(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0016130
(43) 공개일자 2015년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03G 9/087 (2006.01) *G03G 9/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0098298
(22) 출원일자 2014년07월31일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2013-160757 2013년08월01일 일본(JP)

(71) 출원인
캐논 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고
(72) 발명자
요시바 다이스케
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
야마자키 가츠히사
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **토너**

(57) 요 약

저온 정착성이 우수하고, 고온 고습 환경에 장기간 방치되어도, 결정성 폴리에스테르 수지의 재결정화에 수반하는, 토너의 유리 전이 온도의 상승이 억제되어 있고, 안정되고 우수한 저온 정착성능을 발휘할 수 있는 토너를 제공한다.

말단에 장쇄 모노머가 축합에 의해 결합한 폴리에스테르계 수지와 결정성 폴리에스테르 수지를 함유하는 수지 성분을 함유하는 토너이며, 해당 토너는, 온도 변조형 시차 주사 열량계에 의해 측정한 토탈 히트 플로우에 있어서, 특정한 온도 범위에, 결정성 폴리에스테르 수지에서 유래되는 하나 또는 복수의 흡열 피크를 갖고, 흡열 피크의 토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열량에 대한, 리버싱 히트 플로우에 있어서의 흡열량의 비율이 20.0% 이상이다.

(72) 발명자

니시카와 고지

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

노무라 쇼타로

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

아키야마 히로키

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

후지모토 마사미

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

수지 성분을 적어도 함유하는 토너 입자를 갖는 토너이며,

상기 수지 성분은, 주성분으로서의 폴리에스테르계 수지와, 결정성 폴리에스테르 수지를 함유하고,

폴리에스테르계 수지의 말단에서는, 탄소수의 피크값이 25 이상 102 이하인 지방족 모노카르복실산 및 탄소수의 피크값이 25 이상 102 이하인 지방족 모노알코올 중 적어도 한쪽이, 축합에 의해 결합되어 있고,

상기 토너는, 온도 변조형 시차 주사 열량계에 의해 측정한 토탈 히트 플로우에 있어서, 50.0℃ 이상 100.0℃ 이하의 온도 범위에, 결정성 폴리에스테르 수지에서 유래되는 하나 또는 복수의 흡열 피크를 갖고,

상기 흡열 피크의 토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열량에 대한, 리버싱 히트 플로우에 있어서의 흡열량의 비율이 20.0% 이상인 것을 특징으로 하는 토너.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 흡열 피크의 토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열량이 0.10J/g 이상 4.00J/g 미만인 것을 특징으로 하는 토너.

청구항 3

제1항에 있어서,

폴리에스테르계 수지는, 폴리에스테르 부위와 비닐 중합체 부위가 화학적으로 결합된 하이브리드 수지인 것을 특징으로 하는 토너.

청구항 4

제3항에 있어서,

하이브리드 수지는, 폴리에스테르 부위와 비닐 중합체 부위의 질량비가 50:50 내지 90:10인 것을 특징으로 하는 토너.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 토너 입자는, 적어도, 용융 혼련 공정 및 분쇄 공정을 거쳐서 얻어지는 토너 입자인 것을 특징으로 하는 토너.

청구항 6

제1항에 있어서,

결정성 폴리에스테르 수지는, 온도 변조형 시차 주사 열량계에 의해 측정한 토탈 히트 플로우에 있어서, 흡열 피크의 피크 온도가, 50.0℃ 이상 100.0℃ 이하인 것을 특징으로 하는 토너.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전자 사진법 등의 기록 방법에 사용되는 토너에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 들어, 전자 사진 장치는, 에너지 절약화를 달성하기 위해서, 토너의 저온 정착성능의 한층 더한 향상이 요구되고 있다. 한편, 다종다양한 지역에서 전자 사진 장치가 사용되기 때문에, 사용 환경으로서는, 보다 가혹한 환경에 장기간 노출될 가능성이 있다. 예를 들어 40℃, 95% RH와 같은 고온 고습 환경 하에 30일간 정도 방치

되는 것이 상정된다.

[0003] 토너의 저온 정착성능을 향상시키기 위해서, 토너용 수지의 다양한 개량이 도모되고 있다. 토너용 수지로서는, 스티렌아크릴 수지나 폴리에스테르 수지 등이 알려져 있지만, 내구성 및 저온 정착성이 우수하다는 점에서 폴리에스테르 수지가 바람직하게 사용되고 있다.

[0004] 이러한 폴리에스테르 수지로서, 특히 저온 정착성의 관점에서, 특허 제3015244 호 공보에서는, 탄소수 22 이상 102 이하의 장쇄 알킬기와, 말단에 수산기 또는 카르복실기를 갖는 화합물로 적어도 일부가 변성된 폴리에스테르 수지를 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 토너가 제안되어 있다. 이것에 의하면, 히트 롤러 방식의 정착기에 있어서는 저온 정착성 및 내 고온 오프셋성이 우수한 토너가 얻어지지만, 온 디맨드 정착 방식에 있어서는 개량의 여지가 있다.

[0005] 한편, 최근에는 저온 정착성과 보존성을 양립 가능한, 결정성 폴리에스테르 수지가 착안되고 있다. 특히 주성분으로서 폴리에스테르계 수지가 사용되는 토너에 있어서, 적정량의 결정성 폴리에스테르를 첨가하면, 주성분인 폴리에스테르계 수지가 가소화되고, 저온 정착성이 대폭으로 개량된다.

[0006] 예를 들어 일본 특허 공개 제2006-293285호 공보에서는, 코어 셸 구조를 갖는 토너에 있어서, 코어 재료로서 결정성 폴리에스테르 수지를 사용하는 토너가 제안되어 있다. 이것에 의하면, 저온 정착성과 보존성의 양립이 가능한 토너가 제안되어 있다.

[0007] 또한, 일본 특허 공개 제2012-234103호 공보에서는, 흡열 피크 온도가 가까운 결정성 폴리에스테르 수지와 이형제를 함유한 토너가 제안되어 있다. 일본 특허 공개 제2012-234103호 공보에 의하면, 저온 정착성이 양호하여 또한 화상의 광택도를 제어 가능하게 된다.

[0008] 또한, 특허 제4858165호 공보에서는, 비정질성 폴리에스테르 수지와 결정성 폴리에스테르 수지를 함유하는 토너에 있어서, 비정질성 폴리에스테르 수지로서, 알킬숙신산, 알케닐숙신산 및 그들 무수물로부터 선택되는 적어도 1종류를 산 성분으로서 포함하여 반응시킨 수지 성분을 사용하는 토너가 제안되어 있다.

[0009] 이것에 의하면, 결정성 폴리에스테르 수지로서 지방족 결정성 폴리에스테르 수지를 사용하고, 이것에 장쇄 알킬기나 알케닐기를 갖는 분자량이 상이한 비정질성 폴리에스테르 수지를 병용함으로써, 토너 용융시의 미소 용융 불균일의 발생이 억제되고, 정착 시에 열량 변동이 발생해도, 고화상 농도 영역에서도 오프셋 등의 정착 불량이나 화상 광택도 불균일을 발생하는 일이 없고, 고화질 컬러 화상이 얻어진다는 기재가 있다.

[0010] 상기와 같이, 결정성 폴리에스테르를 첨가하여 저온 정착성을 개량하는 수많은 기술이 제안되어 있다.

[0011] 그러나, 결정성 폴리에스테르 수지는, 결정화 속도가 느리기 때문에, 토너 중에 완전히 결정으로 되지 않는 성분이 존재하기 쉽다. 그 결과, 상기 토너를 40℃, 95% RH와 같은 고온 고습 환경 하에 30일간 방치하면, 결정성 폴리에스테르 수지가 재결정되고, 그것에 따라 토너의 유리 전이 온도(Tg)가 상승하고, 방치 전과 비교하여 저온 정착성이 저하되기 쉬운 경향이 있다. 이후, 상기 현상을 경시 안정성이라고도 칭한다.

[0012] 상기 문헌에서는, 고온 고습 환경 하에 장기간 방치되었을 때에 있어서의 결정성 폴리에스테르 수지의 존재 상태의 경시 안정성에 대해서는 언급되어 있지 않아, 개량의 여지가 남겨져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 특허 제3015244호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2006-293285호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2012-234103호 공보

(특허문헌 0004) 특허 제4858165호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 이상과 같이 본 발명은 결정성 폴리에스테르 수지를 사용하는 토너이며, 저온 정착성이 우수하고, 또한 고온 고습 환경에 장기간 방치되어도, 결정성 폴리에스테르 수지의 재결정화에 수반하는 토너의 유리 전이 온도(Tg)의 상승이 억제되어 있고, 안정되고 우수한 저온 정착성능을 발휘할 수 있는 토너를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 수지 성분을 적어도 함유하는 토너 입자를 갖는 토너이며, 해당 수지 성분은, 주성분으로서의 폴리에스테르계 수지와, 결정성 폴리에스테르 수지를 함유하고, 해당 폴리에스테르계 수지의 말단에 있어서는, 탄소수의 피크값이 25 이상 102 이하인 지방족 모노카르복실산 및 탄소수의 피크값이 25 이상 102 이하인 지방족 모노알코올 중 적어도 한쪽이, 축합에 의해 결합되어 있고, 해당 토너는, 온도 변조형 시차 주사 열량계에 의해 측정한 토탈 히트 플로우에 있어서, 50.0℃ 이상 100.0℃ 이하의 온도 범위에, 해당 결정성 폴리에스테르 수지에서 유래되는 하나 또는 복수의 흡열 피크를 갖고, 해당 흡열 피크의 토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열량에 대한, 리버싱 히트 플로우에 있어서의 흡열량의 비율이 20.0% 이상인 것을 특징으로 하는 토너에 관한 것이다.

[0016] 본 발명의 다른 특징들은 이하의 예시적 실시예들의 설명으로부터 명확해질 것이다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면, 저온 정착성이 우수하고, 또한 고온 고습 환경에 장기간 방치되어도, 결정성 폴리에스테르 수지의 재결정화에 수반하는 토너의 유리 전이 온도(Tg)의 상승이 억제되어 있고, 안정되고 우수한 저온 정착성능을 발휘할 수 있는 토너를 제공하는 것이 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 토너는, 수지 성분을 적어도 함유하는 토너 입자를 갖는 토너이며, 해당 수지 성분은, 주성분으로서의 폴리에스테르계 수지와, 결정성 폴리에스테르 수지를 함유하고, 해당 폴리에스테르계 수지의 말단에 있어서는, 탄소수의 피크값이 25 이상 102 이하인 지방족 모노카르복실산 및 탄소수의 피크값이 25 이상 102 이하인 지방족 모노알코올 중 적어도 한쪽이, 축합에 의해 결합되어 있고, 토너는, 온도 변조형 시차 주사 열량계에 의해 측정한 토탈 히트 플로우에 있어서, 50.0℃ 이상 100.0℃ 이하의 온도 범위에, 결정성 폴리에스테르 수지에서 유래되는 하나 또는 복수의 흡열 피크를 갖고, 해당 흡열 피크의 토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열량에 대한, 리버싱 히트 플로우에 있어서의 흡열량의 비율이 20.0% 이상인 것을 특징으로 한다.

[0019] 전술한 바와 같이, 토너용 수지가 주성분으로 하여, 스티렌아크릴 수지나 폴리에스테르 수지 등을 사용하는 것이 알려져 있지만, 내구성 및 저온 정착성이 우수하다는 점에서, 본 발명에 있어서는, 폴리에스테르계 수지를 수지 성분의 주성분으로 한다.

[0020] 본 발명에 있어서, 주성분이 폴리에스테르계 수지라는 것은, 전체 수지 성분에 대하여 50질량% 이상이 폴리에스테르계 수지인 것을 의미한다.

[0021] 또한, 본 발명에 있어서, 폴리에스테르계 수지란, 폴리에스테르계 수지의 구성 성분 중에 50질량% 이상이 폴리에스테르 수지 또는 폴리에스테르 부위로 구성되어 있는 수지를 나타낸다. 따라서, 본 발명에 있어서, 수지 성분의 50질량% 이상이 폴리에스테르계 수지이며, 해당 폴리에스테르계 수지는, 그의 50질량% 이상이 폴리에스테르 수지 또는 폴리에스테르 부위이다.

[0022] 본 발명자들은, 저온 정착성이 우수한 폴리에스테르계 수지의 구성에 관하여, 예의 검토한 결과, 상기 폴리에스테르계 수지가 특정한 결정성 부위를 갖는 경우에, 해당 결정성 부위를 기점으로 용융 및 가소화가 촉진되어, 안정적인 저온 정착성능이 얻어지는 것을 알아내었다.

[0023] 본 발명에 있어서, 해당 결정성 부위를 수지 중에 갖는 폴리에스테르계 수지란, 탄소수의 피크값이 25 이상 102 이하인 지방족 모노카르복실산 및 탄소수의 피크값이 25 이상 102 이하인 지방족 모노알코올 중 적어도 한쪽(이하, 이들 2개를 총칭하여 「장쇄 모노머」라고도 함)이, 해당 폴리에스테르계 수지의 말단에 있어서, 축합에 의해 결합되어 있는 것이다. 구체적으로는, 장쇄 모노머가 결합되기 전의 폴리에스테르계 수지의 말단에, 카르복실기가 존재하는 경우에는, 모노알코올과의 축합 반응이 일어나서, 결합이 발생한다. 또한, 장쇄 모노머가 결합되기 전의 폴리에스테르계 수지의 말단에, 히드록시기가 존재하는 경우에는, 모노카르복실산과의 축합 반응이 일어나서, 결합이 발생한다.

[0024] 여기서, 「말단」이란, 폴리에스테르계 수지가 분지쇄를 갖고 있는 경우에는, 그 분지쇄의 말단도 포함한다.

본 발명에 있어서, 폴리에스테르계 수지가 분지쇄를 갖고 있고, 해당 분지쇄의 말단에 축합한 형태는 바람직한 형태 중 하나이다.

[0025] 폴리에스테르계 수지 중에 장쇄 모노머를 도입함으로써, 수지 중의 일부에 배향이 정렬된 부분이 존재하게 되고, 폴리에스테르계 수지 중에 결정성 부위를 만들어 내는 것이 가능하다.

[0026] 폴리에스테르계 수지의 말단에 있어서 장쇄 모노머를 내장하는 것은, 장쇄 모노머의 존재 부위를 제어하기 쉬워, 폴리에스테르계 수지 중에 균일하게 결정성 부위를 내장할 수 있다.

[0027] 상기 지방족 모노카르복실산 및 지방족 모노알코올의 탄소수의 피크값은, 바람직하게는 30 이상 80 이하이다.

[0028] 상기 지방족 모노카르복실산 및 지방족 모노알코올의 탄소수의 피크값이, 25 이상 102 이하인 것은, 폴리에스테르계 수지 중에서 해당 장쇄 모노머 부위가 배향하기 쉬워져, 특정한 온도 영역에서 용융하는 부위를 존재시키는 데 있어서 바람직하다.

