



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월04일

(11) 등록번호 10-1600160

(24) 등록일자 2016년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

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

(21) 출원번호 10-2013-7034323

(22) 출원일자(국제) 2012년06월01일

심사청구일자 2013년12월24일

(85) 번역출제출일자 2013년12월24일

(65) 공개번호 10-2014-0017675

(43) 공개일자 2014년02월11일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/064333

(87) 국제공개번호 WO 2012/165637

국제공개일자 2012년12월06일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-125764 2011년06월03일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2008287088 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

캐논 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고

(72) 발명자

와타나베 슌타로

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

아오키 겐지

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 8 항

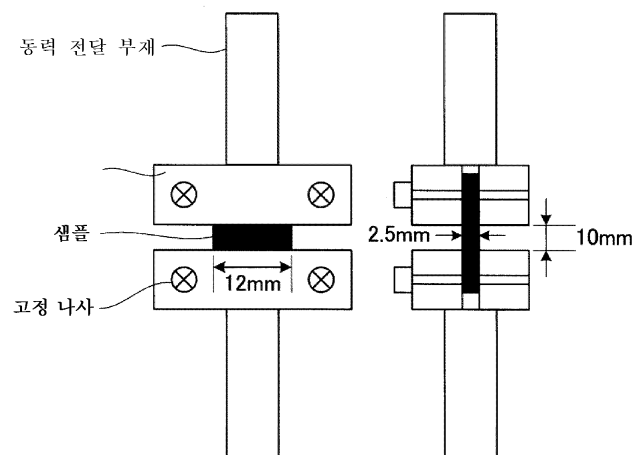
심사관 : 오상균

(54) 발명의 명칭 토너

(57) 요약

결착 수지, 착색제 및 왁스를 함유하는 코어에, 수지A를 함유하는 셀상을 형성한 코어 셀 구조의 토너 입자를 갖는 토너이며, 수지A의 시차 주사 열량계(DSC)에 의한 측정에 있어서, 1회째의 승온에서의 최대 흡열 피크의 피크 온도(TpA(℃))가 55℃ 이상, 80℃ 이하이고, 수지A의 점탄성 측정에 있어서, TpA-10(℃)에 있어서의 손실 탄성률이 1×10^7 Pa 이상, 1×10^8 Pa 이하이고, 수지A의 점탄성 측정에 있어서, TpA(℃), TpA+10(℃), TpA+25(℃)에 있어서의 손실 탄성률이 특정한 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 토너.

대표도 - 도1



(72) 발명자

기누마츠 테츠야

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

가야 다카아키

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

다니 아츠시

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

오카모토 아야코

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

모리 도시후미

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

나카가와 요시히로

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

가스야 다카시게

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

결착 수지, 착색제 및 왁스를 함유하는 코어에, 수지A를 함유하는 셸상을 형성한 코어 셸 구조의 토너 입자를 갖는 토너이며,

상기 수지A가, 결정 구조를 취할 수 있는 부위를 분자 구조에 포함하는 비닐계 단량체a와, 결정 구조를 취할 수 있는 부위를 분자 구조에 포함하지 않는 비닐계 단량체b를 공중합함으로써 얻어지는 수지이며,

(i)상기 수지A의 시차 주사 열량계(DSC)에 의한 측정에 있어서, 1회제의 승온에서의 최대 흡열 피크의 피크 온도(TpA(℃))가 55℃ 이상, 80℃ 이하이고,

(ii)상기 수지A의 점탄성 측정에 있어서, 상기 TpA보다 10℃ 낮은 온도(TpA-10(℃))에 있어서의 손실 탄성률 G"a(TpA-10)이 1×10^7 Pa 이상, 1×10^8 Pa 이하이고,

(iii)상기 수지A의 점탄성 측정에 있어서, 상기 TpA(℃)에 있어서의 손실 탄성률을 G"a(TpA)[Pa], 상기 TpA보다 10℃ 높은 온도(TpA+10(℃))에 있어서의 손실 탄성률을 G"a(TpA+10)[Pa], 상기 TpA보다 25℃ 높은 온도(TpA+25(℃))에 있어서의 손실 탄성률을 G"a(TpA+25)[Pa]라고 하고,

상기 결착 수지의 점탄성 측정에 있어서, 상기 TpA+10(℃)에 있어서의 손실 탄성률을 G"b(TpA+10)[Pa], 상기 TpA+25(℃)에 있어서의 손실 탄성률을 G"b(TpA+25)[Pa]라고 했을 때,

상기 G"a(TpA), G"a(TpA+10), G"a(TpA+25), G"b(TpA+10) 및 G"b(TpA+25)가 하기 식 (1), (2), (3) 및 (4)의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 토너.

$$1.0 \leq \log(G"a(TpA)) - \log(G"a(TpA+10)) \leq 4.0 \quad \cdot \cdot (1)$$

$$0.1 \leq \log(G"a(TpA+10)) - \log(G"a(TpA+25)) \leq 0.9 \quad \cdot \cdot (2)$$

$$-1.5 \leq \log(G"a(TpA+10)) - \log(G"b(TpA+10)) \leq 1.0 \quad \cdot \cdot (3)$$

$$G"a(TpA+25) > G"b(TpA+25) \quad \cdot \cdot (4)$$

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 수지A가, 상기 수지A를 형성하는 중합성 단량체의 총량에 대하여 상기 비닐계 단량체a 20.0질량% 이상, 50.0질량% 이하와, 상기 비닐계 단량체b 50.0질량% 이상, 80.0질량% 이하를 공중합함으로써 얻어지는 수지인 것을 특징으로 하는 토너.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 비닐계 단량체b는, 단독 중합체에서의 유리 전이 온도가 105℃ 이상으로 되는 비닐계 단량체를 함유하고 있고, 상기 수지A의 공중합에 사용하는 전체 단량체량에 대하여 상기 단독 중합체에서의 유리 전이 온도가 105℃ 이상으로 되는 비닐계 단량체의 비율이 1.0질량% 이상, 15.0질량% 이하인 것을 특징으로 하는 토너.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 토너 입자가 상기 수지A를, 상기 코어 100.0질량부에 대하여 3.0질량부 이상, 15.0질량부 이하 함유하는 것을 특징으로 하는 토너.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 결착 수지는, 결정 구조를 취할 수 있는 부위와 결정 구조를 취할 수 없는 부위를 결합한 블록 중합체를 결착 수지 100 질량부에 대하여 50 질량부 이상으로 함유하는 것을 특징으로 하는 토너.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 결착 수지에 있어서의 상기 결정 구조를 취할 수 있는 부위의 함유량이, 결착 수지의 전체 질량에 대하여 50질량% 이상인 것을 특징으로 하는 토너.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 비닐계 단량체a는, 직쇄형 알킬기를 분자 구조에 포함하는 비닐 단량체 또는 폴리에스테르 성분을 분자 구조에 포함하는 비닐 단량체인 것을 특징으로 하는 토너.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 토너 입자가,

(I)상기 결착 수지, 상기 착색제 및 상기 왁스를, 유기 용매를 함유하는 매체 내에 용해 또는 분산시킨 수지 조성물을 얻는 공정,

(II)상기 수지 조성물을, 상기 수지(A)를 함유하는 수지 미립자를 분산시킨 초임계 상태 또는 액체 상태의 이산화탄소를 갖는 분산 매체 내에 분산시켜서 분산체를 얻는 공정,

(III)상기 분산체로부터 상기 유기 용매를 제거하는 공정

을 거침으로써 형성되는 것을 특징으로 하는 토너.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자 사진법, 정전 기록법 또는 토너 제트 방식 기록법을 이용한 화상 형성 방법에 사용되는 토너에 관한 것이다. 구체적으로는, 정전 잠상 담지체 상에 토너 화상을 형성한 후, 전사재 상에 전사시켜서 토너 화상을 형성하고, 열압력 하에서 정착하여 정착 화상을 얻는 화상 형성 방법에 사용되는 토너에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어, 복사기나 프린터의 분야에 있어서도, 에너지 절약화가 큰 기술적 과제로서 생각되고, 전자 사진 장치에 있어서 정착 장치에 관한 열량의 대폭적인 삭감을 예로 들 수 있다. 따라서, 토너는 저열량으로 충분한 정착이 가능해지는 저온 정착성의 요구가 높아지고 있다.

[0003] 종래, 보다 저온에서의 정착을 가능하게 하기 위해서는, 결착 수지에 적은 온도 변화로 용융하는 샤프 멜트성을 부여하는 것이 효과적인 방법의 하나로서 알려져 있다. 이 점에 주목하여 결정성 폴리에스테르 수지를 사용한 토너가 소개되어 있다. 결정성 폴리에스테르는, 분자쇄가 규칙적으로 배열함으로써 명확한 유리 전이를 나타내지 않고, 결정 융점까지 연화되기 어려운 특성을 가지므로 내열 보존과 저온 정착을 양립시킬 수 있는 재료로서 검토가 행해지고 있다.

[0004] 특허문헌 1에서는, 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리우레아 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에테르 수지를 결정성부와 비결정성부에 사용한 블록 중합체를 결착 수지로서 사용한 용해 현탁법 토너가 제안되어 있다.

[0005] 블록 중합체에 대해서는, 시차 주사 열량계(DSC)를 사용한 용해열 측정에 있어서의 블록 중합체 유래의 흡열 피크 온도(Ta) 및 강하식 플로우 테스트로의 용융 개시 온도(X) 전후의 온도 범위에 있어서의 점탄성 거동을 컨트롤하는 것을 제안하고 있다.

[0006] 결착 수지에 결정성 폴리에스테르를 사용하면, 토너에 샤프 멜트성을 부여하는 것은 가능해지지만, 토너 용융시의 점성이 부족하여 고온측의 정착 공정에 있어서 핫 오프셋이 발생하기 쉽다.

[0007] 이어서, 코어 쉘 구조의 토너에 있어서, 쉘 부재 자체에도 결정성 구조를 도입하는 것을 생각할 수 있다.

- [0008] 특허문헌 2에서는, 장치의 알킬기나 결정성 폴리에스테르 유닛 등의 결정성을 취할 수 있는 구조를 셀 부재에 다량으로 도입하여 셀 부재에 샤프 펠트성을 부여하는 것을 제안하고, 저온 정착성과 내열 보존성의 양립을 도모하고 있다. 이 방법에서는 토너 용융 시에 있어서의 점성의 유지가 곤란하며, 내(耐)핫 오프셋성이 불충분한 것을 알 수 있었다.
- [0009] 이로 인해, 코어 셀 구조의 토너에 있어서는, 샤프 펠트성을 부여할 뿐만 아니라, 결착 수지의 용융에 의한 토너 전체의 점성의 저하를 억제할 필요가 있다.
- [0010] 특허문헌 3에서는, 결정성 구조를 코어에 함유하는 응집법 토너에 있어서, 미립자를 응집시킬 때에 사용하는 응집제 내의 금속 이온을 이용하여 수지의 분자쇄간을 가교시킴으로써 토너의 고온측에서의 점성을 유지하고 있다. 이에 의해 결착 수지의 토너 용융 시의 점성을 유지하여 정착 가능한 온도 영역의 향상을 도모하고 있다.
- [0011] 그러나, 이 방법에서는, 이온 가교로 분자쇄를 화학적으로 견고하게 결합시키므로, 토너 용융 시의 점성의 저하가 억제되어 정착 온도 영역을 향상시키는 것이 어려운 것을 알 수 있었다.
- [0012] 그로 인해, 셀 부재에 샤프 펠트성을 부여할 뿐만 아니라, 정착 공정의 고온측에서의 토너 용융 시에 셀 부재의 점성 저하를 억제하여 토너 전체의 점탄성 저하를 유지하는 기술적인 개선을 행할 필요가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2009/122687호
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2010-150535호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 제4285289호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명은 저온 정착성과 내(耐)핫 오프셋성이 우수하고, 저온부부터 고온부에서 넓은 정착 온도 폭을 갖고, 내열 보존성이 높은 토너를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명은 결착 수지, 착색제 및 왁스를 함유하는 코어에, 수지A를 함유하는 셀상을 형성한 코어 셀 구조의 토너 입자를 갖는 토너이며, (i)상기 수지A의 시차 주사 열량계(DSC)에 의한 측정에 있어서, 1회째의 승온에서의 최대 흡열 피크의 피크 온도(TpA(℃))가 55℃ 이상, 80℃ 이하이고, (ii)상기 수지A의 점탄성 측정에 있어서, 상기 TpA보다 10℃ 낮은 온도(TpA-10(℃))에 있어서의 손실 탄성률 G''a(TpA-10)이 1×10^7 Pa 이상, 1×10^8 Pa 이하이고, (iii)상기 수지A의 점탄성 측정에 있어서, 상기 TpA(℃)에 있어서의 손실 탄성률을 G''a(TpA)[Pa], 상기 TpA보다 10℃ 높은 온도(TpA+10(℃))에 있어서의 손실 탄성률을 G''a(TpA+10)[Pa], 상기 TpA보다 25℃ 높은 온도(TpA+25(℃))에 있어서의 손실 탄성률을 G''a(TpA+25)[Pa]라고 하고, 상기 결착 수지의 점탄성 측정에 있어서, 상기 TpA+10(℃)에 있어서의 손실 탄성률을 G''b(TpA+10)[Pa], 상기 TpA+25(℃)에 있어서의 손실 탄성률을 G''b(TpA+25)[Pa]라고 했을 때, 상기 G''a(TpA), G''a(TpA+10), G''a(TpA+25), G''b(TpA+10) 및 G''b(TpA+25)가 하기 식 (1), (2), (3) 및 (4)의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 토너.
- [0016] $1.0 \leq \log(G''a(TpA)) - \log(G''a(TpA+10)) \leq 4.0 \cdots (1)$
- [0017] $0.1 \leq \log(G''a(TpA+10)) - \log(G''a(TpA+25)) \leq 0.9 \cdots (2)$
- [0018] $-1.5 \leq \log(G''a(TpA+10)) - \log(G''b(TpA+10)) \leq 1.0 \cdots (3)$
- [0019] $G''a(TpA+25) > G''b(TpA+25) \cdots (4)$

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 토너의 샤프 멜트성과 토너 용융 시에 있어서의 점성 유지를 양립시켜서 종래 이상으로 저온 정착성과 내(耐) 핫 오프셋성이 우수하고, 저온부부터 고온부에서 넓은 정착 온도 폭을 갖고, 내열 보존성이 높은 토너를 제공하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 점탄성을 측정하기 위한 측정 샘플 및 지그의 개략도이다.
 도 2는 본 발명의 토너의 점탄성을 도시하는 도면이다.
 도 3은 토너 제조 장치의 개략도이다.
 도 4는 마찰 대전량을 측정하는 장치의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명의 토너는, 결합 수지, 착색제 및 왁스를 함유하는 코어의 표면에 수지A를 함유하는 셀상을 형성한 코어 셀 구조의 토너 입자를 갖는 토너이다. 상기 셀상은, 명확한 계면을 갖는 층으로서 코어를 피복하고 있어도 되지만, 명확한 계면이 존재하지 않는 상태에서 코어를 피복하는 형태이어도 된다.

[0023] (수지A)

[0024] 본 발명의 토너에 있어서의 상기 수지A는, 시차 주사 열량계(DSC)에 의한 측정에 있어서, 1회째의 승온에서의 최대 흡열 피크의 피크 온도(TpA(°C))가 55°C 이상, 80°C 이하이고, 바람직하게는 55°C 이상, 75°C 이하이다. TpA가 55°C 미만인 경우에는, 내열 보존성이 저하되어 프린터 내에서의 작동 시의 온도 상승으로 인해 토너의 응집이 일어나기 쉬워진다. TpA가 80°C를 초과하는 경우에는, 토너의 점탄성의 제어가 엄격하고, 정착 온도 영역에서의 샤프 멜트성이 있는 토너를 설계할 수 없게 되어 저온 정착성이 저하된다.

[0025] 수지A에 있어서 수지의 한정은 없지만, 수지A의 합성에 사용하는 원재료인 단량체의 종류를 적절히 변경함으로써 TpA를 상기 범위로 조정하는 것이 가능하다.

[0026] 본 발명의 토너는, 상기 수지A의 점탄성 측정에 있어서, TpA보다 10°C 낮은 온도(TpA-10(°C))에 있어서의 손실 탄성률($G''a(TpA-10)[Pa]$)이 $1 \times 10^7 Pa$ 이상, $1 \times 10^8 Pa$ 이하이고, 바람직하게는 $2.0 \times 10^7 Pa$ 이상, $1.0 \times 10^8 Pa$ 이하이다. $G''a(TpA-10)[Pa]$ 가 $1 \times 10^7 Pa$ 미만인 경우에는, 토너 표층의 점성이 지나치게 낮으므로 내열 보존성이 저하된다. 한편, $G''a(TpA-10)[Pa]$ 가 $1 \times 10^8 Pa$ 를 초과하는 경우에는, 토너의 용융 전의 점성이 지나치게 높으므로 저온 정착성이 저하되어버린다.

[0027] 수지A로서 수지의 한정은 없지만, 수지A의 합성에 사용하는 원재료인 단량체의 종류나 수지A의 조성, 중합도를 적절히 변경함으로써, $G''a(TpA-10)$ 은 상기 범위로 조정하는 것이 가능하다.

[0028] 본 발명의 토너는, 상기 수지A의 점탄성 측정에 있어서, TpA(°C)에 있어서의 손실 탄성률을 $G''a(TpA)[Pa]$, TpA보다 10°C 높은 온도(TpA+10(°C))에 있어서의 손실 탄성률을 $G''a(TpA+10)[Pa]$ 라고 했을 때, 하기 식(1)의 관계를 만족한다.

[0029] $1.0 \leq \{\log(G''a(TpA)) - \log(G''a(TpA+10))\} \leq 4.0 \cdots (1)$

[0030] 바람직하게는, $1.5 \leq \{\log(G''a(TpA)) - \log(G''a(TpA+10))\} \leq 3.0$ 이다.

[0031] 상기 식(1) 중의 $\{\log(G''a(TpA)) - \log(G''a(TpA+10))\}$ 은, 수지A의 용점 부근에 있어서의 점탄성의 변화량을 나타내고 있다. 수지A의 점탄성의 변화가 식(1)을 만족함으로써, 셀상의 샤프 멜트는 충분히 확보되고, 토너의 결합 수지에 있어서의 샤프 멜트성을 최대한으로 인출하는 것이 가능해진다.

[0032] 또한, 본 발명에서 사용되는 「log」는 10을 근으로 하는 상용 대수이다.

[0033] 상기 $\{\log(G''a(TpA)) - \log(G''a(TpA+10))\}$ 의 값이 1.0 미만인 경우에는, 셀상이 충분히 용융하지 않아 결합 수지의 용출을 저해하여 저온 정착성이 저하된다. 한편, 당해 값이 4.0을 초과하는 경우에는, 셀 부재는 충분히 용융되지만, 토너의 점성 저하가 현저해져서 내(耐) 핫 오프셋성이 저하된다.

- [0034] 저온 정착성은 상기 식(1)의 관계를 만족함으로써 가능해지지만, 토너가 필요 이상으로 용융되어버리면 고온측에서의 점성의 유지가 어려워진다.
- [0035] 본 발명의 토너는, 상기 수지A의 점탄성 측정에 있어서, T_pA 보다 10°C 높은 온도($T_pA+10(^{\circ}\text{C})$)에 있어서의 손실 탄성률을 $G''a(T_pA+10)[\text{Pa}]$, T_pA 보다 25°C 높은 온도($T_pA+25(^{\circ}\text{C})$)에 있어서의 손실 탄성률을 $G''a(T_pA+25)[\text{Pa}]$ 라고 했을 때, 하기 식(2)의 관계를 만족한다.
- [0036] $0.1 \leq \{\log(G''a(T_pA+10)) - \log(G''a(T_pA+25))\} \leq 0.9 \cdots (2)$
- [0037] 바람직하게는, $0.2 \leq \{\log(G''a(T_pA+10)) - \log(G''a(T_pA+25))\} \leq 0.8$ 이다.
- [0038] 상기 식(2) 중의 $\{\log(G''a(T_pA+10)) - \log(G''a(T_pA+25))\}$ 는 $T_pA+10(^{\circ}\text{C})$ 부터 $T_pA+25(^{\circ}\text{C})$ 까지의 수지A의 손실 탄성률의 변화량을 표현하고 있다. 상기 식(2)와 같은 변화량으로 함으로써, 셀상이 용융했을 때의 점성 저하를 억제하는 것이 가능해진다.
- [0039] 상기 $\{\log(G''a(T_pA+10)) - \log(G''a(T_pA+25))\}$ 의 값이 0.1 미만인 경우에는, 점성이 과잉으로 유지됨으로써 고온측에서의 정착 온도가 저하되게 된다. 한편, 당해 값이 0.9를 초과하면, 토너의 점성 저하가 현저해져서 내(耐) 핫 오프셋성이 저하된다. 이 효과는, 코어 셀 구조를 유지하지 않는 토너에서는 달성하는 것이 곤란하다.
- [0040] 이하에 본 발명의 요건을 충족시키기 위한 토너의 구성 및 제조 방법에 대하여 설명하지만, 본 발명은 반드시 이 토너 구성 및 제조 방법에 한정되지 않는다.
- [0041] 본 발명에 있어서, 상기 수지A는, 결정 구조를 취할 수 있는 부위를 분자 구조에 포함하는 비닐계 단량체a와, 결정 구조를 취할 수 있는 부위를 분자 구조에 포함하지 않는 비닐계 단량체b를 공중합함으로써 얻어지는 수지인 것이 바람직하다. 여기서, 상기 결정 구조를 취할 수 있는 부위란, 그 자체가 다수 집합하면, 규칙적으로 배열하여 결정성을 발현하는 부위이며, 결정성 중합체쇄를 의미한다.
- [0042] (비닐계 단량체a)
- [0043] 상기 비닐계 단량체a의 조성은 특별히 한정되지 않지만, 결정 구조를 취할 수 있는 부위로서, 직쇄형 알킬기를 분자 구조에 포함하는 비닐 단량체 또는 폴리에스테르 성분을 분자 구조에 포함하는 비닐 단량체를 예로 들 수 있다.
- [0044] 이들 중에서도 특히 폴리에스테르 성분을 분자 구조에 포함하는 비닐 단량체가 바람직하다. 결정 구조를 취할 수 있는 부위로서의 폴리에스테르 성분은 결정성 폴리에스테르 성분으로 한다. 또한, 비닐계 단량체a로서, 직쇄형 알킬기를 분자 구조에 포함하는 비닐 단량체와 폴리에스테르 성분을 분자 구조에 포함하는 비닐 단량체를 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0045] 상기 폴리에스테르 성분으로서는, 탄소수 4 이상 20 이하의 지방족 디올 및 다가 카르복실산을 반응하여 얻어지는 결정성 폴리에스테르 성분이 바람직하다. 또한, 상기 지방족 디올은, 결정성을 상승시키기 쉬운 직쇄 지방족 디올인 것이 바람직하다.
- [0046] 상기 직쇄 지방족 디올로서는, 예를 들어 이하의 것을 들 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다. 또한, 경우에 따라서는 혼합하여 사용하는 것도 가능하다. 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,13-트리데칸디올, 1,14-테트라데칸디올, 1,18-옥타데칸디올, 1,20-아이코산디올.
- [0047] 이들 중, 본 발명에서는 저온 정착성에 적합한 용점의 관점에서, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올이 바람직하다.
- [0048] 이어서, 다가 카르복실산으로서는 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산이 바람직하고, 그 중에서도 지방족 디카르복실산이 보다 바람직하고, 결정 구조를 형성하는 관점에서 직쇄 지방족 디카르복실산이 특히 바람직하다.
- [0049] 지방족 디카르복실산으로서는, 예를 들어 이하의 것을 들 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다. 또한, 경우에 따라서는 혼합하여 사용하는 것도 가능하다. 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 1,9-노난디카르복실산, 1,10-데칸디카르복실산, 1,11-운데칸디카르복실산, 1,12-도데칸디카르복실산, 1,13-트리데칸디카르복실산, 1,14-테트라데칸디카르복실산, 1,16-헥사데칸디카르복실산, 1,18-옥

타데칸디카르복실산. 또는 그 저급 알킬에스테르나 산 무수물. 이들 중, 세박산, 아디프산, 1,10-데칸디카르복실산 또는 그 저급 알킬에스테르나 산 무수물이 바람직하다.

