

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2009년 12월 3일 (03.12.2009)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2009/145425 A2

- (51) 국제특허분류:
G03G 9/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/001547
- (22) 국제출원일: 2009년 3월 26일 (26.03.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2008-0029822 2008년 3월 31일 (31.03.2008) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **삼성정밀화학(주) (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.)** [KR/KR]; 울산광역시 남구 여천동 190, 680-090 Ulsan (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **안덕균 (AHN, Duck-Kyun)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 317-901, 305-751 Daejeon (KR). **양우영 (YANG, Woo-Young)** [KR/KR]; 대전광역시 서구 월평2동 무궁화아파트 102-103, 302-750 Daejeon (KR). **김건일 (KIM, Keon-Il)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 106-1408, 305-761 Daejeon (KR). **황대일 (HWANG, Dae-Il)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 105-607, 305-728 Daejeon (KR). **김일혁 (KIM, Il Hyuk)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 테크노 1단지 108-1403, 305-509 Daejeon (KR). **박재범 (PARK, Jae-Bum)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 청솔아파트 513-1411, 305-752 Daejeon (KR). **황일선 (HWANG, Il-Sun)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 청솔아파트 513-211, 305-752 Daejeon (KR). **황재광 (HWANG, Jae-Kwang)** [KR/KR]; 대전

광역시 유성구 송강동 청솔아파트 513-101, 305-752 Daejeon (KR). **최대웅 (CHOI, Dae Woong)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 319-606, 305-751 Daejeon (KR). **김동원 (KIM, Dong-Won)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 청솔아파트 514-108, 305-752 Daejeon (KR).

(74) 대리인: **리앤모크 특허법인 (Y.P. LEE, MOCK & PARTNERS)**; 서울 서초구 서초동 1575-1 번지, 137-875 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: TONER USING RESIN INSOLUBLE IN ORGANIC SOLVENTS AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 유기용제에 불용성인 수지를 이용한 토너 및 그의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a toner using a resin insoluble in organic solvents and a preparation method thereof. The disclosed method comprises: (a) dry-milling the insoluble resin to prepare microparticles or wet-dispersing the insoluble resin to prepare a fine suspension; (b) mixing a resin containing an acid group, a colorant, and at least one additive in the organic solvent and then dissolving the mixture to prepare a toner solution; (c) adding the insoluble resin microparticles or the fine suspension into the toner solution to prepare an insoluble resin-toner solution; (d) adding the insoluble resin-toner solution into a dispersion medium to prepare a fine toner suspension; and (e) removing the organic solvent from the fine toner suspension. The insoluble resin is a crosslinkable polystyrene resin or cycloolefin resin. The weight ratio of the insoluble resin to the resin having the acid group is 5:95 to 40:60. Accordingly, the method can prevent hot offset due to the wide fixing temperature of the toner. Also, the method can improve both static stability according to environmental changes and durability of the toner at a high temperature. Additionally, the disclosed toner can be applied to an electrophotographic-imaging apparatus.

(57) 요약서: 유기용제에 불용성인 수지를 이용한 토너 및 그의 제조방법이 개시된다. 개시된 유기용제에 불용성인 수지를 이용한 토너의 제조방법은, (a) 유기용제에 불용성인 수지를 건식 분쇄하여 미세입자를 형성하거나, 또는 상기 불용성 수지를 유기용제에 습식 분산하여 미세현탁액을 형성하는 단계, (b) 산기를 가지는 수지, 착색제, 및 적어도 하나의 첨가제를 유기용제에 혼합한 후 용해시켜 토너 혼합액을 형성하는 단계, (c) 상기 불용성 수지 미세 입자 또는 미세 현탁액을 상기 토너 혼합액에 첨가하여 불용성 수지-토너 혼합액을 형성하는 단계, (d) 상기 불용성 수지-토너 혼합액을 분산매체에 첨가하여 토너 미세현탁액을 형성하는 단계, 및 (e) 상기 형성된 토너 미세현탁액으로부터 유기용제를 제거하여 토너 조성물을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 불용성 수지가 가교화 폴리에스테르 수유기용제에 불용성인 수지를 이용한 토너 및 그의 제조방법지 또는 시클로올레핀 공중합체이며, 상기 불용성 수지:산기를 가지는 수지의 함량이 중량부 기준으로 5:95 내지 40:60 인 것을 특징으로 한다. 따라서, 유기용제에 불용성인 수지를 이용한 토너의 제조방법은 토너의 정착 온도 범위를 증가시켜 핫 오프셋(hot offset)을 방지할 수 있으며, 토너의 고온 보관성을 향상시키고 주위 환경변화에 따른 대전 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 개시된 토너는 전자사진용 화상형성장치에 채용될 수 있다.

WO 2009/145425 A2

공개:

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

명세서

유기용제에 불용성인 수지를 이용한 토너 및 그의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 토너 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 정착 온도 범위를 증가시켜 핫 오프셋(hot offset)을 방지할 수 있으며, 고온 보관성이 향상되고, 주위 환경변화에 따른 대전 안정성이 향상된 토너 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 복사기나 프린터 등의 전자사진용 화상형성장치는, 광 도전성을 갖는 감광체 상에 정전잠상을 형성하고, 캐리어 또는 대전 부재와의 마찰에 의해 대전된 절연성 토너를 상기 정전잠상에 정전기적으로 부착하여 토너화상을 형성한다. 그 후, 형성된 토너화상을 보통지, 필름 등의 인쇄매체에 전사한 후, 가열, 가압, 용제 증발 등에 의해 정착시킴으로써 화상 형성을 완성한다.
- [3] 한편, 최근 복사기나 레이저 빔 프린터 등은 소형화 및 개인화가 진행되고 있으며, 고속화 및 저에너지화가 또한 요구되고 있다. 이와 같은 화상형성장치의 개선 요구에 부응하여, 상기 장치에 현상을 위해 사용되는 토너의 개선도 다양한 방법으로 시도되고 있다. 또한, 최근 인쇄시장에서 고속인쇄에 적합한 토너, 특히 폴리에스테르 수지를 이용한 토너에 대한 요구가 증가하고 있다.
- [4] 화상형성장치에 있어서 토너를 정착시키는 방법으로는, 열효율이 높고 고속 정착이 가능한 가열 정착방법이 일반적으로 사용되고 있다. 상기 방법은, 가열 롤러를 갖는 정착기에 있어서 인쇄매체를 가열 롤러에 접촉시킴으로써 토너를 상기 인쇄매체에 정착시키는 방법이다. 그러나, 상기 방법에서는, 정착시에 토너의 일부가 가열 롤러의 표면에 부착하여 이 부착된 토너가 인쇄매체 상에 재전이하여 후속의 화상을 더럽히는, 이른바 핫 오프셋 현상이 발생하는 문제점이 있다. 또한, 상기 방법에서는, 인쇄매체가 가열 롤러의 표면에 감겨서 이송이 중단되는 감김(卷付) 현상이 발생하는 문제점도 있다. 이러한 현상은, 가열 롤러에 의해 용융된 토너의 점탄성(viscoelasticity)이 적당하지 않은 경우에 발생하기 쉽다. 토너의 점탄성적 성질은, 토너의 주성분인 결합수지의 종류나, 기타 구성 성분의 종류 및 함량에 의해 정하여 진다.
- [5] 토너는 일반적으로 정착에 적합한 온도가 있지만, 실제 화상 형성에서는 사용시의 주변환경 온도나 다수의 연속 인쇄에 의해 가열 롤러 표면의 온도가 크게 변하기 때문에, 토너의 정착 가능한 온도 범위는 가능한 한 넓은 것이 바람직하다.
- [6] 토너의 주성분 수지로는, 일반적으로 스티렌-아크릴계 수지나 폴리에스테르 수지가 사용되고 있다. 폴리에스테르 수지는 스티렌-아크릴계 수지에 비해 핫 오프셋에 대한 저항성이나 컬러 발색성 등에서 우수하지만, 주위 환경 변화에 따른 대전량의 안정성 측면에서는 열등한 문제점이 있다. 한편, 스티렌-아크릴계

수지는 폴리에스테르 수지에 비해 흡습성이 낮고 고온 보관성이 우수하다는 장점이 있다.

