

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 10월 21일 (21.10.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/120060 A2

(51) 국제특허분류:
G03G 9/08 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2010/002093

(22) 국제출원일: 2010년 4월 6일 (06.04.2010)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2009-0033742 2009년 4월 17일 (17.04.2009) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **삼성정밀화학(주) (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.)** [KR/KR]; 울산시 남구 여천동 190번지, 680-090 Ulsan (KR).

(72) 발명자: **김**

(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **황일선 (HWANG, II Sun)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 청솔아파트 513-211, 305-752 Daejeon (KR). **황대일 (HWANG, Dae Il)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 105-607, 305-728 Daejeon (KR). **이준희 (LEE, Jun Hee)** [KR/KR]; 대전광역시 서구 관저동 대자연아파트 104-1604, 302-243 Daejeon (KR). **최대웅 (CHOI, Dae Woong)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 319-606, 305-751 Daejeon (KR). **김윤나 (KIM, Yun Na)** [KR/KR]; 부산광역시 금정구 부곡동 대동다숲아파트 106-601, 609-320 Busan (KR).

(74) 대리인: **리앤목특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS)**; 서울시 서초구 서초동 1575-1, 137-875 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

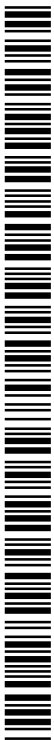
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: TONER FOR DEVELOPING AN ELECTROSTATIC IMAGE

(54) 발명의 명칭: 정전하상 현상용 토너

(57) Abstract: The present invention provides a toner which has enhanced high temperature storage stability and which prevents the degradation of the charging properties thereof caused by moisture absorption. The toner has a particle volume mean diameter within the range of 2 to 10 μ m, and an 80% span value of 0.9 or less, and comprises a binder resin and a colorant. The binder resin is a sulfonic acid group-free polyester resin having a weight-average molecular weight of 6,000 to 100,000, a glass transition temperature of 55°C to 70°C, and a polydispersity index (Mw/Mn) of 3 to 25.

(57) 요약서: 본 발명에서는 고온 보관안정성이 향상되고 흡습에 의한 대전특성 저하가 방지된 토너가 제공된다. 부피 평균입경이 2 내지 10 μ m, 80% 스팬값이 0.9 이하인 상기 토너는 결합 수지 및 착색제를 포함하며, 상기 결합 수지는 중량평균분자량이 6,000 내지 100,000, 유리전이온도가 55 내지 70°C, 다분산지수(Polydispersity Index, Mw/Mn)가 3 내지 25 인 설폰산기 비-함유 폴리에스테르 수지이다.



WO 2010/120060 A2

명세서

발명의 명칭: 정전하상 현상용 토너

기술분야

- [1] 본 발명은 정전하상 현상용 토너 입자, 이를 포함한 전자사진용 화상형성용 현상제, 및 이를 이용한 전자사진용 화상형성방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 흡습에 의한 대전 특성 저하가 방지되고 고온 보관 안정성이 뛰어난 토너 입자, 이를 포함한 전자사진용 화상형성용 현상제 및 이를 채용한 전자사진용 화상형성방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 인쇄 시장에서 고속 인쇄에 적합한 토너, 특히 부피평균입경이 작고 좁은 입도 분포를 가지면서, 향상된 정착성 및 향상된 고온 보관 안정성을 제공하는 토너에 대한 요구가 증가하고 있다.
- [3] 일반적으로 토너는 결착 수지로 작용하는 열가소성 수지에 착색제, 전하조절제, 또는 이형제 등을 첨가함으로써 제조된다. 또한, 토너에 유동성을 부여하거나, 대전제어성 또는 클리닝성 등의 물성을 향상시키기 위하여 실리카, 산화티탄 등의 무기 및/또는 금속 미분말이 외첨제로서 토너에 첨가될 수 있다.
- [4] 상기 열가소성 수지로는 폴리에스테르 수지 또는 비닐계 수지가 사용된다. 비닐계 수지는 현탁중합법, 유화중합법 등의 화학적 방법으로 제조되므로 균일한 입경을 가진 토너 입자를 제공할 수 있다. 그러나, 상기 화학적 방법은 라디칼 중합을 수반하기 때문에, 중합이 완전히 종결되기 어려워 미반응 단량체, 계면활성제 등이 토너 입자 내에 잔존하게 된다. 따라서, 토너 입자에 잔류하는 미반응 단량체 등에 의해 토너 입자의 전하 특성이 저하되는 단점이 있다.
- [5] 한편, 폴리에스테르 수지는 용융 점도가 낮고 급속히 용융될 수 있다는 장점을 가지므로 상기 비닐계 수지에 비해 고속 인쇄용 토너에 사용되기에 적합하다. 그러나, 고속 프린터용 토너에 요구되는 물성을 모두 충족시키지는 못한다.
- [6] 일본 특개평10-39545호에서는 나트륨 술폰화 폴리에스테르를 이용하여 안료를 수중으로 분산시킨 안료 분산액을, 나트륨 술폰화 폴리에스테르를 수중으로 분산시킨 라텍스 에멀전에 첨가하고, 응집물을 형성시켜 토너를 제조하는 방법이 개시되어 있는데, 이 토너 제조 방법은 나트륨 술폰화 폴리에스테르를 이용하여 물에 분산시킨 안료와, 물에 분산시킨 나트륨 술폰화 폴리에스테르 라텍스를 응집시키는 것에 의해 토너 조성물을 제공하기 때문에, 유기 용매, 모노머, 계면활성제 등의 불필요한 성분을 포함하지 않는 토너 조성물의 제조 방법이다. 그러나, 나트륨 술폰화 폴리에스테르를 이용하여 안료를 분산시키는 것만으로는 안료의 분산 안정성이 불충분하기 때문에, 안료끼리의 응집이 생기고, 색 재현성 등의 토너 특성은 만족스럽지 못하다. 또한 이 방법으로 제조되는 토너 조성물은 환경 조건에 따른 대전 특성이

