



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0138336
(43) 공개일자 2015년12월09일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)
G03G 9/08 (2006.01) *G03G 9/087* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03G 9/0806 (2013.01)
C08G 63/183 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7031371
- (22) 출원일자(국제) 2014년04월08일
심사청구일자 2015년10월30일
- (85) 번역문제출일자 2015년10월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/060559
- (87) 국제공개번호 WO 2014/168251
국제공개일자 2014년10월16일
- (30) 우선권주장
JP-P-2013-081253 2013년04월09일 일본(JP)
- (71) 출원인
캐논 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고
- (72) 발명자
이다 하야토
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
히라사 다카시
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 이종희

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 토너용 결정성 폴리에스테르 수지, 토너, 및 토너의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 샤프 멜트성을 갖고, 정착성과 블로킹 특성을 양립시킬 수 있고, 현상 내구성이 우수한 결정성 폴리에스테르 수지를 제공하며, 상기 토너용 결정성 폴리에스테르 수지는 초미소 압입 경도계에 의해 측정된 25°C에서의 영률이 2 GPa 이상이고, 융점이 60°C 이상 125°C 이하이다.

(52) CPC특허분류

G03G 9/0804 (2013.01)

G03G 9/08755 (2013.01)

G03G 9/08795 (2013.01)

G03G 9/08797 (2013.01)

(72) 발명자

다무라 준이치

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3초메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

치모토 유야

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3초메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

시바타 다카호

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3초메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

야마시타 다이스케

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3초메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

명세서**청구범위****청구항 1**

토너용 결정성 폴리에스테르 수지이며,

초미소 압입 경도계에 의해 측정된 25°C에서의 영률이 2 GPa 이상이고, 융점이 60°C 이상 125°C 이하인, 토너용 결정성 폴리에스테르 수지.

청구항 2

제1항에 있어서,

i) 테레프탈산 및 테레프탈산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 함유하는 디카르복실산 성분과, 2-메틸-1,3-프로판디올 및 2-메틸-1,3-프로판디올의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 함유하는 디올 성분의 축중합에 의해 얻어지는 수지이고;

ii) 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량이 5000 이상 50000 이하인, 토너용 결정성 폴리에스테르 수지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

유리 전이 온도가 25°C 이상 70°C 이하인, 토너용 결정성 폴리에스테르 수지.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

광각 X선 회절법에 의해 측정된 결정화도가 10% 이상인, 토너용 결정성 폴리에스테르 수지.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

융점이 60°C 이상 100°C 이하인, 토너용 결정성 폴리에스테르 수지.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

시차 주사 열량계에 의해 측정된 융해열량이 식 1을 만족시키는, 토너용 결정성 폴리에스테르 수지.

<식 1>

$$H2/H1 \leq 0.1$$

(상기 식에서, H1(J/g)은 25°C로부터 200°C까지 속도 10°C/min으로의 1회째의 승온 시의 융해열량이고, H2(J/g)는 상기 1회째의 승온 후 속도 1°C/min으로 25°C까지 냉각시키고, 25°C에서 24시간 유지한 후에, 25°C로부터 200°C까지 속도 10°C/min으로의 2회째의 승온 시의 융해열량이다)

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 토너용 결정성 폴리에스테르 수지를 포함하는, 토너.

청구항 8

제7항에 따른 토너의 제조 방법이며,

테레프탈산 및 테레프탈산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 함유하는 디카르복실산 성분과, 2-메틸-1,3-프로판디올 및 2-메틸-1,3-프로판디올의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의

화합물을 함유하는 디올 성분의 축중합에 의해 얻어지고, 겔 투파 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량이 5000 이상 50000 이하인 폴리에스테르 수지를 유기 용매에 용해시켜 수지 조성물을 얻는 수지 용해 단계와,

얻어진 상기 수지 조성물을 수계 매체에 분산시켜서 분산체를 얻는 조립 단계와,

얻어진 상기 분산체로부터 상기 유기 용매를 제거하는 탈용제 단계를 포함하는, 토너의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 조립 단계에서, 상기 수계 매체를 60°C 이상 100°C 이하로 유지하고,

상기 조립 단계 후 및 상기 탈용제 단계 전 또는 상기 탈용제 단계에서, 상기 수계 매체를 1°C/hr 이상 50°C/hr 이하의 강온 속도로 냉각시키는, 토너의 제조 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 수계 매체는 1가의 금속염을 1 질량% 이상 30 질량% 이하 함유하는, 토너의 제조 방법.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 용매는 적어도 유기 용매 A 및 유기 용매 B를 함유하고,

(1) 상기 유기 용매 A에 상기 토너용 결정성 폴리에스테르 수지를 70 질량%의 농도로 용해시키고 25°C에서 24시간 정치시켰을 경우에, 상기 토너용 결정성 폴리에스테르 수지가 석출됨; 및

(2) 상기 유기 용매 B에 상기 토너용 결정성 폴리에스테르 수지를 70 질량%의 농도로 용해시키고 25°C에서 24시간 정치시켰을 경우에, 상기 토너용 결정성 폴리에스테르 수지가 석출되지 않음

의 상기 조건 (1) 및 (2)를 만족시키는, 토너의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자사진 시스템 화상 형성 방법을 위한 토너 및 상기 토너를 구성하는 수지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 화상 형성 시에, 에너지 절약화에 대한 요구가 고조되고 있으며, 이는 토너의 정착 온도를 저온화시키는 대책의 채용을 수반한다. 그 대책 중 하나는 연화 온도가 낮은 폴리에스테르 수지를 사용함으로써 또한 정착 온도를 낮추는 것이다. 그러나, 연화 온도가 낮기 때문에, 보존 시 및 수송 시 등의 정치 상태 동안 토너 입자들이 융착하여 블로킹이 발생할 수 있다.

[0003] 블로킹 내성과 저온 정착성을 양립시키기 위해서, 융점 초과에서 점도가 현저히 저하되도록 샤프 멜트성을 갖는 결정성 폴리에스테르 수지를 사용하는 기술이 제안되고 있다(특허문현 1 내지 3).

선행기술문현

특허문현

[0004] (특허문현 0001) 일본 심사 특허 출원 공보 제S56-13943호

(특허문현 0002) 일본 심사 특허 출원 공보 제S62-39428호

(특허문현 0003) 일본 특허 출원 공개 번호 제H4-120554호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 종래의 결정성 폴리에스테르 수지를 전자사진용 토너의 결착 수지로서 사용하는 경우, 상기 수지는 수지의 샤프 멜트성에 의해 정착성과 블로킹 특성을 양립시키는 관점에서는 우수하였지만, 현상 내구성의 관점에서는 단점을 가졌다. 즉, 결정성 폴리에스테르는 기계적 강도가 낮고, 상기 폴리에스테르가 장기간에 걸쳐 현상 장치 내부에서 기계적 전단 하에 놓이는 경우에는, 현상 장치의 내벽 및 캐리어에 고착될 수 있다.

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은 샤프 멜트성을 갖고, 정착성과 블로킹 특성을 양립시킬 수 있고, 현상 내구성이 우수한 결정성 폴리에스테르 수지를 제공하고, 또한 상기 결정성 폴리에스테르 수지를 함유하는 토너를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 결정성 폴리에스테르의 현상 내구성에 대해서 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 토너용 결정성 폴리에스테르 수지는 유리 전이 온도가 낮고, 실온에서의 영률이 낮은 것이 현상 내구성의 악화 요인 중 하나인 것을 발견하였다. 저융점의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지는 기본적으로 가요성 장쇄 알킬 골격으로 형성되어 있기 때문에, 영률을 증가시키는 것이 곤란하여, 현상 내구성이 떨어진다.

[0008] 한편, 특허문현 3에는 유리 전이 온도가 높은 결정성 폴리에스테르 수지를 함유하는 토너가 개시되어 있다. 이 수지는 영률이 높고 내구성이 양호하였지만, 융점이 높고 정착성에 어려움이 있었다.

[0009] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 융점이 60°C 이상 125°C 이하이고, 초미소 압입 경도계에 의해 측정된 25°C에서의 영률이 2 GPa 이상인 토너용 결정성 폴리에스테르 수지를 사용함으로써, 상기의 과제를 해결할 수 있음을 발견하였다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따르면, 샤프 멜트성을 갖고, 정착성과 블로킹 특성을 양립시킬 수 있고, 현상 내구성이 우수한 결정성 폴리에스테르 수지 및 상기 결정성 폴리에스테르 수지를 함유하는 토너를 제공할 수 있다.

[0011] 본 발명의 추가 특징은 예시적인 실시형태의 하기 기재로부터 명백해질 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지(이하, 간단히 결정성 수지라고도 지칭함)는 초미소 압입 경도계에 의해 측정된 25°C에서의 영률이 2 GPa 이상이고, 융점이 60°C 이상 125°C 이하이다.

[0013] 초미소 압입 경도계에 의해 측정된 25°C에서의 영률이 2 GPa 이상이도록 하는 특성에 의해, 수지는 실온 하에서의 기계적 강도가 높아지고 현상 내구성이 양호해진다. 기계적 강도가 또한 높아질 수 있기 때문에 상기 영률은 바람직하게는 3 GPa 이상이다. 상기 영률의 상한값은 특별히 한정되지는 않고, 바람직하게는 정착 온도를 낮추는 관점에서 5 GPa 이하이다.

[0014] 알킬 디올 및 알킬 디카르복실산으로부터 형성된 종래의 결정성 폴리에스테르는 초미소 압입 경도계에 의해 측정된 25°C에서의 영률이 2 GPa 미만이고, 이에 따라 현상 내구성이 떨어진다.

[0015] 본 발명의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지의 영률은 초미소 압입 경도계 상에서 이하의 조건 하에 측정한다.

[0016] 측정 샘플: 두께 1 μm 인 수지 샘플의 평판

[0017] 장치: 초미소 압입 경도계 ENT1100 (엘리오닉스 인크.(Elionix Inc.))

