

	<b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> 10-2015-0140716 <b>(43) 공개일자</b> 2015년12월16일
<b>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)</b> <i>G03G 9/087</i> (2006.01) <i>C08G 63/181</i> (2006.01) <i>G03G 9/08</i> (2006.01)		<b>(71) 출원인</b> 캐논 가부시끼가이샤 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
<b>(52) CPC특허분류</b> <i>G03G 9/08755</i> (2013.01) <i>C08G 63/181</i> (2013.01)		<b>(72) 발명자</b> 이다 하야토 일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
<b>(21) 출원번호</b> 10-2015-7031297		<b>히라사 다카시</b> 일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내 (뒷면에 계속)
<b>(22) 출원일자(국제)</b> 2014년04월08일 심사청구일자 2015년10월30일		<b>(74) 대리인</b> 장수길, 이중희
<b>(85) 번역문제출일자</b> 2015년10월30일		
<b>(86) 국제출원번호</b> PCT/JP2014/060560		
<b>(87) 국제공개번호</b> WO 2014/168252 국제공개일자 2014년10월16일		
<b>(30) 우선권주장</b> JP-P-2013-081252 2013년04월09일 일본(JP)		

전체 청구항 수 : 총 14 항

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

**(57) 요약**

본 발명은 샤프 멜트성을 갖고, 정착성과 블로킹 특성을 양립시키고, 대전성이 양호한 결정성 폴리에스테르 수지를 제공하며, 상기 토너용 결정성 폴리에스테르 수지는 하기 관계식을 만족한다.

$$25 \leq T_g \leq 70 \text{ 및 } (T_g+273)/(M_p+273) \geq 0.75$$

상기 식에서  $T_g$  (°C)는 토너용 결정성 폴리에스테르 수지의 유리 전이 온도를 나타내고,  $M_p$  (°C)는 토너용 결정성 폴리에스테르 수지의 용점을 나타낸다.

(52) CPC특허분류

G03G 9/0804 (2013.01)

G03G 9/0806 (2013.01)

G03G 9/08795 (2013.01)

G03G 9/08797 (2013.01)

(72) 발명자

**다무라 준이치**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

**치모토 유야**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

**시바타 다카호**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

**야마시타 다이스케**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 관계식을 만족하는 토너용 결정성 폴리에스테르 수지.

$$25 \leq T_g \leq 70, \text{ 및}$$

$$(T_g+273)/(M_p+273) \geq 0.75$$

상기 식에서

$T_g$  (°C)는 토너용 결정성 폴리에스테르 수지의 유리 전이 온도를 나타내고,

$M_p$  (°C)는 토너용 결정성 폴리에스테르 수지의 용점을 나타낸다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 하기 관계식을 만족하는 토너용 결정성 폴리에스테르 수지.

$$30 \leq R \leq 100$$

상기 식에서,

$R$  (%)은 광각 X선 회절법에 의한 측정에 기초하여 산출된 상기 토너용 결정성 폴리에스테르 수지의 저회절각 성분비를 나타내고,

$$R = (I_{C20}/I_C) \times 100 \text{이며,}$$

$I_{C20}$ 은  $5 \leq 2\theta \leq 20$ 의 범위에서 검출된 결정 피크의 총 면적을 나타내고,

$I_C$ 는  $5 \leq 2\theta \leq 60$ 의 범위에서 검출된 결정 피크의 총 면적을 나타내고,

$2\theta$ 는 회절각 (deg)을 나타낸다.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 토너용 결정성 폴리에스테르 수지는 광각 X선 회절법에 의해 측정된 결정화도가 10% 이상인 토너용 결정성 폴리에스테르 수지.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 토너용 결정성 폴리에스테르 수지가 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 함유하는 디카르복실산 성분과, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 함유하는 디올 성분의 축중합에 의해 얻어지는 것인 토너용 결정성 폴리에스테르 수지.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 디올 성분이 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 디올 성분 중에 50 몰% 이상의 총량으로 함유하는 것인 토너용 결정성 폴리에스테르 수지.

#### 청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 디카르복실산 성분이 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 상기 디카르복실산 성분 중에 50 몰% 이상의 총량으로 함유하는 것인 토너용 결정성 폴리에스테르 수지.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 토너용 결정성 폴리에스테르 수지는 시차 주사 열량계에 의해 측정된 용해열량이 하기 관계식을 만족하는 것인 토너용 결정성 폴리에스테르 수지.

$$H2/H1 \leq 0.1$$

(상기 식에서, H1 (J/g)은 승온 속도 10℃/min으로 25℃에서 200℃까지 1회째의 승온 후의 용해열량을 나타내고, H2 (J/g)는 1회째의 승온 후 강온 속도 1℃/min으로 25℃까지 냉각시키고, 25℃에서 24시간 유지한 후, 승온 속도 10℃/min으로 25℃에서 200℃까지 2회째의 승온 후의 용해열량을 나타낸다)

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 토너용 결정성 폴리에스테르 수지는 용점이 125℃ 이하인 토너용 결정성 폴리에스테르 수지.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 토너용 결정성 폴리에스테르 수지는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량이 5000 이상 50000 이하인 토너용 결정성 폴리에스테르 수지.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 토너용 결정성 폴리에스테르 수지를 포함하는 토너.

#### 청구항 11

제10항에 따른 토너의 제조 방법이며,

테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 함유하는 디카르복실산 성분과, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 함유하는 디올 성분의 축중합에 의해 얻어지는 폴리에스테르 수지를 유기 용매에 용해시켜 수지 조성물을 얻는 수지 용해 공정;

얻어진 상기 수지 조성물을 수계 매체에 분산시켜 분산체를 얻는 조립 공정; 및

얻어진 상기 분산체로부터 상기 유기 용매를 제거하는 탈용제 공정

을 포함하는, 토너의 제조 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 조립 공정에서, 상기 수계 매체의 온도를 60℃ 이상 100℃ 이하로 유지하고,

상기 조립 공정 후 및 상기 탈용제 공정 전 또는 상기 탈용제 공정에서, 상기 수계 매체의 온도를 1℃/hr 이상 50℃/hr 이하의 강온 속도로 냉각시키는, 토너의 제조 방법.

#### 청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 수계 매체가 1가의 금속염을 1 질량% 이상 30 질량% 이하 함유하는 것인, 토너의 제조 방법.

#### 청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

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

상기 유기 용매 A는, 상기 수지 용해 공정에서 상기 유기 용매에 용해되는 상기 폴리에스테르 수지를 70 질량%의 농도로 용해시키고 25℃에서 24시간 정치시켰을 경우에, 상기 폴리에스테르 수지가 석출되는 용매이고,

상기 유기 용매 B는, 상기 수지 용해 공정에서 상기 유기 용매에 용해되는 상기 폴리에스테르 수지를 70 질량%의 농도로 용해시키고 25℃에서 24시간 정치시켰을 경우에, 상기 폴리에스테르 수지가 석출되지 않는 용매인,

토너의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 전자사진 시스템의 화상 형성 방법에서 사용되는 토너 및 상기 토너를 구성하는 토너용 수지에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최근, 에너지 절약화에 대한 요구의 고조에 수반하여, 보다 저온에서 정착가능한 토너에 대한 요구가 커지고 있다. 정착 온도를 낮추는 수단으로서, 연화 온도가 낮은 폴리에스테르 수지를 사용하는 것이 제안되고 있다. 그러나, 연화 온도가 낮은 일반적인 비정질 폴리에스테르 수지를 사용하면, 보존 시 또는 수송 시에 토너 입자의 응착으로 인해 블로킹이 발생한다.

[0003] 따라서, 블로킹 내성과 저온 정착성의 양립의 수단으로서, 융점을 초과하면 점도가 크게 저하되도록 샤프 멜트성을 갖는 결정성 폴리에스테르 수지를 사용하는 기술이 제안되고 있다 (특허문헌 1 내지 3).

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 심사 특허 출원 공보 번호 S56-13943  
(특허문헌 0002) 일본 심사 특허 출원 공보 번호 S62-39428  
(특허문헌 0003) 일본 특허 출원 공개 번호 H4-120554

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 종래의 결정성 폴리에스테르 수지를 전자사진용 토너의 결착 수지로서 사용하는 경우, 이는 수지의 샤프 멜트성에 의해 정착성과 블로킹 특성의 양립 관점에서는 우수하였지만, 대전 특성의 관점에서 과제가 있었다. 보다 구체적으로는, 결정성 중합체는 전기 저항성이 낮고, 대전 후에 전하가 서서히 누설되는 심각한 과제가 있었다.

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은 샤프 멜트성을 갖고, 정착성과 블로킹 특성을 양립시키고, 대전성이 양호한 결정성 폴리에스테르 수지 및 상기 결정성 폴리에스테르 수지를 함유하는 토너를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 하기 관계식을 만족하는 토너용 결정성 폴리에스테르 수지에 관한 것이다.

[0008]  $25 \leq T_g \leq 70$ , 및

[0009]  $(T_g+273)/(M_p+273) \geq 0.75$

[0010] 상기 식에서

[0011]  $T_g$  (°C)는 토너용 결정성 폴리에스테르 수지의 유리 전이 온도를 나타내고,

[0012]  $M_p$  (°C)는 토너용 결정성 폴리에스테르 수지의 융점을 나타낸다.

### 발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 샤프 멜트성을 갖고, 정착성과 블로킹 특성을 양립시키고, 대전성이 양호한 결정성 폴리에스테르 수지를 제공할 수 있다. 또한, 상기 결정성 폴리에스테르 수지를 함유하는 토너를 제공할 수 있다.

