



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월11일

(11) 등록번호 10-2449452

(24) 등록일자 2022년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03G 9/08 (2006.01) **G03G 9/087** (2006.01)
G03G 9/09 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G03G 9/0802 (2013.01)
G03G 9/08755 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0017257

(22) 출원일자 2017년02월08일

심사청구일자 2022년02월07일

(65) 공개번호 10-2017-0100424

(43) 공개일자 2017년09월04일

(30) 우선권주장
 15/053,695 2016년02월25일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
 JP2006276855 A
 (뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 20 항

(73) 특허권자

제록스 코포레이션

미국 06851-1056 코네티컷주 노윅 메리트 7 201
피.오. 박스 4505

(72) 발명자

구어리노 지. 사크리판테

캐나다 엘6에이치 4티7 온타리오주 오크빌 에버그
린 크레센트 39

김벌리 디. 노셀라

캐나다 엘5엘 7제이9 온타리오주 미시소가 세인트
마틴 뮤스 4821

존 로렌스 폴락

미합중국 14625 뉴욕주 로체스터 폴브룩 씨클 21

(74) 대리인

특허법인태평양

심사관 : 이종경

(54) 발명의 명칭 토너 조성물 및 방법

(57) 요약

토너 조성물은 (a) 제1 저분자량 비결정질 폴리에스테르 수지 기준으로 약 5 내지 약 15 중량%로 존재하는 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합에서 유도되는 폴리에스테르를 포함하는 제1 저분자량 비결정질 폴리에스테르 수지; (b) 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합, 및 폴리산 또는 폴리올 성분에서 유래되는 분지화제에서 유도되는 폴리에스테르를 포함하는 제2 고분자량 비결정질 폴리에스테르 수지; 이때 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합은 제2 비결정질 폴리에스테르 총 중량 기준으로 제2 비결정질 폴리에스테르 중에 약 5 내지 약 15 중량%로 존재하고; (c) 결정질 폴리에스테르 수지; (d) 왁스; 및 (e) 임의선택적으로, 착색제를 포함한다.

(52) CPC특허분류

G03G 9/08782 (2013.01)

G03G 9/09 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2015079240 A

KR1020120102512 A

KR1020130133057 A

KR1020150054661 A

KR1020150068399 A

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합으로부터 유도되는 폴리에스테르를 포함하는 제1 비결정질 폴리에스테르 수지로서;

상기 제1 비결정질 폴리에스테르는 단량체인 유기 디올, 유기 이산, 및 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합의 축매 중합에 의해 생성되고;

상기 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합은 제1 비결정질 폴리에스테르의 총 중량 기준으로 5 내지 15 중량%의 양으로 제1 비결정질 폴리에스테르 중에 존재하는 제1 비결정질 폴리에스테르 수지;

(b) 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합, 및 폴리산 또는 폴리올 성분으로부터 유래되는 분지화제로부터 유도되는 폴리에스테르를 포함하는 제2 비결정질 폴리에스테르 수지로서;

상기 제2 비결정질 폴리에스테르는 단량체인 유기 디올, 유기 이산, 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합, 및 분지화제의 축매 중합에 의해 생성되고;

상기 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합은 제2 비결정질 폴리에스테르 총 중량 기준으로 5 내지 15 중량%의 양으로 제2 비결정질 폴리에스테르 중에 존재하는 제2 비결정질 폴리에스테르 수지;

(c) 결정질 폴리에스테르 수지;

(d) 왁스; 및

(e) 임의선택적으로 착색제;를 포함하는 토너 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 비결정질 폴리에스테르 수지는 물 당 15,000 내지 25,000 그램의 분자량을 갖는 저분자량 폴리에스테르이고; 및

상기 제1 비결정질 폴리에스테르 수지는 55 내지 65 °C의 유리전이온도를 갖는 토너 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제1 비결정질 폴리에스테르 수지는 제1 비결정질 폴리에스테르의 총 중량 기준으로 9 내지 13 중량%의 양으로 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합을 포함하는 토너 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 제1 비결정질 폴리에스테르 수지는 푸마르산, 테레프탈산, 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 프로폭시화 비스페놀 A 및 에톡시화 비스페놀 A로 이루어진 군으로부터 선택되는 토너 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제2 비결정질 폴리에스테르 수지는 물 당 50,000 내지 150,000 그램의 분자량을 갖는 고분자량 폴리에스테르이고; 및

상기 제2 비결정질 폴리에스테르 수지는 52 내지 62 °C의 유리전이온도를 갖는 토너 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 제2 비결정질 폴리에스테르 수지는 제2 비결정질 폴리에스테르의 총 중량 기준으로 9 내지 13 중량%의 양으로 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합을 포함하는 토너 조성물.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 제2 비결정질 폴리에스테르 수지는 트리멜리트산, 트리멜리트산 무수물, 및 글리세롤로 이루어진 군으로부터 선택되는 분지화제를 이용해 생성되는 토너 조성물.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 제2 비결정질 폴리에스테르 수지는 테레프탈산, 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 트리멜리트산, 프로폭시화 비스페놀 A 및 에톡시화 비스페놀 A로 이루어진 군으로부터 선택되는 토너 조성물.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 결정질 폴리에스테르 수지는 폴리(1,2-프로필렌-디에틸렌-테레프탈레이트), 폴리(에틸렌-테레프탈레이트), 폴리(프로필렌-테레프탈레이트), 폴리(부틸렌-테레프탈레이트), 폴리(펜틸렌-테레프탈레이트), 폴리(헥실렌-테레프탈레이트), 폴리(헵틸렌-테레프탈레이트), 폴리(옥틸렌-테레프탈레이트), 폴리(에틸렌-세바케이트) (10:2), 폴리(프로필렌-세바케이트) (10:3), 폴리(부틸렌-세바케이트) (10:4), 폴리(헥실렌-세바케이트) (10:6), 폴리(노닐렌-세바케이트) (10:9), 폴리(데실렌-세바케이트) (10:10), 폴리(도데실렌-세바케이트) (10:12), 폴리(에틸렌-아디페이트) (6:2), 폴리(프로필렌-아디페이트) (6:3), 폴리(부틸렌-아디페이트) (6:4), 폴리(펜틸렌-아디페이트) (6:4), 폴리(헥실렌-아디페이트) (6:6), 폴리(헵틸렌-아디페이트) (6:7), 폴리(옥틸렌-아디페이트) (6:8), 폴리(에틸렌-글루타레이트) (5:2), 폴리(프로필렌-글루타레이트) (5:3), 폴리(부틸렌-글루타레이트) (5:4), 폴리(펜틸렌-글루타레이트) (5:5), 폴리(헥실렌-글루타레이트) (5:6), 폴리(헵틸렌-글루타레이트) (5:7), 폴리(옥틸렌-글루타레이트) (5:8), 폴리(에틸렌-피멜레이트) (7:2), 폴리(프로필렌-피멜레이트) (7:3), 폴리(부틸렌-피멜레이트) (7:4), 폴리(펜틸렌-피멜레이트) (7:5), 폴리(헥실렌-피멜레이트) (7:6), 폴리(헵틸렌-피멜레이트) (7:7), 폴리(1,2-프로필렌 이타코네이트), 폴리(에틸렌-숙시네이트) (4:2), 폴리(프로필렌-숙시네이트) (4:3), 폴리(부틸렌-숙시네이트) (4:4), 폴리(펜틸렌-숙시네이트) (4:5), 폴리(헥실렌-숙시네이트) (4:6), 폴리(옥틸렌-숙시네이트) (4:8), 폴리(에틸렌-도데카노에이트) (12:2), 폴리(프로필렌-도데카노에이트) (12:3), 폴리(부틸렌-도데카노에이트) (12:4), 폴리(펜틸렌-도데카노에이트) (12:5), 폴리(헥실렌-도데카노에이트) (12:6), 폴리(노닐렌-도데카노에이트) (12:9), 폴리(데실렌-도데카노에이트) (12:10), 폴리(도데실렌-도데카노에이트) (12:12), 코폴리(에틸렌-푸마레이트)-코폴리(에틸렌-세바케이트), 코폴리(에틸렌-푸마레이트)-코폴리(에틸렌-데카노에이트), 코폴리(에틸렌-푸마레이트)-코폴리(에틸렌-도데카노에이트), 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 토너 조성물.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 결정질 폴리에스테르는 산소에 대한 탄소 비율이 3 내지 7인 올리고머 단위를 갖는 토너 조성물.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 결정질 폴리에스테르는 12 내지 28 개의 탄소원자를 갖는 올리고머 단위를 갖는 토너 조성물.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 제1 비결정질 폴리에스테르 수지는 제1 비결정질 폴리에스테르의 총 중량 기준으로 9 내지 13 중량%의 양

으로 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합을 포함하고;

상기 제2 비결정질 폴리에스테르 수지는 제2 비결정질 폴리에스테르의 총 중량 기준으로 9 내지 13 중량%의 양으로 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합을 포함하고; 및

상기 결정질 폴리에스테르는 산소에 대한 탄소 비율이 3 내지 7인 올리고머 단위를 갖는 토너 조성물.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 왁스는 토너의 총 중량 기준으로 2 내지 13 중량%의 양으로 존재하는 토너 조성물.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

상기 왁스는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 토너 조성물.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

상기 토너는 코어 및 그 상부에 배치되는 셸을 포함하고;

상기 코어는 결정질 수지, 제1 및 제2 비결정질 폴리에스테르 수지, 착색제, 및 왁스를 포함하고; 및

상기 셸은 제1 비결정질 폴리에스테르, 제2 비결정질 폴리에스테르 중 적어도 하나, 또는 제1 비결정질 폴리에스테르 및 제2 비결정질 폴리에스테르 모두의 조합을 포함하는 토너 조성물.

청구항 16

(a) 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합으로부터 유도되는 폴리에스테르를 포함하는 제1 비결정질 폴리에스테르 수지로서; 상기 제1 비결정질 폴리에스테르는 단량체인 유기 디올, 유기 이산, 및 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합의 축매 중합에 의해 생성되고; 상기 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합은 제1 비결정질 폴리에스테르의 총 중량 기준으로 5 내지 15 중량%의 양으로 제1 비결정질 폴리에스테르 중에 존재하는 제1 비결정질 폴리에스테르 수지;

(b) 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합, 및 폴리산 또는 폴리올 성분으로부터 유래되는 분지화제로부터 유도되는 폴리에스테르를 포함하는 제2 비결정질 폴리에스테르 수지로서; 상기 제2 비결정질 폴리에스테르는 단량체인 유기 디올, 유기 이산, 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합, 및 분지화제의 축매 중합에 의해 생성되고; 상기 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합은 제2 비결정질 폴리에스테르 총 중량 기준으로 5 내지 15 중량%의 양으로 제2 비결정질 폴리에스테르 중에 존재하는 제2 비결정질 폴리에스테르 수지;

(c) 결정질 폴리에스테르 수지;

(d) 왁스; 및

(e) 임의선택적으로 착색제;를 혼합하는 단계;

응집하는 단계; 및

응착하여 토너 입자를 형성하는 단계;를 포함하는 방법.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 제1 비결정질 폴리에스테르 수지는 몰 당 15,000 내지 25,000 그램의 분자량을 갖는 저분자량 폴리에스테르이고; 및

상기 제1 비결정질 폴리에스테르 수지는 55 내지 65 °C의 유리전이온도를 갖는 방법.

청구항 18

청구항 16에 있어서,

상기 제2 비결정질 폴리에스테르 수지는 물 당 50,000 내지 150,000 그램의 분자량을 갖는 고분자량 폴리에스테르이고; 및

상기 제2 비결정질 폴리에스테르 수지는 52 내지 62 °C의 유리전이온도를 갖는 방법.

청구항 19

청구항 16에 있어서,

상기 결정질 폴리에스테르 수지는 폴리(1,2-프로필렌-디에틸렌-테레프탈레이트), 폴리(에틸렌-테레프탈레이트), 폴리(프로필렌-테레프탈레이트), 폴리(부틸렌-테레프탈레이트), 폴리(펜틸렌-테레프탈레이트), 폴리(헥실렌-테레프탈레이트), 폴리(헵틸렌-테레프탈레이트), 폴리(옥틸렌-테레프탈레이트), 폴리(에틸렌-세바케이트) (10:2), 폴리(프로필렌-세바케이트) (10:3), 폴리(부틸렌-세바케이트) (10:4), 폴리(헥실렌-세바케이트) (10:6), 폴리(노닐렌-세바케이트) (10:9), 폴리(데실렌-세바케이트) (10:10), 폴리(도데실렌-세바케이트) (10:12), 폴리(에틸렌-아디페이트) (6:2), 폴리(프로필렌-아디페이트) (6:3), 폴리(부틸렌-아디페이트) (6:4), 폴리(펜틸렌-아디페이트) (6:4), 폴리(헥실렌-아디페이트) (6:6), 폴리(헵틸렌-아디페이트) (6:7), 폴리(옥틸렌-아디페이트) (6:8), 폴리(에틸렌-글루타레이트) (5:2), 폴리(프로필렌-글루타레이트) (5:3), 폴리(부틸렌-글루타레이트) (5:4), 폴리(펜틸렌-글루타레이트) (5:5), 폴리(헥실렌-글루타레이트) (5:6), 폴리(헵틸렌-글루타레이트) (5:7), 폴리(옥틸렌-글루타레이트) (5:8), 폴리(에틸렌-피멜레이트) (7:2), 폴리(프로필렌-피멜레이트) (7:3), 폴리(부틸렌-피멜레이트) (7:4), 폴리(펜틸렌-피멜레이트) (7:5), 폴리(헥실렌-피멜레이트) (7:6), 폴리(헵틸렌-피멜레이트) (7:7), 폴리(1,2-프로필렌 이타코네이트), 폴리(에틸렌-숙시네이트) (4:2), 폴리(프로필렌-숙시네이트) (4:3), 폴리(부틸렌-숙시네이트) (4:4), 폴리(펜틸렌-숙시네이트) (4:5), 폴리(헥실렌-숙시네이트) (4:6), 폴리(옥틸렌-숙시네이트) (4:8), 폴리(에틸렌-도데카노에이트) (12:2), 폴리(프로필렌-도데카노에이트) (12:3), 폴리(부틸렌-도데카노에이트) (12:4), 폴리(펜틸렌-도데카노에이트) (12:5), 폴리(헥실렌-도데카노에이트) (12:6), 폴리(노닐렌-도데카노에이트) (12:9), 폴리(데실렌-도데카노에이트) (12:10), 폴리(도데실렌-도데카노에이트) (12:12), 코폴리(에틸렌-푸마레이트)-코폴리(에틸렌-세바케이트), 코폴리(에틸렌-푸마레이트)-코폴리(에틸렌-데카노에이트), 코폴리(에틸렌-푸마레이트)-코폴리(에틸렌-도데카노에이트), 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 20

청구항 16에 있어서,

상기 결정질 폴리에스테르는 산소에 대한 탄소 비율이 3 내지 7인 올리고머 단위를 갖는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원에는 토너 및 토너 방법이 개시되고 토너는 제1 저분자량 수지 및 제2 고분자량 수지를 포함하고, 제1 수지의 분자량은 제2 수지의 분자량보다 작다.