[0050] 방향족 디카르복실산으로서는, 예를 들어 이하의 것을 들 수 있다. 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-비페닐디카르복실산.

[0051] 이들 중, 본 발명에서는, 저온 정착성에 적합했던 용점의 관점에서, 직쇄 지방족 디카르복실산으로서 바람직한 것은 아디프산, 세박산, 1,12-도데칸디카르복실산 및 1,16-헥사데칸디카르복실산이다.

[0052] 상기 결정성 폴리에스테르 성분의 제조 방법으로서, 특별히 제한은 없고, 산 성분과 알코올 성분을 반응시키는 일반적인 폴리에스테르 중합법으로 제조할 수 있고, 예를 들어 직접 중축합, 에스테르 교환법을 단량체의 종류에 따라 구분지어 사용하여 제조할 수 있다.

[0053] 상기 결정성 폴리에스테르 성분의 제조는, 중합 온도 180℃ 이상, 230℃ 이하의 사이에서 행하는 것이 바람직하고, 필요에 따라서 반응계 내를 감압으로 하여 축합 시에 발생하는 물이나 알코올을 제거하면서 반응시키는 것이 바람직하다. 단량체가 반응 온도 하에서 용해 또는 상용하지 않는 경우에는, 고비점의 용제를 용해 보조제로서 첨가하여 용해시키는 것이 좋다. 중축합 반응에 있어서는, 용해 보조 용제를 증류 제거하면서 행한다. 공중합 반응에 있어서 상용성이 양호하지 않은 단량체가 존재하는 경우에는, 미리 상용성이 양호하지 않은 단량체와 그 단량체와 중축합 예정인 산 또는 알코올을 축합시켜두고나서 주성분과 함께 중축합시키는 것이 바람직하다.

[0054] 상기 결정성 폴리에스테르 성분의 제조 시에 사용 가능한 촉매로서는, 예를 들어 이하를 들 수 있다. 티탄테트라에톡사이드, 티타늄테트라프로폭사이드, 티타늄테트라이소프로폭사이드, 티타늄테트라부톡사이드의 티타늄 촉매, 디부틸주석디클로라이드, 디부틸주석옥사이드, 디페닐주석옥사이드의 주석 촉매.

[0055] 예를 들어, 결정 구조를 취할 수 있는 부위로서 결정성 폴리에스테르 성분을 분자 구조에 포함하는 비닐 단량체의 제조 방법으로서, 결정성 폴리에스테르 성분과 히드록실기 함유 비닐 단량체를 결합제인 디이소시아네이트와 우레탄화 반응시키는 방법을 들 수 있다.

[0056] 이 때, 상기 결정성 폴리에스테르 성분은 알코올 말단인 것이 바람직하다. 그로 인해, 상기 결정성 폴리에스테르의 제조에서는 산 성분과 알코올 성분의 몰비(알코올 성분/카르복실산 성분)는 1.02 이상, 1.20 이하인 것이 바람직하다.

[0057] 상기 히드록실기 함유 비닐 단량체로서 히드록시스티렌, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, 히드록시에틸아크릴레이트, 히드록시에틸메타크릴레이트, 히드록시프로필아크릴레이트, 히드록시프로필메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트, 알릴알코올, 메타알릴알코올, 크로틸알코올, 이소크로틸알코올, 1-부텐-3-올, 2-부텐-1-올, 2-부텐-1,4-디올, 프로파르길알코올, 2-히드록시에틸프로페닐에테르, 자당 알릴에테르를 예로 들 수 있다. 이들 중, 바람직한 것은 히드록시에틸메타크릴레이트이다.

[0058] 상기 디이소시아네이트로서는 이하의 것을 예로 들 수 있다. 탄소수(NCO기 내의 탄소를 제외함, 이하 동일) 6 이상 20 이하의 방향족 디이소시아네이트, 탄소수 2 이상 18 이하의 지방족 디이소시아네이트, 탄소수 4 이상 15 이하의 지환식 디이소시아네이트 및 이것들의 디이소시아네이트의 변성물(우레탄기, 카르보디이미드기, 알로파네이트기, 우레아기, 뷰렛기, 우레토디온기, 우레토이민기, 이소시아누레이드기, 옥사졸리논기 함유 변성물. 이하, 변성 디이소시아네이트라고도 함), 및 이들의 2종 이상의 혼합물.

[0059] 상기 지방족 디이소시아네이트로서는 이하의 것을 예로 들 수 있다. 에틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI), 도데카메틸렌디이소시아네이트.

[0060] 상기 지환식 디이소시아네이트로서는 이하의 것을 예로 들 수 있다. 이소포론디이소시아네이트(IPDI), 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 시클로헥실렌디이소시아네이트, 메틸시클로헥실렌디이소시아네이트.

[0061] 상기 방향족 디이소시아네이트로서는, 예를 들어 이하의 것을 들 수 있다. m- 및/또는 p-크실렌디이소시아네이트(XDI), α, α, α', α'-테트라메틸크실렌디이소시아네이트.

[0062] 이들 중에서 바람직한 것은 탄소수 6 이상 15 이하의 방향족 디이소시아네이트, 탄소수 4 이상 12 이하의 지방족 디이소시아네이트 및 탄소수 4 이상 15 이하의 지환식 디이소시아네이트이며, 특히 바람직한 것은 HDI 및 IPDI, XDI이다.

[0063] 상기한 디이소시아네이트 외에 3관능 이상의 이소시아네이트 화합물을 사용할 수도 있다.

- [0064] 상기 결정성 폴리에스테르 성분은, DSC 측정에 있어서의 최대 흡열 피크의 온도가 55℃ 이상 80℃ 이하인 것이 바람직하다. 이 범위로 함으로써, 수지A의 T_{pA}를 상승한 범위로 하는 것이 가능해진다.
- [0065] 상기 결정성 폴리에스테르 성분은, 테트라히드로푸란(THF) 가용분의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 있어서, 수평균 분자량(M_n)이 1000 이상 20000 이하인 것이 바람직하다. 또한, 중량 평균 분자량(M_w)이 2000 이상 40000 이하인 것이 바람직하다. 이 범위임으로써, 내열 보존성을 양호하게 유지할 수 있고, 또한 토너에 샤프 멜트성을 부여하는 것이 가능해진다. M_n의보다 바람직한 범위는 2000 이상 15000 이하이다. M_w의 보다 바람직한 범위는 3000 이상 20000 이하이다. 또한, M_w/M_n은 5 이하인 것이 바람직하고, M_w/M_n의 보다 바람직한 범위는 3 이하이다.
- [0066] 또한, 상기 직쇄형 알킬기를 분자 구조에 포함하는 비닐 단량체로서는, 알킬기의 탄소수가 12 이상인 알킬아크릴레이트 또는 알킬메타크릴레이트가 바람직하고, 예를 들어 이하의 것을 들 수 있다. 라우릴아크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 미리스틸아크릴레이트, 미리스틸메타크릴레이트, 세틸아크릴레이트, 세틸메타크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 에이코실아크릴레이트, 에이코실메타크릴레이트, 베헤닐아크릴레이트, 베헤닐메타크릴레이트.
- [0067] 상기 수지A는, 상기 수지A를 형성하는 중합성 단량체의 총량에 대하여, 상기 비닐계 단량체a 20.0질량% 이상, 50.0질량% 이하와, 후술하는 비닐계 단량체b 50.0질량% 이상, 80.0질량% 이하를 공중합함으로써 얻어지는 수지인 것이 바람직하다.
- [0068] 수지A 내의 상기 비닐계 단량체a의 함유량이 20.0질량% 이상이면, 수지A의 상기 온도 T_{pA}(℃)부터 T_{pA}+10(℃)에서의 손실 탄성률의 변화인 상기 식(1)의 관계를 만족하는 것이 가능해진다.
- [0069] 또한, 수지A 내의 상기 비닐계 단량체a의 함유량이 50.0질량% 이하인 경우에는, 결정 구조를 취할 수 있는 부위가 적절하게 존재하게 되어 대전성이 더욱 양호해짐과 함께, 수지A의 손실 탄성률이 식(2)의 관계를 만족하는 것이 가능해진다.
- [0070] (비닐계 단량체b)
- [0071] 본 발명에 있어서, 상기 수지A의 합성에 사용하는 상기 비닐계 단량체b는 단독 또는 2종류 이상의 비닐계 단량체로 구성된다.
- [0072] 본 발명에 사용되는 비닐계 단량체b는, 단독 중합체에 있어서의 유리 전이 온도(T_g(℃))가 105℃ 이상으로 되는 비닐계 단량체(이하 고T_g비닐계 단량체라고도 칭함)를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0073] 상기 고T_g비닐계 단량체로서는 디메틸아크릴아미드(T_g=114℃), 아크릴아미드(T_g=191℃), 모노메틸아크릴아미드(T_g=171℃), tert-부틸메타크릴레이트(T_g=107℃), 비닐벤조산(T_g=177℃), 2-메틸스티렌(T_g=127℃), 아크릴산(T_g=111℃), 메타크릴산(T_g=170℃), 메타크릴산메틸(T_g=107℃), 4-히드록시스티렌(T_g=156℃)을 들 수 있다. 그 중에서도 2-메틸스티렌(T_g=127℃), 메타크릴산(T_g=170℃), 메타크릴산메틸(T_g=107℃), 아크릴산(T_g=111℃)이 특히 바람직하다.
- [0074] 또한, 상기 단독 중합체에 있어서의 유리 전이 온도(T_g)로서는, NIMS(독립 행정 법인 물질·재료 연구 기구)에 있어서의 고분자 데이터 베이스(polyinfo)의 값 중에서, 단독 중합체 단체로서 측정한 결과의 평균값(neat resin의 median이라고 기재되어 있는 수치)을 인용한다.
- [0075] 상기 고T_g비닐계 단량체의 함유량으로서, 상기 수지A의 공중합에 사용하는 전체 단량체에 대하여 1.0질량% 이상 15.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.0질량% 이상 10.0질량% 이하이다. 상기 고T_g비닐계 단량체의 첨가량이 1.0질량% 이상에서는, 수지A가 상기 식(2)를 만족하는 것이 용이해진다. 또한, 상기 고T_g비닐계 단량체의 첨가량이 15.0질량% 이하이면, 수지의 점성이 적절한 상태가 되고, 수지A에 있어서의 상기 식(1)의 달성이 용이해진다.
- [0076] 또한 본 발명에 있어서 비닐계 단량체b는, 상기 상기 고T_g비닐계 단량체 이외에도 이하의 단량체를 병용할 수 있다. 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0077] 지방족 비닐탄화수소: 알켄류(에틸렌, 프로필렌, 부텐, 이소부틸렌, 펜텐, 헵텐, 디이소부틸렌, 옥텐, 도데센, 옥타데센, 상기 이외의 α-올레핀); 알카디엔류(부타디엔, 이소프렌, 1,4-펜타디엔, 1,6-헥사디엔 및 1,7-옥타디엔).
- [0078] 지환식 비닐탄화수소: 모노- 또는 디-시클로알켄 및 알카디엔류(시클로헥센, 시클로펜타디엔, 비닐시클로헥센,

에틸리덴비시클로헥텐); 테르펜류(피넨, 리모넨, 인텐).

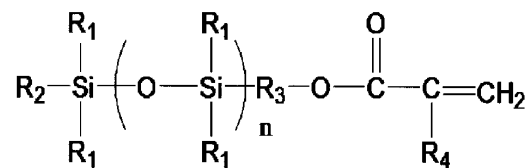
[0079] 방향족 비닐탄화수소: 스티렌 및 그 히드로카르빌(알킬, 시클로알킬, 아르알킬 및/또는 알케닐) 치환체(α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 2,4-디메틸스티렌, 에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 부틸스티렌, 페닐스티렌, 시클로헥실스티렌, 벤질스티렌, 크로틸벤젠, 디비닐벤젠, 디비닐톨루엔, 디비닐크실렌, 트리비닐벤젠); 및 비닐나프탈렌.

[0080] 카르복실기 함유 비닐계 단량체 및 그의 금속염: 탄소수 3 이상 30 이하의 불포화 모노카르복실산, 불포화 디카르복실산 및 그의 무수물 및 그 모노알킬 [탄소수 1 이상 11 이하] 에스테르(말레산, 무수말레산, 말레산 모노알킬에스테르, 푸마르산, 푸마르산 모노알킬에스테르, 크로톤산, 이타콘산, 이타콘산 모노알킬에스테르, 이타콘산 글리콜모노에테르, 시트라콘산, 시트라콘산 모노알킬에스테르, 신남산의 카르복실기 함유 비닐계 단량체).

[0081] 비닐에스테르(아세트산 비닐, 비닐부티레이트, 프로피온산 비닐, 부티르산 비닐, 디알릴프탈레이트, 디알릴아디페이트, 이소프로페닐아세테이트, 비닐메타크릴레이트, 메틸4-비닐벤조에이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 비닐메톡시아세테이트, 비닐벤조에이트, 에틸 α -에톡시아크릴레이트), 탄소수 1 이상 11 이하의 알킬기(직쇄 또는 분지)를 갖는 알킬아크릴레이트 및 알킬메타크릴레이트(메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 디알킬푸마레이트(푸마르산 디알킬에스테르)(2개의 알킬기는 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄, 분지쇄 또는 지환식의 기임), 디알킬말레이트(말레산 디알킬에스테르)(2개의 알킬기는 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄, 분지쇄 또는 지환식의 기임), 폴리알릴옥시알칸류(디알릴옥시에탄, 트리알릴옥시에탄, 테트라알릴옥시에탄, 테트라알릴옥시프로판, 테트라알릴옥시부탄, 테트라메타알릴옥시에탄), 폴리알킬렌글리콜쇄를 갖는 비닐계 단량체(폴리에틸렌글리콜(분자량 300)모노아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(분자량 300)모노메타크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(분자량 500)모노아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(분자량 500)모노메타크릴레이트, 메틸알코올에틸렌옥시드(에틸렌옥시드를 이하 E0라고 약기함) 10몰 부가물 아크릴레이트, 메틸알코올에틸렌옥시드(에틸렌옥시드를 이하 E0라고 약기함) 10몰 부가물 메타크릴레이트, 라우릴알코올 E0 30몰 부가물 아크릴레이트라우릴알코올 E0 30몰 부가물 메타크릴레이트), 폴리아크릴레이트류 및 폴리메타크릴레이트류(다가 알코올류의 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트: 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜디아크릴레이트, 프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트.

[0082] 비닐계 단량체b로서는, 또한 하기 화학식(1)에 나타내는 유기 폴리실록산 구조를 갖는 비닐 단량체를 병용할 수 있다. 상기 유기 폴리실록산 구조를 갖는 비닐 단량체의 사용은, 후술하는 분산 매체로서, 고압 상태의 이산화탄소를 사용하는 토너 입자의 제조 방법에 있어서 적합하다.

[0083] [화학식 1]



[0084]

[0085] 여기서, R_1 , R_2 는 각각 독립하여 알킬기를 나타내고, 탄소수는 각각 1 이상 3 이하인 것이 바람직하고, R_1 의 탄소수는 1인 것이 더욱 바람직한다. R_3 은 알킬렌기인 것이 바람직하고, 탄소수는 1 이상 3 이하인 것이 더욱 바람직한다. R_4 는 수소 또는 메틸기를 나타낸다. 또한, n 은 중합도이며, 당해 중합도(n)가 2 이상, 100 이하의 정수인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 이상 18 이하이고, 더욱 바람직하게는 2 이상 15 이하이다.

[0086] 본 발명에 있어서, 상기 수치A는, 상기 수치A의 공중합에 사용하는 전체 단량체 100.0질량% 중, 상기 화학식(1)에서 나타내는 유기 폴리실록산 구조를 갖는 비닐계 단량체 5.0질량% 이상, 20.0질량% 이하를 첨가하여 공중합함으로써 얻어지는 비닐계 수치인 것이 바람직하다. 상기의 비율로 수치A를 얻음으로써 상기 수치A 내의 상기 유기 폴리실록산 구조가 적정한 양이 되기 쉽고, 분산 매체로서 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소를 사용하는 제조 방법에 있어서, 수치A를 수치 미립자의 상태로 분산 매체 내에 안정적으로 분산시키기 쉬워진다.

- [0087] 본 발명에 있어서의 셀상을 형성하는 상기 수지A의 테트라히드로푸란(THF) 가용분의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 있어서, 수 평균 분자량(Mn)이 8000 이상 40000 이하인 것이 바람직하다. 또한, 중량 평균 분자량(Mw)이 15000 이상 90000 이하인 것이 바람직하다. 이 범위임으로써, 내열 보존성을 양호하게 유지할 수 있고, 또한 토너에 샤프 펠트성을 부여하는 것이 가능하다. Mn의 보다 바람직한 범위는 8000 이상 25000 이하이다. 또한, Mw의 보다 바람직한 범위는 20000 이상 80000 이하이다. 또한, Mw/Mn은 7 이하인 것이 바람직하다.
- [0088] 본 발명에 있어서의 셀상을 형성하는 수지는, 후술하는 방법으로, 토너 입자를 제작하는 경우에 분산 매체에 용해하지 않는 것이 바람직하다. 따라서, 수지에 가고 구조를 도입해도 된다. 또한, 본 발명에 있어서의 셀상을 형성하는 수지 내의 수지A의 비율은 특별히 제한되지 않지만, 50.0질량% 이상인 것이 바람직하고, 수지A 이외의 수지를 셀상으로서 사용하지 않는 것이 특히 바람직하다.
- [0089] (결착 수지)
- [0090] 본 발명에 있어서, 토너에 사용되는 결착 수지의 점탄성 측정에 있어서, 상기 $TpA+10(^{\circ}C)$ 에 있어서의 손실 탄성률을 $G''b(TpA+10)[Pa]$ 라고 했을 때, 하기 식(3)의 관계를 만족한다.
- [0091] $-1.5 \leq \{\log(G''a(TpA+10)) - \log(G''b(TpA+10))\} \leq 1.0 \cdots (3)$
- [0092] 바람직하게는, $-1.3 \leq \{\log(G''a(TpA+10)) - \log(G''b(TpA+10))\} \leq 0.8$ 이다.
- [0093] 상기 식(3) 중의 $\{\log(G''a(TpA+10)) - \log(G''b(TpA+10))\}$ 은, 수지A가 용융된 온도에서의 결착 수지와 수지A의 점성의 차를 나타내고 있다.
- [0094] 상기 식(3)의 범위 내에서는, 코어재가 되는 결착 수지와 수지A가, 용융 시에서의 점성의 차가 과잉되게 커지지 않게 된다. 이 요건을 충족시킴으로써, 정착 시에 있어서의 결착 수지의 용출을 셀상이 저해되지 않고 정착성이 안정화된다.
- [0095] 상기 $\{\log(G''a(TpA+10)) - \log(G''b(TpA+10))\}$ 의 값이 -1.5보다도 작은 경우에는, 수지A의 점탄성의 저하가 결착 수지와 비교하여 현저해지고, 토너 용융 시의 토너 전체의 점성의 유지가 어려워진다. 또한, 상기 값이 1.0을 초과하는 경우에는, 토너 용융 시의 수지A의 점성이 결착 수지보다도 지나치게 높아지므로 정착성이 저해된다.
- [0096] 또한, $\{\log(G''a(TpA+10)) - \log(G''b(TpA+10))\}$ 의 값은, 결착 수지와 수지A를 각각 구성하는 원재료의 조합이나 각각의 수지의 중합도를 적절히 변경함으로써 상기 범위로 조정하는 것이 가능하다.
- [0097] 본 발명에 있어서, 토너에 사용되는 결착 수지의 점탄성 측정에 있어서, 상기 $TpA+25(^{\circ}C)$ 에 있어서의 손실 탄성률을 $G''b(TpA+25)[Pa]$ 라고 했을 때, 하기 식(4)의 관계를 만족한다.
- [0098] $G''a(TpA+25) > G''b(TpA+25) \cdots (4)$
- [0099] 상기 식(4)는 수지A가 충분히 용융했을 때의 온도에서의 결착 수지와 수지A의 점성의 대소를 나타내고 있다. 상기 식(4)를 만족하는 수지A 및 결착 수지를 사용함으로써, 결착 수지가 용융해도, 셀 부재의 점성이 적절하게 유지된 토너 입자를 제작하는 것이 가능해진다. 상기 식(4)의 관계를 만족하지 않는 경우에는, 수지A의 점도 저하가 결착 수지의 점도 저하보다 커져버리고, 고온 영역에서도 결착 수지의 용출이 일어나기 어렵고, 토너 전체적으로 용융도 일어나기 어려워지므로 정착성이 저해된다.
- [0100] $G''b(TpA+25)[Pa]$ 에 대해서는, 바람직하게는 $1.0 \times 10^3 Pa$ 이상, $1.0 \times 10^5 Pa$ 이하이고, 보다 바람직하게는 $5.0 \times 10^3 Pa$ 이상, $8.0 \times 10^4 Pa$ 이하이다. 이 범위에서 $G''b(TpA+25)[Pa]$ 를 설정함으로써, 상기 식(4)를 만족시키기 쉬워져서 토너 입자의 코어의 샤프 펠트성을 충분히 확보하는 것이 가능해짐과 함께, 토너의 고온측에서의 점탄성의 유지도 가능해진다.
- [0101] 본 발명의 토너에 있어서, 결착 수지는 결정성 수지 및 비정질성 수지 모두 사용이 가능하다. 또한, 이들을 혼합해서 사용해도 된다. 그 중에서도 결착 수지는 결정성 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 이 경우, 결정성 수지란, 중합체의 분자쇄가 규칙적으로 배열된 결정 구조를 갖는 수지를 의미하고 있다. 따라서, 융점 부근까지는 대부분 연화되지 않고, 융점 부근으로부터 용해가 발생하여 급격하게 연화된다. 본 발명에서는, 결정성 수지로서 결정성 폴리에스테르를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0102] 또한, 본 발명의 토너에 있어서, 결착 수지에 있어서의 상기 결정성 수지의 함유량이 50질량% 이상 85질량% 이하임으로써, 저온 정착성과 내열 보존성을 더욱 향상시키는 것이 가능해진다.

