



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0079518
(43) 공개일자 2013년07월10일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>G03G 9/08</i> (2006.01) <i>B65D 83/06</i> (2006.01) <i>C08G 63/91</i> (2006.01) <i>G03G 9/087</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-7007997 (22) 출원일자(국제) 2011년08월18일 심사청구일자 2013년03월29일 (85) 번역문제출일자 2013년03월29일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/069094 (87) 국제공개번호 WO 2012/029611 국제공개일자 2012년03월08일 (30) 우선권주장 JP-P-2010-194185 2010년08월31일 일본(JP) JP-P-2011-164467 2011년07월27일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인 가부시카이가이샤 리코 일본 도쿄도 오다꾸 나가마고메 1쵸메 3-6 (72) 발명자 야마시타 히로시 일본 1438555 도쿄도 오다꾸 나가마고메 1-3-6 가 부시키가이샤 리코 나이 시라수 유이치 일본 1438555 도쿄도 오다꾸 나가마고메 1-3-6 가 부시키가이샤 리코 나이 (뒷면에 계속) (74) 대리인 송승필, 강승욱</p> |
|--|---|

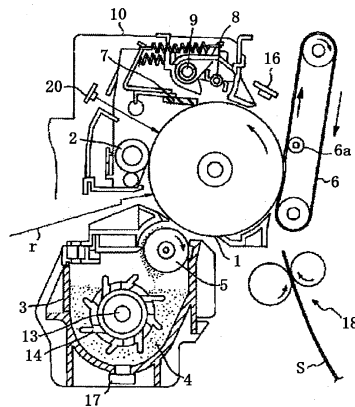
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 토너, 토너의 제조 방법 및 화상 형성 방법

(57) 요약

에스테르 결합을 함유하는 결합 수지, 및 이형제를 포함하는 토너로서, 상기 이형제는 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물 및 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물을 포함하고, 상기 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 탄소 원자 수는 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 그것과 상이하며, 상기 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양이 가장 많고 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양이 두 번째로 많거나 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양과 동일하며, 상기 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양은 이형제에 대하여 30 질량% 이상 50 질량% 미만이고, 상기 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양은 이형제에 대하여 10 질량% 이상 50 질량% 미만인 토너.

대표도 - 도1



(72) 발명자

무라야마 도모키

일본 9891695 미야기켄 시바타군 시바타마치 오아
자 나카노묘 아자 신메이도 3-1 토호쿠 리코 가부
시키키가이샤 나이

와타나베 마사키

일본 1438555 도쿄도 오다꾸 나가마고메 1-3-6 가
부시키키가이샤 리코 나이

특허청구의 범위

청구항 1

에스테르 결합을 갖는 결착 수지, 및

이형제

를 포함하는 토너로서,

상기 이형제는 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물 및 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물을 포함하고,

상기 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 탄소 원자 수는 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 탄소 원자 수와 상이하며,

상기 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양이 이형제 중 가장 많고 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양이 이형제 중 두 번째로 많거나 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양과 동일하며,

상기 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양은 이형제에 대하여 30 질량% 이상 50 질량% 미만이고,

상기 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양은 이형제에 대하여 10 질량% 이상 50 질량% 미만인 토너.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 탄소 원자 수와 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 탄소 원자 수 간의 차이는 절대치로 1 ~ 12인 토너.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물과 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 총량은 이형제에 대하여 90 질량% 이상인 토너.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 이형제가 제3 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물을 추가로 포함하고, 그 양이 이형제 중 세 번째로 많거나 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양과 동일하며, 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물, 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물 및 제3 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 총량이 이형제에 대하여 95 질량% 이상인 토너.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 각각 결착 수지 및 이형제를 함유하는 모체 입자를 포함하는 토너로서, 상기 모체 입자는 부피 평균 입경(Dv)이 3.0 μm 이상 6.0 μm 미만인 토너.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 이형제의 양은 모체 입자에 대하여 1 질량% ~ 20 질량%인 토너.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 에스테르 결합을 갖는 결착 수지는 변성 폴리에스테르를 함유하는 토너.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 에스테르 결합을 갖는 결착 수지는 결정성 폴리에스테르를 함유하는 토너.

