

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 2월 7일 (07.02.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/019014 A2

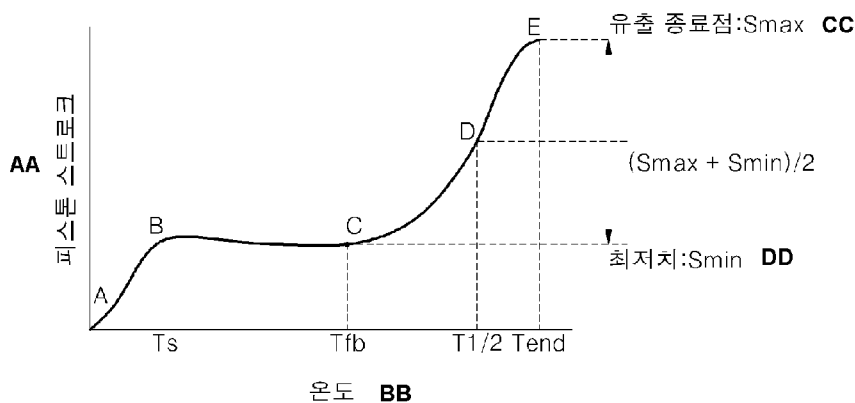
- (51) 국제특허분류: G03G 9/087 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/005906
- (22) 국제출원일: 2012년 7월 25일 (25.07.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2011-0077844 2011년 8월 4일 (04.08.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **삼성정밀화학(주) (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.)** [KR/KR]; 680-090 울산시 남구 여천동 190 번지, Ulsan (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **김성열 (KIM, Sung Yul)** [KR/KR]; 305-728 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 105-1102, Daejeon (KR). **김진영 (KIM, Jin Young)** [KR/KR]; 305-390 대전광역시 유성구 전민동 348-10, Daejeon (KR). **김보영 (KIM, Bo Young)** [KR/KR]; 135-010 서울시 강남구 논현동 272-12, Seoul (KR). **김동원 (KIM, Dong Won)** [KR/KR]; 305-792 대전광역시 유성구 용산동 대덕테크노밸리 12 단지아파트 1208-303, Daejeon (KR). **박무언 (PARK, Moo Eon)** [KR/KR]; 137-071 서울시 서초구 서초 1동 1444-8, 401호, Seoul (KR). **김성순 (KIM, Sung Soon)** [KR/KR]; 423-739 경기도 광명시 철산 3동 한신아파트 108-2001, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **리엔목특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS)**; 135-971 서울시 강남구 언주로 30길 13, 12F (도곡동, 대림아크로텔), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING TONER

(54) 발명의 명칭 : 토너의 제조방법

[Fig. 1]



AA ... Piston stroke
 BB ... Temperature
 CC ... Outflow end point: Smax
 DD ... Minimum value: Smin

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a toner. The method of the present invention can prepare toner particles having excellent fixability, gloss, chargeability, and superior image quality by controlling the zeta potential value and the particle distribution of a polyester resin dispersion.

(57) 요약서: 토너의 제조방법이 개시된다. 본 발명의 토너의 제조 방법에서는 폴리에스테르 수지 분산액의 제타 전위 값 및 입도 분포를 조절함으로써 정착성, 광택성, 대전성이 뛰어나고 화상 품질이 우수한 토너 입자를 제조할 수 있다.

WO 2013/019014 A2

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **공개:**

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 토너의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 토너의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 균일한 입도분포를 가지고 정착성, 투명성 및 광택성이 뛰어난 토너의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 토너는 결착 수지로 작용하는 열가소성 수지에 착색제, 이형제 등을 첨가함으로써 제조된다. 또한, 토너에 유동성을 부여하거나 대전제어 또는 클리닝성 등의 물성을 향상시키기 위하여, 실리카나 산화티탄 등의 무기 금속 미분말이 외첨제로서 토너에 첨가될 수 있다. 이러한 토너의 제조방법으로는 분쇄법 등의 물리적인 방법과 현탁중합법 및 유화응집법 등의 화학적인 방법이 있다.
- [3] 상기 화학적인 방법들 중 유화응집에 의한 토너 제조 방법은 라디칼 중합을 수반하기 때문에, 결착 수지로 비닐계 수지만이 사용될 수 있다. 그러나 이 경우 중합이 완전히 종결되기 어려워 미반응 단량체, 계면활성제 등이 토너 입자내에 잔존하게 되어 토너 입자의 전하 특성이 저하되거나, 인쇄시 휘발성 유기 화합물(VOC)로 인한 불쾌한 냄새가 문제가 된다.
- [4] 한편, 현탁중합에 의한 토너의 제조 방법에서는 스티렌-아크릴레이트 단량체와 저분자량 폴리에스테르 수지를 함께 혼합하는 방법으로 토너를 제조하는데, 이 또한 미반응 단량체가 토너에 잔존하게 되고, 결착 수지를 용해시키기 위한 유기 용매가 고분자 입자 내부에 존재하여 잔류 VOC 함량이 많은 문제점이 있다. 뿐만 아니라 상기 폴리에스테르 수지 표면에 카르복시기가 존재하므로 응집제를 이용한 응집 과정에서 사용되는 응집제의 함량 및 종류에 따라 응집력이 달라져 응집과정 및 합일과정에서 입자의 급성장 및 저성장을 초래할 수 있는 소지가 있어 공정상 세심한 주의가 필요하다.
- [5] 폴리에스테르 수지는 스티렌-아크릴계 공중합체 수지와 같은 비닐계 수지보다 향상된 안료 분산성, 우수한 투명성, 낮은 정착 온도, 좁은 범위의 유리전이온도 등의 장점을 가지기 때문에 고속 프린터용 또는 컬러 프린터용 토너의 결착 수지로 적합하다.
- [6] 폴리에스테르 수지를 결착 수지로 이용한 토너의 제조 방법으로는 폴리에스테르 수지 분산액, 착색제 분산액 및 왁스 분산액의 혼합액에 다양한 가수의 금속이온들(Polyaluminum chloride;PAC, Polysilicato-iron;PSI, Zn-acetate, MgCl₂, CaCl₂, NaCl, KCl 등)을 응집제로 사용하여 토너 입자를 응집시킨 다음 응집 고정/합일(freezing/coalescence) 과정을 거쳐 토너 입자를 제조하는 방법이 있다.

