 알콜	186	-	1.3	83.9	14.8

[0454]

[0455] 제조예 24

[0456] 수지 a-1의 제조

[0457] 오토클레이브내에서, 1,578 부의 테레프탈산, 83 부의 이소프탈산, 374 부의 에틸렌 글리콜 및 730 부의 네오펜틸 글리콜로 이루어진 혼합물을 260℃에서 2.5 시간 동안 가열하고, 에스테르화 반응을 실시하였다. 그후, 촉매로서 0.262 부의 이산화게르마늄을 첨가하고, 시스템의 온도를 280℃로 30 분 동안 승온시키고, 1 시간 후 0.1 torr(13.3 Pa)가 되도록 시스템의 압력을 서서히 감소시켰다. 이러한 조건하에서, 중축합 반응을 추가로 지속시켰다. 1.5 시간 후, 시스템의 압력을 질소 기체를 사용하여 정상 압력으로 변경시키고, 시스템의 온도를 감소시키고, 260℃가 되었을 때, 50 부의 이소프탈산 및 38 부의 트리멜리트산 무수물을 첨가하였다. 성분을 255℃에서 30 분 동안 교반한 후, 시트의 형태로 취출시킨 후, 시트를 실온으로 냉각시킨 후, 분쇄기를 사용하여 분쇄하고, 체로 걸러 체 메쉬 크기 1 mm 내지 6 mm에 해당하는 폴리에스테르 수지[수지 a-1]를 얻었다. [수지 a-1]의 분석 결과를 하기 표 4에 제시한다.

[0458] 제조예 25 및 26

[0459] 수지 a-2 및 수지 a-3의 제조

[0460] [수지 a-2] 및 [수지 a-3]은 알콜 성분 및 산 성분의 비율을 하기 표 4에 제시된 바와 같이 변경시킨 것을 제외하고 제조에 24에서와 동일한 방식으로 실시예 25 및 26의 폴리에스테르 수지로서 얻었다. 각각의 수지의 분석 결과를 하기 표 4에 제시한다.

[0461] <표 4>

수지 a	산 성분					알콜 성분		성질			
	테레프탈산 (mol)	이소프탈산 (mol)	트리멜리트산 (mol)	프탈산 (mol)	아디프산 (mol)	에틸렌 글리콜 (mol)	내오렌틸 글리콜 (mol)	산가 (mgKOH/g)	중량 평균 분자량	상대 점도	유리 전이 온도 (°C)
수지 a-1	95.1	8	2	0	0	44.3	55.7	30.3	10,000	1.29	69
수지 a-2	67.8	32.9	21	0	0	39.8	60.2	22.3	14,000	1.31	63
수지 a-3	60.1	15.9	0	1.5	24.8	44.4	55.7	9.2	19,000	1.36	51

[0462]

[0463] 제조예 27

[0464] 미립자 분산액 W-1의 제조

[0465] 자켓이 있는 2 ℓ의 유리 용기에 200 부의 [수지 a-1]; 35 부의 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 459 부의 폴리비닐 알콜("유니타카 포발(UNITIKA POVAL)" 050G, 유니타카 리미티드(UNITIKA LTD.) 제조); 0.5 질량% 수용액(이하, "PVA-1"로 지칭함); 폴리에스테르 수지 중에 함유된 모든 카르복실 기의 양의 1.2 배에 해당하는 N,N-디메틸에탄올아민(이하, "DMEA"로 지칭함)의 양을 부었다. 이들 성분을 개방계내에서 6,000 rpm에서 데스크 탑 호모 디스퍼(HOMO DISPER)(T.K. 로보믹스(ROBOMIX), 프리믹스 코포레이션 제조)를 사용하여 교반할 때, 수지 입자 형태의 물질은 용기의 바닥에서 침전되지 않았으나, 완전 현탁된 상태로 존재한다는 것을 확인하였다. 이러한 상태를 유지하고, 10 분 후, 고온수를 자켓에 통과시켜 가열을 실시하였다. 용기내의 온도가 68℃가 되면, 교반을 실시하는 회전 속도를 7,000 rpm으로 변경시켰다. 용기내의 온도를 68℃ 내지 70℃ 범위내에서 유지하고, 교반을 추가의 20 분 동안 실시하여 유백색의 균일한 수성 분산액을 얻었다. 그후, 저온수를 자켓에 통과시키고, 3,500 rpm에서 교반시켜 수성 분산액을 실온으로 냉각시키고, 스테인레스 스틸 필터(635 메쉬, 평직)를 사용하여 수성 분산액을 여과하였다. 그 결과, 필터에는 수지 입자가 거의 남아 있지 않았다. 얻은 여과액[미립자 분산액 W-1]의 분석 결과를 하기 표 5에 제시한다.

[0466] 제조예 28 및 29

[0467] 미립자 분산액 W-2 및 미립자 분산액 W-3의 제조

[0468] [미립자 분산액 W-2] 및 [미립자 분산액 W-3]은 수지의 타입 및 분산액의 조성을 하기 표 5에 제시된 바와 같이 변경시킨 것을 제외하고, 제조예 27과 동일한 방식으로 제조예 28 및 29의 미립자 분산액으로서 얻었다.

[0469] <표 5>

	분산액 성분						성질	
	수지 a		N,N-디메틸 에탄올 아민 (eq./-COOH)	트리메탄올아민 (eq./-COOH)	에틸렌글리콜 모노-n-부틸 에테르 (부)	PVA-1 (부)	고형분 함량 (%)	부피 평균 입자 직경 (μm)
	타입	부						
미립자 분산액 W-1	수지 a-1	200	1.2	0	35	459	30.0	0.12
미립자 분산액 W-2	수지 a-2	200	0	1.2	37	460	29.8	0.13
미립자 분산액 W-3	수지 a-3	200	1.3	0	45	470	29.0	0.11

[0470]

[0471] 제조예 30

[0472] 미립자 분산액 W-4의 제조

[0473] 교반 로드 및 온도계가 장착된 반응 용기내에서, 600 부의 물, 120 부의 스티렌, 100 부의 메타크릴산, 45 부의 부틸 아크릴레이트, 10 부의 알킬 알릴 술포숙신산의 나트륨 염(엘레미놀 JS-2, 산요 케미칼 인터스트리즈, 컴파니 리미티드 제조) 및 1 부의 과황산암모늄을 넣은 후, 400 rpm의 회전 속도에서 20 분 동안 교반하였다. 그 리하여 백색 에멀전을 얻었다. 시스템내의 온도가 75℃가 될 때까지 이러한 에멀전을 가열하고, 6 시간 동안 반

응시켰다. 추가로, 30 부의 1% 과황산암모늄 수용액을 첨가한 후, 혼합물을 75℃에서 6 시간 동안 숙성시켜 비닐 수지(즉, 스티렌-메타크릴산-부틸 메타크릴레이트-알킬알릴술포숙신산 나트륨 염의 공중합체)의 수성 분산액인 [미립자 분산액 W-4]를 생성하였다. [미립자 분산액 W-4]는 ELS-800(오즈카 일렉트릭 컴파니, 리미티드(OTSUKA ELECTRIC CO., LTD.)의 제품)을 사용하여 측정시 부피 평균 입자 직경이 0.08  $\mu\text{m}$ 인 것으로 밝혀졌다. [미립자 분산액 W-4]의 일부를 건조시켜 수지를 분리시키고, 분리된 수지를 유동 시험기를 사용하여 유리 전이 온도를 측정하여 74℃인 것을 밝혀졌다.