청구항 9

이형제 및, 에스테르 결합을 갖는 결착 수지와 에스테르 결합을 갖는 결착 수지 전구체 중 적어도 하나를 유기

용매에 용해 또는 분산시켜 토너 재료액을 제조하는 단계,
 상기 토너 재료액을 수성 매체에 유화 또는 분산시켜 에멀션 또는 분산액을 제조하는 단계, 및
 상기 에멀션 또는 분산액으로부터 유기 용매를 제거하여 모체 입자를 형성시키는 단계
 를 포함하는, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 토너를 제조하는 방법.

청구항 10

화상 담지체의 표면을 하전하는 단계,
 하전된 화상 담지체의 표면을 노광시켜 화상 담지체 상에 정전 잠상을 형성시키는 단계,
 화상 담지체 상에 형성된 정전 잠상을, 토너를 함유하는 현상제로 현상하여 화상 담지체 상에 토너 화상을 형성
 시키는 단계,
 토너 화상을 기록 매체 상에 전사하는 단계, 및
 전사된 토너 화상을 기록 매체 상에 정착시키는 단계
 를 포함하는 화상 형성 방법으로서,
 상기 토너는 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 토너인 화상 형성 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 토너, 토너의 제조 방법 및 화상 형성 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 예를 들어 전자 사진, 정전 기록 및 정전 인쇄에서 사용되는 현상제는, 현상 단계에서, 정전 화상이 형성된 화
 상 담지체에 부착되고; 이어서, 전사 단계에서, 화상 담지체로부터 기록 매체(예컨대, 기록 용지 시트) 상에 전
 사된 다음; 정착 단계에서, 기록 매체의 표면에 정착된다. 공지되어 있는 바와 같이, 화상 담지체 상에 형성된
 정전 화상을 현상하는 이러한 현상제들은, 캐리어와 토너로 구성된 2성분 현상제 및 캐리어를 필요로 하지 않는
 1성분 현상제(자성 또는 비자성 토너)로 크게 분류된다.

[0003] 종래에, 전자 사진, 정전 기록, 정전 인쇄 등에 사용되는 건식 토너는, 토너 결합제(예를 들어 스티렌 수지 및
 폴리에스테르) 및 착색제의 용융-혼련(melt-kneaded) 생성물을 미분쇄하여 제조하였다.

[0004] 고품질, 고해상도 화상을 얻기 위해, 토너 입자의 입경을 작게 제조함에 의한 개량을 해왔다. 그러나, 혼련, 분
 쇄법을 이용하는, 통상적으로 이용되는 제조 방법으로 얻은 토너 입자는 무정형이다. 따라서, 현상 장치 내에서
 캐리어와의 교반으로 인해 또는, 토너가 1성분 현상제로 사용되는 경우에 현상 롤러, 토너-공급 롤러, 층 두께-
 조절 블레이드, 마찰 하전 블레이드 등과의 접촉 응력으로 인해, 토너 입자가 더 분쇄되어 초미립자가
 형성되고; 토너 표면에 포매된 유동화제로 인해 화상 품질이 감소하는, 바람직하지 않은 현상이 발생한다.
 또한, 이들의 무정형 형상으로 인해, 분말로서의 토너 입자의 유동성이 불량해져 다량의 유동화제가 필요하며,
 또한 토너 병(bottle)의 토너 입자 충전률이 낮아 소형화에 장애가 된다. 따라서, 현재는, 입경이 작은 이러한
 토너 입자의 장점이 드러나지 않고 있다. 즉, 분쇄법으로 작게 제조할 수 있는 입경에는 한계가 있으며, 이 분
 쇄법으로는 보다 작은 입경을 갖는 토너 입자를 제조할 수 없다. 게다가, 분쇄된 토너 입자의 무정형 형상으로
 인한 불량한 전사성은 전사된 화상에 화상 손실을 유발하며, 이 화상 손실을 보충하기 위해 다량의 토너의 소모
 를 필요로 한다.

[0005] 이의 관점에서, 전사 효율을 더 높여 화상 손실이 없는 고품질 화상을 얻고 소모되는 토너의 양을 감소시켜 운
 용 비용을 줄이고자 하는 요구가 증가하였다. 달리 말하자면, 전사 효율이 상당히 높을 경우에는, 화상 담지체
 및 기록 매체로부터 미전사 토너를 제거하기 위해 클리닝 유닛을 사용할 필요가 없다. 결과적으로, 장치의 소형
 화, 비용 감소, 및 토너의 낭비 없음의 이점도 얻는다.