- [0103] 본 발명의 결정 수지는, 시차 주사 열량계(DSC)에 의한 측정에 있어서, 1회째의 승온에서의 결정성 수치에서 유래되는 최대 흡열 피크의 피크 온도가 55℃ 이상 80℃ 이하인 것이 바람직하다. 이 범위이면, 수치A와 결정 수지의 점성의 관계가 상기 식 (3) 및 (4)를 만족시키기 쉬워진다.
- [0104] 상기 결정성 수치로서 결정성 폴리에스테르를 사용할 경우, 그 합성에는, 상기 수치A에 사용 가능한 상기 결정성 폴리에스테르 성분의 합성에 사용할 수 있는 단량체가 바람직하게 사용된다. 이 때, 지방족 디올로서 이중 결합을 갖는 지방족 디올을 사용할 수도 있다. 상기 이중 결합을 갖는 지방족 디올로서는, 이하의 화합물을 예로 들 수 있다. 2-부텐-1,4-디올, 3-헥센-1,6-디올, 4-옥텐-1,8-디올.
- [0105] 또한, 다가 카르복실산으로서 이중 결합을 갖는 디카르복실산을 사용할 수도 있다. 이러한 디카르복실산으로서 푸마르산, 말레산, 3-헥센디옥산, 3-옥텐디옥산을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 또한, 이들의 저급 알킬에스테르, 산 무수물도 예로 들 수 있다. 이들 중에서도, 비용 면에서 푸마르산, 말레산이 바람직하다.
- [0106] 이어서, 본 발명의 결정 수치에 사용 가능한 비정질성 수치에 대하여 설명한다.
- [0107] 상기 결정 수치에 사용되는 비정질성 수지는 폴리우레탄 수치, 폴리에스테르 수치, 스티렌아크릴 수치나 폴리스티렌과 같은 비닐계 수지를 예로 들 수 있지만, 그뿐만은 아니다. 또한, 이들 수지는 우레탄, 우레아, 에폭시의 변성을 행해도 된다. 그 중에서도, 탄성 유지의 관점에서 폴리에스테르 수치, 폴리우레탄 수치가 적절하게 사용된다.
- [0108] 상기 비정질성 수치로서의 폴리에스테르 수치에 사용하는 단량체로서는, 예를 들어 「고분자 데이터 핸드북: 기초편」(고분자 학회편: 바이후칸)에 기재되어 있는 바와 같은 2가 또는 3가 이상의 카르복실산과, 2가 또는 3가 이상의 알코올을 들 수 있다. 이것들의 단량체 성분의 구체예로서는, 이하의 화합물을 들 수 있다. 2가의 카르복실산으로서는 숙신산, 아디프산, 세박산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 말론산, 도데세닐숙신산의 이염기산 및 이들의 무수물이나 이것들의 저급 알킬에스테르, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산의 지방족 불포화 디카르복실산. 3가 이상의 카르복실산으로서는 1,2,4-벤젠트리카르복실산, 이것들의 무수물이나 이것들의 저급 알킬에스테르. 이것들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0109] 2가의 알코올로서는, 이하의 화합물을 예로 들 수 있다. 비스페놀A, 수소 첨가 비스페놀A, 비스페놀A의 에틸렌옥시드 부가물, 비스페놀A의 프로필렌옥시드 부가물, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜. 3가 이상의 알코올로서는, 이하의 화합물을 예로 들 수 있다. 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨. 이것들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 필요에 따라서 산가나 수산기가의 조정의 목적으로 아세트산, 벤조산과 같은 1가의 산이나, 시클로헥산올, 벤질알코올과 같은 1가의 알코올도 사용할 수 있다.
- [0110] 상기 폴리에스테르 수지는, 상기한 단량체 성분을 사용하여 종래에 공지된 방법에 의해 합성할 수 있다.
- [0111] 이어서, 상기 비정질성 수치로서의 폴리우레탄 수치에 대하여 설명한다. 폴리우레탄 수지는 지방족 디올과 디이소시아네이트의 반응물이며, 지방족 디올 및 디이소시아네이트를 바꿈으로써 얻어지는 수지의 기능성을 바꿀 수 있다.
- [0112] 상기 디이소시아네이트로서는 상기 수치A에 사용 가능한 디이소시아네이트를 예로 들 수 있다. 또한, 폴리우레탄 수치에 사용할 수 있는 지방족 디올로서는, 이하의 것을 예로 들 수 있다.
- [0113] 알킬렌글리콜(에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜); 알킬렌에테르글리콜(폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜); 지환식 디올(1,4-시클로헥산디메탄올); 비스페놀류(비스페놀A); 상기 지환식 디올의 알킬렌옥시드(에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드) 부가물; 상기 알킬렌에테르글리콜의 알킬 부분은 직쇄상이어도, 분지되어 있어도 된다. 본 발명에 있어서는 분지 구조의 알킬렌글리콜도 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0114] 본 발명에 있어서, 상기 결정 수치로서 저온 정착성에 영향을 주지 않는 범위에서 상기 비정질성 수지를 함유시킴으로써, 결정성 수지가 샤프 멜트한 후에서의 탄성의 유지가 가능해진다.
- [0115] 상기 결정 수치에 있어서의 비정질성 수지의 유리 전이 온도(Tg)는 50℃ 이상, 130℃ 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 70℃ 이상, 130℃ 이하이다. 이 범위임으로써, 정착 영역에서의 탄성이 유지되기 쉽다.
- [0116] 또한, 본 발명의 토너에 있어서는, 결정 구조를 취할 수 있는 부위와 결정 구조를 취할 수 없는 부위를 화학적으로 결합한 블록 중합체를 결정 수지의 주성분으로서 사용하는 것도 바람직한 형태이다. 또한, 본 발명에서

말하는 「결착 수지의 주성분」이란, 결착 수지 100질량부에 대한 상기 블록 중합체의 함유량이 50질량부 이상인 것을 말한다.

[0117] 상기 블록 중합체란, 1분자 내에서 중합체끼리가 공유 결합으로 연결된 중합체이다. 여기서, 결정 구조를 취할 수 있는 부위란, 결정성 폴리에스테르이며, 결정 구조를 취할 수 없는 부위란, 비정질성 수지로서의 폴리에스테르나 폴리우레탄이다.

[0118] 상기 블록 중합체는, 결정 구조를 취할 수 있는 부위(A)와 결정 구조를 취할 수 없는 부위(B)의 AB형 디블록 중합체, ABA형 트리블록 중합체, BAB형 트리블록 중합체, ABAB·...형 멀티블록 중합체를 예로 들 수 있고, 본 발명에 있어서, 어느 형태도 사용하는 것이 가능하다.

[0119] 상기 블록 중합체에 있어서, 결정 구조를 취할 수 있는 부위와 결정 구조를 취할 수 없는 부위를 공유 결합으로 연결하는 결합 형태로서는, 에스테르 결합, 우레아 결합, 우레탄 결합을 예로 들 수 있다. 그 중에서도, 우레탄 결합으로 결합된 블록 중합체인 것이 보다 바람직하다. 우레탄 결합으로 결합된 블록 중합체임으로써, 탄성이 유지되기 쉬워진다. 또한, 본 발명에 있어서, 결착 수지에 있어서의 당해 결정 구조를 취할 수 있는 부위의 함유량은, 결착 수지의 전체 질량에 대하여 50질량% 이상인 것이 바람직하다.

[0120] 블록 중합체를 제조하는 방법으로서, 결정 구조를 취할 수 있는 부위를 형성하는 성분과 결정 구조를 취할 수 없는 부위를 형성하는 성분을 따로따로 제조하고, 양자를 결합하는 방법(2단계법)을 이용할 수 있다. 또한, 결정 구조를 취할 수 있는 부위를 형성하는 성분 및 결정 구조를 취할 수 없는 부위를 형성하는 성분의 원료를 동시에 투입하고, 한번에 제조하는 방법(1단계법)도 이용할 수 있다.

[0121] 본 발명에 있어서의 블록 중합체는, 각각의 말단 관능기의 반응성을 고려하여 다양한 방법 중에서 선택하여 합성할 수 있다.

[0122] 결정 구조를 취할 수 있는 부위 및 결정 구조를 취할 수 없는 부위가 함께 폴리에스테르 수지인 블록 중합체의 경우, 각 성분을 따로따로 제조한 후, 결합제를 사용하여 결합함으로써 제조할 수 있다. 특히, 한쪽의 폴리에스테르의 산가가 높고, 다른 한쪽의 폴리에스테르의 수산기가가 높은 경우에는, 결합제를 사용할 필요는 없고, 그대로 가열 감압하면서 축합 반응을 진행시킬 수 있다. 이 때, 반응 온도는 200℃ 부근에서 행하는 것이 바람직하다.

[0123] 결합제를 사용할 경우에는, 이하의 결합제를 예로 들 수 있다. 다가 카르복실산, 다가 알코올, 다가 이소시아네이트, 다관능 에폭시, 다가 산 무수물. 이것들의 결합제를 사용하여 탈수 반응이나 부가 반응에 의해 합성할 수 있다.

[0124] 또한, 결정 구조를 취할 수 있는 부위가 결정성 폴리에스테르이고, 결정 구조를 취할 수 없는 부위가 폴리우레탄인 블록 중합체의 경우에는, 각 부위를 따로따로 제조한 후, 결정성 폴리에스테르의 알코올 말단과 폴리우레탄의 이소시아네이트 말단을 우레탄화 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 또한, 알코올 말단을 갖는 결정성 폴리에스테르 및 폴리우레탄을 구성하는 디올, 디이소시아네이트를 혼합하고, 가열함으로써도 합성이 가능하다. 이 경우, 상기 디올 및 디이소시아네이트의 농도가 높은 반응 초기는, 이것들이 선택적으로 반응하여 폴리우레탄을 형성하고, 어느 정도 분자량이 커진 후에 폴리우레탄의 이소시아네이트 말단과 결정성 폴리에스테르의 알코올 말단의 우레탄화가 일어난다.

[0125] 상기 블록 중합체의 수 평균 분자량은 3000 이상 40000 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 7000 이상 25000 이하이다. 또한, 상기 블록 중합체의 중량 평균 분자량은 10000 이상 60000 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20000 이상 50000 이하이다. 이 범위임으로써, 내열 보존성을 양호하게 유지할 수 있고, 또한 토너에 샤프 펠트성을 향상시키는 것이 가능하다.

[0126] 본 발명에 있어서, 상기 블록 중합체의 산가는, 3.0mgKOH/g 이상, 30.0mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5.0mgKOH/g 이상, 20.0mgKOH/g 이하이다. 산가를 상기 범위로 함으로써, 후술하는 수계 매체 내에서의 토너 입자의 제조에 있어서 조립 시의 액적의 존재가 안정화되고, 보다 균일한 입도 분포가 얻어진다.

[0127] 본 발명에 있어서는, 상기 블록 중합체의 산가의 조정은, 블록 중합체의 말단 이소시아네이트기나 히드록실기 및 카르복실기를, 다가 카르복실산류, 다가 알코올류, 다가 이소시아네이트류, 다관능 에폭시류, 다산 무수물류 또는 다가 아민류로 수식함으로써 행할 수 있다.

[0128] (하전 제어제)

- [0129] 본 발명의 토너에 있어서는, 필요에 따라서 하전 제어제를 토너 입자와 혼합하여 사용하는 것도 가능하다. 또한, 토너 입자 제조 시에 첨가해도 된다. 하전 제어제를 배합함으로써, 하전 특성을 안정화하고, 현상 시스템에 따른 최적의 마찰 대전량의 컨트롤이 가능해진다.
- [0130] 하전 제어제로서는 공지된 것을 이용할 수 있고, 특히 대전 스피드가 빠르고, 또한, 일정한 대전량을 안정적으로 유지할 수 있는 하전 제어제가 바람직하다.
- [0131] 하전 제어제로서, 토너를 음하전성으로 제어하는 것으로서는, 이하의 것을 예로 들 수 있다. 유기 금속 화합물, 킬레이트 화합물이 유효하고, 모노아조 금속 화합물, 아세틸아세톤 금속 화합물, 방향족 옥시카르복실산, 방향족 디카르복실산, 옥시카르복실산 및 디카르복실산계의 금속 화합물을 예로 들 수 있다. 본 발명의 토너는, 이것들 하전 제어제를 단독으로 또는 2종류 이상 조합하여 함유할 수 있다.
- [0132] 하전 제어제의 바람직한 배합량은, 결착 수지 100질량부에 대하여 0.01질량부 이상 20질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 0.5질량부 이상 10질량부 이하이다.
- [0133] (왁스)
- [0134] 본 발명의 토너에 사용되는 토너 입자는 왁스를 함유한다. 상기 왁스로서는 특별히 한정은 없지만, 이하의 것을 예로 들 수 있다.
- [0135] 저분자량 폴리에틸렌, 저분자량 폴리프로필렌, 저분자량 올레핀 공중합체, 마이크로크리스탈린 왁스, 파라핀 왁스, 피서-트롭쉬 왁스와 같은 지방족 탄화수소계 왁스; 산화 폴리에틸렌 왁스와 같은 지방족 탄화수소계 왁스의 산화물; 지방족 탄화수소계 에스테르 왁스와 같은 지방산 에스테르를 주성분으로 하는 왁스; 및 탈산 카르나우바 왁스와 같은 지방산 에스테르를 일부 또는 전부를 탈산화한 것; 베헨산 모노글리세라이드와 같은 지방산과 다가 알코올의 부분 에스테르화물; 식물성 유지를 수소 첨가함으로써 얻어지는 히드록실기를 갖는 메틸에스테르 화합물.
- [0136] 본 발명에 있어서 특히 바람직하게 사용되는 왁스는, 용해 현탁법에 있어서는, 왁스 분산액의 제작의 용이성, 제작한 토너 안으로의 취입 용이성, 정착 시에 있어서의 토너로부터의 누출성, 이형성의 면에서, 지방족 탄화수소계 왁스 및 에스테르 왁스가 바람직하다. 본 발명에 있어서 에스테르 왁스란, 1분자 내에 에스테르 결합을 적어도 1개 갖고 있으면 되고, 천연 에스테르 왁스, 합성 에스테르 왁스 중 어느 것을 사용해도 된다.
- [0137] 합성 에스테르 왁스로서는, 장쇄 직쇄 포화 지방산과 장쇄 직쇄 포화 지방족 알코올로부터 합성되는 모노에스테르 왁스를 예로 들 수 있다. 장쇄 직쇄 포화 지방산은 화학식 $C_nH_{2n+1}COOH$ 로 표현되고, $n=5$ 이상 28 이하의 것이 바람직하게 사용된다. 또한 장쇄 직쇄 포화 지방족 알코올은 $C_nH_{2n+1}OH$ 로 표현되고, $n=5$ 이상 28 이하의 것이 바람직하게 사용된다. 또한, 천연 에스테르 왁스로서는 칸텔릴라 왁스, 카르나우바 왁스, 라이스 왁스 및 그의 유도체를 예로 들 수 있다.
- [0138] 상기 중, 보다 바람직한 왁스로서는, 장쇄 직쇄 포화 지방산과 장쇄 직쇄 포화 지방족 알코올에 의한 합성 에스테르 왁스 또는, 상기 에스테르를 주성분으로 하는 천연 왁스이다. 또한, 본 발명에 있어서는 상기한 직쇄 구조 외에 에스테르가 모노에스테르인 것이 보다 바람직하다.
- [0139] 또한, 본 발명에 있어서는, 탄화수소계 왁스를 사용하는 것도 바람직한 형태의 하나이다.
- [0140] 본 발명에 있어서, 토너 내에서의 왁스의 함유량은, 바람직하게는 1.0질량% 이상 20.0질량% 이하, 보다 바람직하게는 2.0질량% 이상 15.0질량%이다. 왁스의 함유량을 상기의 범위로 조정함으로써, 토너의 이형성을 더욱 향상시킬 수 있고, 정착체가 저온이 된 경우이어도 전사지의 말림이 일어나기 어려워진다. 또한, 토너 표면의 왁스의 노출을 적절한 상태로 할 수 있으므로, 내열 보존성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0141] 본 발명에 있어서 왁스는, 시차 주사 열량계(DSC)에 의한 측정에 있어서, 60℃ 이상 120℃ 이하로 최대 흡열 피크를 갖는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 60℃ 이상 90℃ 이하이다. 최대 흡열 피크를 상기 범위로 조정함으로써, 토너 표면의 왁스의 노출을 적절한 상태로 할 수 있으므로, 내열 보존성을 더욱 향상시킬 수 있다. 한편, 정착 시에 적절하게 왁스가 용융되기 쉬워지므로, 저온 정착성이나 내오프셋성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0142] (착색제)
- [0143] 본 발명의 토너는, 착색력을 부여하기 위하여 착색제를 필요로 한다. 본 발명에 바람직하게 사용되는 착색제로서, 이하의 유기 안료, 유기 염료, 무기 안료를 예로 들 수 있고, 종래에 토너에 사용되고 있는 착색제를 사용

할 수 있다. 본 발명의 토너에 사용되는 착색제는 색상각, 채도, 명도, 내광성, OHP 투명성, 토너 내의 분산성의 점에서 선택된다.

[0144] 본 발명에 사용되는 착색제로서는 이하의 것을 예로 들 수 있다.

[0145] 옐로우용의 착색제로서는 축합 아조 화합물, 이소인돌리논 화합물, 안트라퀴논 화합물, 아조 금속 착체, 메틴 화합물, 알릴아미드 화합물로 대표되는 화합물을 예로 들 수 있다. 구체적으로는, 이하의 것을 예로 들 수 있다. C.I.피그먼트 옐로우 12, 13, 14, 15, 17, 62, 74, 83, 93, 94, 95, 97, 109, 110, 111, 120, 128, 129, 138, 147, 150, 151, 154, 155, 168, 180, 185, 213, 214. 이들은 단독 또는 2종류 이상의 것을 병용하여 사용하는 것이 가능하다.

[0146] 마젠타용의 착색제로서는 축합 아조 화합물, 디케토피롤로피롤 화합물, 안트라퀴논, 퀴나크리돈 화합물, 염기 염료 레이크 화합물, 나프톨 화합물, 벤즈이미다졸론 화합물, 티오인디고 화합물, 페릴렌 화합물을 예로 들 수 있다. 구체적으로는, 이하의 것을 예로 들 수 있다. C.I. 피그먼트 레드 2, 3, 5, 6, 7, 23, 48:2, 48:3, 48:4, 57:1, 81:1, 122, 146, 150, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221, 238, 254, 269, C.I.피그먼트 바이올렛19. 이들은 단독 또는 2종류 이상의 것을 병용하여 사용하는 것이 가능하다.

[0147] 시안용의 착색제로서는 구리 프탈로시아닌 화합물 및 그의 유도체, 안트라퀴논 화합물, 염기 염료 레이크 화합물을 예로 들 수 있다. 구체적으로는, 이하의 것을 예로 들 수 있다. C.I.피그먼트 블루 1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, 62, 66을 예로 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종류 이상의 것을 병용하여 사용하는 것이 가능하다.

[0148] 흑색용의 착색제로서는, 이하의 것을 예로 들 수 있다. 퍼니스 블랙, 채널 블랙, 아세틸렌 블랙, 서멀 블랙, 램프 블랙의 카본 블랙. 또한, 마그네타이트, 페라이트와 같은 금속 산화물도 사용된다.

[0149] 본 발명에 있어서는, 통상의 컬러 토너용의 착색제로서 사용할 경우, 착색제의 함유량은, 토너에 대하여 2.0질량% 이상, 15.0질량% 이하인 것이 바람직하다. 착색제의 함유량을 상기 범위로 조정함으로써, 착색력을 향상시키면서 색 공간도 확장할 수 있다. 보다 바람직하게는 2.5질량% 이상, 12.0질량% 이하이다. 또한, 통상의 컬러 토너와 합쳐서 농도를 낮춘 얇은 색용 토너도 바람직하게 사용할 수 있다. 이 경우, 착색제의 함유량은, 토너에 대하여 0.5질량% 이상, 5.0질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0150] (외첨제)

[0151] 본 발명에 사용되는 토너 입자에는 유동성 향상제로서 무기 미분체를 첨가하는 것이 바람직하다. 본 발명에 사용되는 토너 입자에 첨가하는 무기 미분체로서는 실리카 미분체, 산화티타늄 미분체, 알루미나 미분체 또는 그것들의 복합산화물 미분체와 같은 미분체를 들 수 있다. 상기 무기 미분체 중에서도 실리카 미분체 및 산화티타늄 미분체가 바람직하다.

[0152] 실리카 미분체로서는, 규소 할로젠화물의 증기상 산화에 의해 생성된 건식 실리카 또는 폼드 실리카 및 물 유리로부터 제조되는 습식 실리카를 예로 들 수 있다. 무기 미분체로서는, 표면 및 실리카 미분체의 내부에 있는 실라놀기가 적고, 또한 Na_2O , SO_3^{2-} 이 적은 건식 실리카 쪽이 바람직하다. 또한 건식 실리카는, 제조 공정에 있어서, 염화 알루미늄, 염화 티타늄과 같은 금속 할로젠 화합물을 규소 할로젠 화합물과 함께 사용함으로써 제조된, 실리카와 다른 금속 산화물의 복합 미분체이어도 된다. 무기 미분체의 구체예로서는, 이하의 것을 예로 들 수 있다.