[0018] 압자: 3각뿔 피라미드 압자 (에지 각도: 115° [표준])

[0019] 시험 모드: 부하-제하 시험

- [0020] 최대 하중: 100 mgf
- [0021] 스텝수: 1000회
- [0022] 스텝 간격: 10 msec
- [0023] 측정 온도: 25°C
- [0024] 상기 조건 하에 측정을 행하고, 최대 하중 100 mgf에 도달 후, 하중을 제거하여, 하중-변위 곡선을 얻었다. 얻어진 하중-변위 곡선을 초미소 압입 경도계 ENT1100(엘리오닉스 인크.) 부속의 해석 소프트웨어 상에서 분석하여 영률을 산출하였다. 상기 측정을 수지 샘플당 7회 반복하고, 영률의 최대값 및 최소값을 제거하고, 나머지로부터 산술 평균을 산출하여 수지 샘플의 영률을 얻는다.
- [0025] 토너 중의 본 발명의 결정성 수지의 영률은 토너에 함유된 수지로부터 결정성 수지 성분을 단리한 후 상술한 방법에 따라 측정한다. 결정성 수지 성분은 에틸 아세테이트 용매에 의한 토너의 속슬랫 추출에 의해 단리할 수 있으며, 이는 결정성 수지 성분을 잔사로서 제공한다. 그 추출 잔사의 분자 구조가 결정성 수지인지 여부는 NMR 스펙트럼 측정에 의해 확인할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지의 융점(Mp)은 60°C 이상 125°C 이하이고, 보다 바람직하게는 60°C 이상 100°C 이하이다. 융점이 125°C 이하이면 저온 정착이 가능해진다. 융점이 100°C 이하이면 또한 저온 정착성을 향상시키기 때문에 바람직하다. 그러나, 융점이 60°C 미만이면 블로킹 특성이 저하될 수 있다.
- [0027] 상기 결정성 수지의 융점(Mp)은 시차 주사 열량계(메틀러 톨레도 인크.(Mettler Toledo Inc.): DSC822/EK90) 상에서 ASTM D3418-82에 준하여 측정할 수 있다. 구체적으로는, 알루미늄 팬에 계량한 샘플 0.01 g을 실온으로부터 200°C까지 승온 속도 10°C/min으로 승온하면서 열량 측정을 행한다. 융점은 얻어진 DSC 곡선에서 흡열 피크의 피크 온도에 상응한다.
- [0028] 토너 중의 본 발명의 결정성 수지의 융점(Mp)은 토너를 상술한 방법에 따라 직접 측정함으로써 결정할 수 있다. 일부 경우에, 상기 결정 동안, 토너에 함유된 왁스의 융점이 관찰될 수 있다. 왁스의 융점과 결정성 수지 유래의 융점 사이를 판별하기 위해서는, 토너로부터 혼산 용매를 사용한 속슬랫 추출에 의해 왁스를 추출하고, 단리된 왁스에 대해 상술한 방법에 따라 시차 주사 열량측정을 행하고, 얻어진 융점을 토너의 융점과 비교한다.
- [0029] 본 발명의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지는 유리 전이 온도(Tg)가 바람직하게는 25°C 이상 70°C 이하이다.
- [0030] 유리 전이 온도가 25°C 미만인 수지는 실온에서 융융 상태에 있고, 25°C에서의 영률이 극도록 낮아지고, 현상 내구성이 저하되는 경향이 있을 수 있다. 유리 전이 온도가 70°C 초과인 경우에는 저온 정착성이 저하되는 경향이 있을 수 있다. 유리 전이 온도는 기기 내 승온을 고려한 현상 내구성의 관점에서 보다 바람직하게는 40°C 이상이다. 유리 전이 온도는 정착성의 관점에서 보다 바람직하게는 60°C 이하이다.
- [0031] 본 발명의 결정성 수지의 유리 전이 온도(Tg)는 시차 주사 열량계(메틀러 톤레도 인크.: DSC822/EK90) 상에서 ASTM D3418-82에 준하여 측정한다. 구체적으로는, 알루미늄 팬에 계량한 샘플 0.01 g을 200°C까지 속도 10°C/min으로 승온하고, 샘플을 그 온도에서 -100°C까지 강온 속도 10°C/min으로 냉각시키고, 샘플을 승온 속도 10°C/min으로 승온하면서, -100°C에서부터 200°C의 온도 범위에서 열량 측정을 행한다. 유리 전이 온도는 얻어진 DSC 곡선 상에서, 저온측 상의 베이스 라인에서부터 고온측으로 연장된 직선과, 유리 전이의 계단식 변화 곡선 상에서 최대 구배가 얻어지도록 그은 접선의 교점에 상응한다.
- [0032] 유리 전이 온도에 대해 2개 이상의 점이 검출되는 경우에는, 가장 낮은 점을 본 발명의 수지의 유리 전이 온도로 간주한다.
- [0033] 토너 중의 본 발명의 결정성 수지의 유리 전이 온도(Tg)는 토너에 함유된 수지로부터 결정성 수지 성분을 단리한 후 상술한 방법에 따라 측정한다. 결정성 수지 성분은 에틸 아세테이트 용매에 의한 토너의 속슬랫 추출에 의해 단리할 수 있으며, 이는 결정성 수지 성분을 잔사로서 제공한다. 그 추출 잔사의 분자 구조가 결정성 수지인지 여부는 NMR 스펙트럼 측정에 의해 확인할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지는 바람직하게는, 광각 X선 회절법에 의해 측정되고 후술한 식을 사용하여 산출된 결정화도가 10% 이상이고, 보다 바람직하게는 20% 이상이다. 결정화도가 10% 미만인 경우에는, 비정질부의 비율이 높아질 수 있고, 이에 의해 수지가 토너에 함유된 경우에 고온 보존 시의 토너의 블로킹성이 저하되는 경향이 있다.

- [0035] 결정화도의 상한값은 특별히 한정되지는 않고, 토너 제조 시의 제조 효율의 관점에서 바람직하게는 70% 이하이다.
- [0036] 본 발명의 결정성 수지의 결정성은 광각 X선 회절법에 의해 측정되고 후술한 식을 사용하여 산출된 결정화도에 따라 결정할 수 있다. 수지가 1% 이상의 결정화도를 갖는 경우에 상기 수지는 결정성 수지인 것으로 고려된다.
- [0037] 본 발명의 결정성 수지의 결정화도는 광각 X선 회절법에 의해 이하의 조건 하에서 측정할 수 있다.
- [0038] X선 회절 장치: 브루커 에이엑스에스(Bruker AXS)로부터의 D8 어드밴스(ADVANCE)
- [0039] X선원: Cu-K α 선 (파장: 0.15418 nm)
- [0040] 출력: 40 kV, 40 mA
- [0041] 슬릿계: 슬릿 DS, SS = 1°, RS = 0.2 mm
- [0042] 측정 범위: 2θ = 5° 내지 60°
- [0043] 스텝 간격: 0.02°
- [0044] 스캔 속도: 1° /min
- [0045] 결정성 수지를 유발에서 분쇄하고, 상기 조건 하에 광각 X선 회절 프로파일을 얻었다. 얻어진 광각 X선 회절 프로파일을 결정 피크 및 비정질 산란으로 나누고, 결정화도를 그의 면적으로부터 하기 식을 사용하여 산출한다.
- [0046] 결정화도(%) = $I_c / (I_c + I_a) \times 100$
- [0047] I_c : 5° ≤ 2θ ≤ 60°의 범위에서 검출된 결정 피크의 총 면적;
- [0048] I_a : 5° ≤ 2θ ≤ 60°의 범위에서 검출된 비정질 산란의 총 면적.
- [0049] 토너 중의 결정성 수지의 결정화도는 토너에 함유된 수지로부터 결정성 수지 성분을 단리한 후 상술한 방법에 따라 측정한다. 결정성 수지 성분은 에틸 아세테이트 용매에 의한 토너의 속슬랫 추출에 의해 단리할 수 있으며, 이는 결정성 수지 성분을 잔사로서 제공한다. 그 추출 잔사의 분자 구조가 결정성 수지인지 여부는 NMR 스펙트럼 측정에 의해 확인할 수 있다.
- [0050] 이제, 본 발명의 결정성 수지의 구조를 설명한다.
- [0051] 본 발명의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지는 상기의 물성을 만족하는 임의의 수지일 수 있고, 바람직하게는 디카르복실산 성분과 디올 성분의 축중합에 의해 얻어지는 결정성 수지이다.
- [0052] 본 발명의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지는, 테레프탈산 및 테레프탈산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 함유하는 디카르복실산 성분과, 2-메틸-1,3-프로판디올 및 2-메틸-1,3-프로판디올의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 함유하는 디올 성분의 축중합에 의해 얻어지는 결정성 수지에 의해 적절하게 예시될 수 있다.
- [0053] 상술한 바와 같이, 본 발명의 결정성 수지는 바람직하게는 디카르복실산 성분으로서, 테레프탈산 및 테레프탈산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 함유한다.
- [0054] 이와 관련하여 유도체는 축중합에 의해 유사한 수지 구조를 제공하는 테레프탈산의 메틸 에스테르, 에틸 에스테르 및 산 클로라이드 유도체에 의해 예시될 수 있다. 구체적으로는, 유도체로서는 디메틸 테레프탈레이트, 디에틸 테레프탈레이트 및 테레프탈로일 디클로라이드를 들 수 있다.
- [0055] 상기 디카르복실산 성분으로서, 테레프탈산 및 테레프탈산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 함유함으로써, 방향족 고리가 선형으로 배열되고, 결정성 수지의 유리 전이 온도가 높아지고, 그 결과 실온에서의 영률을 본 발명에서 한정된 범위로 제어할 수 있어, 결정화가 용이해진다. 사용되는 디카르복실산 성분은 방향족 고리가 선형으로 배열될 수 있는 것이고, 상술한 구체적인 화합물에 한정되지는 않는다.
- [0056] 디카르복실산 성분은 바람직하게는, 유리 전이 온도를 높게 하고, 실온에서의 영률을 높게 하고, 결정화를 용이하게 하기 위해, 테레프탈산 및 테레프탈산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 디카르복실산 성분 중에 50 몰% 이상의 총량으로, 보다 바람직하게는 90 몰% 이상의 총량으로 함유한다.