[0029] 탄소수의 피크값이 25 미만인 경우, 폴리에스테르계 수지에의 가소 부여성이 너무 강해져서, 보존 안정성이 저하된다. 또한, 폴리에스테르계 수지 중에서 결정성 부위를 형성시키기 어려워, 후술하는 결정성 폴리에스테르와의 공정 구조가 얻어지기 어렵다. 따라서, 결정성 폴리에스테르 수지에서 유래되는 흡열 피크의 토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열량에 대한, 리버싱 히트 플로우에 있어서의 흡열량의 비율을 본 발명에서 규정하는 범위로 제어하는 것이 곤란해진다. 한편, 탄소수의 피크값이 102보다 큰 경우, 폴리에스테르계 수지에의 가소 효과가 얻어지기 어려워 정착성능이 충분히 얻어지기 어렵다.

[0030] 여기서, "탄소수의 피크값"이란, 장쇄 모노머의 메인 피크 분자량으로부터 산출 되는 탄소수이다.

[0031] 상기 지방족 모노카르복실산으로서는, 세로트산(탄소수 26), 헵타코산산(탄소수 27), 몬탄산(탄소수 28), 멜리스산(탄소수 30), 락세르산(탄소수 32), 테트라콘탄산(탄소수 40), 펜타콘탄산(탄소수 50), 헥사콘탄산(탄소수 60), 옥타헵타콘탄산(탄소수 78) 등의 포화 지방산, 트리아콘텐산(탄소수 30), 테트라콘텐산(탄소수 40), 펜타콘텐산(탄소수 50), 헥사콘텐산(탄소수 60), 옥타헵타콘텐산(탄소수 78) 등의 불포화 지방산을 들 수 있다.

[0032] 상기 지방족 모노알코올로서는, 세릴알코올(탄소수 26), 멜리실알코올(탄소수 30), 테트라콘타놀(탄소수 40), 펜타콘타놀(탄소수 50), 헥사콘타놀(탄소수 60), 옥타헵타콘타놀(탄소수 78) 등의 포화 알코올, 트리아콘테놀(탄소수 30), 테트라콘테놀(탄소수 40), 펜타콘테놀(탄소수 50), 헥사콘테놀(탄소수 60), 옥타헵타콘테놀(탄소수 78) 등의 불포화 알코올을 들 수 있다.

[0033] 장쇄 모노머의 메인 피크 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 이하와 같이 하여 측정한다.

[0034] 겔 크로마토그래프용 o-디클로로벤젠에, 특급 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀(BHT)을 농도가 0.10질량%로 되도록 첨가하고, 실온에서 용해한다. 샘플 빈에 샘플과 상 기한 BHT를 첨가한 o-디클로로벤젠을 넣고, 150℃로 설정한 핫 플레이트 상에서 가열하여, 샘플을 용해한다. 샘플이 녹으면, 미리 가열해 둔 필터 유닛에 넣고, 본체에 설치한다. 필터 유닛을 통과시킨 것을 GPC 샘플로 한다.

[0035] 또한, 샘플 용액은, 농도가 약 0.15질량%로 되도록 조정한다. 이 샘플 용액을 사용하여, 이하의 조건에서 측정한다.

[0036] 장치: HLC-8121GPC/HT(도소사제)

[0037] 검출기: 고온용 RI

[0038] 칼럼: TSK gel GMHHR-H HT 2련(도소사제)

[0039] 온도: 135.0℃

[0040] 용매: 겔 크로마토그래프용 o-디클로로벤젠(BHT 0.10질량% 첨가)

[0041] 유속: 1.0mL/min

[0042] 주입량: 0.4mL

[0043] 장쇄 모노머의 메인 피크 분자량의 산출에 있어서는, 표준 폴리스티렌 수지(상품명 「TSK 스탠다드 폴리스티렌 F-850, F-450, F-288, F-128, F-80, F-40, F-20, F-10, F-4, F-2, F-1, A-5000, A-2500, A-1000, A-500」, 도소사제)를 사용하여 제작한 분자량 교정 곡선을 사용한다.

[0044] 상기 장쇄 모노머가, 폴리에스테르계 수지의 말단에 있어서, 결합되어 있음으로써, 이 장쇄 모노머에서 유래되는 장쇄의 지방족 탄화수소기가 폴리에스테르계 수지내에서 배향하고, 특정한 온도 영역에서 용융됨으로써 저온 정착성을 향상시킬 수 있다.

[0045] 해당 장쇄 모노머에서 유래되는 장쇄의 지방족 탄화 수소기의 함유량은, 폴리에스테르계 수지 성분 중에 0.1질량% 이상 20.0질량% 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 1.0질량% 이상 15.0질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는, 2.0질량% 이상 10.0질량% 이하이다.

[0046] 폴리에스테르계 수지를 제조할 때, 장쇄 모노머는, 폴리에스테르계 수지를 구성하는 다른 모노머와 동시에 첨가하고, 축중합을 행하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 폴리에스테르계 수지의 말단에, 충분히 장쇄 모노머를 축합시킬 수 있다. 그 결과, 폴리에스테르계 수지의 용융이 보다 촉진되어, 저온 정착성이 보다 향상된다. 또한, 동시에 장쇄 모노머를 첨가하는 것은, 폴리에스테르계 수지에 결합되어 있지 않은 장쇄 모노머를 없애는데 있어서도 바람직하다. 장쇄 모노머를 폴리에스테르계 수지에 확실히 결합시킴으로써, 토너 입자 중에서 장쇄 모노머가 보다 균일하게 분산될 수 있다. 그 결과, 특정한 온도 영역에 있어서의 폴리에스테르계 수지의 용융성이 높아져, 토너의 저온 정착성이 향상된다. 한편, 폴리에스테르계 수지의 축중합 반응의 후반에서, 장쇄 모노머를 첨가하면, 폴리에스테르계 수지에 장쇄 모노머가 충분히 도입되지 않고, 폴리에스테르계 수지 중에서 유리한 상태로 존재해버린다. 그 결과, 토너의 저온 정착성이 저하하는 경우가 있다.

[0047] 본 발명의 토너는, 결정성 폴리에스테르 수지를 함유함으로써 저온 정착성의 개선을 도모하고 있다.

[0048] 결정성 폴리에스테르 수지는, 그 융점 이상의 온도 영역에서 샤프하게 용융되기 때문에, 토너의 용융 스피드를 빠르게 할 수 있음과 함께, 기타의 수지 성분을 가소화함으로써, 저온 정착성을 대폭으로 개선하는 것이 가능하게 된다.

[0049] 특히, 토너 입자에 있어서의 수지 성분의 주성분이, 결정성 폴리에스테르 수지와 조성이 가까운 폴리에스테르계 수지인 경우, 상용 스피드가 빨라 저온 정착성이 더욱 양호해진다.

[0050] 여기서, 결정성 폴리에스테르 수지란, 시차 주사 열량계(DSC)에 의한 측정에 있어서, 계단 형상의 흡열량 변화가 아니고, 명확한 흡열 피크를 갖는 폴리에스테르 수지를 말한다.

[0051] 한편 결정성 폴리에스테르 수지는, 그 융점이나, 결정 상태를 엄밀하게 제어하지 않으면, 고온 고습 환경 하에서의 방치에 있어서, 재결정화가 발생하고, 그것에 따른 토너의 유리 전이 온도(Tg)가 상승하고, 방치 전과 비교하여 저온 정착성이 저하될 가능성이 있어, 상세한 검토가 필요하다.

[0052] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서, 결정성 폴리에스테르 수지의 존재 상태에 대하여 검토를 행하고, 하기 특징을 가짐으로써, 상기 과제를 해결하는 것을 발견하였다.

[0053] 즉, 본 발명의 토너는, 온도 변조형 시차 주사 열량계에 의해 측정한 토탈 히트 플로우에 있어서, 50.0℃ 이상 100.0℃ 이하의 온도 범위에, 결정성 폴리에스테르 수지에서 유래되는 1개 또는 복수의 흡열 피크를 갖고, 해당 흡열 피크의 토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열량에 대한, 리버싱 히트 플로우에 있어서의 흡열량의 비율이 20.0% 이상인 것을 특징으로 한다.

[0054] 본 발명에서는, 결정 상태의 평가에 온도 변조형 시차 주사 열량계(이후, 온도 변조 DSC라고 칭함)를 사용하고 있다. 온도 변조 DSC는, 정속 승온과 동시에 주기적인 온도 변조를 첨가하여 승온하는 측정법이다. 이 측정법에 의해, 히트 플로우를 열용량의 변화와 동시에 측정하는 것이 가능하게 된다.

[0055] 본 측정에서 얻어지는, 토탈 히트 플로우는 표준의 DSC와 동일한 모든 전이의 정보가 얻어진다.

[0056] 본 발명의 토너는, 해당 토탈 히트 플로우에 있어서, 50.0℃ 이상 100.0℃ 이하의 온도 범위에, 결정성 폴리에스테르 수지에서 유래되는 하나 또는 복수의 흡열 피크를 갖는 것을 특징으로 한다. 이 온도 범위에 결정성 폴리에스테르 유래의 흡열 피크를 가짐으로써, 그 융점 이상의 온도 영역에서 샤프하게 용융하기 때문에, 토너의 용융 스피드를 빠르게 할 수 있고, 저온 정착성을 향상시키는 것이 가능해진다.

[0057] 또한 본 발명자들은, 간단히 흡열 피크를 가질뿐만 아니라, 흡열 피크를 구성하는 성분에 착안함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는, 최적인 결정 상태를 알아내었다.

[0058] 온도 변조 DSC에서는, 정속 승온과 동시에 더욱 온도 변조를 가함으로써, 변조에 추종할 수 있는 성분을 리버싱 히트 플로우로, 추종할 수 없는 성분을 논리버싱 히트 플로우로 분리하여 검출하는 것이 가능하게 된다.

[0059] 이 리버싱 히트 플로우에 나타나는 성분은 온도를 낮춘 경우에 원래의 성질로 되돌아가지만, 논리버싱 히트 플로우에 나타나는 성분은 온도를 낮추어도 원래로 되돌아가지 않는 성질을 갖는다. 즉, 결정성 물질의 융해에서 유래되는 흡열 피크에 있어서, 리버싱 히트 플로우에 나타나는 성분은 결정화가 빠른 성분을, 논리버싱 히트 플로우에 나타나는 성분은 결정화가 느린 성분을 나타내고 있다고 생각된다.

[0060] 따라서, 토탈 히트 플로우에서 관측된 흡열 피크 중의, 논리버싱 히트 플로우로서 분리되는 성분의 비율이 일정보다 높으면, 해당 피크는 결정화가 느린 성분으로 구성되어 있는 것을 나타낸다. 이러한 피크를 갖는 토너에서는, 토너의 제조 공정 중에서는 완전히 결정으로 되지 않는 성분을 함유하고 있을 가능성이 높다. 그 결과, 해당 토너를 고온 고습 환경(예를 들어, 40℃, 95% RH)에 장기간(예를 들어, 30일간) 방치하면, 완전히 결정으로 되지 않는 성분이 재결정되고, 그것에 따라 토너의 유리 전이 온도(Tg)가 상승하여, 방치 전과 비교하여 저온 정착성이 악화된다.

[0061] 또한, 방치 후의 Tg에서 방치 전의 Tg를 차감한 ΔTg(℃)가 5℃ 이상이 되면, 저온 정착성에의 영향이 현저해지는 경향이 있다.

[0062] 본 발명에 있어서, 40℃, 95% RH, 30일간의 방치 조건에 대해서는, 여름철에서 상정되는 사용 환경이나, 수송 조건을 상정한 것이다.

[0063] 한편, 토탈 히트 플로우에서 관측된 흡열 피크 중의, 리버싱 히트 플로우로서 분리되는 성분의 비율이 일정보다 높으면, 해당 피크는 결정화가 빠른 성분으로 구성되어 있는 것을 나타낸다. 이러한 피크를 갖는 토너에서는, 토너의 제조 공정 중에서 충분히 결정화가 발생한다. 그 때문에, 경시 안정성은 양호하다.

[0064] 본 발명자들은 예의 검토하여, 결정성 폴리에스테르 수지를 사용한 토너에 있어서, 저온 정착성과 경시 안정성을 양립할 수 있는 리버싱 히트 플로우 성분의 하한값을 알아내었다.

[0065] 즉, 본 발명의 토너가, 온도 변조형 시차 주사 열량계에 의해 측정한 토탈 히트 플로우에 있어서, 50.0℃ 이상 100.0℃ 이하의 온도 범위에, 결정성 폴리에스테르 수지에서 유래되는 하나 또는 복수의 흡열 피크를 갖고, 해당 흡열 피크의 토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열량에 대한, 리버싱 히트 플로우에 있어서의 흡열량의 비율(이하 간단 히, 흡열량 비율이라고도 함)이 20.0% 이상이면, 고온 고습 환경 하에 장기간(예를 들어, 40℃, 95% RH, 30일간) 방치해도, 토너의 Tg의 상승을 억제하는 것이 가능하다. 본원에 있어서는, 흡열량 비율이 20.0% 이상이면, 토너의 제조 공정 중에서 충분히 결정화할 수 있는 결정화 속도가 얻어진다. 원리적으로는, 흡열량 비율이 높을수록, 결정화 속도가 빨라져, 보다 경시 안정성이 양호해지지만, 제조면에서의 부하와 그 효과를 감안한 경우, 흡열 비율은 40.0% 이하인 것이 바람직하다.

[0066] 본 발명에서는, 온도 변조형 시차 주사 열량계로서, 시차 주사 열량 분석 장치 「Q2000」(TA Instruments사제)를 사용한다. 또한, 측정은 ASTM D3418-82에 준하여 실시한다.

[0067] 구체적으로는, 토너 약 5㎎을 정칭하고, 알루미늄제 팬 속에 넣고, 레퍼런스로서 빈 알루미늄제 팬을 사용하여, 하기 조건에서 측정한다.

[0068] <측정 조건>

[0069] · 측정 모드: 모듈레이션 모드

[0070] · 승온 속도: 1.0℃/분

[0071] · 모듈레이션 온도 진폭: ±1.0℃/분

[0072] · 측정 개시 온도: 20℃

[0073] · 측정 종료 온도: 130℃

[0074] <토탈 히트 플로우에 있어서의, 흡열 피크의 피크 온도, 흡열량ΔH1의 산출>

[0075] 상기 측정 종료 후, 「Heat Flow」를 종축에 취하고, 횡축에 온도를 취하고, 50℃ 이상 100℃ 이하의 온도 범위에 존재하는 모든 흡열 피크에 대하여 토탈 히트 플로우에 있어서의, 각 흡열 피크의 피크 톱 온도와, 흡열량ΔH1(J/g)을 구한다.

[0076] <흡열 피크의 토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열량에 대한, 리버싱 히트 플로우에 있어서의 흡열량의 비율의 산출>

[0077] 「Reversing Heat Flow」를 종축에 취하고, 횡축에 온도를 취하고, 상기 토탈 히트 플로우에서 흡열량을 구한 각 흡열 피크에 대하여 토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열량ΔH1을 구한 범위와 같은 온도 범위에서, 각 흡열 피크의 리버싱 히트 플로우에 있어서의 흡열량ΔH2(J/g)를 구한다.

[0078] 50℃ 이상 100℃ 이하의 온도 범위에 존재하는 모든 흡열 피크에 대하여 각 흡열 피크에 대응하는, ΔH1, ΔH2를 구한다.