배경 기술

[0002] 더욱 상세하게는, 본원에는 저렴하고 생체친화적 토너 조성물 및 방법이 개시되고 이는 (a) 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합에서 유도되는 폴리에스테르를 포함하는 제1 저분자량 비분지형 비결정질 폴리에스테르 수지; 상기 제1 비결정질 폴리에스테르는 단량체인 유기 디올, 유기 이산, 및 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합물의 축매 중합으로 생성되고; 상기 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합은, 제1 비결정질 폴리에스테르 중에 제1 비결정질 폴리에스테르의 총 중량 기준으로 약 5 내지 약 15 중량%로 존재하고; (b) 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합에서 유도되는 폴리에스테르를 포함하는 제2 고분자량 비결정질 폴리에스테르 수지, 상기 제2 고분자량 분지형 비결정질 폴리에스테르는 단량체인 유기 디올, 유기 이산, 및 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합, 및 폴리산 또는 폴리올 성분에서 유래되는 분지화제의 축매 중합으로 생성되고; 상기 도데세닐

숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합은 제2 비결정질 폴리에스테르 중에 제2 비결정질 폴리에스테르 총 중량 기준으로 약 5 내지 약 15 중량%로 존재하고; (c) 결정질 폴리에스테르 수지; (d) 왁스; 및 (e) 착색제를 포함한다.

[0003] 다수의 폴리에스테르 함유 토너 조성물이 알려져 있고, 선택되는 폴리에스테르는 특정 비결정질, 결정질 또는 이의 혼합물이다. 따라서, 예를들면, 미국특허 7,858,285에서, 소정의 결정질 폴리에스테르를 포함하는 유화/응집 토너가 개시된다.

[0004] 다수의 유화/응집 방법으로 제조되는 토너 조성물, 및 소정의 폴리에스테르를 포함하는 토너는 미국특허 8,466,254; 7,736,832; 7,029,817; 6,830,860, 및 5,593,807에 개시된 바와 같이 알려져 있다.

[0005] 미국특허출원번호 14/821,624는, 단일 비결정질 폴리에스테르 수지, 결정질 폴리에스테르 수지, 착색제 및 왁스를 포함하는 토너 조성물을 기술하고, 상기 단일 비결정질 폴리에스테르 수지는 0 중량% 초과와 도데세닐 숙신산 무수물 내지 16 중량% 미만의 도데세닐 숙신산 무수물을 함유하고, 또는 상기 단일 비결정질 폴리에스테르 수지는 0 중량% 초과와 도데세닐 숙신산 내지 16 중량% 미만의 도데세닐 숙신산을 함유한다. 이러한 접근 방법은 소정의 토너 성능 문제들 예컨대 토너 블로킹을 해결하지만, 단일 수지 설계 방법은 최종 토너에서 다른 특성들 예컨대 광택 및 정착 (fusing) 성능의 미세 조정이 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 현재 가용 토너 조성물 및 토너 방법은 용도에 적합하지만, 토너 및 토너 방법이 개선될 필요성이 존재한다. 예를들면, 현재 토너 및 방법보다 저렴하고 및 생태친화적인 토너 및 방법이 필요하다. 비결정질 수지의 과도 가소화 (over plasticization) 없이 적합한 블로킹 성능을 제공하는 토너 및 방법이 개선될 필요가 있다. 토너가 제조된 후 비결정질 수지로부터 결정질 수지가 재결정될 수 있는 토너 및 방법이 개선될 필요가 있다. 따라서, 저렴하고, 생태친화적 특성과 함께, 양호한 블로킹 성능, 비결정질 수지의 과도 가소화 없이 비결정질 및 결정질 수지의 상용성 및 적합한 광택, 정착, 및 응축 (블로킹) 성능이 조합되는 토너 조성물 및 방법이 요구된다.

과제의 해결 수단

[0007] 토너 조성물이 개시되며 이는 (a) 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합에서 유도되는 폴리에스테르를 포함하는 제1 비결정질 폴리에스테르 수지; 상기 제1 비결정질 폴리에스테르는 단량체인 유기 디올, 유기 이산, 및 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합물의 축매 중합으로 생성되고; 상기 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합은, 제1 비결정질 폴리에스테르 중에 제1 비결정질 폴리에스테르의 총 중량 기준으로 약 5 내지 약 15 중량%로 존재하고; (b) 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합, 및 폴리산 또는 폴리올 성분에서 유래되는 분지화제에서 유도되는 폴리에스테르를 포함하는 제2 비결정질 폴리에스테르 수지, 상기 제2 비결정질 폴리에스테르는 단량체인 유기 디올, 유기 이산, 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합, 및 분지화제의 축매 중합으로 생성되고; 상기 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합은 제2 비결정질 폴리에스테르 중에 제2 비결정질 폴리에스테르 총 중량 기준으로 약 5 내지 약 15 중량%로 존재하고; (c) 결정질 폴리에스테르 수지; (d) 왁스; 및 (e) 착색제를 포함한다.

[0008] 또한 방법이 기술되고 이는 (a) 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합에서 유도되는 폴리에스테르를 포함하는 제1 비결정질 폴리에스테르 수지; 상기 제1 비결정질 폴리에스테르는 단량체인 유기 디올, 유기 이산, 및 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합물의 축매 중합으로 생성되고; 상기 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합은, 제1 비결정질 폴리에스테르 중에 제1 비결정질 폴리에스테르의 총 중량 기준으로 약 5 내지 약 15 중량%로 존재하고; (b) 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합, 및 폴리산 또는 폴리올 성분에서 유래되는 분지화제에서 유도되는 폴리에스테르를 포함하는 제2 비결정질 폴리에스테르 수지, 상기 제2 비결정질 폴리에스테르는 단량체인 유기 디올, 유기 이산, 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합, 및 분지화제의 축매 중합으로 생성되고; 상기 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합은 제2 비결정질 폴리에스테르 중에 제2 비결정질 폴리에스테르 총 중량 기준으로 약 5 내지 약 15 중량%로 존재하고; (c) 결정질 폴리에스테르 수지; (d) 왁스; 및 (e) 착색제를 혼합하는 단계; 응집 단계; 및 응착 단계 (coalescing)를 포함하여 토너 입자들을 형성한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 본원의 토너 조성물은 저분자량 비분지형 비결정질 폴리에스테르, 고분자량 분지형 비결정질 폴리에스테르, 결정질 폴리에스테르, 왁스, 및 임의선택적으로, 착색제의 조합을 포함한다. 저분자량 비분지형 비결정질 폴리에스테르, 고분자량 분지형 비결정질 폴리에스테르, 및 결정질 폴리에스테르의 특정 조합으로 이전 토너보다 낮은 함량의 왁스를 사용할 수 있고, 여전히 바람직한 토너 특성을 달성할 수 있어, 토너 총 비용을 낮출 수 있다. 또한, 비결정질 및 결정질 폴리에스테르의 조합으로 소위 초-저 용융 (ULM) 성능 및 토너가 영구적으로 인쇄 기계에 부착되는 정착 작업에서 실질적으로 필요 에너지 감소를 달성할 수 있다. 저분자량 비분지형 비결정질 폴리에스테르, 고분자량 분지형 비결정질 폴리에스테르, 및 결정질 폴리에스테르의 특정 조합은 또한 저렴하고 결정질의 수지, 예컨대 폴리(1,6-헥실렌-1,12-도데카노에이트)를 사용할 수 있고, 여전히 비용 감소, 생태친화적 특성, 양호한 블로킹 성능, 비결정질 수지의 과도 가소화 없이 비결정질 및 결정질 수지의 상용성, 및 적합한 광택 및 정착 성능을 포함한 바람직한 토너 특성을 달성할 수 있다.
- [0010] 실시태양들에서, 본원에 사용되는 바와 같이, 토너는 저분자량 비분지형 비결정질 폴리에스테르인 제1 수지, 및 고분자량 분지형 비결정질 폴리에스테르인 제2 수지의 조합을 포함하고, 제1 수지는 제2 수지와 비교할 때 저분자량을 가지고, 제2 수지는 제1 수지와 비교할 때 고분자량을 가진다. 따라서, 제1 수지는 2의 비교적 높은 분자량 수지와 비교하기 위하여 저분자량 수지로 칭한다.
- [0011] 실시태양들에서, 저분자량 비분지형 비결정질 폴리에스테르를 포함하는 제1 수지는 비분지형 수지이다. 그러나, 푸마르산 단량체로 제조되는 실시태양들에서, 제1 저분자량 비분지형 비결정질 폴리에스테르는 분자량 프로파일 및 레올로지에서 명백한 바와 같이 푸마르산 이중결합에 걸쳐 가고 결합된다. 본 실시태양에서, 가벼운 가교-결합이 있지만, 조성에서 분지 단량체가 존재하지 않으면 저분자량 비분지형 비결정질 폴리에스테르는 비분지형이다.
- [0012] 일반적으로, 폴리에스테르 수지는, 예를들면, 폴리산 그룹을 포함하는 시약 및 폴리올을 포함하는 또 다른 시약이 관여되는 에스테르화 반응으로 합성되어 획득된다.
- [0013] 폴리산은 폴리에스테르 고분자 형성을 위한 단량체이고 적어도 두 개의 반응성 산기, 예컨대, 카르복실산, 또는 적어도 세 개 이상의 산기를 포함한다. 따라서, 이산, 삼산, 및 기타 등은 용어 폴리산에 포괄된다.
- [0014] 폴리올은 폴리에스테르 고분자 형성을 위한 단량체이고 적어도 두 개의 반응성 히드록실기, 예컨대, 알코올, 또는 적어도 세 개 이상의 히드록실기를 포함한다. 따라서, 디알코올 또는 디올, 트리알코올 또는 트리올, 및 기타 등은 용어 폴리올에 포괄된다.
- [0015] 미반응 단량체 자체가 고분자에서 존재하지 않지만, 본원 목적상, 고분자는 이러한 고분자를 제조하는 단량체 성분으로 정의된다. 따라서, 폴리올 및 폴리산에서 제조되는 폴리에스테르의 경우, 축합 반응 과정에서 형성되는 각각의 에스테르 결합에 대하여 물 분자가 빠지지만, 고분자는 상기 폴리올 및 상기 폴리산으로 구성된다고 말한다. 따라서, 예를들면, 1,2-프로판디올 및 트리멜리트산이 반응하여 폴리에스테르를 형성하면, 기술적으로는 1,2-프로판디올 및 트리멜리트산이 폴리에스테르 고분자에 더 이상 존재하지 않지만, 고분자는 1,2-프로판디올 및 트리멜리트산으로 구성된다고 말한다.
- [0016] 실시태양들에서, 최종 폴리에스테르 중 DDSA (도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 혼합물) 함량은 사용된 단량체(들) 중량에 따라 계산된다.
- [0017] 소정의 실시태양들에서, 본 명세서에서, 최종 고분자 조성물은 고분자 제조에 사용되는 각각의 구성성분 단량체의 중량 기준으로 상대 함량으로 정의된다. 예를들면, 폴리에스테르가 10 중량%의 특정 단량체를 함유한다면, 이는 중량 기준으로 선택적인 촉매를 제외하고 반응 혼합물의 10%는 특정 단량체라는 의미이다.
- [0018] 본원 목적상, 이산 또는 무수물 형태 (예를들면 도데세닐 숙신산 또는 도데세닐 숙신산 무수물)로 존재할 수 있는 단량체의 경우, 언제나 이산 형태로 최종 폴리에스테르에서 상대 %를 계산한다.
- [0019] 개시된 비결정질 폴리에스테르 수지는 일반적으로 중축합 촉매 및 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물 (DDSA), 또는 이의 혼합물의 존재에서 적합한 유기 디올 및 적합한 유기 이산 반응이 관여되는 중축합 방법으로 제조되고, 실시태양들이 도데세닐 숙신산을 언급할 때 이는 또한 도데세닐 숙신산 무수물 (DDSA)을 포함한다.
- [0020] 본원의 토너 조성물은 비분지형 저분자량 비결정질 폴리에스테르 및 분지형 고분자량 비결정질 폴리에스테르 수지의 조합을 포함한다.