- [0057] 상술한 바와 같이, 본 발명의 결정성 수지는 바람직하게는 디올 성분으로서, 2-메틸-1,3-프로판디올 및 2-메틸-1,3-프로판디올의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 함유한다. 상기 유도체는 축중 합에 의해 유사한 수지 구조를 제공하는 2-메틸-1,3-프로판디올의 에스테르 유도체에 의해 예시될 수 있다. 구체적으로는, 유도체로서는 2-메틸-1,3-프로판디올 디메타크릴레이트를 들 수 있다. 2-메틸-1,3-프로판디올은 분지된 메틸기를 가지므로, 얻어진 결정성 수지의 용점을 저하시킬 수 있다.
- [0058] 결정성 수지의 용점을 저하시키기 위해서, 디올 성분은 2-메틸-1,3-프로판디올 및 2-메틸-1,3-프로판디올의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 디올 성분 중에 바람직하게는 50 몰% 이상의 총량으로, 보다 바람직하게는 90 몰% 이상의 총량으로 함유한다.
- [0059] 상기 디올 성분으로서, 2-메틸-1,3-프로판디올 및 2-메틸-1,3-프로판디올의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 함유함으로써, 강직한 주쇄는 짧은 메틸기로 인한 분자를 함유할 수 있고, 이로 인해 결정의 면간 거리가 증가한다. 그 때문에, 얻어진 결정성 수지의 용점이 저하될 수 있고, 토너에 함유된 경우에 저온 정착성이 나타날 수 있다.
- [0060] 유리 전이 온도는 용점과 상관이 있고, 이에 따라 유리 전이 온도가 실온 이상인 통상의 폴리에스테르 수지는 용점이 180°C 이상일 수 있기 때문에 바람직한 저온 정착성을 얻기 어렵다.
- [0061] 그러나, 본 발명에 따르면, 결정의 면간 거리를 증가시킴으로써 유리 전이 온도를 낮추지 않으면서 용점을 본원에 한정된 범위 내로 제어할 수 있다.
- [0062] 사용되는 디올 성분은 강직한 주쇄 상에 짧은 메틸기 등으로 인한 분자를 가질 수 있고, 상술한 구체적인 화합물에 한정되지는 않는다.
- [0063] 분지가 없는 1,3-프로판디올 등만을 디올 성분으로서 사용하는 경우에는, 주쇄의 패킹이 증가할 수 있고, 결정성 수지의 결정화가 용이해질 수 있다. 그러나, 수지는 용점이 높아질 수 있고, 수지가 토너에 함유된 경우에 저온 정착성이 저하되어, 원하는 효과가 얻어지기 어렵다.
- [0064] 사용되는 디올 성분이 큰 분지형 모이어티를 갖는 1,2-부탄디올 등만을 함유하는 경우에는, 분지형 모이어티가 결정화를 억제하고, 결정화가 감소될 수 있다.
- [0065] 본 발명의 결정성 수지의 제조 시에, 상기 물성을 손상시키지 않는 한, 또 다른 카르복실산 성분 및 알콜 성분을 병용할 수 있다. 그러나, 탄소수 6 이상의 장쇄 지방족 디카르복실산 성분 또는 탄소수 6 이상의 장쇄 디올 성분을 병용하는 경우에는, 부분적으로 수지의 운동성이 증가할 수 있고, 이로 인해 현상 내구성이 저하될 수 있다. 또 다른 카르복실산 성분으로서는, 예를 들어, 옥살산, 말론산, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 이타콘산, 글루타콘산, 숙신산; 지환족 디카르복실산, 예컨대 1,1-시클로펜탄디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산 및 1,3-아다만탄디카르복실산; 방향족 디카르복실산, 예컨대 프탈산, 이소프탈산, p-페닐렌디아세트산, m-페닐렌디아세트산, p-페닐렌디프로피온산, m-페닐렌디프로피온산, 나프탈렌-1,4-디카르복실산 및 나프탈렌-1,5-디카르복실산; 및 3가 이상의 폴리카르복실산, 예컨대 트리멜리트산, 피로멜리트산, 나프탈렌 트리카르복실산, 나프탈렌 테트라카르복실산, 피렌 트리카르복실산 및 피렌 테트라카르복실산을 들 수 있다. 또 다른 단량체 성분은 상기에 한정되지는 않는다.
- [0066] 또 다른 알콜 성분으로서는 2가 알콜, 예컨대 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,4-부텐디올, 시클로헥산디올 및 시클로헥산디메탄올을 들 수 있다. 3가 이상의 알콜로서는 글리세롤, 펜타에리트리톨, 헥사메틸올멜라민, 헥사에틸올멜라민 등을 들 수 있다. 그러나, 또 다른 단량체 성분은 상기에 한정되지는 않는다.
- [0067] 본 발명의 결정성 수지는 바람직하게는 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 중량 평균 분자량(M_w)이 5000 이상 50000 이하이고, 보다 바람직하게는 5000 이상 20000 이하이다. 중량 평균 분자량(M_w)이 상기의 범위 내이면, 충분한 수지 강도가 얻어질 수 있고, 동시에 바람직한 저온 정착성도 유지할 수 있다.
- [0068] 상기 결정성 수지의 중량 평균 분자량(M_w)은 결정성 수지의 다양한 공지의 제조 조건에 따라 용이하게 제어할 수 있다.
- [0069] 상기 결정성 수지의 중량 평균 분자량(M_w)은 젤 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 이하 기재된 바와 같이 측정한다.
- [0070] 젤 크로마토그래피용 o-디클로로벤젠에 특급 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀(BHT)을 농도 0.10 중량/부피%가 되도록

첨가하고, 실온에서 용해시킨다. 샘플 병에 결정성 수지 및 상기의 BHT와 o-디클로로벤젠을 넣고, 150°C에서 핫 플레이트 상에서 가열하여, 결정성 수지를 용해시킨다. 결정성 수지가 용해된 후, 용액을 미리 가열한 필터 유닛으로 옮긴 다음, 상기 필터 유닛을 본체에 장착한다. 필터 유닛을 통해 여과된 물질을 GPC 샘플로 수득한다. 샘플 용액을 약 0.15 질량%의 농도를 갖도록 조정한다. 샘플 용액을 이하의 조건 하에 측정한다.

[0071] 장치: HLC-8121 GPC/HT (도소 코포레이션(Tosoh Corporation))

[0072] 검출기: 고온용 RI

[0073] 칼럼: TSK겔(TSKgel) GMHHR-H HT 2열 (도소 코포레이션)

[0074] 온도: 135.0°C

[0075] 용매: 겔 크로마토그래피용 o-디클로로벤젠 (BHT 0.10 중량/부피% 함유)

[0076] 유속: 1.0 ml/min

[0077] 주입량: 0.4 ml

[0078] 결정성 수지의 분자량을 산출하기 위해, 표준 폴리스티렌 수지(예를 들어, 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"; 도소 코포레이션)을 사용하여 작성한 분자량 교정 곡선을 사용한다.

[0079] 토너 중의 본 발명의 결정성 수지의 중량 평균 분자량(M_w)은 토너에 함유된 수지로부터 결정성 수지 성분을 단리한 후 상술한 방법에 따라 측정한다. 결정성 수지 성분은 에틸 아세테이트 용매에 의한 토너의 속슬랫 추출에 의해 단리할 수 있으며, 이는 결정성 수지 성분을 잔사로서 제공한다. 그 추출 잔사의 분자 구조가 결정성 수지인지 여부는 NMR 스펙트럼 측정에 의해 확인할 수 있다.

[0080] 본 발명의 결정성 수지에 있어 결정화가 불충분할 경우에는, 수지를 형성하는 단량체의 축중합 후 또는 토너의 제조 동안 수지에 결정화를 개선시키는 처리(결정화 처리)를 행할 수 있다.

[0081] 상기 결정화 처리는 특별히 한정되지는 않고 널리 공지된 방법에 따라 수행할 수 있으며, 상기 방법으로서는 이하를 들 수 있다:

[0082] (1) 단량체의 축중합에 의해 얻어진 수지를 가열하면서 용해시킨 유기 용매를 냉각시키는 방법.

[0083] (2) 단량체의 축중합에 의해 얻어진 수지를 유기 용매에 용해시킨 다음, 얻어진 수지 용액으로부터 유기 용매를 제거하는 방법.

[0084] (3) (1) 및 (2)의 조합인 방법.

[0085] 이들 방법이 수지의 결정화를 촉진할 수 있는 이유는 분명치 않다. 그러나, 수지의 유기 용매 중의 용해가 유리 전이 온도의 감소를 모방할 수 있어, 결정화가 용이해지는 것으로 고려된다.

[0086] 사용될 수 있는 유기 용매로서는, 틀루엔, 크실렌, 아세톤, 테트라하이드로푸란, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 및 또한 초임계 CO_2 를 들 수 있다. 특히, 용해도 파라미터(SP 값)가 8 이상 9 이하인 유기 용매는 수지의 결정화를 촉진하는 경향이 있다.

[0087] (1)에 기재된 방법의 구체예로서는 이하를 들 수 있다:

[0088] (i) 유기 용매에 단량체의 축중합에 의해 얻어진 수지를 첨가하고, 약 60 내지 100°C로 가열하여 해당 수지를 유기 용매에 용해시키고, 수지 용액을 제조한다.

[0089] (ii) 얻어진 수지 용액을 40°C 이하, 바람직하게는 약 실온(예를 들어, 약 25°C)까지 속도 약 1 내지 50°C/hr로 서냉시켜 수지를 석출시킨다.

[0090] (2)에 기재된 방법의 구체예로서는 이하를 들 수 있다:

[0091] (i) 유기 용매에 단량체의 축중합에 의해 얻어진 수지를 첨가하여 수지 용액을 제조한다.

[0092] (ii) 얻어진 수지 용액을 약 15분 내지 1시간 동안 약 60 내지 100°C로 유지한다.

[0093] (iii) 이어서, 온도 약 4 내지 30°C 및 압력 약 250 내지 760 mmHg에서 약 2 내지 120시간에 걸쳐 유기 용매를 제거하여 수지를 얻는다.