불안정하여 사용이 제한되는 문제점이 있는데, 이것은 친수성기인
 술폰산기로부터 유래하는 것으로 생각된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 작은 부피평균입경, 좁은 입도 분포, 우수한 정착성 및 고온 보관 안정성을 동시에 확보할 수 있는 토너 입자를 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 토너 입자를 포함하는 정전하상 현상제를 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명이 이루고자 하는 세 번째 기술적 과제는 상기 정전하상 현상제를 사용하는 전자사진용 화상형성방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은
- [11] 결착 수지 및 착색제를 포함하고, 부피평균입경이 2 내지 $10\mu\text{m}$, 80% 스펜값이 0.9 이하인 토너 입자로서,
- [12] 상기 결착 수지가 중량평균 분자량이 6,000 내지 100,000, 유리전이온도가 55 내지 70°C , 다분산지수(Polydispersity Index, Mw/Mn)이 3 내지 25인 술폰산기-비함유 폴리에스테르 수지인 토너 입자를 제공한다.
- [13] 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은
- [14] 상기 토너 입자; 및
- [15] 캐리어를 포함하는 정전하상 현상제를 제공한다.
- [16] 상기 세 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은
- [17] 정전 잠상이 형성된 감광체 표면에 상기 토너를 부착시켜 토너 화상을 형성하고, 상기 토너 화상을 전사재에 전사하는 공정을 포함하는 전자사진용 화상형성방법을 제공한다.

발명의 효과

- [18] 본 발명의 토너 입자는 폴리에스테르 수지를 결착 수지로 사용하면서도 작은 부피평균입경, 좁은 입도 분포, 향상된 정착성 및 향상된 고온 보관 안정성을 가진다.

발명의 실시를 위한 형태

- [19] 이하에서는 본 발명의 바람직한 구현예에 따른 토너 입자에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [20] 본 발명의 일 측면에 따른 토너 입자는 결착 수지 및 착색제를 포함하고, 부피평균입경이 2 내지 $10\mu\text{m}$, 80% 스펜값이 0.9 이하이며, 상기 결착 수지가 중량평균 분자량이 6,000 내지 100,000, 유리전이온도가 55 내지 70°C , 다분산지수가 3 내지 25인 술폰산기-비함유 폴리에스테르 수지이다. 상기 토너 입자는 술폰산기를 함유하지 않는 폴리에스테르 수지를 결착 수지로