- [0021] 실시태양들에서, 본원의 토너 조성물은 (a) 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합에서 유도되는 폴리에스테르를 포함하는 제1 저분자량 비분지형 비결정질 폴리에스테르 수지; 상기 제1 비결정질 폴리에스테르는 단량체인 유기 디올, 유기 이산, 및 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합물의 축매 중합으로 생성되고; 상기 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합은, 제1 비결정질 폴리에스테르 중에 제1 비결정질 폴리에스테르의 총 중량 기준으로 약 5 내지 약 15 중량%로 존재하고; (b) 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합에서 유도되는 폴리에스테르를 포함하는 제2 고분자량 비결정질 폴리에스테르 수지, 상기 제2 고분자량 분지형 비결정질 폴리에스테르는 단량체인 유기 디올, 유기 이산, 및 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합, 및 폴리산 또는 폴리올 성분에서 유래되는 분지화제의 축매 중합으로 생성되고; 상기 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합은 제2 비결정질 폴리에스테르 중에 제2 비결정질 폴리에스테르 총 중량 기준으로 약 5 내지 약 15 중량%로 존재하고; (c) 결정질 폴리에스테르 수지; (d) 왁스; 및 (e) 착색제를 포함한다.
- [0022] 저분자량 비분지형 폴리에스테르
- [0023] 본원에 사용되는 바와 같이, 저분자량 폴리에스테르 수지의 중량 평균 분자량 (M_w)은 폴리스티렌 표준에 대하여 겔침투크로마토그래피 (GPC)로 측정될 때 몰 당 약 3,000 내지 약 50,000, 또는 약 5,000 내지 약 30,000, 또는 약 15,000 내지 약 25,000 그램이다. 실시태양들에서, 본원에서 제1 저분자량 비결정질 폴리에스테르 수지는 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합에서 유도되는 비결정질 폴리에스테르 수지를 포함하고, 폴리에스테르는 중량 평균 분자량 (M_w)이 몰 당 약 3,000 내지 약 50,000, 또는 약 5,000 내지 약 30,000, 또는 약 15,000 내지 약 25,000 그램인 저분자량 폴리에스테르이다. 특정 실시태양에서, 저분자량 비결정질 폴리에스테르의 중량 평균 분자량 (M_w)은 몰 당 약 15,000 내지 약 25,000 그램이다.
- [0024] 제1, 저분자량 폴리에스테르 수지는 비분지형이고, 즉 고분자 제제는 폴리산 또는 폴리올 분지화제를 함유하지 않는다.
- [0025] 본원에 사용되는 바와 같이, 분지형이란 고분자가 폴리산 또는 폴리올 분지화제로 제조되는 것을 의미한다.
- [0026] 본원에 사용되는 바와 같이, 비분지형이란 고분자는 폴리산 또는 폴리올 분지화제를 포함하지 않거나 이들로 제조되지 않는 것을 의미한다.
- [0027] 실시태양들에서, 저분자량 비결정질 폴리에스테르는 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합으로 제조되고, 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합은, 제1 저분자량 비결정질 폴리에스테르 중에 저분자량 비결정질 폴리에스테르 총 중량 기준으로 약 5 내지 약 15, 또는 약 8 내지 약 14, 또는 약 9 내지 약 13, 중량%로 존재한다. 즉, 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합물의 조합된 총량. 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합물의 실시태양들에서, 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합은, 제1 저분자량 비결정질 폴리에스테르 중에 저분자량 비결정질 폴리에스테르 총 중량 기준으로 약 9 내지 약 13 중량%로 존재한다.
- [0028] 저분자량 비분지형 폴리에스테르 제조에 적합한 폴리산 단량체는 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 테레프탈산, 이소프탈산, 푸마르산, 말레산, 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 테칸산, 1,2-도데칸산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 나프탈렌-2,7-디카르복실산, 시클로헥산 디카르복실산, 말론산 메사론산, 및 이의 디에스테르 또는 무수물로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0029] 소정의 실시태양들에서, 저분자량 폴리에스테르는 푸마르산을 이용하여 제조될 수 있다. 이러한 폴리에스테르에 분지화제가 존재하지 않지만, 레올로지는 폴리에스테르가 푸마르산의 이중결합에 걸쳐 약간 가교된다는 것을 보인다. 본원에 사용되는 바와 같이, 가벼운 가교-결합이 존재하지만; 이러한 실시태양은 분지화제가 없는 비분지형으로 칭한다는 것을 이해하여야 한다.
- [0030] 폴리산은 임의의 적합한 또는 바람직한 함량으로, 실시태양들에서, 예를들면, 비결정질 폴리에스테르 수지 약 48 내지 약 52 몰%, 또는 약 1 내지 약 10 몰%로 선택된다.
- [0031] 실시태양들에서, 저분자량 비분지형 폴리에스테르 제조에 적합한 폴리올 단량체는 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 프로필렌 글리콜, 알콕시화 비스페놀 A 유도체 예컨대 프로폭시화 비스페놀 A, 에폭시화 비스페놀 A, 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 실시태양들에서, 저분자량 비분지형 폴리에스테르는 도데

세닐 숙신산, 테레프탈산, 푸마르산, 프로폭시화 비스페놀 A, 에톡시화 비스페놀 A, 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 소정의 실시태양들에서, 저분자량 비분지형 폴리에스테르 제조에 적합한 폴리올 단량체는 프로폭시화 비스페놀 A 및 에톡시화 비스페놀 A로 이루어진 군에서 선택된다.

[0032] 폴리올은 임의의 적합한 또는 바람직한 함량으로, 실시태양들에서, 예를들면, 비결정질 폴리에스테르 수지의 약 48 내지 약 52 몰%로 선택될 수 있다.

[0033] 실시태양들에서, 제1 비결정질 폴리에스테르 수지는 푸마르산, 테레프탈산, 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 트리멜리트산, 프로폭시화 비스페놀 A 및 에톡시화 비스페놀 A로 이루어진 군에서 선택된다. 실시태양들에서, 저분자량 비분지형 폴리에스테르는 도데세닐 숙신산, 테레프탈산, 푸마르산, 프로폭시화 비스페놀 A 및 에톡시화 비스페놀 A로 이루어진 군에서 선택된다.

[0034] 소정의 실시태양들에서, 제1 비결정질 폴리에스테르 수지는 푸마르산, 테레프탈산, 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 프로폭시화 비스페놀 A 및 에톡시화 비스페놀 A로 이루어진 군에서 선택된다.

[0035] 실시태양들에서, 제1 저분자량 비결정질 폴리에스테르의 유리전이온도는 약 50 내지 약 70 °C, 또는 약 52 내지 약 65 °C, 또는 약 58 내지 약 63 °C이다. 특정 실시태양에서, 제1 저분자량 비결정질 폴리에스테르의 유리전이온도는 약 55 내지 약 65 °C이다.

[0036] 고분자량 분지형 폴리에스테르

[0037] 본원에 사용되는 바와 같이, 고분자량 폴리에스테르 수지의 중량 평균 분자량 (Mw)은 폴리스티렌 표준에 대하여 겔침투크로마토그래피 (GPC)로 측정될 때 몰 당 약 20,000 내지 약 250,000, 또는 약 40,000 내지 약 150,000, 또는 약 50,000 내지 약 100,000, 그램이다. 실시태양들에서, 본원의 제2 비결정질 폴리에스테르 수지는 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합, 및 폴리산 또는 폴리올 성분에서 유도되는 분지화제에서 유도되는 폴리에스테르를 포함하고, 제2 비결정질 폴리에스테르는 몰 당 약 20,000 내지 약 250,000, 또는 약 40,000 내지 약 150,000, 또는 약 50,000 내지 약 100,000 그램의 중량 평균 분자량을 가지는 고분자량 분지형 폴리에스테르이다. 특정 실시태양에서, 고분자량 비결정질 폴리에스테르의 중량 평균 분자량 (Mw)은 몰 당 약 50,000 내지 약 150,000 그램이다.

[0038] 실시태양들에서, 제2 비결정질 폴리에스테르 수지는 제2 비결정질 폴리에스테르 총 중량 기준으로 약 5 내지 약 15 중량%, 또는 약 8 내지 약 14 중량%, 또는 약 9 내지 약 13 중량%의 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합을 포함한다. 특정 실시태양에서, 제2 비결정질 폴리에스테르 수지는 제2 비결정질 폴리에스테르 총 중량 기준으로 약 9 내지 약 13 중량%의 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합을 포함한다.

[0039] 제2 고분자량 비결정질 폴리에스테르는 분지형 폴리에스테르이다. 실시태양들에서, 제2 고분자량 분지형 비결정질 폴리에스테르의 분지 정도는 약 2 내지 약 5 %이다.

[0040] 고분자량 분지형 폴리에스테르 제조에 적합한 폴리산 단량체는 테레프탈산, 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 및 트리멜리트산으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0041] 폴리산은 임의의 적합한 또는 바람직한 함량, 실시태양들에서, 예를들면, 비결정질 폴리에스테르 수지의 약 48 내지 약 52 몰%, 또는 약 1 내지 약 10 몰%로 선택될 수 있다.

[0042] 고분자량 분지형 폴리에스테르 제조에 적합한 폴리올 단량체는 알콕시화 비스페놀 A 유도체 예컨대 프로폭시화 비스페놀 A 및 에톡시화 비스페놀 A로 이루어진 군에서 선택된다.

[0043] 폴리올은 임의의 적합한 또는 바람직한 함량, 실시태양들에서, 예를들면, 비결정질 폴리에스테르 수지의 약 48 내지 약 52 몰%로 선택된다.

[0044] 실시태양들에서, 고분자량 분지형 비결정질 폴리에스테르는 테레프탈산, 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 트리멜리트산, 프로폭시화 비스페놀 A 및 에톡시화 비스페놀 A로 이루어진 군에서 선택된다.

[0045] 제2, 고분자량 비결정질 폴리에스테르는 임의의 적합한 또는 바람직한 분지화제가 사용되는 분지형이다. 실시태양들에서, 제2 비결정질 고분자량 폴리에스테르는 트리멜리트산 및 트리멜리트산 무수물로 이루어진 군에서 선택되는 폴리산 또는 폴리올 예컨대 글리세롤, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판에서 유도되는 분지화제로 생성된다. 실시태양들에서, 제2 비결정질 고분자량 폴리에스테르는 트리멜리트산 및 트리멜리트산 무수물로 이루어진 군에서 선택되는 폴리산 또는 글리세롤, 트리메틸올에탄 및 트리메틸올프로판으로 이루어진 군에서 선택되는

폴리올에서 유도되는 분지화제로 생성된다. 실시태양들에서, 제2 비결정질 폴리에스테르 수지는 트리멜리트산, 트리멜리트산 무수물 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택되는 분지화제로 생성된다. 실시태양들에서, 분지화제는 트리멜리트산이다. 실시태양들에서, 분지화제는 트리멜리트산 무수물이다. 다른 실시태양들에서, 폴리올 분지화제는 글리세롤이다.

[0046] 분지형 고분자량 분지형 폴리에스테르 제조에 임의의 적합한 또는 바람직한 분지화제가 선택된다. 실시태양들에서, 폴리산 분지화제는 트리멜리트산 무수물, 1,2,4-벤젠-트리카르복실산, 1,2,4-시클로헥산트리카르복실산, 2,5,7-나프탈렌트리카르복실산, 1,2,4-나프탈렌트리카르복실산, 1,2,5-헥산트리카르복실산, 1,3-디카르복실-2-메틸-2-메틸렌-카르복실프로판, 테트라(메틸렌-카르복실)메탄, 1,2,7,8-옥탄테트라카르복실산, 이의 산 무수물, 이의 저급 알킬 에스테르 및 기타 등으로 이루어진 군에서 선택되는 다가 폴리산이다. 실시태양들에서, 폴리산 분지화제는 트리멜리트산 무수물이다. 대안으로, 폴리올 분지화제는 솔비톨, 1,2,3,6-헥산테트롤, 1,4-솔비탄, 에리트리톨, 이소에리트리톨, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 수크로오스, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,5-펜타트리올, 글리세롤, 2-메틸프로판트리올, 2-메틸-1,2,4-부탄트리올, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 1,3,5-트리히드록시메틸벤젠, 이의 혼합물, 및 기타 등으로 이루어진 군에서 선택되는 다가 폴리올이다. 실시태양들에서, 폴리올 분지화제는 글리세롤이다.

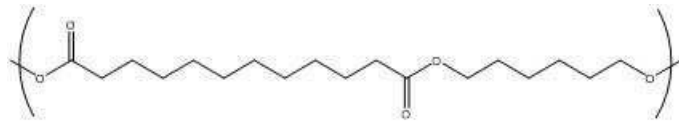
[0047] 분지화제는 임의의 적합한 또는 바람직한 함량으로 사용될 수 있다. 실시태양들에서, 분지화제는 수지의 약 0.01 내지 약 10 mole%, 수지의 약 0.05 내지 약 8 mole%, 또는 수지의 약 0.1 내지 약 5 mole%로 사용된다.

[0048] 실시태양들에서, 제2 고분자량 분지형 비결정질 폴리에스테르의 유리전이온도는 약 50 내지 약 65 °C, 또는 약 52 내지 약 62 °C, 또는 약 54 내지 약 57 °C이다. 실시태양들에서, 제2 고분자량 분지형 비결정질 폴리에스테르의 유리전이온도는 약 52 내지 약 62 °C이다. 특정 실시태양에서, 제2 고분자량 분지형 비결정질 폴리에스테르의 유리전이온도는 약 54 내지 약 57 °C이다.

[0049] 실시태양들에서, 제2 비결정질 폴리에스테르 수지는 테레프탈산, 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 트리멜리트산, 프로폭시화 비스페놀 A 및 에톡시화 비스페놀 A 로 이루어진 군에서 선택된다.

[0050] 결정질 폴리에스테르.

[0051] 본원 실시태양들에 대하여 임의의 적합한 또는 바람직한 결정질 폴리에스테르가 선택된다. 개시된 토너 조성물에 대하여 적합한 공지 결정질 폴리에스테르를 포함하여 다수의 결정질 폴리에스테르가 선택될 수 있다. 개시된 토너에 대하여 선택 가능한 특정 예시적 결정질 폴리에스테르는 폴리(1,2-프로필렌-디에틸렌-테레프탈레이트), 폴리(에틸렌-테레프탈레이트), 폴리(프로필렌-테레프탈레이트), 폴리(부틸렌-테레프탈레이트), 폴리(펜틸렌-테레프탈레이트), 폴리(헥실렌-테레프탈레이트), 폴리(헵틸렌-테레프탈레이트), 폴리(옥틸렌-테레프탈레이트), 폴리(에틸렌-세바케이트) (10:2), 폴리(프로필렌-세바케이트) (10:3), 폴리(부틸렌-세바케이트) (10:4), 폴리(헥실렌-세바케이트) (10:6), 폴리(노닐렌-세바케이트) (10:9), 폴리(데실렌-세바케이트) (10:10), 폴리(도데실렌-세바케이트) (10:12), 폴리(에틸렌-아디페이트) (6:2), 폴리(프로필렌-아디페이트) (6:3), 폴리(부틸렌-아디페이트) (6:4), 폴리(펜틸렌-아디페이트) (6:4), 폴리(헥실렌-아디페이트) (6:6), 폴리(헵틸렌-아디페이트) (6:7), 폴리(옥틸렌-아디페이트) (6:8), 폴리(에틸렌-글루타레이트) (5:2), 폴리(프로필렌-글루타레이트) (5:3), 폴리(부틸렌-글루타레이트) (5:4), 폴리(펜틸렌-글루타레이트) (5:5), 폴리(헥실렌-글루타레이트) (5:6), 폴리(헵틸렌-글루타레이트) (5:7), 폴리(옥틸렌-글루타레이트) (5:8), 폴리(에틸렌-피멜레이트) (7:2), 폴리(프로필렌-피멜레이트) (7:3), 폴리(부틸렌-피멜레이트) (7:4), 폴리(펜틸렌-피멜레이트) (7:5), 폴리(헥실렌-피멜레이트) (7:6), 폴리(헵틸렌-피멜레이트) (7:7), 폴리(1,2-프로필렌 이타코네이트), 폴리(에틸렌-숙시네이트) (4:2), 폴리(프로필렌-숙시네이트) (4:3), 폴리(부틸렌-숙시네이트) (4:4), 폴리(펜틸렌-숙시네이트) (4:5), 폴리(헥실렌-숙시네이트) (4:6), 폴리(옥틸렌-숙시네이트) (4:8), 폴리(에틸렌-도데카노에이트) (12:2), 폴리(프로필렌-도데카노에이트) (12:3), 폴리(부틸렌-도데카노에이트) (12:4), 폴리(펜틸렌-도데카노에이트) (12:5), 폴리(헥실렌-도데카노에이트) (12:6), 폴리(노닐렌-도데카노에이트) (12:9), 폴리(데실렌-도데카노에이트) (12:10), 폴리(도데실렌-도데카노에이트) (12:12), 코폴리(에틸렌-푸마레이트)-코폴리(에틸렌-세바케이트), 코폴리(에틸렌-푸마레이트)-코폴리(에틸렌-데카노에이트), 코폴리(에틸렌-푸마레이트)-코폴리(에틸렌-도데카노에이트), 및 이의 혼합물 및 기타 등이다. 개시된 토너에 대하여 선택되는 특정 결정질 폴리에스테르는 CPE 12:6, 폴리(1,6-헥실렌-1,12-도데카노에이트)이고, 1,12-도데칸이산 및 1,6-헥산디올의 반응으로 생성되고, 더욱 상세하게는, 결정질 폴리에스테르는 다음 반복 식/구조의 폴리(1,6-헥실렌-1,12-도데카노에이트)이다



[0052]

[0053]

겔침투크로마토그래피 (GPC)로 측정되는 결정질 수지의 수평균 분자량 (Mn)은, 예를들면, 약 1,000 내지 약 50,000, 또는 약 2,000 내지 약 25,000이다. 결정질 폴리에스테르 수지의 중량 평균 분자량 (Mw)은, 폴리스티렌 표준을 이용하여 GPC로 측정될 때 예를들면, 약 2,000 내지 약 100,000, 또는 약 3,000 내지 약 80,000이다. 결정질 폴리에스테르 수지의 분자량 분포 (Mw/Mn)는, 예를들면, 약 2 내지 약 6, 더욱 상세하게는, 약 2 내지 약 4이다.