- [7] 핫 오프셋 현상이나 감김 현상의 발생을 방지하고, 고온 영역에서의 정착특성을 개선하는 방법으로, 토너 중에 저분자량 왁스류 등의 이형체를 도입하는 방법이 있다. 그러나, 상기 방법에 의하면, 토너 입자끼리 서로 융착하거나 토너가 현상기를 구성하는 대전 부재에 융착하기 쉬우므로, 토너의 정착성이 악화되기 쉽고, 균일한 화상 형성이 곤란해질 수 있다. 따라서, 이형체의 도입만으로는, 정착성을 저하시키지 않으면서도 핫 오프셋 현상이나 감김 현상 등을 방지함으로써 정착특성을 향상시키기는 어렵다.
- [8] 또한, 토너의 핫 오프셋 현상을 방지하기 위하여, 종래에는 가열 롤러의 표면을 실리콘 고무나 불소 수지 등의 이형성(D型性) 재료로 형성하고, 그 표면에 실리콘 오일과 같은 이형성이 양호한 용액을 도포하여 가열 롤러의 표면을 이형성의 액막층으로 피복하는 방법이 일반적으로 행하여졌다. 그러나, 상기 방법은 이형성 용액의 도포 장치가 필요하고, 또한 이형성 용액이 열에 의해 증발하여 화성형성장치의 내부를 오염시키는 문제점이 있다. 게다가, 이와 같은 이형성 용액의 도포 장치를 설치하는 것은 장치의 소형화와 서로 양립할 수 없다는 문제점이 있다.
- [9] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 최근에는 토너의 결착수지의 특성을 개선하여, 핫 오프셋의 발생을 방지하고자 하는 시도가 이루어지고 있다.
- [10] 일본공개특허 제1995-027281호는 내핫 오프셋성이 우수한 결착수지로서, 예를 들어, 에테르화디페놀, 디카르복실산 성분, 및 3가 이상의 단량체 성분을 반응시켜 가교 구조를 형성함으로써 생성되는 가교화 폴리에스테르 수지를 사용하지만, 이 경우에는 정착성에 문제점이 있다.
- [11] 일본공개특허 제2003-156876호는 에스테르 왁스를 사용하여 핫 오프셋 현상을 방지하고자 하였으나, 사용된 폴리에스테르 수지와 왁스와의 상용성이 좋지 않아 토너화상 형성시 왁스가 유리되어 필링이 발생하며 내구성에도 문제가 있다.
- [12] 일본등록특허 제2988703호는 가교 구조를 갖지 않는 결정성 폴리에스테르 수지를 사용하여 핫 오프셋 문제를 해결하려 하고 있으나, 정착 가능한 온도 범위가 좁아지고 핫 오프셋 현상이 여전히 발생하는 등의 문제점이 있다.
- [13] 일본공개특허 제2002-023424호 및 제2003-156880호는 결착수지로서 폴리에스테르 수지, 또는 폴리에스테르 유닛과 비닐계 공중합체 유닛을 갖는 하이브리드 수지를 사용하여 제조한 토너를 개시하고 있다. 그러나, 상기 수지를 사용하여 제조한 토너는 핫 오프셋 문제를 해결하지 못하였으며, 필링의 발생과 내구성에도 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명은 정착 온도 범위를 증가시켜 넓은 온도 범위에서 핫 오프셋(hot offset)을 방지할 수 있는 토너 제조방법 및 그 방법에 의해 제조된 토너를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [15] 본 발명의 다른 목적은 고온 보관성을 향상시킬 수 있는 토너 제조방법 및 그 방법에 의해 제조된 토너를 제공하는 것이다.
- [16] 본 발명의 또 다른 목적은 주위 환경 변화에 따른 대전 안정성을 향상시킬 수 있는 토너 제조 방법 및 그 방법에 의해 제조된 토너를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [17] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 토너를 채용한 전자사진용 화상형성장치를 제공하는 것이다.

기술적 해결방법

- [18] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,
- [19] 유기용제에 불용성인 수지와 산기를 가지는 수지를 함유하는 결착수지;
- [20] 착색제; 및
- [21] 적어도 하나의 첨가제를 포함하고,
- [22] 상기 불용성 수지가 가교화 폴리에스테르 수지 또는 시클로올레핀 공중합체이며, 상기 불용성 수지:산기를 가지는 수지의 함량이 중량부 기준으로 5:95 내지 40:60인 토너를 제공한다.
- [23] 또한 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,
- [24] (a) 유기용제에 불용성인 수지를 건식 분쇄하여 미세입자를 형성하거나, 또는 상기 불용성 수지를 유기용제에 습식 분산하여 미세현탁액을 형성하는 단계;
- [25] (b) 산기를 가지는 수지, 착색제, 및 적어도 하나의 첨가제를 유기용제에 혼합한 후 용해시켜 토너 혼합액을 형성하는 단계;
- [26] (c) 상기 불용성 수지 미세 입자 또는 미세현탁액을 상기 토너 혼합액에 첨가하여 불용성 수지-토너 혼합액을 형성하는 단계;
- [27] (d) 상기 불용성 수지-토너 혼합액을 분산매내에 첨가하여 토너 미세현탁액을 형성하는 단계; 및
- [28] (e) 상기 형성된 토너 미세현탁액으로부터 유기용제를 제거하여 토너 조성물을 형성하는 단계;를 포함하고,
- [29] 상기 불용성 수지가 가교화 폴리에스테르 수지 또는 시클로올레핀 공중합체이며, 상기 불용성 수지:산기를 가지는 수지의 함량이 중량부 기준으로 5:95 내지 40:60인 토너의 제조방법을 제공한다.
- [30] 본 발명의 한 구현예에 따르면,
- [31] 상기 (b) 단계 또는 상기 (c) 단계 이후에, 상기 토너 혼합액 또는 상기 불용성 수지-토너 혼합액에 함유된 상기 산기를 가지는 수지의 산기를 염기에 의해 중화시키는 단계를 추가적으로 포함한다.
- [32] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 (e) 단계 이후에, 상기 형성된 토너 조성물을 응집시키는 단계와, 상기 응집된 토너 조성물을 용착시키는 단계와,

상기 용착된 토너 조성물을 세척 및 건조시켜 토너 입자를 형성하는 단계를 더 포함한다.

- [33] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 불용성 수지를 건식 분쇄하여 형성한 미세입자 또는 상기 불용성 수지를 유기용제에 습식 분산하여 형성한 미세현탁액 중의 미세입자가 1 내지 $5\mu\text{m}$ 크기의 입경을 갖는다.
- [34] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 산기를 가지는 수지에 포함된 산기가 카르복실기, 인산기, 술폰산기, 및 황산기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이다.
- [35] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 산기를 가지는 수지가 폴리에스테르 수지를 포함한다.
- [36] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 폴리에스테르 수지가 5~100mgKOH/g의 산가를 갖는다.
- [37] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 착색제가 착색안료 마스터배치 형태로 사용된다.
- [38] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 첨가제가 대전제어제 및 이형제 중 적어도 하나를 포함한다.
- [39] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 분산매가 극성용매, 계면 활성제, 및 증점제 중 적어도 하나를 포함한다.
- [40] 또한 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,
- [41] 상기 구현예들 중 어느 한 구현예에 따른 토너를 채용한 전자사진용 화상형성장치를 제공한다.