[0153] 실리카, 알루미나, 산화 티타늄, 티타늄산 바륨, 티타늄산 마그네슘, 티타늄산 칼슘, 티타늄산 스트론튬, 산화 아연, 산화 주석, 규사, 클레이, 운모, 규회석, 규조토, 산화 크롬, 산화 세륨, 철단, 삼산화 안티몬, 산화 마그네슘, 산화 지르코늄, 황산 바륨, 탄산 바륨, 탄산 칼슘, 탄화 규소, 질화 규소.

[0154] 무기 미분체는, 토너의 유동성 개량 및 토너 입자의 대전 균일화를 위하여 토너 입자에 외첨되는 것이 바람직하다. 또한, 무기 미분체를 소수화 처리함으로써, 토너의 대전량의 조정, 환경 안정성의 향상, 고습 환경 하에서의 특성의 향상을 달성할 수 있으므로, 소수화 처리된 무기 미분체를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 토너에 첨가된 무기 미분체가 흡습하면, 토너로서의 대전량이 저하되어 현상성이나 전사성의 저하가 발생하기 쉬워진다.

[0155] 무기 미분체의 소수화 처리의 처리제로서는, 미변성의 실리콘 바니시, 각종 변성 실리콘 바니시, 미변성의 실리콘 오일, 각종 변성 실리콘 오일, 실란 화합물, 실란 커플링제, 그 밖의 유기 규소 화합물, 유기 티타늄 화합물

을 예로 들 수 있다. 이것들의 처리제는 단독으로 또는 병용하여 사용되어도 된다.

- [0156] 그 중에서도, 실리콘 오일에 의해 처리된 무기 미분체가 바람직하다. 보다 바람직하게는, 무기 미분체를 커피링제로 소수화 처리함과 동시 또는 처리한 후에, 실리콘 오일에 의해 처리한 실리콘 오일 처리된 소수화 처리 무기 미분체가 고습 환경 하에서도 토너 입자의 대전량을 높게 유지하고, 선택 현상성을 저감하는 데 있어서 좋다.
- [0157] 상기 무기 미분체의 첨가량은, 토너 입자 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 4.0질량부 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2질량부 이상 3.5질량부 이하이다.
- [0158] (본 발명의 토너의 제조 방법)
- [0159] 본 발명의 토너는, 코어의 표면에 셀상을 갖는 코어 셀 구조를 갖는 토너이다. 상기 셀상의 형성은, 상기 코어의 형성 공정과 동시이어도 되고, 상기 코어를 형성한 후에 행해도 된다. 보다 간편이라는 점에서, 코어의 형성과 셀상의 형성을 동시에 행하는 것이 바람직하다.
- [0160] 또한, 셀상을 형성하는 방법은, 전혀 제한을 받지 않고, 예를 들어 코어의 형성 후에 셀상을 설치할 경우에는, 코어 및 수지 미립자를 수계 매체 내에 분산시키고, 그 후 상기 코어 표면에 수지 미립자를 응집, 흡착시키는 방법이 있다. 셀상을 형성하는 수지 미립자는, 결착 수지(코어에 함유되는 수지) 100질량부에 대하여 바람직하게는 3.0질량부 이상 15.0질량부 이하이다.
- [0161] 또한, 본 발명에 사용되는 토너 입자는, 셀상에 함유되는 상기 수지A를, 코어 100.0질량부에 대하여 3.0질량부 이상, 15.0질량부 이하 함유하는 것이 특히 바람직하다. 수지A의 함유량을 상기 범위로 조정함으로써, 토너의 내열 보존성을 더욱 향상시키면서, 정착 시에 결착 수지의 용출이 적절하게 발생하여 저온 정착성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0162] 본 발명에 있어서는, 코어 셀 구조를 가진 토너 입자를 제조할 수 있는 방법으로서 유화 응집법, 용해 현탁법을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 본 발명에서는, 코어 셀 구조를 가진 토너 입자를 1단계에서 제조할 수 있는 용해 현탁법이 바람직하다. 용해 현탁법에서는, 셀상이 되는 수지 미립자를 분산시킨 수계 매체 내에, 코어가 되는 결착 수지를 유기 매체에 용해시켜서 얻은 수지 조성물을 분산시킨다. 그리고, 상기 유기 매체를 제거하여 토너 입자를 얻는다.
- [0163] 상기 수지 미립자의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 유화 중합법이나 수지를 용매에 용해하거나, 용융시키거나 하여 액상화하고, 이것을 수계 매체 내에서 현탁시킴으로써 제조할 수 있다. 이 때, 공지된 계면 활성제나 분산제를 사용할 수도 있고, 미립자를 구성하는 수지에 자기 유화성을 갖게 할 수도 있다.
- [0164] 상기 결착 수지를 용해시키는 유기 매체로서 사용할 수 있는 용제로서는, 아세트산 에틸, 크실렌, 헥산과 같은 탄화수소계 용제, 염화 메틸렌, 클로로포름, 디클로로에탄과 같은 할로젠화 탄화수소계 용제, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 아세트산 이소프로필과 같은 에스테르계 용제, 디에틸에테르와 같은 에테르계 용제, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디이소부틸케톤, 2-부타논, 시클로헥산, 메틸시클로헥산과 같은 케톤계 용제를 예로 들 수 있다. 또한, 이들의 2종 이상을 사용해도 된다. 그 조합으로서 아세트산 에틸과 2-부타논을 예로 들 수 있다.
- [0165] 본 발명에 사용하는 수계 매체로서는, 물 단독이어도 되지만, 물과 혼화 가능한 용제를 병용할 수도 있다. 혼화 가능한 용제로서는, 알코올(메탄올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜), 디메틸포름아미드, 테트라히드로푸란, 셀로솔브류(메틸셀로솔브), 저급 케톤류(아세톤, 1-부타논)를 예로 들 수 있다.
- [0166] 상기 수지 조성물 등의 분산 매체 안으로의 분산 방법은 특별히 제약되지 않고, 저속 전단식, 고속 전단식, 마찰식, 고압 제트식, 초음파와 같은 범용 장치가 사용 가능하지만, 고속 전단식이 바람직하고, 유화기, 분산기로써 범용의 것이라면 사용 가능하다.
- [0167] 예를 들어, 울트라텍스(IKA사제), 폴리트론(기네마티카사제), TK 오토호모믹서(도쿠슈기카고교(주)제), 에바라마일더(에바라세이사쿠쇼(주)제), TK 호모믹라인플로우(도쿠슈기카고교(주)제), 콜로이드밀(신코판텍사제), 슬래셔, 트리코날 습식 미분쇄기(미즈이미이케가코기(주)제), 캐비트론(유로텍사제), 파인플로우밀(다이헤요기코(주)제)의 연속식 유화기, 클레어믹스(엠테크닉사제), 필믹스(도쿠슈기카고교(주)제)의 뱃치식, 또는 연속 양용 유화기를 들 수 있다.
- [0168] 고속 전단식 분산기를 사용한 경우, 회전수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 1000rpm 이상 30000rpm 이하, 바람

직하계는 3000rpm 이상 20000rpm 이하이다. 분산 시간으로서는 बै치 방식의 경우에는 통상 0.1분 이상 5분 이하이다. 분산 시의 온도로서는 통상 10℃ 이상 55℃ 이하, 바람직하게는 10℃ 이상 40℃ 이하이다.

- [0169] 본 발명의 토너 입자의 제조에 있어서는, 용해 현탁법의 분산 매체로서, 수계 매체 대신에 초임계 상태 또는 액체 상태의 이산화탄소를 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 토너 입자가, (I)상기 결착 수지, 상기 착색제 및 상기 왁스를, 유기 용매를 함유하는 매체 내에 용해 또는 분산시킨 수지 조성물을 얻는 공정, (II)상기 수지 조성물을, 상기 수지(A)를 함유하는 수지 미립자를 분산시킨 초임계 상태 또는 액체 상태의 이산화탄소를 갖는 분산 매체 내에 분산시켜서 분산체를 얻는 공정, (III)상기 분산체로부터 상기 유기 용매를 제거하는 공정을 거침으로써 형성된 것이므로 바람직하다. 이것은, 상기 수지 조성물을, 이산화탄소에 고압을 가함으로써 얻어지는 초임계 상태 또는 액체 상태의 이산화탄소 내에 분산시켜서 조립을 행하고, 조립 후의 입자에 포함되는 유기 용매를 이산화탄소의 상에 추출하여 제거한 후, 압력을 개방함으로써 이산화탄소를 기화시킴으로써 입자로부터 이산화탄소를 분리하여 토너 입자로서 얻는 방법이다.
- [0170] 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소를 분산 매체로서 사용함으로써, 토너 입자의 표면에 이산화탄소에 흡수되기 쉬운 소수성의 토너 재료가 배향하기 쉬워지고, 결과적으로 얻어진 토너 입자의 표면도 소수성이 되기 쉽다. 그로 인해, 이 방법으로 제조된 토너는 공기 중의 수분을 흡착하기 어려우므로, 토너의 대전의 환경 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0171] 여기서, 액체 상태의 이산화탄소란, 이산화탄소의 상도 상에 있어서의 3중점(온도=-57℃, 압력=0.5MPa)과 임계점(온도=31℃, 압력=7.4MPa)을 통과하는 기액 경계선, 임계 온도의 등온선 및 고액 경계선에 둘러싸인 부분의 온도, 압력 조건에 있는 이산화탄소를 나타낸다. 또한, 초임계 상태의 이산화탄소란, 상기 이산화탄소의 임계점 이상의 온도, 압력 조건에 있는 이산화탄소를 나타낸다. 또한, 분산 매체는 이산화탄소가 주성분(50질량% 이상)인 것이 바람직하다.
- [0172] 본 발명에 있어서, 분산 매체 내에는 다른 성분으로서 유기 용매가 포함되어 있어도 된다. 이 경우, 이산화탄소와 유기 용매가 균일상을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0173] 이 방법에 의하면, 고압 하에서 조립이 행해지므로, 결정성 폴리에스테르 성분의 결정성을 유지하기 쉬울뿐만 아니라, 보다 높이는 것도 가능한 점에서 특히 적합하다.
- [0174] 이하에, 본 발명에 사용되는 토너 입자를 얻는 데에 있어서 적합한, 액체 또는 초임계 상태의 이산화탄소를 분산 매체로서 사용하는 용해 현탁법의 토너 입자의 제조법을 예시하여 설명한다.
- [0175] 우선, 결착 수지를 용해할 수 있는 유기 용매 내에 결착 수지, 착색제, 왁스 및 필요에 따라서 다른 첨가물을 첨가하고, 호모게나이저, 불밀, 콜로이드밀, 초음파 분산기와 같은 분산기에 의해 균일하게 용해 또는 분산시킨다. 이어서, 이와 같이 하여 얻어진 용해 또는 분산액(이하, 간단하게 결착 수지 용해액이라고 함)을 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소 내에 분산시켜서 유적을 형성한다.
- [0176] 이 때, 분산 매체로서의 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소 내에는 분산제를 분산시켜줄 필요가 있다. 분산제로서는 수지 미립자 분산제를 사용한다. 유적의 표면에 흡착한 분산제는 토너 입자 형성 후에도 그대로 잔류하므로, 수지 미립자로 표면이 피복된 토너 입자를 형성할 수 있다.
- [0177] 상기 수지A의 미립자의 입경은, 토너 입자가 코어 쉘 구조를 형성하기 위해서, 체적 평균 입경이 5nm 이상 500nm 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 50nm 이상, 300nm 이하이다. 상기의 범위에 수지A의 미립자의 입경을 조정함으로써, 조립 시의 유적의 안정성을 더욱 향상시켜서 유적의 입경을 원하는 크기로 제어하기 쉬워진다.
- [0178] 본 발명에 있어서, 상기 분산제를 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소 내에 분산시키는 방법은 어떤 방법을 사용해도 된다. 구체적으로는, 상기 분산제와 액체 또는 초임계 상태의 이산화탄소를 용기 내에 투입하고, 교반이나 초음파 조사에 의해 직접 분산시키는 방법을 들 수 있다. 또한, 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소를 투입했던 용기에, 상기 분산제를 유기 용매에 분산시킨 분산액을, 고압 펌프를 사용하여 도입하는 방법을 예로 들 수 있다.
- [0179] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 결착 수지 용해액을 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소 내에 분산시키는 방법은 어떤 방법을 사용해도 된다. 구체적으로는, 상기 분산제를 분산시킨 상태의 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소를 넣은 용기에, 상기 결착 수지 용해액을, 고압 펌프를 사용하여 도입하는 방법을 들 수 있다. 또한, 상기 결착 수지 용해액을 투입했던 용기에, 상기 분산제를 분산시킨 상태의 액체 상태 또는 초임계 상태

의 이산화탄소를 도입해도 된다.

- [0180] 본 발명에 있어서, 상기 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소에 의한 분산 매체는 단일상인 것이 중요하다. 상기 결정 수지 용해액을 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소 내에 분산시켜서 조립을 행할 경우, 유적 내의 유기 용매의 일부는 분산체 내에 이행한다. 이 때, 이산화탄소의 상과 유기 용매의 상이 분리된 상태로 존재하는 것은, 유적의 안정성이 손상되는 원인이 되어 바람직하지 않다. 따라서, 상기 분산 매체의 온도나 압력, 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소에 대한 상기 결정 수지 용해액의 양은, 이산화탄소와 유기 용매가 균일상을 형성할 수 있는 범위 내로 조정하는 것이 바람직하다.
- [0181] 또한, 상기 분산 매체의 온도 및 압력에 대해서는, 조립성(유적 형성의 용이함)이나 상기 결정 수지 용해액 내의 구성 성분의 상기 분산 매체에의 용해성에도 주의가 필요하다. 예를 들어, 상기 결정 수지 용해액 내의 결정 수지나 왁스는, 온도 조건이나 압력 조건에 따라서는 상기 분산 매체에 용해하는 경우가 있다. 통상, 저온, 저압이 될수록 상기 성분의 분산 매체에의 용해성은 억제되지만, 형성한 유적이 응집·합일을 일으키기 쉬워져서 조립성은 저하된다. 한편, 고온, 고압이 될수록 조립성은 향상되지만, 상기 성분이 상기 분산 매체에 용해되기 쉬워지는 경향을 나타낸다.
- [0182] 또한, 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소는 저압에서도 고온으로 함으로써 얻는 것도 가능하지만, 토너의 재료에의 온도에 의한 영향을 낮게 하기 위해서, 저온에서 고압으로 함으로써 얻어지는 것이 바람직하다.
- [0183] 구체적으로, 상기 분산 매체의 온도에 대해서는, 예를 들어 토너의 재료로서 결정성 폴리에스테르 성분을 사용할 경우, 결정성 폴리에스테르 성분의 결정성을 손상시키지 않기 위해서, 결정성 폴리에스테르 성분의 용점보다도 낮은 온도로 하는 것이 바람직하다.
- [0184] 따라서, 본 발명의 토너 입자의 제조에 있어서, 상기 분산 매체의 온도는 10℃ 이상 40℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0185] 또한, 상기 분산 매체를 형성하는 용기 내의 압력은, 1.0MPa 이상, 20.0MPa 이하인 것이 바람직하고, 2.0MPa 이상, 15.0MPa 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서의 압력이란, 분산 매체 내에 이산화탄소 이외의 성분이 포함되는 경우에는 그 전체 압력을 나타낸다.
- [0186] 또한, 본 발명에 있어서의 분산 매체 내에서 차지하는 이산화탄소의 비율은, 70질량% 이상인 것이 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0187] 이와 같이 하여 조립이 완료된 후, 유적 내에 잔류하고 있는 유기 용매를, 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소에 의한 분산 매체를 개재하여 제거한다. 구체적으로는, 유적이 분산된 상기 분산 매체에 또한 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소를 혼합하여 잔류하는 유기 용매를 이산화탄소의 상에 추출하고, 이 유기 용매를 포함하는 이산화탄소를, 또한 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소로 치환함으로써 행한다.
- [0188] 상기 분산 매체와 상기 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소의 혼합은, 상기 분산 매체에, 이것보다도 고압을 가함으로써 얻어진 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소를 첨가해도 되고, 또한, 상기 분산 매체를, 이것보다도 저압을 가함으로써 얻어진 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소 내에 첨가해도 된다.
- [0189] 그리고, 유기 용매를 포함하는 이산화탄소를 또한 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소로 치환하는 방법으로서, 용기 내의 압력을 일정하게 유지하면서, 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소를 유통시키는 방법을 예로 들 수 있다. 이 때, 형성되는 토너 입자는 필터로 포착하면서 행한다.
- [0190] 상기 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소에 의한 치환이 충분하지 않고, 분산 매체 내에 유기 용매가 잔류한 상태이면, 얻어진 토너 입자를 회수하기 위하여 용기를 감압할 때, 상기 분산 매체 내에 용해한 유기 용매가 응축하여 토너 입자가 재용해되거나, 토너 입자끼리가 합일하거나 한다는 문제가 발생하는 경우가 있다. 따라서, 상기 액체 또는 초임계 상태의 이산화탄소에 의한 치환은, 유기 용매가 완전히 제거될 때까지 행할 필요가 있다. 유통시키는 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소의 양은, 상기 분산 매체의 체적에 대하여 1배 이상, 100배 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1배 이상, 50배 이하, 가장 바람직하게는 1배 이상, 30배 이하이다.
- [0191] 용기를 감압하고, 토너 입자가 분산된 액체 상태 또는 초임계 상태의 이산화탄소를 포함하는 분산체로부터 토너 입자를 취출할 때는, 단순히 상온, 상압까지 감압해도 되지만, 독립적으로 압력 제어된 용기를 다단으로 설치함으로써 단계적으로 감압해도 된다. 감압 속도는 토너 입자가 발포되지 않는 범위로 설정하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서 사용하는 유기 용매나, 액체 또는 초임계 상태의 이산화탄소는 리사이클하는 것이 가능

하다.

- [0192] 본 발명의 토너는, 테트라히드로푸란(THF) 가용분의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 있어서, 수 평균 분자량(Mn)이 5000 이상 40000 이하, 중량 평균 분자량(Mw)이 15000 이상 60000 이하인 것이 바람직하다. 이 범위임으로써, 내열 보존성을 양호하게 유지할 수 있고, 또한 토너에 적당한 샤프 멜트성을 부여하는 것이 가능하다. Mn의 보다 바람직한 범위는 7000 이상 25000 이하, Mw의 보다 바람직한 범위는 20000 이상 50000 이하이다. 또한, Mw/Mn은 6 이하인 것이 바람직하다. Mw/Mn의 보다 바람직한 범위는 4 이하이다.
- [0193] 본 발명의 토너 및 토너 재료의 각종 물성의 측정 방법에 대하여 이하에 설명한다.
- [0194] <최대 흡열 피크의 피크 온도의 측정 방법>
- [0195] 본 발명에 있어서의 최대 흡열 피크의 피크 온도는, DSC Q1000(TA Instruments사제)을 사용하여 이하의 조건으로 측정을 행한다.
- [0196] 승온 속도: 10℃/min
- [0197] 측정 개시 온도: 20℃
- [0198] 측정 종료 온도: 180℃
- [0199] 장치 검출부의 온도 보정은 인덱스와 아연의 융점을 사용하고, 열량의 보정에 대해서는 인덱스의 융해열을 사용한다.
- [0200] 구체적으로는, 샘플 약 5mg을 정칭하여 은제의 팬 속에 넣고, 1회 측정을 행한다. 레퍼런스로서는 은제의 빈 팬을 사용한다. 본 발명에서는, 수지A의 1회째의 승온에서의 최대 흡열 피크의 피크 온도를 TpA(℃)라고 한다.
- [0201] 또한, 본 발명에 있어서의 결정성을 갖는 물질(예를 들어, 결정성 폴리에스테르)의 「융점」은, 상기 방법에 있어서 결정성을 갖는 물질의 1회째의 승온에서의 최대 흡열 피크의 피크 온도이다.
- [0202] 또한, 결정 구조를 취할 수 있는 부위를 갖지 않는 수지A를 사용할 경우에는, 수지A의 유리 전이 온도를 TpA라고 한다. 유리 전이 온도는 이하와 같이 구한다. 상기 DSC 측정에 의해 얻어진 승온 시의 리버싱 히트 플로우 곡선부터, 흡열을 나타내는 곡선과 전후의 베이스 라인의 접선을 그리고, 각각의 접선의 교점을 연결하는 직선의 중점을 구하여 그 점의 온도를 유리 전이 온도로 한다.
- [0203] <손실 탄성률(G'')의 측정 방법>
- [0204] 본 발명에 있어서, 손실 탄성률(G'')은, 점탄성 측정 장치(레오미터) ARES(Rheometrics Scientific사제)를 사용하여 측정을 행한다. 측정의 개략은, Rheometrics Scientific사제 발행의 ARES 조작 매뉴얼 902-30004(1997년 8월판), 902-00153(1993년 7월판)에 기재되어 있는데, 이하와 같다.
- [0205] · 측정 지그: torsion rectangular
- [0206] · 측정 시료: 셀상으로서 사용한 수지에 대해서, 가압 성형기를 사용하여 폭 약 12mm, 높이 약 20mm, 두께 약 2.5mm의 직육면체형 시료를 제작한다(상온에서 1분간 15kN을 유지함). 가압 성형기는 NPa 시스템사제 100kN 프레스 NT-100H를 사용한다.
- [0207] 지그 및 샘플을 상온(23℃)에 1시간 방치한 후, 지그에 샘플을 설치한다. 도 1 참조. 도면과 같이, 측정부의 폭 약 12mm, 두께 약 2.5mm, 높이 10.0mm가 되도록 고정한다. 측정 개시 온도 30℃까지 10분간 걸쳐 온도 조절한 후, 하기 설정으로 측정을 행한다.
- [0208] · 측정 주파수: 6.28rad/s
- [0209] · 측정 왜곡의 설정: 초기값을 0.1%로 설정하고, 자동 측정 모드에서 측정을 행한다
- [0210] · 시료의 신장 보정: 자동 측정 모드에서 조정
- [0211] · 측정 온도: 30℃부터 150℃까지 매분 2℃의 비율로 승온한다
- [0212] · 측정 간격: 30초 간격, 즉 1℃ 간격으로 점탄성 데이터를 측정한다
- [0213] Microsoft사제 Windows2000(등록 상표) 상에서 동작하는 RSI Orchestrator(제어, 데이터 수집 및 해석 소프트웨어)(Rheometrics Scientific사제)에, 인터페이스를 통하여 데이터 전송한다.