[0006] 이러한 무정형 형상에 의해 야기되는 문제들을 해결하기 위해 구형 토너의 다양한 제조 방법이 제안되어 왔다.
 그러나, 구형 토너 입자는 자신의 표면을 외부의 모든 방향으로 노출하며, 캐리어 및 하전 부재, 예컨대 하전

블레이드와 쉽게 접촉하게 된다. 결과적으로, 구형 토너 입자는 오염으로 인해 시간 경과에 따라 하전성(chargeability)이 감소되며, 배경부가 토너로 얼룩지고, 토너 비산(scattering)이 발생한다.

- [0007] 이 문제들을 해결하기 위한 방법으로서, 특허 문헌 1에는, 토너 재료를 휘발성 용매, 예컨대 비등점이 낮은 유기 용매에 분산 또는 용해시키는 단계; 생성된 분산액 또는 용액의 액적을 분산제의 존재 하에 수성 매체에 유화 또는 형성시키는 단계; 및 휘발성 용매를 제거하여 토너를 제조하는 단계를 포함하는 방법이 제안되어 있다. 이 제안된 기술은, 부피 수축을 수반하는, 이른바 중합체 용해 현탁법으로 토너를 제조한다. 액적의 부피는 휘발성 용매를 제거하는 단계에서 수축된다. 분산제로, 수성 매체에 용해되지 않는 고체 미립자 분산제를 사용할 경우, 무정형 입자만이 제조되며, 이는 문제가 있다. 또한, 생산성을 높이기 위해 용매의 고형분 함량을 증가시킬 경우, 분산상(dispersion phase)의 점도가 증가하여, 수득한 입자가 큰 입경을 갖게 되며 그의 분포도 넓다. 그에 반해, 사용하는 수지의 분자량을 감소시켜 분산상의 점도를 감소시키는 경우, 정착성[특히, 고온 오프셋 내성(hot offset resistance)]이 충분히 유지되지 못한다.
- [0008] 또한, 특허 문헌 2에는, 토너 재료를 유기 용매에 용해 또는 분산시키는 단계; 생성된 혼합물을 응집시키기 위해 수성 매체에 유화 또는 분산시키는 단계; 및 유기 용매를 제거하여 토너를 형성하는 단계를 포함하는 방법과, 토너 재료를 용융-혼련시키는 단계; 용융-혼련된 생성물을 유기 용매에 용해 또는 분산시키는 단계; 생성된 용액 또는 분산액을 수성 매체에 유화 또는 분산시키는 단계; 및 유기 용매를 제거하여 토너를 형성하는 단계를 포함하는 방법이 제안되어 있다. 이 제안된 기술로, 수지의 상분리를 방지하고, 토너 성분의 분산성을 개선하며, 토너 입자 내의 수지의 재응집과 분리를 방지할 수 있고, 적합한 하전성 및 이형성(releaseability)을 나타내는 토너를 제조할 수 있다. 그러나, 이 기술은 캐리어 및 하전 부재, 예컨대 하전 블레이드에 대한 오염을 충분히 방지하지 못한다.
- [0009] 또한, 특허 문헌 3에는, 활성 수소기 함유 예비중합체와, 분자 내에 활성 수소기와 반응하는 작용기를 2개 이상 갖는 화합물을 수성 매체에서 반응시켜 토너 입자를 형성하는 것을 포함하는 방법이 제안되어 있다. 이 제안된 기술은, 중합체 용해 현탁법에서 저분자량 수지를 사용하여 분산상의 점도를 감소시킴으로써 유화를 촉진하며, 입자 내에서 중합 반응을 실시하여 그의 정착성을 향상시킨다. 그러나, 이 제안된 기술은 하전 부재 등에 대한 토너의 오염을 충분히 고려하지 않는다. 예를 들어, 이 기술은 입자의 형상을 제어하지 않아, 캐리어 및 하전 부재, 예컨대 하전 블레이드에 대한 오염을 방지하지 않는다.
- [0010] 또한, 특허 문헌 4에는, 정착보조제의 역할을 하는 폴리에스테르, 착색제, 이형제 및 지방산 아마이드 화합물을 함유하는 토너가 제안되어 있다. 이 문헌에는 이 제안된 기술로 제조된 토너가 저온 정착성 및 고온에서의 오프셋 내성이 우수하며, 정착 장치 및 화상에 대한 오염도 방지한다고 기술되어 있다. 그러나, 상기 토너가 충분한 특성을 갖는다고 말할 수 없다.
- [0011] 또한, 특허 문헌 5에는, 고온 오프셋 내성, 저온 정착성 및 블로킹 내성을 향상시키고 OHP에서 양호한 투명성을 얻기 위해, 탄소 원자 수가 동일한 에스테르 화합물들(즉, 가장 많이 함유된 에스테르 화합물이 오직 1종의 에스테르 화합물임)을 50 질량% ~ 95 질량%의 양으로 함유하는 에스테르 왁스를 함유하는 결착 수지를 포함하는 정전 현상 토너가 제안되어 있다. 이 제안된 정전 현상 토너는 탄소 원자 수가 동일한 에스테르 화합물들을 다량 함유하므로, 융점이 분명(sharp)하고 특정 온도에서 정착성이 탁월하다. 그러나, 이 정전 현상 토너는 전자 사진 장치와 같은 장치 내의 정착 온도의 변화에 대응하기 어렵다. 또한, 정전 현상 토너는 저온 정착성을 갖는 토너로 제조하기가 어렵다. 게다가, 정전 현상 토너는 전자 효율 및 장치 내의 오염의 측면에서 불충분하며, 이는 문제가 된다.