- [0094] 본 발명의 결정성 수지는 상기의 특징을 갖고 있기 때문에, 본 발명의 결정성 수지를 유기 용매중에서 결정화시킨 후 유기 용매를 제거하면, 결정화는 정지된다. 따라서, 수지는 토너 중에 보존 동안 경시 변화가 일어나기 어려우며, 예를 들어, 결정화가 일어나기 어렵다는 특징을 갖는다.
- [0095] 특히, 본 발명의 결정성 수지는 경시 변화가 일어나기 어려울 수 있기 때문에, 상기 수지는 바람직하게는 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정된 용해열량에 대해 하기 식 1을 만족한다.
- [0096] <식 1>
- [0097] $H2/H1 \leq 0.1$
- [0098] 상기 식에서 $H1(J/g)$ 은 25°C 에서 200°C 까지 속도 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로의 1회째의 승온 시의 용해열량이고; $H2(J/g)$ 는 1회째의 승온 후 속도 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 25°C 까지 냉각시키고, 25°C 에서 24시간 유지한 후, 25°C 에서 200°C 까지 속도 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로의 2회째의 승온 시의 용해열량이다.
- [0099] $H1$ 은 초기 상태에서의 결정화도를 나타내고, $H2$ 는 한번 용융된 결정성 수지의 공기 분위기에서의 서냉 동안 얻어진 결정화도를 나타낸다. 따라서, $[H2/H1]$ 은 공기 분위기에서 수지가 얼마 정도 초기 결정 상태로 복귀할 수 있는지를 의미한다. 따라서, $[H2/H1]$ 이 작은 수지는 공기 분위기에서는 그의 결정 상태의 변화가 일어나기 어렵고, 이에 따라 보관 동안 경시 변화가 일어나기 어려워진다.
- [0100] 본 발명의 결정성 수지의 용해열량($H1$ 및 $H2$)은 시차 주사 열량계(메틀러 톨레도 인크.: DSC822/EK90)에 의해 ASTM D3418-82에 준하여 측정할 수 있다. 구체적으로는, 샘플 0.02 g을 알루미늄 웬에 계량하고, 25°C 에서 200°C 까지 속도 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하여 승온 동안의 용해열량 $H1(J/g)$ 을 측정한다. 이어서, 샘플을 속도 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 25°C 까지 냉각시키고, 25°C 에서 24시간 유지하고, 25°C 에서 200°C 까지 속도 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 다시 승온하여 상기 2회째의 승온 동안의 용해열량 $H2(J/g)$ 를 측정한다. 흡열 피크가 나타나는 온도 범위에서, 1회째의 승온으로 얻어진, 흡열 피크를 나타내는 시차 주사 열량 곡선과 시차 주사 열량 곡선의 베이스 라인에 의해 둘러싸인 면적을 흡열량의 산출을 위해 사용하며, 이는 용해열량 $H1(J/g)$ 에 상응한다. 2회째의 승온으로 얻어진, 흡열 피크를 나타내는 시차 주사 열량 곡선과 시차 주사 열량 곡선의 베이스 라인에 의해 둘러싸인 면적을 흡열량의 산출을 위해 사용하며, 이는 용해열량 $H2(J/g)$ 에 상응한다.
- [0101] 상기 $[H2/H1]$ 은, 예를 들어, 결정성 수지의 구성 성분에 의해 제어할 수 있다. 구체적으로는, 디올 성분으로서, 2-메틸-1,3-프로판디올 및 그의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 화합물과 같은, 분자 구조를 갖는 디올을 포함시킴으로써 $[H2/H1]$ 의 상기 범위를 얻을 수 있다.
- [0102] 토너 중의 본 발명의 결정성 수지의 용해열량($H1$ 및 $H2$)은 상술한 방법에 따라 토너를 직접 측정함으로써 결정할 수 있다. 일부 경우에, 상기 결정 동안, 토너에 함유된 왁스의 흡열 피크가 관찰될 수 있다. 왁스 유래의 흡열 피크와 결정성 수지 유래의 흡열 피크를 판별하기 위해서, 토너로부터 헥산 용매를 사용한 속슬랫 추출에 의해 왁스를 추출하고, 단리된 왁스에 대해 상술한 방법에 따라 시차 주사 열량측정을 행하고, 얻어진 흡열 피크를 토너의 흡열 피크와 비교한다.
- [0103] 본 발명의 토너는 본 발명의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지를 함유한다.
- [0104] 본 발명의 토너는 비제한적으로 분쇄법, 혼탁 중합법, 유화 응집법 및 용해 혼탁법 등의 널리 공지된 제조 방법에 의해 제조할 수 있다. 이를 제조 방법 중에서도, 본 발명의 토너는 바람직하게는 본 발명의 결정성 수지의 결정성 제어의 관점에서 용해 혼탁법에 의해 제조한다.
- [0105] 이하, 용해 혼탁법에 의한 토너의 제조 방법을 예시한다.
- [0106] 용해 혼탁법은 수지, 착색제, 이형제 등을 유기 용매에 용해 또는 분산시키고, 얻어진 용액 또는 분산액을 물 등의 빙용매에 대략 토너 입자의 크기로 분산시키고, 그 상태에서 유기 용매를 증류 제거하여 토너를 제조하는 방법을 지칭한다. 용해 혼탁법에서는, 수지 용해 공정, 조립 공정, 탈용제 공정 및 세정 및 건조 공정을 거쳐서 토너가 제조된다.
- [0107] 본 발명의 토너의 제조 방법으로서는, 예를 들어, 적어도 본 발명의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지 또는 결정화 처리 전의 본 발명의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지에 상응하는 수지(이하, 결정화 처리 전 수지라고도 지칭함)를 유기 용매에 용해시켜 수지 조성물을 얻는 공정(수지 용해 공정), 얻어진 수지 조성물을 분산 매체(수제 매체 또는 초임계/ 아임계 CO_2 매체)에 분산시켜 분산체를 얻는 공정(조립 공정), 및 얻어진 분산체로부터 상기 유기 용매를 제거하는 공정(탈용제 공정)을 포함하는 방법을 들 수 있다.

[0108]

<수지 용해 공정>

[0109]

상기 수지 용해 공정은, 예를 들어, 유기 용매에, 본 발명의 결정성 수지 또는 결정화 처리 전의 본 발명의 결정성 수지에 상응하는 수지를 가열하면서 용해시켜 수지 용액을 제조하고, 임의로는 해당 수지 용액에 또 다른 수지, 착색제, 이형제 등을 용해 또는 분산시켜 수지 조성물을 제조하는 공정이다.

[0110]

적합한 실시형태는 테레프탈산 및 테레프탈산 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 함유하는 디카르복실산 성분과, 2-메틸-1,3-프로판디올 및 2-메틸-1,3-프로판디올의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 함유하는 디올 성분의 축중합에 의해 얻어지고, 젤 투파 크로마토그래피를 사용하여 측정된 중량 평균 분자량이 5000 이상 50000 이하인 폴리에스테르 수지를 유기 용매에 용해시켜 수지 조성물을 얻는 것에 의해 예시될 수 있지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0111]

사용되는 유기 용매는 수지를 용해시킬 수 있는 임의의 유기 용매일 수 있다. 구체적으로는, 유기 용매로서는 톨루엔, 크실렌, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 에틸 아세테이트 등을 들 수 있다. 본 발명에서는, 결정성 수지의 결정화가 용이하고 용매를 용이하게 제거할 수 있기 때문에 톨루엔 또는 에틸 아세테이트를 사용하는 것이 바람직하다. 결정화 촉진성이 높은 톨루엔 등의 용매를 단독으로 사용하면, 얻어진 토너가 쉽게 중공 구조를 가질 수 있어, 강도가 저하되는 경향이 있다. 따라서, 결정화 촉진성이 높은 톨루엔 등의 용매에 결정화 촉진성이 낮은 클로로포름 등의 용매를 첨가함으로써 강도의 저하를 방지할 수 있다. 결정화 촉진성이 높은 용매와 결정화 촉진성이 낮은 용매를 병용하는 것은 얻어진 토너의 중실 구조를 허용하여, 강도를 향상시킨다. 그 결과, 얻어진 토너를 복사기 등에서 사용할 때에 토너의 파쇄가 일어나기 어려워진다.

[0112]

유기 용매의 결정화 촉진성은 결정성 수지를 임의로는 가열하면서 70 질량%의 농도로 유기 용매에 용해시키고, 25°C로 냉각시키고, 용액을 24시간 동안 정치시킨 후, 결정성 수지의 석출의 존재 또는 부재에 기초하여 판단할 수 있다. 결정화 촉진성이 높은 경우에는 유기 용매 중에 결정성 수지가 석출되고, 결정화 촉진성이 낮은 경우에는 석출이 일어나지 않는다.

[0113]

본 발명에서는, 상기 유기 용매는 적어도 유기 용매 A(결정화 촉진성이 높은 용매) 및 유기 용매 B(결정화 촉진성이 낮은 용매)를 함유하고, 이하의 조건 (1) 및 (2)를 만족하는 용매에 의해 적절하게 예시될 수 있다.

[0114]

(1) 유기 용매 A에 토너용 결정성 폴리에스테르 수지를 70 질량%의 농도로 용해시키고 25°C에서 24시간 정치시켰을 경우에, 토너용 결정성 폴리에스테르 수지가 석출된다.

[0115]

(2) 유기 용매 B에 토너용 결정성 폴리에스테르 수지를 70 질량%의 농도로 용해시키고 25°C에서 24시간 정치시켰을 경우에, 토너용 결정성 폴리에스테르 수지가 석출되지 않는다.

[0116]

유기 용매 A 및 유기 용매 B의 혼합비(질량비)는, 토너의 결정화 촉진과 토너의 기계적인 강도 저하 방지(즉, 현상 내구성 향상)를 양립시키는 관점에서 바람직하게는 10/1 내지 1/10이다. 토너의 결정화 촉진과 토너의 기계적인 강도 저하 방지(즉, 현상 내구성 향상)를 양립시키는 관점에서, 상기 비는 보다 바람직하게는 5/1 내지 1/5이다.

[0117]

사용되는 유기 용매의 양은 한정되지는 않고, 분산 매체 중 수지 조성물의 분산 및 조립을 허용하는 양일 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 결정성 수지, 또 다른 수지, 착색제, 이형제 등을 함유하는 수지 조성물과 유기 용매 사이의 질량비는 후술하는 조립성 및 토너의 생산 효율의 관점에서 바람직하게는 10/90 내지 50/50이다.

[0118]

본 발명에서, 본 발명의 결정성 수지 외의 수지 등의 토너용 결착 수지를 사용할 수 있다. 그러나, 토너는 바람직하게는 본 발명의 결정성 수지를 토너의 전체 질량을 기준으로 하여 10 내지 100 질량%, 보다 바람직하게는 30 내지 100 질량%로 함유한다.

[0119]

또 다른 수지를 병용하고, 본 발명의 결정성 수지의 효과를 효율적으로 나타내기 위해서는, 본 발명의 결정성 수지가 제조된 토너의 외측에 존재하도록, 널리 공지된 방법에 따라 토너를 설계하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 용해 혼탁법에서는, 본 발명의 결정성 수지를 토너의 결착 수지로서 사용하고, 사용되는 또 다른 수지가 본 발명의 결정성 수지보다 낮은 친수성을 갖도록 선정하거나, 본 발명의 결정성 수지가 또 다른 수지보다 높은 친수성을 갖게 함으로써, 제조된 토너는 그의 외측에 본 발명의 결정성 수지를 가질 수 있다. 사용할 수 있는 또 다른 수지로서는 널리 공지된 열가소성 결착 수지 등을 들 수 있고, 구체적으로는 스티렌 아크릴 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리아미드 수지, 셀룰로오스 수지, 폴리에테르 수지 등을 들 수 있다.

[0120]

한편, 착색제 및 이형제는 유기 용매에 용해될 필요는 없고, 그 안에 분산되어 있을 수 있다. 착색제 및 이형

제를 분산 상태로 사용하는 경우에는, 이는 바람직하게는 비즈 밀 등의 분산기를 사용하여 분산시킨다.

[0121] 사용할 수 있는 착색제로서는 특별히 한정되지는 않고, 널리 공지된 유기 안료 또는 유성 염료, 카본 블랙, 자성 분말 등을 들 수 있다. 시안 착색제로서는 구리 프탈로시아닌 화합물 및 그의 유도체, 안트라퀴논 화합물, 염기 염료 레이크 화합물 등을 들 수 있다. 마젠타 착색제로서는 축합된 아조 화합물, 디케토피롤로피롤 화합물, 안트라퀴논, 퀴나크리돈 화합물, 염기 염료 레이크 화합물, 나프톨 화합물, 벤즈이미다졸론 화합물, 티오인디고 화합물, 페릴렌 화합물 등을 들 수 있다.

[0122] 엘로우 착색제로서는 전형적으로 축합된 아조 화합물, 이소인돌리논 화합물, 안트라퀴논 화합물, 아조 금속 착체, 메틴 화합물, 알릴아미드 화합물 등을 들 수 있다.

[0123] 흑색 착색제로서는 카본 블랙 또는 자성 분말 또는 상기 엘로우, 마젠타 및 시안 착색제를 흑색으로 조색하여 얻어진 착색제를 들 수 있다. 이 착색제는 단독 또는 조합으로 사용할 수 있고, 고용체의 형태로 사용할 수 있다. 본 발명에 사용되는 착색제는 색상각, 채도, 명도, 내광성, OHP 투명성 및 토너 중 분산성에 따라 선택될 수 있다.

[0124] 본 발명에서, 시안, 마젠타, 엘로우 또는 흑색 착색제의 양은 토너를 구성하는 수지 100 질량부에 대하여 바람직하게는 1 내지 20 질량부이다.