- [0214] 이 중, 상기 <최대 흡열 피크의 피크 온도의 측정 방법>에 의해 구한 T_pA 의 값에 대하여 $T_pA-10(^{\circ}C)$, $T_pA(^{\circ}C)$, $T_pA+10(^{\circ}C)$, $T_pA+25(^{\circ}C)$ 의 각 온도에서의 손실 탄성률($G''a(T_pA-10)$, $G''a(T_pA)$, $G''a(T_pA+10)$, $G''a(T_pA+25)$)의 값을 판독한다.
- [0215] 코어로서 사용하는 결착 수지에 대해서도 동일하게 측정을 실시하여 $T_pA+10(^{\circ}C)$, $T_pA+25(^{\circ}C)$ 의 각 온도에 있어서의 손실 탄성률($G''b(T_pA+10)$, $G''b(T_pA+25)$)의 측정값을 판독한다. 도 2 참조.
- [0216] <중량 평균 입경(D4), 개수 평균 입경(D1)의 측정 방법>
- [0217] 토너의 중량 평균 입경(D4) 및 개수 평균 입경(D1)은 이하와 같이 하여 산출한다. 측정 장치로서는, $100\mu m$ 의 애퍼처 튜브를 구비한 세공 전기 저항법에 의한 정밀 입도 분포 측정 장치 「코울터·카운터 Multisizer 3」(등록 상표, 베크만·코울터사제)를 사용한다. 측정 조건의 설정 및 측정 데이터의 해석은, 부속의 전용 소프트웨어 「베크만·코울터 Multisizer 3 Version3.51」(베크만·코울터사제)을 사용한다. 또한, 측정은 실효 측정 채널수 2만5000 채널에서 행한다.
- [0218] 측정에 사용하는 전해 수용액은, 특급 염화 나트륨을 이온 교환수에 용해하여 농도가 약 1질량%가 되도록 한 것, 예를 들어 「ISOTON II」(베크만·코울터사제)를 사용할 수 있다.
- [0219] 또한, 측정, 해석을 행하기 전에 이하와 같이 상기 전용 소프트웨어의 설정을 행한다.
- [0220] 상기 전용 소프트웨어의 「표준 측정 방법(SOM)을 변경」 화면에 있어서, 컨트롤 모드의 총 카운트수를 50000 입자로 설정하고, 측정 횟수를 1회, Kd값은 「표준 입자 $10.0\mu m$ 」(베크만·코울터사제)를 사용하여 얻어진 값을 설정한다. 「임계값/노이즈 레벨의 측정 버튼」을 누름으로써 임계값과 노이즈 레벨을 자동 설정한다. 또한, 커런트를 $1600\mu A$ 에, 게인을 2에, 전해액을 ISOTON II에 설정하고, 「측정 후의 애퍼처 튜브의 플러쉬」에 체크를 한다.
- [0221] 상기 전용 소프트웨어의 「펄스에서 입경으로의 변환 설정」 화면에 있어서, 빈 간격을 대수 입경으로, 입경빈을 256입경빈으로, 입경 범위를 $2\mu m$ 부터 $60\mu m$ 까지 설정한다.
- [0222] 구체적 측정법은 이하와 같다.
- [0223] (1)Multisizer 3 전용의 유리제 250ml 둥근 바닥 비이커에 상기 전해 수용액 약 200ml을 넣고, 샘플 스탠드에 세트하고, 교반기 로드의 교반을 반시계 방향으로 24회전/초로 행한다. 그리고, 전용 소프트웨어의 「애퍼처의 플러쉬」 기능에 의해, 애퍼처 튜브 내의 오염과 기포를 제거해준다.
- [0224] (2)유리로 만든 100ml 평바닥 비이커에 상기 전해 수용액 약 30ml을 넣는다. 이 안에 분산제로서 「콘타미논N」(비이온 계면 활성제, 음이온 계면 활성제, 유기 빌터를 포함하여 이루어지는 pH7의 정밀 측정기 세정용 중성 세제의 10질량% 수용액, 와코순야쿠고교사제)을 이온 교환수로 약 3질량배로 희석한 희석액을 약 0.3ml 첨가한다.
- [0225] (3)발전 주파수 50kHz의 발전기 2개를, 위상을 180° 어긋나게 한 상태에서 내장하고, 전기적 출력 120W의 초음파 분산기 「Ultrasonic Dispersion System Tetora150」(니까끼바이오스사제)을 준비한다. 초음파 분산기의 수조 내에 약 3.3L의 이온 교환수를 넣고, 이 수조 안에 콘타미논N을 약 2mL 첨가한다.
- [0226] (4)상기 (2)의 비이커를 상기 초음파 분산기의 비이커 고정 구멍에 세트하고, 초음파 분산기를 작동시킨다. 그리고, 비이커 내에서 전해 수용액의 액면의 공진 상태가 최대가 되도록 비이커의 높이 위치를 조정한다.
- [0227] (5)상기 (4)의 비이커 내의 전해 수용액에 초음파를 조사한 상태에서, 토너 약 10mg을 소량씩 상기 전해 수용액에 첨가하고, 분산시킨다. 그리고, 또한 60초간 초음파 분산 처리를 계속한다. 또한, 초음파 분산 시에는 수조의 수온이 $10^{\circ}C$ 이상 $40^{\circ}C$ 이하가 되도록 적절히 조절한다.
- [0228] (6)샘플 스탠드 내에 설치한 상기 (1)의 둥근 바닥 비이커에, 피펫을 사용하여 토너를 분산한 상기 (5)의 전해질 수용액을 적하하고, 측정 농도가 약 5%가 되도록 조정한다. 그리고, 측정 입자수가 50000개가 될 때까지 측정을 행한다.
- [0229] (7)측정 데이터를 장치 부속의 상기 전용 소프트웨어로 해석을 행하고, 중량 평균 입경(D4) 및 개수 평균 입경(D1)을 산출한다. 또한, 상기 전용 소프트웨어로 그래프/체적%로 설정했을 때의 「분석/체적 통계값(산술 평균)」 화면의 「평균 직경」이 중량 평균 입경(D4)이며, 상기 전용 소프트웨어로 그래프/개수%로 설정했을 때의 「분석/개수 통계값(산술 평균)」 화면의 「평균 직경」이 개수 평균 입경(D1)이다.

- [0230] <겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 수 평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량(Mw)의 측정 방법>
- [0231] 수지의 겔 투과 크로마토그래프(GPC)에 의한 수 평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량(Mw)은, 수지의 테트라히드로푸란(THF) 가용분을, THF를 용매로 한 GPC에 의해 측정하였다. 측정 조건은 이하와 같다.
- [0232] (1)측정 시료의 제작
- [0233] 수지(시료)와 THF를 약 0.5 내지 5mg/mL(예를 들어 약 5mg/mL)의 농도로 혼합하고, 실온에서 수시간(예를 들어 5 내지 6시간) 방치한 후, 충분히 진탕하고, THF와 시료를 시료의 합일체가 없어질 때까지 잘 섞었다. 또한, 실온에서 12시간 이상(예를 들어 24시간) 정치하였다. 이 때, 시료와 THF의 혼합 개시 시점부터, 정치 종료의 시점까지의 시간이 24시간 이상이 되도록 하였다.
- [0234] 그 후, 샘플 처리 필터(포어 크기 0.45 내지 0.5 μ m, 마이쇼리디스크H-25-2[도소사제], 엑쿠로디스크25CR[겔만 사이언스재팬사제]을 바람직하게 이용할 수 있음)을 통과시킨 것을 GPC의 시료로 하였다.
- [0235] (2)시료의 측정
- [0236] 40℃의 히트 챔버 내에서 칼럼을 안정화시키고, 이 온도에서의 칼럼에, 용매로서 THF를 매분 1ml의 유속으로 흘리고, 시료 농도를 0.5 내지 5mg/mL로 조정한 수지의 THF 시료 용액을 50 내지 200 μ l 주입하여 측정하였다.
- [0237] 시료의 분자량 측정에 있어서는, 시료가 갖는 분자량 분포를 수종의 단분산 폴리스티렌 표준 시료에 의해 제작된 검량선의 대수값과 카운트수의 관계로부터 산출하였다.
- [0238] 검량선 작성용의 표준 폴리스티렌 시료로서는, Pressure Chemical Co.제 또는 도요소다고교사제의, 분자량이 6×10^2 , 2.1×10^3 , 4×10^3 , 1.75×10^4 , 5.1×10^4 , 1.1×10^5 , 3.9×10^5 , 8.6×10^5 , 2×10^6 , 4.48×10^6 의 것을 사용하였다. 또, 검출기에는 RI(굴절률) 검출기를 사용하였다.
- [0239] 또한, 칼럼으로서는, 1×10^3 내지 2×10^6 의 분자량 영역을 정확하게 측정하기 위해서, 시판하고 있는 폴리스티렌 겔 칼럼을 하기와 같이 복수 조합하여 사용하였다. 본 발명에서의 GPC의 측정 조건은 이하와 같다.
- [0240] [GPC 측정 조건]
- [0241] 장치: LC-GPC 150C(위터스사제)
- [0242] 칼럼: KF801, 802, 803, 804, 805, 806, 807(쇼텍스제)의 7연속 접속 칼럼
- [0243] 칼럼 온도: 40℃
- [0244] 이동상: THF(테트라히드로푸란)
- [0245] <착색제 입자, 왁스 입자, 셀용 수지 미립자의 입자 직경의 측정 방법>
- [0246] 상기 각 미립자의 입자 직경은, 마이크로트랙 입도 분포 측정 장치HRA(X-100)(닛끼소사제)를 사용하고, 0.001 μ m 내지 10 μ m의 레인지 설정에서 측정을 행하고, 체적 평균 입경(μ m 또는 nm)으로 하여 측정한다. 또한, 희석 용매로서는 물을 선택하였다.
- [0247] <수지의 산가의 측정 방법>
- [0248] 산가는 수지 시료 1g에 포함되는 산을 중화하기 위하여 필요한 수산화칼륨의 mg수이다. 수지의 산가는 JIS K 0070-1966에 준하여 측정되지만, 구체적으로는 이하의 수순에 따라서 측정한다.
- [0249] (1)시약의 준비
- [0250] 페놀프탈레인 1.0g을 에틸알코올(95vol%) 90ml에 녹이고, 이온 교환수를 첨가하여 100ml로 하고, 「페놀프탈레인 용액」을 얻는다.
- [0251] 특급 수산화칼륨 7g을 5ml의 물에 녹이고, 에틸알코올(95vol%)을 첨가하여 1l로 한다. 탄산 가스에 접촉하지 않도록 내알칼리성의 용기에 넣어서 3일간 방치한 후, 여과하여 「수산화칼륨 용액」을 얻는다. 얻어진 수산화칼륨 용액은 내알칼리성의 용기에 보관한다. 측정은 JIS K 0070-1966에 준하여 행한다.
- [0252] (2)조작
- [0253] (A)본 시험

- [0254] 분쇄한 수지의 시료 2.0g을 200ml의 삼각 플라스크에 정칭하고, 톨루엔/에탄올(2:1)의 혼합 용액 100ml을 첨가하고, 5시간에 걸쳐 용해한다. 계속해서, 지시약으로서 상기 페놀프탈레인 용액을 몇방울 첨가하고, 상기 수산화칼륨 용액을 사용하여 적정한다. 또한, 적정의 종점은, 지시약의 앓은 홍색이 약 30초간 계속되었을 때로 한다.
- [0255] (B)블랭크 시험
- [0256] 시료를 사용하지 않는(즉, 톨루엔/에탄올(2:1)의 혼합 용액만으로 함) 것 이외에는 상기 조작과 동일한 적정을 행한다.
- [0257] (3)얻어진 결과를 하기 식에 대입하여 산가를 산출한다.
- [0258]
$$A = \{(B - C) \times f \times 5.61\} / S$$
- [0259] (여기서, A: 산가(mgKOH/g), B: 블랭크 시험의 수산화칼륨 용액의 첨가량(ml), C: 본 시험의 수산화칼륨 용액의 첨가량(ml), f: 수산화칼륨 용액의 팩터, S: 시료(g)임)
- [0260] <결정 구조를 취할 수 있는 부위의 비율(질량%)의 산출 방법>
- [0261] 결정 수지에서의 결정 구조를 취할 수 있는 부위의 비율(몰%)의 측정은, $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 이하의 조건으로 행한다.
- [0262] 측정 장치: FT NMR 장치 JNM-EX400(닛본덴시사제)
- [0263] 측정 주파수: 400MHz
- [0264] 펄스 조건: $5.0 \mu\text{s}$
- [0265] 주파수 범위: 10500Hz
- [0266] 적산 횟수: 64회
- [0267] 측정 온도: 30°C
- [0268] 시료: 블록 중합체 50mg을 내경 5mm의 샘플 튜브에 넣고, 용매로서 중클로로포름(CDCl_3)을 첨가하고, 이것을 40°C 의 항온조 내에서 용해시켜서 제조한다.
- [0269] 얻어진 $^1\text{H-NMR}$ 차트로부터, 결정 구조를 취할 수 있는 부위의 구성 요소에 귀속되는 피크 중에서 다른 구성 요소에 귀속되는 피크와는 독립된 피크를 선택하고, 이 피크의 적분값 S_1 을 산출한다. 마찬가지로, 비정질성 부위의 구성 요소에 귀속되는 피크 중에서 다른 구성 요소에 귀속되는 피크와는 독립된 피크를 선택하고, 이 피크의 적분값 S_2 을 산출한다. 결정 구조를 취할 수 있는 부위의 비율은, 상기 적분값 S_1 및 적분값 S_2 을 사용하여 이하와 같이 하여 구한다. 또한, n_1 , n_2 는 착안한 피크가 귀속되는 구성 요소에서의 수소의 수이다.
- [0270] 결정 구조를 취할 수 있는 부위의 비율(몰%)=
- [0271]
$$\{(S_1/n_1)/((S_1/n_1)+(S_2/n_2))\} \times 100$$
- [0272] 이와 같이 하여 얻어진 결정 구조를 취할 수 있는 부위의 비율(몰%)은 각 성분의 분자량에 의해 질량%로 환산한다.
- [0273] (실시에)
- [0274] 이하, 실시예를 갖고 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 전혀 이것에 제약되지 않는다. 또한, 실시예 및 비교예의 부수 및 %는 특별한 언급이 없는 경우, 모두 질량 기준이다.
- [0275] <결정성 폴리에스테르1의 합성예>
- [0276] · 세박산 111.0질량부
- [0277] · 아디프산 20.5질량부
- [0278] · 1,4-부탄디올 68.5질량부

- [0279] · 산화 디부틸주석 0.1질량부
- [0280] 교반 장치 및 온도계를 구비한 반응 용기 내에 질소 치환을 하면서 상기를 투입하였다. 감압 조작에 의해 계 내를 질소 치환한 후, 250℃에서 1시간 교반을 행하였다. 끈적이는 상태가 되었을 때, 공냉하여 반응을 정지시킴으로써, 결정성 폴리에스테르1을 합성하였다. 결정성 폴리에스테르1의 물성을 표 1에 나타내었다.
- [0281] <결정성 폴리에스테르 2 내지 5의 합성에>
- [0282] 결정성 폴리에스테르1의 합성에 중 산 성분, 알코올 성분의 투입량을 표 1과 같이 변경하는 것 이외는, 동일하게 하여 결정성 폴리에스테르 2 내지 5의 합성을 행하였다. 결정성 폴리에스테르 2 내지 5의 물성을 표 1에 나타내었다.
- [0283] <결정성 폴리에스테르6의 합성에>
- [0284] · 세박산 105.0질량부
- [0285] · 아디프산 28.0질량부
- [0286] · 1,4-부탄디올 67.0질량부
- [0287] · 산화 디부틸주석 0.1질량부
- [0288] 교반 장치 및 온도계를 구비한 반응 용기 내에 질소 치환을 하면서 상기를 투입하였다. 감압 조작에 의해 계 내를 질소 치환한 후, 180℃에서 6시간 교반을 행하였다. 그 후, 교반을 계속하면서 감압 하에서 230℃까지 서서히 승온하고, 또한 2시간 유지하였다. 끈적이는 상태가 되었을 때, 공냉하여 반응을 정지시킴으로써, 결정성 폴리에스테르6을 합성하였다. 결정성 폴리에스테르6의 물성을 표 1에 나타내었다.
- [0289] <비정질성 폴리에스테르1의 합성>
- [0290] 가열 건조한 2구 플라스크에 질소를 도입하면서 이하의 원료를 투입하였다.
- [0291] · 폴리옥시프로필렌(2.2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 30.0질량부
- [0292] · 폴리옥시에틸렌(2.2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 33.0질량부
- [0293] · 테레프탈산 21.0질량부
- [0294] · 무수 트리멜리트산 1.0질량부
- [0295] · 푸마르산 3.0질량부
- [0296] · 도데세닐숙신산 12.0질량부
- [0297] · 산화 디부틸 주석 0.1질량부
- [0298] 교반 장치 및 온도계를 구비한 반응 용기 내에 질소 치환을 하면서 상기를 투입하였다. 215℃에서 5시간 교반을 행하였다. 그 후, 교반을 계속하면서 감압 하에서 230℃까지 서서히 승온하고, 또한 2시간 유지하였다. 끈적이는 상태가 되었을 때, 공냉하여 반응을 정지시킴으로써, 비정질성 폴리에스테르1을 얻었다. 비정질성 폴리에스테르1의 수 평균 분자량(Mn)이 7,200, 중량 평균 분자량(Mw)이 43,000, 유리 전이 온도(Tg)는 63℃이었다.
- [0299] <블록 중합체1의 합성에>
- [0300] · 결정성 폴리에스테르6 210.0질량부
- [0301] · 크실렌다이소시아네이트(XDI) 56.0질량부
- [0302] · 시클로헥산디메탄올(CHDM) 34.0질량부
- [0303] · 테트라히드로푸란(THF) 300.0질량부
- [0304] 교반 장치 및 온도계를 구비한 반응 용기 내에 질소 치환을 하면서 상기를 투입하였다. 50℃까지 가열하고, 15시간에 걸쳐 우레탄화 반응을 실시하였다. 그 후, 살리실산 3.0질량부를 첨가하고, 이소시아네이트 말단을 수식하였다. 용매인 THF를 증류 제거하여 블록 중합체1을 얻었다. 블록 중합체1의 물성에 대하여 표 2에 나타내었다.

- [0305] <블록 중합체 2 내지 4의 합성예>
- [0306] 블록 중합체1의 합성예에 있어서, 표 2에 나타내는 재료, 배합량, 반응 조건을 변경함으로써 블록 중합체 2 내지 4를 얻었다. 블록 중합체 2 내지 4의 물성을 표 2에 나타내었다.
- [0307] <비닐계 단량체a1의 합성예>
- [0308] · 크실렌다이소시아네이트(XDI) 59.0질량부
- [0309] 교반 막대 및 온도계를 세트한 반응 용기에 상기를 투입하고, 2-히드록시에틸메타크릴레이트(2-HEMA) 41.0질량부를 적하하고, 55℃에서 4시간 반응시켜서 비닐계 단량체 중간체a1을 얻었다.
- [0310] · 결정성 폴리에스테르 183.0질량부
- [0311] · 테트라히드로푸란 100.0질량부
- [0312] 교반 장치 및 온도계를 구비한 반응 용기 내에 질소 치환을 하면서 상기 재료를 투입하여 50℃에서 용해시켰다. 상기 비닐계 단량체 중간체a1을 10질량부 적하하고, 50℃에서 4시간 반응시켜서 비닐계 단량체a1 용액을 얻었다. 계속해서, 회전식 증발기에 의해 테트라히드로푸란을 40℃에서 5시간 감압 제거를 행하고, 비닐계 단량체a1을 얻었다.
- [0313] <비닐계 단량체 a2 내지 a5의 합성예>
- [0314] 비닐계 단량체a1의 합성예에 있어서, 결정성 폴리에스테르1 대신에 표 3에 나타내는 재료, 첨가량으로 변경함으로써 비닐계 단량체 a2 내지 a5를 얻었다.
- [0315] <비닐계 단량체a6의 준비>
- [0316] 시판하고 있는 직쇄형 알킬기를 분자 구조에 포함하는 비닐 단량체인 베헤닐아크릴레이트(알킬기의 탄소수 22)를 준비하고, 비닐계 단량체a6으로 하였다.
- [0317] <셀용 수지 분산액1의 합성예>
- [0318] · 유기 폴리실록산 구조를 갖는 비닐 단량체(X-22-2475: 신에즈가가쿠고교사제) 15.0질량부
- [0319] · 비닐계 단량체a 140.0질량부
- [0320] · 스티렌(St) 37.5질량부
- [0321] · 메타크릴산(MAA) 7.5질량부
- [0322] · 아조비스메톡시디메틸발레로니트릴 0.3질량부
- [0323] · 노르말헥산 80.0질량부
- [0324] 교반 장치 및 온도계를 구비한 반응 용기 내에 질소 치환을 하면서 상기 재료를 투입하였다. 20℃에서 교반, 혼합하여 단량체 용액을 제조하고, 미리 가열 건조해둔 적하 깔때기에 도입하였다. 이것과는 별도로, 가열 건조한 2구 플라스크에 노르말헥산 300질량부를 투입하였다. 질소 치환한 후, 적하 깔때기를 설치하고, 밀폐 하, 40℃에서 1시간에 걸쳐 단량체 용액을 적하하였다. 적하 종료부터 3시간 교반을 계속하고, 아조비스메톡시디메틸발레로니트릴 0.3질량부 및 노르말헥산 20.0질량부의 혼합물을 다시 적하하고, 40℃에서 3시간 교반을 행하였다. 그 후, 실온까지 냉각함으로써 고형분량 20.0질량%의 셀용 수지 분산액1을 얻었다. 셀용 수지 분산액1 내의 수지 미립자의 체적 평균 입경을 표 4에 나타내었다.
- [0325] 또한, 유기 폴리실록산 구조를 갖는 비닐계 단량체인 X-22-2475는, 상기 화학식(1)에서 R₁이 메틸기, R₂가 메틸기, R₃이 프로필렌기, R₄가 메틸기, n이 3인 구조를 갖는 비닐계 단량체이다.
- [0326] 계속해서, 셀용 수지 분산액1의 일부를 회전식 증발기에 의해 40℃에서 5시간 감압 제거를 행하고, 셀용 수지A1을 얻었다. 셀용 수지A1에 대하여 DSC 측정을 행하고, 최대 흡열 피크의 피크 온도는 61℃인 것을 확인하였다. 또한, 상기 <손실 탄성률(G'')의 측정 방법>에 기초하여, 셀용 수지A1의 점탄성의 측정을 실시하였다. 셀용 수지A1의 손실 탄성률에 대하여 물성을 표 7에 나타내었다.
- [0327] 또한, 셀용 수지A1의 수 평균 분자량, 중량 평균 분자량에 대해서도 <겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 수

평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량(Mw)의 측정 방법>에 기초하여 측정을 실시하였다. 결과에 대해서는 표 4에 나타내었다.