[0079] 하기 식에 따라, 각 흡열 피크의 토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열량에 대한, 리버싱 히트 플로우에 있어서의 흡열량의 비율(%)[간단히, 흡열량 비율(%)이라고도 함]을 구한다.

[0080] 흡열량 비율(%)=[ΔH2/ΔH1]×100

[0081] 여기서, 본 발명에 있어서, 50℃ 이상 100℃ 이하의 온도 범위에 복수의 흡열 피크가 존재하는 경우, 해당 복수의 흡열 피크 중 어느 하나의 흡열량 비율이 본 발명에서 규정하는 범위를 만족하면 된다.

[0082] 또한, 각 흡열 피크가 결정성 폴리에스테르 수지 유래인지의 동정은, 피크 온도에 따른 용매(예를 들어 메틸에틸케톤)에서 추출하고, 열분해 GC-Mass 및 적외선 분광광도계(IR)를 사용한 조성 분석으로 실시하고, 해당 동정에 의해 결정성 폴리에스테르 수지 유래의 피크를 포함하는 흡열 피크를 결정성 폴리에스테르 수지에서 유래되는 흡열 피크로 한다.

[0083] 본 발명에 있어서, 토너 및 수지 성분의 유리 전이 온도(Tg)는, 상기 리버 싱 히트 플로우 곡선으로부터, 중점법에 의해 구한다. 즉, 상기 리버싱 히트 플로우 곡선에 있어서의 비열 변화가 발현되기 전에 있어서의 베이스라인과, 해당 비열 변화가 발현된 후에 있어서의 베이스 라인의 중간점의 선(즉, 각 베이스 라인이 연장된 직선으로부터 종축 방향으로 등거리에 있는 직선)과, 해당 리버싱 히트 플로우 곡선의 교점을, 유리 전이 온도로 한다.

[0084] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 탄소수의 피크값이 25 이상 102 이하인 지방족 모노카르복실산 및 탄소수의 피크값이 25 이상 102 이하인 지방족 모노알코올 중 적어도 한쪽이 폴리에스테르계 수지의 말단에 축합한 폴리에스테르계 수지와, 결정성 폴리에스테르를 병용함으로써, 본 발명의 특징인 리버싱 히트 플로우에 있어서의 흡열량 비율을 20.0% 이상으로 제어할 수 있는 것을 알아내었다.

[0085] 폴리에스테르계 수지로서, 탄소수의 피크값이 25 이상 102 이하인 지방족 모노카르복실산 및 탄소수의 피크값이 25 이상 102 이하인 지방족 모노알코올 중 적어도 한쪽이, 해당 폴리에스테르계 수지의 말단에 있어서 축합에 의해 결합한 것을 사용함으로써, 폴리에스테르계 수지가 결정성 부위를 갖는다.

[0086] 이 폴리에스테르계 수지 중의 결정성 부위의 흡열 피크의 피크 온도와, 본 발명에서 사용되는 결정성 폴리에스테르 수지의 흡열 피크의 피크 온도의 차의 절댓값이 10℃ 이하에 있는 경우, 양자의 흡열 피크가 동일 피크로서 출현한다.

[0087] 이것은, 2종류의 결정 성분이 메인 성분의 결정 구조를 취하도록 배향하고, 하나의 결정 구조를 형성하고 있다고 생각되고, 본 발명에서는 이 구조를 공정 구조라고 칭한다.

[0088] 이러한 공정 구조를 취함으로써, 단독으로는 결정화 속도가 느린 결정성 폴리에스테르도, 결정화 스피드를 보다 빠르게 하는 것이 가능하게 된다.

[0089] 또한, 상기 공정 구조를 취하는 경우, 본 발명의 특징인 리버싱 히트 플로우에 있어서의 흡열량 비율을 20.0% 이상으로 하는 설계가 보다 용이하게 된다.

[0090] 본 발명의 토너는, 50.0℃ 이상 100.0℃ 이하의 온도 범위에 있어서의, 결정성 폴리에스테르 수지에서 유래되는 흡열 피크의 토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열량이, 0.10J/g 이상 4.00J/g 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 0.30J/g 이상 3.00J/g 미만이다.

[0091] 해당 토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열량이 상기 범위에 있음으로써, 저온 정착성을 유지하면서, 보존 안정성도 보다 양호해지기 때문에 바람직하다. 또한, 내구 현상성에 대해서도 양호해진다. 해당 토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열량은, 상기 ΔH1을 구하는 방법에 의해 얻어진다. 또한, 결정성 폴리에스테르 수지에서 유래되는 흡열 피크의 토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열량은, 결정성 폴리에스테르 수지의 첨가량 등에 의해 상기 범위로 조정하는 것이 가능하다.

[0092] 한편, 본 발명에 있어서, 결정성 폴리에스테르 수지는, 온도 변조형 시차 주사 열량계에 의해 측정한 토탈 히트

플로우에 있어서, 명확한 흡열 피크를 갖는 것이면, 특별히 제한은 없지만, 상기 공정 구조를 취하는 것을 감안한 경우, 온도 변조형 시차 주사 열량계에 의해 측정한 토탈 히트 플로우에 있어서, 결정성 폴리에스테르 수지의 흡열 피크의 피크 온도는 50℃ 이상 100℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60℃ 이상 95℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 70℃ 이상 90℃ 이하이다.

[0093] 상기 결정성 폴리에스테르 수지의 원료 모노머에 사용되는 알코올 성분으로서는, 예를 들어 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,13-트리데칸디올, 1,14-테트라데칸디올, 1,18-옥타데칸디올, 1,20-이코산디올 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0094] 이들 중에서도, 저온 정착성 및 내열 안정성, 및 공정 구조를 취하기 위한 배향의 용이함의 관점에서, 탄소수 6 이상 18 이하의 지방족 디올이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 8 이상 14 이하의 지방족 디올이다.

[0095] 상기 지방족 디올의 함유량은, 결정성 폴리에스테르 수지의 결정성을 보다 높이는 관점에서, 알코올 성분 중에 80mol% 이상 100mol% 이하 함유되는 것이 바람직하다.

[0096] 결정성 폴리에스테르 수지를 얻기 위한 알코올 성분으로서는, 상기한 지방족 디올 이외의 다가 알코올 성분을 함유하고 있어도 된다. 예를 들어, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판의 폴리옥시프로필렌 부가물, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판의 폴리옥시에틸렌 부가물 등을 포함하는 비스페놀 A의 알킬렌옥시드 부가물 등의 방향족 디올 글리세린, 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판 등의 3가 이상의 알코올을 들 수 있다.

[0097] 한편, 결정성 폴리에스테르 수지의 원료 모노머에 사용되는 카르복실산 성분으로서는, 예를 들어 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바신산, 1,9-노난디카르복실산, 1,10-데칸디카르복실산, 1,12-도데칸디카르복실산, 1,14-테트라데칸디카르복실산, 1,18-옥타데칸디카르복실산 등의 지방족 디카르복실산 등을 들 수 있고, 또한 이 무수물이나 이 저급 알킬 에스테르도 들 수 있다.

[0098] 이들 중에서도 결정성을 높이는 관점 및 공정 구조를 취하기 위한 배향의 용이함으로부터, 탄소수 6 이상 18 이하의 지방족 디카르복실산 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 6 이상 10 이하의 지방족 디카르복실산 화합물이다.

[0099] 상기 지방족 디카르복실산 화합물의 함유량은, 카르복실산 성분 중에 80mol% 이상 100mol% 이하 함유되는 것이 바람직하다.

[0100] 결정성 폴리에스테르 수지를 얻기 위한 카르복실산 성분으로서는, 상기 지방족 디카르복실산 화합물 이외의 카르복실산 성분을 함유하고 있어도 된다. 예를 들어, 방향족 디카르복실산 화합물, 3가 이상의 방향족 다가 카르복실산 화합물 등을 들 수 있지만, 특히 이들에 한정되는 것은 아니다. 방향족 디카르복실산 화합물에는, 방향족 디카르복실산 유도체도 포함된다. 방향족 디카르복실산 화합물의 구체예로서는, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산 및 이들 산의 무수물, 및 그들의 알킬(탄소수 1 이상 3 이하) 에스테르를 바람직하게 들 수 있다. 해당 알킬에스테르 중의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 이소프로필기를 들 수 있다. 3가 이상의 다가 카르복실산 화합물로서는, 1,2,4-벤젠 트리카르복실산(트리멜리트산), 2,5,7-나프탈렌트리카르복실산, 피로멜리트산 등의 방향족 카르복실산 및 이들의 산 무수물, 알킬(탄소수 1 이상 3 이하) 에스테르 등의 유도체를 들 수 있다.

[0101] 결정성 폴리에스테르 수지의 원료 모노머인 알코올 성분과 카르복실산 성분의 몰비(카르복실산 성분/알코올 성분)는, 0.80 이상 1.20 이하인 것이 바람직하다.

[0102] 또한, 결정성 폴리에스테르 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은 7,000 이상 100,000 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8,000 이상 45,000 이하이다.

[0103] 상기 범위로 함으로써, 승화성을 억제하면서 저온 정착성을 양호하게 하는 것이 가능해지기 때문에 바람직하다.

[0104] 본 발명에 있어서, 결정성 폴리에스테르 수지의 중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)은 이하의 방법으로 측정된다.

[0105] (1) 시료 용액의 제조

[0106] 시료 농도가 0.5g/100mL가 되도록, 결정성 폴리에스테르 수지를 클로로포름 중에 용해한다. 계속해서, 이 용액을 포어 사이즈 2㎛의 불소 수지 필터(스미토모덴키 고교사제, FP-200)를 사용하여 여과하여 불용해 성분을 제외하고, 시료 용액으로 한다.

[0107] (2) 분자량 분포 측정

[0108] 다음의 측정 장치 고분석 칼럼을 사용하고, 용해액으로서는 클로로포름을 매분 1mL의 유속으로 흘리고, 40℃의 항온조 속에서 칼럼을 안정화시킨다. 거기에 시료 용액 100μL를 주입하여 측정을 행한다. 시료의 분자량은, 미리 제작한 검량선에 기초하여 산출한다.

[0109] 검량선은, 표준 폴리스티렌 수지(상품명 「TSK 스탠다드 폴리스티렌 F-850, F-450, F-288, F-128, F-80, F-40, F-20, F-10, F-4, F-2, F-1, A-5000, A-2500, A-1000, A-500」, 도소사제)를 사용하여 제작한 분자량 교정 곡선을 사용한다.

[0110] 장치: HLC8120 GPC(검출기: RI)(도소사제)

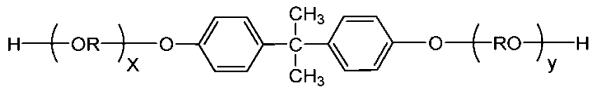
[0111] 칼럼: Shodex KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807의 7련(쇼와 덴꼬사제)

[0112] 본 발명에 있어서, 결정성 폴리에스테르 수지는, 수지 성분 100질량부 중에, 0.5질량부 이상 10질량부 이하 함유되어 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0질량부 이상 7.5질량부 이하이다. 상기 범위로 제어함으로써, 내구 현상성, 보존성이 양호해져 바람직하다.

[0113] 본 발명에 있어서, 상기 폴리에스테르계 수지에 사용되는 폴리에스테르계 모노머로서는 이하의 화합물을 들 수 있다.

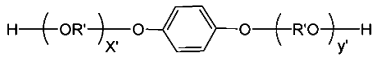
[0114] 알코올 성분으로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 2-에틸-1,3-헥산디올, 수소화 비스페일A, 하기 (1)식으로 표현되는 비스페놀 유도체 및 하기 (2)식으로 표현되는 디올류.

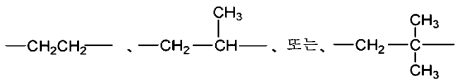
[0115] [화학식 1]

[0116] 

[0117] (화학식 중 R은 에틸렌 또는 프로필렌기를 나타내고, x 및 y는 각각 1 이상의 정수이며, 또한, x+y의 평균값은 2 내지 10임)

[0118] [화학식 2]

[0119] 



[0120] 식중, R'는

[0121] 이고, x' 및 y'SMS 각가 1 이상의 정수이고, 또한 x'+y'의 평균값은 2~10임.

[0122]

[0123] 한편, 카르복실산 성분으로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 무수 프탈산과 같은 벤젠 디카르복실산류 또는 그의 무수물; 숙신산, 아디프산, 세바신산, 아젤라산과 같은 알킬디카르복실산류 또는 그의 무수물, 또한 탄소수 6 이상 18 이하의 알킬기 또는 알케닐기로 치환된 숙신산 또는 그의 무수물; 푸마르산, 말레산, 시트라콘산, 이타콘산과 같은 불포화 디카르복실산 또는 그의 무수물.

[0124] 또한, 본 발명에 사용되는 폴리에스테르계 수지는, 3가 이상의 다가 카르복실산 또는 그의 무수물 및/또는 3가 이상의 다가 알코올에 의한 가교 구조를 포함하는 폴리에스테르계 수지인 것이 바람직한 형태 중 하나이다. 3가 이상의 다가 카르복실산 또는 그의 무수물로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 1,2,4-벤젠트리카르복실산, 1,2,4-시클로헥산트리카르복실산, 1,2,4-나프탈렌트리카르복실산, 피로멜리트산 및 이들 산 무수물 또는 저급 알킬에스테르. 3가 이상의 다가 알코올로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 1,2,3-프로판트리올, 트리메틸올프로판, 헥산트리올, 펜타에리트리톨. 본 발명에 있어서는, 환경 변동에 의한 안정성도 높은 방향족계 알코올이 특히 바람직하고, 예를 들어 1,2,4-벤젠 트리카르복실산 및 그의 무수물을 들 수 있다.

[0125] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르계 수지와 함께 사용할 수 있는 수지로서는 이하의 수지를 들 수 있다.

[0126] 비닐계 수지, 스티렌계 수지, 스티렌계 공중합 수지, 폴리올 수지, 폴리염화비닐 수지, 페놀 수지, 천연수지 변성 페놀 수지, 천연수지 변성 말레산 수지, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 폴리아세트산 비닐, 실리콘 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리아미드 수지, 푸란 수지, 에폭시 수지, 크실렌 수지, 폴리비닐부티랄, 테르펜 수지, 쿠마론 인덴 수지, 석유계 수지.

[0127] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르계 수지의 연화점(Tm)은 70℃ 이상 170℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 90℃ 이상 150℃ 이하이다.

[0128] 또한, 폴리에스테르계 수지 는 1종류의 수지를 단독으로 사용해도 되지만, 연화점이 상이한 2종류의 고연화점 수지(H)와 저연화점 수지(L)를 임의의 범위에서 혼합하여 사용해도 된다. 고연화점 수지(H)는, 연화점이 120℃ 이상 170℃ 이하인 것이 바람직하다. 또한, 저연화점 수지(L)는 연화점이 70℃ 이상 120℃ 미만인 것이 바람직하다.