[0125] 사용할 수 있는 이형제로서는 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어, 폴리에틸렌 등의 저분자량 폴리올레핀; 가열에 의해 응점(연화점)을 갖는 실리콘; 올레아미드, 에투카미드, 리시놀레산 아미드 및 스테아르산 아미드 등의 지방산 아미드; 스테아릴 스테아레이트 등의 에스테르 왁스; 카르나우바 왁스, 라이스 왁스, 칸델릴라 왁스, 목랍 및 호호바유 등의 식물계 왁스; 밀랍 등의 동물계 왁스; 몬탄 왁스, 오조케라이트, 세레신, 파라핀 왁스, 미세결정성 왁스, 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 왁스 및 에스테르 왁스 등의 광물/석유계 왁스; 및 그의 변성물을 등을 들 수 있다.

[0126] 상기 이형제는 바람직하게는 그 응점이 150.0°C 이하이고, 보다 바람직하게는 40.0°C 내지 130.0°C이고, 특히 바람직하게는 40.0 내지 110.0°C이다. 사용되는 이형제의 양은 바람직하게는, 토너를 구성하는 수지 100 질량부에 대하여 1 내지 20 질량부이다.

<조립 공정>

[0128] 조립 공정은 얻어진 수지 조성물을 분산 매체에 소정의 토너 입자 직경이 되도록 분산제를 사용하여 분산시켜 분산체(조립물)를 제조하는 공정이다. 조립 공정에서, 분산 매체는 바람직하게는 수계 매체이고, 상기 수계 매체는 바람직하게는 60 내지 100°C에서 유지된다. 수계 매체는 주로 물이다. 상기 수계 매체는 1가의 금속염을 바람직하게는 1 질량% 이상 30 질량% 이하로 함유한다. 1가의 금속염을 포함함으로써, 수지 조성물에 함유된 유기 용매가 수계 매체로 확산되는 것이 억제될 수 있다. 이에 의해, 얻어진 토너 입자 중의 수지의 결정성이 높아질 수 있고, 토너가 바람직한 블로킹성을 용이하게 가질 수 있고, 결정성이 높아지는 것에 의해, 결정성 수지의 영률이 향상될 수 있고, 현상 내구성이 양호해질 수 있다.

[0129] 상기 1가의 금속염은 염화나트륨, 염화칼륨, 염화리튬 및 브롬화칼륨에 의해 예시될 수 있으며, 이들 중, 염화나트륨 및 염화칼륨이 바람직하다.

[0130] 수계 매체와 수지 조성물의 혼합비(질량비)는 바람직하게는 수계 매체/수지 조성물=90/10 내지 50/50이다.

[0131] 상기 분산제는 특별히 한정되지는 않고, 양이온, 음이온 및 비이온 계면 활성제 등의 유기계 분산제일 수 있으며, 이들 중 음이온 계면활성제가 바람직하다. 예를 들어, 소듐 알킬 벤젠 술포네이트, 소듐 a-올레핀 술포네이트, 소듐 알킬 술포네이트, 소듐 알킬 디페닐 에테르 디술포네이트 등을 들 수 있다. 한편, 무기계 분산제로서 인산삼칼슘, 히드록시아파타이트, 탄산칼슘, 산화티타늄, 실리카 분말 등을 들 수 있다.

[0132] 본 발명에서는, 인산삼칼슘인 무기계 분산제가 바람직한데, 이는 그의 조립성 및 안정성 및 또한 얻어지는 토너의 특성에 대한 극도로 적은 악영향 때문이다.

[0133] 분산제의 첨가량은 조립물의 입자 직경에 따라서 선택될 수 있고, 분산제의 첨가량이 증가하면 입자 직경이 작아진다. 그 때문에, 원하는 입자 직경에 따라 분산제의 첨가량은 상이하고, 바람직하게는 수지 조성물에 대하여 0.1 내지 15 질량% 범위이다. 양이 0.1 질량% 미만이면 조분이 발생하기 쉬울 수 있고, 양이 15 질량%를 초과하면 불필요한 미세 입자가 발생하기 쉬울 수 있다. 수계 매체 중 수지 조성물의 분산체는 바람직하게는 고속 전단 하에 제조한다. 수계 매체 중 수지 조성물의 분산체는 바람직하게는 중량 평균 입자 직경이 10 μm 이

하, 보다 바람직하게는 약 4 내지 9 μm 를 갖도록 조립된다.

[0134] 고속 전단을 부여하는 장치로서는 각종 고속 분산기 및 초음파 분산기를 들 수 있다.

[0135] 상기 분산체의 중량 평균 입자 직경은 쿠터법(Coulter method)에 의해 입도 분포 해석 장치(쿠터 멀티사이저(Coulter Multisizer) III: 쿠터 인크.(Coulter Inc.)) 상에서 측정할 수 있다.

[0136] <탈용제 공정>

[0137] 탈용제 공정은 얻어진 분산체로부터 유기 용매를 제거하는 공정이다. 유기 용매는 바람직하게는 교반하면서 천천히 제거한다. 또한, 임의로는 가열 및 감압에 의해 유기 용매의 제거 속도를 제어할 수도 있다.

[0138] 예시되는 용해 혼탁법 등의, 수계 매체 중에서 분산체를 형성하는 방법에서는 그 제조 공정 중에 상술한 결정화 처리가 포함될 수 있기 때문에, 본 발명의 결정성 수지의 결정화를 보다 확실하게 할 수 있다.

[0139] 예를 들어, 탈용제 공정의 이전 공정, 즉 조립 공정에서 수계 매체는 60°C 이상 100°C 이하의 가열 상태로 유지하고, 해당 조립 공정 후 및 탈용제 공정 전 또는 탈용제 공정에서, 수계 매체를 교반하면서 40°C 이하, 바람직하게는 약 실온(예를 들어, 약 25°C)까지 1°C/hr 이상 50°C/hr 이하의 강온 속도로 냉각시키고, 결정성 수지를 석출 및 결정화시킨 후에 유기 용매를 제거하는 방법을 들 수 있다. 또한, 탈용제 속도를 느리게 하고 결정화를 촉진시키기 위해, 본 발명의 결정성 수지를 유기 용매에 충분한 시간에 걸쳐 용해시키는 것도 적합한 방법이다. 보다 구체적으로는, 유기 용매는 얻어진 분산체로부터 온도 약 4 내지 30°C 및 압력 약 250 내지 760 mmHg 에서 2 내지 120시간에 걸쳐 유기 용매를 제거하는 방법을 들 수 있다. 24시간 이상, 보다 바람직하게는 72시간 이상에 걸쳐 유기 용매를 제거하는 것이 보다 바람직하다.

[0140] <세정 및 건조 공정>

[0141] 상기 탈용제 공정 후에, 토너 입자를 물 등으로 복수회 세정하고, 여과 및 건조하는 세정 및 건조 공정을 수행할 수 있다. 인산삼칼슘 등의 산성 조건하에 용해하는 분산체를 사용한 경우에는, 토너 입자를 염산 등으로 세정 후에 물로 세정하는 것이 바람직하다. 세정에 의해, 조립을 위해 사용한 분산체를 제거할 수 있고, 토너 특성을 향상시킬 수 있다. 세정 후, 여과 및 건조 후에 토너를 얻을 수 있다. 얻어진 토너는 임의로는 실리카, 알루미나, 티타니아 및 탄산칼슘 등의 무기 미립자 또는 비닐 수지, 폴리에스테르 수지, 실리콘 수지 등의 수지 입자와 함께, 건조 상태 하에 전단력을 인가하면서 첨가할 수 있다. 상기 무기 미립자 또는 수지 입자는 대전보조제, 유동성 보조제 및 클리닝 보조제 등의 외첨제로서 기능할 수 있다.

[0142] 본 발명의 토너는 바람직하게는, 토너를 40°C에서 3일간 정치시키고 눈금 75 μm 의 체를 사용하여 전탕 폭 1 mm 로 120초간 토너를 체질한 후 측정했을 때 체 상에 잔존하는 토너의 양이 10% 이하이다. 본 발명의 토너용 결정성 수지를 토너의 외측에 함유하는 토너는 상기의 조건을 만족하기 쉬워지고 블로킹성이 또한 양호해진다.

[0143] [실시예]

[0144] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예의 방식에 의해 더욱 상세하게 설명하며, 이들은 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0145] (수지의 제조)

[0146] <폴리에스테르 수지 1의 제조>

[0147] 디카르복실산 성분:

[0148] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부

[0149] 디올 성분:

[0150] 2-메틸-1,3-프로판디올 200몰부

[0151] 충분히 가열한 2구 플라스크에 상기의 단량체 성분을 투입하고, 상기 혼합물 100 질량부에 대하여 테트라이소프로필 오르토티타네이트 0.05 질량부를 첨가하고, 플라스크 내에 질소 가스를 도입하고, 이어서 이를 불활성 분위기를 유지하면서 승온하여 230°C에서 축중합을 수행한 후, 감압하고 250°C로 승온하여 수지를 중합하였다.

[0152] 얻어진 수지에 대하여 이하의 결정화 처리를 행하였다. 얻어진 수지(40 질량부)를 톤투엔 160 질량부를 함유하는 비이커에 첨가하고, 이어서 이를 90°C까지 가열하여 수지를 용해시킨 후, 25°C까지 6시간에 걸쳐 서냉하여 수지를 석출시켰다. 석출된 수지를 여과 및 건조시켜 폴리에스테르 수지 1(중량 평균 분자량 [M_w]: 9500, 유리

전이 온도 [Tg]: 42°C, 융점 [Mp]: 81°C)을 얻었다.

[0153] <폴리에스테르 수지 2의 제조>

[0154] 테트라이소프로필 오르토티타네이트를 0.03 질량부의 양으로 첨가한 것 이외는 폴리에스테르 수지 1의 제조와 마찬가지 방식으로 폴리에스테르 수지 2(Mw: 6400, 유리 전이 온도: 30°C, 융점: 79°C)를 얻었다.

[0155] <폴리에스테르 수지 3의 제조>

[0156] 테트라이소프로필 오르토티타네이트를 0.10 질량부의 양으로 첨가한 것 이외는 폴리에스테르 수지 1의 제조와 마찬가지 방식으로 폴리에스테르 수지 3(Mw: 42000, 유리 전이 온도: 50°C, 융점: 83°C)을 얻었다.

[0157] <폴리에스테르 수지 4의 제조>

[0158] 디카르복실산 성분:

[0159] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부

[0160] 디올 성분:

[0161] 2-메틸-1,3-프로판디올 100몰부

[0162] 1,4-부탄디올 100몰부

[0163] 사용된 단량체 성분이 상기 나타낸 바와 같은 것 이외는 폴리에스테르 수지 1의 제조와 마찬가지 방식으로 폴리에스테르 수지 4(Mw: 17000, 유리 전이 온도: 28°C, 융점: 107°C)를 얻었다.