[0054]

개시된 결정질 폴리에스테르 수지는 중축합 촉매 존재에서 적합한 유기 디올 및 적합한 유기 이산 반응에 의한 중축합 방법으로 제조된다. 일반적으로, 화학양론적 동몰 비율의 유기 디올 및 유기 이산이 적용되지만, 유기 디올 비점이 약 180℃ 내지 약 230℃인 일부 예시들에서는, 약 0.2 내지 1 mole 당량의 과량 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜이 적용되고 중축합 방법 과정에서 증류로 제거된다. 촉매 함량은 변경되고, 예를들면, 결정질 폴리에스테르 수지의 약 0.01 내지 약 1, 또는 약 0.1 내지 약 0.75 몰%가 선택될 수 있다.

[0055]

결정질 폴리에스테르 수지 제조에 선택되는 유기 이산 또는 디에스테르의 예시는 본원에 예로써 설명되고, 푸마르산, 말레산, 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 데칸산, 1,2-도데칸산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 나프탈렌-2,7-디카르복실산, 시클로헥산 디카르복실산, 말론산 및 메사콘산, 이의 디에스테르 또는 무수물을 포함한다. 유기 이산은 예를들면, 결정질 폴리에스테르 수지의 약 48 내지 약 52 몰%로 선택된다.

[0056]

예를들면, 결정질 폴리에스테르 수지의 약 1 내지 약 10, 또는 3 내지 약 7 몰%로 선택되고 반응 혼합물에 포함되거나 첨가되는, 약 2 내지 약 36개의 탄소 원자를 가지는 지방족 디올을 포함하는 유기 디올 예시로는 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 알킬렌 글리콜 예컨대 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜, 및 기타 등을 포함한다. 유기 디올은 다양한 유효 함량, 예를들면, 결정질 폴리에스테르 수지의 약 48 내지 약 52 몰%로 선택될 수 있다.

[0057]

촉매.

[0058]

비결정질 폴리에스테르 및 결정질 폴리에스테르 제조에 사용되는 적합한 중축합 촉매 예시로는 테트라알킬 티타네이트, 디알킬주석산화물 예컨대 디부틸주석산화물, 테트라알킬주석 예컨대 디부틸주석 디라우레이트, 디알킬주석산화물 수산화물 예컨대 부틸주석산화물 수산화물, 알루미늄 알콕시드, 알킬 아연, 디알킬 아연, 산화아연, 산화주석, 아세트산아연, 티타늄 이소프로폭시드, FASCAT® 4100로 입수되는 부틸 제2주석산, 또는 이의 혼합물을 포함하고; 촉매는 예를들면, 폴리에스테르 수지 생성에 사용되는 출발 이산 또는 디에스테르 기준으로 약 0.01 몰% 내지 약 5 몰%, 약 0.1 내지 약 0.8 몰%, 약 0.2 내지 약 0.6 몰%, 또는 더욱 상세하게는, 약 0.2 몰% 선택된다.

[0059]

토너 조성물에 존재하는 제1 및 제2 폴리에스테르 함량

[0060]

실시태양들에서, 제1 저분자량 비분지형 비결정질 폴리에스테르 수지는 토너 조성물에 토너 조성물 총 중량 기준으로 약 30 내지 약 50, 또는 약 35 내지 약 45, 또는 약 38 내지 약 42 중량%로 존재한다.

[0061]

실시태양들에서, 제2 고분자량 분지형 비결정질 폴리에스테르 수지는 토너 조성물에 토너 조성물 총 중량 기준으로 약 30 내지 약 50, 또는 약 35 내지 약 45, 또는 약 38 내지 약 42 중량%로 존재한다.

[0062]

실시태양들에서, 결정질 폴리에스테르 수지는 토너 조성물에 토너 조성물 총 중량 기준으로 약 2 내지 약 15, 또는 약 4 내지 약 10, 또는 약 5 내지 약 8 중량%로 존재한다.

[0063]

특정 실시태양에서, 제1 저분자량 비분지형 비결정질 폴리에스테르 수지는 토너 조성물에 토너 조성물 총 중량 기준으로 약 38 내지 약 42 %, 제2 고분자량 분지형 비결정질 폴리에스테르 수지는 토너 조성물에 약 38 내지 약 42 %, 및 결정질 폴리에스테르 수지는 토너 조성물에 약 5 내지 약 7.5 %로 존재하고, %는 중량 기준이다.

[0064]

실시태양들에서, 본원의 토너 조성물은 저분자량 수지 및 고분자량 수지의 조합물을 포함하고, 양자 모두 도데세닐 숙신산 또는 도데세닐 숙신산 무수물을 함유한다. 실시태양들에서, 도데세닐 숙신산 또는 도데세닐 숙신산 무수물은 저분자량 결정질 폴리에스테르로 토너 블로킹 성능이 최적화되는 함량으로 선택된다. 실시태양들에서,

결정질 폴리에스테르 올리고머 단위는 약 12 내지 약 28, 또는 약 14 내지 약 24, 또는 약 16 내지 약 22 개의 탄소원자들을 가진다. 소정의 실시태양에서, 선택되는 결정질 폴리에스테르 단량체는 약 16 내지 약 22 개의 탄소원자들을 가진다.

[0065] 실시태양들에서, 결정질 폴리에스테르는 산소에 대한 탄소비율이 약 3 내지 약 7, 또는 약 3.5 내지 약 6, 또는 약 4 내지 약 5.5의 올리고머 단위를 가지도록 결정질 폴리에스테르가 선택된다. 소정의 실시태양에서, 결정질 폴리에스테르가 산소에 대한 탄소비율이 약 4 내지 약 5.5의 올리고머 단위를 가지도록 선택된다. 산소에 대한 탄소비율은 하나의 이산 및 하나의 디올 단량체 단위의 간단한 이축합 생성물인 올리고머 단위에서 탄소 총 개수를 계수하고 산소 총 개수로 나누어 계산된다.

[0066] 소정의 실시태양들에서, 본원의 토너 조성물은 제1 비결정질 폴리에스테르의 총 중량 기준으로 약 9 내지 약 13 중량%의 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합을 포함하는 제1 비결정질 폴리에스테르 수치; 제2 비결정질 폴리에스테르 총 중량 기준으로 약 9 내지 약 13 중량%의 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합을 포함하는 제2 비결정질 폴리에스테르 수치; 및 산소에 대한 탄소 비율이 약 3 내지 약 7인 올리고머 단위를 가지는 결정질 폴리에스테르를 포함한다.

[0067] 왁스

[0068] 다수의 적합한 왁스가 본원의 토너에 선택되고, 왁스는 적어도 하나의 셀에서 비결정질 폴리에스테르 및 결정질 폴리에스테르의 혼합물을 함유하는 폴리에스테르 수치에, 및 혼합물 및 적어도 하나의 셀 모두에서 포함된다.

[0069] 토너 또는 토너 표면에 포함되는 선택적 왁스 예시로는 폴리올레핀, 예컨대 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 및 기타 등, 예컨대 Allied Chemical 및 Baker Petrolite Corporation에서 상업적으로 입수되는 것들; Michaelman Inc. 및 Daniels Products Company에서 입수되는 왁스 유화액; Eastman Chemical Products, Inc. 에서 상업적으로 입수되는 EPOLINE N-15TM; VISCOL 550-PTM, Sanyo Kasei K.K. 에서 입수되는 낮은 중량 평균 분자량 폴리프로필렌; IGI Chemicals 에서 왁스 분산체로 입수되는 OMNOVA D1509®, 및 유사 재료를 포함한다. 개시된 토너에 대하여 선택 가능한 기능성 왁스 예시로는, 아민, 및 아미드, 예를들면, Micro Powder Inc. 에서 입수되는 AQUA SUPERSLIP 6550TM, SUPERSLIP 6530TM ; 불소화 왁스, 예를들면, Micro Powder Inc. 에서 입수되는 POLYFLUO 190TM, POLYFLUO 200TM, POLYFLUO 523XFTM, AQUA POLYFLUO 411TM, AQUA POLYSILK 19TM, POLYSILK 14TM; 혼합 불소화, 아미드 왁스, 예를들면, 또한 Micro Powder Inc. 에서 입수되는 MICROSPERSION 19TM; 이미드, 에스테르, 4차 아민, 카르복실산 또는 아크릴 고분자 유화액, 예를들면, 모두 SC Johnson Wax에서 입수되는 JONCRYL 74TM, 89TM, 130TM, 537TM, 및 538TM; Allied Chemical, Petrolite Corporation, 및 SC Johnson Wax 에서 입수되는 염소화 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 포함한다. 다수의 이러한 개시된 왁스는 선택적으로 점도 및/또는 온도 기준을 충족하는 특정 증류분 또는 부분을 제공하도록 분별 또는 증류되고 점도는, 예를들면, 약 10,000 cps이고, 온도는 약 100℃이다. 실시태양들에서, 왁스는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 실시태양들에서, 왁스의 용융 범위는 약 70 내지 약 120 ℃, 또는 약 80 내지 약 100 ℃, 또는 약 85 내지 약 95 ℃이다.

[0070] 실시태양들에서, 왁스는 분산체 형태이고, 예를들면, 약 100 나노미터 내지 약 500 나노미터, 또는 약 100 나노미터 내지 약 300 나노미터 입자 직경의 왁스, 물, 및 음이온성 계면활성제 또는 고분자 안정화제, 및 임의선택적으로 비이온성 계면활성제를 포함한다. 실시태양들에서, 왁스는 폴리에틸렌 왁스 입자들, 예컨대 POLYWAX® 655, 또는 POLYWAX® 725, POLYWAX® 850, POLYWAX® 500 (POLYWAX® 왁스는 Baker Petrolite 에서 상업적으로 입수) 및, 예를들면, POLYWAX® 655 증류분에만 제한되지 않지만 X1214, X1240, X1242, X1244로 지정되는 상업적 POLYWAX® 655의 증류분인 분별/증류 왁스, 및 기타 등을 포함한다. 점도/온도 기준을 만족하는, 상한 점도는 약 10,000 cps 및 온도 상한은 약 100℃인 특정 증류분을 제공하는 왁스가 사용된다. 이들 왁스의 입자 직경 범위는 약 100 내지 약 500 나노미터이지만, 이러한 직경 또는 크기에 한정되지는 않는다. 다른 왁스 예시로는 셀 (SMDA) 에서 입수되는 FT-100 왁스, 및 Nippon Seiro 에서 입수되는 FNP0092를 포함한다.

[0071] 왁스를 분산시키는데 사용되는 계면활성제는 음이온성 계면활성제, 예를들면, Daiichi Kogyo Seiyaku 에서 상업적으로 입수되는 NEOGEN RK® 또는 Tayca Corporation 에서 상업적으로 입수되는 TAYCAPOWER® BN2060, 또는 DuPont 에서 입수되는 DOWFAX®일 수 있다.

[0072] 실시태양들에서, 왁스는 토너 중에 임의의 적합한 또는 바람직한 함량으로 존재한다. 본 실시태양들에서, 왁스는 토너 중에 충전 요구량보다 소량으로, 예컨대 토너 총 고형량 기준으로 2 내지 약 15, 또는 약 2 내지 약 13, 또는 약 4 내지 약 10, 또는 약 4 내지 약 6 중량%로 존재한다. 특정 실시태양에서, 왁스는 토너 중에 토너

총 고형량 기준으로 약 4 내지 약 6 중량%로 존재한다. 토너 왁스 함량은 실시태양들에서, 예를들면, 토너 고체 기준으로 약 0.1 내지 약 20 중량% 또는 중량%, 약 0.5 내지 약 15 중량%, 약 1 내지 약 12 중량%, 약 1 내지 약 10 중량%, 약 2 내지 약 8 중량%, 약 4 내지 약 9 중량%, 약 1 내지 약 5 중량%, 약 1 내지 약 4 중량%, 또는 약 1 내지 약 3 중량%일 수 있다. 토너, 토너 표면, 또는 토너 및 토너 표면 모두에 소량의 왁스, 예컨대 고형량 기준으로 약 4.5 중량% 내지 약 9 중량%를 첨가함으로써 토너 비용을 낮출 수 있다. 실시태양들에서, 왁스는 토너 총 중량 기준으로 약 2 내지 약 13 중량% 존재한다. 특정 실시태양에서, 왁스는 토너 총 중량 기준으로 약 4 내지 약 5 중량% 존재한다.

[0073]

착색제.