- [7] 응집법에 따라 토너를 제조하는 경우, 공정 단계별 제타 전위(zeta potential) 값을 제어하여, 원료 입자의 분산안정성을 부여하고 응집 공정 및 응집 고정 공정을 제어하고, 최종 토너 입자의 물성 등에 영향을 미칠 수 있다.
- [8] US2010/0159386는 공정 단계별 제타 전위 조절을 통한 공정 제어 결과를 보여 주는데, 여기에 개시된 토너 제조 방법은 먼저 결착 수지 및 착색제를 함유한 과립 혼합물을 수성 매질과 혼합하여 토너 재료 분산액을 만든 다음, 물리적인 미세 분쇄(fine pulverization) 공정으로 크기가 500nm인 입자들을 함유한 분산액을 제조한 다음 이를 응집하는 단계를 포함한다. 이 경우, 분산된 입자의 크기가 커서 반데르발스력(van der waal's force)으로 인한 인력이 크게 작용하여 DLVO 이론에 의하면 높은 수준의 전기적 반발(electric repulsion)이 존재해야 분산안정성이 유지되기 때문에, 많은 양(고형분 대비 4% 이상)의 계면활성제가 첨가되어야 넓은 pH 영역에서 분산안정성이 유지된다. 이를 위해 분산액의 제타 전위가 -30mV 보다 훨씬 낮게 형성되며, 응집제를 넣은 이후에도 -25mV보다 더 낮게 형성된다. 이와 같이 제조된 토너의 경우 토너 덩어리의 분쇄물을 다시 응집하였기 때문에 토너입자의 구조 제어가 불가능하며, 다가의 응집제를 과량 사용하기 때문에 낮은 pH에서 응집을 진행하여야 하고, 응집 고정 공정을 위해 과량의 첨가물을 넣어 주어야 한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 따라서 본 발명은 폴리에스테르 수지를 결착 수지로 사용하는 토너의 제조 방법에 있어, 입도 분포가 균일하고 광택성, 정착성 및 대전성이 우수하고 화상 품질이 뛰어난 토너의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [10] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은,
- [11] 폴리에스테르 수지 분산액, 착색제 분산액 및 왁스 분산액의 혼합액을 제조하는 단계;
- [12] 상기 혼합액에 응집제를 첨가하여 토너 입자를 응집시키는 단계; 및
- [13] 상기 응집된 토너 입자를 함입하는 단계를 포함하는 토너의 제조 방법에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지 분산액은 제타 전위가 -10 내지 -20mV이고, 분산액 중 수지 입자의 평균 입경이 100 내지 300nm이고, 80% 스펠값($(d_{90}-d_{10})/d_{50}$)이 0.20 미만인 것을 특징으로 하는 제조 방법이 제공된다.
- [14] 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 폴리에스테르 수지의 중량평균분자량이 10,000 내지 50,000, 수평균분자량이 4,000 내지 10,000, PDI가 4 내지 20, MP가 5,000 내지 10,000일 수 있다.
- [15] 본 발명의 다른 구현예에 따르면 상기 폴리에스테르 수지는 산가가 10 내지 20mgKOH/g일 수 있다.
- [16] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면 상기 폴리에스테르 수지 분산액은 고형분

함량이 20중량% 내지 45중량%일 수 있다.

발명의 효과

- [17] 본 발명의 제조 방법에 의하면, 입도 분포가 균일하고 광택성, 대전성 및 정착성이 우수하고 화상 품질이 뛰어난 토너 입자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 일정 하중 압출형 세관식 레오미터를 이용하여 승온법에 의한 시료의 유동 곡선의 일 실시예를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [19] 이하에서는 본 발명의 바람직한 구현예에 관하여 상세히 설명한다.
- [20] 본 발명의 일 측면에 따른 토너의 제조 방법은 폴리에스테르 수지 분산액, 착색제 분산액 및 왁스 분산액의 혼합액을 제조하는 단계;
- [21] 상기 혼합액에 응집제를 첨가하여 토너 입자를 응집시키는 단계; 및
- [22] 상기 응집된 토너 입자를 합일하는 단계를 포함하는 토너의 제조 방법에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지 분산액은 제타 전위가 -10 내지 -20mV이고, 분산액 중 수지 입자의 평균 입경이 100 내지 300nm이고, 80% 스펠값이 0.20 미만의 제조 방법이 제공된다. 여기서 d10, d50, d90은 입자의 누적분포에서 최고 큰 값에 대하여 각각 10%, 50%, 90%에 해당하는 입자 크기 값을 의미한다.
- [23] 폴리에스테르 수지 분산액의 제타 전위가 일정한 범위 즉, -10 내지 -20 mV이고, 분산액 중 수지 입자의 평균 입경이 100~300nm이고, 80% 스펠값이 0.2 미만의 좁은 입도를 가질 경우 다양한 가수의 양이온을 포함하는 응집제를 사용하여 입도 분포가 좁고 균일한 토너를 안정하게 제조할 수 있다.
- [24] 제타 전위값이 -10mV보다 크거나 평균 입경이 100nm보다 작을 경우, 폴리에스테르 수지 분산액의 안정성이 떨어져 토너의 보존성이 나쁘거나, 분산액의 입자 크기가 너무 작아 반응액의 점도 제어가 불가능해질 수 있다. 제타 전위값이 -20mV보다 작거나 평균 입경이 300nm보다 클 경우, 분산액의 안정성이 너무 높아 입자의 응집이 어렵고, 분산액의 입자 크기가 너무 커 토너 입자의 구조 및 형상제어가 어려울 수 있다. 또한 80% 스펠값이 0.2 이상일 경우 분산 입자간의 분포 편차가 커서 응집제어가 어려우며, 토너입자가 균일하게 만들어 지지 않을 수 있다.
- [25] 제타 전위, 평균 입경 및 80% 스펠값이 상기 범위내에 드는 폴리에스테르 수지 분산액을 사용하여 토너를 제조할 경우 응집/합일 공정 중 코어/셸과 같은 토너의 구조 제어 및 형상 제어가 가능하여 해상도, 대전량, 유동성 및 정착성이 우수한 토너를 제조할 수 있다.
- [26] 상기한 바와 같은 폴리에스테르 수지 분산액의 제타 전위, 평균 입경 및 스펠값은 분산액 제조시 사용하는 계면활성제, 분산안정제의 종류, 수지의 산가 등을 조절하여 원하는 값을 얻을 수 있다.
- [27] 상기 토너의 제조 방법은 합일된 토너 입자를 세척 및 건조시키는 단계를 더

포함할 수 있다.