[0014] 본 발명의 추가 특징은 예시적인 실시형태의 하기 기재로부터 명백해질 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0015] 결정성 폴리에스테르 수지의 대전성의 과제에 대해서 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 토너 용도에 사용되는 결정성 폴리에스테르 수지의 낮은 유리 전이 온도 및 높은 분자 운동성에 의해 야기되는 전기 저항 값의 감소가 상기 과제의 원인이 되는 요인 중 하나인 것을 발견하였다. 토너에 사용될 수 있는 저융점의 결정성 폴리에스테르 수지는 기본적으로 장쇄 알킬 골격으로 구성되어 있고, 그의 유리 전이 온도는 실온 이하에 있게 된다. 따라서, 실온 조건 하에서 분자 쇄의 운동을 억제할 수 없고, 이로 인해 전하의 누설이 일어나기 쉽다.
- [0016] 따라서, 유리 전이 온도가 높은 결정성 폴리에스테르 수지를 토너에 사용함으로써 대전성을 양호하게 하는 것이 생각된다. 그러나, 유리 전이 온도와 융점은 상관이 있기 때문에, 유리 전이 온도가 실온 이상인 통상의 폴리에스테르 수지는 융점이 180℃ 이상이 된다.
- [0017] 또한, 유리 전이 온도와 융점의 상관에 관해서는 하기 식을 만족한다는 것이 경험적으로 알려져있다.
- [0018] 
$$(\text{유리 전이 온도 (}^{\circ}\text{C)} + 273) / (\text{융점 (}^{\circ}\text{C)} + 273) = 2/3$$
- [0019] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 실온 이상의 유리 전이 온도를 갖는 결정성 폴리에스테르 수지에서, 결정 면간 거리를 증가시키는 것에 의해, 유리 전이 온도를 낮추지 않으면서 융점을 적합한 범위로 낮출 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0020] 이하, 본 발명의 설명을 제공한다.
- [0021] 본 발명의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지 (이하, 간단히 "결정성 수지"라고도 지칭함)는 유리 전이 온도를  $T_g (^{\circ}\text{C})$ 로 규정하고, 융점을  $M_p (^{\circ}\text{C})$ 로 규정했을 때 하기 관계식을 만족한다.
- [0022]  $25 \leq T_g \leq 70$ , 및
- [0023]  $(T_g + 273) / (M_p + 273) \geq 0.75$
- [0024] 유리 전이 온도가 25℃보다 낮은 경우에는 실온에서 결정성 수지 분자의 운동을 억제할 수 없고, 그 결과 전하 보유성이 저하된다. 다른 한편, 유리 전이 온도가 70℃보다 높은 경우에는 정착성이 떨어진다. 또한, 유리 전이 온도가 40℃ 이상인 것이 전하 보유성의 관점에서 보다 바람직하다. 또한, 유리 전이 온도가 60℃ 이하인 것이 정착성의 관점에서 보다 바람직하다. 본 발명의 결정성 수지에 있어서, 저온 정착성을 증시하는 경우에는, 상기한 범위 내에서 유리 전이 온도가 낮은 결정성 수지를 선택할 수 있다. 전하 보유성 및 블로킹성을 증시하는 경우에는, 상기한 범위 내에서 유리 전이 온도가 높은 결정성 수지를 선택할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 결정성 수지의 유리 전이 온도 및 융점은 관계식  $(T_g + 273) / (M_p + 273) \geq 0.75$ 를 만족함으로써 서로 가까워진다. 그 때문에, 유리 전이 온도가 실온 이상인 경우에도, 융점이 토너의 정착가능한 범위로 저하되어, 정착성 및 대전성이 양호해진다.
- [0026] 또한, 유리 전이 온도 및 융점은 대전성, 블로킹성 및 정착성을 동시에 실현하는 관점에서, 바람직하게는 하기 관계식
- [0027]  $(T_g + 273) / (M_p + 273) \geq 0.80$ ,
- [0028] 보다 바람직하게는
- [0029]  $(T_g + 273) / (M_p + 273) \geq 0.85$
- [0030] 을 만족한다.
- [0031] 또한,  $T_g < M_p$ 이기 때문에,  $(T_g + 273) / (M_p + 273)$ 의 값은 1.00 미만이다.
- [0032] 또한, 본 발명의 결정성 수지의 융점  $M_p$ 에 대해 상기한 조건을 만족하는 한, 임의의 융점을 사용할 수 있지만, 이는 바람직하게는 180℃ 이하, 보다 바람직하게는 125℃ 이하, 더욱 바람직하게는 100℃ 이하이다. 융점을 180℃ 이하로 함으로써 토너에 함유된 경우에 토너의 정착성이 확보되고, 융점을 125℃ 이하로 함으로써 토너의 저온 정착성이 우수해지고, 융점을 100℃ 이하로 함으로써 저온 정착성이 극도로 양호해진다. 다른 한편, 융점의 하한값은 특별히 한정되지는 않으나, 블로킹성의 관점에서 바람직하게는 70℃ 이상이다.
- [0033] 본 발명의 결정성 수지의 유리 전이 온도 ( $T_g$ )는 시차 주사 열량계 (DSC822/EK90, 메틀러-톨레도(Mettler-Toledo))를 사용하여 ASTM D3418-82에 준하여 측정한다.

- [0034] 보다 구체적으로는, 유리 전이 온도 ( $T_g$ )는 하기 나타난 방식으로 측정한다.
- [0035] i) 샘플 0.01 g을 알루미늄 팬에 계량한다.
- [0036] ii) 샘플을 함유하는 알루미늄 팬을 승온 속도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로  $200^\circ\text{C}$ 까지 가열한다.
- [0037] iii) 샘플을 함유하는 알루미늄 팬을 강온 속도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로  $200^\circ\text{C}$ 에서부터  $-100^\circ\text{C}$ 까지 냉각시킨다.
- [0038] iv) 샘플을 함유하는 알루미늄 팬을 승온 속도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로  $-100^\circ\text{C}$ 에서  $200^\circ\text{C}$ 까지 가열하고, 이 공정에서 흡열 에너지량 (DSC 곡선)을 측정한다.
- [0039] 얻어진 DSC 곡선 상에서 저온 베이스라인에서부터 고온 베이스라인으로 연장된 직선과, 유리 전이 온도가 계단식으로 변화하는 곡선의 부분에서 곡선의 구배가 최대에 도달하도록 접하는 점에서 그은 선의 교점에서의 온도가 유리 전이 온도이다.
- [0040] 또한, 유리 전이 온도가 2개 이상의 점에서 검출되는 경우에는, 보다 낮은 온도에서의 점에서 검출된 유리 전이 온도를 본 발명의 결정성 수지의 유리 전이 온도로 간주한다.
- [0041] 또한, 토너에 함유된 본 발명의 결정성 수지의 유리 전이 온도 ( $T_g$ )는 토너에 함유된 수지로부터 결정성 수지 성분을 단리한 후 상기한 방법에 따라 유리 전이 온도 ( $T_g$ )를 측정함으로써 결정할 수 있다. 결정성 수지 성분을 단리하는 방법의 예로서는 에틸 아세테이트 용매에 의한 토너의 속슬렛 추출에 의해 결정성 수지 성분을 잔사로서 단리하는 것을 들 수 있다. 또한, 그 추출 잔사의 분자 구조가 결정성 수지의 것인지는 그의 NMR 스펙트럼 측정에 의해 확인할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 결정성 수지의 용점 ( $M_p$ )은 시차 주사 열량계 (DSC822/EK90, 메틀러-톨레도)를 사용하여 ASTM D3418-82에 준하여 측정할 수 있다. 보다 구체적으로는, 샘플 0.01 g을 알루미늄 팬에 계량하고, 실온에서부터  $200^\circ\text{C}$ 까지 승온 속도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 샘플을 승온하면서 열량 측정을 행한다. 계속해서, 얻어진 DSC 곡선으로부터 결정된 흡열 피크의 피크 온도를 용점으로 간주한다.
- [0043] 또한, 토너에 함유된 본 발명의 결정성 수지의 용점 ( $M_p$ )은 직접 상기한 방법을 사용하여 토너를 측정함으로써 결정할 수 있다. 그때에, 토너 중에 존재하는 왁스에 의한 용점이 관찰될 수 있다. 결정성 수지에 의한 용점은 헥산 용매를 사용하는 속슬렛 추출에 의해 토너로부터 왁스를 추출하고, 왁스에 대해서만 상기한 방법에 따라 시차 주사 열량 측정을 행하고, 얻어진 용점과 토너의 용점을 비교함으로써 왁스의 용점과 판별할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 결정성 수지에서, 광각 X선 회절법에 의한 측정에 기초하여 산출된 저회절각 성분비 R (%)은 바람직하게는 하기 나타난 식을 만족한다.
- [0045]  $30 \leq R \leq 100$
- [0046] (상기 식에서,  $R = (I_{c20}/I_c) \times 100$ 이고,  $I_{c20}$ 은  $5 \leq 2\theta \leq 20$ 의 범위 내에서 검출된 결정 피크의 총 면적을 나타내고,  $I_c$ 는  $5 \leq 2\theta \leq 60$ 의 범위 내에서 검출된 결정 피크의 총 면적을 나타내고,  $2\theta$ 는 회절각 (deg)을 나타낸다)
- [0047] 상기한 저회절각 성분비 R (%)은 면간 거리가 큰 결정의 존재율을 나타낸다. 그 때문에, 저회절각 성분비 R (%)이  $30 \leq R \leq 100$ 인 경우에는, 결정 면간 거리가 큰 성분이 다량 존재하고, 일반적으로 알려져 있는 유리 전이점과 용점의 관계에 기초한 것보다 용점이 낮아지는 경향이 있어 바람직하다. 또한, 저회절각 성분비 R (%)이  $40 \leq R \leq 100$ 의 관계식을 만족하면, 유리 전이 온도가 낮아지지 않으면서 용점을 낮출 수 있어 보다 바람직하다.
- [0048] 또한, 본 발명의 결정성 수지는, 광각 X선 회절법에 의한 측정에 기초하여 산출된 결정화도가 바람직하게는 10% 이상, 보다 바람직하게는 20% 이상이다.
- [0049] 결정화도 (%) =  $I_c/(I_c+I_a) \times 100$
- [0050] (상기 식에서,  $I_c$ 는  $5 \leq 2\theta \leq 60$ 의 범위 내에서 검출되는 결정 피크의 총 면적을 나타내고,  $I_a$ 는  $5 \leq 2\theta \leq 60$ 의 범위 내에서 검출되는 비정질 산란의 총 면적을 나타낸다)
- [0051] 결정화도가 10% 미만인 경우에는, 비정질부의 비율이 높아지고, 토너에 함유된 경우에 토너의 고온 보존 시의 블로킹성이 저하되는 경향이 있다.
- [0052] 다른 한편, 결정화도의 상한값은 특별히 한정되지는 않으나, 토너 제조 시의 제조 효율의 관점에서 바람직하게

는 70% 이하이다.