[0474] 실시예 1

[0475] 토너 1의 제조

[0476] -수지 입자 W의 수성 분산액(미립자 분산액 W)의 제조-

[0477] 교반 로드 및 온도계가 장착된 반응 용기내에서, 600 부의 물, 120 부의 스티렌, 100 부의 메타크릴산, 45 부의 부틸 아크릴레이트, 10 부의 알킬 알릴 술포숙신산의 나트륨 염(엘레미놀 JS-2, 산요 케미칼 인더스트리즈, 컴파니 리미티드) 및 1 부의 과황산암모늄을 넣은 후, 400 rpm의 회전 속도에서 20 분 동안 교반하였다. 그리하여, 백색 에멀전을 얻었다. 시스템 내의 온도가 75℃가 될 때까지 이러한 에멀전을 가열하고, 6 시간 동안 반응시켰다.

[0478] 추가로, 30 부의 1 질량% 과황산암모늄 수용액을 첨가한 후, 혼합물을 75℃에서 6 시간 동안 숙성시켜 비닐 수지(즉, 스티렌-메타크릴산-부틸 메타크릴레이트-알킬알릴술포숙신산 나트륨 염의 공중합체)의 수성 분산액인 [미립자 분산액 W]를 얻었다.

[0479] [미립자 분산액 W]는 ELS-800(오즈카 일렉트릭 컴파니, 리미티드의 제품)으로 측정시 부피 평균 입자 직경이 0.08  $\mu\text{m}$ 인 것으로 밝혀졌다.

[0480] [미립자 분산액 W]의 일부를 건조시켜 수지를 분리하고, 분리된 수지를 유동 시험기로 유리 전이 온도를 측정하여 74℃인 것으로 밝혀졌다.

[0481] -수계 매체의 제조-

[0482] 300 부의 탈이온수, 300 부의 [미립자 분산액 W] 및 0.2 부의 나트륨 도데실벤젠술포네이트를 혼합하고, 균일하게 용해되도록 교반하여 수계 매체를 생성하였다.

[0483] -마스터배치의 제조-

[0484] 헨셀(Henschel) 믹서(미즈이 마이닝 컴파니, 리미티드(Mitsui Mining Co., Ltd.) 제조)를 사용하여 1,000 부의 물, 530 부의 카본 블랙(프린텍스(PRINTEX) 35, 에보닉 테구싸 재팬 컴파니, 리미티드(Evonik Degussa Japan Co., Ltd.) 제조) (DBP 흡유량: 42 ml/100 g, pH: 9.5) 및 1,200 부의 [결착 수지 1]를 혼합하였다.

[0485] 얻은 혼합물을 150℃에서 30 분 동안 이중 롤 밀을 사용하여 혼련시킨 후, 압연 및 냉각시키고, 분쇄기(호소카와 마이크론 코포레이션 제조)로 분쇄시켜 마스터배치를 생성하도록 한다.

[0486] -토너 1의 제조-

[0487] 100 부의 [결착 수지 1] 및 100 부의 에틸 아세테이트를 반응 용기에 붓고, 교반하여 수지 용액 1을 생성하였다.

[0488] 그 다음, 5 부의 카르나우바 왁스(중량 평균 분자량: 1,800, 산가: 2.7 mgKOH/g, 침입도: 1.7 mm(40℃에서) 및 5 부의 마스터배치를 수지 용액 1에 넣었다. 혼합물을 하기 조건하에서 비드 밀로서 울트라 비스코 밀(ULTRA VISCO MILL)(에이맥스 코포레이션(AIMEX Corporation) 제조)에 3회 통과시켰다: 용액 송출 속도는 1 kg/h이고, 디스크 원주 속도는 6 m/sec이고, 지르코니아 비드(0.5 mm 입자 직경)를 공급하여 80 부피%를 차지하도록 하였다. 이러한 방식으로, 토너 물질 액체를 얻었다.

[0489] 그 다음, 150 부의 수계 매체를 용기에 부었다. 수계 매체를 12,000 rpm에서 T.K. 호모 믹서(HOMO MIXER)(프리믹스 코포레이션 제조)를 사용하여 교반하면서, 100 부의 토너 물질 액체를 첨가하고, 10 분 동안 혼합하여 유화된 슬러리를 얻도록 하였다.

[0490] 추가로, 100 부의 유화된 슬러리를 교반기 및 온도계가 장착된 가지모양의 플라스크에 넣었다. 유화된 슬러리를 20 m/min의 교반중인 원주 속도로 교반하면서, 용매 제거를 30℃에서 10 시간 동안 실시하여 분산된 슬러리를



얻도록 하였다.