[0164] <폴리에스테르 수지 5의 제조>

[0165] 디카르복실산 성분:

[0166] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부

[0167] 디올 성분:

[0168] 2-메틸-1,3-프로판디올 150몰부

[0169] 1,4-부탄디올 50몰부

[0170] 사용된 단량체 성분이 상기 나타낸 바와 같은 것 이외는 폴리에스테르 수지 1의 제조와 마찬가지 방식으로 폴리에스테르 수지 5(Mw: 8900, 유리 전이 온도: 34°C, 융점: 79°C)를 얻었다.

[0171] <폴리에스테르 수지 6의 제조>

[0172] 디카르복실산 성분:

[0173] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부

[0174] 디올 성분:

[0175] 2-메틸-1,3-프로판디올 150몰부

[0176] 1,3-프로판디올 50몰부

[0177] 사용된 단량체 성분이 상기 나타낸 바와 같은 것 이외는 폴리에스테르 수지 1의 제조와 마찬가지 방식으로 폴리에스테르 수지 6(Mw: 10000, 유리 전이 온도: 38°C, 융점: 106°C)을 얻었다.

[0178] <폴리에스테르 수지 7의 제조>

[0179] 디카르복실산 성분:

[0180] 데칸디카르복실산 100몰부

[0181] 디올 성분:

[0182] 1,6-헥산디올 200몰부

[0183] 충분히 가열한 2구 플라스크에 상기의 단량체 성분을 투입하고, 상기 혼합물 100 질량부에 대하여 테트라이소프로필 오르토티타네이트 0.05 질량부를 첨가하고, 플라스크 내에 질소 가스를 도입하고, 이어서 이를 불활성 분

위기를 유지하면서 승온하여 230°C에서 축중합을 수행한 후, 감압하고 250°C로 승온하여 수지를 중합하였다. 얻어진 수지를 건조시켜 폴리에스테르 수지 7(Mw: 27000, 유리 전이 온도: -62°C, 용점: 67°C)을 얻었다.

[0184] <폴리에스테르 수지 8의 제조>

[0185] 디카르복실산 성분:

[0186] 데칸디카르복실산 100몰부

[0187] 디올 성분:

[0188] 1,10-데칸디올 200몰부

[0189] 사용된 단량체 성분이 상기 나타낸 바와 같은 것 이외는 폴리에스테르 수지 7의 제조와 마찬가지 방식으로 폴리에스테르 수지 8(Mw: 37000, 유리 전이 온도: -57°C, 용점: 77°C)을 얻었다.

[0190] <폴리에스테르 수지 9의 제조>

[0191] 디카르복실산 성분:

[0192] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부

[0193] 디올 성분:

[0194] 1,3-프로판디올 200몰부

[0195] 사용된 단량체 성분이 상기 나타낸 바와 같은 것 이외는 폴리에스테르 수지 7의 제조와 마찬가지 방식으로 폴리에스테르 수지 9(Mw: 9100, 유리 전이 온도: 38°C, 용점: 227°C)를 얻었다.

[0196] <폴리에스테르 수지 10의 제조>

[0197] 디카르복실산 성분:

[0198] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부

[0199] 디올 성분:

[0200] 1,3-프로판디올 200몰부

[0201] 사용된 단량체 성분이 상기 나타낸 바와 같은 것 이외는 폴리에스테르 수지 1의 제조와 마찬가지 방식으로 폴리에스테르 수지 10(Mw: 9100, 유리 전이 온도: 38°C, 용점: 230°C)을 얻었다.

[0202] <폴리에스테르 수지 11의 제조>

[0203] 디카르복실산 성분:

[0204] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부

[0205] 디올 성분:

[0206] 1,2-에틸렌 글리콜 200몰부

[0207] 사용된 단량체 성분이 상기 나타낸 바와 같은 것 이외는 폴리에스테르 수지 7의 제조와 마찬가지 방식으로 폴리에스테르 수지 11(Mw: 15000, 유리 전이 온도: 65°C, 용점: 243°C)을 얻었다.

[0208] <폴리에스테르 수지 12의 제조>

[0209] 디카르복실산 성분:

[0210] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부

[0211] 디올 성분:

[0212] 2-메틸-1,3-프로판디올 200몰부

[0213] 사용된 단량체 성분이 상기 나타낸 바와 같은 것 이외는 폴리에스테르 수지 7의 제조와 마찬가지 방식으로 폴리에스테르 수지 12(Mw: 9500, 유리 전이 온도: 42°C, 용점: 없음)를 얻었다.

- [0214] <폴리에스테르 수지 13의 제조>
- [0215] 디카르복실산 성분:
- [0216] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부
- [0217] 디올 성분:
- [0218] 1,3-부탄디올 200몰부
- [0219] 사용된 단량체 성분이 상기 나타낸 바와 같은 것 이외는 폴리에스테르 수지 1의 제조와 마찬가지 방식으로 폴리에스테르 수지 13(Mw: 6400, 유리 전이 온도: 30°C, 용점: 없음)을 얻었다.
- [0220] <폴리에스테르 수지 14의 제조>
- [0221] 디카르복실산 성분:
- [0222] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부
- [0223] 디올 성분:
- [0224] 1,2-프로판디올 200몰부
- [0225] 사용된 단량체 성분이 상기 나타낸 바와 같은 것 이외는 폴리에스테르 수지 1의 제조와 마찬가지 방식으로 폴리에스테르 수지 14(Mw: 8900, 유리 전이 온도: 73°C, 용점: 없음)을 얻었다.
- [0226] <폴리에스테르 수지 15의 제조>
- [0227] 디카르복실산 성분:
- [0228] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부
- [0229] 디올 성분:
- [0230] 1,2-부탄디올 200몰부
- [0231] 사용된 단량체 성분이 상기 나타낸 바와 같은 것 이외는 폴리에스테르 수지 1의 제조와 마찬가지 방식으로 폴리에스테르 수지 15(MW: 7200, 유리 전이 온도: 58°C, 용점: 없음)을 얻었다.
- [0232] <폴리에스테르 수지 16의 제조>
- [0233] 디카르복실산 성분:
- [0234] 테레프탈산 80몰부
- [0235] 도데실 숙시네이트 20몰부
- [0236] 디올 성분:
- [0237] 비스페놀 A-에틸렌 옥시드 (BPA-EO) 2몰 부가물 33몰부
- [0238] 비스페놀 A-프로필렌 옥시드 (BPA-PO) 2몰 부가물 67몰부
- [0239] 사용된 단량체 성분이 상기 나타낸 바와 같은 것 이외는 폴리에스테르 수지 7의 제조와 마찬가지 방식으로 폴리에스테르 수지 16(Mw: 14000, 유리 전이 온도: 56°C, 용점: 없음)을 얻었다.
- [0240] <폴리에스테르 수지 17의 제조>
- [0241] 디카르복실산 성분:
- [0242] 테레프탈산 80몰부
- [0243] 도데실 숙시네이트 20몰부
- [0244] 디올 성분:
- [0245] 비스페놀 A-에틸렌 옥시드 (BPA-EO) 2몰 부가물 33몰부
- [0246] 비스페놀 A-프로필렌 옥시드 (BPA-PO) 2몰 부가물 67몰부

[0247] 사용된 단량체 성분이 상기 나타낸 바와 같은 것 이외는 폴리에스테르 수지 1의 제조와 마찬가지 방식으로 폴리에스테르 수지 17(Mw: 14000, 유리 전이 온도: 56°C, 용점: 없음)을 얻었다.

[0248] 얻어진 폴리에스테르 수지의 물성을 표 1에 나타내었다.

[0249] <표 1-1>

| 수지 | 디카르복실산 | 다울 | 결정화 처리 | 결정성 | 영률 (GPa) | 용점 (°C) | T _g (°C) | 결정화도 (%) | H1 | H2 | H2/ H1 |
|----|-------------|-----------------------------|-----------|-----|-------------|------------|------------------------|-------------|----|----|-----------|
| 1 | 디메틸 테레프탈레이트 | 2-메틸-1,3-프로판디올 | 있음 | 있음 | 3.4 | 81 | 42 | 29 | 29 | 0 | 0 |
| 2 | 디메틸 테레프탈레이트 | 2-메틸-1,3-프로판디올 | 있음 | 있음 | 2.9 | 79 | 30 | 25 | 26 | 0 | 0 |
| 3 | 디메틸 테레프탈레이트 | 2-메틸-1,3-프로판디올 | 있음 | 있음 | 3.8 | 83 | 50 | 23 | 21 | 0 | 0 |
| 4 | 디메틸 테레프탈레이트 | 2-메틸-1,3-프로판디올 1,4-부탄디올 | 있음 | 있음 | 2.4 | 107 | 28 | 15 | 25 | 0 | 0 |
| 5 | 디메틸 테레프탈레이트 | 2-메틸-1,3-프로판디올 1,4-부탄디올 | 있음 | 있음 | 2.7 | 79 | 34 | 9 | 18 | 0 | 0 |
| 6 | 디메틸 테레프탈레이트 | 2-메틸-1,3-프로판디올 1,3-프로판디올 | 있음 | 있음 | 3.6 | 106 | 38 | 24 | 19 | 0 | 0 |

[0250]

[0251]

<표 1-2>

| 수지 | 디카르복실산 | 디올 | 결정화 처리 | 결정성 | 영률 (GPa) | 융점 (°C) | Tg (°C) | 결정화도 (%) | | | |
|----|-------------|----------------|--------|-----|----------|---------|---------|----------|-----|-------|------|
| | | | | | | | | H1 | H2 | H2/H1 | |
| 7 | 페찬디카르복실산 | 1,6-헥산디올 | 없음 | 있음 | 1.3 | 67 | -62 | 56 | 97 | 78 | 0.80 |
| 8 | 페칸디카르복실산 | 1,10-데카디올 | 없음 | 있음 | 1.4 | 77 | -57 | 52 | 132 | 112 | 0.85 |
| 9 | 디메틸 테레프탈레이트 | 1,3-프로판디올 | 없음 | 있음 | 3.8 | 227 | 38 | 30 | 68 | 66 | 0.97 |
| 10 | 디메틸 테레프탈레이트 | 1,3-프로판디올 | 있음 | 있음 | 3.8 | 230 | 38 | 30 | 71 | 66 | 0.93 |
| 11 | 디메틸 테레프탈레이트 | 1,2-에틸렌 글리콜 | 없음 | 있음 | 4.5 | 243 | 65 | 41 | 44 | 41 | 0.93 |
| 12 | 디메틸 테레프탈레이트 | 2-메틸-1,3-프로판디올 | 없음 | 없음 | 3.3 | - | 42 | - | - | - | - |
| 13 | 디메틸 테레프탈레이트 | 1,3-부탄디올 | 있음 | 없음 | 3.0 | - | 30 | - | - | - | - |
| 14 | 디메틸 테레프탈레이트 | 1,2-프로판디올 | 있음 | 없음 | 4.6 | - | 73 | - | - | - | - |
| 15 | 디메틸 테레프탈레이트 | 1,2-부탄디올 | 있음 | 없음 | 3.4 | - | 58 | - | - | - | - |
| 16 | 도페실 속시네이트 | BPAEO | 부가물 | 없음 | 3.1 | - | 56 | - | - | - | - |
| 17 | 페레프탈산 | BPAEO | 부가물 | 있음 | 3.1 | - | 56 | - | - | - | - |
| | 도페실 속시네이트 | BPAPO | 부가물 | 없음 | | | | | | | |

[0252]

<실시예 1>

[0253]

(토너 1의 제조)

[0254]

수육 내의 비이커에 인산삼나트륨 12수화물(와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 엘티디.(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)) 11.7 질량부 및 이온 교환수 1200 질량부를 첨가하여 인산삼나트륨 12수화물을 용해시켰다. 이어서, 수육을 60°C까지 가열하였다. 온도가 60°C에 도달한 후, 5.15 질량부의 염화칼슘(기시다 케미칼 코., 엘티디.(Kishida Chemical Co., Ltd.))을 이온 교환수 100 질량부에 용해시켜 얻은 염화칼슘 수용액을 첨가하였다. 그 후 용액을 30분 동안 교반하여 분산제를 함유하는 수계 매체에 상용하는 인산칼슘 수용액을 얻었다.