유리한 효과

- [42] 본 발명에 의하면, 정착 온도 범위를 증가시켜 넓은 온도 범위에서 핫 오프셋(hot offset)을 방지할 수 있는 토너 제조방법 및 그 방법에 의해 제조된 토너가 제공될 수 있다.
- [43] 또한 본 발명에 의하면, 고온 보관성을 향상시킬 수 있는 토너 제조방법 및 그 방법에 의해 제조된 토너가 제공될 수 있다.
- [44] 또한 본 발명에 의하면, 주위 환경 변화에 따른 대전 안정성을 향상시킬 수 있는 토너 제조 방법 및 그 방법에 의해 제조된 토너가 제공될 수 있다.
- [45] 또한 본 발명에 의하면, 상기 토너를 채용한 전자사진용 화상형성장치가 제공될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [46] 이하에서는 본 발명의 바람직한 구현예에 관하여 상세히 설명한다.
- [47] 본 구현예에 따른 토너는, 유기용제에 불용성인 수지와 산기를 가지는 수지를 함유하는 결착수지, 착색제, 및 적어도 하나의 첨가제를 포함한다.
- [48] 먼저, 유기용제에 불용성인 수지(이하, 불용성 수지라고 지칭함)에 관하여 설명한다.

- [49] 본 구현예에서 사용되는 불용성 수지는 가교화 폴리에스테르 수지 또는 가교화되거나 가교화되지 않은 시클로올레핀 공중합체(cyclic olefin co-polymer: COC) 수지이다. 상기 불용성 수지는 토너의 정착성 및 내 핫 오프셋성을 향상시키기 위한 것이다.
- [50] 상기 가교화 폴리에스테르 수지는,
- [51] (1) 2가 이상의 다염기산 또는 그 유도체와,
- [52] (2) 전 알코올(whole alcohol) 성분에 대하여 프로필렌 글리콜(propylene glycol)을 60mol% 내지 100mol% 함유하는 지방족 다가 알코올과,
- [53] (3) 에폭시(epoxy)화합물을 반응시킴에 의해 형성된다.
- [54] 상기 2가 이상의 다염기산 화합물로는 테레프탈산, 이소프탈산, 무수프탈산, 아디핀산, 말레인산, 무수말레인산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 헥사히드로무수프탈산, 테트라히드로무수프탈산, 시클로헥산 디카르복실산 등의 디카르복실산, 또는 그 유도체가 있다.
- [55] 또한, 지방족 다가 알코올로는 1,4-시클로헥산 디메탄올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 헥산디올, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 등이 있다.
- [56] 가교제인 에폭시 화합물로는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, N,N-디글리시딜 아닐린, 글리세린 에테르, 트리메티롤프로판 트리 글리시딜 에테르, 크레졸 노블락형 에폭시 수지, 또는 에폭시기를 가지는 비닐(vinyl) 화합물의 중합체 등의 화합물이 있다.
- [57] 이와 같이 형성된 가교화 폴리에스테르 수지의 유리 전이 온도(Tg)는 60 내지 85°C의 범위가 바람직하고, 60 내지 75°C의 범위가 특히 바람직하다. 또한, 상기 가교화 폴리에스테르 수지의 연화점은 150 내지 220°C의 범위가 바람직하고, 160 내지 190°C의 범위가 더욱 바람직하다. 상기 유리 전이 온도(Tg)와 연화점이 상기 범위의 하한치 보다 작으면 토너의 보관이나 운반시에, 또는 토너가 화상형성장치의 현상기 내부에서 고온에 노출되는 경우에 토너에 열 응집(블로킹 현상, blocking) 현상이 발생하기 쉬우므로 바람직하지 않으며, 상기 범위의 상한치를 초과하게 되면 저온 정착성이 저하되므로 바람직하지 않다.
- [58] 상기 시클로올레핀 공중합체 수지(COC)는 환상 구조를 갖는 폴리올레핀 수지로서, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 또는 부티렌 등의 α -올레핀과, 시클로헥센, 노보넨(norbornene), 또는 테트라시클로도데센 등의 이중 결합을 가진 지환족 화합물(즉, 시클로올레핀)과의 공중합체이며, 랜덤 공중합체 및 블록 공중합체 중 어느 것이어도 좋다. 시클로올레핀 공중합체 수지에 있어서 α -올레핀과 시클로올레핀의 공중합비는, 양자의 반응 비율을 적당히 설정함으로써 조절될 수 있다. 예를 들어, α -올레핀으로서의 에틸렌과 시클로올레핀으로서의 노보넨을 반응시키는 경우, 반응 생성물인 시클로올레핀 공중합체 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 이들 양자의 반응시 첨가비율에 크게

영향을 받고, 노보넨의 첨가비율을 증가시키게 되면 Tg도 상승하는 경향이 있다. 구체적으로는, 노보넨의 첨가비율을 약 60중량%로 하면 대략 60 내지 70°C의 범위의 Tg가 얻어진다. 시클로올레핀 공중합체 수지의 유리전이온도(Tg)는 40 내지 80°C이고, 수평균 분자량(Mn)은 100 내지 20,000 이며, 중량 평균 분자량(Mw)은 7,000 내지 400,000 범위인 것이 바람직하다. 본 발명에서는 상기 시클로올레핀 공중합체 수지 그 자체 또는 상기 시클로올레핀 공중합체 수지를 임의의 공지된 방법에 의하여 가교반응시킴으로써 제조된 가교화 시클로올레핀 공중합체 수지가 사용될 수 있다.

[59] 다음에, 산기를 가지는 수지에 관하여 설명한다.

[60] 상기 산기는 화학결합을 통해 수지중에 도입된다. 이러한 산기는 염기에 의해 중화되는 것으로, 수용액 중에서 음이온이 되고 친수성을 나타내게 된다. 따라서, 산기를 가지는 수지는 수용액 중에서 입자 상태로 분산 안정화될 수 있다. 상기 산기는 카르복실기, 인산기, 술폰산기, 및 황산기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이다.

[61] 산기를 가지는 수지는 폴리에스테르 수지를 포함하는데, 폴리에스테르 수지는 착색제의 분산성 및 저온 정착성 등의 관점에서 특히 바람직하다. 폴리에스테르 수지로는, 예를 들어, 중화되는 산기를 가지는 화합물을 필수 성분으로 하여 얻어진 것으로서, 카르복실기 함유 폴리에스테르 수지, 술폰기 함유 폴리에스테르 수지, 또는 인산기 함유 폴리에스테르 수지 등이 있다. 이 중에서도 카르복실기 함유 폴리에스테르 수지가 바람직하고, 이 경우 폴리에스테르 수지의 산가는 5mgKOH/g~100mgKOH/g인 것이 바람직하다. 산가가 5mgKOH/g 미만이면 후술하는 토너 미세현탁액의 제조가 용이하지 않아서 바람직하지 않고, 100mgKOH/g을 초과하는 경우에는 제조된 토너의 환경안정성이 현격히 저하될 가능성이 있어서 바람직하지 않다. 더욱 바람직하게는, 상기 산가는 7mgKOH/g~30mgKOH/g이다. 이 경우, 폴리에스테르 수지는, 다가알코올 성분과 다가 카르복실산 성분을 필요에 따라 감압 분위기하 또는 축매의 존재하에서 가열하여 중축합반응시킴에 의해 제조될 수 있다. 다가알코올 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 폴리옥시프로필렌 등이 있다. 다가 카르복실산 성분으로는, 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-옥탄테트라 카르복실산 등 및/또는 이들 카르복실산의 알킬 에스테르를 예시할 수 있으며, 이때 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 기 등이 사용될 수 있다. 상기 방향족 다가산 및/또는 이의 알킬 에스테르는 단독으로 또는 두 가지 이상이 배합된 형태로 사용될 수도 있다.