[0074]

착색제가 필요한 경우, 본원 실시태양들에 대하여 임의의 적합한 또는 바람직한 착색제가 선택될 수 있다. 착색제 함유는 선택적인 것이다.

[0075]

토너 착색제 예시로는 안료, 염료, 안료 및 염료의 혼합물, 안료 혼합물, 염료 혼합물, 및 기타 등을 포함한다. 실시태양들에서, 착색제는 카본 블랙, 마그네타이트, 블랙, 시안, 마젠타, 황색, 적색, 녹색, 청색, 갈색, 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0076]

토너 착색제는, 예를들면, 부피 평균 입자 직경이, 예를들면, 약 50 나노미터 내지 약 300 나노미터, 또는 약 125 나노미터 내지 약 200 나노미터인 안료 입자들을 제공하기 위하여 음이온성 계면활성제, 또는 임의선택적으로 비-이온성 계면활성제 중에 존재하는 예를들면, 시안, 마젠타, 황색, 또는 블랙 안료 분산체에서 선택된다. 각각의 착색제를 분산하는 계면활성제는 임의의 개의 공지 성분 예를들면, 음이온성 계면활성제 예컨대 NEOGEN RK™일 수 있다. 공지의 얼티마이저 (Ultimizer) 장비를 이용하여 착색제 분산체를 제공하지만, 매체 밀 또는 다른 공지 방법을 적용하여 왁스 분산체를 생성할 수 있다.

[0077]

토너 착색제 함량은 가변적이고, 예를들면, 총 고형량의 약 1 내지 약 50, 약 2 내지 약 40, 약 2 내지 약 30, 1 내지 약 25, 1 내지 약 18, 1 내지 약 12, 1 내지 약 6 중량%, 및 약 3 내지 약 10 중량%일 수 있다. 토너에서 마그네타이트 안료가 선택되면, 이의 함량은 총 고형량 기준으로 약 80 중량%까지 예컨대 약 40 내지 약 80 중량%, 또는 약 50 내지 약 75 중량%일 수 있다.

[0078]

선택 가능한 특정 토너 착색제는 PALIOGEN VIOLET 5100™ 및 5890™ (BASF), NORMANDY MAGENTA RD-2400™ (Paul Ulrich), PERMANENT VIOLET VT2645™ (Paul Ulrich), HELIOGEN GREEN L8730™ (BASF), ARGYLE GREEN XP-111-S™ (Paul Ulrich), BRILLIANT GREEN TONER GR 0991™ (Paul Ulrich), LITHOL SCARLET D3700™ (BASF), TOLUIDINE RED™ (Aldrich), THERMOPLAST NSD RED™ (Aldrich)의 스칼렛, LITHOL RUBINE TONER™ (Paul Ulrich), LITHOL SCARLET 4440™, NBD 3700™ (BASF), BON RED C™ (Dominion Color), ROYAL BRILLIANT RED RD-8192™ (Paul Ulrich), ORACET PINK RF™ (Ciba Geigy), PALIOGEN RED 3340™ 및 3871K™ (BASF), LITHOL FAST SCARLET L4300™ (BASF), HELIOGEN BLUE D6840™, D7080™, K7090™, K6910™ 및 L7020™ (BASF), SUDAN BLUE OS™ (BASF), NEOPEN BLUE FF4012™ (BASF), PV FAST BLUE B2G01™ (American Hoechst), IRGALITE BLUE BCA™ (Ciba Geigy), PALIOGEN BLUE 6470™ (BASF), SUDAN II™, III™ 및 IV™ (Matheson, Coleman, Bell), SUDAN ORANGE™ (Aldrich), SUDAN ORANGE 220™ (BASF), PALIOGEN ORANGE 3040™ (BASF), ORTHO ORANGE OR 2673™ (Paul Ulrich), PALIOGEN YELLOW 152™ 및 1560™ (BASF), LITHOL FAST YELLOW 0991K™ (BASF), PALIOTOL YELLOW 1840™ (BASF), NOVAPERM YELLOW FGL™ (Hoechst), PERMANERIT YELLOW YE 0305™ (Paul Ulrich), LUMOGEN YELLOW D0790™ (BASF), SUCCO-GELB 1250™ (BASF), SUCCO-YELLOW D1355™ (BASF), SUCCO FAST YELLOW D1165™, D1355™ 및 D1351™ (BASF), HOSTAPERM PINK E™ (Hoechst), FANAL PINK D4830™ (BASF), CINQUASIA MAGENTA™ (DuPont), PALIOGEN BLACK L9984™ (BASF), PIGMENT BLACK K801™ (BASF), 및 카본 블랙 예컨대 REGAL® 330 (Cabot), CARBON BLACK 5250™ 및 5750™ (Columbian Chemicals), 이의 혼합물, 및 기타 등을 포함한다.

[0079]

착색제 예시로는 수계 분산체 중의 안료, 예컨대 Sun Chemical 에서 상업적으로 입수되는 것들, 예를들면, SUNSPERSE BHD 6011™ (Blue 15 Type), SUNSPERSE BHD 9312™ (안료 Blue 15), SUNSPERSE BHD 6000™ (안료 Blue 15:3 74160), SUNSPERSE GHD 9600™ 및 GHD 6004™ (안료 Green 7 74260), SUNSPERSE QHD 6040™ (안료 Red 122), SUNSPERSE RHD 9668™ (안료 Red 185), SUNSPERSE RHD 9365™ 및 9504™ (안료 Red 57), SUNSPERSE YHD 6005™ (안료 황색 83), FLEXIVERSE YFD 4249™ (안료 황색 17), SUNSPERSE YHD 6020™ 및 6045™ (안료 황색 74), SUNSPERSE YHD 600™ 및 9604™ (안료 황색 14), FLEXIVERSE LFD 4343™ 및 LFD 9736™ (안료 블랙 7), 이의 혼합물, 및 기타 등을 포함한다. 본원에 개시된 토너 조성물에서 선택되는 수계 착색제 분산체는 Clariant 에서 상업적으로 입수되는 것들, 예를들면 HOSTAFINE Yellow GR™, HOSTAFINE Black T™ 및 Black TS

™, HOSTAFINE Blue B2G™, HOSTAFINE Rubine F6B™ 및 마젠타 건식 안료, 예컨대 Toner Magenta 6BVP2213 및 Toner Magenta EO2를 포함하고, 안료는 또한 물 및 계면활성제의 혼합물에서 분산될 수 있다.

[0080] 습식 케이크 또는 수분을 함유한 농축 형태로 입수되고 선택되는 예시적 토너 안료는 균질화기를 이용하거나, 또는 단순히 교반, 볼 밀링, 마찰, 또는 매질 밀링으로 물에 쉽게 분산된다. 다른 예시들에서, 안료는 단지 건식 형태로만 입수되고, 수중 분산체는, 예를들면, M-110 미세유동화기 또는 얼티마이저를 이용하여 미세유동화, 및 안료 분산체를 약 1 내지 약 10 회 미세유동화기 챔버를 통과시키거나, 또는, 예컨대 Branson 700 초음파분쇄기, 또는 균질화기를 이용한 초음파 분쇄처리, 볼 밀링, 마찰, 또는 선택적으로 분산제 예컨대 상기 이온성 또는 비이온성 계면활성제를 첨가하고 매질 밀링으로 처리될 수 있다.

[0081] 또한, 특정 착색제 예시로는 마그네타이트, 예컨대 Mobay 마그네타이트 M08029™, M08960™; Columbian 마그네타이트, MAPICO 블랙S™ 및 표면 처리된 마그네타이트; Pfizer 마그네타이트 CB4799™, CB5300™, CB5600™, MCX6369™; Bayer 마그네타이트, BAYFERROX 8600™, 8610™; Northern 안료 마그네타이트, NP-604™, NP-608™; Magnox 마그네타이트 TMB-100™ 또는 TMB-104™; 및 기타 등, 또는 이의 혼합물이다.

[0082] 총 고형량의 1 내지 약 40, 1 내지 약 20, 또는 약 3 내지 약 10 중량%로 토너 중에 존재하는 안료의 특정 추가 예시로는 프탈로시아닌 HELIOGEN BLUE L6900™, D6840™, D7080™, D7020™, PYLAM OIL BLUE™, PYLAM OIL YELLOW™, Paul Ulrich & Company, Inc. 에서 입수되는 PIGMENT BLUE 1™, PIGMENT VIOLET 1™, PIGMENT RED 48™, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026™, Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario 에서 입수되는 E.D. TOLUIDINE RED™ 및 BON RED C™, NOVAPERM YELLOW FGL™, Hoechst의 HOSTAPERM PINK E™, 및 E.I. DuPont de Nemours & Company에서 입수되는 CINQUASIA MAGENTA™, 및 기타 등을 포함한다. 마젠타 예시로는, 예를들면, Color Index CI 60710로 식별되는 2,9-디메틸 치환된 퀴나크리돈 및 안트라퀴논 염료, CI Dispersed Red 15, Color Index CI 26050로 식별되는 디아조 염료, CI Solvent Red 19, 및 기타 등, 또는 이의 혼합물을 포함한다. 예시적 시안은 구리 테트라(옥타데실 술폰아미드) 프탈로시아닌, Color Index CI74160로 나열되는 x-구리 프탈로시아닌 안료, CI 안료 Blue, 및 Color Index DI 69810으로 식별되는 안트라트렌 블루, Special Blue X-2137, 및 기타 등, 또는 이의 혼합물을 포함한다. 선택 가능한 황색 예시로는 디아릴리드 황색 3,3-디클로로벤지덴 아세토아세트아닐리드, Color Index CI 12700로 식별되는 모노아조 안료, CI Solvent 황색 16, Color Index Foron 황색 SE/GLN으로 식별되는 니트로페닐 아민 술폰아미드, CI Dispersed 황색 33 2,5-디메톡시-4-술폰아닐리드 페닐아조-4'-클로로-2,4-디메톡시 아세토아세트아닐리드, 및 Permanent 황색 FGL를 포함한다. 유색 마그네타이트, 예컨대 MAPICO 블랙™ 및 시안 성분의 혼합물은 또한 안료로 선택될 수 있다. 안료 분산체는 음이온성 분산제/계면활성제 또는 비이온성 분산제/계면활성제와 함께 수성 매질에 분산되는 안료 입자들을 포함하고, 분산제/계면활성제 함량 범위는 약 0.5 내지 약 10 중량% 또는 약 1 내지 약 7 중량%이다.

[0083] 토너

[0084] 본원에서 설명되는 토너 조성물은, 예를들면, 미국특허 5,593,807; 5,290,654; 5,308,734; 5,370,963; 6,120,967; 7,029,817; 7,736,832, 및 8,466,254를 포함하여 다수의 특허들에서 기술된 유화 응집/응착 방법으로 제조될 수 있다.

[0085] 실시태양들에서, 토너 조성물은 임의의 공지 유화-응집 공정, 예컨대 선택적 착색제, 선택적 왁스 및 선택적 토너 첨가제의 혼합물과, 단일 비결정질 폴리에스테르 수지 및 결정질 폴리에스테르 수지를 포함하는 유화액의 응집, 응집, 및 이후 응집된 혼합물의 응착을 포함하는 공정으로 제조될 수 있다. 상기 수지 혼합물 유화액은 공지의 상 반전 공정으로, 예컨대 비결정질 폴리에스테르 수지 및 결정질 폴리에스테르 수지를 적합한 용매에 녹이고, 이어 안정화제, 및 선택적으로 계면활성제를 함유한 물 예컨대 탈이온수를 첨가하여 제조된다.

[0086] 본원에 설명되는 토너 공정에서 선택되는 적합한 안정화제 실시예는 수성 수산화암모늄, 수용성 알칼리금속 수산화물, 예컨대 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 수산화베릴륨, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄 또는 수산화바륨; 수산화암모늄; 알칼리금속 탄산염, 예컨대 중탄산나트륨, 중탄산리튬, 중탄산칼륨, 탄산리튬, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산베릴륨, 탄산마그네슘, 탄산알루미늄, 탄산바륨 또는 탄산세슘; 또는 이들 혼합물을 포함한다. 실시태양들에서, 특히 바람직한 안정화제는 중탄산나트륨 또는 수산화암모늄이다. 안정화제는 전형적으로, 예를들면, 착색제, 왁스 및 수지 혼합물의 약 0.1 % 내지 약 5 %, 예컨대 약 0.5 % 내지 약 3 중량%, 또는 중량%로 존재한다. 안정화제로 염이 첨가되면, 바람직한 실시태양들에서 비상용성 금속염이 조성물에 존재하지 않는다.

[0087] 본원에 개시된 토너 공정에 사용되는 적합한 용해 용매는 알코올, 케톤, 에스테르, 에테르, 염화 용매, 합질 용

매, 및 이들 혼합물을 포함한다. 적합한 용매의 특정 실시예는 아세톤, 메틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 테트라히드로푸란, 시클로헥사논, 에틸 아세테이트, N,N 디메틸포름아미드, 디옥틸 프탈레이트, 톨루엔, 자일렌, 벤젠, 디메틸술폰, 이들 혼합물, 및 기타 등을 포함한다. 비결정질 폴리에스테르 및 결정질 폴리에스테르의 수지 혼합물은 용매에 승온, 예를들면, 약 40℃ 내지 약 80℃, 예컨대 약 50℃ 내지 약 70℃ 또는 약 60℃ 내지 약 65℃에서 용해되고, 실시태양들에서 바람직한 온도는 왁스 및 비결정질 폴리에스테르 수지의 혼합물의 유리전이온도보다 낮다. 실시태양들에서, 수지 혼합물은 용매에서 승온에서 녹지만, 용매 비점보다, 예컨대 약 2℃ 내지 약 15℃ 또는 약 5℃ 내지 약 10℃ 낮다.

[0088] 선택적으로, 추가 안정화제, 예컨대 계면활성제는, 개시된 수성 유화 매질에 첨가되어 수지 혼합물에 추가적인 안정화를 부여한다. 적합한 계면활성제는 음이온성, 양이온성 및 비이온성 계면활성제를 포함한다. 실시태양들에서, 음이온성 및 비이온성 계면활성제를 이용하면 응결제 (coagulant) 존재에서 추가로 응집 공정을 안정시키는데 도움이 된다.