- [0053] 본 발명의 결정성 수지의 결정성은 광각 X선 회절법에 의해 측정하고 후술하는 식을 사용하여 산출된 결정화도에 기초하여 평가할 수 있고, 본 발명의 결정성 수지는 1% 이상의 결정화도를 갖는 경우에 결정성 수지인 것으로 고려된다.
- [0054] 본 발명의 결정성 수지의 저회절각 성분비 R 및 결정화도는 광각 X선 회절법에 의해 하기 나타낸 조건 하에서 측정할 수 있다.
- [0055] X선 회절 장치: D8 어드밴스(ADVANCE), 브루커 에이엑스에스(Bruker AXS)
- [0056] X선원: Cu-K $\alpha$  선 (파장 0.15418 nm)
- [0057] 출력: 40 kV, 40 mA
- [0058] 슬릿계: 슬릿 DS, SS=1°, RS=0.2 mm
- [0059] 측정 범위: 2 $\theta$ =5° 내지 60°
- [0060] 스텝 간격: 0.02°
- [0061] 스캔 속도: 1° /min
- [0062] 결정성 중합체를 유발에서 분쇄 후, 상기한 조건 하에 광각 X선 회절 프로파일을 얻었다. 얻어진 광각 X선 회절 프로파일을 결정 피크와 비정질 산란 피크로 분리하고, 그의 각각의 면적으로부터 상기한 식 1 및 2를 사용하여 저회절각 성분비 R 및 결정화도를 산출한다. 또한, 토너에 함유된 본 발명의 결정성 수지의 저회절각 성분비 R (%) 및 결정화도는 토너에 함유된 수지로부터 결정성 수지 성분을 분리한 후 상술한 방법에 따라 저회절각 성분비 R (%) 및 결정화도를 측정함으로써 결정할 수 있다. 결정성 수지 성분을 분리하는 방법의 예로서는 에틸 아세테이트 용매에 의한 토너의 속슬랫 추출에 의해 결정성 수지 성분을 잔사로서 분리하는 것을 들 수 있다. 그 추출 잔사의 분자 구조가 결정성 수지의 것인지는 그의 NMR 스펙트럼 측정에 의해 확인할 수 있다.
- [0063] 이하 본 발명의 결정성 수지의 구조의 설명을 제공한다.
- [0064] 본 발명의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지에 대해서는 상기한 물성을 만족하는 한, 임의의 결정성 폴리에스테르 수지를 사용할 수 있지만, 디카르복실산 성분과 디올 성분의 측정합에 의해 얻어지는 결정성 수지가 바람직하다.
- [0065] 본 발명의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지의 바람직한 예는, 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 함유하는 디카르복실산 성분과, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 함유하는 디올 성분의 측정합에 의해 얻어지는 결정성 수지이다.
- [0066] 또한, 본 발명의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지는 보다 바람직하게는, 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 디카르복실산 성분 중에 50 몰% 이상의 총량으로 함유하는 디카르복실산 성분과, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 디올 성분 중에 50 몰% 이상의 총량으로 함유하는 디올 성분의 측정합에 의해 얻어지는 결정성 수지이다.
- [0067] 상술한 바와 같이, 본 발명의 결정성 수지는 바람직하게는 디카르복실산 성분으로서, 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 디카르복실산 성분 중에 50 몰% 이상의 총량으로 함유한다. 여기서, 상기한 유도체란 상기한 측정합에 의해 마찬가지로의 수지 구조가 얻어지는, 테레프탈산 및 2,6-나프탈렌 디카르복실산의 메틸 에스테르화, 에틸 에스테르화, 또는 산 클로라이드화에 의해 얻어진 것과 같은 유도체를 지칭한다. 이들의 구체예로서는 디메틸 테레프탈레이트, 디에틸 테레프탈레이트, 테레프탈로일 디클로라이드, 디메틸 2,6-나프탈렌 디카르복실레이트, 디에틸 2,6-나프탈렌 디카르복실레이트 및 2,6-나프탈렌 디카르복실산 디클로라이드를 들 수 있다.
- [0068] 상기한 디카르복실산 성분으로서 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 화합물을 함유함으로써, 방향족 고리가 선형으로 배열되고, 결정성 수지의 유리 전이 온도가 높아지고, 이에 의해 결정화가 일어나기 쉬워진다. 여기서, 사용되는 디카르복실산 성분은 방향족 고리가 선형으로 배열된 것인 한, 상기한 구체적인 화합물에 한정되지는 않는다.



- [0069] 또한, 결정성 수지의 유리 전이 온도를 더욱 높게 하여 결정화를 더욱 일어나 쉽게 하기 위해서, 상기한 디카르복실산 성분은 보다 바람직하게는 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 디카르복실산 성분 중에 90 몰% 이상의 총량으로 함유한다.
- [0070] 상술한 바와 같이, 본 발명의 결정성 수지는 바람직하게는 디올 성분으로서, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 디올 성분 중에 50 몰% 이상의 총량으로 함유한다. 여기서, 상기한 유도체란 상기한 축중합에 의해 마찬가지로의 수지 구조가 얻어지는, 2-메틸-1,3-프로판디올 및 2,2-디메틸-1,3-프로판디올의 에스테르화에 의해 얻어진 유도체를 지칭한다. 이들의 구체예로서는 2-메틸-1,3-프로판디올 디메타크릴레이트 및 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 디메타크릴레이트를 들 수 있다.
- [0071] 2-메틸-1,3-프로판디올 및 2,2-디메틸-1,3-프로판디올은 모두 분지형 메틸기를 갖고 있기 때문에, 얻어진 결정성 수지의 용점을 저하시킬 수 있다. 이들 중, 2-메틸-1,3-프로판디올을 사용한 경우에는, 용점의 저하를 더 크게 할 수 있어 보다 바람직하다.
- [0072] 또한, 결정성 수지의 용점을 더욱 저하시키기 위해서, 디올 성분은 보다 바람직하게는 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 디올 성분 중에 90 몰% 이상의 총량으로 함유한다.
- [0073] 디올 성분으로서 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 화합물과 같은 골격을 도입함으로써, 강직한 주쇄 상에 짧은 메틸기로 이루어진 분지가 존재하고, 결정화 시 면간 거리가 증가하는 것으로 생각된다. 그 때문에, 얻어진 결정성 수지에서는, 그 안에 함유된 결정의 면간 거리가 적합하게 증가될 수 있고, 상기한 저회절각 성분비 R (%)을 소정의 범위 내에서 제어할 수 있다. 그 결과, 얻어진 결정성 수지의 용점이 저하되고, 토너에 함유된 경우에 저온 정착성이 나타나는 것으로 생각된다. 여기서, 사용되는 디올 성분은 강직한 주쇄 상에 짧은 메틸기로 이루어진 분지가 존재하는 한, 상기 구체적인 화합물에 한정되지는 않는다.
- [0074] 다른 한편, 분지 구조가 없는 1,3-프로판디올 등만을 디올 성분으로서 사용하면, 주쇄의 패킹성이 향상되고, 결정성 수지의 결정화가 보다 쉽게 일어나지만, 용점이 더 높아지고, 토너에 함유된 경우에 저온 정착성이 저하되고, 원하는 효과를 얻기 어려워지는 경향이 있다. 또한, 분지부가 큰 1,2-부탄디올 등만을 디올 성분으로서 사용하면, 그 분지부가 결정화를 저해하는 것으로 생각되고, 결정화가 일어나기 어려워지는 경향이 있다.
- [0075] 또한, 본 발명의 결정성 수지의 제조 시에는, 필요에 따라 상기한 물성을 손상시키지 않는 정도로 기타의 카르복실산 성분 및 알콜 성분을 또한 사용할 수 있다. 그러나, 탄소수 6 이상의 장쇄 지방족 디카르복실산 성분 또는 탄소수 6 이상의 장쇄 디올 성분을 병용하는 경우에는, 부분적으로 수지의 운동성이 증가하고, 대전성이 저하되는 경향이 있다. 기타의 카르복실산 성분의 예로서는 옥살산, 말론산, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 이타콘산, 글루타콘산 또는 숙신산 등의 카르복실산; 1,1-시클로헥센 디카르복실산, 1,4-시클로헥산 디카르복실산, 1,3-시클로헥산 디카르복실산 또는 1,3-아다만탄 디카르복실산 등의 지환족 디카르복실산; 프탈산, 이소프탈산, p-페닐렌 디아세트산, m-페닐렌 디아세트산, p-페닐렌 디프로피온산, m-페닐렌 디프로피온산, 나프탈렌-1,4-디카르복실산 또는 나프탈렌-1,5-디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산; 및 트리멜리트산, 피로멜리트산, 나프탈렌 트리카르복실산, 나프탈렌 테트라카르복실산, 피렌 트리카르복실산 또는 피렌 테트라카르복실산 등의 3가 이상의 다가 카르복실산을 들 수 있다. 그러나, 기타의 단량체가 이들에 한정되지는 않는다.
- [0076] 기타의 알콜 성분의 예로서는 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,4-부텐디올, 시클로헥산디올 및 시클로헥산디메탄올 등의 2가의 알콜을 들 수 있다. 또한, 3가 이상의 알콜의 예로서는 글리세롤, 펜타에리트리톨, 헥사메틸올멜라민 및 헥사에틸올멜라민을 들 수 있다. 그러나, 기타의 단량체가 이들에 한정되지는 않는다.
- [0077] 본 발명의 결정성 수지는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정된 중량 평균 분자량 (Mw)이 바람직하게는 5000 이상 50000 이하이고, 보다 바람직하게는 5000 이상 20000 이하이다. 중량 평균 분자량 (Mw)이 5000보다 작은 경우에는 수지로서의 강도가 저하되고, Tg가 저하되는 경향이 있다. 또한, 중량 평균 분자량 (Mw)이 50000을 초과하는 경우는, 본 발명의 결정성 수지가 강직한 구조를 갖고 있기 때문에, 토너의 제조 시에 유기 용매 등에 용해시켰을 때 점도가 높아지는 경향이 있다. 그 때문에 용점 이상의 온도에서도 수지의 변형이 일어나기 어렵고, 토너로서의 저온 정착성이 저하되는 경향이 있다.
- [0078] 또한, 상기한 결정성 수지의 중량 평균 분자량 (Mw)은 다양한 공지의 결정성 수지 제조 조건에 의해 용이하게

제어할 수 있다.

- [0079] 또한, 상기한 결정성 수지의 중량 평균 분자량 (Mw)은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 하기 나타낸 방식으로 측정한다.
- [0080] 겔 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 상기한 BHT를 첨가한 o-디클로로벤젠을 넣고, 이어서 150℃로 설정한 핫 플레이트 상에서 가열하여 결정성 수지를 용해시킨다. 결정성 수지가 용해되면, 용액을 미리 가열한 필터 유닛에 넣고, 본체에 설치한다. 필터 유닛을 통과시킨 용액을 GPC 샘플로 지칭한다. 또한, 샘플 용액을 약 0.15 질량%의 농도로 조정한다. 이어서, 이 샘플 용액을 사용하여 하기 나타낸 조건 하에서 측정을 행한다.
- [0081] 장치: HLC-8121GPC/HT (도소 코포레이션(Tosoh Corporation))
- [0082] 검출기: 고온용 RI
- [0083] 칼럼: TSK겔(TSKgel) GMHHR-H HT, 2열 (도소 코포레이션)
- [0084] 온도: 135.0℃
- [0085] 용매: 겔 크로마토그래피용 o-디클로로벤젠 (BHT 0.10 중량/부피% 함유)
- [0086] 유속: 1.0 ml/min
- [0087] 주입량: 0.4 ml
- [0088] 결정성 수지의 분자량 산출에서는, 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)를 사용하여 작성한 분자량 교정 곡선을 사용한다.
- [0089] 또한, 토너에 함유된 본 발명의 결정성 수지의 중량 평균 분자량 (Mw)은, 토너에 함유된 수지로부터 결정성 수지 성분을 분리하고, 상기한 방법에 따라 중량 평균 분자량 (Mw)을 측정함으로써 결정한다. 결정성 수지 성분을 분리하는 방법의 예로서는 에틸 아세테이트 용매에 의한 토너의 속슬렛 추출에 의해 결정성 수지 성분을 잔사로서 분리하는 것을 들 수 있다. 그 추출 잔사의 분자 구조가 결정성 수지의 것인지는 그의 NMR 스펙트럼 측정에 의해 확인할 수 있다.
- [0090] 본 발명의 결정성 수지는 그의 높은 유리 전이 온도 때문에 결정화가 일어나기 어려운 경우가 있을 수 있다. 따라서, 수지를 구성하는 단량체의 축중합에 의해 얻어진 결정성 수지의 결정화를 보다 확실하게 실시하고 싶은 경우, 또는 결정성 수지의 결정화가 충분하지 않은 것으로 판단되는 경우에는, 수지를 구성하는 단량체의 축중합 후 또는 토너 제조 공정 시 결정화 처리를 행한다.
- [0091] 해당 결정화 처리에 사용되는 방법에 대해서는 특별히 한정되지는 않고, 공지된 방법을 사용할 수 있다. 이러한 방법의 구체예로서는 이하를 들 수 있다:
- [0092] (1) 단량체의 축중합에 의해 얻어진 수지를 유기 용매에 가열 용해시킨 후에 온도를 낮추는 것을 포함하는 방법;
- [0093] (2) 단량체의 축중합에 의해 얻어진 수지를 유기 용매에 용해시키고, 얻어진 수지 용액으로부터 유기 용매를 제거하는 것을 포함하는 방법; 및
- [0094] (3) (1) 및(2)에 기재된 방법을 조합하는 것을 포함하는 방법.
- [0095] 이들 방법에 의해 수지의 결정화가 촉진되는 이유는 분명치는 않지만, 수지의 유기 용매 중의 용해가 유리 전이 온도의 감소를 모방할 수 있어, 결정화가 용이해지는 것으로 생각된다.
- [0096] 그때 사용되는 유기 용매의 예로서는 톨루엔, 크실렌, 아세톤, 테트라히드로푸란, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 초임계 CO<sub>2</sub>를 들 수 있다. 특히, 용해도 파라미터 (SP) 값이 8 내지 9인 유기 용매는 수지의 결정화를 촉진시키기 쉬운 경향이 있다.
- [0097] 또한, 상기 (1)에 기재된 방법의 구체예로서는 이하를 들 수 있다.
- [0098] (i) 단량체의 축중합에 의해 얻어진 수지를 유기 용매에 첨가하고, 이어서 약 60℃ 내지 100℃까지 가열하여 해