- [28] 상기 토너의 제조 방법을 보다 구체적으로 설명하기 위하여, 크게 (A) 분산액 제조 공정, (B) 응집 공정, (C) 응집 고정 및 합일 공정, 및 (D) 세척 및 건조 공정으로 나누어 이하에서 설명하기로 한다.
- [29] (A) 분산액 제조 공정
- [30] 분산액 제조 공정은 크게 3가지로 구분할 수 있다. 즉, 폴리에스테르 수지 분산액 제조, 착색제 분산액 제조, 및 왁스 분산액 제조를 포함한다.
- [31] 폴리에스테르 수지 분산액은 분산안정제, 계면활성제, 극성 용매 및 상기 극성 용매와 불혼화성인 유기 용매의 혼합물을 교반하여 용매 에멀전을 제조하는 단계; 상기 용매 에멀전에 폴리에스테르 수지를 첨가한 다음 가열하여 유기 용매를 제거하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [32] 본 발명에서는 폴리에스테르 수지를 분산안정제가 들어있는 극성 용매에 넣어서 분산하므로 안정한 분산액 제조가 가능하다. 이 때 폴리에스테르 수지 말단은 분산안정제에 의해 이온화되어 안정한 분산 상태를 이루게 된다.
- [33] 상기 극성 용매로는 물, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 아세토니트릴, 아세톤, 에틸아세테이트 등이 있으며, 물이 가장 바람직하다. 상기 극성 용매는 폴리에스테르 수지 100중량부 당 100 내지 400중량부의 양으로 사용될 수 있다.
- [34] 본 발명에 사용되는 폴리에스테르 수지는 유리전이온도가 60°C 내지 70°C일 수 있다. 또한 상기 폴리에스테르 수지는 중량평균분자량이 10,000 내지 50,000, 수평균분자량이 4,000 내지 10,000, PDI가 4 내지 20, 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 피크분자량(Mp; Max Peak Position)이 5,000 내지 10,000, 일정 하중 압출형 세관식 레오미터에 의해 측정된 T1/2 값이 100 내지 160 일 수 있다.
- [35] 상기한 일정 하중 압출형 세관식 레오미터는 수지 등의 열적 특성, 점도 특성 등의 성능을 간편히 측정하는 수단으로서, 용융물이 세관을 통과할 때의 점성 저항을 측정하는 것이다. 예를 들면 시마즈세이사쿠쇼 제조의 플로우테스터 CFT-500을 들 수 있다. 이 장치를 사용한 승온법에 의한 측정은 시험 시간의 경과에 따라 일정한 비율로 승온하면서 시험하는 것으로, 시료가 고체역으로부터 전이역, 고무상 탄성역을 거쳐 유동역에 도달하기까지의 과정을 연속적으로 측정할 수 있다. 이 장치에 의해 유동역에서의 각 온도의 전단 속도, 점도를 간편히 측정할 수 있다.
- [36] 승온법에 의한 유동 곡선을 도 1에 나타내었다.
- [37] AB 영역(연화곡선)은 시료가 압축 가중을 받아 변형되어 내부 공극이 점차로 감소되어 가는 단계를 나타낸다.
- [38] B 점은 내부 공극이 소실되어 불균일한 응력 분포를 가진 채 외관이 균일한 1개의 투명체 또는 상이 되는 온도이며, 고체역으로부터 전이역으로의 변곡점을 나타낸다. 이 온도를 연화온도(Ts)로 정의한다.
- [39] BC 영역(정지곡선)은 유한한 시간내에서는 피스톤의 위치에 명료한 변화가 없으며, 또한 다이로부터 시료가 유출되기 시작하기까지의 영역을 나타내고,

- 시료의 고무상 탄성역을 포함한다. 결정성 고분자의 경우는 이 영역이 짧고, 연화온도는 후술하는 유출개시온도에 가까운 값을 나타낸다.
- [40] C 점은 점도의 저하에 의해 플로우미터의 다이로부터 시료가 유출되기 시작하는 온도를 나타내고, 이 온도를 유출개시온도(Tfb)로 정의한다.
- [41] CDE 영역(유출곡선)은 다이로부터 시료가 유출되는 영역을 나타내고 불가역적인 점성 유동이 주로 이루어진다.
- [42] 1/2법에 의한 용융온도 ($T_{1/2}$)는 유출곡선의 유출개시온도(Tfb)와 유출종료온도(Tend) 사이의 플로우미터의 피스톤 스트로크의 1/2 점의 온도를 나타낸 것이다.
- [43] 본 발명에 있어서, 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에서의 피크 분자량(Mp)이란, GPC 측정으로 얻어진 용출 곡선의 피크치로부터 구한 분자량이다. GPC 측정의 측정 조건은, 이하와 같다.
- [44] 장치 : 도요소다공업(주) 제품, HLC8020
- [45] 컬럼 : 도요소다공업(주) 제품, TSKgelGMHXL(컬럼 사이즈 : 7.8mm(ID)×30.0cm(L))을 3열 직렬로 연결한 것
- [46] 오븐 온도 : 40°C
- [47] 용리액 : THF
- [48] 얻어진 용출 곡선의 피크치에 상당하는 유지 시간으로부터, 표준 폴리스티렌을 이용하여 검량선을 작성하여, 피크 분자량(Mp)을 구했다.
- [49] 검량선 작성용의 표준 폴리스티렌 시료로서는, 도요소다공업(주) 제품 TSK standard, A-500(분자량 5.0×10^2), A-2500(분자량 2.74×10^3), F-2(분자량 1.96×10^4), F-20(분자량 1.9×10^5), F-40(분자량 3.55×10^5), F-80(분자량 7.06×10^5), F-128(분자량 1.09×10^6), F-288(분자량 2.89×10^6), F-700(분자량 6.77×10^6), F-2000(분자량 2.0×10^7)을 이용했다.
- [50] 또, 용출 곡선의 피크치란, 용출 곡선이 극대를 나타내는 점이며, 극대치가 2점 이상 있는 경우는, 용출 곡선이 최대치를 부여하는 점이다. 용리액에 대해서는, 특별히 제한되지 않고, THF 이외에도 폴리에스테르 수지를 용해시키는 용매, 에컨대, 클로로포름 등을 사용하는 것도 가능하다.
- [51] 한편, 폴리에스테르 수지의 PDI 값은 특별히 제한되지 않으나 상기 범위내에 있으므로써 얻어지는 토너의 정착성이 좋아질 수 있다.
- [52] 또한 상기 폴리에스테르 수지는 산가가 특별히 제한되지 않는으나 10 내지 20mgKOH/g 인 것이 바람직할 수 있다.
- [53] 상기 분산안정제로는 1가 금속의 무기 염기를 사용할 수 있으며, NaOH, LiOH, KOH 등이 있다.
- [54] 상기 폴리에스테르 수지는 산 성분과 알코올 성분을 중축합하여 제조될 수 있고, 산 성분에 주로 다가 카르복시산을 이용하고, 알코올 성분에 주로 다가 알코올류를 이용하여 폴리에스테르 수지를 제조한다.
- [55] 다가 알코올 성분으로는, 구체적으로,