- [0491] 그 다음, 100 부의 분산된 슬러리를 감압하에서 여과한 후, 100 부의 이온 교환수를 얻은 필터 케이크에 첨가하고, 이를 12,000 rpm에서 10 분 동안 T.K. 호모 믹서를 사용하여 혼합한 후, 여과하였다.
- [0492] 300 부의 이온 교환수를 얻은 필터 케이크에 첨가하고, 이를 12,000 rpm에서 10 분 동안 T.K. 호모 믹서를 사용하여 혼합한 후, 2회 여과하였다. 20 부의 10 질량% 수산화나트륨 수용액을 얻은 필터 케이크에 첨가하고, 이를 12,000 rpm에서 30 분 동안 T.K. 호모 믹서를 사용하여 혼합한 후, 감압하에서 여과하였다. 300 부의 이온 교환수를 얻은 필터 케이크에 첨가하고, 이를 12,000 rpm에서 10 분 동안 T.K. 호모 믹서를 사용하여 혼합한 후, 여과하였다. 300 부의 이온 교환수를 얻은 필터 케이크에 첨가하고, 이를 12,000 rpm에서 10 분 동안 T.K. 호모 믹서를 사용하여 혼합한 후, 2회 여과하였다. 20 부의 10 질량% 염산을 얻은 필터 케이크에 첨가하고, 이를 12,000 rpm에서 10 분 동안 T.K. 호모 믹서를 사용하여 혼합한 후, 불소 4차 암모늄 염 화합물로서 메탄올 중의 FTERGENT F-310(네오스 컴파니, 리미티드 제조)의 용액을 혼합물에 첨가하여 불소 4차 암모늄 염의 양이 토너의 고형분 함유량 100 부에 대하여 0.1 부가 되도록 하였다. 교반을 10 분 동안 실시한 후, 혼합물을 여과하였다. 300 부의 이온 교환수를 얻은 필터 케이크에 첨가하고, 이를 12,000 rpm에서 10 분 동안 T.K. 호모 믹서를 사용하여 혼합한 후, 2회 여과하고, 그리하여 필터 케이크를 얻었다.
- [0493] 얻은 필터 케이크를 40℃에서 36 시간 동안 순환풍 건조기를 사용하여 건조시킨 후, 체 메쉬 크기가 75  $\mu$ m인 메쉬로 체질하여 토너 베이스 입자 1을 생성하였다. 그 다음, 1.5 부의 소수성 실리카(TS720, 캐벗 코포레이션(Cabot Corporation)의 제품)를 100 부의 토너 베이스 입자 1에 첨가하고, 생성된 혼합물을 헨셀 믹서로 3,000 rpm에서 5 분 동안 블렌딩하여 토너 1을 얻었다.
- [0494] 실시에 2 내지 8
- [0495] 토너 2 내지 8의 제조
- [0496] 사용한 수지를 각각 [결착 수지 2 내지 8]로 변경한 것을 제외하고, 실시에 2 내지 8의 토너 2 내지 8을 실시에 1에서와 동일한 방식으로 생성하였다
- [0497] 비교예 1 내지 4
- [0498] 비교예 1 내지 4의 토너 a 내지 d는 사용한 수지를 각각 [결착 수지 9 내지 12]로 변경한 것을 제외하고, 실시에 1에서와 동일한 방식으로 생성하였다.
- [0499] 실시에 9
- [0500] 토너 9의 제조
- [0501] -수계 매체의 제조-
- [0502] 300 부의 이온 교환수, 300 부의 [미립자 분산액 W-1] 및 0.2 부의 나트륨 도데실벤젠설포네이트를 혼합하고, 균질하게 용해되도록 교반하여 [수계 매체 상 1]을 생성하였다.
- [0503] -마스터배치의 제조-
- [0504] 헨셀 믹서(미즈이 마이닝 컴파니, 리미티드)를 사용하여 1,000 부의 물, 530 부의 카본 블랙(프린텍스 35, 에보닉 테구싸 재팬 컴파니, 리미티드 제조)(DBP 흡유량: 42 ml/100 g, pH: 9.5) 및 결착 수지(b)로서 작용하는 1,200 부의 [결착 수지 b-1]를 혼합하였다.
- [0505] 얻은 혼합물을 150℃에서 30 분 동안 2중 롤 밀을 사용하여 혼련시킨 후, 압연 및 냉각시키고, 분쇄기(호소카와 마이크론 코포레이션 제조)를 사용하여 분쇄하여 마스터배치를 생성하도록 하였다.
- [0506] -토너 9의 제조-
- [0507] 100 부의 [결착 수지 b-1] 및 100 부의 에틸 아세테이트를 반응 용기에 부어 수지 용액 1을 생성하였다.
- [0508] 그 다음, 5 부의 카르나우바 왁스(분자량: 1,800, 산가: 2.7 mgKOH/g, 침입도: 1.7 mm(40℃에서)) 및 5 부의 마스터배치를 수지 용액 1에 넣었다. 혼합물을 울트라 비스코 밀(에이맥스 코포레이션 제조)을 비드 밀로서 하기 조건하에서 3회 통과시켰다: 용액-송출 속도는 1 kg/h이었으며, 디스크 원주 속도는 6 m/sec이며, 지르코니아 비드(0.5 mm 입자 직경)를 공급하여 80 부피%를 차지하도록 하였다. 이러한 방식으로, 토너 물질 액체를 얻었다.

- [0509] 그 다음, 150 부의 [수계 매체 상 1]을 용기에 부었다. 수계 매체를 12,000 rpm에서 T.K. 호모 믹서(프리믹스 코포레이션 제조)를 사용하여 교반하면서, 100 부의 토너 물질 액체를 첨가하고, 10 분 동안 혼합하여 유화된 슬러리를 얻도록 하였다.
- [0510] 추가로, 100 부의 유화된 슬러리 b를 교반기 및 온도계가 장착된 플라스크에 넣었다. 유화된 슬러리를 20 m/min의 교반 원주 속도에서 교반하면서, 용매 제거를 30℃에서 10 시간 동안 실시하여 분산된 슬러리 b를 얻도록 하였다.
- [0511] 그 다음, 100 부의 분산된 슬러리 b를 감압하에서 여과한 후, 100 부의 이온 교환수를 얻은 필터 케이크에 첨가하고, 이를 12,000 rpm에서 10 분 동안 T.K. 호모 믹서를 사용하여 혼합한 후, 여과하였다.
- [0512] 300 부의 이온 교환수를 얻은 필터 케이크에 첨가하고, 이를 12,000 rpm에서 10 분 동안 T.K. 호모 믹서를 사용하여 혼합한 후, 2회 여과하였다. 20 부의 10 질량% 수산화나트륨 수용액을 얻은 필터 케이크에 첨가하고, 이를 12,000 rpm에서 30 분 동안 T.K. 호모 믹서를 사용하여 혼합한 후, 감압하에서 여과하였다. 300 부의 이온 교환수를 얻은 필터 케이크에 첨가하고, 이를 12,000 rpm에서 10 분 동안 T.K. 호모 믹서를 사용하여 혼합한 후, 여과하였다. 300 부의 이온 교환수를 얻은 필터 케이크에 첨가하고, 이를 12,000 rpm에서 10 분 동안 T.K. 호모 믹서를 사용하여 혼합한 후, 2회 여과하였다. 20 부의 10 질량% 염산을 얻은 필터 케이크에 첨가하고, 이를 12,000 rpm에서 10 분 동안 T.K. 호모 믹서를 사용하여 혼합한 후, 불소 4차 암모늄 염 화합물로서 메탄올 중의 FTERGENT F-310(네오스 컴파니, 리미티드 제조)의 5 질량%를 5 질량% 메탄올 용액으로 첨가하여 불소 4차 암모늄 염의 양이 토너의 고형분 함유량 100 부에 대하여 0.1 부가 되도록 하였다. 교반을 10 분 동안 실시한 후, 혼합물을 여과하였다. 300 부의 이온 교환수를 얻은 필터 케이크에 첨가하고, 이를 12,000 rpm에서 10 분 동안 T.K. 호모 믹서를 사용하여 혼합한 후, 2회 여과하여 필터 케이크를 얻었다.
- [0513] 얻은 필터 케이크를 40℃에서 36 시간 동안 순환풍 건조기를 사용하여 건조시킨 후, 체 메쉬 크기가 75  $\mu$ m인 메쉬로 체질하여 토너 베이스 입자 1를 생성하였다. 그 다음, 1.5 부의 소수성 실리카(TS720, 캐벗 코포레이션의 제품)를 100 부의 토너 베이스 입자 1에 첨가하고, 생성된 혼합물을 헨셀 믹서로 3,000 rpm에서 5 분 동안 블렌딩하여 [토너 9]를 얻었다.
- [0514] 실시예 10 내지 16
- [0515] -토너 10 내지 16의 제조-
- [0516] 사용한 결합 수지(b)의 타입 및 사용한 [미립자 분산액 W]의 타입을 하기 표 7-1에 제시한 바와 같이 각각 변경한 것을 제외하고, 실시예 10 내지 16의 [토너 10] 내지 [토너 16]을 실시예 9에서와 같이 동일한 방식으로 생성하였다.
- [0517] 비교예 5 내지 7
- [0518] -토너 e 내지 g의 제조-
- [0519] 사용한 결합 수지(b)의 타입 및 사용한 [미립자 분산액 W]의 타입을 하기 표 7-1에 제시한 바와 같이 각각 변경한 것을 제외하고, 비교예 5 내지 7의 [토너 e] 내지 [토너 g]를 실시예 1에서와 동일한 방식으로 생성하였다.
- [0520] -캐리어의 제조-
- [0521] 100 부의 실리콘 수지(SR2411, 다우 코닝 토레이 컴파니, 리미티드(Dow Corning Toray Co., Ltd.) 제조), 5 부의  $\gamma$ -(2-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시실란 및 10 부의 카본 블랙을 100 부의 톨루엔에 첨가하였다. 혼합물을 호모 믹서에 의하여 20 분 동안 분산시켜 코팅층 형성 액체를 생성하였다. 그후, 유동층 타입 코팅 장치를 사용하여 코팅층 형성 액체로 부피 평균 입자 직경이 50  $\mu$ m인 1,000 부의 구형 마그네타이트를 코팅하여 자기 캐리어를 생성하였다.
- [0522] -현상제의 제조-
- [0523] 5 부의 각각의 실시예 1 내지 16 및 비교예 1 내지 7의 토너 및 95 부의 캐리어를 볼 밀 혼합하여 각각 실시예 1 내지 16 및 비교예 1 내지 7의 2-성분 현상제를 생성하였다.
- [0524] 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 4의 얻은 현상제에 관하여, (a) 화상 농도, (b) 내열 보존 안정성 및 (c) 정착성, (d) 토너 막 형성, (e) 배경 번짐 및 (f) 토너 비산을 하기 기재된 바와 같은 방식으로 측정하였다. 결과를 하기 표 6-2에 제시한다.