[0089] 음이온성 계면활성제 실시예는 나트륨 도데실설페이트 (SDS), 나트륨 도데실벤젠 술포네이트, 나트륨 도데실나프탈렌 설페이트, 디알킬 벤젠알킬, 설페이트 및 술포네이트, 아비트산 (abitic acid), 및 음이온성 계면활성제 NEOGEN[®] 브랜드를 포함한다. 적합한 음이온성 계면활성제 실시예는 Daichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. (Japan)로부터 입수되는 NEOGEN[®] R-K, 또는 Tayca Corporation (Japan)의 TAYCAPOWER[®] BN2060, 이는 주로 분지화 나트륨 도데실 벤젠 술포산염으로 이루어지며, 또는 Pilot Chemical Company의 Calfax[®] DB-45 (분지화 C12 밸러스트 (ballasted) 디술포화 디페닐옥시드) 이다.

[0090] 양이온성 계면활성제 실시예는 디알킬 벤젠 알킬 염화암모늄, 라우릴 트리메틸 염화암모늄, 알킬벤질 메틸 염화암모늄, 알킬 벤질 디메틸 브롬화암모늄, 염화벤잘코늄, 세틸 브롬화피리디늄, C₁₂, C₁₅, C₁₇ 트리메틸 브롬화암모늄, 4차 폴리옥시에틸알킬아민의 할로젠염, 도데실벤질 트리에틸 염화암모늄, MIRAPOL[®] 및 ALKAQUAT[®], Alkaril Chemical Company로부터 입수, SANISOL[®] (염화벤잘코늄), Kao Chemicals로부터 입수, 및 기타 등을 포함한다. 적합한 양이온성 계면활성제 실시예는 Kao Corporation로부터 입수되는 SANISOL[®] B-50이고, 주로 벤질 염화디메틸알코늄으로 이루어진다.

[0091] 비이온성 계면활성제 실시예는 폴리비닐 알코올, 폴리아크릴산, 메탈로오스, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 프로필 셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스, 카르복시 메틸 셀룰로오스, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르, 디알킬페녹시 폴리(에틸렌옥시) 에탄올, Rhone-Poulenc Inc.로부터 IGEAL[®] CA-210, IGEAL[®] CA-520, IGEAL[®] CA-720, IGEAL[®] 코-890, IGEAL[®] CG-720, IGEAL[®] 코-290, ANTAROX[®] 890 및 ANTAROX[®] 897로 입수되는 것을 포함한다. 적합한 비이온성 계면활성제의 실시예는 Rhone-Poulenc Inc.로부터 입수되는 ANTAROX[®] 897이고, 주로 알킬 페놀 에톡실레이트로 이루어진다.

[0092] 따라서, 균질화기를 이용하여 결정질 폴리에스테르 수지 유화액 및 비결정질 폴리에스테르 수지의 혼합물을 착색제 및 선택적으로 왁스 존재에서 응집제, 예컨대 황산알루미늄과 함께 pH, 예를들면, 약 3 내지 약 5에서 혼합하고 응집한다. 형성된 블렌드의 온도를 서서히 약 40℃ 내지 약 65℃까지, 또는 약 35℃ 내지 약 45℃로 상승하고, 약 3 시간 내지 약 9 시간, 예컨대 약 6 시간 동안 유지하여, 예를들면, 약 2 내지 약 15 마이크론 또는 약 3 마이크론 내지 약 5 마이크론 직경의 응집 입자를 제공하고, 이어 개시된 비결정질 폴리에스테르 유화액 및 선택적으로 왁스 유화액을 첨가하여 쉘을 형성하여, 응집된 입자 크기는 약 4 마이크론에서 약 7 마이크론으로 증가하고, 이어 선택적으로 제2 쉘을 위하여 더욱 비결정질 폴리에스테르 유화액을 선택적으로 왁스 유화액과 함께 첨가한다. 최종 응집된 입자 혼합물은 수성 수산화나트륨 용액 또는 완충 용액으로 pH, 예를들면, 약 8 내지 약 9로 중화된다. 응집 입자는 이어 약 50℃ 내지 약 90℃로 가열되어, 예를들면, FPIA SYSMEX 분석기 또는 주사전자현미경 (SEM) 및 이미지분석기 (IA)로 측정될 때 약 105 내지 약 170, 약 110 내지 약 160, 또는 약 115 내지 약 130의 우수한 형상 인자 (factor)를 가지고, 입자 크기가 평균 부피 직경, 예를들면, 약 1 내지 약 15 마이크론 또는 약 5 내지 약 7 마이크론의 토너 복합체로 입자를 응착시킨다,.

[0093] 또한 유화/응집/응착 공정에 있어서, 응집에 이어, 응집체 (aggregate)는 본원에 설명되는 바와 같이 응착된다. 개시된 형성된 응집체 혼합물을 비결정질 수지의 Tg보다 약 5℃ 내지 약 30℃ 이상 가열하여 응착이 달성된다.

일반적으로, 응집 혼합물은 약 50℃ 내지 약 95℃ 또는 약 75℃ 내지 약 90℃로 가열된다. 실시태양들에서, 응집된 혼합물을 가열하는 동안 또한 약 200 내지 약 750 rpm으로 회전하는 날개를 가지는 교반기에서 교반되어 입자 응착에 조력하고, 응착은, 예를들면, 약 3 내지 약 9 시간에 걸쳐 달성된다.

[0094] 선택적으로, 응착 과정에서 획득된 혼합물의 pH를 조정하여 입자를 조절한다. 일반적으로, 입자 크기를 조절하기 위하여, 혼합물 pH는 염기 예컨대, 예를들면, 수산화나트륨을 사용하여 약 5 내지 약 8로 조정된다.

[0095] 응착 후, 혼합물을 실온, 약 25℃으로 냉각하고, 생성된 토너 입자를 수세 후 건조한다. 건조는 통상 약 -80℃에서 약 72 시간 진행되는 동결 건조를 포함한 임의의 적합한 방법으로 달성된다.

[0096] 응집 및 응착 후, 실시태양들에서 토너 입자의 부피 평균 입자 직경은 본원에 설명되는 바와 같고, 쿨터계수기(Coulter Counter)로 측정될 때 약 1 내지 약 15 미크론, 약 4 내지 약 15 미크론, 또는 약 6 내지 약 11 미크론, 예컨대 약 7 미크론이다. 토너 입자의 부피 기하 크기 분포(GSD_v)는 쿨터계수기로 측정될 때 약 1.20 내지 약 1.35이고, 실시태양들에서 약 1.25 미만이다.

[0097] 또한, 본 개시의 실시태양들에서 착색제, 및 선택적으로 왁스 및 기타 토너 성분들, 안정화제, 계면활성제, 및 개시된 결정질 폴리에스테르 및 개시된 비결정질 폴리에스테르 모두를 유화액, 또는 다수의 유화액으로 조합하여 예비-토너 혼합물이 제조된다. 실시태양들에서, 산 예컨대, 예를들면, 아세트산, 질산 또는 기타 등으로 예비-토너 혼합물 pH는 약 2.5 내지 약 4로 조정된다. 추가로, 실시태양들에서, 예비-토너 혼합물은 선택적으로 균질화된다. 예비-토너 혼합물이 균질화될 때, 균질화는 예를들면, TKA ULTRA TURRAX T50 프로브 균질화기로 약 600 내지 약 4,000 rpm에서 혼합함으로써 달성된다.

[0098] 예비-토너 혼합물 제조에 이어, 응집제 (응결제)를 예비-토너 혼합물에 첨가함으로써 응집체 혼합물이 형성된다. 응집제는 일반적으로 2가 양이온 또는 다가 양이온 함유 물질의 수용액으로 구성된다. 응집제는, 예를들면, 폴리알루미늄 할라이드 예컨대 폴리염화알루미늄 (PAC), 또는 상응하는 브롬화물, 불화물 또는 요오드화물, 폴리알루미늄 실리케이트 예컨대 폴리알루미늄 술폰실리케이트 (PASS), 및 수용성 금속염 예를들면 염화알루미늄, 아질산알루미늄, 황산알루미늄, 황산알루미늄칼륨, 아세트산칼슘, 염화칼슘, 아질산칼슘, 칼슘 옥살레이트, 황산칼슘, 아세트산마그네슘, 질산마그네슘, 황산마그네슘, 아세트산아연, 질산아연, 황산아연, 염화아연, 브롬화아연, 브롬화마그네슘, 염화구리, 황산구리, 및 이들의 조합일 수 있다. 실시태양들에서, 응집제는 예비-토너 혼합물에 비결정질 폴리에스테르 함유 유화액의 유리전이온도 (T_g) 이하의 온도에서 첨가된다. 일부 실시태양들에서, 응집제는 토너 중량에 대하여 약 0.05 내지 약 3 백분율 (pph) 및 약 1 내지 약 10 pph (백분율)로 첨가된다. 응집제는 예비-토너 혼합물에 약 0 내지 약 60 분에 걸쳐 첨가되고, 응집은 균질화를 유지하거나 하지 않고 달성될 수 있다.

[0099] 더욱 상세하게는, 실시태양들에서 본 개시의 토너는 다음 단계들에 의한 유화/응집/응착으로 제조될 수 있다: (i) 비결정질 폴리에스테르 수지, 결정질 폴리에스테르 수지, 물, 및 계면활성제의 혼합물을 포함하는 라텍스 유화액 생성 또는 제공, 및 착색제, 물, 및 이온성 계면활성제, 또는 비이온성 계면활성제를 포함하는 착색제 분산액 생성 또는 제공; (ii) 라텍스 유화액과 착색제 분산액 및 선택적 첨가제, 예컨대 왁스의 혼합; (iii) 형성된 블렌드에 폴리금속이온 응결제, 금속이온 응결제, 폴리금속 할라이드 응결제, 금속 할라이드 응결제, 또는 이들 혼합물을 포함하는 응결제 첨가; (iv) 형성된 혼합물을 비결정질 폴리에스테르 수지의 유리전이온도 (T_g) 이하에서 가열함으로써 응집하여 코어 형성; (v) 비결정질 폴리에스테르 수지 유화액 및 선택적으로 왁스 유화액으로 구성되는 추가 라텍스를 선택적으로 첨가하여 셸 형성; (vi) 혼합물 pH를 약 4로 높이기 위하여 수산화나트륨 용액을 도입, 이어 금속이온 봉쇄제를 첨가하여 부분적으로 응결제 금속을 응집된 토너로부터 조절 방식으로 제거; (vii) (vi)의 형성된 혼합물을 pH 약 7 내지 약 9에서 비결정질 수지 혼합물의 약 T_g (유리전이온도) 이상으로 가열; (viii) 수지 및 착색제의 정착 또는 응착이 개시될 때까지 가열 단계를 유지; (ix) 상기 (viii) 혼합물의 pH가 약 6 내지 약 7.5이 되도록 변경시켜 정착 또는 응착을 가속화시키고, 비결정질 폴리에스테르, 결정질 폴리에스테르, 왁스, 및 착색제로 구성되는 토너 입자를 형성; 및 (x) 선택적으로, 토너 분리.

[0100] 상기 개시된 특정 토너 유화/응집/응착 공정에서, 입자의 응집 및 응착에 조력하도록, 응집제는, 필요하다면, 일정 시간에 걸쳐 수지 함유 혼합물에 계량될 수 있다. 예를들면, 응집제는 수지 함유 혼합물에, 하나의 실시태양에서, 적어도 약 5 분 내지 약 240 분, 약 5 내지 약 200 분, 약 10 내지 약 100 분, 약 15 내지 약 50 분, 또는 약 5 내지 약 30 분에 걸쳐 계량될 수 있다. 응집제 또는 첨가제 첨가는 또한 혼합물이 약 50 rpm (rpm) 내지 약 1,000 rpm, 또는 약 100 rpm 내지 약 500 rpm의 교반 조건이 유지되는 동안 수행될 수 있지만, 혼합 속도는 이들 범위 외에 있을 수 있고, 비결정질 폴리에스테르 수지의 유리전이온도 이하에서, 예를들면, 약

100℃, 약 10℃ 내지 약 50℃, 또는 약 35℃ 내지 약 45℃에서 수행될 수 있지만 온도는 이들 범위 외에 있을 수 있다.

[0101] 형성된 입자는 원하는 예정 입자 크기가 획득될 때까지 응집되고, 입자 크기는 바람직한 또는 예정 입자 크기가 달성될 때까지 성장 공정에서 감시된다. 조성물 샘플이 성장 공정에서 제거되고 예를들면, 평균 입자 크기를 결정하고 측정하는 쿨터계수기로 분석된다. 따라서 응집은 승온 유지, 또는 서서히 온도를, 예를들면, 약 35℃ 내지 약 100℃ (온도는 상기 범위 외일 수 있다), 또는 약 35℃ 내지 약 45℃로 상승, 및 응집된 입자를 제공하도록 교반을 유지하면서 본 온도에서 형성된 혼합물을 예를들면, 약 0.5 시간 내지 약 6 시간, 및 실시태양들에서 약 1 시간 내지 약 5 시간 지속 (시간은 이들 범위 외일 수 있다)시킴으로써 진행된다. 일단 바람직한 예정 입자 크기에 도달하면, 성장 공정이 중지된다.

[0102] 토너 입자의 바람직한 최종 크기가 달성되면, 염기로 혼합물 pH를, 하나의 실시태양에서, 약 6 내지 약 10, 및 또 다른 실시태양에서 약 6.2 내지 약 7로 조정하지만, pH는 이들 범위 외에 있을 수 있다. pH 조정으로, 토너 입자 성장을 동결 즉 정지시킨다. 토너 성장 정지에 사용되는 염기는 임의의 적합한 염기, 예컨대 알칼리금속 수산화물을 포함하고, 수산화나트륨 및 수산화칼륨, 수산화암모늄, 이들의 조합, 및 기타 등을 포함한다. 특정 실시태양들에서, 에틸렌 디아민 테트라아세트산 (EDTA)이 첨가되어 pH를 바람직한 상기 값으로 조정하는데 조력한다. 특정 실시태양들에서, 염기는 혼합물의 약 2 내지 약 25 중량%, 더욱 특정한 실시태양들에서, 혼합물의 약 4 내지 약 10 중량%로 첨가될 수 있지만, 이들 범위 외의 함량이 사용될 수 있다.

[0103] 바람직한 입자 크기로 응집된 후, 입자는 바람직한 크기 및 최종 형상으로 응착되고, 응착은, 예를들면, 형성된 혼합물을 약 55℃ 내지 약 100℃, 약 75℃ 내지 약 90℃, 약 65℃ 내지 약 75℃, 또는 약 75℃의 임의의 바람직한 또는 유효 온도로 가열함으로써 달성되지만, 이들 범위 외의 온도도 사용될 수 있고, 가소화 방지 또는 최소화를 위해 온도는 결정질 수지 용점 이하일 수 있다. 개시된 것보다 높거나 낮은 온도가 응착에 적용될 수 있고, 본 온도는, 예를들면, 선택된 토너 성분들, 예컨대 수지 및 수지 혼합물, 왁스, 및 착색제에 따라 연관된다는 것을 이해하여야 한다.