- [62] 상기 산기를 가지는 수지의 함량은 전체 토너 조성물 100중량부에 대하여 50 내지 95중량부이다. 상기 함량이 50중량부 미만이면 토너 조성물을 수지가 결합(binding)시키기에 부족하여 바람직하지 않고, 95중량부를 초과하게 되면 수지 외의 토너 조성물 함량이 적어 토너로서의 기능을 발휘하기 힘들어서 바람직하지 않다. 여기서, 토너 조성물이란 산기를 가지는 수지 외에 후술하는 착색제 및 첨가제 등을 모두 포함하는 광의의 개념이다. 상기 산기를 가지는 수지는 수평균 분자량이 2,000~10,000이고, PDI(Poly Dispersity Index)는 2~15이며, THF에 대한 불용분이 1% 중량 이하이다. 수평균 분자량이 2,000미만이면 용융점도가 매우 낮아 정착 온도 범위가 좁아져서 바람직하지 않고, 10,000을 초과하게 되면 입자 형성 시에 큰 입자가 형성되어 입자 분포가 넓어져서 바람직하지 않다. 또한, PDI가 2미만이면 정착 온도 범위가 좁아 바람직하지 않고, 15를 초과하게 되면 THF에 대한 불용분이 1% 이하인 수지를 얻는 것이 어려워져서 바람직하지 않다. THF에 대한 불용분이 1중량%를 초과하게 되면 미세현탁입자의 제조가 용이하지 않아서 바람직하지 않다.

- [63] 한편, 착색제는 염료 또는 안료가 사용될 수 있으며, 안료는 수지 내에 고농도로 분산된 착색안료 마스터배치 형태로서 사용되는 것이 바람직하다. 착색안료 마스터 배치는 착색안료가 고르게 분산된 수지 조성물을 말하며, 이는 고온 고압 하에서 착색안료 및 수지를 혼련하거나, 수지를 용제에 용해하고 상기 용액에 착색안료를 첨가한 후 높은 전단력을 가해 착색안료를 분산시키는 방법에 의해 제조된다. 착색안료 마스터 배치를 사용하여 토너 미세현탁액 제조시 안료의 노출을 억제함으로써, 균일한 미세현탁액을 제조할 수 있게 된다. 착색안료 마스터배치에 사용되는 수지로는 산기를 가지는 수지가 사용될 수도 있고, 이밖에 임의의 공지된 수지가 사용될 수도 있다.

- [64] 상기 착색안료는 상업적으로 흔히 사용되는 안료인 블랙 안료, 시안 안료, 마젠타 안료, 옐로우 안료 및 이들의 혼합물 중에서 적절히 선택되어 사용될 수 있다.

- [65] 본 발명의 토너에는 블랙 안료로서, 통상 카본블랙을 사용할 수 있다. 카본블랙은 개수 평균 입경, 비표면적, 또는 PH 등에 의해 제한되지 않고 사용할 수 있는데, 시판품으로서 하기의 것을 들 수 있다. 예를 들어, 미국 캐봇사 제품의

상품명: 리갈(REGAL) 400, 660, 330, 300, SRF-S, 스테링(STERLING) SO, V, NS, R; 또는 일본 미츠비시화학사 제품의 상품명: #5B, #10B, #40, 2400B, MA-100 등이 사용될 수 있다. 이러한 카본블랙은, 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[66] 마젠타 안료로는, 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, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209; C.I. 피그먼트 바이올렛 19; C.I. 피그먼트 레드 1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35 등이 사용될 수 있다. 이러한 마젠타 안료는, 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[67] 시안 안료로는, C.I. 피그먼트 블루 2, 3, 15, 16, 17; C.I. 배트 블루 6; C.I. 피그먼트 블루 45 등이 사용될 수 있다. 이들의 시안용 안료는, 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[68] 옐로우 안료로는, C.I. 피그먼트 옐로우 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 74, 83, 93, 94, 97, 155, 180 등이 사용될 수 있다. 이러한 옐로우 안료는, 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[69] 풀 컬러용 안료로는, 혼색성 및 색재현성의 관점에서, 마젠타용 안료 C.I. 피그먼트 레드 57, 122, 시안 안료 C.I. 피그먼트 블루 15, 및 옐로우 안료 C.I. 피그먼트 옐로우 17, 93, 155, 180이 적합하게 사용될 수 있다. 상기 착색제의 함량은 토너를 착색하여 현상에 의해 가시화상을 형성하기에 충분한 정도이면서, 예컨대 산기를 가지는 수지 100 중량부를 기준으로 하여 3 내지 15 중량부인 것이 바람직하다. 상기 함량이 3 중량부 미만이면 착색효과가 불충분하여 바람직하지 않고, 15 중량부를 초과하면 토너의 전기저항이 낮아지기 때문에 충분한 마찰 대전량을 얻을 수 없어 오염을 발생시키기 때문에 바람직하지 않다.

[70] 한편, 첨가제는 대전제어제, 이형제, 또는 이들의 혼합물 등을 포함한다.

[71] 대전제어제에는, 양대전성 대전제어제와 음대전성 대전제어제가 있다.

[72] 양대전성 대전제어제로는, 예를 들어, 니그로신 및 지방산 금속염 등에 의한 변성물, 트리부틸벤질암모늄-1-히드록시-4-나프토술포산염, 테트라부틸암모늄테트라플루오로보레이트 등의 제4급 암모늄염, 디부틸주석옥사이드, 디옥틸주석옥사이드, 디시클로헥실주석옥사이드 등의 디오르가노주석옥사이드, 디부틸주석보레이트, 디옥틸주석보레이트, 디시클로헥실주석보레이트 등의 디오르가노주석보레이트, 피리듐염, 아딘, 트리페닐메탄계 화합물 및 양이온성 관능기를 갖는 저분자량 폴리머 등을 들 수 있다. 이러한 양대전성 대전제어제는, 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 이러한 양대전성의 대전제어제로서 니그로신계 화합물 또는 제4급 암모늄염이 사용된다.

[73] 음대전성 대전제어제로는, 예를 들어, 아세틸아세톤계 금속착체, 모노아조계

금속착체, 나프토에산계 또는 살리실산계 금속착체, 킬레이트 화합물, 또는 음이온성 판능기를 갖는 저분자량 폴리머 등을 들 수 있다. 이러한 음대전성 대전제어제는, 단독으로 또는 2종류 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 이러한 음대전성 대전제어제로서 살리실산계 금속착체, 또는 모노아조계 금속착체가 사용된다.

- [74] 이러한 대전제어제는 정전기력에 의해 토너를 안정적이고 빠른 속도로 대전시켜, 토너를 현상롤러 위에 안정되게 지지시킨다.
- [75] 토너에 포함되는 대전제어제의 함량은 일반적으로 전체 토너 조성물의 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부의 범위 이내이다. 상기 대전제어제의 함량이 0.1 중량부 미만인 경우에는 토너의 대전속도가 느리고 대전량이 많지 않아 대전 제어제로서의 기능을 발휘하기에 부족해서 바람직하지 않고, 10 중량부를 초과할 경우에는 지나치게 대전량이 많아지게 되어 화상에 왜곡이 발생할 수 있는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.
- [76] 본 구현예의 토너는 토너화상의 정착성을 향상시킬 수 있는 이형제를 포함한다. 이러한 이형제로는, 폴리에틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 변성 폴리에틸렌 왁스 등의 폴리올레핀계 왁스, 피셔-트롭시(Fischer-Tropsch) 왁스 등의 합성 왁스, 파라핀 왁스, 미결정 왁스(microcrystalline wax) 등의 석유계 왁스, 카르나우바 왁스, 칸데릴라 왁스(Candelilla Wax), 라이스 왁스, 경화 피마자유 등을 들 수 있다.
- [77] 또한, 상기 첨가제는 고급지방산이나 지방산아미드, 또는 그 금속염 등을 더 포함할 수 있다. 이러한, 고급지방산, 지방산아미드, 및 그 금속염은 현상특성의 열화를 방지하여 고품질의 화상을 얻기 위하여 적절히 사용될 수 있다.
- [78] 또한, 본 구현예의 토너에는, 필요에 따라서, 윤활제, 유동성 개량제, 연마제, 도전성 부여제, 화상 박리 방지제 등, 토너의 제조에 사용되는 공지의 첨가제가 내첨, 또는 외첨될 수 있다. 이들 첨가제의 예로는 윤활제로서 폴리불화비닐리덴, 스테아린산아연 등을, 유동성 개량제로서 건식법 또는 습식법으로 제조한 실리카, 산화알루미늄, 산화티탄, 규소알루미늄공산화물, 규소티탄공산화물, 및 이들을 소수성화 처리한 것 등을, 연마제로서 질화규소, 산화세륨, 탄화규소, 티탄산스트론튬, 텅스텐카바이드, 탄산칼슘 및 이들을 소수화 처리한 것 등을, 도전성 부여제로서 카본블랙, 산화 주석 등을 들 수 있다. 또한, 유동성, 연마성, 대전 안정성 등의 관점에서 폴리비닐리덴플루오라이드 등의 불소 함유 중합체의 미분말이 사용되는 것이 바람직하다.
- [79] 본 구현예의 토너는 외첨제로서 소수화 처리된 미분체, 즉 소수화 처리된 실리카, 규소알루미늄공산화물, 및/또는 규소티탄공산화물 미분체를 함유하는 것이 바람직하다. 이들 미분체의 소수화 처리로는, 예를 들어, 실리콘 오일이나 테트라메틸디실라잔, 디메틸디클로로실란, 디메틸디메톡시실란 등의 실란커플링제에 의한 처리를 들 수 있다. 소수화 처리된 실리카 등 소수화 미분체의 사용량은 전체 토너 조성물의 100 중량부에 대하여 0.01~20 중량부,