- [0525] 또한, 실시예 9 내지 16, 실시예 1 및 비교예 5 내지 7의 얻은 현상제를 상기 (a) 내지 (f) 이외에 (g) 흐림도 및 (h) 환경 안정성에 대하여 측정하였다. 결과를 하기 표 7-2에 제시한다.
- [0526] (a) 화상 농도
- [0527] 부착된 현상제 양이  $1.00 \pm 0.05 \text{ mg/cm}^2$ 인 솔리드 화상은  $160 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 정착 롤러의 표면 온도에서 탠덤 컬러 전자 사진용 장치(이미지오(IMAGIO) NEO 450, 리코 컴파니, 리미티드 제조)를 사용하여 복사지(타입 6000 <70W>, 리코 컴파니, 리미티드(Ricoh Company, Ltd.) 제조)에 형성하였다. 얻은 솔리드 화상에서 무작위로 선택한 6개의 점의 화상 농도는 분광계(938 스펙트로덴시토미터(SPECTRODENSITOMETER), 엑스-라이트 컴파니, 리미티드(X-Rite Co., Ltd.) 제조)를 사용하여 측정한 후, 하기 평가 기준에 기초하여 평가를 실시하였다. 화상 농도값은 6개의 점에서의 측정값의 평균에 의하여 얻었다.
- [0528] [평가 기준]
- [0529] A: 2.0 이상
- [0530] B: 1.70 이상 2.0 미만
- [0531] C: 1.70 미만
- [0532] (b) 내열 보존 안정성(침입도)
- [0533] 침입도(mm)는 각각의 토너를 50 ml 유리 용기에 채우고,  $50^\circ\text{C}$ 의 자동온조 조절기 배쓰내에서 24 시간 동안 토너로 채워진 유리 용기를 방치하고, 토너를  $24^\circ\text{C}$ 로 냉각시킨 후, 이에 침입도 테스트(JIS K2235-1991)를 실시하여 측정하였다. 본 발명의 "침입도"는 mm 단위로 침투된 깊이를 지칭한다. 침입도가 높을수록, 토너의 내열 보존 안정성이 우수해진다는 점에 유의한다. 침입도가 5 mm 미만인 경우, 문제가 발생하기 쉽다.
- [0534] [평가 기준]
- [0535] A: 25 mm 이상
- [0536] B: 15 mm 이상 25 mm 미만
- [0537] C: 5 mm 이상 15 mm 미만
- [0538] D: 5 mm 미만
- [0539] (c) 정착성
- [0540] 정착 롤러를 테플론(TEFLON)(상표명) 롤러로 변경시켜 정착 구역을 개조시킨 화상 형성 장치(카피어(Copier) MF-200, 리코 컴파니, 리미티드 제조)를 사용하여 부착된 토너 양이  $0.85 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ 인 솔리드 토너 화상을 정착 벨트의 온도를 변경시키면서 보통지(TYPE 6200, 리코 컴파니, 리미티드 제조) 및 두꺼운 전사지(카피 페이퍼(COPY PAPER) <135>, 리코 비즈니스 엑스퍼트 리미티드(Ricoh Business Expert Ltd.) 제조)에 생성하였다. 이에 사용된 최고 정착 온도는 고온 오프셋이 보통지에서 발생되지 않은 정착 벨트의 최고 온도이다. 추가로, 두꺼운 전사지를 사용하여 최저 정착 온도가 측정되었다. 이에 사용된 최저 정착 온도는 얻은 정착된 화상을 패드로 문지른 후 화상 농도의 잔류율이 70% 이상인 정착 벨트의 온도이다.
- [0541] [평가 기준]
- [0542] -최고 정착 온도-
- [0543] A:  $190^\circ\text{C}$  이상
- [0544] B:  $180^\circ\text{C}$  이상  $190^\circ\text{C}$  미만
- [0545] C:  $170^\circ\text{C}$  이상  $180^\circ\text{C}$  미만
- [0546] D:  $170^\circ\text{C}$  미만
- [0547] -최저 정착 온도-
- [0548] A:  $135^\circ\text{C}$  미만
- [0549] B:  $135^\circ\text{C}$  이상  $145^\circ\text{C}$  미만