- 포함함으로써 환경 변화에 따른 대전 특성의 불안정성 문제를 해소할 수 있다
- [21] 상기 술폰산기-비함유 폴리에스테르 수지는 산가가 4 내지 20mgKOH/g인 것이 바람직하다. 상기 산가 범위 내에서는 토너 입자를 고온 고습 환경에서 보관할 경우에 흡습에 의한 대전량 저하를 막을 수 있는 장점이 있다. 한편, 상기 토너 입자의 부피평균입경이 10 μ m를 초과한 경우에는 토너 입자의 크기가 커져서 고속인쇄에 부적합하다. 또한 상기 80% 스펜값이 0.9를 초과할 경우에는 토너 입경의 불균일성이 커져서 대전 특성 불량이나 기기 내의 오염 등을 유발하게 되어 바람직하지 않다. 상기 80% 스펜값은 0.9 이하이면 특별히 한정되지는 않으나, 0.1 내지 0.9가 바람직하다.
- [22] 상기 토너 입자에 포함된 폴리에스테르 수지는 THF(Tetrahydrofuran) 용매에 대한 불용분 함량이 0.1 내지 20중량%인 것이 바람직하며, 0.3 내지 10중량%인 것이 더욱 바람직하며, 0.5 내지 5중량%인 것이 가장 바람직하다. 상기 THF 용매에 대한 불용분 함량이 20중량%를 초과하는 경우에는 불용분에 의한 용액 점도 상승이 크다는 단점이 있으며, 0.1중량% 미만인 경우에는 고온 정착성이 떨어진다는 단점이 있다.
- [23] 상기 토너 입자의 원형도는 0.92 내지 0.99인 것이 바람직하다. 원형도가 0.99를 초과하는 경우에는 클리닝 단계에서 감광제 드럼 위에 잔류 토너가 발생하여 기기 작동에 문제를 일으킬 수 있으며, 0.92 미만인 경우에는 전사율이 저하되어 토너 소비량이 많아질 수 있다. 상기 토너 입자에 포함하는 착색제는 안료 그 자체로서 사용될 수도 있고 안료가 수지 내에 분산된 안료 마스터배치 형태로 사용될 수도 있다.
- [24] 상기 안료는 상업적으로 흔히 사용되는 안료인 블랙 안료, 시안 안료, 마젠타 안료, 옐로우 안료 및 이들의 혼합물 중에서 적절히 선택되어 사용될 수 있다.
- [25] 상기 착색제의 함량은 토너를 착색하여 현상에 의해 가시화상을 형성하기에 충분한 정도이면 되는데, 예컨대 상기 결착 수지 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 20 중량부인 것이 바람직하다.
- [26] 한편, 첨가제로는 왁스와 같은 이형제, 대전제어제 등이 사용될 수 있다.
- [27] 대전제어제로는 부대전성 대전제어제 및 정대전성 대전제어제가 모두 사용될 수 있으며, 부대전성 대전제어제로는 유기 금속 착체 또는 킬레이트 화합물; 금속 함유 살리실산 화합물; 및 방향족 히드록시카르복실산과 방향족 디카르복실산의 유기 금속 착체가 사용될 수 있으며, 공지의 것이면 특별히 제한되지는 않는다. 또한, 정대전성 대전제어제로서는 니그로신과 그의 지방산 금속염 등으로 개질된 생성물, 4급 암모늄염을 포함하는 오늄염 등이 단독으로, 또는 2 종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다. 이러한 대전제어제는 정전기력에 의해 토너를 안정적이고 빠른 속도로 대전시켜, 상기 토너를 현상롤러 위에 안정되게 지지시킨다.
- [28] 토너에 포함되는 대전제어제의 함량은 일반적으로 전체 토너 조성물 100 중량부에 대해서 0.1중량부 내지 10중량부의 범위 이내이다. 본 명세서에서 전체

토너 조성물이라 함은 결착 수지, 착색제 및 첨가제 뿐 아니라 외첨제를 포함한 토너 성분 전체를 의미한다.