바람직하게는 0.03~5중량부이다.

- [80] 이하, 본 구현예에 따른 토너의 제조방법에 관하여 상세히 설명한다.
- [81] 먼저, 유기용제에 불용성인 수지를 건식 분쇄하여 미세입자를 형성시키거나, 또는 상기 불용성 수지를 유기용제에 습식 분산하여 미세현탁액을 형성시킨다.
- [82] 다음에, 산기를 가지는 수지, 착색제, 및 적어도 하나의 첨가제를 유기용제에 40~95°C에서 혼합한 후 용해시켜 토너 혼합액을 형성한다. 이후, 상기 수지의 산기를 염기에 의해 중화시킨다. 그러나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 수지의 산기를 중화시키는 단계는 후술하는 불용성 수지-토너 혼합액 형성 후에 이루어질 수도 있다.
- [83] 이어서, 상기 불용성 수지 미세 입자 또는 미세현탁액을 상기 토너 혼합액에 첨가하여 불용성 수지-토너 혼합액을 형성시킨다. 한편, 이러한 불용성 수지-토너 혼합액은, 상술한 방법과는 달리, 산기를 가지는 수지, 착색제, 및 적어도 하나의 첨가제와 함께 상기 불용성 수지 미세 입자 또는 미세현탁액을 유기용제에 혼합하여 용해시킨 다음 상기 수지의 산기를 염기에 의해 중화시킴에 의해 형성될 수도 있다.
- [84] 이어서, 상기 형성된 불용성 수지-토너 혼합액을 극성용매, 계면활성제, 및 선택적으로 증점제 등으로 구성된 60~98°C의 분산매 내에 첨가하고 교반하여 토너 미세현탁액을 형성한다.
- [85] 이어서, 상기 미세현탁액을 60~98°C에서 교반한 다음 유기용제를 휘발시켜 제거함으로써 토너 조성물을 형성한다.
- [86] 다음에, 상기 형성된 토너 조성물에 응집제를 첨가하고, 온도 및 pH 등을 조절함으로써 이를 응집시킨다. 이 경우, 응집된 토너 조성물은 굳기가 약하며, 그 형상이 매우 불규칙하다.
- [87] 이어서, 상기 응집된 토너 조성물을 용착시켜 원하는 입경의 토너 조성물을 얻는다. 이와 같은 용착에 의해 토너 조성물의 굳기가 강화되며 그 형상이 규칙적으로 된다. 또한, 용착의 정도에 따라 덩어리진 토너 조성물의 형상이 찌그러진 구형에서부터 완전 구형으로까지 다양하게 변하게 된다.
- [88] 마지막으로, 상기 용착된 토너 조성물을 냉각시킨 다음 세척 및 건조하여 토너 입자를 얻는다.
- [89] 상기 제조방법에서 사용되는 유기용제는 휘발성이고, 극성용매보다 낮은 끓는점을 가지며 극성용매와 혼합되지 않는 것으로서, 예를 들면, 메틸아세테이트나 에틸아세테이트와 같은 에스테르계; 아세톤이나 메틸에틸케톤과 같은 케톤계; 디클로로메탄이나 트리클로로에탄과 같은 탄화수소계; 및 벤젠과 같은 방향족 탄화수소계 등에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [90] 극성용매는 물, 글리세롤, 에탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 및 솔비톨 등에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 물이 바람직하다.

- [91] 증점제는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산, 젤라틴, 키토산, 및 알긴산나트륨 등에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.
- [92] 계면활성제는 비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 및 양성계면활성제 중에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.
- [93] 비이온성 계면활성제로는 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산, 메틸셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 프로필 셀룰로오스, 히드록시 에틸 셀룰로오스, 카르복시 메틸 셀룰로오스, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르, 에톡실레이트, 포스페이트 노닐페닐계, 트리톤, 디알킬페녹시폴리(에틸렌옥시)에탄올 등이 있고, 음이온성 계면활성제로는 소듐 도데실설페이트, 소듐 도데실벤젠 술포네이트, 소듐 도데실 나프탈렌설페이트, 디알킬 벤젠알킬 황산염, 술폰산염 등이 있고, 양이온성 계면활성제로는 알킬 벤젠 디메틸 암모늄 클로라이드, 알킬 트리메틸 암모늄 클로라이드, 디스테아릴 암모늄 클로라이드 등이 있고, 양성 계면활성제로는 아미노산형 양성 계면활성제, 베타인(Betaine)계 양성 계면활성제, 레시틴, 타우린 등이 있다.
- [94] 상술한 계면활성제는 단독으로 또는 2종 이상이 일정 비율로 혼합되어 사용될 수 있다.
- [95] 산기의 중화에 이용하는 중화제는, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화 리튬 등의 알칼리 금속의 수산화물; 나트륨, 칼륨, 리튬 등의 알칼리 금속의 탄산염; 알칼리 금속의 초산염; 암모니아 수, 메틸 아민, 디메틸 아민 등의 알카놀 아민류 등일 수 있다. 이 중에서 알칼리 금속의 수산화물이 바람직하다.
- [96] 상기 중화제는 산기를 가지는 수지중 산기의 1당량에 대하여 0.1~3.0당량이 사용되며, 0.5~2.0당량인 것이 바람직하다.
- [97] 토너 복합체의 응집제로 사용될 수 있는 것으로, 분산매에 사용된 계면활성제 및 상기 계면활성제의 극성과 반대 극성의 계면활성제, 또는 1가 이상의 무기금속염이 있다.
- [98] 일반적으로 가수(ionic charge number)가 높을수록 응집력이 증가되기 때문에, 분산액의 응집 속도나 제조 방법의 안정성을 고려하여 적절한 응집제를 선택하여야 한다. 1가 이상의 무기금속염으로는, 구체적으로, 염화칼슘, 초산칼슘, 염화바륨, 염화마그네슘, 염화나트륨, 황산나트륨, 황산암모늄, 황산마그네슘, 인산나트륨, 인산 2수소 나트륨, 염화암모늄, 염화코발트, 염화스트론튬, 염화세슘, 염화니켈, 염화루비듐, 염화칼륨, 초산나트륨, 초산 암모늄, 초산 칼륨, 안식향산 나트륨, 염화알루미늄, 염화아연 등이 있다.
- [99] 본 실시예에 따른 제조방법에 의해 제조된 토너는 전자사진방식의 화상형성장치에 사용될 수 있다. 여기서, 전자사진방식의 화상형성장치란 레이저 프린터, 복사기, 또는 팩시밀리 등을 의미한다.