[0255]

이어서,

[0256]

결정화 처리 전의 수지 1 40 질량부

[0257]

- [0258] **착색제 2 질량부**
- [0259] (시안 안료, 다이니찌 세이까 컬러 앤 케미칼스 엠피지. 코., 엘티디.(Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.): 피그먼트 블루 15:3)
- [0260] 이형제 (베헤닐 베헤네이트, 용점: 75°C) 4 질량부
- [0261] 틀루엔 160 질량부
- [0262] 의 상기 재료를 혼합하고, 교반하면서 80°C까지 승온하여 물질을 용해 및 분산시켜 수지 조성물을 제조하였다. 상기 인산삼칼슘 수용액(600 질량부)을 클리어믹스(Clearmix)(엠 테크닉 코., 엘티디.(M Technique Co., Ltd.)) 상에서 교반하면서 80°C로 가열하였다. 해당 인산삼칼슘 수용액에 수지 조성물을 첨가한 후, 10000 rpm 으로 10분간 교반하여 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액을, 교반 날개를 사용하여 교반하면서 25°C까지 12시간 에 걸쳐 냉각시키고, 온도 25°C, 상압 조건 하에서 교반을 3일간 계속하여 틀루엔을 제거하였다. 얻어진 수지 입자를 입자 직경에 대해 쿨터법에 의해 입도 분포 해석 장치(쿨터 멀티사이저 III: 쿨터 잉크.) 상에서 분석하였고, 입자의 중량 평균 입자 직경이 5.5 μm 임을 발견하였다. 입자를 염산 수용액으로 세정하고, 여과한 다음, 이온 교환수로 세정하고, 여과하여 고액 분리하였다. 얻어진 고형분을 건조시켜 토너 1을 얻었다. 얻어진 토너는 중량 평균 입자 직경이 5.5 μm 였고, 중공 구조를 가졌다.
- [0263] <실시예 2>
- [0264] (토너 2의 제조)
- [0265] 틀루엔 160 질량부 대신 틀루엔 40 질량부 및 클로로포름 120 질량부를 병용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지 방식으로 토너 2를 제조하였다. 얻어진 토너 2의 입자는 중량 평균 입자 직경이 5.5 μm 였고, 중실 구조를 가졌다.
- [0266] 토너 중에 형성된 폴리에스테르 수지를 틀루엔 중에 70 질량%의 농도로 가열 용해시키고, 25°C에서 24시간 정치시켜 결정 형태의 폴리에스테르 수지 1을 석출시켰다. 토너 중에 형성된 폴리에스테르 수지를 클로로포름 중에 70 질량%의 농도로 가열 용해시키고, 25°C에서 24시간 정치시켰을 때는, 폴리에스테르 수지 1이 석출되지 않았다.
- [0267] <실시예 3>
- [0268] (토너 3의 제조)
- [0269] 인산삼칼슘 수용액에 염화나트륨 40 질량부를 첨가한 것 이외는 실시예 2와 마찬가지 방식으로 토너 3을 제조하였다. 얻어진 토너 3의 입자는 중량 평균 입자 직경이 5.5 μm 였고, 중실 구조를 가졌다. 표 2에 나타낸 바와 같이, 염화나트륨의 첨가에 의해, 결정화도는 현저하게 상승하였다.
- [0270] <실시예 4>
- [0271] (토너 4의 제조)
- [0272] 결정화 처리 전의 폴리에스테르 수지 1 대신에 결정화 처리 전의 폴리에스테르 수지 2를 사용한 것 이외는 실시예 3과 마찬가지 방식으로 토너 4를 제조하였다. 얻어진 토너 입자 4는 중량 평균 입자 직경이 5.5 μm 였고, 중실 구조를 가졌다.
- [0273] <실시예 5>
- [0274] (토너 5의 제조)
- [0275] 결정화 처리 전의 폴리에스테르 수지 1 대신에 결정화 처리 전의 폴리에스테르 수지 3을 사용한 것 이외는 실시예 3과 마찬가지 방식으로 토너 5를 제조하였다. 얻어진 토너 입자 5는 중량 평균 입자 직경이 5.5 μm 였고, 중실 구조를 가졌다.
- [0276] <실시예 6>
- [0277] (토너 6의 제조)
- [0278] 결정화 처리 전의 폴리에스테르 수지 1 대신에 결정화 처리 전의 폴리에스테르 수지 4를 사용한 것 이외는 실시예 3과 마찬가지 방식으로 토너 6을 제조하였다. 얻어진 토너 입자 6은 중량 평균 입자 직경이 5.5 μm 였고, 중

실 구조를 가졌다.

[0279] <실시예 7>

[0280] (토너 7의 제조)

[0281] 결정화 처리 전의 폴리에스테르 수지 1 대신에 결정화 처리 전의 폴리에스테르 수지 5를 사용한 것 이외는 실시 예 3과 마찬가지 방식으로 토너 7을 제조하였다. 얻어진 토너 입자 7은 중량 평균 입자 직경이 5.5 μm 였고, 중 실 구조를 가졌다.

[0282] <실시예 8>

[0283] (토너 8의 제조)

[0284] 결정화 처리 전의 폴리에스테르 수지 1 대신에 결정화 처리 전의 폴리에스테르 수지 6을 사용한 것 이외는 실시 예 3과 마찬가지 방식으로 토너 8을 제조하였다. 얻어진 토너 입자 8은 중량 평균 입자 직경이 5.5 μm 였고, 중 실 구조를 가졌다.

[0285] <비교예 1>

[0286] (토너 9의 제조)

[0287] 폴리에스테르 수지 7 100 질량부

[0288] 이형제 (베헤닐 베헤네이트, 용점: 75°C) 10 질량부

[0289] 착색제 5 질량부

[0290] (시안 안료, 다이니찌세이까 컬러 앤 케미칼스 앱에프지. 코., 엘티디.: 피그먼트 블루 15:3)

[0291] 상기 재료를 혼합하여 얻어진 혼합물을 130°C에서 가열한 2축 압출기 상에서 용융 혼련하였다. 얻어진 용융 혼련물을 냉각시키고, 해며 밀로 조분쇄하였다. 얻어진 조분쇄물을 터보 밀로 미분쇄하고, 얻어진 미분말을 공기 분급기 상에서 분급하여 중량 평균 입자 직경 7 μm 인 토너 9를 얻었다.

[0292] <비교예 2>

[0293] (토너 10의 제조)

[0294] 폴리에스테르 수지 7 대신에 폴리에스테르 수지 8을 사용한 것 이외는 비교예 1과 마찬가지 방식으로 토너 10을 제조하였다. 얻어진 토너 10은 중량 평균 입자 직경이 7 μm 였다.

[0295] <비교예 3>

[0296] (토너 11의 제조)

[0297] 폴리에스테르 수지 7 대신에 폴리에스테르 수지 9를 사용한 것 이외는 비교예 1과 마찬가지 방식으로 토너 11을 제조하였다. 얻어진 토너 11은 중량 평균 입자 직경이 7 μm 였다.

[0298] <비교예 4>

[0299] (토너 12의 제조)

[0300] 폴리에스테르 수지 7 대신에 폴리에스테르 수지 10을 사용한 것 이외는 비교예 1과 마찬가지 방식으로 토너 12를 제조하였다. 얻어진 토너 12는 중량 평균 입자 직경이 7 μm 였다.

[0301] <비교예 5>

[0302] (토너 13의 제조)

[0303] 폴리에스테르 수지 7 대신에 폴리에스테르 수지 11을 사용한 것 이외는 비교예 1과 마찬가지 방식으로 토너 13을 제조하였다. 얻어진 토너 13은 중량 평균 입자 직경이 7 μm 였다.

[0304] <비교예 6>

[0305] (토너 14의 제조)

[0306] 결정화 처리 전의 폴리에스테르 수지 1 대신에 폴리에스테르 수지 12를 사용하고, 얻어진 분산액을 교반 날개를

사용하여 교반하면서 80°C에서 50°C까지 10분에 걸쳐 냉각시키고, 온도 50°C에서 교반을 5시간 계속함으로써 톨루엔을 제거한 것 이외는 실시예 3과 마찬가지 방식으로 중량 평균 입자 직경이 5.5 μm 인 토너 14를 얻었다.

[0307] <비교예 7>

[0308] (토너 15의 제조)

[0309] 결정화 처리 전의 폴리에스테르 수지 1 대신에 폴리에스테르 수지 13을 사용한 것 이외는 실시예 3과 마찬가지 방식으로 토너 15를 제조하였다. 얻어진 토너 15는 중량 평균 입자 직경이 5.5 μm 였다.

[0310] <비교예 8>

[0311] (토너 16의 제조)

[0312] 결정화 처리 전의 폴리에스테르 수지 1 대신에 폴리에스테르 수지 14를 사용한 것 이외는 실시예 3과 마찬가지 방식으로 토너 16을 제조하였다. 얻어진 토너 16은 중량 평균 입자 직경이 5.5 μm 였다.

[0313] <비교예 9>

[0314] (토너 17의 제조)

[0315] 결정화 처리 전의 폴리에스테르 수지 1 대신에 폴리에스테르 수지 15를 사용한 것 이외는 실시예 3과 마찬가지 방식으로 토너 17을 제조하였다. 얻어진 토너 17은 중량 평균 입자 직경이 5.5 μm 였다.

[0316] <비교예 10>

[0317] (토너 18의 제조)

[0318] 폴리에스테르 수지 7 대신에 폴리에스테르 수지 16을 사용한 것 이외는 비교예 1과 마찬가지 방식으로 토너 18을 제조하였다. 얻어진 토너 18은 중량 평균 입자 직경이 7 μm 였다.