폴리옥시에틸렌-(2,0)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
 폴리옥시프로필렌-(2,0)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
 폴리옥시프로필렌-(2,2)-폴리옥시에틸렌-(2,0)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
 폴리옥시에틸렌-(2,3)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
 폴리옥시프로필렌-(6)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
 폴리옥시프로필렌-(2,3)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
 폴리옥시프로필렌-(2,4)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
 폴리옥시프로필렌-(3,3)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
 폴리옥시에틸렌-(6)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 에틸렌 글리콜,
 1,3-프로필렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 1,3-부틸렌
 글리콜, 글리세롤, 및 폴리옥시프로필렌 등이 있다. 다가 카르복실산
 성분으로는, 구체적으로, 폴리에스테르 수지 제조에 통상적으로 사용되는
 방향족 다가산 및/또는 이의 알킬 에스테르를 포함한다. 이와 같은 방향족
 다가산으로는 테레프탈산, 이소프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산,
 1,2,4-사이클로헥산트리카르복실산, 2,5,7-나프탈렌트리카르복실산,
 1,2,4-나프탈렌트리카르복실산, 1,2,5-헥산트리카르복실산,
 1,2,7,8-옥탄테트라카르복실산 등 및/또는 이들 카르복실산의 알킬 에스테르가
 있으며, 이때 알킬기로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸기 등을 들 수 있다. 상기
 방향족 다가산 및/또는 이의 알킬 에스테르는 단독으로 또는 두 가지 이상이
 배합된 형태로 사용될 수 있다.

- [56] 상기 폴리에스테르 수지 분산액에 사용되는 유기 용매로는 디메틸에테르,
 디에틸에테르, 1,1-디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 디클로로메탄, 및
 클로로포름으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나,
 반드시 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [57] 상기 폴리에스테르 수지 분산액에 사용되는 계면활성제는 폴리에스테르 수지
 100중량부에 대하여 0.4 내지 3.0중량부, 유기 용매는 15 내지 200중량부의
 양으로 사용하는 것이 바람직하다.
- [58] 분산안정제는 폴리에스테르 수지 100중량부당 0.4 내지 1.0중량부의 양으로
 사용하는 것이 바람직하다.
- [59] 상기 폴리에스테르 수지 분산액은 고형분 함량이 23중량% 내지 45중량%일 수
 있다.
- [60] 폴리에스테르 수지 분산액의 제타 전위는 측정 방법에 특별한 제한이 있는
 것은 아니다. 예를 들어 ZEECOM(Microtech Niton Co., Ltd.제)을 사용하여 셀
 위치를 15mm, 전압을 70V로 설정하고 200개의 입자를 랜덤하게 측정하여
 평균값의 제타 전위를 구할 수 있다.
- [61] 종래의 중합 토너 제조 방법에서는 토너의 제조 공정 중 응집 단계, 응집 고정
 (freezing), 및 합일 단계에서의 반응액의 제타 전위 값의 크기를 조절하거나, 제타
 전위 값의 부호를 변경함으로써 입도 분포가 좁은 토너 입자를 제조하였으며, 이

경우 입자의 구조제어를 통한 품질 확보가 불가능하다. 그러나 본 발명에서는 원료의 90%에 해당하는 폴리에스테르 수지 분산액의 제타 전위, 평균 입경 및 80% 스펜값을 제어하여 수지 분산액의 안정성을 향상시킴으로써 결과적으로 토너 입자의 물성을 향상시킬 수 있다. 또한 수지 분산액의 분산안정성이 향상됨으로써 코어/셸 구조를 갖는 토너 입자의 구조 제어가 용이해진다.

- [62] 상기 착색제 분산액은 착색제를 계면활성제 등의 분산제를 이용하여 물에 분산하거나, 유기 용매를 이용하여 분산하여도 좋다. 물에 분산할 경우에 분산제로는 음이온계 계면활성제 및 비이온성 계면활성제가 바람직하고, 음이온계 계면활성제가 더욱 바람직하다. 분산제를 이용함으로써 안료를 물에 분산시키는 것이 용이해지고, 토너 중 안료의 분산 입경을 작게 할 수 있어 보다 우수한 특성을 가진 토너를 제조할 수 있다. 불필요한 분산제는 후속하는 세척 공정에 의하여 제거할 수 있다.
- [63] 유기 용매를 이용하여 착색제를 분산할 경우에는 안료와 폴리에스테르 수지를 혼련해 놓은 마스터 배치를 사용하여 분산액을 제조한다. 구체적으로는, 볼 밀에 마스터 배치와 유기 용매를 넣고 약 24시간 밀링한 후에, 이 혼합액을 계면활성제와 분산안정제가 들어 있는 물에 첨가하면 마스터 배치 안료 분산액을 얻을 수 있다. 또한 폴리에스테르 수지 분산액을 제조하는 방법과 동일한 방법을 사용하여 분산하여도 좋다. 이 때 사용되는 분산안정제는 폴리에스테르 수지 분산액 제조시 사용되는 NaOH와 같은 분산안정제를 사용할 수 있다.
- [64] 착색제로는 상업적으로 흔히 사용되는 안료인 블랙 안료, 시안 안료, 마젠타 안료, 옐로우 안료 및 이들의 혼합물 중에서 적절히 선택되어 사용될 수 있다.
- [65] 상기 착색제의 함량은 토너를 착색하여 현상에 의해 가시화상을 형성하기에 충분한 정도이면 되는데, 예컨대 폴리에스테르 수지 100중량부를 기준으로 하여 3 내지 15중량부인 것이 바람직하다. 상기 함량이 3중량부 미만이면 착색효과가 불충분할 수 있고, 15중량부를 초과하면 토너의 전기저항이 낮아지기 때문에 충분한 마찰 대전량을 얻을 수 없어 오염을 발생시킬 수 있다.
- [66] 왁스 분산액은 천연 또는 합성 왁스를 물에 분산하거나, 유기 용매에 분산하여 제조할 수 있다.
- [67] 왁스는 공지의 왁스를 이용할 수 있다. 예를 들면, 카르나우바 왁스, 라이스 왁스 등의 천연 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 폴리에틸렌 왁스 등의 합성 왁스, 몬탄 왁스 등의 석유계 왁스, 알코올계 왁스 및 에스테르계 왁스 등을 들 수 있다. 왁스는 1종을 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [68] 왁스를 물에 분산하는 경우, 계면활성제나 분산안정제를 사용하고, 고압 또는 고속의 호모제나이저 등과 같은 분산기를 이용하여 분산하여 분산액을 얻는다. 왁스를 유기 용매에 분산하는 경우, 폴리에스테르 수지 분산액 제조의 경우와 동일한 방법으로 분산할 수 있다. 즉, 계면활성제와 분산안정제가 들어있는 물에 유기 용매를 투입하여 용매 에멀전을 제조하고, 왁스를 고체 상태로 투입하여

분산액을 제조한다. 왁스 함유량은 폴리에스테르 수지 100중량부에 대하여 0.5~20중량부가 바람직하고, 1~10중량부가 더욱 바람직하다.