- [100] 이하, 실시예들을 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이러한 실시예들에 한정되는 것은 아니다.
- [101] 제조예
- [102] (폴리에스테르 수지의 합성)
- [103] 제조예1
- [104] 교반기, 온도계, 및 냉각기가 설치된 부피가 3 리터인 반응기를 열전달매체인 오일조내에 설치하였다. 이와 같이 설치된 반응기 내에 여러가지 단량체, 즉 디메틸 테레프탈레이트 50중량부 (50g), 디메틸 이소프탈레이트 47중량부(47g), 1,2-프로필렌글리콜 80중량부(80g), 및 트리멜리틱산 3중량부(3g)를 투입하였다. 이후, 촉매로서 디부틸주석옥사이드 9mg(단량체 전체 무게에 대하여 500ppm의 비율)을 투입하였다. 이어서, 150rpm의 속도로 반응기내의 혼합물을 교반하면서 반응 온도를 150°C까지 증가시켰다. 이후, 약 6시간 동안 반응을 진행한 다음 반응 온도를 다시 220°C까지 증가시켰다. 이어서, 부반응물의 제거를 위해 반응기를 0.1torr로 감압하고 상기 압력에서 15시간 동안 유지시킨 다음 반응을 완료하였다. 결과로서, 폴리에스테르 수지를 얻었다.
- [105] 반응 완료 후 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 폴리에스테르 수지의 유리전이온도(Tg)를 측정한 결과, 상기 온도는 62°C였다. 폴리스티렌(Polystyrene) 기준 시료를 사용하여 GPC(gel permeation chromatography)에 의해 폴리에스테르 수지의 수평균분자량과 PDI를 측정하였고, 그 결과 수평균분자량은 4,300이었고, PDI는 3.5이었다. 적정에 의해 측정한 결과 산가는 15mgKOH/g이었다.
- [106] (착색안료 마스터배치 제조)
- [107] 제조예2: 블랙 안료 마스터배치 제조
- [108] 제조예1에서 합성한 폴리에스테르 수지와 카본블랙 안료(독일 테구사 제품, NIPLEX 150)를 중량 기준으로 8:2의 비율로 혼합하였다. 이후, 폴리에스테르 수지 100중량부에 대하여 에틸아세테이트 50중량부를 첨가하고 상기 혼합물을 약 60°C로 가열한 다음 반죽기로 1시간 동안 혼합하였다. 이어서, 상기 혼합물을 진공 장치가 연결된 이축압출기를 이용하여 50rpm의 속도로 혼합하면서, 진공장치를 이용하여 용매인 에틸아세테이트를 제거함으로써, 블랙 안료 마스터배치를 얻었다.
- [109] 제조예3: 시안 안료 마스터배치 제조
- [110] 제조예1에서 합성한 폴리에스테르 수지와 시안 안료(C.I. 피그먼트 블루 15:3, 색지수 No. 74160, 일본잉크사(DIC) 제품)를 중량기준으로 6:4의 비율로 혼합하여 사용한다는 점만을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 시안 안료 마스터 배치를 제조하였다.
- [111] 제조예4: 마젠타 안료 마스터 배치 제조
- [112] 제조예1에서 합성한 폴리에스테르 수지와 마젠타 안료(Red 122, 일본잉크사(DIC) 제품)를 중량기준으로 6:4의 비율로 혼합하여 사용한다는

점만을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법에 의하여 마젠타 안료 마스터 배치를 제조하였다.

[113] 제조예5: 옐로우 안료 마스터 배치 제조

[114] 제조예1에서 합성한 폴리에스테르 수지와 옐로우 안료(독일 클라리언트사 제품)을 중량기준으로 6:4의 비율로 혼합하여 사용한다는 점만을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법에 의하여 마젠타 안료 마스터 배치를 제조하였다.

[115] (유기용매에 불용성인 수지 미세입자의 제조)

[116] 제조예 6: 가교화 폴리에스테르 수지의 미세현탁액 제조

[117] 가교화 폴리에스테르(Mitsui Chem. 제품, 상품명: XPE-3202, Tfb: 126°C, T1/2: 181°C) 500g 및 메틸에틸 케톤 500g을 호모게나이저를 이용하여 2000rpm의 속도로 2시간 동안 교반함으로써 미세현탁액을 형성하였다. 상기 미세현탁액 중의 미세입자의 크기를 쿨터 멀티사이저(Beckman Coulter사 제품)로 측정한 결과, 부피 평균입경이 2.5 μ m이었다.

[118] 제조예 7: 시클로올레핀 공중합체 수지의 미세입자 제조

[119] 시클로올레핀 공중합체(에틸렌-노르보넨 공중합체, 티코나사 제품, 상품명: TOPAS COC, 수평균 분자량(Mn): 5,000, 중량평균분자량(Mw): 200,000) 수지 500g을 제트밀을 이용하여 분쇄함으로써 미세입자를 얻었다. 상기 미세입자의 크기를 쿨터 멀티사이저(Beckman Coulter사 제품)로 측정한 결과, 부피 평균입경이 2.4 μ m이었다.

[120] (토너 입자의 제조)

[121] 실시예1

[122] 냉각기, 온도계 및 임펠러형 교반기를 장착한 부피 1리터인 반응기에 제조예 1에서 합성한 폴리에스테르 수지 170g, 제조예 6에서 얻은 가교화 폴리에스테르 수지 30g(고형분 기준), 제조예 2에서 합성한 블랙 안료 마스터 배치 80g, 대전제어제 2g(N-23, HB Dinglong사 제품), 파라핀 왁스 8g, 및 유기용제로서 메틸에틸케톤 300g을 투입하였다. 상기 혼합액을 600rpm의 속도로 교반하면서 1N NaOH 수용액 50ml를 첨가한 다음, 환류상태에서 80°C의 온도로 5시간 동안 혼합하였다. 상기 혼합액이 충분한 유동성을 갖는 것을 확인한 다음, 500rpm의 속도로 2시간 동안 추가로 교반하였다. 결과로서, 불용성 수지-토너 혼합액을 얻었다.

[123] 또 다른 냉각기, 온도계 및 임펠러형 교반기가 장착된 부피 3 리터인 반응기에 증류수 800g, 중성 계면활성제 10g(tween 20, Aldrich사 제품), 음이온 계면활성제인 소듐도데실설페이트 2g(Aldrich사 제품)을 투입하고, 상기 혼합물을 85°C에서 600rpm의 속도로 1시간동안 교반하였다. 결과로서, 분산매를 얻었다.

[124] 상기 분산매에 상기의 불용성 수지-토너 혼합액을 투입하고, 85°C에서 1시간 동안 1000rpm의 속도로 교반함으로써 토너 미세현탁액을 형성하였다.

[125] 이어서, 반응기내의 온도를 90°C로 가열하면서, 100mmHg의 부분감압

상태에서 유기용제인 메틸에틸케톤을 제거하였다. 결과로서, 토너 조성물을 얻었다. 쿨터 멀티사이저(Beckman Coulter사 제품)로 메틸에틸케톤이 완전 제거된 토너 조성물의 크기를 측정한 결과, 부피평균입경이 $3.2\mu\text{m}$ 이었다.

[126] 이어서, 반응기 내의 온도를 40°C 로 냉각하고, 염화 마그네슘 10g을 증류수 50g에 녹여 천천히 반응기 내에 투입한 다음, 30분에 걸쳐 80°C 까지 승온시켜 토너 조성물을 응집시켰다. 5시간 후 쿨터 멀티사이저(Beckman Coulter사 제품)로 응집된 토너 조성물의 크기를 측정한 결과, 부피평균입경이 $7.2\mu\text{m}$ 이었다.

[127] 이어서, 반응기에 증류수 500g을 투입하여 80°C 에서 8시간 동안 용착을 진행시킨 다음, 상기 반응기를 냉각시켰다.