당 수지를 유기 용매에 용해시켜 수지 용액을 제조한다.

[0099] (ii) 그 후, 얻어진 수지 용액을 40℃ 이하, 바람직하게는 약 실온 (예를 들어, 약 25℃)까지 속도 약 1℃/hr 내지 50℃/hr로 서냉하여 수지를 석출시킨다.

[0100] 다른 한편, 상기 (2)에 기재된 방법의 구체예로서는 이하를 들 수 있다.

[0101] (i) 단량체의 축중합에 의해 얻어진 수지를 유기 용매에 용해시켜 수지 용액을 제조한다.

[0102] (ii) 얻어진 수지 용액을 약 15분 내지 1시간 동안 온도 약 60℃ 내지 100℃에서 유지한다.

[0103] (iii) 그 후, 온도 약 4℃ 내지 30℃, 압력 약 250 mmHg 내지 760 mmHg에서 약 2시간 내지 120시간에 걸쳐 유기 용매를 제거하여 수지를 얻는다.

[0104] 다른 한편, 본 발명의 결정성 수지는 상술한 특징을 갖고 있기 때문에, 본 발명의 결정성 수지를 유기 용매 중에서 결정화시킨 후에, 유기 용매를 제거하면 결정화는 정지한다. 그 때문에, 토너로서 보존 시에 결정화가 진행되는 등의 경시 변화가 일어나기 어려운 특징을 갖는다.

[0105] 특히, 본 발명의 결정성 수지는 시차 주사 열량계 (DSC)에 의해 측정되는 용해열량이 하기 식 3을 만족하면, 경시 변화가 일어나기 어려워 바람직하다.

[0106] <식 3>

[0107]  $H2/H1 \leq 0.1$

[0108] 상기 식에서, H1 (J/g)은 승온 속도 10℃/min으로 25℃에서 200℃까지 1회째의 승온 후의 용해열량을 나타내고, H2 (J/g)는 1회째의 승온 후 강온 속도 1℃/min으로 25℃까지 냉각시키고, 25℃에서 24시간 유지한 후, 승온 속도 10℃/min으로 25℃에서 200℃까지 2회째의 승온 후의 용해열량을 나타낸다.

[0109] 여기서, H1은 초기 상태에서의 결정화도를 나타내고, H2는 용융 후 결정성 수지가 공기 분위기에서 서냉되었을 경우에 결정화되는 정도를 나타낸다.

[0110] 따라서, [H2/H1]은 결정성 수지가 공기 분위기에서 그의 초기의 결정 상태로 복귀되는 정도를 지칭한다. 즉, [H2/H1]이 작은 경우에는, 공기 분위기에서는 결정 변화가 일어나기 어렵고, 보관 시 경시 변화도 일어나기 어려워진다.

[0111] 또한, 본 발명의 결정성 수지의 용해열량 (H1 및 H2)은 시차 주사 열량계 (DSC822/EK90, 메틀러-톨레도)를 사용하여 ASTM D3418-82에 준하여 측정할 수 있다. 보다 구체적으로는, 샘플 0.02 g을 알루미늄 팬에 계량하고, 이어서 25℃에서부터 200℃까지 승온 속도 10℃/min으로 승온하고, 이때의 용해열량 H1 (J/g)을 측정한다. 계속해서, 강온 속도 1℃/min으로 25℃까지 냉각 후, 온도를 25℃에서 24시간 유지하고, 이어서 온도를 25℃에서부터 200℃까지 승온 속도 10℃/min으로 2회째 승온하고, 이때의 용해열량 H2 (J/g)를 측정한다. 여기서, 흡열 피크가 나타나는 온도 영역에서, 1회째의 승온 시 얻어진 흡열 피크를 나타내는 시차 주사 열량 곡선과 시차 주사 열량 곡선의 베이스 라인에 의해 둘러싸인 면적으로부터 산출된 흡열 에너지량을 용해열량 H1 (J/g)로 규정한다. 다른 한편, 2회째의 승온 시 얻어진 흡열 피크를 나타내는 시차 주사 열량 곡선과 시차 주사 열량 곡선의 베이스 라인에 의해 둘러싸인 면적으로부터 산출된 흡열 에너지량을 용해열량 H2 (J/g)로 규정한다.

[0112] 상기한 [H2/H1]은 예를 들어 결정성 수지의 구성 성분에 의해 제어할 수 있다. 이들의 구체예로서, 디올 성분으로서 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 화합물과 같은 분지 구조를 갖는 디올을 함유시킴으로써 상기한 범위를 제어할 수 있다.

[0113] 또한, 토너에 함유된 본 발명의 결정성 수지의 용해열량 (H1 및 H2)은 토너를 직접 상기한 방법을 사용하여 측정할 수 있다. 그때에, 토너 중에 존재하는 왁스 유래의 흡열 피크가 관찰될 수 있다. 왁스 유래의 흡열 피크는 핵산 용매를 사용한 속슬렛 추출에 의해 토너로부터 왁스를 추출하고, 왁스에 대해서만 시차 주사 열량측정을 상기한 방법에 따라 행하고, 얻어진 흡열 피크를 토너의 흡열 피크와 비교함으로써 결정성 수지 유래의 흡열 피크와 판별할 수 있다.

[0114] 본 발명의 토너는 본 발명의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지를 함유한다.

[0115] 본 발명의 토너는 분쇄법, 현탁 중합법, 유화 응집법 또는 용해 현탁법 등의 공지된 제조 방법으로 제조할 수 있고, 제조 방법은 특별히 한정되지는 않는다. 그러나, 이들 제조 방법 중에서도, 본 발명의 토너는, 본 발명

의 결정성 수지의 결정성 제어의 관점에서, 바람직하게는 용해 현탁법에 의해 제조한다.

[0116] 이하는 용해 현탁법을 사용한 토너 제조 방법의 예를 나타낸다.

[0117] 용해 현탁법은 착색제 및 이형제 등을 유기 용매에 용해 또는 분산시키고, 얻어진 용액 또는 분산액을 물 등의 빈용매에 대략 토너 입자의 크기로 분산시키고, 그 상태에서 유기 용매를 증류 제거하여 토너를 제조하는 방법이다. 용해 현탁법에서, 토너는 수지 용해 공정, 조립 공정, 탈용제 공정, 및 세정 및 건조 공정을 거쳐 제조된다.

[0118] 본 발명의 토너의 제조 방법의 예는 적어도 본 발명의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지 또는 본 발명의 토너용 결정성 폴리에스테르 수지의 결정화 처리 전의 수지 (결정화 처리 전 수지라고 지칭함)를 유기 용매에 용해시켜서 수지 조성물을 얻는 공정 (수지 용해 공정), 얻어진 수지 조성물을 수계 매체에 분산시켜서 분산체를 얻는 공정 (조립 공정), 및 얻어진 분산체로부터 상기한 유기 용매를 제거하는 공정 (탈용제 공정)을 포함한다.

[0119] <수지 용해 공정>

[0120] 상기한 수지 용해 공정은 본 발명의 결정성 수지 또는 본 발명의 결정성 수지의 결정화 처리 전의 수지를 유기 용매에 가열 용해시켜 수지 용액을 제조하고, 필요에 따라, 해당 수지 용액에 또 다른 수지, 착색제 및 이형제 등을 용해 또는 분산시킴으로써 수지 조성물을 제조하는 공정이다.

[0121] 수지 조성물을 얻기 위한 실시형태의 바람직한 예는, 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 함유하는 디카르복실산 성분과, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 함유하는 디올 성분의 축중합에 의해 얻어지는 폴리에스테르 수지를 유기 용매에 용해시키는 것을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0122] 사용되는 유기 용매에 대해 수지를 용해하는 유기 용매인 한, 임의의 용매를 사용할 수 있다. 그의 구체예로서는 톨루엔, 크실렌, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드 및 에틸 아세테이트를 들 수 있다. 또한, 본 발명에서는, 결정성 수지의 결정화 촉진성 및 용매 제거의 용이성의 관점에서 톨루엔 및 에틸 아세테이트를 바람직하게 사용한다. 또한, 결정화 촉진성이 높은 톨루엔 등의 용매를 단독으로 사용하면, 얻어진 토너가 중공 구조를 채택하기 용이해지고 강도가 저하되는 경향이 있다. 그로 인해, 톨루엔 등의 결정화 촉진성이 높은 용매와 클로로포름 등의 결정화 촉진성이 낮은 용매를 혼합함으로써 강도의 저하를 방지할 수 있다. 결정화 촉진성이 높은 용매와 결정화 촉진성이 낮은 용매를 병용함으로써, 얻어진 토너는 중실 구조를 갖고, 강도가 향상될 수 있다. 그 결과, 복사기 등에서 사용하는 동안 토너의 파쇄 등이 일어나기 어려워진다.

[0123] 유기 용매의 결정화 촉진성은 결정성 수지를 유기 용매에, 필요에 따라 가열하면서, 70 질량%의 농도로 용해시키고, 25℃로 냉각시키고, 24시간 정치시킴으로써, 결정성 수지가 석출되는지의 여부에 기초하여 판단할 수 있다. 결정화 촉진성이 높은 경우에는 유기 용매 중에 결정성 수지가 석출되고, 결정화 촉진성이 낮은 경우는 석출이 일어나지 않는다.