[69]

[70] (B) 응집 공정

[71] 상기 분산액 제조 공정에서 제조한 각 분산액을 혼합한 다음 교반하면서 응집제와 산을 첨가하여 토너 입자를 응집하게 된다. 응집 공정은 상온에서 행해지는 것이 바람직하지만, 폴리에스테르 수지의 유리전이온도(Tg) 부근까지 가열해도 상관없으며, 교반기를 이용하고 기계적인 전단력에 의해서 각 분산액의 혼합액을 교반하는 것이 입경 및 형상이 균일한 입자 상태로 응집물을 형성할 수 있다.

[72] 상기 응집제로 사용되는 1가 금속의 무기염으로는 NaCl 또는 KCl일 수 있다.

[73] 상기 응집제의 사용량은 응집 단계 반응액의 총 고형분 함량 기준으로 0.3 내지 5중량%, 바람직하게는 0.5 내지 3중량%이다. 응집제의 사용량이 0.3중량%보다 적으면 응집이 일어나지 않을 수 있고, 5중량%보다 많으면 응집 입자가 너무 커질 수 있다.

[74] 응집 공정에서 산을 첨가하여 pH를 조절할 수 있고, 바람직한 pH는 4.5 내지 6.5일 수 있다.

[75] 상기 응집 단계는 40 내지 60°C의 온도에서 반응액을 1.0 내지 7.0m/sec로 교반하여 행해질 수 있다.

[76] 본 발명에서는 응집제로 1가 금속의 무기염을 사용함으로써 폴리에스테르 수지 분산액 제조시 분산안정제로 사용된 1가 금속의 무기 염기에서 유래하는 1가 금속이온이 응집제 보조 역할을 할 수 있어 적은 양의 응집제를 사용하여서도 뛰어난 응집 효과를 얻을 수 있다.

[77]

[78] (C) 응집 고정 및 합일 공정

[79] 응집을 고정하기 위해(freezing) 상기 반응액의 온도는 유지하고 pH를 10으로 상승시킨다.

[80] 이 때 pH를 상승시키기 위해서, NaOH, KOH 또는 LiOH와 같은 무기염기를 첨가한다.

[81] 그런 다음 토너 입자를 포함하는 혼합액을 가열하여 응집된 토너 입자의 입경 및 형상을 균일화한다. 폴리에스테르 수지의 유리전이온도(Tg) 이상의 온도로 가열하여 입경이 1~20 μ m이 되도록 조절하는 것이 바람직하고, 이것에 의해서 입경 및 형상이 거의 균일한 토너 입자를 얻을 수 있다.

[82] 폴리에스테르 수지의 유리전이온도(Tg) 이상의 온도로 가열하여 입자의 표면성 등을 개선할 수 있는데, 폴리에스테르 수지의 유리전이온도(Tg) 이상의 온도로 가열하기 전에 폴리에스테르 수지 분산액이나 폴리스티렌 부틸아크릴레이트 라텍스를 투입하여 응집 공정에서 생성된 토너 입자를 한 번 감싸는 역할을 하여 내부에 들어 있는 안료나 왁스가 밖으로 나오는 것을

방지하며 토너를 단단하게 만들어 줄 수 있다. 이 때 추가로 넣어주는 폴리에스테르 수지 분산액이나 폴리스티렌 부틸아크릴레이트 라텍스는 이전 단계에서 사용하는 폴리에스테르 수지 분산액과 같은 물성(Tg, 분자량)을 갖는 수지 분산액을 사용하여도 되며, Tg와 분자량이 더 높은 것을 사용하여도 된다. Tg와 분자량이 더 높은 것을 사용할 때 Tg는 60~85°C이며, 분자량은 10,000에서 300,000 인 것이 바람직하다. 이렇게 추가로 투입하는 수지 분산액으로 응집단계에서 생성된 토너 입자를 감싸는 중에 입자 크기가 커질 수 있는데 이를 방지하기 위해서 계면활성제를 첨가하거나 pH를 조절하고, 폴리에스테르 수지의 유리전이온도 이상의 온도로 승온하여 합일 공정을 진행할 수 있다.

[83]

[84] (D) 세척 및 건조 공정

[85] 상기 합일 공정에서 얻은 토너 입자를 물로 세척하고 건조하는 단계이다. 이 공정에서는 토너를 포함하는 혼합액을 실온까지 냉각하고, 혼합액을 여과하고, 여과액을 제거하고 토너를 물로 세척한다. 세척에는 전도도가 10 μ S/cm 이하인 순수한 물을 이용하는 것이 바람직하고, 토너를 세척한 여과액이 전도도가 50 μ S/cm 이하가 될 때까지 토너를 세척하는 것이 바람직하다. 순수한 물을 이용한 토너의 세척은 뱃치식도 좋고 연속적으로 진행해도 좋다. 순수한 물을 이용한 토너의 세척은 토너의 대전성에 영향을 줄 수 있는 불순물 및 응집에 관여하지 않는 불필요한 응집제 등 토너 성분 이외의 불필요한 성분을 제거하기 위해 행해진다.

[86] 상기 세척 단계 후 얻어진 토너를 유동층 건조기, 플래시 젯 건조기 등을 이용하여 건조한다.

[87] 또한 건조하여 얻어진 토너에 원하는 외침제를 추가하여도 좋다.

[88] 이하, 실시예들을 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이러한 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

[89]

[90] 제조예 1: 폴리에스테르 수지의 합성

[91] 교반기, 질소 가스 도입구, 온도계 및 냉각기가 설치된 3L 반응기를 열매체인 오일조내에 설치하였다. 이렇게 설치된 반응기 내에 테레프탈산 45g, 이소프탈산 39g, 1,2-프로필렌글리콜 75g, 트리멜리트산 3g을 투입하고, 촉매로서 디부틸주석옥사이드를 단량체 전체 무게에 대해 500ppm 투입하였다. 반응기를 150rpm으로 교반하면서 온도를 150°C까지 승온하였다. 6시간동안 반응을 진행하고 220°C까지 온도를 승온하고, 부반응물의 제거를 위해 반응기를 0.1torr로 감압하고, 동일 압력 조건에서 15시간동안 반응을 진행하여 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[92] 이 때 얻어진 폴리에스테르 수지의 산가는 13mgKOH/g이고, 중량평균분자량 28,000, 수평균분자량은 6,000, Mp값이 7,000, PDI가 8.0, 유리전이온도가 65°C, T1/2 값이 125°C로 측정되었다.

[93]

[94] 유리전이온도(Tg, °C) 측정

[95] 시차주사열량계(Netzsch사 제품)를 사용하여, 시료를 10°C/분의 가열 속도로 20°C에서 200°C까지 승온시킨 후, 20°C/분의 냉각 속도로 10°C까지 급냉시킨 다음, 다시 10°C/분의 가열 속도로 승온시켜 측정하였다.