- [29] 왁스는 토너화상의 정착성을 향상시킬 수 있는 것으로서, 저분자량 폴리프로필렌, 저분자량 폴리에틸렌 등의 폴리알킬렌 왁스, 에스테르 왁스, 카르나우바(carnauba) 왁스, 파라핀 왁스 등이 사용될 수 있다. 토너에 포함되는 왁스의 함량은 일반적으로 전체 토너 조성물의 100중량부에 대해서 0.1중량부 내지 30중량부의 범위 이내이다. 상기 왁스의 함량이 0.1중량부 미만인 경우에는 오일을 사용하지 않고 토너 입자를 정착시킬 수 있는 오일리스(oiless) 정착을 실현하기가 어려워서 바람직하지 않고, 30중량부를 초과할 경우에는 보관시 토너의 뭉침 현상이 유발될 수 있어서 바람직하지 않다.
- [30] 또한, 상기 첨가제는 외첨제를 더 포함할 수 있다. 외첨제는 토너의 유동성을 향상시키거나 대전특성을 조절하기 위한 것으로서, 대입경 실리카, 소입경 실리카, 및 폴리머 비즈를 포함한다.
- [31] 본 발명의 구현에 따른 토너 입자는 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 즉, 당해 기술 분야에서 사용하는 방법으로서 상기 물성을 가지는 토너 입자를 제조할 수 있는 방법이라면 특별히 한정되지 않는다.
- [32] 예를 들어 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다. 먼저 상온에서 반응기에 극성 용매, 유기 용매 및 계면활성제를 투입하고, 이들을 교반하여 극성 용매에 유기용매가 분산된 상태인 용매 에멀전을 제조한다. 다음으로, 상기 용매 에멀전에 결착 수지, 착색제, 이형제(왁스), 전하조절제 등을 포함하는 토너 구성 성분을 첨가하여, 토너 구성 성분을 유기 용매에 용해시킨다. 이어서, 상기 토너 구성 성분을 포함하는 용매 에멀전을 가열하여 유기용매를 제거한 다음 토너 입자를 회수한다.
- [33] 본 발명의 다른 측면에 따르면 상기 토너 입자와 자성 캐리어를 포함하는 정전하상 현상제가 제공된다. 상기 자성 캐리어는 바람직하게는 표면이 절연물질로 피복된 캐리어이다. 보다 구체적으로, 상기 캐리어는 일반적인 2성분 현상 방식에 사용되는 캐리어로서, 절연물질로 피복된 페라이트, 절연물질로 피복된 마그네타이트, 절연물질로 피복된 철 분말 또는 이들의 혼합물 등이 바람직하다. 절연물질로 피복된 페라이트 또는 마그네타이트가 특히 바람직하다.
- [34] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면 상기 토너 입자를 사용하는 전자사진용 화상형성방법이 제공된다.
- [35] 구체적으로는, 정전 잠상이 형성된 감광체 표면에 상기 토너 또는 상기 정전하상 현상제를 부착시켜 토너 화상을 형성하고, 상기 토너 화상을 전사재에 전사하는 공정을 포함하는 화상형성방법이 제공된다.
- [36] 본 발명에 따른 토너 또는 정전하상 현상제는 전자사진용 화상형성장치에 사용되며, 여기서, 전자사진방식의 화상형성장치란 레이저 프린터, 복사기, 팩시밀리 등을 의미한다.

- [37] 이하, 바람직한 실시예들을 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명이 이러한 실시예들에 한정되는 것은 아니다.
- [38] 부피평균입경 측정
- [39] 쿨터 멀티사이저(Coulter Multisizer 3)로 측정하였다. 상기 쿨터 멀티사이저에 있어서 애퍼처(aperture)는 100 μ m를 이용하였고, 전해액인 ISOTON-II(Beckman Coulter사) 50~100ml에 계면활성제를 적정량 첨가하고, 여기에 측정 시료 10~15mg을 첨가한 후 초음파 분산기에 5분간 분산처리함으로써 시료를 제조하였다.
- [40] 80% 스펜값
- [41] 80% 스펜값은 입도 분포를 규정하는 지수로서, 부피를 기준으로 10%에 해당되는 입경, 즉 입경을 측정하여 작은 입자부터 부피를 누적할 경우 총부피의 10%에 해당하는 입경을 d10, 50%에 해당되는 입경을 d50, 90%에 해당되는 입경을 d90으로 정의하고, 입자 크기 분포도에서 상기 값들을 구하고 하기 수학적 식 1에 의해 그 값을 구하였다.
- [42] [수학적 식 1]
- [43] 80% 스펜값 = (d90-d10)/d50
- [44] 여기서, 80% 스펜값이 작을수록 좁은 입자 분포를 나타내고, 클수록 넓은 입자분포를 나타낸다.
- [45] 원형도(circularity) 측정
- [46] FPIA-3000(Sysmex사 제품, 일본 소재)을 이용하여 측정하였다. FPIA-3000을 이용한 원형도 측정에 있어서 측정 시료의 제조는 증류수 50~100ml에 계면활성제를 적정량 첨가하고, 여기에 토너 입자 10~20mg을 첨가한 후 초음파 분산기에서 1분간 분산처리함으로써 이루어졌다.
- [47] 원형도는 하기 수학적 식 2에 의해 FPIA-3000에서 자동으로 구해진다.
- [48] [수학적 식 2]
- [49] 원형도(circularity) = $\{2 \times (\text{면적} \times \pi)^{1/2}\} / (\text{페리미터})$
- [50] 상기 식에서, 면적(area)은 투영된 토너의 면적을 의미하고, 페리미터(perimeter)는 투영된 토너의 면적과 동일한 면적을 가지는 원의 둘레 길이를 의미한다. 이 값은 0~1의 값을 가질 수 있으며, 1에 가까울수록 구형을 의미하게 된다.
- [51] 유리전이온도(Tg, °C) 측정
- [52] 시차주사열량계(Netzsch사 제품)를 사용하여, 시료를 10°C/분의 가열 속도로 20°C에서 200°C까지 승온시킨후, 20°C/분의 냉각 속도로 10°C까지 급냉시킨 다음, 다시 10°C/분의 가열 속도로 승온시켜 측정하였다.
- [53] 산가 측정
- [54] 산가(mgKOH/g)는 수지를 디클로로메탄에 용해시킨 후 냉각시켜, 0.1N KOH 메틸알코올 용액으로 적정하여 측정하였다.
- [55] 분자량 측정