[0129] 또한, 연화점은, 이하와 같이 하여 측정된다. 수지의 연화점 측정은, 정하중 압출 방식의 세관식 레오미터 「유동적 특성 평가 장치 플로우 테스터 CFT-500D」(시마즈 세이사꾸쇼사제)를 사용하여, 장치 부속의 매뉴얼에 따라서 행한다. 본 장치에서는, 측정 시료의 상부부터 피스톤에 의해 일정 하중을 첨가하면서, 실린더에 충전한 측정 시료를 승온시켜서 용융하고, 실린더 저부의 다이로부터 용융된 측정 시료를 압출하고, 이 때의 피스톤 강하량과 온도의 관계를 나타내는 유동 곡선을 얻을 수 있다.

[0130] 본 발명에 있어서는, 「유동 특성 평가 장치 플로우 테스터 CFT-500D」에 부속된 매뉴얼에 기재된 「1/2법에 있어서의 용융 온도」를 연화점으로 한다. 또한, 1/2법에 있어서의 용융 온도란, 다음과 같이 하여 산출된 것이다. 먼저, 유출이 종료된 시점에 있어서의 피스톤의 강하량 Smax와, 유출이 개시된 시점에 있어서의 피스톤의 강하량 Smin의 차의 1/2를 구한다(이것을 X로 한다. X=(Smax-Smin)/2). 그리고, 유동 곡선을 있어서 피스톤의 강하량이 X와 Smin의 합이 될 때의 유동 곡선 온도가, 1/2법에 있어서의 용융 온도(Tm)이다.

[0131] 측정 시료는, 1.0g의 샘플을, 25℃의 환경 하에서, 정제 성형 압축기(NT-100H, 에누피에이시스템사제)를 사용하여 약 10㎫로, 약 60초간 압축 성형하고, 직경 약 8㎜의 원기둥 형상으로 한 것을 사용한다.

[0132] CFT-500D의 측정 조건은, 이하와 같다.

[0133] 시험 모드: 승온법

[0134] 개시 온도: 50℃

[0135] 도달 온도: 200℃

[0136] 측정 간격: 1.0℃

[0137] 승온 속도: 4.0℃/min

[0138] 피스톤 단면적: 1.000㎠

[0139] 시험 하중(피스톤 하중): 10.0kgf(0.9807㎫)

[0140] 예열 시간: 300초

[0141] 다이의 구멍 직경: 1.0㎜

[0142] 다이의 길이: 1.0㎜

[0143] 본 발명에 있어서, 상기 폴리에스테르계 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 보존 안정성의 관점에서 45℃ 이상인 것이 바람직하다. 또한, 저온 정착성의 관점에서, Tg는 70℃ 이하인 것이 바람직하고, 65℃ 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0144] 폴리에스테르계 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 전술한 바와 같이, 온도 변조형 시차 주사 열량계의 리버싱 히트 플로우 곡선으로부터 중점법에 의해 구한다.

[0145] 본 발명에 사용되는 폴리에스테르계 수지는, 폴리에스테르 부위와 비닐 중합체 부위가 화학적으로 결합된 하이브리드 수지인 것이 바람직하다.

[0146] 하이브리드 수지로 함으로써, 환경에 의하지 않고 대전 특성이 안정하게 되어, 화상 농도의 환경 변동이 낮아지

기 때문에, 바람직하다.

[0147] 또한, 저온 정착성의 관점에서, 폴리에스테르 부위와 비닐 중합체 부위의 질량비(폴리에스테르 부위:비닐 중합체 부위)가 50:50 내지 90:10인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 60:40 내지 80:20이다.

[0148] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르계 수지로서 하이브리드 수지를 사용하는 경우, 해당 하이브리드 수지의 폴리에스테르 부위의 말단에, 상기한 장쇄 모노머가 축합에 의해 결합된 것인 것이 바람직하다.

[0149] 여기서, 해당 장쇄 모노머에서 유래되는 성분의 함유량은, 하이브리드 수지에 대하여 0.1질량% 이상 20.0질량% 이하인 것이 바람직하고, 1.0질량% 이상 15.0질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.0질량% 이상 10.0질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0150] 본 발명에 있어서, 하이브리드 수지의 폴리에스테르 부위를 합성할 때에 사용할 수 있는 단량체로서는, 상기 폴리에스테르계 수지에 사용되는 폴리에스테르계 모노머를 들 수 있다.

[0151] 본 발명에 있어서, 수지 성분에 사용되는 비닐계 수지 또는 하이브리드 수지의 비닐 중합체 부위를 구성하는 비닐계 모노머로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0152] 스티렌; o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-메톡시스티렌, p-페닐스티렌, p-클로로스티렌, 3,4-디클로로스티렌, p-에틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, p-n-부틸스티렌, p-tert-부틸스티렌, p-n-헥실스티렌, p-n-옥틸스티렌, p-n-노닐스티렌, p-n-데실스티렌, p-n-도데실스티렌과 같은 스티렌 유도체; 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌과 같은 불포화 모노 올레핀류; 부타디엔, 이소프렌과 같은 불포화 폴리엔류; 염화비닐, 염화 비닐리덴, 브롬화 비닐, 불화 비닐과 같은 할로겐화 비닐류; 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 안식향산 비닐과 같은 비닐에스테르류; 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산 이소부틸, 메타크릴산 n-옥틸, 메타크릴산 도데실, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산 스테아릴, 메타크릴산 페닐, 메타크릴산 디메틸아미노에틸, 메타크릴산 디에틸아미노에틸과 같은 α-메틸렌 지방족 모노카르복실산 에스테르류; 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 이소부틸, 아크릴산 프로필, 아크릴산 n-옥틸, 아크릴산 도데실, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 스테아릴, 아크릴산 2-클로로에틸, 아크릴산 페닐과 같은 아크릴산 에스테르류 비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르, 비닐이소부틸에테르와 같은 비닐에테르류; 비닐메틸케톤, 비닐헥실케톤, 메틸이소프로페닐케톤과 같은 비닐케톤류; N-비닐피롤, N-비닐카르바졸, N-비닐인돌, N-비닐피롤리돈과 같은 N-비닐 화합물; 비닐나프탈렌류; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드와 같은 아크릴산 또는 메타크릴산 유도체.

[0153] 또한, 이하의 것을 들 수 있다. 말레산, 시트라콘산, 이타콘산, 알케닐숙신산, 푸마르산, 메사콘산과 같은 불포화 이염기산; 말레산 무수물, 시트라콘산 무수물, 이타콘산 무수물, 알케닐숙신산 무수물과 같은 불포화 이염기산 무수물; 말레산 메틸하프에스테르, 말레산 에틸하프에스테르, 말레산 부틸하프에스테르, 시트라콘산 메틸하프에스테르, 시트라콘산 에틸하프에스테르, 시트라콘산 부틸하프에스테르, 이타콘산 메틸하프에스테르, 알케닐숙신산 메틸하프에스테르, 푸마르산 메틸하프에스테르, 메사콘산 메틸하프에스테르와 같은 불포화 이염기산의 하프에스테르; 디메틸말레산, 디메틸푸마르산과 같은 불포화 이염기산 에스테르; 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 신남산과 같은 α,β-불포화산; 크로톤산 무수물, 신남산 무수물과 같은 α,β-불포화산 무수물, 해당 α,β-불포화산과 저급 지방산의 무수물; 알케닐 말론산, 알케닐글루타르산, 알케닐아디프산, 이들 산 무수물 및 이들 모노에스테르와 같은 카르복실기를 갖는 모노머.

[0154] 또한, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트와 같은 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르류; 4-(1-히드록시-1-메틸부틸)스티렌, 4-(1-히드록시-1-메틸헥실)스티렌과 같은 히드록시기를 갖는 모노머를 들 수 있다.

[0155] 본 발명에 있어서, 비닐계 수지 또는 비닐 중합체 부위는, 비닐기를 2개 이상 갖는 가교제로 가교된 가교 구조를 가져도 된다. 이 경우에 사용되는 가교제로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0156] 방향족 디비닐 화합물(디비닐벤젠, 디비닐나프탈렌); 알킬쇄로 연결된 디아크릴레이트 화합물류(에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,5-펜탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트 및 이상의 화합물의 아크릴레이트를 메타크릴레이트로 대체한 것); 에테르 결합을 포함하는 알킬쇄로 연결된 디아크릴레이트 화합물류(예를 들어, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜#400 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜#600 디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트 및 이상의 화합물의 아크릴레이트를 메타크릴레이트로 대체한 것); 방향족기 및 에테르 결합을 포함하는 쇄로 연결된 디아크릴레이

트 화합물류[폴리옥시에틸렌(2)-2,2-비스(4히드록시페닐)프로판디아크릴레이트, 폴리옥시에틸렌(4)-2,2-비스(4히드록시페닐)프로판디아크릴레이트, 및 이상의 화합물의 아크릴레이트를 메타크릴레이트로 대체한 것] ; 폴리에스테르형 디아크릴레이트 화합물류(닛본 가야꾸사제 「MANDA」).

[0157] 다관능의 가교제로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 테트라메틸올메탄테트라아크릴레이트, 올리고에스테르아크릴레이트 및 이상의 화합물의 아크릴레이트를 메타크릴레이트로 대체한 것; 트리알릴시아누레이트, 트리알릴트리멜리테이트.

[0158] 이 가교제는, 비닐계 모노머 성분 100질량부에 대하여 0.01질량부 이상 10.00질량부 이하, 더욱 바람직하게는 0.03질량부 이상 5.00질량부 이하 사용할 수 있다.

[0159] 이 가교제 중, 저온 정착성, 내오프셋성의 관점에서 적절하게 사용되는 것으로서, 방향족 디비닐 화합물(특히 디비닐벤젠), 방향족기 및 에테르 결합을 포함하는 쇄로 연결된 디아크릴레이트 화합물류를 들 수 있다.

[0160] 상기 비닐계 수지 또는 비닐 중합체 부위의 중합에 사용되는 중합 개시제로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 디메틸-2,2'-아조비스이소부티레이트, 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴), 2-(카바모일아조)-이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄), 2-페닐아조-2,4-디메틸-4-메톡시발레로니트릴, 2,2-아조비스(2-메틸프로판), 메틸에틸케톤퍼옥시드, 아세틸아세톤퍼옥시드, 시클로헥사논퍼옥시드와 같은 케톤퍼옥시드류, 2,2-비스(tert-부틸퍼옥시)부탄, tert-부틸히드로퍼옥시드, 쿠멘히드로퍼옥시드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸히드로퍼옥시드, 디-tert-부틸퍼옥시드, tert-부틸쿠밀퍼옥시드, 디쿠밀퍼옥시드, α,α'-비스(tert-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 이소부틸퍼옥시드, 옥타노일퍼옥시드, 데카노일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드, 3,5,5-트리메틸헥사노일퍼옥시드, 벤조일퍼옥시드, m-톨루오일퍼옥시드, 디-이소프로필퍼옥시디카르보네이트, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카르보네이트, 디-n-프로필퍼옥시디카르보네이트, 디-2-에톡시에틸퍼옥시카르보네이트, 디메톡시이소프로필퍼옥시디카르보네이트, 디(3-메틸-3-메톡시부틸)퍼옥시카르보네이트, 아세틸시클로헥실술포닐퍼옥시드, tert-부틸퍼옥시아세테이트, tert-부틸퍼옥시이소부티레이트, tert-부틸퍼옥시네오데카노에이트, tert-부틸퍼옥시2-에틸헥사노에이트, tert-부틸퍼옥시라우레이트, tert-부틸퍼옥시벤조에이트, tert-부틸퍼옥시이소프로필카르보네이트, 디-tert-부틸퍼옥시이소프탈레이트, tert-부틸퍼옥시알릴카르보네이트, tert-아밀퍼옥시2-에틸헥사노에이트, 디-tert-부틸퍼옥시헥사히드로테레프탈레이트, 디-tert-부틸퍼옥시아젤레이트.

[0161] 본 발명에 있어서, 하이브리드 수지를 사용하는 경우에는, 비닐 중합체 부위 및/또는 폴리에스테르 부위 중에, 양쪽 부위와 반응할 수 있는 모노머 성분을 포함하는 것이 바람직하다. 폴리에스테르 부위를 구성하는 모노머 중 비닐 중합체 부위와 반응할 수 있는 것으로서는, 예를 들어 푸마르산, 말레산, 시트라콘산, 이타콘산과 같은 불포화 디카르복실산 또는 그의 무수물을 들 수 있다. 비닐 중합체 부위를 구성하는 모노머 중 폴리에스테르 부위와 반응할 수 있는 것으로서는, 카르복실기 또는 히드록시기를 갖는 것이나, 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르류를 들 수 있다.

[0162] 비닐 중합체 부위와 폴리에스테르 부위의 반응 생성물을 얻는 방법으로서는, 앞서 예로 든 비닐 중합체 부위 및 폴리에스테르 부위의 각각과 반응할 수 있는 모노머 성분을 포함하는 폴리머가 존재하고 있는 부분에서, 어느 한쪽 또는 양쪽의 수지의 중합 반응을 시킴으로써 얻는 방법이 바람직하다.

[0163] 또한, 본 발명에서 사용되는 하이브리드 수지를 얻는 방법으로서는, 폴리에스테르 부위를 구성하기 위한 모노머 및 장쇄 모노머와, 비닐 중합체 부위를 구성하기 위한 모노머를 동시에, 또는 순차 반응시키는 방법을 적절하게 예시할 수 있다.

[0164] 본 발명에 있어서, 토너 입자의 제법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 제법을 사용하는 것이 가능하다. 수지 성분, 및 필요에 따라 착색제, 이형제 및 전하 제어제 등의 토너 구성 재료를 균일하게 혼합한 후에 용융 혼련하는 용융 혼련 공정, 얻어진 용융 혼련물을 냉각 후, 제트밀 등의 분쇄기로 분쇄하는 분쇄 공정을 거쳐, 토너 입자를 얻는, 소위 분쇄법을 예시할 수 있다.

[0165] 또한 다른 방법으로서, 유화 중합법이나 현탁 중합법 등의 소위 중합법에 의해 토너 입자를 제조할 수도 있다.

[0166] 이 중에서도, 본 발명의 토너 입자는, 적어도, 용융 혼련 공정 및 분쇄 공정을 거쳐서 얻어지는 토너 입자인 것이 바람직하다.

[0167] 용융 혼련 공정을 거침으로써, 상술한 리버싱 히트 플로우에 있어서의 흡열량 비율을 20.0% 이상으로 제어하기 쉬워지기 때문에 바람직하다.

[0168] 용융 혼련기로서는, 예를 들어 2축 혼련 압출기, 가열 롤, 니이더, 익스트루더 등을 들 수 있다.

[0169] 용융 혼련의 온도로서는, 혼련물의 온도가 70℃ 이상 200℃ 이하로 되도록 제어하는 것이 바람직하다. 상기 온도 범위로 제어함으로써, 결정성 폴리에스테르 수지의 분산성이 양호해진다.