[96]

[97] 산가 측정

[98] 산가(mgKOH/g)는 수지를 디클로로메탄에 용해시킨 후 냉각시켜, 0.1N KOH 메틸알콜 용액으로 적정하여 측정하였다.

[99]

[100] 중량평균분자량, 수평균분자량, Mp 및 PDI 측정

[101] 폴리스티렌(Polystyrene) 기준시료를 사용한 검량선을 이용하여 GPC(gel permeation chromatography)에 의해 절착 수지의 중량평균분자량, 수평균분자량, Mp 및 PDI 값을 측정하였다.

[102]

GPC법에 의해, 얻어진 용출 곡선의 피크치에 해당하는 유지 시간으로부터, 피크 분자량(Mp)을 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구했다. 또, 용출 곡선의 피크치란, 용출 곡선이 극대치를 나타내는 점이며, 극대치가 2점 이상 있는 경우는, 용출 곡선의 최대치를 부여하는 점이다. 또한, 피크 분자량의 위치에 있어서의 GPC 곡선의 신호강도 I(Mp), 분자량 10만의 위치에 있어서의 GPC 곡선의 신호 강도 I(M100000)란, 각각, 피크 분자량의 위치에 있어서의 신호 강도와 베이스라인의 신호 강도의 차이, 분자량 10만의 위치에 있어서의 신호 강도와 베이스라인의 신호 강도의 차이이며, 전위(mV)로 나타낸 것이다.

[103]

장치 : 도요소다공업(주) 제품, HLC8020

[104]

컬럼 : 도요소다공업(주) 제품, TSKgelGMHXL(컬럼 사이즈 : 7.8mm(ID)×30.0cm(L))을 3열 직렬로 연결한 것

[105]

오븐 온도 : 40°C

[106]

용리액 : THF

[107]

시료 농도 : 4mg/10ml

[108]

여과 조건 : 0.45μm 테프론(등록상표) 멤브레 필터로 시료 용액을 여과

[109]

유속 : 1ml/분

[110]

주입량 : 0.1ml

[111]

검출기 : RI

[112]

검량선 작성용 표준 폴리스티렌 시료 : 도요소다공업(주) 제품 TSK standard, A-500(분자량 5.0×10^2), A-2500(분자량 2.74×10^3), F-2(분자량 1.96×10^4), F-20(분자량 1.9×10^5), F-40(분자량 3.55×10^5), F-80(분자량 7.06×10^5), F-128(분자량 1.09×10^6), F-288(분자량 2.89×10^6), F-700(분자량 6.77×10^6), F-2000(분자량 2.0×10^7).

[113]

[114] T_{1/2} 값

[115] 일정 하중 압출형 세관식 레오미터에 의한 T1/2은 하기 조건에서 측정하여 얻어지는 값이다:

[116] 피스톤 단면적: 1cm²

[117] 실린더 압력: 0.98Mpa

[118] 다이 길이: 1mm, 다이 홀 직경: 0.5mm

[119] 측정 개시온도: 90°C

[120] 승온 속도: 3°C/분

[121] 시료 중량: 1.5g

[122]

[123] 제조예 2 : 폴리에스테르 수지 분산액(1)의 제조

[124] 온도계 및 임펠러형 교반기를 장착한 3L 반응기에 분산안정제인 4중량% 수산화나트륨 용액을 60g 투입하고, 계면활성제(dowfax, 다우코닝사, 45%용액) 5.33g, 및 물 935g을 넣었다. 여기에 상기에서 제조한 폴리에스테르 수지 300g을 고체 상태로 투입하고, 메틸에틸케톤 500g을 투입한 다음 70°C에서 1시간 환류한 후, 80°C에서 4시간 이상 질소 퍼지하면서 유기 용매를 제거하였다. 최종적으로 폴리에스테르 수지 분산액을 얻었다.

[125]

[126] 제조예 3 내지 제조예 10 : 폴리에스테르 수지 분산액(2) 내지 (9)의 제조

[127] 하기 표 1과 같이 폴리에스테르 수지 분산액 제조시 NaOH 투입량 및 계면활성제 투입량을 달리하는 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 폴리에스테르 수지 분산액(2) 내지 (9)를 제조하였다.

[128]

[129] 상기에서 제조한 수지 분산액의 제타 전위, 분산액 중 수지 입자의 평균 입경, 80% 스펜값, 고형분 함량 및 pH를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[130]

[131] 평균 입경 측정

[132] 쿨터 멀티사이저(Multisizer 3 Coulter Counter)로 측정하였다. 상기 쿨터 멀티사이저에 있어서 에퍼처(aperture)는 100 μ m를 이용하였고, 전해액인 ISOTON-II(Beckman Coulter사) 50~100ml에 계면활성제를 적정량 첨가하고, 여기에 측정 시료 10~15mg을 첨가한 후 초음파 분산기에 5분간 분산처리함으로써 시료를 제조하였다. 입자 개수는 3만개를 측정한 후 그 평균치를 기록하였다.

[133]

[134] 제타 전위

[135] 제타 전위 측정장치는 ZEECOM 기기를 이용하여 측정하였다. 샘플의 고형분 농도가 5ppm이 되도록 이온교환수를 이용하여 희석하고, 셀 위치를 15mm,

전압을 70V로 설정하고, 랜덤으로 입자 200개의 제타 전위를 측정하여 그 평균값을 구하였다.

[136] 표 1

[Table 1]

폴리에스테르 수지 분산액	분산 공정		폴리에스테르 수지 분산액					
	NaOH투입량(고형분, g/수지 100g)	계면활성제 투입량(고형분, g/수지 100g)	D50(nm)	80%스팬값	pH	고형분 함량(%)	제타 전위(mV)	기타
#1	0.80	0.8	147	0.12	7.46	24.0	-12.84	
#2	0.60	1.0	153	0.11	7.57	24.4	-15.13	
#3	0.90	0.7	131	0.12	7.59	24.4	-11.80	
#4	0.55	1.5	187	0.12	7.44	23.5	-15.16	
#5	0.50	2.0	204	0.13	7.41	24.7	-16.4	
#6	1.40	1.5	84	0.10	7.35	24.4	-8.94	
#7	1.50	0.5	75, 362	0.35	7.24	22.4	-8.09	2 peak
#8	0.35	2.0	324	0.17	7.35	24.4	-26.4	
#9	0.30	5.0	726	0.14	7.64	22.5	-32.2	

[137] 제조예 11: 시안 안료 분산액의 제조

[138] 시안 안료 (ECB 303, 대일정화안료사 제품) 3kg을 20L 반응기에 넣고, 정제수 11.5kg과 히드록시프로필메틸 셀룰로오스 아세테이트 프탈레이트(AnyCoat-P, 삼성정밀화학주식회사 제품) 0.6kg을 상기 반응기에 추가로 투입하여 50rpm의 속도로 교반하였다. 이어서, 상기 반응기 내용물을 불밀 타입 반응기로 옮겨 예비분산을 수행하였다. 예비분산 결과, 부피평균입경(D50(v))이 3.4 μ m(Beckman Coulter사의 쿨터 멀티사이저를 사용하여 측정)인, 분산된 시안 안료 입자를 얻었다. 그 후, 반응기 내용물을 Ultimizer system(Amstec Ltd., Model HJP25030)을 사용하여 1,500bar의 압력에서 분분산을 수행하였다. 분분산 결과, 부피평균입경(D50(v))이 150nm(Microtrac Inc의 Microtrac 252를 사용하여 측정)인, 나노 사이즈로 분산된 시안 안료 입자를 얻었다.