[0104] 응착은 임의의 바람직한 또는 유효 시간 구간, 예컨대 약 0.1 시간 내지 약 10 시간, 약 0.5 시간 내지 약 8 시간, 또는 약 4 시간에 걸쳐 진행되고 수행되지만, 이들 범위 외의 구간도 적용될 수 있다.

[0105] 응착 후, 개시된 혼합물은 실온, 전형적으로 약 20℃ 내지 약 25℃ (이들 범위 외의 온도에서도 가능)으로 냉각된다. 냉각은 필요하다면 신속하거나 서행 진행된다. 적합한 냉각 방법은 개별 토너 성분을 포함하는 반응기 주위 자켓에 냉수 도입 단계를 포함한다. 냉각 후, 토너 입자는 선택적으로 수세되고 건조된다. 건조는 임의의 적합한 방법, 예를들면, 동결 건조로 달성되어 형성되는 토너 입자는 약 1.15 내지 약 1.40, 약 1.18 내지 약 1.25, 약 1.20 내지 약 1.35, 또는 1.25 내지 약 1.35의 더 낮은 개수 비율 (number ratio) 기하 표준편차 (GSDn)를 가지고 상대적으로 좁은 입자 크기 분포를 가진다.

[0106] 본 개시에 의해 제조되는 토너 입자는, 실시태양들에서, 본원에 개시된 부피 평균 직경 ("부피 평균 입자 직경" 또는 "D50v"라고도 칭함)을 가지고, 더욱 상세하게는, 부피 평균 직경은 약 1 내지 약 25, 약 1 내지 약 15, 약 1 내지 약 10, 또는 약 2 내지 약 5 마이크로미터 일 수 있다. D50v, GSDv, 및 GSDn은 측정 장치, 예컨대 Beckman Coulter Multisizer 3으로 제조업자 지시에 따라 조작될 때 결정된다. 대표적인 샘플 채취는 다음과 같다. 소량의 토너 샘플, 약 1 그램을 획득하여 25 마이크로미터 스크린으로 여과한 후, 등장 용액에 담가 약 10 % 농도로, 샘플을 Beckman Coulter Multisizer 3으로 측정한다.

[0107] 추가로, 본원에 개시된 토너는 낮은 용융 특성을 가지고, 따라서 이들 토너는 저 용융 또는 초-저 용융 토너이다. 개시된 낮은 용융 토너의 용점은 약 80℃ 내지 약 130℃, 또는 약 90℃ 내지 약 120℃이고, 개시된 초-저 용융 토너의 용점은 약 50℃ 내지 약 100℃, 및 약 55℃ 내지 약 90℃이다.

[0108] 실시태양들에서, 본원의 토너 공정은 이는 (a) 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합에서 유도되는 폴리에스테르를 포함하는 제1 비결정질 폴리에스테르 수지; 상기 제1 비결정질 폴리에스테르는 단량체인 유기 디올, 유기 이산, 및 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합물의 축매 중합으로 생성되고; 상기 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합은, 제1 비결정질 폴리에스테르 중에 제1 비결정질 폴리에스테르의 총 중량 기준으로 약 5 내지 약 15 중량%로 존재하고; (b) 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합, 및 폴리산 또는 폴리올 성분에서 유래되는 분지화제에서 유도되는 폴리에스테르를 포함하는 제2 비결정질 폴리에스테르 수지, 상기 제2 비결정질 폴리에스테르는 단량체인 유기 디올, 유기 이산, 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합, 및 분지화제의 축매 중합으로

생성되고; 상기 도데세닐 숙신산, 도데세닐 숙신산 무수물, 또는 이의 조합은 제2 비결정질 폴리에스테르 중에 제2 비결정질 폴리에스테르 총 중량 기준으로 약 5 내지 약 15 중량%로 존재하고; (c) 결정질 폴리에스테르 수지; (d) 왁스; 및 (e) 임의선택적인 착색제를 혼합하는 단계; 응집 단계; 및 응착 단계 (coalescing)를 포함하여 토너 입자들을 형성한다.

[0109] 토너 첨가제

[0110] 개시된 토너 조성물을 위한 임의의 적합한 표면 첨가제가 선택될 수 있다. 첨가제의 실시예는 표면 처리된 폼 실리카, 예컨대 예를들면 8 나노미터 입자 크기 및 헥사메틸디실라잔 표면 처리된 Cabosil Corporation 에서 입수되는 TS-530[®]; DeGussa/Nippon Aerosil Corporation 에서 입수되는 HMDS로 코팅된 NAX50[®] 실리카; Cabot Corporation 에서 입수되고, DTMS로 코팅된 폼 실리카 이산화규소 코어 L90로 구성되는 DTMS[®] 실리카; Wacker Chemie 에서 입수되고, 아미노 관능화 유기폴리실록산으로 코팅되는 H2050EP[®]; 금속산화물, 예컨대 TiO₂, 예를 들면 Tayca Corporation 로부터 입수되고, 16 나노미터 입자 크기 및 테실실란으로 표면 처리된 MT3103[®]; Tayca Corporation 에서 입수되고, DTMS로 코팅된 결정질 이산화티탄 코어 MT500B로 구성되는 SMT5103[®]; Degussa Chemicals 에서 입수되고, 표면 처리되지 않은 P-25[®]; 대안의 금속산화물, 예컨대 산화알루미늄, 및 윤활제로서, 예를들면, 스테아레이트 또는 장쇄 알코올, 예컨대 UNILIN 700[®], 및 기타 등이다. 일반적으로, 실리카는 토너 유동, 마찰전기 개선, 혼련 조절, 개선된 현상 (development) 및 전달 안정성, 및 더 높은 토너 블로킹 온도를 위해 토너 표면에 적용된다. TiO₂ 는 상대습도 (RH) 안정 개선 성, 마찰 조절, 및 현상 개선, 및 전달 안정성을 위해 인가된다.

[0111] 표면 첨가제 산화규소 및 산화티탄은, 더욱 상세하게는 예를들면, 주요 입자 크기가 대략 30 나노미터 이상, 또는 적어도 40 나노미터이어야 하고, 주요 입자 크기는, 예컨대, 투과전자현미경 (TEM)으로 측정되거나 또는 기체 흡착 측정으로부터 (구형 입자 가정) 계산되고, 또는 BET 표면적이, 토너 표면에 적용되어 토너의 총 커버리지 (total coverage)는, 예를들면, 약 140 내지 약 200 % 이론적 표면적 커버리지 (SAC)이고, 이론적 SAC (이하 SAC로 칭함)는 모든 토너 입자가 구형이고 표준 쿨터계수기 방법으로 측정된 토너의 부피 평균 입자 직경과 동일한 직경을 가지고, 첨가제 입자는 주요 입자로서 조밀육방격자 구조의 토너 표면에 분포된다고 가정하고 계산된다. 첨가제 함량 및 크기와 관련된 또 다른 계량 값은 각각의 실리카 및 티타니아 입자, 또는 기타에 대한 "SAC.곱하기.크기" (표면적 커버리지를 나노미터 단위의 첨가제 주요 입자 크기로 곱하기)의 합이고, 모든 첨가제는, 더욱 상세하게는, 총 SAC.곱하기.크기 범위는, 예를들면, 약 4,500 내지 약 7,200이어야 한다. 티타니아 입자에 대한 실리카의 비율은 일반적으로 약 50 % 실리카/50 % 티타니아 내지 약 85 % 실리카/15 % 티타니아이다 (중량% 기준).

[0112] 스테아르산칼슘 및 스테아르산아연은 또한 토너 첨가제로 선택되어 주로 토너 윤활 특성, 현상제 (developer) 전도성 및 마찰전기 전하 (charge) 개선, 토너 및 캐리어 (carrier) 입자 간 접촉 수를 높여 더 높은 토너 전하 및 전하 안정성을 제공한다. 스테아레이트의 실시예는 SYNPRO[®], 스테아르산칼슘 392A 및 SYNPRO[®], 스테아르산칼슘 NF Vegetable 또는 스테아르산아연-L이다. 실시태양들에서, 토너는, 예를들면, 약 0.1 내지 약 5 중량% 티타니아, 약 0.1 내지 약 8 중량% 실리카, 및 선택적으로 약 0.1 내지 약 4 중량% 스테아르산 칼슘 또는 아연을 포함한다.

[0113] 셀 형성

[0114] 본원에서 기술된 것을 포함한 임의의 적합한 또는 바람직한 수지 또는 수지 조합을 포함하는 임의의 적합한 또는 바람직한 조성물의 선택적으로 적어도 하나의 셀이 선택될 수 있다. 실시태양들에서, 비결정질 폴리에스테르 수지 및 선택적 왁스 수지의 선택적 적어도 하나의 셀이 임의의 바람직한 또는 효과적인 방법에 의해 코어 형태로 얻어진 응집된 토너 입자에 적용될 수 있다. 예를들면, 셀 수지는 유화액 형태이고 개시된 비결정질 폴리에스테르 또는 비결정질 폴리에스테르의 조합, 왁스, 및 계면활성제를 포함한다. 형성된 응집 입자는 셀 수지 유화액과 조합되어 셀 수지는 형성된 응집체의 80 내지 100 %에 걸쳐 셀을 형성한다.

[0115] 실시태양들에서, 토너는 코어 및 상부에 배치되는 셀을 포함하고, 코어는 결정질 수지, 비결정질 수지, 착색제 및 왁스를 포함하고 셀은 비결정질 수지를 포함한다. 실시태양들에서, 본원의 토너는 코어 및 상부에 배치되는 셀을 포함하고, 코어는 본원에 기술된 결정질 수지, 제1 및 제2 비결정질 폴리에스테르 수지, 착색제, 및 왁스

를 포함하고, 셀은 제1 비결정질 폴리에스테르, 제2 비결정질 폴리에스테르 중 적어도 하나 또는 제1 비결정질 폴리에스테르 및 제2 비결정질 폴리에스테르 모두의 조합을 포함한다.

[0116] 현상제 조성물

[0117] 본 개시에서 또한 현상제 조성물이 포함되고 이는 본원에 설명되는 토너 및 캐리어 입자를 포함한다. 실시태양들에서, 현상제 조성물은 캐리어 입자와 혼합되는 개시된 토너 입자로 구성되어 2-성분 현상제 조성물을 형성한다. 일부 실시태양들에서, 현상제 조성물에서 토너 농도는 현상제 조성물 총 중량의 약 1 중량% 내지 약 25 중량%, 예컨대 약 2 중량% 내지 약 15 중량%이다.

[0118] 개시된 토너 조성물과 혼합에 적합한 캐리어 입자의 실시예는 토너 입자와 반대 극성의 전하를 얻을 수 있는 입자들, 예컨대 과립 지르콘, 과립 실리콘, 유리, 스틸, 니켈, 페라이트, 철 페라이트, 이산화규소, 하나 이상의 고분자 및 기타 등을 포함한다. 선택된 캐리어 입자는 코팅물 존재 또는 부재로 사용될 수 있고, 코팅물은 일반적으로 불소고분자, 예컨대 폴리불화비닐리덴 수지; 스티렌 삼원중합체; 메틸 메타크릴레이트; 실란, 예컨대 트리에톡시 실란; 사불화에틸렌; 기타 공지 코팅물; 및 기타 등을 포함한다.

[0119] 기재된 토너가 롤 정착기를 이용하는 화상-현상 장치 예컨대 정전 복사의 화상화 시스템에서 사용되는 분야에서, 캐리어 코어는 적어도 부분적으로 예컨대 Soken 로부터 상업적으로 입수되는 중량-평균 분자량 300,000 내지 350,000의 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA) 고분자로 도포된다. PMMA는 양전기 고분자이고 일반적으로 접촉하여 음전하를 토너에 부여한다. 코팅물은, 실시태양들에서, 캐리어의 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.5 중량% 내지 약 2 중량%이다. PMMA는 선택적으로 임의의 바람직한 공단량체와 공중합 하여 형성된 공중합체는 적합한 입자 크기를 유지한다. 공중합을 위한 적합한 공단량체는 모노알킬 또는 디알킬 아민, 예컨대 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디이소프로필아미노에틸 메타크릴레이트, tert-부틸 아미노 에틸 메타크릴레이트, 이들 혼합물, 및 기타 등을 포함한다. 캐리어 입자는 고분자 코팅물이 캐리어 코어에 기계적 밀착 및/또는 정전기 인력으로 부착될 때까지 캐리어 코어 및 피복 캐리어 입자의 중량 기준으로 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량% 중합체의 혼합, 예컨대 약 0.05 중량% 내지 약 3 중량%으로 제조된다. 예를들면, 다단계 혼련 롤 혼합 (cascade roll mixing), 텀블링 (tumbling), 밀링 (milling), 진탕 (shaking), 정전 분체 운 분무 (cloud spraying), 유동 상 혼합 (fluidized bed), 정전 원반 처리, 정전 커튼 처리, 이들의 조합 및 기타 등을 포함한 다양한 효과적이고 적합한 수단을 이용하여 중합체를 캐리어 코어 입자 표면에 인가한다. 이어 캐리어 코어 입자들 및 중합체의 혼합물이 가열되어 고분자는 캐리어 코어에 용융 또는 융착된다. 피복된 캐리어 입자들은 이어 냉각된 후 바람직한 입자 크기로 선별된다.

[0120] 캐리어 입자는 토너 입자와 임의의 적합한 조합으로, 예를들면, 캐리어 입자 약 1 내지 약 5 중량부는 토너 입자 약 10 내지 약 300 중량부와 혼합될 수 있다.

[0121] 개시된 토너 조성물은 또한 예컨대 알킬 피리디늄 할라이드, 중황산염, 기타 적합한 공지 전하 조절 첨가제, 및 기타 등의 공지의 전하 첨가제를 유효 함량, 예컨대 약 0.1 내지 약 10 중량%, 또는 1 내지 약 5 중량%으로 포함한다. 세척 또는 건조 후 토너 조성물에 첨가될 수 있는 표면 첨가제는, 예를들면, 본원에 개시된 것들, 예를들면 금속염, 지방산 금속염, 콜로이드 실리카, 금속산화물, 이들 혼합물, 및 기타 등을 포함하고, 첨가제는 통상 약 0.1 내지 약 2 중량%로 존재하고, 미국특허 3,590,000, 3,720,617, 3,655,374, 및 3,983,045를 참조할 수 있다. 특정 적합한 첨가제의 실시예는 스테아르산아연 및, Degussa 로부터 입수되는 AEROSIL R972[®]를 포함하고, 약 0.1 내지 약 2 %가 응집 공정 또는 혼련 과정에서 형성된 토너 생성물에 첨가될 수 있다.