- [0550] C: 145℃ 이상 155℃ 미만
- [0551] D: 155℃ 이상
- [0552] (d) 토너 막 형성
- [0553] 탠덤 컬러 화상 형성 장치(이미지오 NE0450, 리코 컴파니, 리미티드의 제품)에서 각각 생성된 현상제를 사용하여 화상 농도가  $1.4 \pm 0.2$ 가 되도록 토너의 농도를 조절하면서 200,000매에 20% 화상 면적을 갖는 차트를 인쇄하였다. 그후, 하기 평가 기준에 의하여, 토너 막 형성은 대전량( $\mu\text{C/g}$ )의 전자사진용 현상제에서의 변경(즉, 실시 전 대전량에 대하여 200,000매의 실시후의 대전량의 감소)에 기초하여 평가하였다. 특히, 대전량은 블로우-오프(blow-off) 방법에 의하여 측정하였다.
- [0554] [평가 기준]
- [0555] A: 15% 미만
- [0556] B: 15% 이상 30% 미만
- [0557] C: 30% 이상 50% 미만
- [0558] D: 50% 이상
- [0559] 전자사진용 캐리어에서의 토너의 막 형성은 전자사진용 캐리어의 최상층의 조성 변화를 야기하며, 그 결과 현상제는 대전량이 감소된다. 실시 전 및 후 대전량의 변경이 적을수록, 전자사진용 캐리어에서의 토너의 막 형성 정도가 적은 것으로 판단된다.
- [0560] (e) 배경 번짐
- [0561] 탠덤 컬러 화상 형성 장치(이미지오 NE0450, 리코 컴파니, 리미티드의 제품)에서, 각각의 생성된 현상제를 사용하여 5% 화상 면적을 갖는 차트를 200,000매에 연속 인쇄하였다. 그후, 화상의 배경 번짐 정도를 시각적으로 관찰하고, 하기 평가 기준에 의하여 평가하였다.
- [0562] [평가 기준]
- [0563] A: 화상에서 배경 번짐이 관찰되지 않음
- [0564] B: 화상에서 배경 번짐이 약간 관찰되었으나, 사실상 문제가 되지는 않음
- [0565] C: 화상에서 배경 번짐이 관찰되었으며, 사실상 문제가 됨.
- [0566] (f) 토너 비산
- [0567] 탠덤 컬러 화상 형성 장치(이미지오 NE0450, 리코 컴파니, 리미티드 제품)에서, 각각의 생성된 현상제를 사용하여 5% 화상 면적을 갖는 차트를 200,000매에 연속 인쇄하였다. 그후, 장치내의 토너에 의한 오염 정도를 시각적으로 관찰하고, 하기 4-랭크 평가 기준에 의하여 평가하였다.
- [0568] [평가 기준]
- [0569] A: 화상 형성 장치내에는 토너에 의한 오염이 전혀 존재하지 않았으며, 우수한 상태로 존재함.
- [0570] B: 화상 형성 장치내에는 토너에 의한 오염이 없으며, 양호한 상태로 존재함.
- [0571] C: 화상 형성 장치내에는 토너에 의한 오염이 있으나, 사실상 적용 가능한 레벨로 존재함.
- [0572] D: 화상 형성 장치내에는 토너에 의한 심각한 오염이 존재하였으며, 사실상 적용 불가능한 레벨로 존재함.
- [0573] (g) 흐림도
- [0574] 정작성을 평가하는데 사용된 화상 샘플로서 단색 화상 샘플을 160℃에서 설정된 정작 벨트의 온도로 OHP 시트로서 타입(TYPE) PPC-DX(리코 컴파니, 리미티드 제조)에서 현상시켰다. 시트에서의 샘플의 흐림도는 직접 관독 흐림도 컴퓨터(HGM-2DP, 수가 테스트 인스트루먼트즈 컴파니, 리미티드(Suga Test Instruments Co., Ltd.) 제조)를 사용하여 측정하였다. 흐림도는 토너의 투명성을 나타내는 기준이다. OHP 시트를 사용할 경우 이 값이 낮을수록, 투명성은 높으며, 색상 생성 특성이 우수하다.
- [0575] [평가 기준]

- [0576] A: 흐림도가 20% 미만
- [0577] B: 흐림도가 20% 이상 30% 미만임
- [0578] C: 흐림도가 30% 이상임
- [0579] (h) 환경 안정성

[0580] 온도가 23℃이고 상대 습도(RH)가 50% (M/M 환경)인 환경에서, 각각의 현상제를 5 분 동안 불 밀을 사용하여 교반하였다. 그후, 1.0 g의 현상제를 취하고, 1 분 동안 블로우오프 대전량 측정 장치(TB-200, 교세라 케미칼 코포레이션(KYOCERA Chemical Corporation) 제조)를 사용하여 질소 블로우 처리한 후, 현상제의 대전량을 측정하고, 얻은 대전량을 대전량으로서 사용하였다. 또한, 이러한 측정은 2가지 조건, 즉 온도가 40℃이고 그리고 상대 습도(RH)가 90%(H/H 환경)인 환경 및, 온도가 10℃이고 그리고 상대 습도(RH)가 30%(L/L 환경)인 환경에서 실시하고, 각각의 현상제의 대전량을 2가지 조건으로 평가하였다. 환경에 의존하는 변동성 비율은 하기 식에 의하여 계산하였다. 환경에 의존하는 변동성의 비율이 낮을수록 현상제의 대전성이 더 안정하다.

- [0581] [평가 기준]
- [0582] A: 환경에 의존하는 변동성 비율이 10% 미만임
- [0583] B: 환경에 의존하는 변동성 비율이 10% 이상 30% 미만임
- [0584] C: 환경에 의존하는 변동성 비율이 30% 이상 50% 미만임
- [0585] D: 환경에 의존하는 변동성 비율이 50% 이상임.