[0124] 본 발명에서, 상기한 유기 용매는 적어도 유기 용매 A (결정화 촉진성이 높은 용매) 및 유기 용매 B (결정화 촉진성이 낮은 용매)를 포함하고, 바람직하게는 이하의 조건 (1) 및 (2)를 만족한다:

[0125] (1) 유기 용매 A는 수지 용해 공정에서 유기 용매에 용해되는 폴리에스테르 수지를 70 질량%의 농도로 용해시키고, 25℃에서 24시간 정치시켰을 경우에 폴리에스테르 수지가 결정성 수지로서 석출되고;

[0126] (2) 유기 용매 B는 수지 용해 공정에서 유기 용매에 용해되는 폴리에스테르 수지를 70 질량%의 농도로 용해시키고, 25℃에서 24시간 정치시켰을 경우에 폴리에스테르 수지가 결정성 수지로서 석출되지 않는다.

[0127] 여기서, 유기 용매 A 및 유기 용매 B의 혼합비 (질량비)는 토너 결정화 촉진성 및 토너 강도의 저하 방지를 양립시키는 관점에서 보다 바람직하게는 10/1 내지 1/10이다.

[0128] 상기한 유기 용매의 사용량은 특별히 한정되지는 않으나, 수지 조성물이 수계 매체에 분산되어 조립될 수 있게 하는 점도를 갖는 양이다. 보다 구체적으로는, 본 발명의 결정성 수지, 기타의 수지, 착색제 및 이형제 등을 함유하는 수지 조성물 대 유기 용매의 질량비는 후술하는 조립성 및 토너의 생산 효율의 관점에서 바람직하게는 10/90 내지 50/50이다.

[0129] 본 발명에서, 토너의 결착 수지로서, 본 발명의 결정성 수지 외의 기타의 수지를 사용할 수 있지만, 본 발명의 결정성 수지는 토너 전체 질량에 대하여 바람직하게는 10 질량% 이상 100 질량% 이하, 보다 바람직하게는 30 질



량% 이상 100 질량% 이하로 함유된다.

- [0130] 또한, 또 다른 수지를 병용함으로써 본 발명의 결정성 수지의 효과를 효율적으로 나타내기 위해서는, 본 발명의 결정성 수지는 바람직하게는 제조된 토너의 외측에 존재하도록 공지의 방법을 사용하여 설계한다. 예를 들어, 용해 현탁법의 경우에는, 토너의 결착 수지에 대해 본 발명의 결정성 수지를 사용하는 것, 또 다른 수지로서 사용하기 위해 본 발명의 결정성 수지보다 친수성이 낮은 수지를 선정하는 것, 또는 본 발명의 결정성 수지를 또 다른 수지보다 높은 친수성을 갖도록 하는 것에 의해, 본 발명의 결정성 수지를 제조된 토너의 외측에 존재하게 할 수 있다. 사용할 수 있는 기타 수지의 예로서는 종래 공지의 열가소성 결착 수지를 들 수 있으며, 그의 구체예로서는 스티렌 아크릴계 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리아미드 수지, 셀룰로오스 수지 및 폴리에테르 수지를 들 수 있다.
- [0131] 다른 한편, 착색제 및 이형제는 유기 용매에 용해될 필요는 없으나, 또한 분산될 수 있다. 착색제 및 이형제를 분산 상태에서 사용하는 경우에는, 이는 바람직하게는 비즈 밀 등의 분산기를 사용하여 분산된다.
- [0132] 사용가능한 착색제는 특별히 한정되지는 않고, 그의 예로서 공지의 유기 안료 또는 유성 염료, 카본 블랙 및 자성 분말을 들 수 있다. 시안 착색제의 예로서는 구리 프탈로시아닌 화합물 및 그의 유도체, 안트라퀴논 화합물 및 염기 염료 레이크 화합물을 들 수 있다. 마젠타 착색제의 예로서는 축합 아조 화합물, 디케토피롤로피롤 화합물, 안트라퀴논 화합물, 퀴나크리돈 화합물, 염기 염료 레이크 화합물, 나프톨 화합물, 벤즈이미다졸론 화합물, 티오인디고 화합물 및 페릴렌 화합물을 들 수 있다.
- [0133] 옐로우 착색제의 예로서는 축합 아조 화합물, 이소인돌리논 화합물, 안트라퀴논 화합물, 아조 금속 착체, 메틴 화합물 및 알릴 아미드 화합물에 의해 대표되는 화합물을 들 수 있다.
- [0134] 흑색 착색제의 예로서는 카본 블랙, 자성 분말, 및 흑색을 얻도록 상기한 옐로우, 마젠타 및 시안 착색제를 혼합함으로써 얻어진 착색제를 들 수 있다. 이들 착색제는 단독 사용할 수 있거나 혼합될 수 있고, 또한 고용체의 형태로 사용할 수 있다. 본 발명에 사용되는 착색제는 색상각, 채도, 명도, 내광성, OHP 투명성 및 토너에의 분산성에 기초하여 선택된다.
- [0135] 본 발명에서, 시안, 마젠타, 옐로우 또는 흑색 착색제의 함유량은 토너를 구성하는 수지 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 1 질량 이상 20 질량부 미만이다.
- [0136] 다른 한편, 사용가능한 이형제에 대해서는 특별히 한정되지는 않고, 그의 예로서는 폴리에틸렌 등의 저분자량 폴리올레핀; 가열에 의해 용점 (연화점)을 갖는 실리콘; 올레산 아미드, 에루크산 아미드, 리시놀레산 아미드 및 스테아르산 아미드 등의 지방산 아미드; 스테아릴 스테아레이트 등의 에스테르 왁스; 카르나우바 왁스, 라이스 왁스, 칸텔릴라 왁스, 목랍 또는 호호바유 등의 식물계 왁스; 밀랍 등의 동물계 왁스; 몬탄 왁스, 오조케라이트, 세레신, 파라핀 왁스, 미세결정성 왁스, 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 왁스 또는 에스테르 왁스 등의 광물 및 석유계 왁스; 및 그의 변성 형태 등을 들 수 있다.
- [0137] 상기한 이형제는 바람직하게는 용점이 150℃ 이하, 보다 바람직하게는 40.0℃ 내지 130.0℃, 특히 바람직하게는 40℃ 내지 110℃이다. 또한, 상기한 이형제는 토너를 구성하는 수지 100 질량부를 기준으로 바람직하게는 1 질량부 내지 20 질량부로 사용한다.
- [0138] <조립 공정>
- [0139] 상기한 조립 공정은 얻어진 수지 조성물을 수계 매체에 소정의 토너 입자 직경이 되도록 분산제를 사용하여 분산시킴으로써 분산체 (조립 물질)을 제조하는 공정이다. 수계 매체에는 주로 물이 사용된다. 또한, 해당 수계 매체는 바람직하게는 1가의 금속염을 1 질량% 이상 30 질량% 이하로 함유한다. 1가의 금속염을 함유함으로써, 수지 조성물 중의 유기 용매가 수계 매체 중에 확산되는 것이 억제되고, 이에 의해 얻어진 토너 입자에 함유된 수지의 결정성이 높아지고, 양호한 토너 블로킹성을 얻는 것이 용이해지고, 양호한 토너 입도 분포를 얻는 것이 용이해진다.
- [0140] 상기한 1가의 금속염의 예로서는 염화나트륨, 염화칼륨, 염화리튬 및 브롬화칼륨을 들 수 있고, 이들 중, 염화나트륨 및 염화칼륨이 바람직하다.
- [0141] 또한, 수계 매체 대 수지 조성물의 혼합비 (질량비)는 바람직하게는 수계 매체/수지 조성물=90/10 내지 50/50이도록 한다.
- [0142] 상기한 분산제에 특별히 한정되지는 않으나, 유기계 분산제로서, 양이온성, 음이온성 및 비이온성 계면활성제가

사용되고, 음이온성 계면활성제가 바람직하게 사용된다. 이들의 예로서는 소듐 알킬벤젠 술포네이트, 소듐  $\alpha$ -올레핀 술포네이트, 소듐 알킬 술포네이트 및 소듐 알킬 디페닐 에테르 디술포네이트를 들 수 있다. 다른 한편, 무기계 분산제의 예로서는 인산삼칼슘, 히드록시아파타이트, 탄산칼슘, 산화티타늄 및 실리카 분말을 들 수 있다.

[0143] 본 발명에서는 인산삼칼슘 형태의 무기계 분산제가 바람직하게 사용된다. 그 이유는 인산삼칼슘이 조립성 및 그의 안정성 및 얻어지는 토너의 특성에 대한 최소의 악영향을 갖기 때문이다. 분산제의 첨가량은 조립 물질의 입자 직경에 상응하게 결정되고, 분산제의 첨가량이 증가하면 입자 직경이 작아진다. 그 때문에, 분산제의 첨가량은 원하는 입자 직경에 따라 상이하지만, 수지 조성물을 기준으로 바람직하게는 0.1 질량% 내지 15 질량%의 범위 내이다. 첨가량이 0.1 질량% 미만이면 조분이 형성되기 쉽고, 첨가량이 15 질량%를 초과하면 원치 않는 미세 입자가 형성되기 쉽다. 또한, 수계 매체 중 수지 조성물의 분산체를 제조할 때는, 이는 바람직하게는 고속 전단 하에 제조한다. 수계 매체에 분산된 수지 조성물의 분산체는 중량 평균 입자 직경이 바람직하게는 10  $\mu\text{m}$  이하이도록 조립되고, 보다 바람직하게는 약 4 내지 9  $\mu\text{m}$ 이도록 조립된다.

[0144] 고속 전단을 부여하기 위한 장치의 예로서는 각종 고속 분산기 및 초음파 분산기를 들 수 있다.

[0145] 다른 한편, 상기한 분산체의 중량 평균 입자 직경은 쿨터법(Coulter method)을 사용한 입도 분포 해석 장치 (쿨터 멀티사이저(Coulter Multisizer) III, 쿨터 인크.(Coulter Inc.))로 측정할 수 있다.

[0146] <탈용제 공정>

[0147] 탈용제 공정은 얻어진 분산체로부터 유기 용매를 제거하는 공정이다. 유기 용매는 바람직하게는 교반하면서 천천히 제거한다. 또한, 필요에 따라 가열 또는 감압함으로써 유기 용매의 제거 속도를 제어할 수도 있다.

[0148] 수계 매체 중 분산체를 형성하기 위한 용해 현탁법 등의 제조 방법에서는, 그 제조 공정 중에 상술한 결정화 처리를 포함할 수 있기 때문에 본 발명의 결정성 수지의 결정화를 보다 확실하게 수행할 수 있다.