[0170] 이하, 적어도 용융 혼련 공정 및 분쇄 공정을 거쳐서 토너 입자를 제조하는 방법을 구체적으로 설명하지만 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0171] 수지 성분, 및 필요에 따라 착색제, 이형제, 전하 제어제 및 기타의 첨가제 등을, 헨쉘 믹서, 볼 밀과 같은 혼합기에 의해 충분히 혼합한다(혼합 공정). 얻어진 혼합물을 2축 혼련 압출기, 가열 롤, 니이더, 익스트루더과 같은 열 혼련기를 사용하여 용융 혼련한다(용융 혼련 공정). 그 때, 이형제, 자성 산화철 입자 및 함금속 화합물을 첨가할 수도 있다. 용융 혼련물을 냉각 고화한 후, 분쇄(분쇄 공정) 및 분급(분급 공정)을 행하여, 토너 입자를 얻는다. 또한 필요에 따라, 토너 입자와 외첨제를 헨쉘 믹서와 같은 혼합기에 의해 혼합하여, 토너를 얻을 수 있다.

[0172] 혼합기로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 헨쉘 믹서(미쯔이 고잔사제); 슈퍼 믹서(가와타사제); 리보콘(오오까와라 세이사꾸쇼사제); 나우타 믹서, 터뷸라이저, 사이클로믹스(호소까와 마이크론사제); 스파이럴 핀 믹서(다이헤이요 기꼬사제); 뢰디게 믹서(마쯔보사제).

[0173] 혼련기로서는, 이하의 것을 들 수 있다. KRC 니이더(구리모또 뎃꼬쇼사제); 부스·코·니이더(Buss사제); TEM형 압출기(도시바 기까이사제); TEX 2축 혼련기(닛본 세꼬쇼사제); PCM 혼련기(이께가이 뎃꼬쇼사제); 삼축 롤 밀, 믹싱 롤밀, 니이더(이노우에 세이사꾸쇼제); 니덱스(미쯔이 고잔사제); MS식 가압 니이더, 니더 루더(모리야마 세이사꾸쇼제); 밴버리 믹서(고베 뎃꼬쇼사제).

[0174] 분쇄기로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 카운터 제트밀, 마이크론 제트, 이노마이저(호소까와 마이크론사제); IDS형 밀, PJM 제트 분쇄기(닛본 뉴마틱 고교사제); 크로스 제트밀(구리모또 뎃꼬쇼사제); 울 맥스(닛소 엔지니어링사제); SK제트·오·밀(세이신 기교사제); 크립트론(가와사키 중공업사제); 터보 밀(터보 고교사제); 슈퍼 로터(닛신 엔지니어링사제).

[0175] 분급기로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 클라시엘, 마이크론 클라시파이어, 스페딕 클래시파이어(세이신 기교사제); 터보 클라시파이어(닛신 엔지니어링사제); 마이크론 세퍼레이터, 터보프렉스(ATP), TSP 세퍼레이터(호소까와 마이크론사제); 엘보우 제트(닛테츠고교사제), 디스퍼젼 세퍼레이터(닛본 뉴마틱 고교사제); YM 마이크로커트(야스카와 쇼지사제).

[0176] 조입자를 체로 분류하기 위하여 사용되는 체 장치로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 초음파(고에 상교사제); 레조나 시브, 자이로 시프터(도쿠주 고사쿠쇼사); 바이브라 소닉 시스템(달톤사제); 소니크린(신토고교사제); 터보 스크리너(터보 고교사제); 마이크로시프터(마끼노 상교사제); 원형 진동체.

[0177] 또한, 본 발명의 토너는, 자성 1성분 토너, 비자성 1성분 토너, 비자성 2성분 토너 중 어느 쪽 토너로서도 사용할 수 있다.

[0178] 자성 1성분 토너로서 사용하는 경우, 착색제로서는, 자성 산화철 입자가 바람직하게 사용된다. 자성 1성분 토너에 포함되는 자성 산화철 입자로서는, 마그네타이트, 마그헤마이트, 페라이트와 같은 자성 산화철 및 다른 금속 산화물을 포함하는 자성 산화철 Fe, Co, Ni와 같은 금속, 또는, 이 금속과 Al, Co, Cu, Pb, Mg, Ni, Sn, Zn, Sb, Be, Bi, Cd, Ca, Mn, Se, Ti, W, V와 같은 금속의 합금 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0179] 상기 자성 산화철 입자의 첨가량은, 토너 중에 25질량% 이상 45질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30질량% 이상 45질량% 이하이다.

[0180] 한편, 비자성 1성분 토너 및 비자성 2성분 토너로서 사용하는 경우의 착색제로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0181] 흑색의 안료로서는, 퍼니스 블랙, 채널 블랙, 아세틸렌 블랙, 서멀 블랙, 램프 블랙 등의 카본 블랙이 사용되고, 또한, 마그네타이트, 페라이트 등의 자성분도 사용된다.

[0182] 옐로우색에 적합한 착색제로서는, 안료 또는 염료를 사용할 수 있다. 안료로서는, C.I.피그먼트 옐로우1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 23, 62, 65, 73, 74, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 98, 109, 110,

111, 117, 120, 127, 128, 129, 137, 138, 139, 147, 151, 154, 155, 167, 168, 173, 174, 176, 180, 181, 183, 191, C.I.배트 옐로우1, 3, 20을 들 수 있다. 염료로서는, C.I.솔벤트 옐로우19, 44, 77, 79, 81, 82, 93, 98, 103, 104, 112, 162 등을 들 수 있다. 이것을 단독 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0183] 시안색에 적합한 착색제로서는, 안료 또는 염료를 사용할 수 있다. 안료로서는, C.I.피그먼트 블루1, 7, 15, 15;1, 15;2, 15;3, 15;4, 16, 17, 60, 62, 66 등, C.I.배트 블루6, C.I. 애시드 블루45를 들 수 있다. 염료로서는, C.I.솔벤트 블루25, 36, 60, 70, 93, 95 등을 들 수 있다. 이것을 단독 또는 2 이상의 것을 병용하여 사용한다. 마젠타색에 적합한 착색제로서는, 안료 또는 염료를 사용할 수 있다. 안료로서는, C.I.피그먼트 레드 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 48;2, 48;3, 48;4, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 57;1, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 81;1, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 144, 146, 150, 163, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 207, 209, 220, 221, 238, 254 등, C.I.피그먼트 바이올렛19; C.I.배트 레드1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35를 들 수 있다. 마젠타용 염료로서는, C.I.솔벤트 레드1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 52, 58, 63, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 111, 121, 122 등, C.I.디스퍼스 레드9, C.I.솔벤트 바이올렛8, 13, 14, 21, 27 등, C.I.디스퍼스 바이올렛1 등의 유용 염료, C.I.베이직 레드1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40 등, C.I.베이직 바이올렛1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28 등의 염기성 염료 등을 들 수 있다. 이것을 단독 또는 2종류 이상의 것을 병용하여 사용한다.

[0184] 상기 착색제의 첨가량은, 수지 성분 100.0질량부에 대하여 0.1질량부 이상 60.0질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5질량부 이상 50.0질량부 이하이다.

[0185] 또한, 본 발명의 토너에서는, 토너에 이형성을 부여하기 위하여 필요에 따라서 이형제(왁스)를 사용할 수 있다.

[0186] 왁스로서는, 토너 입자 중에서의 분산의 용이함, 이형성의 높음으로부터, 저분자량 폴리에틸렌, 저분자량 폴리프로필렌, 마이크로크리스탈린 왁스, 파라핀 왁스, 피셔-트롭쉬 왁스와 같은 탄화수소계 왁스가 바람직하게 사용된다.

[0187] 또한, 특히 바람직하게 사용되는 왁스로서는, 지방족 탄화수소계 왁스를 들 수 있다. 이러한 지방족 탄화수소계 왁스로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 알킬렌을 고압하에서 라디칼 중합하고, 또는 저기압 하에서 지글러 촉매를 사용하여 중합한 저분자량의 알킬렌 폴리머; 고분자량의 알킬렌 폴리머를 열분해하여 얻어지는 알킬렌 폴리머 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성 가스로부터 아게법에 의해 얻어지는 탄화수소의 증류 잔분으로부터 얻어지는 합성 탄화수소 왁스 및 그것을 수소 첨가하여 얻어지는 합성 탄화수소 왁스; 이들 지방족 탄화수소계 왁스를 프레스 발한법, 용제법, 진공 증류의 이용이나 분별 결정 방식에 의해 분별한 왁스.

[0188] 지방족 탄화수소계 왁스의 모체로서의 탄화수소로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 금속 산화물계 촉매(대부분은 2종류 이상의 다원계)를 사용한 일산 화탄소와 수소의 반응에 의해 합성되는 것(예를 들어 진톨법, 히드로 콜법(유동 촉매상을 사용)에 의해 합성된 탄화수소 화합물); 왁스 형상 탄화수소가 많이 얻어지는 아게법(고정 촉매상을 사용)에 의해 얻어지는 탄소수가 수백 정도까지인 탄화수소; 에틸렌과 같은 알킬렌을 지글러 촉매에 의해 중합한 탄화수소.

[0189] 또한, 필요에 따라 1종류 또는 2종류 이상의 왁스를, 소량 병용해도 상관없다. 병용되는 왁스로서는 이하의 것을 들 수 있다.

[0190] 산화 폴리에틸렌 왁스와 같은 지방족 탄화수소계 왁스의 산화물, 또는 그들의 블록 공중합물; 카르나우바 왁스, 사졸 왁스, 몬탄산 에스테르 왁스와 같은 지방산 에스테르를 주성분으로 하는 왁스류; 탈산 카르나우바 왁스와 같은 지방산 에스테르류의 일부 또는 모두를 탈산화한 것. 또한, 이하의 것을 들 수 있다. 팔미트산, 스테아르산, 몬탄산과 같은 포화 직쇄 지방산류; 브라시드산, 엘레오스테아르산, 파리나린산과 같은 불포화 지방산류; 스테아릴알코올, 아르알킬 알코올, 베헤닐알코올, 카르나우빌알코올, 세릴알코올, 멜리실알코올과 같은 포화 알코올류; 장쇄 알킬알코올류; 소르비톨과 같은 다가 알코올류; 리놀산 아미드, 올레산 아미드, 라우르산 아미드와 같은 지방산 아미드류; 메틸렌비스스테아르산 아미드, 에틸렌비스카프르산 아미드, 에틸렌비스라우르산 아미드, 헥사메틸렌비스스테아르산 아미드와 같은 포화 지방산 비스아미드류; 에틸렌비스올레산 아미드, 헥사메틸렌비스올레산 아미드, N,N'-디올레일아디프산 아미드, N,N-디올레일세바신산 아미드와 같은 불포화 지방산 아미드류; m-크실렌비스스테아르산 아미드, N,N-디스테아릴이소프탈산 아미드와 같은 방향족계 비스아미드류; 스테아린산 칼슘, 라우르산 칼슘, 스테아르산 아연, 스테아르산 마그네슘과 같은 지방산 금속염(일반적으로 금속 비누라고 불리는 것); 지방족 탄화수소계 왁스에 스티렌이나 아크릴산과 같은 비닐계 모노머를 사용하여 그래프트화

시킨 왁스류; 베헨산 모노글리세라이드와 같은 지방산과 다가 알코올의 부분 에스테르화물; 식물성 유지의 수소 첨가에 의해 얻어지는 히드록실기를 갖는 메틸에스테르 화합물.

[0191] 왁스의 구체예로서, 이하의 것을 들 수 있다. 비스콜(등록 상표) 330-P, 550-P, 660-P, TS-200(산요 가세이 고교 가부시끼가이샤); 하이 왁스 400P, 200P, 100P, 410P, 420P, 320P, 220P, 210P, 110P(미쯔이 가가꾸 가부시끼가이샤); 사졸 H1, H2, C80, C105, C77(사졸사); HNP-1, HNP-3, HNP-9, HNP-10, HNP-11, HNP-12(닛본 세이로 가부시끼가이샤), 유니린(등록 상표) 350, 425, 550, 700, 유니시드(등록 상표) 350, 425, 550, 700(도요 페트롤라이트사); 목랍, 밀랍, 라이스 왁스, 칸델릴라 왁스, 카르나우바 왁스(가부시끼가이샤 세라리카 NODA).

[0192] 본 발명에 있어서, 이형 효과를 효율적으로 얻기 위해서, 이형제의 흡열 피크의 피크 온도가 100℃ 이상 150℃ 이하인 이형제를 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 100℃ 이상 120℃ 이하인 이형제를 사용하는 것이다.

[0193] 또한 이형제를 첨가하는 타이밍은, 분쇄법으로 토너를 제작하는 경우에 있어서는, 용융 혼련 시에 첨가해도 되지만, 토너용 수지의 제조시이어도 된다. 또한, 이들 이형제는 단독으로 사용해도 병용해도 된다. 이형제는 수지 성분 100질량부에 대하여 1질량부 이상 20질량부 이하 첨가하는 것이 바람직하다.

[0194] 본 발명의 토너에는, 그 마찰 대전성을 안정화시키기 위하여 전하 제어제를 사용할 수 있다. 전하 제어제는, 그 종류나 다른 토너 입자 구성 재료의 물성에 따라서도 상이하지만, 일반적으로, 토너 입자 중에 수지 성분 100질량부당 0.1질량부 이상 10.0질량부 이하 포함되는 것이 바람직하고, 0.1질량부 이상 5.0질량부 이하 포함되는 것이 보다 바람직하다.

[0195] 이러한 전하 제어제로서는, 토너를 부대전성으로 제어하는 것과, 정대전성으로 제어하는 것이 알려져 있고, 토너의 종류나 용도에 따라서 다양한 것을 1종류 또는 2종류 이상 사용할 수 있다.

[0196] 토너를 부대전성으로 제어하는 것으로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 유기 금속 착체(모노아조 금속 착체 아세틸아세톤 금속 착체); 방향족 히드록시카르복실산 또는 방향족 디카르복실산의 금속 착체 또는 금속염. 그밖에도, 토너를 부대전성으로 제어하는 것으로서는, 방향족 모노 및 폴리카르복실산 및 그의 금속염이나 무수물이나 에스테르류; 비스페놀 등의 페놀 유도체를 들 수 있다. 이 중에서도 특히, 안정한 대전 성능이 얻어지는 방향족 히드록시카르복실산의 금속 착체 또는 금속염이 바람직하게 사용된다.

[0197] 토너를 정대전성으로 제어하는 것으로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 니그로신 및 지방산 금속염에 의한 변성물; 트리부틸벤질암모늄-1-히드록시-4-나프토술폰산염, 테트라부틸암모늄테트라플루오로보레이트 등의 4급 암모늄염 및 이들의 유사체; 포스포늄염과 같은 오늄염 및 이 레이크 안료; 트리페닐메탄 염료 및 이 레이크 안료(레이크화제로서는, 인 텅스텐산, 인 몰리브덴산, 인 텅스텐 몰리브덴산, 탄닌산, 라우르산, 갈산, 페리시안산, 페로시안 화합물 등); 고급 지방산의 금속염. 본 발명에서는 이들의 1종류 또는 2종류 이상 조합하여 사용할 수 있다. 토너를 정대전성으로 제어하는 것으로서는, 이들 중에서도 니그로신계 화합물, 4급 암모늄염 등의 전하 제어제가 특히 바람직하게 사용된다.