[0328] <셀용 수지 분산액 2 내지 25의 합성예>

[0329] 셀용 수지 분산액1의 합성예에 있어서, 비닐계 단량체a, 비닐계 단량체b의 조성, 첨가량을 표 4에 나타내는 것으로 변경하고, 셀용 수지 분산액 2 내지 25를 얻었다. 셀용 수지 분산액 2 내지 25 중의 수지 미립자의 체적 평균 입경을 표 4에 나타내었다.

[0330] 계속해서, 셀용 수지 분산액 2 내지 25의 일부를 회전식 증발기에 의해 40℃에서 5시간 감압 제거를 행하고, 셀용 수지 A2 내지 A25를 얻었다. 셀용 수지 A2 내지 A25에 대해서, 셀용 수지A1과 동일하게 하여 각 물성을 측정하였다. 물성을 표 4, 표 7에 나타내었다.

[0331] <셀용 수지 분산액26의 제조예>

[0332] · 비정질성 폴리에스테르1 100.0질량부

[0333] · 이온성 계면 활성제 네오젠RK(다이이치고교세야쿠) 5.0질량부

[0334] · 이온 교환수 400.0질량부

[0335] 이상의 각 성분을 혼합하여 100℃로 가열해서 IKA사제 울트라터렉스T50에서 충분히 분산시킨 후, 압력 토출형 골린 호모게나이저로 분산 처리를 1시간 행하였다. 체적 평균 입경이 180nm, 고형분량이 20.0질량%인 셀용 수지 분산액24를 얻었다.

[0336] 계속해서, 셀용 수지 분산액26의 일부를 취출하고, 여과 및 건조를 행하여 셀용 수지A26을 얻었다. 셀용 수지 A26에 대하여 DSC 측정을 행하고, 결정성 구조에서 유래되는 피크가 보이지 않는 것을 확인하였다. 따라서, DSC 측정에 의해 얻어진 승온 시의 리버싱 히트 플로우 곡선으로부터 유리 전이 온도를 구하여 TpA를 63℃로 하였다. 또한, 상기 <순실 탄성률(G'')의 측정 방법>에 기초하여 셀용 수지A26의 점탄성의 측정을 실시하였다. 셀용 수지A26에 대하여 물성을 표 7에 나타내었다.

[0337] <코어용 수지 용액1의 제조예>

[0338] · 블록 중합체1 100.0질량부

[0339] · 아세톤 100.0질량부

[0340] 상기 재료를, 교반 블레이드를 구비한 밀폐 용기에 넣고, 온도를 70℃로 승온하여 3000rpm으로 30분간 교반하고, 그 후 실온까지 냉각하여 코어용 수지 용액1을 얻었다. 코어용 수지 용액1의 일부를 회전식 증발기에 의해 40℃에서 5시간 감압 제거를 행하여 코어용 수지1을 얻었다. 상기 <순실 탄성률(G'')의 측정 방법>에 기초하여 코어용 수지1의 점탄성의 측정을 실시하였다. 또한, 상기 <결정 구조를 취할 수 있는 부위의 비율(질량%)의 산출 방법>에 기초하여, 코어용 수지1은, 결정 구조를 취할 수 있는 부위가 70질량%인 것을 확인하였다. 코어용 수지1에 대하여 물성을 표 5, 7에 나타내었다.

[0341] <코어용 수지 용액 2 내지 9의 제조예>

[0342] 코어용 수지 용액1의 제조예에 있어서, 블록 중합체1 대신에 표 5에 나타내는 재료, 배합량, 용매를 변경함으로써 코어용 수지 용액 2 내지 9를 얻었다. 또한, 코어용 수지 용액 2 내지 9의 일부를 회전식 증발기에 의해 40℃에서 5시간 감압 제거를 행하고, 코어용 수지 2 내지 9를 얻었다. 코어용 수지 2 내지 9에 대하여 물성을 표 5, 7에 나타내었다.

[0343] <왁스 분산액1의 제조예>

[0344] · 파라핀 왁스 HNP9(융점: 76℃, 닛본세이로사제) 50.0질량부

[0345] · 왁스 분산제(폴리에틸렌 15.0질량부의 존재 하, 스티렌 50.0질량부, n-부틸아크릴레이트 25.0질량부, 아크릴 로니트릴 10.0질량부를 그래프트 공중합시킨 피크 분자량 8500의 공중합체) 25.0질량부

[0346] · 아세톤 175.0질량부

[0347] 이상을 교반 블레이드가 달린 유리 비이커(IWAKI 가라스제)에 투입하고, 게 내를 80℃로 가열함으로써 왁스를

아세트론에 용해시켰다. 계속하여 계 내를 50rpm으로 완만하게 교반하면서 서서히 냉각하고, 3시간에 걸쳐 25℃까지 냉각시켜서 유백색의 액체를 얻었다.

[0348] 이 용액을 1mm의 글래스 비즈 20질량부와 함께 내열성의 용기에 투입하고, 페인트 셰이커(도요세키제)에서 3시간의 분산을 행하고, 나일론 메쉬로 글래스 비즈를 제거하여 왁스 함유량이 20.0질량%인 왁스 분산액1을 얻었다. 상기 왁스 분산액1 내의 왁스 입자 직경은 체적 평균 입경으로 200nm이었다.

[0349] <왁스 분산액2의 제조예>

[0350] · 파라핀 왁스 HNP9(용점: 76℃, 닛본세이로사제) 50.0질량부

[0351] · 왁스 분산제(폴리에틸렌 15.0질량부의 존재 하, 스티렌 50.0질량부, n-부틸아크릴레이트 25.0질량부, 아크릴로니트릴 10.0질량부를 그래프트 공중합시킨 피크 분자량 8500의 공중합체) 25.0질량부

[0352] · 아세트산 에틸 175.0질량부

[0353] 이상을 교반 블레이드가 달린 유리 비이커(IWAKI 가라스제)에 투입하고, 계 내를 80℃로 가열함으로써 왁스를 아세트산 에틸에 용해시켰다. 계속해서, 계 내를 50rpm으로 완만하게 교반하면서 서서히 냉각하고, 3시간에 걸쳐 25℃까지 냉각시켜서 유백색의 액체를 얻었다.

[0354] 이 용액을 1mm의 글래스 비즈 20질량부와 함께 내열성의 용기에 투입하고, 페인트 셰이커(도요세키제)에서 3시간의 분산을 행하고, 나일론 메쉬로 글래스 비즈를 제거하여 왁스 함유량이 20.0질량%인 왁스 분산액2를 얻었다. 상기 왁스 분산액2 내의 왁스 입자 직경은 체적 평균 입경으로 200nm이었다.

[0355] <왁스 분산액3의 제조예>

[0356] · 파라핀 왁스 HNP9(용점: 76℃, 닛본세이로사제) 50.0질량부

[0357] · 양이온성 계면 활성제 네오겐RK(다이이치고교세야쿠) 5.0질량부

[0358] · 이온 교환수 195.0질량부

[0359] 이상을 혼합하여 95℃에서 가열해서 IKA사제 울트라텍스T50에서 충분히 분산시킨 후, 압력 토출형 골린 호모게나이저로 분산 처리하였다. 상기 왁스 분산액3 내의 왁스 입자 직경은 체적 평균 입경이 200nm, 왁스의 함유량이 20.0질량%인 왁스 분산액3을 얻었다.

[0360] <착색제 분산액1의 제조예>

[0361] · C.I.피그먼트 블루 15:3 100.0질량부

[0362] · 아세트론 150.0질량부

[0363] · 글래스 비즈(1mm) 200.0질량부

[0364] 상기 재료를 내열성의 유리 용기에 투입하여 페인트 셰이커에서 5시간 분산을 행하고, 나일론 메쉬로 글래스 비즈를 제거하여 고형분량이 40.0질량%인 착색제 분산액1을 얻었다. 착색제 입자의 체적 평균 입경이 100nm이었다.

[0365] <착색제 분산액2의 제조예>

[0366] · C.I.피그먼트 블루 15:3 100.0질량부

[0367] · 아세트산 에틸 150.0질량부

[0368] · 글래스 비즈(1mm) 200.0질량부

[0369] 상기 재료를 내열성의 유리 용기에 투입하여 페인트 셰이커에서 5시간 분산을 행하고, 나일론 메쉬로 글래스 비즈를 제거하여 고형분량이 40.0질량%인 착색제 분산액1을 얻었다. 착색제 입자의 체적 평균 입경이 100nm이었다.

[0370] <착색제 분산액3의 제조예>

[0371] · C.I.피그먼트 블루 15:3 100.0질량부

- [0372] · 양이온성 계면 활성제 네오젠RK(다이이치고교세야쿠) 5.0질량부
- [0373] · 이온 교환수 145.0질량부
- [0374] · 글래스 비즈(1mm) 200.0질량부
- [0375] 상기 재료를 내열성의 유리 용기에 투입하여 페인트 셰이커에서 5시간 분산을 행하고, 나일론 메쉬로 글래스 비즈를 제거하여 고휘분량이 40.0질량%인 착색제 분산액2를 얻었다. 착색제 입자의 체적 평균 입경이 100nm이었다.
- [0376] <토너 입자1의 제조예>
- [0377] 도 3에 도시하는 장치에 있어서, 우선, 밸브(V1, V2) 및 압력 조정 밸브(V3)를 폐쇄하고, 토너 입자를 포착하기 위한 필터와 교반 기구를 구비한 내압의 조립 탱크(T1)에
- [0378] · 셀용 수지 분산액1 35.0질량부
- [0379] 를 투입하고, 내부 온도를 30℃로 조정하였다. 이어서, 밸브(V1)를 개방하고, 봄베(B1)로부터 펌프(P1)를 사용하여 이산화탄소(순도 99.99%)를 내압 용기(T1)에 도입하고, 내부 압력이 4.0MPa에 도달했을 때에 밸브(V1)를 폐쇄하였다.
- [0380] 한편, 수지 용해액 탱크(T2)에
- [0381] · 코어용 수지 용액1 180.0질량부
- [0382] · 왁스 분산액1 25.0질량부
- [0383] · 착색제 분산액1 12.5질량부
- [0384] · 아세톤 15.0질량부
- [0385] 를 투입하고, 내부 온도를 30℃로 조정하였다.
- [0386] 이어서, 밸브(V2)를 개방하고, 조립 탱크(T1)의 내부를 2000rpm으로 교반하면서 펌프(P2)를 사용하여 수지 용해액 탱크(T2)의 내용물을 조립 탱크(T1) 내에 도입하고, 모든 도입을 종료했을 때에 밸브(V2)를 폐쇄하였다. 도입 후의 조립 탱크(T1)의 내부 압력은 7.0MPa가 되었다. 도입한 이산화탄소의 질량은, 이산화탄소의 온도(30℃) 및 압력(7.0MPa)으로부터, 이산화탄소의 밀도를 문헌(Journal of Physical and Chemical Reference data, vol.25, P.1509 내지 1596)에 기재된 상태식으로부터 산출하였다. 이것에 조립 탱크(T1)의 체적을 곱함으로써 산출하여 이산화탄소의 도입량은 150.0질량부가 되었다.
- [0387] 수지 용해액 탱크(T2)의 내용물의 조립 탱크(T1)에의 도입을 종료한 후, 또한, 2000rpm으로 3분간 교반하여 조립을 행하였다.
- [0388] 이어서, 밸브(V1)를 개방하고, 봄베(B1)로부터 펌프(P1)를 사용하여 이산화탄소를 조립 탱크(T1) 내에 도입하였다. 이 때, 압력 조정 밸브(V3)를 10.0MPa로 설정하고, 조립 탱크(T1)의 내부 압력을 10.0MPa로 유지하면서, 또한 이산화탄소를 유통시켰다. 이 조작에 의해, 조립 후의 액적 안에서 추출된 유기 용매(주로 아세톤)를 포함하는 이산화탄소를, 용제 회수 탱크(T3)에 배출하여 유기 용매와 이산화탄소를 분리하였다.
- [0389] 조립 탱크(T1) 내의 이산화탄소의 도입은, 최초에 조립 탱크(T1)에 도입한 이산화탄소 질량의 15배량에 도달한 시점에서 정지하였다. 이 시점에서, 유기 용매를 포함하는 이산화탄소를, 유기 용매를 포함하지 않는 이산화탄소로 치환하는 조작은 완료되었다.
- [0390] 또한, 압력 조정 밸브(V3)를 조금씩 개방하고, 조립 탱크(T1)의 내부 압력을 대기압까지 감압함으로써, 필터에 포착되어 있는 토너 입자1을 회수하였다. 토너 입자1은 코어 셀 구조를 갖고 있었다. 토너 입자1의 물성은 표 6에 나타내었다.
- [0391] <토너 입자 2 내지 4 및 35 내지 37의 제조예>
- [0392] 토너 입자1의 제조예에 있어서, 표 6에 나타난 바와 같이 사용하는 셀용 수지 분산액의 종류를 변경하는 것 이외는, 동일하게 하여 토너 입자 2 내지 4 및 35 내지 37을 얻었다. 토너 입자 2 내지 4 및 35 내지 37의 물성은 표 6에 나타내었다.
- [0393] <토너 입자5의 제조예>

[0394]	<유상1의 제조>	
[0395]	· 코어용 수지 용액2	180.0질량부
[0396]	· 왁스 분산액2	25.0질량부
[0397]	· 착색제 분산액2	12.5질량부
[0398]	· 아세트산 에틸	15.0질량부
[0399]	상기 재료를 비이커에 넣고, 30℃로 유지하여 디스퍼(도쿠슈기카사제)를 사용하여 6000rpm, 3분간 교반하여 유상1을 제조하였다.	
[0400]	<수상1의 제조>	
[0401]	· 셀용 수지 분산액5	35.0질량부
[0402]	· 도데실디페닐에테르디술포산 나트륨의 50% 수용액(엘레미놀MON-7, 산요가세이고교제)	
	30.0질량부	
[0403]	· 카르복시메틸셀룰로오스1질량% 수용액	100.0질량부
[0404]	· 프로필아민(간토가가쿠제)	5.0질량부
[0405]	· 이온 교환수	400.0질량부
[0406]	· 아세트산 에틸	50.0질량부
[0407]	상기 재료를 용기에 넣고, TK호모믹서(도쿠슈기카사제)에서 5000rpm으로 1분 교반하여 수상1을 제조하였다.	
[0408]	<조립 공정>	
[0409]	수상1에 유상1을 투입하고, TK호모믹서의 회전수를 10000rpm까지 올려서 1분간 교반을 계속하고, 유상1을 수상1 내에 현탁시켜서 다음으로 교반 블레이드를 사용하여 50rpm으로 30분간 교반한 후, 2L 가지형 플라스크로 옮겼다. 25℃의 수욕과 회전식 증발기를 사용하여 30rpm으로 회전시키면서, 액면에 질소 가스를 10L/분의 속도로 1시간 불어댐으로써 토너 입자 분산액5를 얻었다.	
[0410]	<세정 공정 내지 건조 공정>	
[0411]	토너 입자 분산액5가 pH 1.5가 될 때까지 염산을 첨가하여 30분간 교반한 후에 여과하고, 여과 분리와 이온 교환수에의 재분산의 조작을 슬러리의 전도도가 100 μ S가 될 때까지 반복하였다. 이와 같이 하여 슬러리 내에 잔존한 계면 활성제의 제거, 프로필아민의 중화 제거를 행하고, 토너 입자5의 여과 케이크를 얻었다. 상기 여과 케이크를 감압 건조기에서 상온에서 3일간 건조하고, 눈금 75 μ m 메쉬로 걸러내서 풍력 분급을 실시하여 토너 입자5를 얻었다. 토너 입자5의 물성은 표 6에 나타내었다.	
[0412]	<토너 입자 6 내지 31 및 33의 제조예>	
[0413]	토너 입자5의 제조예에 있어서, 표 6에 나타낸 바와 같이 사용하는 코어용 수지 용액의 종류, 셀용 수지 분산액의 종류, 첨가량을 변경한 것 이외는, 동일하게 하여 토너 입자 6 내지 31 및 33을 얻었다. 토너 입자 6 내지 31 및 33의 물성은 표 6에 나타내었다.	
[0414]	<토너 입자32의 제조예>	
[0415]	· 코어용 수지 용액7	400.0질량부
[0416]	· 음이온계 계면 활성제	3.0질량부
[0417]	(도데실벤젠술포산 나트륨)	
[0418]	· 이온 교환수	400.0질량부
[0419]	상기 재료를 혼합하고, 40℃로 가열하여 유화기(IKA제, 울트라터랙스T-50)를 사용하여 8000rpm으로 10분 교반하고, 그 후, 아세톤을 증발시킴으로써 코어용 수지 분산액7을 제조하였다.	
[0420]	· 코어용 수지 분산액7	360.0질량부

- [0421] · 착색제 분산액3 12.5질량부
- [0422] · 왁스 분산액3 25.0질량부
- [0423] · 10질량% 폴리염화 알루미늄 수용액 1.5질량부
- [0424] 이상을 원형 스테인리스제 플라스크 내에 혼합하고, IKA사제 울트라터랙스T50에서 혼합 분산한 후, 교반하면서 45℃에서 60분간 유지하였다. 그 후,
- [0425] · 셀용 수지 분산액26 35.0질량부
- [0426] 를 서서히 첨가하고, 0.5mol/L의 수산화나트륨 수용액으로 계 내의 pH를 6으로 한 후, 스테인리스제 플라스크를 밀폐하고, 자력 시일을 사용하여 교반을 계속하면서 96℃까지 가열하였다. 승온까지의 동안에 적절히 수산화나트륨 수용액을 추가하고, pH가 5.5보다도 낮아지지 않도록 하였다. 그 후, 96℃에서 5시간 유지하였다.
- [0427] 반응 종료 후, 냉각하고, 여과, 이온 교환수로 충분히 세정한 후, Nutsche식 흡인 여과에 의해 고액 분리를 실시하였다. 이것을 다시 이온 교환수 3L에 재분산하고, 300rpm으로 15분간 교반·세정하였다. 이것을 다시 5회 반복하여 여과액의 pH가 7.0이 되었을 때, Nutsche식 흡인 여과에 의해 No.5A 여과지를 사용하여 고액 분리를 행하였다. 계속하여 진공 건조를 12시간 계속하여 토너 입자32를 얻었다. 토너 입자32의 물성은 표 6에 나타내었다.
- [0428] <토너 입자34의 제조예>
- [0429] <유상2의 제조>
- [0430] · 코어용 수지 용액5 180.0질량부
- [0431] · 왁스 분산액2 25.0질량부
- [0432] · 착색제 분산액2 12.5질량부
- [0433] · 아세트산 에틸 15.0질량부
- [0434] 상기 재료를 비이커에 넣고, 30℃로 유지하여 디스퍼(도쿠슈기카사제)를 사용하여 6000rpm, 3분간 교반하여 유상2를 제조하였다.
- [0435] <수상2의 제조>
- [0436] · 히드록시아파타이트(5질량%) 100.0질량부
- [0437] · 도데실디페닐에테르디술포산 나트륨의 50%수용액(엘레미놀MON-7, 산요가세이교제) 30.0질량부
- [0438] · 카르복시메틸셀룰로오스1질량% 수용액 100.0질량부
- [0439] · 이온 교환수 400.0질량부
- [0440] · 1-부타논 50.0질량부
- [0441] 상기 재료를 용기에 넣고, TK호모믹서(도쿠슈기카사제)에서 5000rpm으로 1분 교반하여 수상2를 제조하였다.
- [0442] <조립 공정>
- [0443] 수상2에 유상2를 투입하고, TK호모믹서의 회전수를 10000rpm까지 올려서 1분간 교반을 계속하고, 유상2를 수상2 내에 현탁하고, 이어서, 교반 블레이드를 사용하여 50rpm으로 30분간 교반한 후, 2L 가지형 플라스크에 옮겼다. 25℃의 수욕과 회전식 증발기를 사용하여 30rpm으로 회전시키면서, 액면에 질소 가스를 10L/분의 속도로 1시간 세차게 내뿜음으로써 토너 입자 분산액34를 얻었다.
- [0444] <세정 공정 내지 건조 공정>
- [0445] 토너 입자 분산액34가 pH 1.5가 될 때까지 염산을 첨가하여 30분간 교반한 후에 여과하고, 여과 분리와 이온 교환수에의 재분산의 조작을 슬러리의 전도도가 100 μ S가 될 때까지 반복하였다. 이와 같이 하여 슬러리 내에 잔존한 계면 활성제의 제거를 행하고, 토너 입자34의 여과 케이크를 얻었다. 상기 여과 케이크를 감압 건조기에서 상온에서 3일간 건조하고, 눈금 75 μ m 메쉬로 가려내서 풍력 분급을 실시하여 토너 입자34를 얻었다. 토너

입자34의 물성은 표 6에 나타내었다.

[0446] <캐리어 입자의 제조예>

[0447] 개수 평균 입경 $0.25\mu\text{m}$ 의 마그네타이트분과, 개수 평균 입경 $0.60\mu\text{m}$ 의 헤마타이트에 대하여 각각 4.0질량%의 실란계 커플링제(3-(2-아미노에틸아미노프로필)트리메톡시실란)를 첨가하고, 용기 내에서 100°C 이상에서 고속 혼합 교반하여 각각의 미립자를 친유화 처리하였다.