[0586] <표 6-1>

	토너 번호	결착 수지 번호	결착 수지의 Mn	결착 수지의 Mw	T <sub>g</sub> (°C)	최대 페데 직경의 평균 (nm)	계산값*
실시예 1	토너 1	1	13,000	27,000	40	35	4.4
실시예 2	토너 2	2	16,000	30,000	36	42	4.0
실시예 3	토너 3	3	25,000	43,000	46	33	3.2
실시예 4	토너 4	4	16,000	30,000	33	20	-0.95
실시예 5	토너 5	5	11,000	29,000	41	40	4.6
실시예 6	토너 6	6	14,000	31,000	42	45	6.2
실시예 7	토너 7	7	19,000	34,000	37	12	-3.0
실시예 8	토너 8	8	17,000	27,000	36	28	1.6
비교예 1	토너 a	9	10,000	22,000	42	확인 안됨	2.0
비교예 2	토너 b	10	16,000	35,000	6/40	50	-
비교예 3	토너 c	11	12,000	29,000	45	확인 안됨	-4.67
비교예 4	토너 d	12	12,000	25,000	50	확인 안됨	-

계산값\*:  $T_g = (T_{gA} \times MA / (MA + MB)) + T_{gB} \times MB / (MA + MB)$

- [0587]
- [0588] <표 6-2>

	화상 농도	내열 보존 안정성	최저 정착 온도	최고 정착 온도	토너 막 형성	배경 폐점	토너 비산
실시예 1	A	A	A	A	A	A	A
실시예 2	A	B	A	B	B	B	A
실시예 3	A	A	B	A	A	A	A
실시예 4	A	A	A	A	A	B	B
실시예 5	A	A	A	A	B	A	B
실시예 6	A	A	A	A	B	B	C
실시예 7	A	A	B	B	A	A	A
실시예 8	A	A	A	B	A	A	A
비교예 1	B	B	B	B	C	C	C
비교예 2	A	A	A	A	D	C	C
비교예 3	A	A	A	A	D	C	C
비교예 4	C	D	D	C	D	C	D

- [0589]



[0590] <표 7-1>

	토너 번호	미립자 분산액 번호	결착 수치 (b) 번호	결착 수치 (b)의 Mw	결착 수치 (b)의 Mn	Tg (°C)	최대 페레 직경의 평균 (nm)	계산값*
실시에 9	토너 9	W-1	b-1	14,000	27,000	39	35	3.8
실시에 10	토너 10	W-2	b-2	17,000	32,000	33	42	1.5
실시에 11	토너 11	W-3	b-3	26,000	43,000	45	33	2.4
실시에 12	토너 12	W-1	b-4	16,000	29,000	34	20	0.2
실시에 13	토너 13	W-1	b-5	12,000	29,000	41	40	4.6
실시에 14	토너 14	W-1	b-6	14,000	30,000	42	45	6
실시에 15	토너 15	W-1	b-7	17,000	35,000	36	12	-3.8
실시에 16	토너 16	W-1	b-8	16,000	26,000	35	28	0.47
실시에 1	토너 1	W	1	13,000	27,000	40	35	4.4
비교예 5	토너 e	W-1	b-9	11,000	22,000	41	확인 안됨	1
비교예 6	토너 f	W-1	b-10	16,000	34,000	7/42	50	-
비교예 7	토너 g	W-1	b-11	14,000	27,000	55	확인 안됨	-

계산값\*:  $T_g - (T_gA \times MA/(MA + MB) + T_gB \times MB/(MA + MB))$

[0591]

[0592] <표 7-2>

	화상 농도	내열 보존 안정성	최저 정착 온도	최고 정착 온도	토너 막 형성	배경 피결	토너 비산	흐림도	환경 안정성
실시에 9	A	A	A	A	A	A	A	A	A
실시에 10	A	B	A	B	B	B	A	A	A
실시에 11	A	A	B	A	A	A	A	A	A
실시에 12	A	A	A	A	A	B	B	B	B
실시에 13	A	A	A	A	B	A	B	B	B
실시에 14	A	A	B	A	B	B	C	B	B
실시에 15	A	A	B	B	A	A	A	A	A
실시에 16	A	A	B	B	A	A	A	B	A
실시에 1	A	A	A	A	A	A	A	D	C
비교예 5	B	B	C	B	C	C	C	D	C
비교예 6	A	A	D	A	D	C	C	D	D
비교예 7	C	D	D	C	D	C	D	D	D

[0593]

[0594] 표 6-1 및 표 6-2에 제시한 바와 같이, 실시예 1 내지 8의 전자사진용 토너는 현상 장치내에서 장시간 교반 중에 가한 내용력, 보존성 및 정착성이 우수한 것으로 밝혀졌다. 게다가, 이는 배경 번짐 및 토너 비산을 야기하기에는 곤란하다. 비교예 1의 토너는 현상 장치내에서 분해되어 막 형성을 유발한다. 이에 대한 가능한 이유는 이러한 토너의 결착 수치가 골격 B(즉, 저-Tg 유닛) 및 폴리락트산 골격이 거의 균질하게 존재하는 구조, 즉 위상차를 갖는 화상이 AFM으로 관찰될 수 없는 구조를 갖는다. 비교예 2의 토너는 2가지 상이한 유리 전이 온도를 갖고, 또한 AMF를 사용한 최대 페레 직경의 평균이 큰 것으로 밝혀졌다. 그러한 결착 수치를 사용하여 형성된 토너는 정착성은 양호하나, 막 형성, 배경 번짐 및 비산이 심각하였다. 비교예 3의 토너에서, 개시체로서 작용하는 골격 B의 유리 전이 온도는 폴리락트산 골격과 유사하며, 경도를 반영하는 위상차는 AFM을 사용하여서는 관찰되지 않았다. 상기 결착 수치를 사용하여 형성된 토너는 응력 완화가 불충분하며, 토너는 분해되어 심각한 배경 번짐 및 비산을 야기하였다. 거의 균질하게 폴리락트산 수치를 함유하는 결착 수치를 사용하여 형성된 비교예 4의 토너는 현상 장치내에서 정착성, 내열 보존 안정성 및 내용력에서 만족스러운 결과를 나타내지 않는 것으로 밝혀졌다.

[0595] 표 7-1 및 표 7-2에 제시한 바와 같이, 실시예 9 내지 16의 전자사진용 토너는 현상 장치에서의 장시간 교반 중에 가해진 내용력, 보존성 및 정착성이 우수한 것으로 밝혀졌다. 게다가, 이들은 배경 번짐 및 토너 비산을 야기하기에는 곤란하였다. 비교예 5의 토너는 현상 장치내에서 분해되어 막 형성을 야기하였다. 이에 대한 가능한 이유는 이러한 토너의 결착 수치가 골격 B(즉, 낮은 Tg 유닛) 및 폴리락산(PLA) 골격이 거의 균질하게 존재하는 구조, 즉 AFM을 사용하여서는 위상차를 갖는 화상이 관찰될 수 없는 구조를 갖기 때문이다. 비교예 6의 토너는 2가지 상이한 유리 전이 온도를 가지며, 또한 태핑 모드 AFM을 사용한 최대 페레 직경의 평균이 큰 것으로 밝혀졌다. 상기 결착 수치를 사용하여 형성된 토너는 정착성은 양호하지만, 막 형성, 배경 번짐 및 비산이 심각하였다. 비교예 7의 토너는 거의 균질하게 PLA 수치를 함유하는 결착 수치를 사용하여 형성되었는데, 현상 장치내의 내용력, 내열 보존 안정성 및 정착성에서 만족스러운 결과를 나타내지 않는 것으로 밝혀졌다.