[139]

[140] 제조예 12 : 왁스 분산액의 제조

[141] 교반기, 온도계 및 콘덴서가 설치된 5L 반응기에 음이온계 계면활성제

알킬디페닐옥사이드 디설포네이트 (45 % Dowfax 2A1) 65g, 증류수 1.935kg, 왁스(일본 NOF社, WE-5) 1,000g 및 평균 입경이 7nm인 실리카 (토너 고품분 기준 0.5중량%)를 투입하였다. 상기 혼합액을 호모게나이저(Homogenizer, IKA사)를 사용하여 30분간 분산하였다. 결과로서 왁스 분산액을 얻었다. 분산완료 후 멀티사이저 2000(Malvern사 제품)을 사용하여 분산된 입자의 입도를 측정 한 결과 D50(v)가 320nm이었다.

[142]

[143] 실시예 1

[144] 상기 제조예 2에서 제조한 폴리에스테르 수지 분산액을 85중량%로 가정했을 때, 상기 제조예 11에서 제조한 시안 안료 분산액을 수지 분산액 대비 4.5중량%, 상기 제조예 12에서 제조한 왁스 분산액 5.8중량%를 혼합하여 혼합액을 얻었다. 상기 함량은 고품분 함량 기준이다. 이 때 총 고품분 농도가 12중량%가 되도록 순수한 물로 조정하였다. 상기 반응기의 온도를 25°C로 승온하고 1.0 m/s으로 교반하여 혼합하였다. 응집제로 NaCl 수용액 5.0 중량%(토너 고품분 기준)를 투입하고 2.5 m/s 으로 교반하면서 호모게나이저(T-50, IKA사)로 균질화공정을 진행하였다. 이후 반응기의 온도를 52.0°C까지 승온하며 D50(v)이 6.5 μ m가 될 때까지 응집을 계속한 후 상기 제조예 2에서 제조한 폴리에스테르 수지 분산액을 15중량% 투입하여 D50(v)이 6.9 μ m가 될 때까지 응집을 계속한 후 1N 수산화나트륨 수용액 3.63중량%(토너 고품분 기준)를 반응기에 넣어 입자의 성장을 중단시키고 1.0 m/s 으로 교반 속도를 낮춘 다음 반응기의 온도를 70°C로 승온시켜 2.0 m/s 으로 교반 속도를 높인 후 95°C로 승온시켜 토너 입자가 합일되도록 하였고, 합일 시간은 0.5~2.0시간 소요되었다. 원형도가 0.985이 될 때까지 합일을 계속하였다. 반응기의 온도를 실온으로 낮추고, 여과장치(장치명: filter press)를 사용하여 토너를 분리시킨 다음 분리된 토너를 1N 질산 수용액으로 세척하고 증류수로 재세척하여 계면활성제 등을 모두 제거하였다. 이 후 세척이 완료된 토너 입자를 기류식 건조기를 사용하여 건조를 진행하였다. 이 때 기류식 건조기의 출구 온도는 60°C였고, 원료의 투입속도는 9kg/hr이었다.

[145] 건조 후 외침공정을 실시하였다. 외침 공정은 Powder mixer(2L, 대화테크사 제품)를 이용하여 실시하였다. 외침 조건은 8000rpm으로 2분간 진행 후 10초 유지, 그 후 8000rpm으로 다시 2분간 진행하여 외침을 완료하였다. 외침 후에 150 μ m의 눈 크기를 갖는 시브를 이용하여 토너의 선별작업을 실시하였다.

[146] 상기 방식으로 토너 모입자를 제조한 후 소입경 실리카인 R8200 (Aerosil 사 제품) 1.0 wt%, 대입경 실리카인 RY50 (Aerosil 사 제품) 0.3 wt%, 폴리머 비즈인 MP1451 (Soken 사 제품) 0.3 wt%, 및 산화티탄인 T-805 (Aerosil 사 제품) 0.5 wt% 첨가한 외침 조성으로 외침을 실시하여 토너를 제조하였다.

[147]

[148] 실시예 2

[149] 폴리에스테르 수지 분산액(1) 대신 상기 제조예 3에서 얻은 폴리에스테르 수지

분산액(2)를 사용하고, 응집제로 PAC 2.0중량%를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 토너를 제조하였다.

[150]

[151] 실시예 3 내지 실시예 5

[152] 폴리에스테르 수지 분산액(1) 대신 상기 제조예 4 내지 제조예 6에서 제조한 폴리에스테르 수지 분산액(3) 내지 (5)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 토너를 제조하였다.

[153]

[154] 비교예 1 내지 비교예 4

[155] 폴리에스테르 수지 분산액(1) 대신 각각 상기 제조예 7 내지 제조예 10에서 제조한 폴리에스테르 수지 분산액(6) 내지 (8)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 토너를 제조하였다.

[156]

[157] 상기 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 4에서 제조한 토너 입자에 관해서 평균 입경, GSDp, 미분량, 화상 평가 및 정착성 평가를 하기와 같이 진행하고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[158]

[159] (평균 입경)

[160] 토너 입자의 평균 입경은 쿨터 멀티사이저 III(Beckman coulter社, 미국)를 이용하여 측정하였고, 측정 입자 수는 50000카운트하고 사용한 애퍼처는 100 μ m이다.

[161] GSDp 및 GSDv는 하기 수학적식 1 및 2에 의해 얻어진다.

[162] [수학적식 1]

$$[163] \quad \text{GSDp} = \sqrt{\frac{D84p}{D16p}} \quad (p: \text{입자수})$$

[164]

[165] [수학적식 2]

$$[166] \quad \text{GSDv} = \sqrt{\frac{D84v}{D16v}} \quad (v: \text{부피})$$

[167] (미분량 측정)

[168] 토너 입자의 미분량은 쿨터 멀티사이저 III에서 측정된 전체 입자 중 3 μ m보다 크기가 작은 입자 수를 전체 입자 수로 나눈 비율을 의미한다.