- [56] 분자량은 겔 침투 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, Waters Alliance GPC 2000 systems)로 측정하였다. 사용된 용매는 THF(Tetrahydrofuran)였고, 표준 폴리스티렌으로 분자량의 검정선을 작성하여 측정하였다.
- [57] 테트라하이드로퓨란(THF) 불용분 함량 측정
- [58] 테트라하이드로퓨란 불용분 함량은 수지를 테트라하이드로퓨란에 용해한 다음 완전히 용해되지 않고 겔 상태로 남아있는 수지의 함량을 구하여 측정하였다.
- [59]
- [60] 제조예 1: 폴리에스테르 수지(1)의 합성
- [61] 교반기, 질소 가스 도입구, 온도계 및 냉각기가 설치된 3L 반응기를 열매체인 오일조내에 설치하였다. 이렇게 설치된 반응기 내에 테레프탈산 50g, 이소프탈산 47g, 1,2-프로필렌글리콜 80g, 트리멜리트산 3g을 투입하고, 촉매로서 디부틸주석옥사이드를 단량체 전체 무게에 대해 500ppm 투입하였다. 반응기 교반속도를 150rpm으로 교반하면서 온도를 150°C까지 가온하였다. 6시간동안 반응을 진행하고 220°C까지 온도를 가온하고 부반응물의 제거를 위해 반응기를 0.1torr로 감압하고 동일 압력조건에서 15시간 동안 진행하고 반응을 완료하였다.
- [62]
- [63] 제조예 2: 폴리에스테르 수지(2)의 합성
- [64] 교반기, 온도계, 콘덴서 및 질소주입구가 설치된 3L 반응기를 오일조 내에 설치하였다. 상기 반응기에 디메틸 테레프탈레이트 137g, 디메틸 이소프탈레이트 55g, 디메틸 5-술폰이소프탈레이트나트륨염 0.15g, 1,2-프로필렌글리콜 175g 및 트리멜리트산 4.0g을 각각 투입하였다. 이어서, 중합 촉매로서 테트라부틸타타네이트를 상기 단량체 총 중량에 대하여 500ppm의 양으로 투입하였다. 이어서, 반응기의 교반속도를 100rpm으로 유지하면서 온도를 150°C까지 증가시켰다. 이후, 약 5시간 동안 반응을 진행시켰다. 상기 에스테르 반응의 부산물인 메탄올이 더 이상 콘덴서에서 얻어지지 않으면, 반응 온도를 다시 220°C까지 증가시키고 반응기의 압력을 0.1torr로 감압하여 15시간 동안 추가적으로 반응시켜 반응을 완료하였다.
- [65]
- [66] 제조예 3: 폴리에스테르 수지(3) 합성
- [67] 교반기, 온도계, 콘덴서 및 질소 주입구가 설치된 3L 반응기를 오일조내에 설치하였다. 상기반응기에 디메틸 테레프탈레이트 97g, 디메틸이소프탈레이트 96g, 디메틸 5-술폰이소프탈레이트나트륨염 0.15g, 1,2-프로필렌 글리콜 175g 및 트리멜리트산 4.0g을 각각 투입하였다. 이어서, 중합 촉매로서 테트라부틸타타네이트를 단량체 총 중량에 대하여 500ppm의 양으로 투입하였다. 이어서, 반응기의 교반 속도를 100rpm으로 유지하면서 온도를

150°C까지 상승시켰다. 이 후, 약 5시간동안 반응을 진행시켰다. 상기 에스테르 반응의 부산물인 메탄올이 더 이상 콘텐서에서 얻어지지 않으면, 반응온도를 다시 220°C까지 올리고 반응기의 압력을 0.1torr로 감압하여 15시간 동안 추가적으로 반응시켜 폴리에스테르 수지(3)를 얻었다.