[0596] 실시예 1의 토너에 비하여, 실시예 9의 토너는 수치(a)를 각각 함유하는 수치 입자(A)가 결착 수치(b)를 각각

함유하는 수지 입자(B)의 표면에 부착된 구조; 또는 수지(a)를 함유하는 코팅막(P)이 수지 입자(B)의 표면에 형성된 구조; 또는 그의 조합을 갖는다. 이러한 구조를 사용하면, 토너는 흐림도 및 환경 안정성에서 우수한 것으로 밝혀졌다.

[0597] 본 발명의 구체예는 예를 들면 하기와 같다:

[0598] <1> 결착 수지를 포함하며,

[0599] 결착 수지는 하나의 유리 전이 온도  $T_g$ 를 가지며, 결착 수지의 유리 전이 온도  $T_g$ 는  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도에서 시차 주사 열량계를 사용한 제2가열로 측정시  $25^\circ\text{C}$  내지  $65^\circ\text{C}$  사이이며,

[0600] 결착 수지의 위상 화상의 이진화 화상이, 제1위상차 영역이 제2위상차 영역 중에 분산되도록, 각각 제1화소로 형성된 제1위상차 영역 및 제2화소로 형성된 제2위상차 영역을 함유하며, 결착 수지의 위상 화상의 이진화 화상은, 결착 수지의 부위에서의 위상차를 얻도록 탭핑 모드 of 원자간력 현미경(AFM)을 사용하여 결착 수지를 측정하고; 더 큰 위상차를 갖는 부위가 더 작은 위상차를 갖는 부위보다 더 밝은 색이 되도록 위상차를 화소의 화상 농도로 변환시키고; 위상 화상을 얻도록 상기 부위를 맵핑한 다음; 제1화소의 화상 농도가 최소값 이상 중간값 미만이고 제2화소의 화상 농도는 중간값 이상 최대값 이하가 되도록 역치로서 화상 농도의 최대값 및 최소값 사이의 중간 값을 사용하여 위상 화상을 이진화 처리하는 것을 포함하는 방법을 통해 얻는 전자사진용 토너.

[0601] <2> <1>에 있어서, 결착 수지를 결착 수지(b)로 나타내는 경우, 전자사진용 토너는 수지(a)를 각각 함유하는 수지 입자(A)가 결착 수지(b)를 각각 함유하는 수지 입자(B)의 표면에 부착되는 구조; 또는 결착 수지(b)를 각각 함유하는 수지 입자(B)의 표면에 수지(a)를 함유하는 코팅막(P)이 형성되는 구조; 또는 그의 조합을 가지며, 수지(a)는 폴리카르복실산 및 폴리올로부터 형성된 폴리에스테르 수지인 전자사진용 토너.

[0602] <3> <1> 또는 <2>에 있어서, 이진화 화상에서의 제1위상차 영역의 최대 페레 직경의 평균이 10 nm 이상 45 nm 미만인 전자사진용 토너.

[0603] <4> <1> 내지 <3> 중 어느 한 항에 있어서, 결착 수지가 적어도 히드록시카르복실산의 탈수 축합에 의하여 형성된 구성 단위를 반복 구조에 함유하는 폴리에스테르 골격 A; 및 히드록시카르복실산의 탈수 축합에 의하여 형성된 구성 단위를 반복 구조에 함유하지 않는 골격 B를 함유하는 블록 공중합체이고, 결착 수지가 하기 관계를 충족하는 전자사진용 토너:

[0604]  $-5 \leq T_g - (T_gA \times MA / (MA + MB) + T_gB \times MB / (MA + MB)) \leq 5$

[0605] 상기 식에서,  $T_gA$ 는 폴리에스테르 골격 A의 유리 전이 온도를 나타내며,  $T_gB$ 는 골격 B의 유리 전이 온도를 나타내며, MA는 폴리에스테르 골격 A의 질량비를 나타내며, MB는 골격 B의 질량비를 나타낸다.

[0606] <5> <4>에 있어서, 골격 B가 분지 구조를 갖는 폴리에스테르 골격인 전자사진용 토너.

[0607] <6> <5>에 있어서, 폴리에스테르 골격이 구성 성분으로서 폴리카르복실산 성분을 함유하며, 폴리카르복실산 성분이 3가 이상의 폴리카르복실산을 1.5 mol% 이상의 양으로 함유하는 전자사진용 토너.

[0608] <7> <4> 내지 <6> 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르 골격 A가 L-락티드 및 D-락티드의 혼합물의 개환 중합체인 전자사진용 토너.

[0609] <8> <4> 내지 <7> 중 어느 한 항에 있어서, 골격 B가 결착 수지 중에 5 질량% 내지 25 질량%의 양으로 함유되는 전자사진용 토너.

[0610] <9> <4> 내지 <8> 중 어느 한 항에 있어서, 결착 수지 중의 골격 B의 수평균 분자량  $M_n$  (B)이 1,000 이상 3,000 미만인 전자사진용 토너.

[0611] <10> <1> 내지 <9> 중 어느 한 항에 있어서, 결착 수지의 수평균 분자량  $M_n$ 이 20,000 이하인 전자사진용 토너.

[0612] <11> <1> 내지 <10> 중 어느 한 항에 따른 전자사진용 토너를 포함하는 현상제.

[0613] <12> 정전 잠상 지지체;

[0614] 정전 잠상 지지체의 표면을 대전시키는 대전 유닛,

[0615] 정전 잠상 지지체의 대전된 표면을 광에 노광시켜 정전 잠상을 형성하는 노광 유닛;

[0616] 정전 잠상을 현상제로 현상시켜 가시 화상을 형성하는 현상 유닛;

- [0617] 가시 화상을 기록 매체에 전사시키는 전사 유닛; 및
- [0618] 전사된 가시 화상을 기록 매체에 정착시키는 정착 유닛을 포함하며,
- [0619] 현상제는 <11>에 따른 현상제인 화상 형성 장치.