[0319] <비교예 11>

[0320] (토너 19의 제조)

[0321] 폴리에스테르 수지 7 대신에 폴리에스테르 수지 17을 사용한 것 이외는 비교예 1과 마찬가지 방식으로 토너 19를 제조하였다. 얻어진 토너 19는 중량 평균 입자 직경이 7 μm 였다.

[0322] (토너의 평가)

[0323] <블로킹성의 평가 1 (체를 사용한 평가)>

[0324] 토너(10 g)를 40°C에서 3일간 정치시킨 후에, 눈금 75 μm 의 체 상에서 진탕 폭 1 mm 로 120초간 체질하였다. 체 상에 잔존하는 토너의 양을 하기 기준에 따라 평가하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[0325] (평가 기준)

[0326] A: 잔존 토너량이 10% 이하임;

[0327] B: 잔존 토너량이 10% 초과임.

[0328] <저온 정착성의 평가>

[0329] 토너(100 질량부) 및 실리카 미분말(BET 비표면적 = 200 m^2/g , 실리콘 오일로 소수화 처리됨) 1.8 질량부를 헨셀 믹서(Henschel mixer)(미쓰이 마이닝 코., 엘티디.(Mitsui Mining Co., Ltd.)) 상에서 건식 혼합하여 외첨제를 함유하는 토너를 제조하였다. 상기 토너, 및 실리콘 수지로 표면 코팅된 폐라이트 캐리어(평균 입경: 42 μm)를 토너 농도가 8 질량%가 되도록 혼합하고, 2성분 현상제를 제조하였다. 상기 2성분 현상제를 시판 풀컬러 디지털 복사기(CLC1100, 캐논, 인크.(Canon, Inc.))에 충전하고, 수상지($64 \text{ g}/\text{m}^2$) 상에 미정착 토너 화상(0.6 mg/cm^2)을 형성하도록 사용하였다. 시판 풀컬러 디지털 복사기(이미지러너 어드밴스(imageRUNNER ADVANCE) C5051, 캐논, 인크.)로부터 제거한 정착 유닛을 정착 온도를 조절할 수 있도록 개조하였다. 상기 정착 유닛을 사용하여 미정착 화상의 정착 시험을 행하였다. 상온 상습 하에, 처리 속도 246 mm/sec 를 사용하여 상기 미정착 화상의 정착율을 육안으로 평가하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[0330] (평가 기준)

[0331] A: 화상이 140°C 이하에서 정착 가능함;

[0332] B: 화상이 140°C 초과 160°C 이하에서 정착 가능함;

[0333] C: 화상이 160°C 초과에서만 정착 가능함.

[0334] <현상 내구성의 평가>

토너(100 질량부)를 실리카 미립자 1(1차 입자의 개수 평균 입자 직경 = 100 nm, 실리콘 오일로 소수화 처리됨) 2.5 질량부 및 실리카 미립자 2(1차 입자의 개수 평균 입자 직경 = 20 nm, 실리콘 오일로 소수화 처리됨) 0.5 질량부를 헨셀 막서(미쓰이 마이닝 코., 엘티디.) 상에서 건식 혼합하여 외첨제를 함유하는 토너를 제조하였다. 상기 토너, 및 실리콘 수지로 표면 코팅된 폐라이트 캐리어(평균 입경: 42 μm)를 토너 농도가 8 질량%가 되도록 혼합하고, 2성분 현상제를 제조하였다. 상기 2성분 현상제(280 g)를 시판 풀 컬러 디지털 복사기(이미지프레스 (imagePRESS) C1, 캐논, 인크.)의 현상 유닛에 충전하고, 2성분 현상제를 함유하는 현상 유닛을 풀 컬러 디지털 복사기(이미지프레스 C1, 캐논, 인크.) 상에 부착하였다. 해당 복사기를 실온 25°C 및 습도 50% RH의 조건 하에 처리 속도 500 mm/sec에서, 토너를 소비하지 않는 모드에서 연속적으로 운전하였다. 토너를 소비하지 않는 모드에서의 운전 후, 전자 현미경에 의한 토너 표면의 관찰 및 육안에 의한 현상 롤러 표면의 관찰에 의해 현상 내구성을 평가하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[0336] (평가 기준)

[0337] A: 2시간 후, 육안 관찰 하에 현상 롤러 상의 토너의 두드러진 결착이 관찰되지 않음. 전자 현미경 관찰에서 실리카 미립자 1의 적어도 일부가 토너 중에 완전히 매립되지 않은 것이 확인됨;

[0338] B: 30분 후, 육안 관찰 하에 현상 롤러 상의 토너의 두드러진 결착이 관찰되지 않음. 전자 현미경 관찰에서 실리카 미립자 1의 적어도 일부가 토너 중에 완전히 매립되지 않은 것이 확인됨. 2시간 후, 육안 관찰에서 현상 롤러 상의 토너의 두드러진 결착이 관찰되지 않지만, 전자 현미경 관찰에서는 실리카 미립자 1이 토너 중에 거의 완전히 매립된 것이 확인됨;

[0339] C: 30분 후, 육안 관찰 하에 현상 롤러 상의 토너의 두드러진 결착이 관찰되지 않지만, 전자 현미경 관찰에서는 실리카 미립자 1이 토너 중에 거의 완전히 매립된 것이 확인됨;

[0340] D: 30분 후, 육안 관찰에서 현상 롤러에 토너가 다량으로 고착된 것이 확인됨.

[0341] <블로킹성의 평가 2(보존 안정성에 의한 평가)>

토너(100 질량부)를, BET법에 의해 측정된 비표면적이 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 실리콘 오일로 소수화 처리된 실리카 미립자 1.8 질량부와 헨셀 막서(미쓰이 마이닝 코., 엘티디.) 상에서 건식 혼합하여 외첨제를 함유하는 토너를 제조하였다. 상기 토너를 50°C의 항온 및 10%의 항습 하의 인큐베이터에서 3일간 정치시키고, 육안에 의해 블로킹 정도를 하기 기준에 따라 평가하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[0343] (평가 기준)

[0344] A: 3일 후, 토너의 블로킹이 발생해도, 토너는 가벼운 진동에 의해 용이하게 분산될 수 있음;

[0345] B: 3일 후, 토너의 블로킹이 발생하고, 토너는 연속 진동에 의해 분산될 수 있음;

[0346] C: 3일 후, 토너의 블로킹이 발생하고, 토너는 힘을 가해도 분산될 수 없음.

[0347]

<표 2-1>

| 설시예 | 토너 | 수지 | 영률 (GPa) | 융점 (°C) | Tg (°C) | 결정화도 (%) | H1 | H2 | H2/ H1 |
|-----|----|----|-------------|------------|------------|-------------|----|----|-----------|
| 1 | 1 | 1 | 3.4 | 81 | 42 | 28 | 29 | 0 | 0 |
| 2 | 2 | 1 | 2.7 | 80 | 42 | 8 | 11 | 0 | 0 |
| 3 | 3 | 1 | 3.4 | 80 | 42 | 27 | 28 | 0 | 0 |
| 4 | 4 | 2 | 3.0 | 79 | 30 | 25 | 26 | 0 | 0 |
| 5 | 5 | 3 | 3.8 | 83 | 50 | 23 | 21 | 0 | 0 |
| 6 | 6 | 4 | 2.4 | 105 | 28 | 15 | 25 | 0 | 0 |
| 7 | 7 | 5 | 2.6 | 76 | 34 | 9 | 16 | 0 | 0 |
| 8 | 8 | 6 | 3.6 | 106 | 38 | 24 | 18 | 0 | 0 |

| 비교예 | 토너 | 수지 | 영률 (GPa) | 융점 (°C) | Tg (°C) | 결정화도 (%) | H1 | H2 | H2/ H1 |
|-----|----|----|-------------|------------|------------|-------------|-----|-----|-----------|
| 1 | 9 | 7 | 1.3 | 65 | -62 | 52 | 95 | 75 | 0.79 |
| 2 | 10 | 8 | 1.3 | 74 | -57 | 49 | 129 | 110 | 0.85 |
| 3 | 11 | 9 | 3.7 | 210 | 37 | 28 | 65 | 64 | 0.98 |
| 4 | 12 | 10 | 3.6 | 210 | 37 | 28 | 68 | 64 | 0.94 |
| 5 | 13 | 11 | 4.4 | 235 | 65 | 39 | 43 | 39 | 0.91 |
| 6 | 14 | 12 | 3.2 | - | 42 | - | - | - | - |
| 7 | 15 | 13 | 3.0 | - | 30 | - | - | - | - |
| 8 | 16 | 14 | 4.5 | - | 73 | - | - | - | - |
| 9 | 17 | 15 | 3.3 | - | 58 | - | - | - | - |
| 10 | 18 | 16 | 3.2 | - | 56 | - | - | - | - |
| 11 | 19 | 17 | 3.1 | - | 56 | - | - | - | - |

[0348]

[0349]

<표 2-2>

| 실시예 | 토너 | 수지 | 결정성 | 블로킹성 평가 1 (체) | 저온 정착성 | 현상 내구성 | 블로킹성 평가 2 |
|-----|----|----|-----|---------------------|-----------|-----------|--------------|
| 1 | 1 | 1 | 있음 | A | A | B | A |
| 2 | 2 | 1 | 있음 | A | A | B | B |
| 3 | 3 | 1 | 있음 | A | A | A | A |
| 4 | 4 | 2 | 있음 | A | A | B | A |
| 5 | 5 | 3 | 있음 | A | B | A | A |
| 6 | 6 | 4 | 있음 | A | B | C | A |
| 7 | 7 | 5 | 있음 | A | A | C | B |
| 8 | 8 | 6 | 있음 | A | B | B | A |

| 비교예 | 토너 | 수지 | 결정성 | 블로킹성 평가 1 (체) | 저온 정착성 | 현상 내구성 | 블로킹성 평가 2 |
|-----|----|----|-----|---------------------|-----------|-----------|--------------|
| 1 | 9 | 7 | 있음 | A | A | D | A |
| 2 | 10 | 8 | 있음 | A | A | D | A |
| 3 | 11 | 9 | 있음 | A | C | A | A |
| 4 | 12 | 10 | 있음 | A | C | A | A |
| 5 | 13 | 11 | 있음 | A | C | A | A |
| 6 | 14 | 12 | 없음 | B | A | B | C |
| 7 | 15 | 13 | 없음 | B | A | C | C |
| 8 | 16 | 14 | 없음 | A | C | A | A |
| 9 | 17 | 15 | 없음 | B | A | B | C |
| 10 | 18 | 16 | 없음 | B | A | B | C |
| 11 | 19 | 17 | 없음 | B | A | B | C |

[0350]

본 발명을 예시적인 실시형태를 참조하여 설명하였지만, 본 발명은 상기 개시된 예시적인 실시형태에 한정되지 않는 것으로 이해된다. 하기 청구범위의 범주는 모든 이러한 변경 및 동등한 구조 및 기능을 포함하도록 가장 넓은 해석에 따른다.

[0351]

본원은 2013년 4월 9일에 출원된 일본 특허 출원 제2013-081253호의 우선권을 주장하며, 이는 이에 의하여 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.