[0122] 추가로, 본 개시는 정전 복사 화상 현상 방법을 제공하고 본원에 기재된 토너 조성물을 광전도체에 인가하는 단계, 현상 화상을 종이와 같은 적합한 기재에 전달하는 단계, 및 토너 조성물에 열과 압력을 노출시켜 토너 조성물을 기재에 정착하는 단계를 포함한다.

[0123] 이하 특정 실시태양들을 상세히 설명한다. 이들 실시예는 예시적 목적이고, 본원에 제시된 재료, 조건, 또는 공정 인자들에 한정되지 않는다. 달리 언급되지 않는 한 모든 부는 고체 중량 기준의 백분율이고, 입자 크기는 Beckman Coulter 로부터 입수되는 Multisizer 3[®] 쿨터계수기로 측정되었다. GSDv 는 부피 기준으로 누적 50%에서 입자 직경으로 나눈 누적 84%에서 입자 직경으로 계산된다. GSDn 은 수 기준으로 누적 16%에서 입자 직경으로 나눈 누적 50%에서 입자 직경으로 계산된다.

[0124] 하기 실시예에서, 응집은 다양한 온도 (51℃, 52℃, 53℃, 54℃, 55℃)에서 측정되고, 응집 (cohesion) 값을 온도에 대하여 도시하였다. 온도, 응집이 20 % 응집에 교차하는 온도는 토너 블로킹 온도로 간주된다.

- [0125] 응집이란 제조된 토너가 오븐에서 소정의 온도, 예컨대 51℃에 유지된 후, 체(들)을 통과하여 흐르지 않는 토너 백분율을 의미한다. 이어 온도를 51℃에서 52℃, 53℃, 및 기타 등으로 올리고, 을 각각의 온도에서 응집 값들을 측정할 수 있다. (각각의 온도에서) 응집 값은 온도에 대하여 도표화되고, 응집 값이 약 20 %인 온도를 블로킹 온도로 결정한다.
- [0126] 더욱 상세하게는, 평균 부피 직경이 약 5 내지 약 8 미크론인 본원에 설명되는 제조된 토너 20 그램을, 약 2 내지 약 4 %의 표면 첨가제, 예컨대 실리카 및/또는 티타니아와 혼련하고, 106 미크론 스크린을 통해 체질한다. 각각의 토너 10 그램 샘플을 각각의 알루미늄 계량 팬에 올리고, 샘플을 탁상형 항온습기에서 다양한 온도 (51℃, 52℃, 53℃, 54℃, 55℃, 56℃, 57℃), 및 50 % RH에서 24 시간 동안 처리하였다. 24 시간 후, 토너 샘플을 옮기고 기류에서 30 분 냉각 후 측정하였다.
- [0127] 각각의 냉각 토너 샘플을 계량 팬에서 체 스택 (최상부 (A) 1,000 미크론, 바닥 (B) 106 미크론)의 최상부인 1,000 미크론 체 (sieve)로 옮겼다. 중량 차이를 측정하고, 차이는 체 스택으로 이동된 토너 중량 (m)을 제공한다. 토너 샘플을 함유한 체 스택을 Hosokawa 유동시험기 장치 홀더에 탑재하였다. 시험기를 1 밀리미터 진폭 진동으로 90초 동안 작동하였다. 유동 시험기 시간이 경과하면, 각각의 체에 잔류하는 토너의 중량을 측정하고, $100 \times (A+B)/m$ 을 이용하여 % 열 응집을 계산하고, 식 중 A는 1,000 미크론 스크린에 잔류하는 토너 중량이고, B는 106 미크론 스크린에 존재하는 토너 중량이고, m은 적층된 일조의 스크린 중 최상부에 놓이는 토너의 총 중량이다. 각각의 온도에서 획득되는 응집을 온도에 대하여 도시하고, 도면에서 20 % 응집이 교차하는 지점 (또는 외삽)이 블로킹 온도에 해당된다.
- [0128] 실시예들
- [0129] 다음 실시예들은 본원 발명의 다양한 형태를 더욱 규정하기 위하여 제시된다. 이들 실시예는 설명 목적이고 범위를 한정할 의도는 아니다. 또한, 부 (parts) 및 %는 달리 언급이 없는 한 중량 기준이다.
- [0130] 실시예 1
- [0131] 9.5 중량%의 도데세닐 숙신산이 포함되는 저분자량 비분지형 비결정질 폴리에스테르를 다음과 같이 제조하였다.
- [0132] 기계식 교반기, 증류 장치 및 바닥 배출 밸브가 구비된 2 리터 Buchi 반응기에, 테레프탈산 (16.8 중량%), 도데세닐 숙신산 (9.5 중량%) 및 프로폭시화 비스페놀 A (71.8 중량%), 및 부틸 제2 주석산 (2 그램)을 채우고 225℃로 3 시간에 걸쳐 질소 하에서 가열하고, 추가로 5 시간 유지하였다. 이후 반응 압력을 5 mm-Hg로 낮추고 225℃에서 추가 5 시간 유지한 후, 반응 온도를 대기압에서 190℃로 낮추었다. 여기에 푸마르산 (7.8 중량%), 히드로퀴논 (3 그램)을 첨가하고 온도를 200℃로 올리고 추가 3 시간 유지하였다. 형성된 폴리에스테르 수지를 바닥 배출 밸브를 통해 금속 팬에 배출하고, 실온으로 냉각하였다. 열적 특성들을 표 1에 나열한다. 이어 상 전환 유화 방법에 의한 유화액을 표준 방법으로 제조하여, 약 40 % 고형물의 수성 분산체를 얻었다. 상 전환 유화 설명은 예를들면, 미국특허공개번호 20150168858를 참조.
- [0133] 실시예들 2-4
- [0134] 고분자량 분지형 비결정질 수지를 실시예 I의 방법 및 조성물로 제조하되, 단 여기에, 트리멜리트산 (분지화제)를 표 1에 나열된 다양한 함량으로 첨가하였다. 이어 상 전환 유화 방법에 의한 유화액을 표준 방법으로 제조하여, 약 40 % 고형물의 수성 분산체를 얻었다.
- [0135] 비교 실시예 5
- [0136] 21.5 중량%의 도데세닐 숙신산 및 4.7 % 트리멜리트산이 포함되는 분지형 비결정질 폴리에스테르 수지를 다음과 같이 제조하였다.
- [0137] 기계식 교반기, 증류 장치 및 바닥 배출 밸브가 구비된 2 리터 Buchi 반응기에, 테레프탈산 (30 중량%), 도데세닐 숙신산 (21.5 중량%) 및 프로폭시화 비스페놀 A (27.8 중량%), 에톡시화 비스페놀 A (6.9 중량%), 트리멜리트산 (4.7 중량%), 및 부틸 제2 주석산 (2 그램)를 충전하고 질소 하에서 225℃로 3 시간에 걸쳐 가열하고, 추가 5 시간 동안 유지하였다. 이후 반응 압력을 5 mm-Hg로 낮추고 225℃에서 추가 10 시간 유지한 후, 수지를 바닥 배출 밸브를 통해 금속 팬에 배출하고, 실온으로 냉각하였다. 열적 특성들을 표 1에 나열한다. 이어 상 전환 유화 방법에 의한 유화액을 표준 방법으로 제조하여, 약 40 % 고형물의 수성 분산체를 얻었다.

표 1

[0138]

수지/ 실시예	트리멜리트산 중량 %	AV	Tg (℃)	Ts	Mn (PSE)	Mw (PSE)
실시예 1	0	12.3	60.1	114.5	5,500	21,000
실시예 2	0.2	9.9	59.7	123	6,600	36,100
실시예 3	1	14.7	63.3	129	10,700	58,400
실시예 4	2.5	12.6	62.3	127.2	8,200	49,300
비교 실시예 5	4.7	12	55	126	16,000	80,000

[0139]

실시예 6

[0140]

1,6-헥산디올 및 1,12-도데칸이산에서 유도되는 결정질 폴리에스테르, 폴리(1,6-헥실렌-1,12-도데카노에이트)를 다음과 같이 제조하였다.

[0141]

기계식 교반기, 증류 장치 및 바닥 배출 밸브가 구비된 2 리터 Buchi 반응기에, 1,6-헥산디올 (412 그램), 1,12-도데칸이산 (800 그램) 및 티타늄 (IV) 프로폭시드 (1 그램)를 충전하였다. 혼합물을 질소 하에서 225 ℃로 3 시간에 걸쳐 가열하고 추가 5 시간을 유지한 후, 물질을 금속 팬으로 방출하고 실온 냉각하였다. 결정질 수지, 폴리(1,6-헥실렌-1,12-도데카노에이트)의 용점은 74 ℃, 재결정화 온도는 58 ℃, 산가는 11 mg KOH/g, 수평균 분자량은 몰 당 12,500 그램 및 중량 평균 분자량은 몰 당 23,400 그램이다. 이어 상 전환 유화 방법에 의한 유화액을 표준 방법으로 제조하여, 약 40 % 고형물의 수성 분산체를 얻었다.

[0142]

실시예 7

[0143]

4.5 % 왁스를 가지는 토너. 오버헤드 혼합기가 구비된 2 리터 유리 반응기에 실시예 1의 128 그램의 비결정질 폴리에스테르 유화액, 실시예 2의 122 그램의 분지형 비결정질 폴리에스테르 수지 유화액, 실시예 6의 30 그램의 결정질 폴리에스테르 유화액, IGI에서 입수된 4.5 중량% 그램의 폴리에틸렌 왁스 분산체, 및 5.5 중량% Nipex® 35 카본 블랙 안료, 0.9 그램 Dowfax® 계면활성제, 및 390 그램 탈이온수를 조합하여 슬러리를 형성하였다. 0.3M 질산으로 슬러리 pH를 4.5로 조정하였다. 이후, 33 그램 탈이온수와 혼합된 2.7 그램의 황산알루미늄을 분당 3,000 내지 4,000 회전 (RPM)으로 균질화하면서 슬러리에 첨가하였다. 반응기를 260 RPM으로 설정하고 47 ℃로 가열하여 토너 입자들을 응집시켰다. 입자 크기가 4.5 마이크로미터에 도달하면, 실시예 1의 46 그램의 비결정질 폴리에스테르로 이루어진 셀 코팅제를 첨가하고, 0.3M 질산 모든 pH를 6으로 조정하였다. 입자 크기가 4.8 내지 5.0 마이크로미터에 도달하면, 실시예 1의 46 그램의 비결정질 폴리에스테르 유화액, 실시예 5의 43 그램의 분지형 비결정질 폴리에스테르 유화액으로 이루어진 제2 셀 코팅제를 첨가하고 0.3M 질산 모든 pH를 6으로 조정하였다. 반응물을 53 ℃로 가열하였다. 토너 입자 크기가 5.6 내지 6.5 마이크로미터에 도달하면, 4 % NaOH 용액을 이용하여 슬러리 pH를 4.5로 조정함으로써 동결시켰다. 반응기 RPM을 240로 낮추고 이어 5.77 그램의 킬레이트제 (VERSENE™ 100) 및 pH가 8.1에 이를 때까지 추가 NaOH 용액을 첨가하였다. 반응기 온도를 85 ℃로 올렸다. 온도가 85 ℃ (응착 온도)에 이를 때까지 슬러리 pH를 8.1 이상으로 유지하였다. 응착 온도에서, pH 5.7 버퍼를 이용하여 슬러리 pH를 7.3로 낮추고 80 분 동안 응축하고 이때 Malvern® Sysmex® FPIA3000 Flow Particle Image Analysis (FPIA) 장비로 측정될 때 입자 원형도는 0.970 내지 0.980이었다. 이후 슬러리를 360 그램의 탈이온수 얼음으로 냉각하여 중지하였다. 최종 입자 크기는 5.77 마이크로미터이고, GSDv는 1.22, 원형도는 0.971이다. 이후 토너를 세척하고 동결 건조하였다.

[0144]

실시예들 8, 9, 10, 및 11

[0145]

실시예들 8, 9, 10, 및 11의 토너들을 실시예 7과 같이 제조하되 블로킹 및 정착 (광택/범위(latitude))를 최적화하도록 다양한 비율의 미분지형 및 분지형 수지로 표 2에 제시된 수지 조성물이 제시된다. 실시예들 8, 9, 10, 및 11의 토너들은 4.5 % 폴리에틸렌, 왁스 및 6.8 중량%의 실시예 6의 결정질 수지, 및 5.5 중량%의 Nipex® 35 카본 블랙 안료를 포함한다.

표 2

[0146]

실시예	수지: 분지 형 수지의 비율	분지형 수 지	토너 (크기, GSDv/GSDn/원형도)	블로킹 (℃)
7	70:30	실시예 2	5.77 (1.22/1.22/0.971) μm	53
8	100:0	-	5.77 (1.20/1.21/0.971) μm	54
9	80:20	실시예 3	5.95 (1.23/1.24/0.973) μm	53
10	80:20	실시예 4	5.71 (1.21/1.22/0.965) μm	54
11	80:20	실시예 5	5.71 (1.17/1.19/0.970) μm	50

[0147]

9.5 중량%의 도데세닐 숙신산 유래 비분지형 및 분지형 수지를 가지는 실시예들 7 내지 10의 토너들은, 허용 가능한 블로킹인 53 내지 54 ℃를 보였다. 21.5 중량%의 도데세닐 숙신산 유도 비분지형 및 분지형 수지를 가지는 실시예 11의 토너는 허용되지 않는 블로킹인 50 ℃를 보였다.

[0148]

실시예들 7 내지 11 토너들의 정착 성능은 벤치마크인 Xerox® 800 토너와 유사하였다.

표 3

[0149]

실시예	광택 온도 (℃)				피크 광택 G_{max}
	T(G_{30})	T(G_{40})	T(G_{50})	T(G_{60})	
Xerox® 800	125	133	142	155	65.2
실시예 7	126	132	139	146	77.1
실시예 9	126	133	140	147	77.0

표 4

[0150]

실시예	COT (℃)	모틀 (Mottle) (℃)	HOT (℃) 220 mm/s	구김 (Crease) 온도 (℃)	
				T(C_{80})	T(C_{40})
Xerox® 800	123	190	195	123	126
실시예 7	113	190	200	116	120
실시예 9	110	190	195	115	121