### 부호의 설명

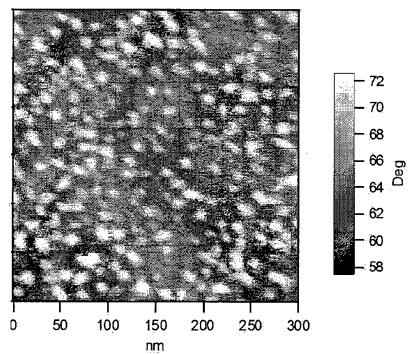
- [0620] 10: 감광체(감광체 드럼)
- 10K: 블랙용 정전 잠상 지지체
- 10Y: 옐로우용 정전 잠상 지지체
- 10M: 마젠타용 정전 잠상 지지체
- 10C: 시안용 정전 잠상 지지체
- 14: 지지 롤러
- 15: 지지 롤러
- 16: 지지 롤러
- 17: 중간 전사체용 클리닝 장치
- 18: 화상 형성 유닛
- 20: 대전 롤러
- 21: 노광 장치
- 22: 2차 전사 장치
- 23: 롤러
- 24: 2차 전사 벨트
- 25: 정착 장치
- 26: 정착 벨트
- 27: 가압 롤러
- 28: 시트 반전 장치
- 30: 노광 장치
- 32: 콘택트 유리
- 33: 제1주행체
- 34: 제2주행체
- 35: 화상 형성 렌즈
- 36: 읽기 센서
- 40: 현상 장치
- 41: 현상 벨트
- 42K: 현상제 수용부
- 42Y: 현상제 수용부
- 42M: 현상제 수용부
- 42C: 현상제 수용부

43K: 현상제 공급 롤러  
43Y: 현상제 공급 롤러  
43M: 현상제 공급 롤러  
43C: 현상제 공급 롤러  
44K: 현상 롤러  
44Y: 현상 롤러  
44M: 현상 롤러  
44C: 현상 롤러  
45K: 블랙 현상 장치  
45Y: 옐로우 현상 장치  
45M: 마젠타 현상 장치  
45C: 시안 현상 장치  
49: 레지스트 롤러  
50: 중간 전사체  
51: 롤러  
53: 급지로  
55: 스위치 블레이드  
56: 배출 롤러  
57: 배출 트레이  
58: 코로나 대전기  
60: 클리닝 장치  
61: 현상 장치  
62: 전사 대전기  
63: 감광체용 클리닝 장치  
64: 제전 장치  
70: 제전 램프  
80: 전사 롤러  
90: 클리닝 블레이드  
95: 기록 매체(종이)  
100: 화상 형성 장치  
101: 정전 잠상 지지체  
102: 대전 유닛  
103: 노광  
104: 현상 유닛  
105: 기록 매체  
107: 클리닝 유닛

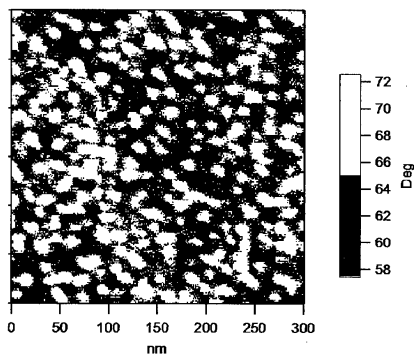
- 108: 전사 유닛
- 120: 탠덤 현상 장치
- 130: 원고대
- 142: 급지 롤러
- 143: 페이퍼 뱅크
- 144: 급지 카세트
- 145: 분리 롤러
- 146: 급지로
- 147: 수송 롤러
- 148: 급지로
- 150: 복사 장치 본체
- 200: 급지 테이블
- 300: 스캐너
- 400: 원고 자동 수송 장치(ADF)

## 도면

### 도면1

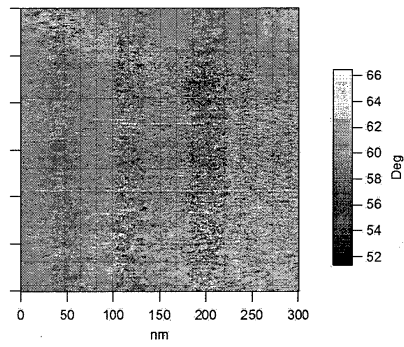


### 도면2

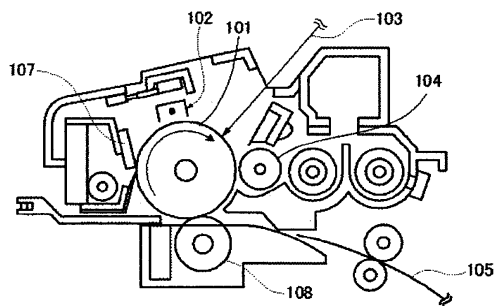




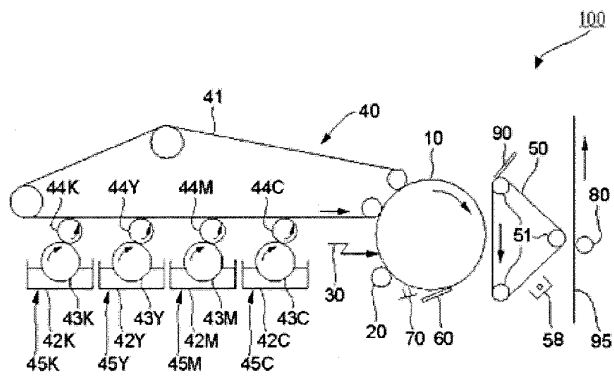
도면3



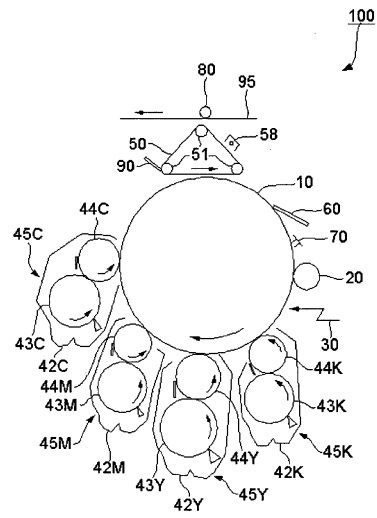
도면4



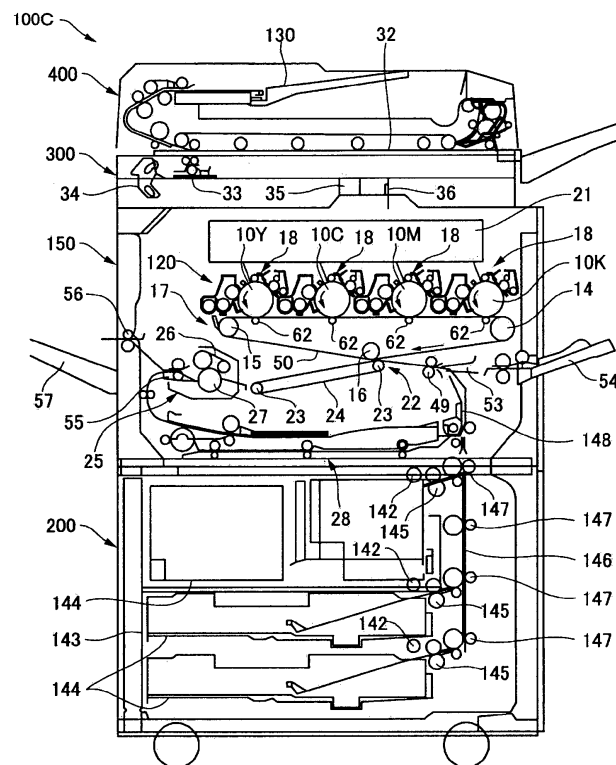
도면5



도면6



도면7



도면8