[0149] 예를 들어, 탈용제 공정 전 단계, 즉 조립 공정에서 수계 매체의 온도를 약 60℃ 내지 100℃에서 유지하고, 이어서 조립 공정 후 및 탈용제 공정 전 또는 탈용제 공정에서, 40℃ 이하, 바람직하게는 실온 (예컨대 약 25℃의 온도)까지 교반하면서 약 1℃/hr 내지 50℃/hr의 강온 속도로 냉각시킴으로써 결정성 수지를 석출 및 결정화시킨 후에 유기 용매를 제거한다. 또한, 본 발명의 결정성 수지의 결정화를 촉진하는 바람직한 기술은 본 발명의 결정성 수지를 유기 용매에 용해하기 위한 충분한 시간을 허용하고, 탈용제 속도를 느리게 하는 것을 포함한다. 보다 구체적으로는, 이러한 방법의 예로서는 얻어진 분산체로부터 온도 약 4℃ 내지 30℃, 압력 약 250 mmHg 내지 760 mmHg에서 약 2시간 내지 120시간에 걸쳐, 바람직하게는 24시간 이상에 걸쳐, 보다 바람직하게는 72시간 이상에 걸쳐 유기 용매를 제거하는 것을 들 수 있다.

[0150] <세정 및 건조 공정>

[0151] 상기한 탈용제 공정 후에, 물 등으로 수회 세정한 후, 토너 입자를 여과 및 건조하는 세정 및 건조 공정을 수행할 수 있다. 또한, 인산삼칼슘 등의 산성 조건 하에 용해하는 분산제를 사용하는 경우에는, 토너 입자는 바람직하게는 먼저 염산 등으로 세정한 후에 수세한다. 세정을 행함으로써 조립을 위해 사용된 분산제를 제거하고, 이에 의해 토너 특성을 향상시키는 것이 가능하다. 세정 후, 여과 및 건조에 의해 토너를 얻는다. 실리카, 알루미늄, 티타니아, 또는 탄산칼슘 입자 등의 무기 미립자, 또는 비닐계 수지, 폴리에스테르 수지 또는 실리콘 수지 입자 등의 수지 입자를 얻어진 토너에 필요에 따라서 건조 상태에서 전단력을 인가함으로써 첨가할 수 있다. 이들 무기 미립자 및 수지 입자는 대전 보조제, 유동성 보조제 또는 클리닝 보조제 등의 외첨제로서 기능한다.

[0152] 40℃에서 3일간 정치시키고 눈금 75  $\mu\text{m}$ 의 체를 사용하여 진탕 폭 1 mm로 120초간 체질한 후 체 상에 잔존하는 본 발명의 토너량은 바람직하게는 10% 이하이다. 본 발명의 토너용 결정성 수지가 토너의 외층에 존재하는 경우에는, 상기한 조건을 만족하기 쉬워져, 블로킹성이 더욱 더 양호해진다.

[0153] [실시예]

[0154] 이하, 실시예 및 비교예를 사용하여 본 발명의 보다 상세한 예시를 제공하지만, 이들 실시예 및 비교예는 본 발명을 임의의 방식으로 한정하는 것은 아니다.

[0155] (수지의 제조)

[0156] <실시예 1>

- [0157] (폴리에스테르 수지 1의 제조)
- [0158] 디카르복실산 성분:
- [0159] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부
- [0160] 디올 성분:
- [0161] 2-메틸-1,3-프로판디올 200몰부
- [0162] 충분히 가열 건조한 2구 플라스크에 상기한 단량체 성분을 투입하고, 얻어진 혼합물 100 질량부에 테트라이소프로필 오르토티타네이트 0.05 질량부를 첨가하고, 플라스크 내에 질소 가스를 도입하고 불활성 분위기를 유지하면서 승온한 후, 축중합 반응을 230℃에서 수행하고, 이어서 감압하고 250℃로 승온하여 수지 (결정화 처리 전 수지 1)를 합성하였다.
- [0163] 얻어진 수지 40 g을 톨루엔 160 g을 함유하는 비이커에 첨가하고 90℃까지 가열하여 수지를 용해시킨 후, 25℃까지 6시간에 걸쳐 서냉하여 수지를 석출시킴으로써 얻어진 수지를 결정화 처리하였다. 이어서, 석출된 수지를 여과 및 건조시켜 폴리에스테르 수지 1 (중량 평균 분자량 [Mw]: 9500, 유리 전이 온도 [Tg]: 42℃, 융점 [Mp]: 81℃)을 얻었다.
- [0164] <실시예 2>
- [0165] (폴리에스테르 수지 2의 제조)
- [0166] 테트라이소프로필 오르토티타네이트의 첨가량을 0.03 질량부로 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 2 (Mw: 6400, 유리 전이 온도: 30℃, 융점: 79℃)를 얻었다.
- [0167] <실시예 3>
- [0168] (폴리에스테르 수지 3의 제조)
- [0169] 테트라이소프로필 오르토티타네이트의 첨가량을 0.10 질량부로 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 3 (Mw: 42000, 유리 전이 온도: 50℃, 융점: 83℃)을 얻었다.
- [0170] <실시예 4>
- [0171] (폴리에스테르 수지 4의 제조)
- [0172] 디카르복실산 성분:
- [0173] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부
- [0174] 디올 성분:
- [0175] 2-메틸-1,3-프로판디올 100몰부
- [0176] 1,4-부탄디올 100몰부
- [0177] 단량체 성분을 상기 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 4 (Mw: 17000, 유리 전이 온도: 28℃, 융점: 107℃)를 얻었다.
- [0178] <실시예 5>
- [0179] (폴리에스테르 수지 5의 제조)
- [0180] 디카르복실산 성분:
- [0181] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부
- [0182] 디올 성분:
- [0183] 2-메틸-1,3-프로판디올 150몰부
- [0184] 1,4-부탄디올 50몰부
- [0185] 단량체 성분을 상기 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 5 (Mw: 8900, 유리 전이 온도: 34℃, 융점: 79℃)를 얻었다.

- [0186] <실시예 6>
- [0187] (폴리에스테르 수지 6의 제조)
- [0188] 디카르복실산 성분:
- [0189] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부
- [0190] 디올 성분:
- [0191] 2-메틸-1,3-프로판디올 150몰부
- [0192] 1,3-프로판디올 50몰부
- [0193] 단량체 성분을 상기 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 6 (Mw: 10000, 유리 전이 온도: 38℃, 융점: 106℃)을 얻었다.
- [0194] <실시예 7>
- [0195] (폴리에스테르 수지 7의 제조)
- [0196] 디카르복실산 성분:
- [0197] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부
- [0198] 디올 성분:
- [0199] 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 200몰부
- [0200] 단량체 성분을 상기 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 7 (Mw: 19000, 유리 전이 온도: 57℃, 융점: 151℃)을 얻었다.
- [0201] <실시예 8>
- [0202] (폴리에스테르 수지 8의 제조)
- [0203] 디카르복실산 성분:
- [0204] 2,6-나프탈렌 디카르복실산 100몰부
- [0205] 디올 성분:
- [0206] 2-메틸-1,3-프로판디올 200몰부
- [0207] 단량체 성분을 상기 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 8 (Mw: 7900, 유리 전이 온도: 68℃, 융점: 154℃)을 얻었다.
- [0208] <비교예 1>
- [0209] (폴리에스테르 수지 9의 제조)
- [0210] 디카르복실산 성분:
- [0211] 데칸 디카르복실산 100몰부
- [0212] 디올 성분:
- [0213] 1,6-헥산디올 200몰부
- [0214] 충분히 가열 건조한 2구 플라스크에, 상기한 단량체 성분을 투입하고, 얻어진 혼합물 100 질량부에 테트라이소프로필 오르토티타네이트 0.05 질량부를 첨가하고, 플라스크 내에 질소 가스를 도입하고 불활성 분위기를 유지하면서 승온한 후, 축중합 반응을 230℃에서 수행하고, 이어서 감압하고 250℃로 승온하여 수지를 중합하였다. 얻어진 수지를 건조시켜 폴리에스테르 수지 9 (Mw: 27000, 유리 전이 온도: -62℃, 융점: 67℃)를 얻었다.
- [0215] <비교예 2>
- [0216] (폴리에스테르 수지 10의 제조)



- [0217] 디카르복실산 성분:
- [0218] 데칸 디카르복실산 100몰부
- [0219] 디올 성분:
- [0220] 1,10-데칸디올 200몰부
- [0221] 단량체 성분을 상기 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 비교예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 10 (Mw: 37000, 유리 전이 온도: -57℃, 융점: 77℃)을 얻었다.
- [0222] <비교예 3>
- [0223] (폴리에스테르 수지 11의 제조)
- [0224] 디카르복실산 성분:
- [0225] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부
- [0226] 디올 성분:
- [0227] 1,3-프로판디올 200몰부
- [0228] 단량체 성분을 상기 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 비교예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 11 (Mw: 9100, 유리 전이 온도: 38℃, 융점: 227℃)을 얻었다.
- [0229] <비교예 4>
- [0230] (폴리에스테르 수지 12의 제조)
- [0231] 디카르복실산 성분:
- [0232] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부
- [0233] 디올 성분:
- [0234] 1,3-프로판디올 200몰부
- [0235] 단량체 성분을 상기 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 12 (Mw: 9100, 유리 전이 온도: 38℃, 융점: 230℃)를 얻었다.
- [0236] <비교예 5>
- [0237] (폴리에스테르 수지 13의 제조)
- [0238] 디카르복실산 성분:
- [0239] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부
- [0240] 디올 성분:
- [0241] 1,2-에틸렌글리콜 200몰부
- [0242] 단량체 성분을 상기 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 비교예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 13 (Mw: 15000, 유리 전이 온도: 65℃, 융점: 243℃)을 얻었다.
- [0243] <비교예 6>
- [0244] (폴리에스테르 수지 14의 제조)
- [0245] 디카르복실산 성분:
- [0246] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부
- [0247] 디올 성분:
- [0248] 2-메틸-1,3-프로판디올 200몰부
- [0249] 단량체 성분을 상기 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 비교예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 14

(Mw: 9500, 유리 전이 온도: 42℃, 용점: 없음)를 얻었다.

[0250] <비교예 7>

[0251] (폴리에스테르 수지 15의 제조)

[0252] 디카르복실산 성분:

[0253] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부

[0254] 디올 성분:

[0255] 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 200몰부

[0256] 단량체 성분을 상기 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 비교예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 15 (Mw: 7100, 유리 전이 온도: 58℃, 용점: 없음)를 얻었다.

[0257] <비교예 8>

[0258] (폴리에스테르 수지 16의 제조)

[0259] 디카르복실산 성분:

[0260] 2,6-나프탈렌 디카르복실산 100몰부

[0261] 디올 성분:

[0262] 2-메틸-1,3-프로판디올 200몰부

[0263] 단량체 성분을 상기 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 비교예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 16 (Mw: 7900, 유리 전이 온도: 68℃, 용점: 없음)을 얻었다.

[0264] <비교예 9>

[0265] (폴리에스테르 수지 17의 제조)

[0266] 디카르복실산 성분:

[0267] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부

[0268] 디올 성분:

[0269] 1,3-부탄디올 200몰부

[0270] 단량체 성분을 상기 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 17 (Mw: 6400, 유리 전이 온도: 30℃, 용점: 없음)을 얻었다.