[128] 이후, 통상의 여과 장치를 사용하여 용착된 토너 조성물을 분리하여 1N 염산 수용액으로 세척한 다음, 증류수로 5회 재세척하여 계면활성제 등을 모두 제거하였다. 세척이 완료된 토너 입자를 유동층 건조기에서 40°C 의 온도에서 5시간 동안 건조함으로써 건조된 토너 입자를 얻었다.

[129] 얻어진 토너 입자를 분석한 결과 부피평균입경은 $7.2\mu\text{m}$ 이었고, 80% 스펜값은 0.65이었다. 또한, 형상 입도 분석 장치(FPIA-3000, Sysmex사)를 이용하여 평균 원형도를 분석한 결과 0.95이었다.

[130] 실시예2

[131] 제조예1에서 합성한 폴리에스테르 수지 140g과 제조예 6에서 얻은 가교화 폴리에스테르 수지 60g(고형분 기준)을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 토너 입자를 제조하였다.

[132] 얻어진 토너 입자를 분석한 결과 부피평균입경은 $6.8\mu\text{m}$ 이었고, 80% 스펜값은 0.62이었다. 또한, 형상 입도 분석 장치(FPIA-3000, Sysmex사)를 이용하여 평균 원형도를 분석한 결과 0.94이었다.

[133] 실시예3

[134] 제조예1에서 합성한 폴리에스테르 수지 100g과 제조예 6에서 얻은 가교화 폴리에스테르 수지 100g(고형분 기준)을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 토너 입자를 제조하였다.

[135] 얻어진 토너 입자를 분석한 결과 부피평균입경은 $7.6\mu\text{m}$ 이었고, 80% 스펜값은 0.72이었다. 또한, 형상 입도 분석 장치(FPIA-3000, Sysmex사)를 이용하여 평균 원형도를 분석한 결과 0.93이었다.

[136] 실시예4

[137] 제조예1에서 합성한 폴리에스테르 수지 170g과 불용성 수지로서 제조예 7에서 얻은 시클로올레핀 공중합체 수지 미세입자 30g을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 토너 입자를 제조하였다.

[138] 얻어진 토너 입자를 분석한 결과 부피평균입경은 $7.0\mu\text{m}$ 이었고, 80% 스펜값은 0.64이었다. 또한, 형상 입도 분석 장치(FPIA-3000, Sysmex사)를 이용하여 평균 원형도를 분석한 결과 0.95이었다.

- [139] 실시예5
- [140] 제조예1에서 합성한 폴리에스테르 수지 140g과 불용성 수지로서 제조예 7에서 얻은 시클로올레핀 공중합체 수지 미세입자 60g을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 토너 입자를 제조하였다.
- [141] 얻어진 토너 입자를 분석한 결과 부피평균입경은 $7.2\mu\text{m}$ 이었고, 80% 스펜값은 0.66이었다. 또한, 형상 입도 분석 장치(FPIA-3000, Sysmex사)를 이용하여 평균 원형도를 분석한 결과 0.94이었다.
- [142] 실시예6
- [143] 제조예1에서 합성한 폴리에스테르 수지 100g과 불용성 수지로서 제조예 7에서 얻은 시클로올레핀 공중합체 수지 미세입자 100g을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 토너 입자를 제조하였다.
- [144] 얻어진 토너 입자를 분석한 결과 부피평균입경은 $7.5\mu\text{m}$ 이었고, 80% 스펜값은 0.76이었다. 또한, 형상 입도 분석 장치(FPIA-3000, Sysmex사)를 이용하여 평균 원형도를 분석한 결과 0.94이었다.
- [145] 비교예 1
- [146] 불용성 수지를 전혀 사용하지 않은 점과, 제조예 1에서 합성한 폴리에스테르 수지 160g을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 토너 입자를 제조하였다.
- [147] 얻어진 토너 입자를 분석한 결과 부피평균입경은 $6.8\mu\text{m}$ 이었고, 80% 스펜값은 0.75이었다. 또한, 평균 원형도는 0.95이었다.
- [148] 상기 실시예들 또는 비교예에서 부피평균입경은 쿨터 멀티사이저(Coulter Multisizer 3)로 측정하였다. 상기 쿨터 멀티사이저에 있어서 애퍼처(aperture)는 $100\mu\text{m}$ 을 이용하고, 전해액인 ISOTON-II(Beckman Coulter사) 50~100ml에 계면활성제를 적정량 첨가하고, 여기에 측정 시료 10~20mg을 첨가한 후 초음파 분산기에 1분간 분산처리함으로써 시료를 제조하였다.
- [149] 또한, 80% 스펜값은 입자의 크기 분포를 규정하는 지수로서, 부피평균입경을 기준으로 10%에 해당되는 입경, 즉 입경을 측정하여 작은 입자부터 부피를 누적할 경우 총부피의 10%에 해당하는 입경을 d10, 50%에 해당되는 입경을 d50, 90%에 해당되는 입경을 d90으로 정의하고, 하기 수학식 1에 의해 그 값을 구하였다.
- [150] [수학식 1]
- [151] $80\% \text{ 스펜값} = (d90 - d10) / d50$
- [152] 여기서, 스펜값이 작을수록 좁은 입자 분포를 나타내고, 클수록 넓은 입자분포를 나타낸다.
- [153] Tg(유리전이온도, °C)는 시차주사열량계(Netsch사 제품)를 사용하여, $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 가열 속도로 20°C 에서 200°C 까지 승온시킨후, $20^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 냉각 속도로 10°C 까지 급랭시킨 시료를 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 가열 속도로 승온시켜 측정하였다. 얻어진 흡열 곡선 부근의 베이스 라인과의 각 접선의 중앙값을 Tg로 하였다.
- [154] 산가(mgKOH/g)는 수지를 디클로로메탄에 용해시킨 후 냉각시켜, 0.1N KOH

메틸알콜 용액으로 적정하여 측정하였다.

- [155] 상기와 같은 제조방법에 의해 제조된 토너 입자는 평균 원형도 0.90~0.99 범위의 다양한 형상을 가지며, 부피평균입경이 2~10 μ m이고, 80% 스펜값이 0.90 이하이다.
- [156] 이하, 상기 실시예들 및 비교예에서 제조한 토너 입자들을 하기의 방법으로 평가하였다.
- [157] (고온 보관성)
- [158] 토너 입자 10g, 실리카(TG 810G, Cabot사 제품) 0.2g, 및 실리카(RX50, Degussa사 제품) 0.05g을 혼합하여 토너 조성물 10.25g을 제조하였다. 이후, 상기 토너 조성물을 25ml 유리병에 넣고 50°C/80% 온도 및 습도 조건에서 72시간 방치한 후, 이를 육안으로 확인함으로써 고온 보관성을 평가하였다. 상기 평가 결과를 각각 ○, △, ×로 나타내었는데, 이들 각각은 하기와 같은 의미를 갖는다.
- [159] ○: 토너 응집이 없고, 따라서 전혀 문제가 없음.
- [160] △: 가벼운 응집이 존재하지만, 흔들면 곧 풀어지고 실용상 문제가 없음.
- [161] ×: 강한 응집체가 존재하고 쉽게 풀어지지 않으며 실용상 문제가 있음.
- [162] (정착 온도 범위: 핫 오프셋에 대한 저항성)
- [163] 토너 입자 100g, 실리카(TG 810G; Cabot사 제품) 2g, 및 실리카(RX50, Degussa사 제품) 0.5g을 혼합하여 제조한 토너 조성물을 사용하여 삼성 CLP-510프린터에서 30mm×40mm 솔리드(Solid)상의 미정착 화상을 모았다. 이어서,
- [164] 정착온도를 임의로 변경할 수 있도록 개조된 정착 시험기에서 정착롤러의 온도를 변화시켜가면서 상기 미정착 화상의 정착성을 평가하였다.
- [165] (주위환경변화에 따른 대전 안정성)
- [166] 하기 세가지 환경(온도/습도)에서 각각 16시간 동안 방치한 토너 조성물(실시예 또는 비교예에서 제조한 토너 입자 100g, 실리카(TG 810G; Cabot사 제품) 2g, 및 실리카(RX50, Degussa사 제품) 0.5g을 혼합하여 제조) 0.2g과 캐리어 2g을 150rpm의 속도로 15분간 혼합하였다. 이후, 통상 실시하는 이성분계 토너의 대전량 측정방법으로 블로우오프 대전량(Vertex사 제품)을 측정하였다.
- [167] 1) 10 °C/10% 2) 25°C/55% 3) 32°C/80%
- [168] 상기와 같은 평가 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [169] [표1]
- [170]