[169]

[170] (코어/셸 구조 제어 평가)

[171] 코어/셸 구조 제어 평가는 Transmission electron microscopy (TEM) 분석

이미지를 가지고 평가를 한다. 코어/셸 구조 제어가 잘 되어있는 토너의 경우 토너의 안료 및 왁스가 표면에 노출되지 않은 형상을 보여 주지만, 구조 제어가 잘 되지 않은 토너는 안료 및 왁스가 토너 표면에 노출된 형상을 보여 준다.

[172]

[173] (화상 평가)

[174] 화상 평가는 디지털 풀 컬러 프린터기인 CP 2025(HP) 개조한 장치로 현상하여 실시하였다. 화상 농도(OD)는 분광 측색 농도계인 spectroeye (GretagMacbeth 사)를 사용하여 측정하였다.

[175]

[176] (정착성 평가)

[177] 장비 : 벨트형 정착기

[178] 테스트용 미정착 화상 : 100% pattern

[179] 테스트 온도 : 160°C

[180] 속도 : 160 mm/sec

[181] Dwell time : 0.08sec

[182] 상기 조건하에서 실시예 및 비교예에서 제조한 토너 입자 9.75g, 실리카(TG 810G; Cabot사제품) 0.2g, 및 실리카(RX50; Degussa사 제품) 0.05g을 혼합하여 제조한 토너 입자를 사용하여 정착 화상을 형성하였다. 이어서, 정착온도를 임의로 변경할 수 있도록 개조된 정착 시험기에서 정착롤러의 온도를 변화시켜 가면서 상기 미정착 화상의 정착성을 평가하였다. 각 정착화상의 OD(Optical Density)를 측정한 뒤, 정착 화상 부위에 3M사의 810 테이프를 붙이고 500g의 방추로 5회 왕복 이동한 뒤 테이프를 제거하고 OD를 측정하였다. 정착성은 아래와 같이 계산하였다.

[183] 정착성(%) = [(테이프 제거 후의 OD) / (테이프 제거 전의 OD)] * 100

[184] 정착성 90% 이상의 정착 온도 영역을 해당 토너의 정착 영역으로 간주하였다.

[185] MFT(Minimum Fusing Temperature) : 콜드-오프셋(Cold-offset) 없이 정착성 90% 이상이 되는 최저 온도

[186] HOT(Hot Offset Temperature) : 핫-오프셋(Hot-offset)이 발생하는 최저 온도

[187]

[188] (대전량 평가)

[189] 토너의 대전성 측정은 q/m meter (Epping社, 독일) 를 사용하여 측정을 실시하였다. 우선 측정 샘플의 전처리를 위하여 캐리어 : 토너의 비율을 97% : 3%로 계량후 10ml 용기에 혼합한 후, tumbler mixer (WAB社, 스위스)를 사용하여 90분간 혼합하였다. 이 때 tumbler mixer의 속도는 96rpm을 유지하였다.

[190] 혼합이 끝나면 샘플 1g을 q/m meter의 측정 셀에 첨가하여 측정을 시작하였다. 측정은 120초동안 실시하였다. 상기 과정을 2회 추가로 반복하여 총 3회 측정후 그 평균치의 데이터를 기록하였다.

[191] 표 2

[Table 2]

	응집공정		토너 평가 결과						
	종류	투입 량	D50	GSD	미분량	코어/셀 구조제어	대전량	정착성	OD
실시예1	NaCl	5.0%	6.2	1.28	2.9	○	○	○	○
실시예2	PAC	2.0%	6.1	1.30	3.5	◎	○	△	◎
실시예3	NaCl	5.0%	6.0	1.27	2.8	◎	○	○	○
실시예4	NaCl	5.0%	6.3	1.29	3.1	○	◎	○	○
실시예5	NaCl	5.0%	6.2	1.29	3.5	○	◎	○	○
비교예1	NaCl	5.0%	10.57	1.34	5.3	△	×	△	×
비교예2	NaCl	5.0%	9.6	1.44	22.4	×	×	△	×
비교예3	NaCl	5.0%	8.2	1.38	16.4	△	×	△	×
비교예4	NaCl	5.0%	7.9	1.41	18.7	×	△	△	△

[192] ◎: 실시예 1보다 우수한 수준

[193] ○: 실시예 1과 동등 수준

[194] △: 실시예 1보다 다소 열위 수준

[195] ×: 실시예 1보다 열위 수준

[196] 상기 표에서 알 수 있듯이, 본 발명의 제조 방법으로 제조한 토너 입자는 입도 분포가 좁고 정착성, 대전성이 뛰어나 화상 품질이 우수함을 알 수 있다.

[197] 이상에서 본 발명에 따른 바람직한 실시예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

[198]

청구범위

- [청구항 1] 폴리에스테르 수지 분산액, 착색제 분산액 및 왁스 분산액의 혼합액을 제조하는 단계;
상기 혼합액에 응집제를 첨가하여 토너 입자를 응집시키는 단계;
및
상기 응집된 토너 입자를 합일하는 단계를 포함하는 토너의 제조 방법에 있어서,
상기 폴리에스테르 수지 분산액은 제타 전위가 -10 내지 -20mV이고, 분산액 중 수지 입자의 평균 입경이 100 내지 300nm이고, 80% 스벤값이 0.20 미만인 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 폴리에스테르 수지 분산액은 분산안정제, 계면활성제, 극성 용매 및 상기 극성 용매와 불혼화성인 유기 용매의 혼합물을 교반하여 용매 에멀전을 제조하는 단계; 및
상기 용매 에멀전에 폴리에스테르 수지를 첨가한 다음 유기 용매를 제거하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 분산안정제는 NaOH, LiOH 또는 KOH인 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 합일 단계 후 토너 입자를 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 폴리에스테르 수지는 중량평균분자량이 10,000 내지 50,000이고, 수평균분자량이 4,000 내지 10,000이고, PDI가 4 내지 20이고, Mp(Max Peak Postion)가 5,000 내지 10,000이고, 산가가 10 내지 20mgKOH/g인 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 6] 제2항에 있어서,
상기 극성 용매는 물인 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 7] 제2항에 있어서,
상기 유기 용매는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 1,1-디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 디클로로메탄 및 클로로포름으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.
- [청구항 8] 제2항에 있어서,

상기 분산안정제는 폴리에스테르 수지 100중량부당 0.4 내지 1.0중량부의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.

[청구항 9]

제2항에 있어서,

상기 유기 용매는 폴리에스테르 수지 100중량부당 30 내지 80중량부의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.

[청구항 10]

제2항에 있어서,

상기 계면활성제는 폴리에스테르 수지 100중량부당 0.4 내지 3.0중량부의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.

[청구항 11]

제1항에 있어서,

상기 폴리에스테르 수지 분산액 중 고형분 함량이 20중량% 내지 45중량%인 것을 특징으로 하는 토너의 제조 방법.

[Fig. 1]