[0448] · 페놀 10.0질량부

[0449] · 포름알데히드 용액(포름알데히드 40%, 메탄올 10%, 물 50%) 6.0질량부

[0450] · 친유화 처리한 마그네타이트 63.0질량부

[0451] · 친유화 처리한 헤마타이트 21.0질량부

[0452] 상기 재료와, 28% 암모니아수 5.0질량부, 물 10.0질량부를 플라스크에 넣고, 교반, 혼합하면서 30분간 85°C 까지 승온·유지하여 3시간 중합 반응시켜서 경화시켰다. 그 후, 30°C 까지 냉각하고, 또한 물을 첨가한 후, 상청액을 제거하고, 침전물을 수세한 후, 풍건하였다. 계속해서, 이것을 감압 하(5mmHg 이하), 60°C 에서 건조하여 자성체가 분산된 상태의 구상의 자성 수지 입자를 얻었다.

[0453] 이어서, 코트 수지로서, 메틸메타크릴레이트와 퍼플루오로알킬기를 갖는 메틸메타크릴레이트의 공중합체(공중합비[질량 기준] 8:1 중량 평균 분자량 45,000)를 사용하였다. 상기 코트 수지 100질량부에, 입경 290nm 의 멜라민 입자를 10질량부, 비저항 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 입경 30nm 의 카본 입자를 6질량부 첨가하고, 초음파 분산기로 30분간 분산시켰다. 또한, 코트 수지분이 상기 자성 수지 입자에 대하여 2.5질량부가 되도록 메틸에틸케톤 및 톨루엔의 혼합 용매 코트 용액을 제작했다(용액 농도 10질량%).

[0454] 이 코트 용액을, 전단 응력을 연속하여 첨가하면서 용매를 70°C 에서 휘발시켜서 자성 수지 입자 표면의 수지 코트를 행하였다. 이 수지 코트된 자성 캐리어 입자를 100°C 에서 2시간 교반하면서 열처리하고, 냉각, 해쇄한 후, 200메쉬의 체로 분급하여 개수 평균 입경 $33\mu\text{m}$, 절대 비중 $3.53\text{g}/\text{cm}^3$, 겉보기 비중 $1.84\text{g}/\text{cm}^3$, 자화의 강도 $42\text{Am}^2/\text{kg}$ 의 캐리어를 얻었다.

[0455] <실시예 1>

[0456] (토너1 및 2성분 현상제1의 제조)

[0457] 이어서, 상기 토너 입자1 100질량부에 대하여 아나타제형 산화티타늄 미분말(BET 비표면적 $80\text{m}^2/\text{g}$, 개수 평균 입경: 15nm , 이소부틸트리메톡시실란 12질량% 처리) 0.9질량부를 우선 헨셀 믹서에 의해 외첨하고, 또한 오일 처리 실리카 미립자(BET 비표면적 $95\text{m}^2/\text{g}$, 실리콘 오일 15질량% 처리) 1.2질량부, 졸겔 실리카 미립자(BET 비표면적 $24\text{m}^2/\text{g}$, 개수 평균 입경: 110nm) 1.5질량부를 헨셀 믹서(미즈이미이케가코기(주)제)FM-10B에서 혼합하여 토너1을 얻었다.

[0458] 본 발명에 있어서는, 상기 토너1을 8.0질량부와 상기 캐리어 92.0질량부를 혼합하여 이루어지는 2성분 현상제1을 제조하였다. 당해 토너1 또는 2성분 현상제1을 사용하여 후술하는 각종 평가를 실시하였다. 당해 각종 평가 결과를 표 8에 나타내었다.

[0459] <실시예 2 내지 27, 비교예 1 내지 10>

[0460] 실시예 1과 마찬가지로 토너 입자 2 내지 37에 대하여 외첨을 행하여 토너 2 내지 37을 얻었다. 상기 토너 2 내지 37을 8.0질량부와 상기 캐리어 92.0질량부를 혼합하여 이루어지는 2성분 현상제 2 내지 37을 제조하였다. 당해 토너 2 내지 37 또는 2성분 현상제 2 내지 37을 사용하여 후술하는 각종 평가를 실시하였다. 당해 각종 평가 결과를 표 8에 나타내었다.

[0461] <화상 평가>

[0462] 얻어진 토너 또는 2성분 현상제의 평가 방법에 대하여 설명한다. 화상 평가에는 시판하고 있는 캐논제 컬러 복사기(상품명: CLC5000)를 사용하였다.

[0463] <저온 정착성의 평가>

- [0464] 평가에는 상기 2성분 현상제, 컬러 레이저 복사기CLC5000(캐논사제)를 사용하였다. 종이 상의 토너 적재량을 $0.6/\text{cm}^2$ 가 되도록 상기 복사기의 현상 콘트라스트를 조정하고, 단색 모드에서 선단 여백 5mm, 폭 100mm, 길이 280mm의 「솔리드」 미정착 화상을 상온 상습도 환경 하($23^\circ\text{C}/60\% \text{ RH}$)에서 제작하였다. 종이는 A4 용지(「프로버본드지」: $105\text{g}/\text{m}^2$, 폭스리버사제)를 사용하였다.
- [0465] 이어서, LBP5900(캐논사제)의 정착기를 수동으로 정착 온도 설정이 가능해지도록 개조하고, 정착기의 회전 속도를 $300\text{mm}/\text{s}$ 로 변경하였다. 또한, 정착 시의 압력을 $0.75\text{kgf}/\text{cm}^2$ 로 설정하였다. 상기 개조 정착기를 사용하여 상온 상습도 환경 하($23^\circ\text{C}/60\% \text{ RH}$)에서, 80°C 부터 180°C 의 범위에서 5°C 씩 정착 온도를 상승시키면서 상기 「베타」의 미정착 화상의 각 온도에서의 정착 화상을 얻었다.
- [0466] 얻어진 정착 화상의 화상 영역에 부드러운 박지(예를 들어, 상품명 「다스퍼」, 오즈산교사제)를 씌우고, 상기 박지 위로부터 1.0KPa 의 하중을 가하면서 3왕복, 상기 화상 영역을 마찰하였다. 마찰 전과 마찰 후의 화상 농도를 각각 측정하여 하기 식에 의해 화상 농도의 저하율($\Delta D(\%)$)을 산출하였다. 이 $\Delta D(\%)$ 가 10% 미만일 때의 온도를 정착 개시 온도로 하고, 이하와 같은 평가 기준으로 저온 정착성을 평가하였다.
- [0467] 또한, 화상 농도는 컬러 반사 농도계(Color reflection densitometer X-Rite 404A: 제조원 X-Rite사제)로 측정하였다.
- [0468] (식): $\Delta D(\%) = (\text{마찰 전의 화상 농도} - \text{마찰 후의 화상 농도}) / \text{마찰 전의 화상 농도} \times 100$
- [0469] 또한, 본 발명에 있어서는 A랭크부터 C랭크까지를 양호한 저온 정착성이라고 판단하였다.
- [0470] (평가 기준)
- [0471] A: 정착 개시 온도가 100°C 미만
- [0472] B: 정착 개시 온도가 100°C 이상 110°C 미만
- [0473] C: 정착 개시 온도가 110°C 이상 120°C 미만
- [0474] D: 정착 개시 온도가 120°C 이상
- [0475] <토너의 내(耐)핫 오프셋성의 평가>
- [0476] 상기 정착 개시 온도의 평가에서 얻어진 정착 화상에 대해서, 핫 오프셋(정착 화상이 종이로부터 정착 롤러에 부착되고, 정착 롤러가 1회전 하여 종이에 재부착되는 현상)이 발생했는지 여부를 평가하였다.
- [0477] 비화상부의 화상 농도가 솔리드 화상 농도의 0.05배 이상의 농도를 나타낸 경우, 오프셋 발생으로 하였다. 화상 농도는 반사 농도계(500 Series Spectrodensitometer; X-Rite사제)를 사용하여 평가하였다.
- [0478] 또한, 본 발명에서는 A랭크부터 C랭크까지를 양호한 내오프셋성이라고 판단하였다.
- [0479] (평가 기준)
- [0480] A: 170°C 이상에서 핫 오프셋은 발생한다.
- [0481] B: 160°C , 또는 165°C 에서 핫 오프셋이 발생하였다.
- [0482] C: 150°C , 또는 155°C 에서 핫 오프셋이 발생하였다.
- [0483] D: 145°C 이하에서 핫 오프셋이 발생하여 내오프셋성이 뒤떨어진다.
- [0484] <정착 온도 폭의 평가>
- [0485] 핫 오프셋이 발생하지 않는 상한 범위를 정착 가능 온도로 하고, 정착 가능 온도와 정착 개시 온도의 차를 정착 온도 폭으로서 평가를 행하였다. 정착 온도 폭의 평가 기준은 이하와 같다. 또한, 본 발명에서는 A랭크부터 C랭크까지를 양호한 정착 온도 폭을 갖는다고 판단하였다.
- [0486] (평가 기준)
- [0487] A: 정착 온도 폭이 70°C 이상
- [0488] B: 정착 온도 폭이 60°C 이상, 70°C 미만

- [0489] C: 정착 온도 폭이 50℃ 이상, 60℃ 미만
- [0490] D: 정착 온도 폭이 50℃ 미만
- [0491] 토너의 대전성의 평가는, N/N(온도 23℃, 상대 습도 50%) 환경에서의 초기 대전량과 각 환경 하에서의 환경 방치 전후의 토너의 마찰 대전량의 저하율을 사용하여 평가하였다.
- [0492] <토너의 N/N(온도 23℃, 상대 습도 50%) 환경에서의 초기 대전량의 평가>
- [0493] 이하에 토너의 마찰 대전량의 측정 방법에 대하여 설명한다.
- [0494] 우선, 토너 및 캐리어(일본화상학회 표준 캐리어, 페라이트 코어를 표면 처리한 구형 캐리어(N-01))를 플라스틱 병에 각각 1.0g, 19.0g 넣는다. N/N(온도 23℃, 상대 습도 50%) 환경 하에 24시간 방치한다. 상기 캐리어와 토너를, 덮개가 달린 플라스틱병에 넣고, 진탕기(YS-LD, (주)야요이제)를 사용하여 1초간에 4왕복의 스피드로 1분간 진탕하고, 토너와 캐리어를 포함하여 이루어지는 현상제를 제조함과 함께 상기 토너를 대전시킨다.
- [0495] 이어서, 도 4에 도시하는 측정 장치를 사용하여 마찰 대전량을 측정한다. 도 4에 있어서, 바닥에 500메쉬의 스크린(3)이 있는 금속제의 측정 용기(2)에, 상술한 현상제 약 0.5 내지 1.5g을 넣고, 금속제의 뚜껑(4)을 닫는다. 이 때의 측정 용기 전체의 질량을 칭량하고, W1(g)이라고 한다. 이어서, 흡인기(1)(측정 용기(2)와 접하는 부분은 적어도 절연체)에 있어서, 흡인구(7)로부터 흡인하고, 풍량 조절 밸브(6)를 조정하여 진공계(5)의 압력을 2.5kPa로 한다. 이 상태에서 2분간 흡인을 행하고, 현상제 내의 토너를 흡인 제거한다. 이 때의 전위계(9)의 전위를 V(볼트)라고 한다. 여기서, 8은 콘덴서이며, 용량을 C(mF)라고 한다. 흡인 후의 측정 용기 전체의 질량을 칭량하고, W2(g)라고 한다.
- [0496] 이 시료의 마찰 대전량($\mu\text{C/g}$)은 하기 식과 같이 산출된다.
- [0497] 시료의 마찰 대전량($\mu\text{C/g}$)= $C \times V / (W1 - W2)$
- [0498] 또한, 본 발명에 있어서는 A랭크부터 C랭크까지를 양호한 대전성을 갖는다고 판단하였다.
- [0499] (초기 대전량에 관한 평가 기준)
- [0500] A: 마이너스 대전량이 30 $\mu\text{C/g}$ 이상
- [0501] B: 마이너스 대전량이 20 $\mu\text{C/g}$ 이상 30 $\mu\text{C/g}$ 미만
- [0502] C: 마이너스 대전량이 10 $\mu\text{C/g}$ 이상 20 $\mu\text{C/g}$ 미만
- [0503] D: 마이너스 대전량이 10 $\mu\text{C/g}$ 미만
- [0504] <각 환경 하에서의 환경 방치 전후의 토너의 마찰 대전량의 저하율의 평가>
- [0505] 상기 <토너의 N/N(온도 23℃, 상대 습도 50%) 환경에서의 초기 대전량의 평가>에서 초기 대전량을 측정한 샘플을 적당량으로 분할하여 N/N(온도 23℃, 상대 습도 50%) 환경 하, H/H(온도 30℃, 상대 습도 80%) 환경 하에 24시간 방치한다. 방치한 후, 대전량을 측정하여 초기 대전량으로부터의 대전량 저하율을 계산하였다. 마찰 대전량은 상기 초기 대전량의 평가와 동일한 장치 및 방법을 사용하였다.
- [0506] 또한, 본 발명에서는 A랭크부터 C랭크까지를 양호한 대전성을 갖는다고 판단하였다.
- [0507] (대전량 저하율에 관한 평가 기준)
- [0508] A: 대전량 저하율이 20% 미만
- [0509] B: 대전량 저하율이 20% 이상 30% 미만
- [0510] C: 대전량 저하율이 30% 이상 40% 미만
- [0511] D: 대전량 저하율이 40% 이상
- [0512] <내열 보존성의 평가>
- [0513] 약 10g의 토너를 100ml의 폴리컵에 넣고, 53℃에서 3일 방치한 후, 각 방치 샘플에 대해서 육안으로 평가하였다. 또한, 본 발명에서는 A랭크부터 C랭크까지를 양호한 내열 보존성을 갖는다고 판단하였다.
- [0514] (평가 기준)

- [0515] A: 응집물은 보이지 않는다.
- [0516] B: 응집물이 약간 보인다.
- [0517] C: 응집물은 보이지만 쉽게 무너진다.
- [0518] D: 거의 전량이 응집되어 있다.
- [0519] [표 1]

	산 성분(질량부)				알코올 성분 (질량부)		분자량		DSC 측정	
	세박산	아디프산	1,12-도데칸디카르복산	1,16-헥사데칸디카르복산	1,4-부탄디올	1,6-헥산디올	수 평균 분자량Mn	중량 평균 분자량Mw		
결정성 폴리에스테르1	111.0	20.5	-	-	68.5	-	2400	4400	1.8	61
결정성 폴리에스테르2	105.0	26.0	-	-	69.0	-	2300	4300	1.9	56
결정성 폴리에스테르3	-	-	131.0	-	-	69.0	2400	4400	1.8	74
결정성 폴리에스테르4	75.5	52.0	-	-	72.5	-	2400	4400	1.8	50
결정성 폴리에스테르5	-	-	-	150.0	50.0	-	2400	4400	1.8	83
결정성 폴리에스테르6	136.2	-	-	-	63.8	-	5100	11500	2.3	66

[0520]

[0521] [표 2]

	결정성 폴리에스테르		CHDM	XDI	칼리실산	반응 온도 (°C)	반응 시간 (hr)	결정부 비율 (%)	Mn	Mw	Mw/Mn	융점 (°C)	산가 (mg KOH/g)
	종류	첨가량 질량부											
블록 중합체1	결정성 폴리에스테르6	210.0	34.0	56.0	3.0	50	15	70	14600	33100	2.1	58	7.1
블록 중합체2	결정성 폴리에스테르6	156.0	58.0	86.0	3.0	50	15	52	12500	28900	2.2	58	8.6
블록 중합체3	결정성 폴리에스테르6	120.0	74.0	106.0	3.0	50	15	40	11400	23500	2.0	58	9.5
블록 중합체4	결정성 폴리에스테르6	252.0	15.0	33.0	3.0	50	15	84	13700	32100	2.3	58	5.1

[0522] [표 3]

[0523]

	폴리에스테르 종류		XDI	2-HEMA
	종류	첨가량 (질량부)	첨가량 (질량부)	첨가량 (질량부)
비닐계 단량체a1	결정성 폴리에스테르1	83.0	59.0	41.0
비닐계 단량체a2	결정성 폴리에스테르2	83.0	59.0	41.0
비닐계 단량체a3	결정성 폴리에스테르3	83.0	59.0	41.0
비닐계 단량체a4	결정성 폴리에스테르4	83.0	59.0	41.0
비닐계 단량체a5	결정성 폴리에스테르5	83.0	59.0	41.0

[0524]

	비닐계 단량체 a (계량부)		비닐계 단량체 b										분자량	
	종류	첨가량 (계량부)	스티렌 (계량부)	p-부틸 아크릴레이트 (계량부)	메타크릴산 에틸 (계량부)	유기 폴리(메톡시 구조올)산 비닐 단량체 (계량부)	2-에드록시 에틸 메타크릴산 (계량부)	아크릴산 (계량부)	2-에틸 스티렌 (계량부)	미량자 분자량 (nm)	수 평균 분자량 Mn	중량 평균 분자량 Mw	Mw/Mn	
단독 중량제-1a			100℃	-55℃	107℃	-33℃	59℃	111℃	127℃	170℃	-	-	-	
셀룰 수지 분산액1	비닐계 단량체a1	40.0	37.5	-	-	15.0	-	-	-	7.5	155	14000	64000	4.6
셀룰 수지 분산액2	비닐계 단량체a1	40.0	42.0	-	-	15.0	-	-	-	3.0	160	15000	56000	3.7
셀룰 수지 분산액3	비닐계 단량체a1	35.0	42.5	-	-	-	-	-	-	7.5	155	14000	63000	4.5
셀룰 수지 분산액4	비닐계 단량체a1	35.0	47.0	-	-	-	-	-	-	3.0	160	15000	57000	3.8
셀룰 수지 분산액5	비닐계 단량체a1	40.0	42.5	10.0	-	-	-	-	-	7.5	140	14000	60000	4.3
셀룰 수지 분산액6	비닐계 단량체a1	40.0	47.0	10.0	-	-	-	-	-	3.0	145	13000	55000	4.2
셀룰 수지 분산액7	비닐계 단량체a1	30.0	52.5	10.0	-	-	-	-	-	7.5	145	12000	61000	5.1
셀룰 수지 분산액8	비닐계 단량체a2	30.0	57.0	10.0	-	-	-	-	-	3.0	155	13000	60000	4.6
셀룰 수지 분산액9	비닐계 단량체a3	50.0	32.5	10.0	-	-	-	-	-	7.5	160	13500	60000	4.4
셀룰 수지 분산액10	비닐계 단량체a1	40.0	49.0	10.0	-	-	-	-	-	1.0	155	14200	64000	4.5
셀룰 수지 분산액11	비닐계 단량체a1	40.0	37.0	10.0	-	-	-	-	-	13.0	150	16100	77000	4.8
셀룰 수지 분산액12	비닐계 단량체a1	20.0	62.5	10.0	-	-	-	-	-	7.5	180	15200	60000	3.9
셀룰 수지 분산액13	비닐계 단량체a1	55.0	27.5	10.0	-	-	-	-	-	7.5	190	14000	61000	4.4
셀룰 수지 분산액14	비닐계 단량체a1	15.0	67.5	10.0	-	-	-	-	-	7.5	120	15200	62000	4.1
셀룰 수지 분산액15	비닐계 단량체a1	40.0	41.0	10.0	-	-	-	9.0	-	-	155	13000	61000	4.7
셀룰 수지 분산액16	비닐계 단량체a1	40.0	41.0	10.0	9.0	-	-	-	-	-	190	12000	61000	5.1
셀룰 수지 분산액17	비닐계 단량체a1	40.0	41.0	10.0	-	-	-	-	9.0	-	155	11000	62000	5.6
셀룰 수지 분산액18	비닐계 단량체a6	50.0	-	-	20.0	-	22.5	-	-	7.5	190	13000	60000	4.6
셀룰 수지 분산액19	비닐계 단량체a1	10.0	72.5	10.0	-	-	-	-	-	7.5	170	13200	55000	4.2
셀룰 수지 분산액20	비닐계 단량체a1	60.0	22.5	10.0	-	-	-	-	-	7.5	155	11000	59000	5.4
셀룰 수지 분산액21	비닐계 단량체a4	40.0	42.5	10.0	-	-	-	-	-	7.5	155	11000	67000	6.1
셀룰 수지 분산액22	비닐계 단량체a5	40.0	42.5	10.0	-	-	-	-	-	7.5	160	11000	58000	5.3
셀룰 수지 분산액23	비닐계 단량체a1	50.0	43.0	-	-	5.0	-	-	-	2.0	155	19000	70000	3.7
셀룰 수지 분산액24	비닐계 단량체a6	55.0	-	-	-	25.0	-	-	-	20.0	155	11200	59100	5.3
셀룰 수지 분산액25	비닐계 단량체a6	40.0	-	20.0	-	20.0	-	-	-	20.0	160	10600	67100	6.3

[표 4]

[0525]

[0526]

[0527]

[표 5]

	수지①	첨가량 (킬로그램)	수지②	첨가량 (킬로그램)	용매①	첨가량 (킬로그램)	용매②	첨가량 (킬로그램)	결막 수지 내의 결정성 구조 함유량 (킬로그램)
코이용 수지 용액1	블록 중합체1	100.0	-	-	아세톤	100.0	-	-	70
코이용 수지 용액2	블록 중합체1	100.0	-	-	2-부타논	50.0	아세트산 에틸	50.0	70
코이용 수지 용액3	블록 중합체2	100.0	-	-	2-부타논	50.0	아세트산 에틸	50.0	52
코이용 수지 용액4	블록 중합체3	100.0	-	-	2-부타논	50.0	아세트산 에틸	50.0	40
코이용 수지 용액5	비결정성 폴리에스테르1	80.0	결정성 폴리에스테르6	20.0	2-부타논	50.0	아세트산 에틸	50.0	20
코이용 수지 용액6	비결정성 폴리에스테르1	100.0	-	-	2-부타논	50.0	아세트산 에틸	50.0	0
코이용 수지 용액7	결정성 폴리에스테르6	100.0	-	-	아세톤	100.0	-	-	100
코이용 수지 용액8	비결정성 폴리에스테르1	50.0	결정성 폴리에스테르6	50.0	2-부타논	50.0	아세트산 에틸	50.0	50
코이용 수지 용액9	블록 중합체4	100.0	-	-	2-부타논	50.0	아세트산 에틸	50.0	84

[0528]

[0529]

[표 6]