[68]

[69] 상기 제조예에서 얻어진 폴리에스테르 수지의 유리전이온도, 산가 및 수평균입경을 하기 측정방법에 따라 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[70] 표 1

	유리전이온도(Tg)	THF 불용분함량	산가(mgKOH/g)	PDI	중량평균분자량
제조예1	65°C	2중량%	16	3.5	15750
제조예2	63°C	1.5중량%	12	4.5	9000
제조예3	80°C	7.5중량%	5	5.3	120000

[71] 제조예 4: 시안 안료 마스터배치(1)의 제조

[72] 제조예 1에서 합성한 폴리에스테르 수지(1) 800g와 블루 안료(C.I. 피그먼트 블루 15:3, 색 지수(CI) no. 74160, 일본잉크사(DIC) 제품)를 중량 기준으로 6:4로 혼합한 후, 에틸아세테이트를 400g 첨가하고 약 60°C로 승온시킨 다음, 반죽기로 교반하면서 혼합시켰다. 이어서, 상기 혼합물을 진공 장치가 연결된 이축 압출기를 이용하여 50rpm의 속도로 혼합하면서 용매인 에틸아세테이트를 제거함으로써 시안안료 마스터배치(1)를 얻었다.

[73]

[74] 실시예 1: 시안 토너의 제조

[75] 콘텐서, 온도계 및 임펠러형 교반기를 장착한 가압 가능한 1L 반응기에 증류수 400g, 폴리비닐알코올 (P-24; DC Chemical Co. 제품, 한국 서울소재) 10g, 중성계면활성제 (tween 20, Aldrich Chemical Company 제품, 위스콘신주 밀워키 소재) 7g, 및 음이온성 계면활성제인 소듐도데실설페이트 (Junsei Chemical Company 제품, 일본 동경소재) 4.2g을 넣고, 폴리에스테르 수지(1)의 산가에 등량이 되도록 분산안정제 1N 수산화나트륨 용액 30ml를 투입하고, 70°C의 온도에서 500rpm의 속도로 교반하여 고형분을 완전히 용해시켰다. 상기 수용액에 메틸에틸케톤 (Aldrich Chemical Company 제품, 위스콘신주 밀워키소재) 100g을 혼합하여 유백색의 용매 에멀전을 얻었다.

[76] 다음에, 상기 반응기에 카르나우바 왁스(SX-70; max Chemical 제품, 한국 대전소재) 5g, 제조예 1에서 제조한 폴리에스테르 수지(1) 85g, 제조예 3에서 제조한 시안 안료 마스터배치(1) 15g 및 전하조절제 2g(N-23; HB Dinglong사 제품, 중국 Hubei 소재)을 순차적으로 투입하였다. 이때, 상기 폴리에스테르

수지(1)는 약 1mm의 크기로 분쇄하여 사용하였다.

- [77] 상기 내용물을 1000rpm으로 교반하면서 혼합물을 형성한 다음, 환류 상태에서 72°C로 가열하여 3시간 동안 교반시켜 에멀전을 얻었다. 교반 후, 반응기 바닥에 존재한 수지가 완전히 용해되어 안정한 에멀전이 얻어진 것을 확인하였다.
- [78] 이어서, 상기 에멀전의 교반 속도를 300rpm으로 감속하고 반응기내의 온도를 90°C로 가열하면서 100mmHg의 부분감압상태에서 유기 용매인 메틸에틸케톤을 제거하였다.
- [79] 4시간 경과후, 제거된 메틸에틸케톤의 양을 확인하여, 첨가된 메틸에틸케톤이 모두 제거된 것을 확인한 후, 상기 에멀전을 25°C로 냉각시켰다.
- [80] 이어서, 통상의 여과 장치를 사용하여 에멀전으로부터 토너 입자를 분리시켰다. 필터케이크를 증류수에 재분산하고 4회 재여과하여 필터케이크에 포함되어 있던 계면활성제와 증점제를 모두 제거하는 세척 공정을 반복하였다.
- [81] 재여과된 토너 입자를 40°C의 진공 오븐에서 하룻밤동안 건조시켜 건조된 토너 입자를 얻었다. 얻어진 토너 입자를 분석한 결과, 폴리에스테르 수지 87.9중량%, 착색안료 5.6중량%, 카르나우바 왁스 4.6중량% 및 전하조절제 1.9중량%를 포함하는 것으로 나타났다.