[0271] <비교예 10>

[0272] (폴리에스테르 수지 18의 제조)

[0273] 디카르복실산 성분:

[0274] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부

[0275] 디올 성분:

[0276] 1,2-프로판디올 200몰부

[0277] 단량체 성분을 상기 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 18 (Mw: 8900, 유리 전이 온도: 73℃, 용점: 없음)을 얻었다.

[0278] <비교예 11>

[0279] (폴리에스테르 수지 19의 제조)

[0280] 디카르복실산 성분:

[0281] 디메틸 테레프탈레이트 100몰부

- [0282] 디올 성분:
- [0283] 1,2-부탄디올 200몰부
- [0284] 단량체 성분을 상기 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 19 (Mw: 7200, 유리 전이 온도: 58℃, 융점: 없음)를 얻었다.
- [0285] <비교예 12>
- [0286] (폴리에스테르 수지 20의 제조)
- [0287] 디카르복실산 성분:
- [0288] 테레프탈산 80몰부
- [0289] 도데실 숙신산 20몰부
- [0290] 디올 성분:
- [0291] 비스페놀 A-에틸렌 옥시드 (EO) 2몰 부가물 33몰부
- [0292] 비스페놀 A-프로필렌 옥시드 (PO) 2몰 부가물 67몰부
- [0293] 단량체 성분을 상기 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 비교예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 20 (Mw: 14000, 유리 전이 온도: 56℃, 융점: 없음)을 얻었다.
- [0294] <비교예 13>
- [0295] (폴리에스테르 수지 21의 제조)
- [0296] 디카르복실산 성분:
- [0297] 테레프탈산 80몰부
- [0298] 도데실 숙신산 20몰부
- [0299] 디올 성분:
- [0300] 비스페놀 A-에틸렌 옥시드 (EO) 2몰 부가물 33몰부
- [0301] 비스페놀 A-프로필렌 옥시드 (PO) 2몰 부가물 67몰부
- [0302] 단량체 성분을 상기 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리에스테르 수지 21 (Mw: 14000, 유리 전이 온도: 56℃, 융점: 없음)을 얻었다.
- [0303] 얻어진 폴리에스테르 수지의 물성을 표 1에 나타내었다.
- [0304] <폴리에스테르 수지의 평가>
- [0305] (융점의 평가)
- [0306] 얻어진 폴리에스테르 수지의 융점을 전술한 방법에 따라 측정하고, 하기 나타낸 기준에 기초하여 평가하였다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0307] (평가 기준)
- [0308] A: 융점 60℃ 내지 100℃ 미만
- [0309] B: 융점 100℃ 내지 125℃
- [0310] C: 융점 125℃ 초과 내지 180℃ 미만
- [0311] D: 융점 180℃ 이상 또는 융점 없음
- [0312] (전하 보유율의 평가)
- [0313] 얻어진 폴리에스테르 수지 (샘플) 0.01 g을 알루미늄 팬에 계량하고, 스코로트론(scrotron) 대전 장치를 사용하여 -600 V로 대전시켰다. 계속해서, 온도 25℃, 습도 50% RH의 분위기에서 표면 전위계 (모델 347, 트레크 재팬(Trek Japan))를 사용하여 표면 전위의 변화 거동을 30분간 측정하였다. 측정 결과를 하기 식에 대입하여

전하 보유율을 산출하고, 상기 전하 보유율을 하기 나타낸 기준에 기초하여 평가하였다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

30분 후의 전하 보유율 (%) = ([30분 후의 표면 전위]/[초기 표면 전위]) × 100

(평가 기준)

A: 30분 후의 전하 보유율 90% 이상

B: 30분 후의 전하 보유율 90% 미만 내지 50% 이상

C: 30분 후의 전하 보유율 50% 미만

<표 1-1>

실시예	수지	디카르복실산	디올	결정화 처리	결정성	T <sub>g</sub> (°C)	융점 (°C)	(T <sub>g</sub> +273)/ (M <sub>p</sub> +273)	결정화도 (%)	적외선 각 성분비 R (%)	H1	H2	H1/H2	전하 보유율	융점
1	1	디에틸 테레프탈레이트	2-메틸-1,3-프로판디올	있음	있음	42	81	0.89	29	49	29	0	0	A	A
2	2	디에틸 테레프탈레이트	2-메틸-1,3-프로판디올	있음	있음	30	79	0.86	25	37	26	0	0	B	A
3	3	디에틸 테레프탈레이트	2-메틸-1,3-프로판디올	있음	있음	50	83	0.91	23	32	21	0	0	A	A
4	4	디에틸 테레프탈레이트	2-메틸-1,3-프로판디올	있음	있음	28	107	0.79	15	35	25	0	0	B	B
			1,4-부탄디올												
5	5	디에틸 테레프탈레이트	2-메틸-1,3-프로판디올	있음	있음	34	79	0.87	9	31	18	0	0	A	A
			1,4-부탄디올												
6	6	디에틸 테레프탈레이트	2-메틸-1,3-프로판디올	있음	있음	38	106	0.82	24	57	19	0	0	B	B
			1,3-프로판디올												
7	7	디에틸 테레프탈레이트	2,2-디메틸-1,3-프로판디올	있음	있음	57	151	0.78	24	33	24	0	0	A	C
8	8	2,6-나프탈렌 디카르복실산	2-메틸-1,3-프로판디올	있음	있음	68	154	0.80	25	56	30	0	0	A	C

[0321]

<표 1-2>

비교예	수지	디카르복실산	디올	결정화 처리	결정성	Tg (°C)	융점 (°C)	(Tg+273)/(Mp+273)	결정화도 (%)	지화점각 성분비 R (%)	H1	H2	H1/H2	전하 보유율	용점
1	9	페칸 디카르복실산	1,6-헥산디올	있음	있음	-62	67	0.66	56	3	97	78	0.80	C	A
2	10	페칸 디카르복실산	1,10-데칸디올	없음	있음	-57	77	0.84	52	3	132	112	0.85	C	A
3	11	디메틸 테레프탈레이트	1,3-프로판디올	없음	있음	38	227	0.62	30	29	68	66	0.97	B	D
4	12	디메틸 테레프탈레이트	1,3-프로판디올	있음	있음	38	230	0.62	30	29	71	66	0.93	B	D
5	13	디메틸 테레프탈레이트	1,2-에틸렌 글리콜	없음	있음	65	243	0.66	41	15	44	41	0.93	A	D
6	14	디메틸 테레프탈레이트	2-에틸 1,3-프로판디올	없음	없음	42	-	-	-	-	-	-	-	A	D
7	15	디메틸 테레프탈레이트	2,2-디에틸 1,3-프로판디올	없음	없음	58	-	-	-	-	-	-	-	A	D
8	16	2,6-나프탈렌 디카르복실산	2-에틸 1,3-프로판디올	없음	없음	68	-	-	-	-	-	-	-	A	D
9	17	디메틸 테레프탈레이트	1,3-부탄디올	있음	없음	30	-	-	-	-	-	-	-	B	D
10	18	디메틸 테레프탈레이트	1,2-프로판디올	있음	없음	73	-	-	-	-	-	-	-	A	D
11	19	디메틸 테레프탈레이트	1,2-부탄디올	있음	없음	58	-	-	-	-	-	-	-	A	D
12	20	테레프탈산 도데실 숙시네이트	BPAGEO 부가물 BPAGEO 부가물	없음	없음	56	-	-	-	-	-	-	-	A	D
13	21	테레프탈산 도데실 숙시네이트	BPAGEO 부가물 BPAGEO 부가물	있음	없음	56	-	-	-	-	-	-	-	A	D

[0322]

[0323]

<실시예 9>

[0324]

(토너 1의 제조)

[0325]

수욕에 배치한 비이커에 인산삼나트륨 12수화물 (와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈(Wako Pure Chemical Industries)) 11.7 질량부 및 이온 교환수 1200 질량부를 첨가하고, 이어서 인산삼나트륨 12수화물을 용해시켰다. 계속해서, 수욕의 온도를 60℃까지 올렸다. 온도가 60℃에 도달 후, 이온 교환수 100 질량부에 용해시킨 5.15 질량부의 염화칼슘 (기시다 케미칼(Kishida Chemical))을 함유하는 수용액을 첨가하였다. 첨가 후 30분간 용액을 교반하여 분산체로서 인산삼칼슘을 함유하는 수계 매체를 얻었다.

[0326]

이어서,

[0327]

결정화 처리 전 수지 1 40 질량부

[0328]

착색제 (시안 안료: 피그먼트 블루 15:3 다이니쎄세이가 컬러 앤 케미칼스(Dainichiseika Color & Chemicals)) 2 질량부

- [0329] 이형제 (베헤닐 베헤네이트, 융점: 75℃) 4 질량부
- [0330] 톨루엔 160 질량부
- [0331] 의 상기 재료를 혼합하고, 이어서 교반하면서 80℃까지 승온하여 용해 및 분산시켜 수지 조성물을 제조하였다. 다른 한편, 상기한 수계 매체 600 질량부를 클리어믹스(Clearmix) 분산기 (엠 테크닉(M Technique))로 교반하면서 80℃로 가열하였다. 상기한 수계 매체에 수지 조성물을 첨가하고, 이어서 회전 수 10000 rpm으로 10분간 교반하여 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액을 교반 날개를 사용하여 교반하면서 25℃까지 12시간에 걸쳐 냉각시키고, 온도 25℃, 상압 조건 하에서 교반을 3일간 계속함으로써 톨루엔을 제거하였다. 얻어진 수지 입자의 입자 직경을 쿨터법에 따른 입도 분포 해석 장치 (쿨터 멀티사이저 III: 쿨터)로 측정하였을 때, 중량 평균 입자 직경이 5.5  $\mu\text{m}$ 였다. 그 후, 염산 수용액으로 세정 및 여과하고, 또한 이온 교환수로 세정 및 여과하여 고액 분리를 행했다. 이어서, 얻어진 고형분을 건조시켜 토너 1을 얻었다. 얻어진 토너 1은 중량 평균 입자 직경이 5.5  $\mu\text{m}$ 였고, 중공 구조를 가졌다.
- [0332] <실시에 10>
- [0333] (토너 2의 제조)
- [0334] 톨루엔 160 질량부 대신 톨루엔 40 질량부 및 클로로포름 120 질량부를 사용한 것 이외는 실시예 9와 동일한 방식으로 토너 2를 얻었다. 얻어진 토너는 중량 평균 입자 직경이 5.5  $\mu\text{m}$ 였고, 중실 구조를 가졌다. 또한, 토너 중에 형성된 폴리에스테르 수지를 톨루엔 중에 70 질량%의 농도에서 가열 용해시키고, 25℃에서 24시간 정치시켰을 때, 폴리에스테르 수지 1이 결정 형태로 석출되었다. 또한, 토너 중에 형성된 폴리에스테르 수지를 클로로포름 중에 70 질량%의 농도에서 가열 용해시키고, 25℃에서 24시간 정치시켰을 때, 폴리에스테르 수지 1의 석출은 관찰되지 않았다.
- [0335] <실시에 11>
- [0336] (토너 3의 제조)
- [0337] 수계 매체에 염화나트륨 40 질량부를 첨가한 것 이외는 실시예 10과 동일한 방식으로 토너 3을 얻었다. 얻어진 토너는 중량 평균 입자 직경이 5.5  $\mu\text{m}$ 였고, 중실 구조를 가졌다. 표 2에 나타낸 바와 같이, 염화나트륨의 첨가에 의해 결정화도가 현저하게 상승하였다.
- [0338] <실시에 12 내지 18>
- [0339] (토너 4 내지 10의 제조)
- [0340] 결정화 처리 전 수지 1을 결정화 처리를 행하기 전의 폴리에스테르 수지 2 내지 8로 변경한 것 이외는 실시예 11과 동일한 방식으로 토너 4 내지 10을 얻었다. 얻어진 토너는 모두 중량 평균 입자 직경이 5.5  $\mu\text{m}$ 였고, 중실 구조를 가졌다.
- [0341] <비교예 14>
- [0342] (토너 11의 제조)
- [0343] 폴리에스테르 수지 9 100 질량부
- [0344] 이형제 (베헤닐 베헤네이트, 융점: 75℃) 10 질량부
- [0345] 착색제 (시안 안료: 피그먼트 블루 15:3 다이니찌세이가 컬러 앤 케미칼스) 5 질량부
- [0346] 의 상기 재료를 혼합하고, 얻어진 혼합물을 130℃로 가열한 2축식 압출기로 용융 혼련하였다. 얻어진 용융 혼련물을 냉각시키고, 해머 밀로 조분쇄하였다. 얻어진 조분쇄물을 터보 밀로 미분쇄하고, 얻어진 미분말을 공기 분급기로 분급하여, 중량 평균 입자 직경이 7  $\mu\text{m}$ 인 토너 11을 얻었다.
- [0347] <비교예 15 내지 17, 24 및 25>
- [0348] (토너 12 내지 14, 21 및 22의 제조)
- [0349] 폴리에스테르 수지 9를 폴리에스테르 수지 10, 11, 13, 20 및 21로 각각 변경한 것 이외는 비교예 14와 동일한 방식으로 토너 12 내지 14, 21 및 22를 제조하였다. 얻어진 토너는 모두 중량 평균 입자 직경이 7  $\mu\text{m}$ 였다.
- [0350] <비교예 18>