실시에 또는 비교예 번호	고온 보관성	정착 온도 범위 (°C)	주위환경변화에 따른 대전 안정성(uC/g)		
			10°C/10%	25°C/55%	32°C/80%
실시에 1	○	130~200	-22.5	-23.0	-21.9
실시에 2	○	130~210	-22.8	-23.2	-22.0
실시에 3	○	150~220	-22.8	-23.1	-21.8
실시에 4	○	130~190	-24.8	-25.1	-23.5
실시에 5	○	130~200	-24.8	-25.1	-23.5
실시에 6	○	150~220	-24.8	-26.1	-25.5
비교예 1	×	130~170	-24.1	-22.2	-16.9

[171] 표 1을 참조하면, 고온 보관성은 실시예 1~6의 경우가 비교예 1의 경우 보다 우수함을 알 수 있다. 또한, 정착 온도 범위는 실시예 1 및 5의 경우는 130~200°C이고, 실시예 2 및 4의 경우는 각각 130~210°C, 130~190°C이며, 비교예 1의 경우는 130~170°C로 나타나, 실시예 1, 2, 4, 및 5의 경우가 정착 온도 범위가 더 넓음을 알 수 있다. 따라서, 실시예 1, 2, 4, 및 5의 경우가 비교예 1의 경우 보다 고온 영역의 정착 특성 및 내 핫 오프셋성이 향상될 수 있다는 사실을 알 수 있다. 그런데, 실시예 3의 경우에는 정착 온도 범위가 150~220°C이고, 실시예 6의 경우에는 150~220°C인 것으로 나타나, 비교예 1의 경우에 비해 저온 정착성은 저하되지만 고온 정착성은 향상됨을 알 수 있다. 또한, 주위 환경변화에 따른 대전 안정성을 살펴보면 실시예 1~6의 경우는 주위 온도와 습도가 증가함에 따라 대전량의 그 변화가 적는데(최대 변화량 1.6 uC/g: 실시예 4, 5) 반해, 비교예 1의 경우는 대전량의 변화량이 매우 크다는(최대 변화량 5.3 uC/g) 사실을 알 수 있다. 따라서, 실시예 1~6의 경우가 비교예 1의 경우보다 주위 환경변화에 따른 대전 안정성이 우수하다는 사실을 알 수 있다.

[172] 이와 같이 우수한 토너의 성능 평가 결과는, 본 실시예에 따라 제조된 토너가 불용성 수지와 정착성이 우수한 폴리에스테르 수지를 모두 포함함으로써, 가교되지 않은 수지를 사용한 토너에 비해 정착 온도 범위가 넓어져서 내 핫 오프셋성이 강화되고 고온 영역의 정착 특성과 대전 성능, 그리고 고온 보관성이 향상되었기 때문이다.

[173] 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.

청구범위

[1] 【청구항 1】

유기용제에 불용성인 수지와 산기를 가지는 수지를 함유하는 결착수지;
착색제; 및
적어도 하나의 첨가제를 포함하고,
상기 불용성 수지가 가교화 폴리에스테르 수지 또는 시클로올레핀
공중합체이며, 상기 불용성 수지:산기를 가지는 수지의 함량이 중량부
기준으로 5:95 내지 40:60인 토너.

[2] 【청구항 2】

제1항에 있어서,
상기 산기를 가지는 수지에 포함된 산기가 카르복실기, 인산기, 술폰산기,
및 황산기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로
하는 토너.

[3] 【청구항 3】

제1항에 있어서,
상기 산기를 가지는 수지가 폴리에스테르 수지를 포함하는 것을 특징으로
하는 토너.

[4] 【청구항 4】

제3항에 있어서,
상기 폴리에스테르 수지가 5~100mgKOH/g의 산가를 갖는 것을 특징으로
하는 토너.

[5] 【청구항 5】

제1항에 있어서,
상기 첨가제가 대전제어제 및 이형제 중 적어도 하나를 포함하는 것을
특징으로 하는 토너.

[6] 【청구항 6】

(a) 유기용제에 불용성인 수지를 건식 분쇄하여 미세입자를 형성하거나,
또는 상기 불용성 수지를 유기용제에 습식 분산하여 미세현탁액을
형성하는 단계;
(b) 산기를 가지는 수지, 착색제, 및 적어도 하나의 첨가제를 유기용제에
혼합한 후 용해시켜 토너 혼합액을 형성하는 단계;
(c) 상기 불용성 수지 미세 입자 또는 미세현탁액을 상기 토너 혼합액에
첨가하여 불용성 수지-토너 혼합액을 형성하는 단계;
(d) 상기 불용성 수지-토너 혼합액을 분산매내에 첨가하여 토너
미세현탁액을 형성하는 단계; 및
(e) 상기 형성된 토너 미세현탁액으로부터 유기용제를 제거하여 토너
조성물을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 불용성 수지가 가교화 폴리에스테르 수지 또는 시클로올레핀 공중합체이며, 상기 불용성 수지:산기를 가지는 수지의 함량이 중량부 기준으로 5:95 내지 40:60인 토너의 제조방법.

[7] **【청구항 7】**

제6항에 있어서,

상기 (b) 단계 또는 상기 (c) 단계 이후에, 상기 토너 혼합액 또는 상기 불용성 수지-토너 혼합액에 함유된 상기 산기를 가지는 수지의 산기를 염기에 의해 중화시키는 단계를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 토너의 제조방법.

[8] **【청구항 8】**

제6항에 있어서,

상기 (e) 단계 이후에, 상기 형성된 토너 조성물을 응집시키는 단계와, 상기 응집된 토너 조성물을 용착시키는 단계와, 상기 용착된 토너 조성물을 세척 및 건조시켜 토너 입자를 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 토너의 제조방법.

[9] **【청구항 9】**

제6항에 있어서,

상기 불용성 수지를 건식 분쇄하여 형성한 미세입자 또는 상기 불용성 수지를 유기용제에 습식 분산하여 형성한 미세현탁액 중의 미세입자가 1 내지 $5\mu\text{m}$ 크기의 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 토너의 제조방법.

[10] **【청구항 10】**

제6항에 있어서,

상기 산기를 가지는 수지에 포함된 산기가 카르복실기, 인산기, 술폰산기, 및 황산기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 토너의 제조방법.

[11] **【청구항 11】**

제6항에 있어서,

상기 산기를 가지는 수지가 폴리에스테르 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 토너의 제조방법.

[12] **【청구항 12】**

제11항에 있어서,

상기 폴리에스테르 수지가 5~100mgKOH/g의 산가를 갖는 것을 특징으로 하는 토너의 제조방법.

[13] **【청구항 13】**

제6항에 있어서,

상기 착색제가 착색안료 마스터배치 형태로 사용되는 것을 특징으로 하는 토너의 제조방법.

[14] **【청구항 14】**

제6항에 있어서,
상기 첨가제가 대전제어제 및 이형제 중 적어도 하나를 포함하는 것을
특징으로 하는 토너의 제조방법.

[15] **【청구항 15】**

제6항에 있어서,
상기 분산매가 극성용매, 계면 활성제, 및 증점제 중 적어도 하나를
포함하는 것을 특징으로 하는 토너의 제조방법.

[16] **【청구항 16】**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 토너를 채용한 전자사진용
화상형성장치.