[82]

[83] 실시예 2 : 시안 토너의 제조

- [84] 콘텐서, 온도계 및 임펠러형 교반기를 장착한 가압가능한 1L 반응기에 제조예 1에서 제조된 폴리에스테르 수지(1) 85g, 제조예 3에서 제조한 시안 안료마스터 배치(1) 15g, 전하조절제 2g(N-23; HB Dinglong사 제품, 중국 Hubei 소재), 카르나우바 왁스(SX-70; max Chemical 제품, 한국 대전소재) 5g 및 메틸에틸케톤(Aldrich Chemical Company 제품, 위스콘신주 밀워키소재) 300g을 순차적으로 투입하였다. 상기 내용물을 600rpm으로 교반하면서 NaOH 수용액 50ml를 투입하고 환류 상태에서 80°C의 온도로 5시간 동안 혼합하였다. 이 혼합물이 충분한 유동성을 갖는 것을 확인한 후, 추가로 2시간 동안 500rpm에서 혼합하였다.
- [85] 한편, 콘텐서, 온도계 및 임펠러형 교반기를 장착한 가압 가능한 3L 반응기에 증류수 800g, 중성 계면활성제 (tween 20, Aldrich Chemical Company 제품, 위스콘신주 밀워키소재) 10g 및 음이온성 계면활성제인 소듐도데실설페이트 (Aldrich Chemical Company 제품, 위스콘신주 밀워키소재) 2g을 투입하고, 85°C의 온도에서 600rpm의 속도로 1시간 동안 교반하였다. 여기에 상기 1L 반응기에서 준비한 토너 성분 혼합물을 투입하고 동일 온도에서 1시간 동안 1000rpm으로 교반하여 에멀전을 제조하였다. 이어서, 상기 반응기내의 온도를 90°C로 가열하면서 100mmHg의 부분감압 상태에서 유기 용매인 메틸에틸케톤을 제거하였다.
- [86] 4시간 경과 후, 제거된 메틸에틸케톤의 양을 확인하여, 첨가된 메틸에틸케톤이 모두 제거된 것을 확인하였다. 메틸에틸케톤이 완전히 제거된 에멀전에 포함된

입자의 부피평균입경을 측정한 결과 $0.4\mu\text{m}$ 이었다.

[87] 이어서, 상기 3L 반응기내의 온도를 45°C 로 냉각시키고, 염화 마그네슘 (MgCl_2) 10g을 증류수 50g에 녹여 천천히 반응기 내에 투입하고 30분에 걸쳐 80°C 까지 승온하고 5시간 후에 에멀전에 포함된 입자의 부피 평균 입경을 측정한 결과 $6.2\mu\text{m}$ 이었다.

[88] 이어서, 반응기에 증류수 500g을 투입하여 80°C 에서 8시간 동안 융합을 진행하고 냉각시켰다. 이어서, 통상의 여과장치를 사용하여 에멀전으로부터 토너 입자를 분리시켰다. 필터 케이크를 1N 염산수용액으로 세척한 다음 증류수에 재분산하고 4회 재여과하여 필터케이크에 포함되어 있던 계면활성제를 모두 제거하는 세척 공정을 반복하였다. 재여과된 토너 입자를 40°C 의 진공 오븐에서 5시간 동안 건조시켜 건조된 토너 입자를 얻었다.

[89]

[90] 비교예 1: 시안 토너의 제조

[91] 제조예 1에서 합성한 폴리에스테르 수지(1) 85g 대신에 제조예 3에서 합성한 폴리에스테르 수지(3) 85g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2과 동일한 방법으로 토너 입자를 제조하였다.

[92]

[93] 이하, 상기 제조예 및 실시예에서 제조한 폴리에스테르 수지 및 토너 입자들을 하기의 방법으로 평가하였다.

[94]

[95] 토너 입자의 부피평균입경, 80% 스펙값 및 원형도 측정

[96] 상기 실시예 1과 2 및 비교예 1에서 각각 제조한 시안 토너 입자의 부피평균입경, 80% 스펙값 및 원형도를 측정하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[97] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본원발명의 일 구현예에 따른 실시예 1 및 2의 토너 입자는 $10\mu\text{m}$ 이하의 부피평균입경, 0.9 이하의 80% 스펙값 및 0.99 이하의 원형도를 보여 주었다. 이에 반해, 비교예 1의 토너 입자는 상기 물성 범위를 벗어났다. 따라서, 본 발명의 일 구현예에 따른 토너 입자는 작은 부피평균입경과 좁은 크기분포를 가짐을 알 수 있다.

[98]

[99] 고온 보관 안정성 평가

[100] 50ml 샘플 병에 토너를 5g 칭량하고 온도 50°C , 80%의 습도의 챔버에서 24시간 보존했다. 보존한 샘플을 꺼내어 실온에서 방치한 후 응집 정도를 육안으로 확인하고, $100\mu\text{m}$ sieve로 체를 친 후에 위에 남은 양을 측정하여, 그 양이 10% 이상이면 ng, 10% 이하면 ok로 평가하였다.