코어용 수지 용액/분산액			셀용 수지 분산액			각색제 분산액			화스 분산액			입도			분자량		
토너 입자	종류	첨가량	종류	첨가량	종류	첨가량	종류	첨가량	D4	D1	D4/D1	Mn	Mw	Mw/Mn			
토너 입자1	코어용 수지 용액1	1800	셀용 수지 분산액1	350	각색제 분산액1	12.5	화스 분산액1	250	6.6	5.8	1.14	15000	34000	2.27			
토너 입자2	코어용 수지 용액1	1800	셀용 수지 분산액2	350	각색제 분산액1	12.5	화스 분산액1	250	6.5	5.9	1.10	15000	34400	2.26			
토너 입자3	코어용 수지 용액1	1800	셀용 수지 분산액3	350	각색제 분산액1	12.5	화스 분산액1	250	6.4	5.8	1.10	15000	34200	2.28			
토너 입자4	코어용 수지 용액1	1800	셀용 수지 분산액4	350	각색제 분산액1	12.5	화스 분산액1	250	6.3	5.7	1.11	15200	34600	2.28			
토너 입자5	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액5	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.5	5.9	1.10	15800	37000	2.34			
토너 입자6	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액6	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.2	5.9	1.05	15000	35100	2.34			
토너 입자7	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액7	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.5	6.1	1.07	15100	35500	2.35			
토너 입자8	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액8	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.5	5.3	1.23	15200	36000	2.37			
토너 입자9	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액9	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.7	5.7	1.18	14700	37500	2.55			
토너 입자10	코어용 수지 용액3	1800	셀용 수지 분산액5	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.5	5.8	1.12	12700	29000	2.28			
토너 입자11	코어용 수지 용액4	1800	셀용 수지 분산액5	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.2	5.6	1.11	11500	26700	2.32			
토너 입자12	코어용 수지 용액5	1800	셀용 수지 분산액5	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.5	5.9	1.10	8500	43200	5.08			
토너 입자13	코어용 수지 용액6	1800	셀용 수지 분산액5	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.4	5.9	1.08	7500	42000	5.60			
토너 입자14	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액5	750	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	7.0	5.5	1.27	15300	34100	2.23			
토너 입자15	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액5	150	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.5	5.1	1.27	15500	34500	2.23			
토너 입자16	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액5	800	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	7.2	5.5	1.31	15200	35500	2.34			
토너 입자17	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액5	12.5	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.7	4.9	1.37	14700	38000	2.59			
토너 입자18	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액10	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.5	5.6	1.16	14200	42000	2.96			
토너 입자19	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액11	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.3	5.2	1.21	13800	42500	3.26			
토너 입자20	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액12	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.2	5.2	1.19	14000	42500	3.04			
토너 입자21	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액13	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.5	5.4	1.20	14200	43000	3.03			
토너 입자22	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액14	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.5	5.5	1.18	14300	43200	3.02			
토너 입자23	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액15	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.6	5.2	1.27	13800	45000	3.26			
토너 입자24	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액16	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.4	5.6	1.14	14400	47000	3.26			
토너 입자25	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액17	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.5	5.5	1.18	15100	46000	3.05			
토너 입자26	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액18	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.5	5.9	1.10	13900	45000	3.24			
토너 입자27	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액19	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.5	5.1	1.27	13700	34100	2.49			
토너 입자28	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액20	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.7	5.5	1.22	14000	43000	3.03			
토너 입자29	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액21	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.6	5.6	1.18	14300	41000	2.87			
토너 입자30	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액22	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.3	5.6	1.16	14400	48000	3.33			
토너 입자31	코어용 수지 용액2	1800	셀용 수지 분산액22	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.4	5.5	1.16	15100	52000	3.44			
토너 입자32	코어용 수지 분산액7	3600	셀용 수지 분산액22	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.5	5.5	1.18	15500	55000	3.55			
토너 입자33	코어용 수지 용액8	1800	셀용 수지 분산액26	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	6.4	5.6	1.14	6000	42000	7.00			
토너 입자34	코어용 수지 용액8	1800	셀용 수지 분산액26	350	각색제 분산액2	12.5	화스 분산액2	250	8.1	5.7	1.42	8500	43200	5.08			
토너 입자35	코어용 수지 용액1	1800	셀용 수지 분산액23	350	각색제 분산액1	12.5	화스 분산액1	250	6.6	5.4	1.22	15100	51000	3.38			
토너 입자36	코어용 수지 용액1	1800	셀용 수지 분산액24	350	각색제 분산액1	12.5	화스 분산액1	250	6.5	5.6	1.16	14600	42000	2.88			
토너 입자37	코어용 수지 용액1	1800	셀용 수지 분산액25	350	각색제 분산액1	12.5	화스 분산액1	250	6.5	5.3	1.23	15000	43000	2.87			

[0530]

[0531]

※ 토너 입자 1 내지 33 및 35 내지 37은 모두 코어 셀 구조를 갖는 입자이었다.

[0532]

[표 7]

	셀용 수지	코어용 수지	피터 용질 코어용 수지 비 (PA+10)	순식 변형률 G ⁰ (PA+10)	G ⁰ (TDA PA)	G ⁰ (TDA+ 10)PA	G ⁰ (TDA+ 25)PA	G ⁰ (TDA+ 0)PA	G ⁰ (TDA+ 25)PA	식 (1) log(G ⁰ (TDA PA)-log(G ⁰ (TDA+ 10))	식 (2) log(G ⁰ (TDA PA+10))-log(G ⁰ (TDA PA+25))	식 (3) log(G ⁰ (TDA PA+10))-log(G ⁰ (TDA PA+25))	식 (4) G ⁰ (TDA+2 5)G ⁰ (TDA PA)
토너 입자1	셀용 수지A1	코어용 수지1	61	7.9×10 ⁷	1.8×10 ⁷	3.2×10 ⁵	7.9×10 ⁴	5.0×10 ²	7.0×10 ²	1.7	0.6	-0.2	+
토너 입자2	셀용 수지A2	코어용 수지1	61	4.0×10 ⁷	7.9×10 ⁷	2.5×10 ⁵	1.8×10 ⁴	3.2×10 ³	7.0×10 ²	2.5	0.2	-1.1	+
토너 입자3	셀용 수지A3	코어용 수지1	61	7.9×10 ⁷	1.8×10 ⁷	3.2×10 ⁵	7.9×10 ⁴	5.0×10 ³	7.0×10 ²	1.7	0.6	-0.2	+
토너 입자4	셀용 수지A4	코어용 수지1	61	4.0×10 ⁷	7.9×10 ⁷	2.5×10 ⁵	1.8×10 ⁴	3.2×10 ³	7.0×10 ²	2.5	0.2	-1.1	+
토너 입자5	셀용 수지A5	코어용 수지2	61	7.9×10 ⁷	1.3×10 ⁷	2.5×10 ⁵	1.0×10 ⁵	3.2×10 ³	7.0×10 ²	1.7	0.4	-0.1	+
토너 입자6	셀용 수지A6	코어용 수지2	61	4.0×10 ⁷	6.3×10 ⁷	5.0×10 ⁴	3.2×10 ⁴	3.2×10 ³	7.0×10 ²	2.1	0.2	-0.8	+
토너 입자7	셀용 수지A7	코어용 수지2	61	6.3×10 ⁷	2.0×10 ⁷	1.3×10 ⁵	2.0×10 ⁵	3.2×10 ³	7.0×10 ²	1.2	0.8	0.6	+
토너 입자8	셀용 수지A8	코어용 수지2	56	3.2×10 ⁷	1.3×10 ⁷	3.2×10 ⁵	6.3×10 ⁴	5.0×10 ³	1.0×10 ²	1.8	0.7	-0.2	+
토너 입자9	셀용 수지A9	코어용 수지2	74	3.2×10 ⁷	2.0×10 ⁷	1.6×10 ⁵	7.9×10 ⁴	3.2×10 ³	1.0×10 ²	2.1	0.3	0.7	+
토너 입자10	셀용 수지A5	코어용 수지3	61	3.2×10 ⁷	1.3×10 ⁷	2.5×10 ⁵	1.0×10 ⁵	1.0×10 ⁵	3.0×10 ⁴	1.7	0.4	-0.6	+
토너 입자11	셀용 수지A5	코어용 수지4	61	7.9×10 ⁷	1.3×10 ⁷	2.5×10 ⁵	1.0×10 ⁵	1.6×10 ⁵	6.0×10 ⁴	1.7	0.4	-0.8	+
토너 입자12	셀용 수지A5	코어용 수지5	61	7.9×10 ⁷	1.3×10 ⁷	2.5×10 ⁵	1.0×10 ⁵	5.0×10 ³	6.0×10 ⁴	1.7	0.4	-1.3	+
토너 입자13	셀용 수지A5	코어용 수지6	61	3.2×10 ⁷	1.3×10 ⁷	2.5×10 ⁵	1.0×10 ⁵	7.9×10 ³	3.0×10 ⁴	1.7	0.4	-1.5	+
토너 입자14	셀용 수지A5	코어용 수지2	61	3.2×10 ⁷	1.3×10 ⁷	2.5×10 ⁵	1.0×10 ⁵	3.2×10 ³	7.0×10 ²	1.7	0.4	-0.1	+
토너 입자15	셀용 수지A5	코어용 수지2	61	3.2×10 ⁷	1.3×10 ⁷	2.5×10 ⁵	1.0×10 ⁵	3.2×10 ³	7.0×10 ²	1.7	0.4	-0.1	+
토너 입자16	셀용 수지A5	코어용 수지2	61	3.2×10 ⁷	1.3×10 ⁷	2.5×10 ⁵	1.0×10 ⁵	3.2×10 ³	7.0×10 ²	1.7	0.4	-0.1	+
토너 입자17	셀용 수지A5	코어용 수지2	61	3.2×10 ⁷	1.3×10 ⁷	2.5×10 ⁵	1.0×10 ⁵	3.2×10 ³	7.0×10 ²	1.7	0.4	-0.1	+
토너 입자18	셀용 수지A10	코어용 수지2	61	3.2×10 ⁷	1.3×10 ⁷	1.0×10 ⁵	3.2×10 ³	7.0×10 ²	7.0×10 ²	2.1	0.5	-0.5	+
토너 입자19	셀용 수지A11	코어용 수지2	61	7.9×10 ⁷	6.3×10 ⁷	2.0×10 ⁵	2.5×10 ⁵	3.2×10 ³	7.0×10 ²	1.5	0.9	0.8	+
토너 입자20	셀용 수지A12	코어용 수지2	61	7.9×10 ⁷	1.8×10 ⁷	1.3×10 ⁵	1.6×10 ⁵	3.2×10 ³	7.0×10 ²	1.1	0.9	0.6	+
토너 입자21	셀용 수지A13	코어용 수지2	61	1.0×10 ⁸	1.3×10 ⁷	1.0×10 ⁴	7.9×10 ³	3.2×10 ³	7.0×10 ²	3.1	0.1	-1.5	+
토너 입자22	셀용 수지A14	코어용 수지2	61	3.2×10 ⁷	1.8×10 ⁷	1.6×10 ⁵	2.0×10 ⁵	3.2×10 ³	7.0×10 ²	1.0	0.9	0.7	+
토너 입자23	셀용 수지A15	코어용 수지2	61	3.2×10 ⁷	1.8×10 ⁷	2.0×10 ⁴	1.3×10 ⁴	3.2×10 ³	7.0×10 ²	2.9	0.2	-1.2	+
토너 입자24	셀용 수지A16	코어용 수지2	61	3.2×10 ⁷	1.6×10 ⁷	3.2×10 ⁴	1.3×10 ⁴	3.2×10 ³	7.0×10 ²	2.7	0.4	-1.0	+
토너 입자25	셀용 수지A17	코어용 수지2	61	3.2×10 ⁷	1.6×10 ⁷	4.0×10 ⁴	2.5×10 ⁴	3.2×10 ³	7.0×10 ²	2.6	0.2	-0.9	+
토너 입자26	셀용 수지A18	코어용 수지2	63	1.3×10 ⁷	2.0×10 ⁷	5.0×10 ⁴	1.3×10 ⁴	3.2×10 ³	7.0×10 ²	1.6	0.6	-0.8	+
토너 입자27	셀용 수지A5	코어용 수지9	61	3.2×10 ⁷	1.3×10 ⁷	2.5×10 ⁵	1.0×10 ⁵	1.0×10 ⁵	5.0×10 ²	1.7	0.4	0.4	+
토너 입자28	셀용 수지A19	코어용 수지2	61	3.2×10 ⁷	1.6×10 ⁷	2.0×10 ⁵	1.0×10 ⁵	3.2×10 ³	7.0×10 ²	0.9	1.3	0.8	+
토너 입자29	셀용 수지A20	코어용 수지2	50	3.2×10 ⁷	1.8×10 ⁷	1.0×10 ⁵	7.9×10 ⁴	3.2×10 ³	7.0×10 ²	1.1	1.1	-2.5	-
토너 입자30	셀용 수지A21	코어용 수지2	61	7.9×10 ⁷	1.3×10 ⁷	4.0×10 ⁵	1.0×10 ⁵	5.0×10 ³	9.0×10 ²	1.5	0.6	-1.1	+
토너 입자31	셀용 수지A22	코어용 수지7	63	7.9×10 ⁷	1.3×10 ⁷	4.0×10 ⁵	1.0×10 ⁵	1.0×10 ⁵	1.0×10 ²	1.5	0.8	0.9	+
토너 입자32	셀용 수지A26	코어용 수지7	63	1.6×10 ⁸	7.9×10 ⁷	2.5×10 ⁵	4.0×10 ⁵	3.2×10 ³	1.0×10 ²	1.5	0.8	0.9	+
토너 입자33	셀용 수지A26	코어용 수지8	63(Tp)	1.6×10 ⁸	7.9×10 ⁷	2.5×10 ⁵	2.0×10 ⁵	3.2×10 ³	5.0×10 ⁴	1.5	1.1	0.9	+
토너 입자34	-	코어용 수지5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
토너 입자35	셀용 수지A23	코어용 수지1	61	1.0×10 ⁸	6.3×10 ⁷	5.0×10 ⁵	2.0×10 ⁵	3.2×10 ³	6.0×10 ⁴	4.1	0.4	-1.8	-
토너 입자36	셀용 수지A24	코어용 수지1	63	1.3×10 ⁷	7.9×10 ⁷	1.0×10 ⁵	3.2×10 ⁵	3.2×10 ³	7.0×10 ²	0.9	0.5	0.5	+
토너 입자37	셀용 수지A25	코어용 수지1	63	1.3×10 ⁷	7.9×10 ⁷	1.3×10 ⁵	4.0×10 ⁵	3.2×10 ³	7.0×10 ²	0.8	0.5	0.6	+

[0533]

[0534]

[표 8]

	토너 입자	토너	저온 경각성 ($(\)$ 안온 온도)	내(耐)한 오프셋 ($(\)$ 안온 온도)	경각 온도 폭 ($(\)$ 안온 온도)	내열 보존성	대전성		
						53℃ 3일 방치	NN 24시간 저하율	HH 24시간 저하율	NN 초기 대전량 [-μC/g]
실시예1	토너 입자1	토너1	A(90)	A(170)	A(80)	A	A	A	35
실시예2	토너 입자2	토너2	A(90)	B(160)	A(80)	B	A	B	25
실시예3	토너 입자3	토너3	A(90)	A(170)	A(80)	B	A	A	35
실시예4	토너 입자4	토너4	A(90)	B(160)	A(70)	B	A	B	25
실시예5	토너 입자5	토너5	A(90)	A(170)	A(80)	B	A	A	35
실시예6	토너 입자6	토너6	A(95)	B(160)	B(65)	B	A	B	25
실시예7	토너 입자7	토너7	B(100)	B(160)	B(60)	A	A	A	32
실시예8	토너 입자8	토너8	A(90)	B(160)	A(70)	A	A	A	35
실시예9	토너 입자9	토너9	C(115)	A(175)	B(60)	A	B	B	25
실시예10	토너 입자10	토너10	A(95)	A(170)	A(75)	B	A	A	35
실시예11	토너 입자11	토너11	B(105)	A(170)	B(65)	B	A	A	35
실시예12	토너 입자12	토너12	C(110)	A(170)	B(60)	B	A	A	35
실시예13	토너 입자13	토너13	C(115)	A(170)	C(55)	B	A	A	35
실시예14	토너 입자14	토너14	B(105)	A(170)	B(65)	A	B	B	37
실시예15	토너 입자15	토너15	A(90)	B(160)	A(70)	B	A	B	25
실시예16	토너 입자16	토너16	C(115)	A(170)	C(55)	A	B	C	38
실시예17	토너 입자17	토너17	A(90)	C(150)	B(60)	C	A	B	21
실시예18	토너 입자18	토너18	A(90)	C(150)	B(60)	C	A	A	12
실시예19	토너 입자19	토너19	C(115)	A(175)	B(60)	A	A	B	32
실시예20	토너 입자20	토너20	C(115)	A(170)	B(60)	A	A	A	35
실시예21	토너 입자21	토너21	A(90)	C(150)	B(60)	A	C	C	25
실시예22	토너 입자22	토너22	C(115)	A(175)	B(60)	A	A	A	35
실시예23	토너 입자23	토너23	B(105)	A(170)	B(65)	A	A	A	35
실시예24	토너 입자24	토너24	B(105)	A(170)	B(65)	A	A	B	12
실시예25	토너 입자25	토너25	B(105)	A(170)	B(65)	A	A	B	12
실시예26	토너 입자26	토너26	B(105)	C(150)	C(45)	B	B	C	15
실시예27	토너 입자27	토너27	A(90)	C(150)	B(60)	B	A	A	35
비교예1	토너 입자28	토너28	D(120)	A(170)	C(50)	A	A	A	35
비교예2	토너 입자29	토너29	A(90)	D(140)	C(50)	A	C	D	20
비교예3	토너 입자30	토너30	A(90)	D(145)	C(55)	D	A	A	35
비교예4	토너 입자31	토너31	D(135)	A(180)	D(45)	A	A	A	35
비교예5	토너 입자32	토너32	C(115)	B(160)	D(45)	C	B	C	8
비교예6	토너 입자33	토너33	C(115)	D(130)	D(15)	C	B	B	25
비교예7	토너 입자34	토너34	D(120)	B(160)	D(40)	D	B	B	25
비교예8	토너 입자35	토너35	B(100)	D(145)	D(45)	C	A	A	12
비교예9	토너 입자36	토너36	D(120)	B(165)	D(45)	B	B	C	15
비교예10	토너 입자37	토너37	D(120)	A(170)	D(45)	B	B	C	15

[0535]

부호의 설명

[0536]

1 : 흡인기(측정 용기(2)와 접하는 부분은 적어도 절연체)

2 : 금속제의 측정 용기

3 : 500메쉬의 스크린

4 : 금속제의 뚜껑

5 : 진공계

6 : 풍량 조절 밸브

7 : 흡인구

8 : 콘텐서

9 : 전위계

T1 : 조립 탱크

T2 : 수지 용해액 탱크

T3 : 용제 회수 탱크

B1 : 이산화탄소 bombe

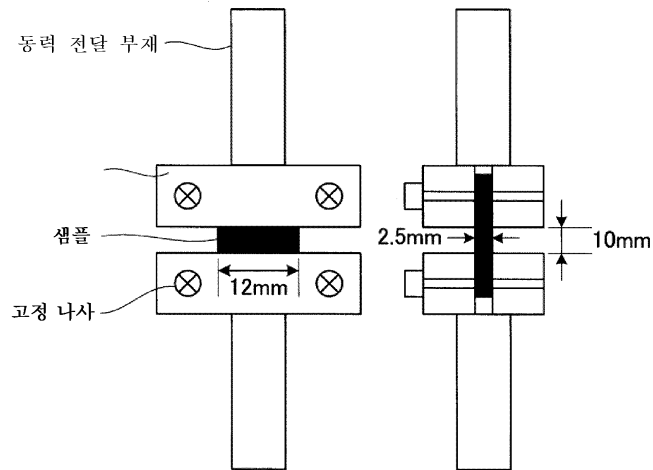
P1, P2 : 펌프

V1, V2 : 밸브

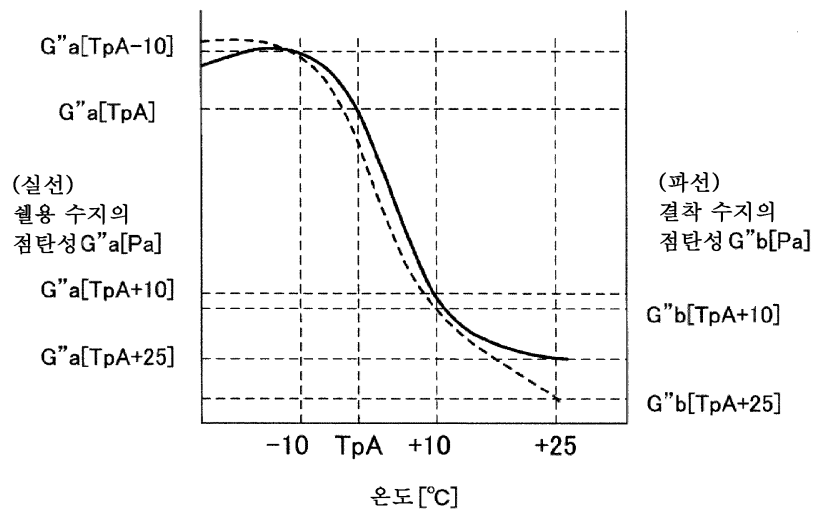
V3 : 압력 조정 밸브

도면

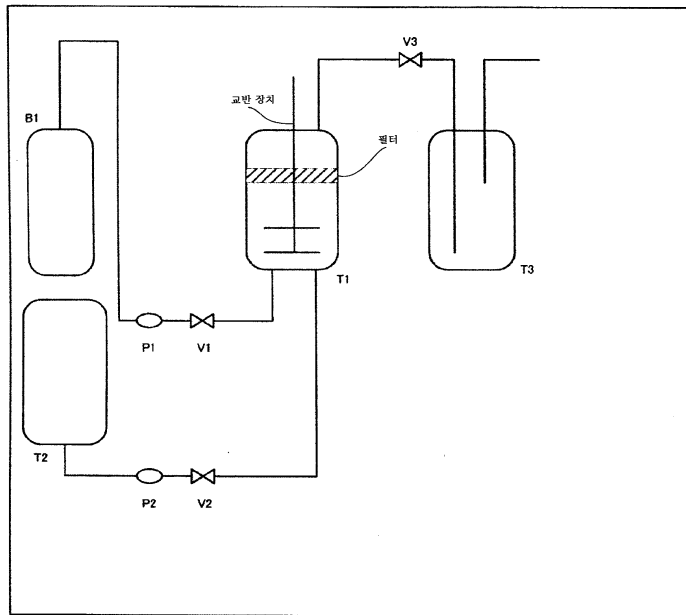
도면1



도면2



도면3



도면4