[0198] 구체예로서는, 이하의 것을 들 수 있다. Spilon Black TRH, T-77, T-95, TN-105(호도가야 가가꾸 고교 가부시끼가이샤); BONTRON(등록 상표) S-34, S-44, E-84, E-88(오리엔트 가가꾸 고교 가부시끼가이샤); TP-302, TP-415(호도가야 가가꾸 고교 가부시끼가이샤); BONTRON(등록 상표) N-01, N-04, N-07, P-51(오리엔트 가가꾸 고교 가부시끼가이샤); 카피 블루 PR(클라리안트사).

[0199] 또한, 전하 제어 수지도 사용할 수 있고, 상술한 전하 제어제와 병용할 수도 있다.

[0200] 본 발명의 토너는, 캐리어와 혼합하여 2성분 현상제로서 사용해도 된다. 캐리어로서는, 통상의 페라이트, 마그네타이트 등의 캐리어나 수지 코팅 캐리어를 사용할 수 있다. 또한, 수지 중에 자성분이 분산된 바인더형 캐리어도 사용할 수 있다.

[0201] 수지 코팅 캐리어는, 캐리어 코어 입자와 캐리어 코어 입자 표면을 피복(코팅)하는 수지인 피복재로 이루어진다. 피복재에 사용되는 수지로서는, 스티렌-아크릴산 에스테르 공중합체, 스티렌-메타크릴산 에스테르 공중합체 등의 스티렌-아크릴계 수지; 아크릴산 에스테르 공중합체, 메타크릴산 에스테르 공중합체 등의 아크릴계 수지; 폴리테트라플루오로에틸렌, 모노클로로트리플루오로에틸렌 중합체, 폴리불화비닐리덴 등의 불소 함유 수지; 실리콘 수지; 폴리에스테르 수지; 폴리아미드 수지; 폴리비닐부티랄; 아미노아크릴레이트 수지를 들 수 있다. 그밖에는, 아이오노머 수지나 폴리페닐렌술피드 수지를 들 수 있다. 이 수지는, 단독 또는 복수를 병용하여 사용할 수 있다.

[0202] 본 발명의 토너에 있어서는, 대전 안정성, 내구 현상성, 유동성, 내구성 향상을 위해 실리카 미분체를 토너 입자에 외첨제로서 첨가하는 것이 바람직한 형태 중 하나이다.

[0203] 실리카 미분체는, 질소 흡착에 의한 BET법에 의한 비표 면적이 30㎡/g 이상인 것이 바람직하고, 50㎡/g 이상 400㎡/g 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 토너 입자 100질량부에 대하여 실리카 미분체를 0.01질량부 이상 8.00질량부 이하 사용하는 것이 바람직하고, 0.10질량부 이상 5.00질량부 이하 사용하는 것이 보다 바람직하다. 실리카 미분체의 BET 비표면적은, 예를 들어 비표면적 측정 장치 오토소브1(유아사 아이오닉스사제), GEMINI2360/2375(마이크로 메티릭사제), 트라이스터3000(마이크로 메티릭사제)을 사용하여 실리카 미분체의 표면에 질소 가스를 흡착시키고, BET 다점법을 사용하여 산출할 수 있다.

[0204] 실리카 미분체는, 필요에 따라, 소수화, 마찰 대전성 컨트롤의 목적으로 미변성의 실리콘 바니시, 각종 변성 실리콘 바니시, 미변성의 실리콘 오일, 각종 변성 실리콘 오일, 실란 커플링제, 관능기를 갖는 실란 화합물 또는, 기타의 유기 규소 화합물과 같은 처리제로, 또는 다양한 처리제를 병용하여 처리된 것도 바람직하다.

[0205] 또한 본 발명의 토너에는, 필요에 따라서 다른 외첨제를 첨가해도 된다. 이러한 외첨제로서는, 예를 들어 대전 보조제, 도전성 부여제, 유동성 부여제, 케이킹 방지제, 열 롤러 정착 시의 이형제, 활제, 연마제 등의 작용을 하는 수지 미립자나 무기 미분체를 들 수 있다. 활제로서는, 폴리 불화 에틸렌 분말, 스테아르산 아연 분말, 폴리불화비닐리덴 분말을 들 수 있다. 연마제로서는, 산화세륨 분말, 탄화규소 분말, 티타늄산스트론튬 분말을 들 수 있고, 그 중에서 티타늄산스트론튬 분말이 바람직하다.

[0206] [실시예]

[0207] 이하, 실시예를 들어서 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 이것에 의해 본 발명의 실시 형태가 하등 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 및 비교예의 부수 및 %는 특별히 언급이 없는 경우, 모두 질량 기준이다.

[0208] <폴리에스테르계 수지(A-1)의 제조예>

[0209] · 비스페일A 에틸렌옥시드 부가물(2.2mol 부가) 100.0mol부

[0210] · 테레프탈산 60.0mol부

[0211] · 무수 트리멜리트산 20.0mol부

[0212] · 아크릴산 10.0mol부

[0213] 상기 폴리에스테르 모노머 외에, 탄소수의 피크값 70의 1가의 2급 지방족 포화 알코올(장쇄 모노머)을 폴리에스테르계 수지 전체에 대하여 5.0질량%로 되도록 첨가한 혼합물 60질량부를 4구 플라스크에 투입하고, 감압 장치, 물 분리 장치, 질소 가스 도입 장치, 온도 측정 장치 및 교반 장치를 장착하여 질소 분위기 하에서 160℃에서 교반한다. 거기에, 비닐 중합체 부위를 구성하는 비닐계 중합 단량체(스티렌: 100.0mol부) 40질량부와 중합 개시제로서 벤조일퍼옥시드 2.0mol부를 혼합한 것을 적하 깔때기로부터 4시간에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 160℃에서 5시간 반응한 후, 230℃로 승온하여 디부틸 주석 옥시드를 0.2질량% 첨가하고, 원하는 점도가 되도록 반응 시간을 조절하였다.

[0214] 반응 종료 후 용기로부터 취출하고, 냉각, 분쇄하여 폴리에스테르계 수지(A-1)를 얻었다. 얻어진 폴리에스테르계 수지(A-1)의 여러 물성을 표 1에 나타낸다.

[0215] <폴리에스테르계 수지(A-2) 내지 (A-10)의 제조예>

[0216] 표 1 및 표 2에 기재된 모노머 처방으로 변경한 것 이외는, 폴리에스테르계 수지(A-1)의 제조예와 마찬가지로 하여, 폴리에스테르계 수지(A-2) 내지 (A-10)을 얻었다. 이 수지의 여러 물성을 표 1에 나타낸다.

[0217] <폴리에스테르계 수지(A-11) 내지 (A-13)의 제조예>

[0218] 표 1 및 표 2에 기재된 모노머를 모노머 총량에 대하여 0.2질량%의 디부틸 주석 옥시드와 함께 5L 오토클레이브에 투입하고, 환류 냉각기, 수분 분리 장치, 질소 가스 도입관, 온도계 및 교반 장치를 부착하고, 오토클레이브 내에 질소 가스를 도입하면서 230℃에서 중축합 반응을 행하였다. 원하는 연화점이 되도록 반응 시간을 조정하고, 반응 종료 후 용기로부터 취출하고, 냉각, 분쇄하여 폴리에스테르계 수지(A-11) 내지 (A-13)을 얻었다. 이 수지의 여러 물성을 표 1에 나타낸다.

[0219] <결정성 폴리에스테르 수지(B-1)의 제조예>

[0220] · 1,12-도데칸디올 100.0mol부

[0221] · 세바신산 100.0mol부

[0222] 상기 모노머 및 해당 단량체 총량에 대하여 0.2질량%의 디부틸 주석 옥시드를 질소 도입관, 탈수관, 교반 장치 및 열전대를 장비한 10L의 4구 플라스크에 넣고, 180℃에서 4시간 반응시킨 후, 10℃/1시간으로 210℃까지 승온, 210℃에서 8시간 보유한 후, 8.3kPa로 1시간 반응시킴으로써, 결정성 폴리에스테르 수지(B-1)를 얻었다.

[0223] 얻어진 결정성 폴리에스테르 수지(B-1)에 대해서, 온도 변조 DSC의 토탈 히트 플로우에 의해 얻어진 흡열 피크의 피크 온도, 및 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량을 표 3에 나타낸다.

[0224] <결정성 폴리에스테르 수지(B-2) 내지 (B-6)의 제조예>

[0225] 표 3에 기재된 모노머 처방으로 변경한 것 이외는, 결정성 폴리에스테르 수지(B-1)의 제조예와 마찬가지로 하여, 결정성 폴리에스테르 수지(B-2) 내지 (B-6)을 얻었다. 이 수지의 여러 물성을 표 3에 나타낸다.

[0226] [실시예 1]

[0227] · 폴리에스테르계 수지(A-1) 60질량부

[0228] · 에스테르계 수지(A-13) 40질량부

[0229] · 결정성 폴리에스테르 수지(B-1) 2.5질량부

[0230] · 자성 산화철 입자 60질량부

[0231] (개수 평균 입경 0.13㎛, Hc=11.5kA/m, σs=88Am²/kg, σr=14Am²/kg)

[0232] · 이형제 피셔-트롭쉬 왁스 2질량부

[0233] (사졸사제, C105, 융점 105℃)

[0234] · 전하 제어제(T-77: 호도가야 가가꾸 고교사제) 2질량부

[0235] 상기 재료를 헨쉘 믹서로 사전 혼합한 후, 2축 혼련 압출기(이케가이뎃꼬(주)제 PCM-30형)에 의해, 용융 혼련하였다.

[0236] 얻어진 혼련물을 냉각하고, 해머 밀로 조분쇄한 후, 기계식 분쇄기(터보 고교(주)제 T-250)로 분쇄하고, 얻어진 미분쇄 분말을, 코안다 효과를 이용한 다분할 분급기를 사용하여 분급하고, 중량 평균 입경(D4) 7.0㎛의 부대전성의 토너 입자를 얻었다.

[0237] · 토너 입자 100질량부

[0238] · 소수성 실리카 미분체1[BET 비표면적 150m²/g, 실리카 미분체 100질량부에 대하여 헥사메틸디실라잔(HMDS) 30질량부 및 디메틸 실리콘 오일 10질량부로 소수화 처리한 것] 1.0질량부

[0239] · 티타늄산스트론튬 미분체(메디안 직경: 1.0㎛) 0.6질량부

[0240] 상기한 재료를 헨쉘 믹서(미쯔이 미이께 가꼬끼(주)제 FM-75형)에 투입하고, 외첨 혼합하고, 망눈 크기 150㎛의 메쉬로 걸러, 토너(T-1)를 얻었다.

[0241] 얻어진 토너(T-1)에 대해서, 이하의 평가를 행하였다.

[0242] <온도 변조 DSC에 의한 측정>

[0243] 얻어진 토너(T-1)에 대해서, 상술한 방법으로 온도 변조 DSC 측정을 행하고, 상술한 산출 방법에 의해, 50℃ 이상 100℃ 이하의 온도 범위에 존재하는 흡열 피크에 대하여 각 흡열 피크의, 피크 온도, 토탈 히트 플로우에 있어서의 각 흡열 피크의 흡열량ΔH1 및 각 흡열 피크의 토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열량에 대한, 리버싱 히트 플로우에 있어서의 흡열량의 비율(%)을 구하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0244] <보존성 평가 시험>

[0245] 토너 10g을 50mL의 폴리 컵에 계량해 담고, 55℃의 항온조에 3일간 방치하였다. 방치 후의 토너를 육안으로 관찰하고, 이하의 기준에서 보존성의 평가를 행하였다.

[0246] A: 컵을 돌리면 곧 풀린다.

[0247] B: 덩어리가 있지만, 컵을 돌리는 동안에 작아져서 풀린다.

[0248] C: 컵을 돌려서 풀어도 덩어리가 남는다.

[0249] D: 큰 덩어리가 있고, 컵을 돌려도 풀리지 않는다.

[0250] 결과를 표 5에 나타낸다.

[0251] <저온 정착성 시험>

[0252] 저온 정착성은, 휴렛 팩커드사제 레이저 빔 프린터(HP LaserJet Enterprise 600 M603)의 정착기를 외부로 취출하고, 정착기의 온도를 임의로 설정 가능으로 하고, 프로세스 스피드를 440㎜/sec가 되도록 개조한 외부 정착기를 사용하였다.

[0253] 상기 장치를 사용하여, 상온 상습 환경 하(온도 23.5℃, 습도 60% RH), 저온 저습 환경 하(온도 15℃, 습도 10% RH)에 있어서, 단위 면적당의 토너 적재량을 0.5㎎/㎠로 설정한 미정착 화상을, 160℃로 온도 조절한 정착기에 통과시켰다. 또한, 기록 매체에는 「프로버 본드지」(105g/㎡, 폭스 리버사제)를 사용하였다. 얻어진 정착 화상을 4.9㎪(50g/㎠)의 하중을 가한 렌즈 클리닝 페이퍼로 마찰하고, 마찰 전후에서의 화상 농도의 저하율(%)로 평가하였다. 또한, 화상 농도는, 반사 농도계인 맥베스 농도계(맥베스사제)로 SPI 필터를 사용하여 측정하였다.

[0254] A: 화상 농도의 저하율이 5.0% 미만이다.

[0255] B: 화상 농도의 저하율이 5.0% 이상 10.0% 미만이다.

[0256] C: 화상 농도의 저하율이 10.0% 이상 15.0% 미만이다.

[0257] D: 화상 농도의 저하율이 15.0% 이상이다.

[0258] 결과를 표 5에 나타낸다.

[0259] <고온 고습 환경 하에의 방치 전후에 있어서의 저온 정착성>

[0260] 토너(T-1)를 온도 40℃, 습도 95% RH의 항온 항습조에 30일간 방치하였다. 방치 후, 온도 변조 DSC 측정에 의해, 방치 전후에서의 유리 전이 온도(Tg: ℃)의 온도 차ΔTg값(=방치후 Tg-방치전 Tg)을 구하였다. 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, 방치 토너에 대해서, 상기 저온 정착성 시험과 동일 조건에서, 상온 상습 환경 하(온도 23.5℃, 습도 60% RH)에 있어서의 저온 정착성의 평가를 행하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0261] <내구 현상성 평가>

[0262] 내구 현상성의 평가는, 휴렛 팩커드사제 레이저 빔 프린터(HP LaserJet Enterprise 600 M603)를 사용하고, 프로세스 스피드를 440㎜/s로 개조한 평가기를 사용하였다.

[0263] 고온 고습 환경 하(온도 32.5℃, 습도 80% RH), 저온 저습 환경 하(온도 15℃, 습도 10% RH)에 있어서, A4사이즈의 화상 면적률이 2%인 원고로, A4사이즈의 75g/㎡의 전사지를 사용하여 화상 형성 시험을 행하고, 100장째에 대한 20,000장 통지 후의 화상 농도 저하율을 산출하였다.

[0264] 또한, 화상 농도는, 반사 농도계인 맥베스 농도계(맥베스사제)에서 SPI 필터를 사용하고, 테스트 차트 화상의 솔리드 흑색 부분의 반사 농도를 측정하고, 5점 평균으로 산출하였다. 평가 기준을 이하에 나타낸다.

[0265] A: 화상 농도 저하율이 3.0% 미만이다.