- [0351] (토너 15의 제조)
- [0352] 결정화 처리 전 수지 1을 폴리에스테르 수지 14로 변경하고, 얻어진 분산액을 교반 날개를 사용하여 교반하면서 80℃에서 50℃까지 10분에 걸쳐 냉각시키고, 온도 50℃에서 교반을 5시간 계속함으로써 톨루엔을 제거한 것 이외는 실시예 11과 동일한 방식으로 중량 평균 입자 직경이 5.5  $\mu\text{m}$ 인 토너 15를 얻었다.
- [0353] <비교예 19 및 20>
- [0354] (토너 16 및 17의 제조)
- [0355] 폴리에스테르 수지 14를 폴리에스테르 수지 15 및 16으로 각각 변경한 것 이외는 비교예 18과 동일한 방식으로 토너 16 및 17을 제조하였다. 얻어진 토너는 둘 다 중량 평균 입자 직경이 5.5  $\mu\text{m}$ 였다.
- [0356] <비교예 21 내지 23>
- [0357] (토너 18 내지 20의 제조)
- [0358] 결정화 처리 전 수지 1을 폴리에스테르 수지 17 내지 19로 각각 변경한 것 이외는 실시예 11과 동일한 방식으로 토너 18 내지 20을 제조하였다. 얻어진 토너는 모두 중량 평균 입자 직경이 5.5  $\mu\text{m}$ 였다.
- [0359] (토너의 평가)
- [0360] <블로킹성의 평가 1 (체 사용)>
- [0361] 10 g의 토너를 40℃에서 3일간 정치시킨 후에, 진탕 폭 1 mm로 120초간 체질한 후 눈금 75  $\mu\text{m}$ 의 체 상에 잔존하는 토너의 양을 하기 나타낸 기준에 기초하여 평가하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0362] (평가 기준)
- [0363] A: 잔존하는 토너량 10% 이하
- [0364] B: 잔존하는 토너량 10% 초과
- [0365] <블로킹성의 평가 2 (보존 안정성)>
- [0366] 실리콘 오일에 의해 소수화 처리된 실리카 미립자 (BET법에 따라 측정된 비표면적: 200  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 1.8 질량부를 토너 100 질량부와 헨셀 믹서(Henschel mixer) (미쯔이 마이닝(Mitsui Mining))로 건식 혼합하였다. 상기 토너를 온도 50℃, 습도 10%의 항온 항습 조 중에서 3일간 정치시키고, 블로킹 정도를 하기 나타낸 기준에 기초하여 육안으로 평가하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0367] (평가 기준)
- [0368] A: 3일 후 블로킹이 없거나, 존재한다 해도 가벼운 진동에 의해 용이하게 분산됨
- [0369] B: 3일 후 블로킹이 존재하지만, 연속적인 진동에 의해 분산될 수 있음
- [0370] C: 3일 후 블로킹이 존재하고, 진동시킨다 해도 분산될 수 없음
- [0371] <저온 정착성의 평가>
- [0372] 실리콘 오일에 의해 소수화 처리된 실리카 미분말 (BET법에 따라 측정된 비표면적: 200  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 1.8 질량부를 100 질량부의 토너와 헨셀 믹서 (미쯔이 마이닝)로 건식 혼합하였다. 상기 토너를 실리콘 수지로 코팅한 페라이트 캐리어 (평균 입자 직경: 42  $\mu\text{m}$ )와 토너 농도가 8 질량%가 되도록 혼합하여, 2성분 현상제를 제조하였다. 상기 2성분 현상제를 시판 풀컬러 디지털 복사기 (CLC1100, 캐논(Canon))에 충전하고, 수상지 (64  $\text{g}/\text{m}^2$ ) 상에 미정착 토너 화상 (0.6  $\text{mg}/\text{cm}^2$ )을 형성하였다. 시판 풀컬러 디지털 복사기 (이미지러너 어드밴스(imageRUNNER ADVANCE) C5051, 캐논)로부터 제거한 정착 유닛을 정착 온도를 조절할 수 있도록 개조하고, 상기 개조된 정착 유닛을 사용하여 미정착 화상의 정착 시험을 행했다. 상온 상습에서 처리 속도를 246 mm/초로 설정하고, 상기 한 미정착 화상을 정착시킨 결과를 하기 나타낸 기준에 기초하여 육안으로 평가하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0373] (평가 기준)

- [0374] A: 화상은 140℃ 이하에서 정착가능함
- [0375] B: 화상은 140℃ 초과 160℃ 이하에서 정착가능함
- [0376] C: 화상은 160℃ 초과에서만 정착가능함

[0377] <전하 보유율의 평가>

[0378] 토너 0.01 g을 알루미늄 팬에 계량하고, 스코로트론 대전 장치를 사용하여 -600 V로 대전시켰다. 계속해서, 온도 25℃, 습도 50% RH의 분위기에서 표면 전위계 (모델 347, 트레크 재팬)를 사용하여 표면 전위의 변화 거동을 30분간 측정하였다. 측정 결과를 하기 식에 대입하여 전하 보유율을 산출하고, 상기 전하 보유율을 하기 나타낸 기준에 기초하여 평가하였다. 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

[0379] 30분 후의 전하 보유율 (%) = ([30분 후의 표면 전위]/[초기 표면 전위]) × 100

[0380] (평가 기준)

- [0381] A: 30분 후의 전하 보유율 90% 이상
- [0382] B: 30분 후의 전하 보유율 90% 미만 내지 50% 이상
- [0383] C: 30분 후의 전하 보유율 50% 미만

[0384] <표 2-1>

실시예	토너	수지	결정성	Tg (°C)	융점 (°C)	(Tg+273)/ (Mp+273)	결정화도 (%)	저회절각 성분비 R (%)	H1	H2	H2/ H1
9	1	1	있음	42	81	0.89	28	49	29	0	0
10	2	1	있음	42	80	0.89	8	48	11	0	0
11	3	1	있음	42	80	0.89	27	48	28	0	0
12	4	2	있음	30	79	0.86	25	37	26	0	0
13	5	3	있음	50	83	0.91	20	32	21	0	0
14	6	4	있음	28	105	0.80	14	35	25	0	0
15	7	5	있음	34	76	0.88	8	31	16	0	0
16	8	6	있음	38	108	0.82	25	57	18	0	0
17	9	7	있음	57	153	0.77	26	33	22	0	0
18	10	8	있음	68	155	0.80	28	56	28	0	0

  

비교예	토너	수지	결정성	Tg (°C)	융점 (°C)	(Tg+273)/ (Mp+273)	결정화도 (%)	저회절각 성분비 R (%)	H1	H2	H2/ H1
14	11	9	있음	-62	65	0.62	52	3	95	75	0.79
15	12	10	있음	-57	74	0.62	49	3	129	110	0.85
16	13	11	있음	38	210	0.64	28	29	65	64	0.98
17	14	13	있음	65	235	0.67	39	15	43	39	0.91
18	15	14	없음	42	-	-	-	-	-	-	-
19	16	15	없음	58	-	-	-	-	-	-	-
20	17	16	없음	68	-	-	-	-	-	-	-
21	18	17	없음	30	-	-	-	-	-	-	-
22	19	18	없음	73	-	-	-	-	-	-	-
23	20	19	없음	58	-	-	-	-	-	-	-
24	21	20	없음	56	-	-	-	-	-	-	-
25	22	21	없음	56	-	-	-	-	-	-	-

[0385]



[0386]

<표 2-2>

실시예	토너	수지	결정성	블로킹성 평가 1 (체)	저온 정착성	전하 보유율	블로킹성 평가 2
9	1	1	있음	A	A	A	A
10	2	1	있음	A	A	A	B
11	3	1	있음	A	A	A	A
12	4	2	있음	A	A	B	A
13	5	3	있음	A	B	A	A
14	6	4	있음	A	B	B	A
15	7	5	있음	A	A	B	B
16	8	6	있음	A	B	B	A
17	9	7	있음	A	B	A	A
18	10	8	있음	A	B	A	A

비교예	토너	수지	결정성	블로킹성 평가 1 (체)	저온 정착성	전하 보유율	블로킹성 평가 2
14	11	9	있음	A	A	C	A
15	12	10	있음	A	A	C	A
16	13	11	있음	A	C	A	A
17	14	13	있음	A	C	A	A
18	15	14	없음	B	A	A	C
19	16	15	없음	B	B	A	C
20	17	16	없음	A	C	A	A
21	18	17	없음	B	A	B	C
22	19	18	없음	A	C	A	A
23	20	19	없음	B	A	A	C
24	21	20	없음	B	A	A	C
25	22	21	없음	B	A	A	C

[0387]

[0388]

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

[0389]

본원은 2013년 4월 9일에 출원된 일본 특허 출원 번호 2013-081252의 우선권을 주장하며, 이는 이에 의하여 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.