[101]

[102] 정착 온도 범위 평가

[103] 상기 실시예 1 및 2 및 비교예 1에서 제조한 토너 입자 9.75g, 실리카(TG 810G;

Cabot사제품) 0.2g, 및 실리카(RX50; Degussa사 제품) 0.05g을 혼합하여 제조한 토너 입자를 사용하여 삼성 CLP-510프린터에서 30mm x 40mm 솔리드(Solid)상의 미정착 화상을 형성하였다. 이어서, 정착온도를 임의로 변경할 수 있도록 개조된 정착 시험기에서 정착롤러의 온도를 변화시켜가면서 상기 미정착 화상의 정착성을 평가하였다. 평가결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[104] 표 3

	고온 보관 안정성		정착 온도 범위(°C)
실시예 1	6%	ok	140 ~ 190
실시예 2	8%	ok	140 ~ 190
비교예 1	20%	ng	180 ~ 230

[105] 상기 실시예 1 및 2에 따른 방법으로 제조된 본원발명의 일 구현예에 따른 토너 입자들은 비교예 1의 토너입자에 비해 향상된 정착성 및 향상된 고온 보관 안정성을 보여주었다.

[106] 정착성에 있어서, 본원발명의 일 구현예에 따른 토너 입자는 비교예 1의 토너입자에 비해 상대적으로 넓은 온도 범위에서 정착이 가능하다.

[107] 대전성 평가

[108] 상기 실시예 1과 2 및 비교예 1에서 제조한 토너 입자 9.75g, 실리카(TG 810G; Cabot사제품) 0.2g, 실리카(RX50; Degussa사 제품) 0.05g을 혼합하여 제조한 토너 입자를 사용하여 대전성 측정 장치 q/m meter(EPPING社, 독일)를 이용하여 대전성을 측정하였다. 캐리어(100 μ m, 일본화상학회) 9.3g과 상기 실리카와 혼합한 토너 0.7g을 Turblar mixer(WAB社, 스위스)를 이용하여 혼합하였다. 이 중 1g을 취하여 고온 고습 조건과 상온 상습 조건에서 q/m meter에 넣어 90 초동안 대전량과 캐리어와 토너의 분리도를 측정하였고 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[109] 표 4

	고온 고습(30°C/80%)		상온 상습 (25°C/55%)	
	대전량 uq/g	분리도%	대전량 uq/g	분리도%
실시예 1	-38.7	6.84	-40.6	6.93
실시예 2	-36.9	6.72	-38.7	6.83
비교예 1	-10.6	3.50	-12.2	4.53

[110] 분리도는 대전량 측정 중에 캐리어와 토너의 분리 정도를 나타내며, 투입한 캐리어와 토너의 혼합 시의 혼합 비율과 같게 나타나는 것이 중요하다. 또한 고온 고습 환경과 상온 상습 환경에서 측정한 대전량 값이 일정하게 나타내는 것이 우수한 토너를 나타낸다. 따라서 상기 표에서 보듯이 본 발명에 따른

토너는 보존성이 우수함을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 결착 수지 및 착색제를 포함하고, 부피평균 입경이 2 내지 10 μ m, 80% 스펜값이 0.9 이하인 토너 입자로서, 상기 결착 수지는 중량평균분자량이 6,000 내지 100,000, 유리전이온도가 55 내지 70°C, 다분산지수가 3 내지 25인, 술폰산기-비함유 폴리에스테르 수지인 토너 입자.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지의 테트라하이드로퓨란 불용분 함량이 0.1 내지 20중량%인 것을 특징으로 하는 토너 입자.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 토너 입자의 원형도가 0.92 내지 0.99인 것을 특징으로 하는 토너 입자.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지의 산가가 4 내지 20mgKOH/g인 것을 특징으로 하는 토너 입자.
- [청구항 5] 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 토너 입자; 및 캐리어를 포함하는 정전하상 현상제.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서, 상기 캐리어가 절연물질로 피복된 페라이트, 절연물질로 피복된 마그네타이트 및 절연물질로 피복된 철분말로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 정전하상 현상제.
- [청구항 7] 정전 잠상이 형성된 감광체 표면에 토너를 부착시켜 토너 화상을 형성하고, 상기 토너 화상을 전사재에 전사하는 공정을 포함하는 전자사진용 화상형성방법에서, 상기 토너로서 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 토너 입자를 사용하는 것을 특징으로 하는 전자사진용 화상형성방법.