[0266] B: 화상 농도 저하율이 3.0% 이상 6.0% 미만이다.

[0267] C: 화상 농도 저하율이 6.0% 이상 10.0% 미만이다.

[0268] D: 화상 농도 저하율이 10.0% 이상이다.

[0269] 결과를 표 5에 나타낸다.

[0270] [실시예 2 내지 9]

[0271] 표 4에 기재된 처방으로, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 토너(T-2) 내지 (T-9)를 제작하였다. 얻어진 토너에 대

하여 실시예 1과 마찬가지의 평가를 실시하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0272] [실시예 10]

[0273] · 폴리에스테르계 수지(A-1) 60질량부

[0274] · 폴리에스테르계 수지(A-13) 40질량부

[0275] · 결정성 폴리에스테르 수지(B-1) 2.5질량부

[0276] · 카본 블랙 5질량부

[0277] · 이형제 피셔-트롭쉬 왁스 2질량부

[0278] (사졸사제, C105, 융점 105℃)

[0279] · 전하 제어제(T-77: 호도가야 가가꾸 고교사제) 2질량부

[0280] 상기 재료를 헨쉘 믹서로 사전 혼합한 후, 2축 혼련 압출기에 의해, 용융 혼련하였다.

[0281] 얻어진 혼련물을 냉각하고, 해머 밀로 조분쇄한 후, 제트밀로 분쇄하고, 얻어진 미분쇄 분말을, 코안다 효과를 이용한 다분할 분급기를 사용하여 분급하고, 중량 평균 입경(D4) 7.0㎛의 부대전성의 토너 입자를 얻었다.

[0282] 얻어진 토너 입자 100질량부에, 이소부틸 트리메톡시실란 15질량%로 표면 처리한 1차 입자의 개수 평균 입자 직경 50㎚의 산화티타늄 미립자 1.0질량부 및 헥사메틸디실라잔 20질량%로 표면 처리한 1차 입자의 개수 평균 입자 직경 16㎚의 소수성 실리카 미립자 0.8질량부를 첨가하고, 헨쉘 믹서(미쯔이 미이께 가꼬끼(주)제 FM-75형)로 외첨 혼합하고, 망눈 크기 150㎛의 메쉬로 걸러, 토너(T-10)를 얻었다.

[0283] 토너(T-10)의 평가에 대해서는, 하기에 나타내는 저온 정착성 평가, 내구 현상성 평가 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 평가를 하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0284] <저온 정착성 평가>

[0285] 실시예 1의 평가법에 있어서, 온도 조절 온도를 140℃로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 평가를 행하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0286] <내구 현상성 평가>

[0287] 내구 현상성 평가에 대해서는, 휴렛 팩커드사제 레이저 빔 프린터(HP Color LaserJet CP6015xh)의 프로세스 스피드를 440㎜/s로 개조한 평가기를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지의 평가를 행하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0288] <비교예 1 내지 5>

[0289] 표 4에 기재된 처방으로, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 토너(T-11) 내지 (T-15)를 제작하였다. 또한, 토너(T-13)에서는, 결정성 폴리에스테르 수지(B-1)의 첨가량을 9.0질량부로 하고, 이형제를 파라핀 왁스(HNP-9, 융점 75℃, 중량 평균 분자량(Mw) 1100, 닛본 세이로사제) 6.0질량부로 변경하였다.

[0290] 얻어진 토너에 대하여 실시예 1과 마찬가지의 평가를 실시하였다. 결과를 표 6에 나타낸다.

[0291] <비교예 6>

[0292] 비교예 6에서 사용하는 토너(T-16)에 대해서는 이하와 같이 제작하였다.

[0293] (비정질성 폴리에스테르 수지 분산액(1))

[0294] · 비스페놀 A 에틸렌옥시드 2몰 부가물: 60mol%

[0295] · 비스페놀 A 프로필렌옥시드 2몰 부가물: 40mol%

[0296] · 테레프탈산 디메틸 에스테르: 65mol%

[0297] · 도데세닐숙신산: 30mol%

[0298] · 트리멜리트산: 5mol%

[0299] (상기에 있어서, 알코올 성분 및 산 성분을 각각 100mol%로 하였다. 이하도 이것에 준함)

[0300] 교반 장치, 질소 도입관, 온도 센서, 정류탑을 구비한 내용량 5L의 플라스크에 상기 조성비의 단량체를 투입하고, 1시간 걸려 온도를 190℃까지 올리고, 반응계 내가 변동없이 교반되고 있는 것을 확인한 후, 디부틸 주석 옥시드의 1.0질량%를 투입하였다. 또한 생성하는 물을 증류제거하면서 동일 온도로부터 6시간 걸려 240℃까지 온도를 올리고, 240℃이고 또한 2시간 탈수 축합 반응을 계속하고, 유리 전이 온도가 58℃, 산가가 15.0mg KOH/g, 중량 평균 분자량 40000, 수 평균 분자량 6500인 분지상의 비정질성 폴리에스테르 수지(1)를 얻었다.

[0301] 5L의 세퍼러블 플라스크에, 수지를 용해할 수 있는 상당량의 아세트산 에틸과 이소프로필알코올의 혼합 용제를 투입하고, 이것에 상기 수지를 서서히 투입하여, 쓰리원 모터로 교반을 실시하고, 용해시켜서 유상을 얻었다. 이 교반되고 있는 유상에 희 암모니아 수용액을 적당량 적하하고, 또한 이온 교환수에 적하하여 전상(轉相) 유화시키고, 또한 증발기로 감압하면서 탈용제를 실시하고, 비정질성 폴리에스테르 수지 분산액(1)을 얻었다(수지 입자 농도는 이온 교환수로 조정하여 30질량%로 하였음).

[0302] (비정질성 폴리에스테르 수지 분산액(2))

[0303] · 비스페놀 A 에틸렌옥시드 2몰 부가물: 15mol%

[0304] · 비스페놀 A 프로필렌옥시드 2몰 부가물: 85mol%

[0305] · 테레프탈산: 50mol%

[0306] · 푸마르산: 30mol%

[0307] · 도데세닐숙신산: 20mol%

[0308] 교반 장치, 질소 도입관, 온도 센서, 정류탑을 구비한 내용량 5L의 플라스크에 상기 조성비의 단량체를 투입하고, 1시간 걸려 온도를 190℃까지 올리고, 반응계 내가 변동없이 교반되고 있는 것을 확인한 후, 디부틸 주석 옥시드에 1.0질량%를 투입하였다. 또한 생성하는 물을 증류제거하면서 동일 온도로부터 6시간 걸려 240℃까지 온도를 올리고, 240℃이고 또한 2시간 탈수 축합 반응을 계속하고, 유리 전이 온도가 58℃, 산가가 16mgKOH/g, 중량 평균 분자량이 15000, 수 평균 분자량이 5500인 직쇄상의 비정질성 폴리에스테르 수지(2)를 얻었다.

[0309] 5L의 세퍼러블 플라스크에, 수지를 용해할 수 있는 상당량 아세트산 에틸과 이소프로필알코올 혼합 용제를 투입하고, 이것에 상기 수지를 서서히 투입하여, 쓰리완 모터로 교반을 실시하고, 용해시켜서 유상을 얻었다. 이 교반되고 있는 유상에 희 암모니아 수용액을 적당량 적하하고, 또한 이온 교환수에 적하하여 전상 유화시키고, 또한 증발기로 감압하면서 탈용제를 실시하고, 비정질성 폴리에스테르 수지 분산액(2)을 얻었다(수지 입자 농도는 이온 교환수에서 조정하여 30질량%로 하였음).

[0310] (결정성 폴리에스테르 수지 분산액(3))

[0311] · 결정성 폴리에스테르 수지(B-5): 90질량부

[0312] · 음이온성 계면 활성제(네오겐 RK, 다이이찌 고교 세야꾸(주)제): 2질량부

[0313] · 이온 교환수: 210질량부

[0314] 이상을 혼합하여 100℃로 가열하여, IKA제 울트라터랙스 T50로 분산 후, 압력 토출형 고린 호모게나이저로 110℃로 가온하여 분산 처리를 1시간 행하고, 체적 평균 입경이 0.15㎛, 고형분량이 30질량%인 결정성 폴리에스테르 수지 분산액(3)을 얻었다.

[0315] (착색제 분산액)

[0316] · 시안 안료(다이니찌 세까사제: ECB-301) 20질량부

[0317] · 음이온성 계면 활성제(네오겐SC, 다이이찌 고교 세야꾸(주)제) 2질량부

[0318] · 이온 교환수 78질량부

[0319] 상기한 재료를 혼합하고, 호모게나이저(IKA사제, 울트라터랙스 T50)를 사용하여, 6000rpm으로 5분간 분산한 후, 교반기로 하루 밤낮 교반시켜서 탈포하고, 계속해서 분산액을 고압 충격식 분산기 알티마이저(스기노 머신사제, HJP30006)를 사용하여, 압력 240㎫로 분산하였다. 분산은 25패스 정도 행하였다. 그 후 이온 교환수를 첨가하여, 고형분 농도를 25질량%로 조정하고 착색제 분산액을 얻었다.

[0320] (이형제 분산액(1))

[0321] · 파라핀 왁스 FNP92: 45질량부

[0322] (융점 91℃, 중량 평균 분자량 Mw2100, 닛본 세이로사제)

[0323] · 음이온성 계면 활성제(네오겐 RK, 다이이찌 고교 세야꾸(주)): 5질량부

[0324] · 이온 교환수: 200질량부

[0325] 이상을 60℃로 가열하여, IKA제 울트라터랙스 T50로 충분히 분산 후, 압력 토출형 고린 호모게나이저로 분산 처리하고, 고형분량 25 질량%의 이형제 분산액(1)을 얻었다.

[0326] (토너의 제조)

[0327] · 이온 교환수: 280질량부

[0328] · 비정질성 폴리에스테르 수지 분산액(1): 150질량부

[0329] · 비정질성 폴리에스테르 수지 분산액(2): 150질량부

[0330] · 결정성 폴리에스테르 수지 분산액(3): 67질량부

[0331] · 음이온성 계면 활성제: 2.8질량부

[0332] (네오겐 RK, 다이이찌 고교 세야꾸(주))

[0333] 이상을, 온도계, pH계, 교반기를 구비한 3L의 반응 용기에 넣고, 외부로부터 맨틀 히터로 온도 제어하면서, 온도 30℃, 교반 회전수 150rpm에서, 30분간 유지하였다.

[0334] 그 후, 착색제 분산액 60질량부 및 이형제 분산액(1) 80질량부를 투입하고, 5분간 유지하였다. 그대로, 1.0질량% 질산 수용액을 첨가하고, pH를 3.0으로 조정하였다. 호모게나이저(IKA 재팬사제: 울트라터랙스 T50)로 분산하면서, 폴리염화알루미늄 0.4질량부를 첨가 후, 교반하면서, 50℃까지 승온하고, 멀티사이저II(애퍼쳐 직경: 50㎛, 베크만-코울터사제)로 입경을 측정하고, 체적 평균 입경이 5.5㎛로 된 시점에서, 비정질성 폴리에스테르 수지 분산액(1) 90질량부 및 비정질성 폴리에스테르 수지 분산액(2) 90질량부를 투입하였다. 투입 후 30분간 유지한 후, 5질량% 수산화나트륨 수용액을 사용하여 pH를 9.0으로 하였다. 그 후, 90℃까지 승온하고, 90℃에서 3시간 유지한 후, 냉각, 여과하고, 또한 이온 교환수 중에 재분산하고, 여과, 여과액의 전기 전도도가 20μS/cm 이하로 될 때까지 반복 세정을 행한 후, 40℃의 오븐 내에서 5시간 진공 건조하고, 토너 입자를 얻었다.

[0335] · 토너 입자 100질량부

[0336] · 소수성 실리카(실리카 입자 표면을 디메틸 실리콘 오일 처리한 것, 1차 입자의 개수 평균 입경 40nm) 1.5질량부

[0337] · 소수성 산화티타늄(산화티타늄 입자 표면을 옥틸 실란으로 화학적으로 처리한 것, 1차 입자의 개수 평균 입경 20nm) 1.0질량부

[0338] 상기한 재료를 샘플 밀에 투입하고, 10000rpm으로 30초간 혼합하였다. 그 후, 눈금 45㎛의 진동체로 체를 쳐서, 토너(T-16)를 얻었다.

[0339] 얻어진, 토너(T-16)에 대하여 실시예 10과 마찬가지의 평가를 행하였다. 결과를 표 6에 나타낸다.

[0340] <비교예 7>

[0341] 비교예 7에서 사용하는 토너(T-17)에 대해서는 이하와 같이 제작하였다.

[0342] (폴리에스테르 예비중합체의 합성)

[0343] 질소 도입관, 탈수관, 교반기 및 열전대를 장비한 반응 용기에 이하의 재료를 투입하였다.

[0344] · 비스페놀 A의 에틸렌옥시드 2몰 부가물 682부

[0345] · 비스페놀 A의 프로필렌옥시드 2몰 부가물 81부

[0346] · 테레프탈산 283부

[0347] · 무수 트리멜리트산 22부

[0348] · 디부틸주석 옥시드 2부

[0349] 계속해서, 230℃에서 7시간 반응시킨 후, 10 내지 15㎜Hg에서 5시간 반응시켜서, 수산기를 갖는 폴리에스테르를 얻었다. 수산기를 갖는 폴리에스테르는, 유리 전이 온도가 54℃이었다.

[0350] 이어서, 질소 도입관, 탈수관, 교반기 및 열전대를 장비한 반응 용기 중에, 수산기를 갖는 폴리에스테르 410부, 이소포론 디이소시아네이트 89부 및 아세트산 에틸 500부를 넣고, 100℃에서 5시간 반응시켜서, 폴리에스테르 예비중합체를 얻었다.

[0351] (비결정성 폴리에스테르의 합성)

[0352] 질소 도입관, 탈수관, 교반기 및 열전대를 장비한 반응 용기에, 이하의 재료를 투입하였다.

[0353] · 비스페놀 A의 에틸 렌옥시드 2몰 부가물 290부

[0354] · 비스페놀 A의 프로 필렌옥시드 3몰 부가물 480부

[0355] · 이소프탈산 100부

[0356] · 테레프탈산 108부

[0357] · 아디프산 46부

[0358] · 디부틸주석 옥시드 2부

[0359] 계속해서, 230℃에서 10시간 반응시킨 후, 10 내지 15㎜Hg에서 5시간 반응시켰다. 이어서, 무수 트리멜리트산 30부를 첨가하고, 180℃에서 3시간 반응시키고, 비결정성 폴리에스테르를 얻었다. 비결정성 폴리에스테르는, 유리 전이 온도가 48℃이었다.

[0360] (케티민의 합성)

[0361] 교반 막대 및 온도계를 장비한 반응 용기에, 이소포론디아민 170부 및 메틸에틸케톤 75부를 넣고, 50℃에서 5시간 반응시켜서, 케티민을 얻었다. 케티민은, 아민가가 418㎎KOH/g이었다.

[0362] (수계 매체의 제조)

[0363] 교반 막대 및 온도계를 장비한 반응 용기에, 이하의 재료를 투입하였다.

[0364] · 물 683부

[0365] · 메타크릴산의 에틸 렌옥시드 부가물의 황산 에스테르의 나트륨염 엘레미놀 RS-30(산요 가세이 고교사제) 11부

[0366] · 스티렌 83부

[0367] · 메타크릴산 83부

[0368] · 아크릴산 부틸 110부

[0369] · 과황산암모늄 1부

[0370] 계속해서, 400rpm에서 15분간 교반한 후, 75℃까지 승온하여 5시간 반응시켰다. 이어서, 1질량% 과황산암모늄 수용액 30부를 첨가하고, 75℃에서 5시간 숙성하여, 수지 입자의 분산액을 얻었다. 또한, 수지 입자의 분산액의 일부를 건조시켜 수지 입자를 단리한 바, 수지 입자는, 유리 전이 온도가 72℃이었다.

[0371] 물 990부, 83부의 수지 입자의 분산액, 도데실디페닐에테르디술폰산 나트륨에 48.3질량% 수용액 엘레미놀 MON-7(산요 가세이 고교사제) 37부 및 아세트산 에틸 90부를 혼합하고, 수계 매체 1을 얻었다.

[0372] (토너의 제조)

[0373] 물 1200부, DBP 흡유량이 42mL/100mg, pH가 9.5의 카본 블랙(Printex35; 덱사제) 540부 및 1200부의 비결정성 폴리에스테르를, 헨셸 믹서(미쯔이 고잔사제)를 사용하여 혼합하였다. 얻어진 혼합물을, 2축 롤을 사용하여, 150℃에서 3시간 혼련하고, 압연 냉각한 후, 펄버라이저를 사용하여 분쇄하고, 마스터 뱃치1을 얻었다.

[0374] 교반 막대 및 온도계를 장비한 용기에, 378부의 비결정성 폴리에스테르, HNP-9(융점 75℃, 중량 평균 분자량 Mw1100, 닛본 세이로사제) 100부 및 아세트산 에틸 947부를 넣고, 80℃로 승온하고, 80℃에서 5시간 보유한 후,

1시간에 30℃까지 냉각하였다. 이어서, 500부의 마스터 뱃치1 및 아세트산 에틸 500부를 첨가한 후, 1시간 혼합하여, 혼합액을 얻었다. 얻어진 혼합액 1324부를 용기에 옮기고, 비즈 밀의 울트라 비스코 밀(아이멕스사제)을 사용하여, 송액 속도를 1kg/시, 디스크의 주변 속도를 6m/초로 하고, 입경이 0.5㎜인 지르코니아 비즈를 80체적% 충전하여, 3패스의 조건에서 분산시켰다. 이어서, 비결정성 폴리에스테르에 65질량% 아세트산 에틸 용액 1042부를 첨가하고, 비즈 밀의 울트라 비스코 밀(아이 멕스사제)을 사용하여, 상기한 조건에서 1패스하고, 분산액(1)을 얻었다.

[0375] 2L의 금속제 용기에, 100g의 결정성 폴리에스테르 수지(B-6) 및 아세트산 에틸 400g을 넣고, 75℃에서 가열 용해시킨 후, 빙수욕 중에서 27℃/분의 강온 속도로 급냉하였다. 이어서, 입경이 3㎜인 글래스 비즈 500mL을 첨가하고, 뱃치식의 샌드밀 장치(간페하피오사제)를 사용하여, 10시간 분쇄하고, 분산액(2)을 얻었다.

[0376] 680부의 분산액(1), 73.9부의 분산액(2), 109.4부의 폴리에스테르 예비중합체 및 4.6부의 케티민을 용기에 넣고, TK 호모믹서(도꾸슈 기까사제)를 사용하여, 5000rpm으로 1분간 혼합한 후, 1200부의 수계 매체1을 첨가하고, TK 호모믹서를 사용하여, 13000rpm으로 25분간 혼합하여, 유화 슬러리를 얻었다.

[0377] 교반기 및 온도계를 장비한 용기에, 유화 슬러리를 투입하고, 30℃에서 8시간 탈용제한 후, 45℃에서 4시간 숙성하고, 분산 슬러리를 얻었다.

[0378] 분산 슬러리 100부를 감압 여과하였다. 얻어진 여과 케이크에 물 100부를 첨가하고, TK 호모믹서(도꾸슈 기까사제)를 사용하여, 12000rpm에서 10분간 혼합한 후, 여과하였다. 얻어진 여과 케이크에 10질량% 수산화나트륨 수용액 100부를 첨가하고, TK 호모믹서(도꾸슈 기까사제)를 사용하여, 12000rpm에서 30분간 혼합한 후, 감압 여과하였다. 얻어진 여과 케이크에 10질량% 염산 100부를 첨가하고, TK 호모믹서(도꾸슈 기까사제)를 사용하여, 12000rpm에서 10분간 혼합한 후, 여과하였다. 얻어진 여과 케이크에 물 300부를 첨가하고, TK 호모믹서(도꾸슈 기까사제)를 사용하여, 12000rpm에서 10분간 혼합한 후, 여과하는 조작을 2회 행하였다. 얻어진 여과 케이크를, 순풍 건조기를 사용하여, 45℃에서 48시간 건조한 후, 눈금이 75㎛인 메쉬로 체치고, 토너 입자를 얻었다.

[0379] · 토너 입자 100질량부

[0380] · 개수 평균 입경이 13㎚인 소수화 처리된 실리카 0.7질량부

[0381] · 개수 평균 입경이 13㎚의 소수화 처리된 산화티타늄 0.3질량부

[0382] 상기한 재료를 헨쉘 믹서에 투입하고, 혼합하여, 토너(T-17)를 얻었다.

[0383] 얻어진, 토너(T-17)에 대하여 실시예 10과 마찬가지의 평가를 행하였다. 결과를 표 6에 나타낸다.

표 1

폴리에스테르계 수지 No	폴리에스테르(PES) 부위(※1)							비닐 중합체 부위(※2)		PES 부위/비닐 중합체 부위 (질량부)	Tg (℃)	Tm (℃)
	BPA-PO (몰부)	BPA-EO (몰부)	TPA (몰부)	IPA (몰부)	DMT (몰부)	TMA (몰부)	아크릴산 (몰부)	St (몰부)	2EHA (몰부)			
A-1	-	100.0	60.0	-	-	20.0	10.0	100	-	60/40	60.9	130.1
A-2	95.0	5.0	50.0	-	-	24.0	10.0	60	40	70/30	61.2	129.6
A-3	50.0	50.0	50.0	-	-	24.0	10.0	60	40	70/30	59.3	127.2
A-4	-	100.0	60.0	-	-	20.0	10.0	100	-	60/40	57.6	118.6
A-5	-	100.0	60.0	-	-	20.0	10.0	-	-	100/0	56.2	117.5
A-6	-	100.0	60.0	-	-	20.0	10.0	100	-	90/10	58.9	119.5
A-7	-	100.0	60.0	-	-	20.0	10.0	100	-	40/60	59.2	121.1
A-8	-	100.0	60.0	-	-	20.0	10.0	100	-	50/50	57.3	118.1
A-9	-	100.0	60.0	-	-	20.0	-	-	-	100/0	56.3	117.8
A-10	-	100.0	60.0	-	-	20.0	10.0	100	-	60/40	58.5	119.5
A-11	66.0	34.0	-	20.0	33.0	-	-	-	-	100/0	59.5	120.1
A-12	70.0	30.0	43.0	40.0	-	16.0	-	-	-	100/0	55.2	124.1
A-13	60.0	40.0	77.0	-	-	-	-	-	-	100/0	50.1	89.6

※1 표 중의 모노머의 몰부는, 알코올 성분(장쇄 모노머를 제외함)의 총량을 100몰부로 했을 때의 비율을 나타낸다.
※2 표 중의 모노머의 몰부는, 비닐계 모노머 성분의 총량을 100몰부로 했을 때의 비율을 나타낸다.

BPA-PO : 비스페놀A 프로필렌옥시드 부가물(2.2몰 부가)
BPA-EO : 비스페놀A 에틸렌옥시드 부가물(2.2몰 부가)
DSA : 무수 도데세닐숙신산
TPA : 테레프탈산
TMA : 무수 트리멜리트산
IPA : 이소프탈산
DMT : 테레프탈산 디메틸
St : 스티렌
2EHA : 아크릴산-2-에틸헥실

[0384]

표 2

폴리에스테르계 수지 No	장쇄 모노머 종류	장쇄 모노머 탄소수 (피크값)	장쇄 모노머량 (질량%) (※3)
A-1	2급 지방족 포화 알코올(1가)	70	5.0
A-2	2급 지방족 포화 알코올(1가)	70	5.0
A-3	2급 지방족 포화 알코올(1가)	70	5.0
A-4	2급 지방족 포화 알코올(1가)	70	5.0
A-5	2급 지방족 포화 알코올(1가)	70	10.0
A-6	2급 지방족 포화 알코올(1가)	102	5.0
A-7	2급 지방족 포화 알코올(1가)	103	5.0
A-8	1급 지방족 포화 알코올(1가)	25	5.0
A-9	1급 지방족 포화 알코올(1가)	24	5.0
A-10	-	-	-
A-11	무수 도데세닐숙신산	12	5.0
A-12	-	-	-
A-13	-	-	-

※3 장쇄 모노머의 첨가량은 폴리에스테르계 수지 전체에 대한 질량%

[0385]

표 3

결정성 폴리에스테르 수지 No.	알코올 성분	몰부	산 성분	몰부	흡열 피크의 피크 온도 (℃)	Mw	Mn
B-1	1,12-도데칸디올	100.0	세바신산	100.0	84.1	9500	2985
B-2	1,5-펜탄디올	40.0	테레프탈산	95.0	94.8	10152	3125
	1,6-헥산디올	60.0					
B-3	1,10-데칸디올	100.0	수베르산	93.0	52.5	9200	2650
B-4	네오펜틸글리콜	30.0	테레프탈산	95.0	97.2	65000	4256
	1,6-헥산디올	70.0					
B-5	1,9-노난디올	100.0	1,10-데칸 디카르복실산	100.0	73.2	25000	5800
B-6	1,8-옥탄디올	100.0	수베르산	100.0	61.5	9600	2685

[0386]

표 4

토너 No	폴리에스테르계 수지1	첨가량(질량부)	폴리에스테르계 수지2	첨가량(질량부)	결정성 폴리에스테르 수지	첨가량(질량부)
T-1	A-1	60.0	A-13	40.0	B-1	2.5
T-2	A-4	100.0	-	-	B-1	2.5
T-3	A-4	100.0	-	-	B-1	5.0
T-4	A-4	100.0	-	-	B-1	7.5
T-5	A-2	60.0	A-13	40.0	B-1	2.5
T-6	A-3	60.0	A-13	40.0	B-1	2.5
T-7	A-5	100.0	-	-	B-1	2.5
T-8	A-6	100.0	-	-	B-2	5.0
T-9	A-8	100.0	-	-	B-1	5.0
T-10	A-1	60.0	A-13	40.0	B-1	2.5
T-11	A-10	100.0	-	-	B-1	2.5
T-12	A-11	100.0	-	-	B-1	2.5
T-13	A-12	100.0			B-1	9.0
T-14	A-9	100.0	-	-	B-3	2.5
T-15	A-7	100.0	-	-	B-4	2.5

[0387]

표 5

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
토너 No		T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8	T-9	T-10
결정성 폴리에스테르 수지 유래의 피크	토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열 피크의 피크 온도(℃)	76.7	75.3	76.5	76.7	75.6	76.6	75.3	94.3	76.3	75.6
	리버싱 히트 플로우에 있어서의 흡열량 비율(%)	23.4	25.6	22.5	20.5	23.7	21.2	29.2	26.5	22.1	26.5
	토탈 히트 플로우 흡열량ΔH1(J/g)	1.40	1.42	2.60	3.95	1.32	1.46	1.42	2.90	5.00	1.40
55℃/3일 보존성		A	A	A	B	A	A	A	A	B	A
방치전 정착성 (상단:랭크) (하단:값)	상온 상온	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A
		2.5%	2.6%	3.1%	2.8%	2.9%	3.3%	3.3%	3.5%	8.9%	3.6%
방치전 정착성 (상단:랭크) (하단:값)	저온 저온	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A
		3.2%	3.1%	3.5%	3.3%	3.1%	3.2%	5.9%	3.7%	9.2%	4.2%
방치후 정착성 (상단:랭크) (하단:값)	상온 상온	A	A	A	B	A	A	A	A	B	A
		2.9%	2.9%	3.3%	5.5%	3.3%	3.4%	3.9%	3.9%	9.1%	4.1%
ΔTg(℃)		1.1	0.9	1.3	1.2	1.1	2.1	0.9	1.3	1.9	1.1
현상성 평가 결과(고온 고습) (상단:랭크) (하단:값)		A	A	A	B	A	A	B	A	A	A
		2.5%	2.3%	2.4%	3.5%	2.6%	2.3%	4.2%	2.3%	2.8%	2.7%
현상성 평가 결과(저온 저습) (상단:랭크) (하단:값)		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		2.1%	1.8%	2.1%	2.8%	2.4%	2.1%	2.1%	2.1%	2.6%	2.6%

[0388]

표 6

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
토너 No		T-11	T-12	T-13	T-14	T-15	T-16	T-17
결정성 폴리에스테르 수지 유래의 피크	토탈 히트 플로우에 있어서의 흡열 피크의 피크 온도(℃)	79.3	76.7	75.6	51.2	99.5	65.4	58.6
	리버싱 히트 플로우에 있어서의 흡열량 비율(%)	19.4	18.6	23.4	19.5	25.3	16.19	13.1
	토탈 히트 플로우 흡열량ΔH1(J/g)	0.74	0.90	7.52	1.60	1.50	4.06	12.04
55℃/3일 보존성		A	A	C	D	A	C	C
방치전 정착성 (상단:랭크) (하단:값)	상온 상온	A	A	C	A	C	A	A
		4.2%	4.5%	13.5%	3.9%	12.6%	4.4%	4.2%
방치전 정착성 (상단:랭크) (하단:값)	저온 저온	A	A	D	A	D	A	A
		4.8%	4.6%	15.9%	4.3%	15.3%	4.8%	4.6%
방치후 정착성 (상단:랭크) (하단:값)	상온 상온	D	D	C	D	C	D	D
		15.6%	15.3%	14.2%	15.9%	13.1%	15.4%	15.7%
ΔTg(℃)		5.3	7.1	1.3	5.2	1.4	6.5	5.9
현상성 평가 결과 (고온 고습) (상단:랭크) (하단:값)		A	B	C	B	A	B	B
		2.3%	3.6%	6.3%	3.3%	2.8%	4.2%	5.3%
현상성 평가 결과(저온 저습) (상단:랭크) (하단:값)		A	A	A	A	A	A	A
		2.1%	2.8%	2.9%	2.6%	2.1%	2.9%	2.9%

[0389]

[0390] 예시적 실시예들로 본 발명을 설명하였지만, 개시된 예시적 실시예들로 본 발명이 한정되는 것은 아니라는 것을 이해하여야 한다. 이하의 청구범위는 이러한 모든 변형, 등가 구조 및 기능들이 포함되도록 최광의로 해석되어야 한다.