- [0012] 소비 전력을 감소시키기 위해, 토너의 용융 온도를 낮춰왔다. 그 결과로, 사용하는 이형제가 저온에서 완전히 용해되어야 한다. 소비 전력을 감소시키기 위해서는, 가열 매체(예를 들어, 롤러 또는 벨트)의 열용량을 증가시켜 그의 예열(warm-up) 시간을 단축시키고, 정착시에 가열 매체(예를 들어, 롤러 또는 벨트)의 표면 온도를 감소시키는 조치가 효과적이다. 그러나, 전원이 켜있을 시에는, 예열 시간이 짧을수록 가열 매체의 온도 변화가 크다. 또한, 가열 매체의 온도를 특정 저온에 유지하는 것은 연속 급지 시의 온도에 보다 큰 변화를 쉽게 초래한다. 따라서, 정착 온도의 변화에 대응하는 것; 즉, 넓은 정착 온도 범위를 갖는 것이 필요하다.
- [0013] 이 관점에서, 현재, 저온 정착성이 탁월하고, 정착 온도 범위가 넓으며, 높은 정착 온도에서도 이형성이 우수하고, 전자 효율이 탁월하며, 장치 내에서의 오염이 적은 토너; 이 토너의 제조 방법; 및 화상 형성 방법의 제공에 대한 요구가 커지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1: 일본 특허 출원 공개(JP-A) 제 07-152202호
- (특허문헌 0002) 특허 문헌 2: 일본 특허(JP-B) 제 4284005호
- (특허문헌 0003) 특허 문헌 3: JP-A 제 11-149179호
- (특허문헌 0004) 특허 문헌 4: JP-A 제 2010-2901호
- (특허문헌 0005) 특허 문헌 5: JP-B 제 3287733호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 전술한 기존의 문제들을 해결하고 하기의 목적을 달성하는 것을 목표로 한다. 구체적으로, 본 발명의 목적은: 저온 정착성이 탁월하고, 정착 온도 범위가 넓으며, 높은 정착 온도에서도 이형성이 우수하고, 전사 효율이 탁월하며, 장치 내에서의 오염이 적은 토너; 이 토너의 제조 방법; 및 화상 형성 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명자들은, 전술한 문제들을 해결하기 위해 집중적인 연구를 수행하였으며, 에스테르 결합을 함유하는 결합 수지 및 이형제를 포함하는 토너로서, 상기 이형제는 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물 및 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물을 포함하고, 상기 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 탄소 원자 수는 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 탄소 원자 수와 상이하며, 상기 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양이 가장 많고 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양이 두 번째로 많거나 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양과 동일하며, 상기 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양은 이형제에 대하여 30 질량% 이상 50 질량% 미만이고, 상기 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양은 이형제에 대하여 10 질량% 이상 50 질량% 미만인 토너가, 저온 정착성이 탁월하고, 정착 온도 범위가 넓으며, 높은 정착 온도에서도 이형성이 우수하고, 전사 효율이 탁월하며, 장치 내에서의 오염이 적음을 발견하였다. 본 발명은 이 발견을 기초로 하여 완수되었다.
- [0017] 본 발명은 본 발명자들에 의해 얻은 상기 발견을 기초로 한다. 문제의 해결 수단은 하기와 같다.
- [0018] <1> 에스테르 결합을 함유하는 결합 수지, 및
- [0019] 이형제
- [0020] 를 포함하는 토너로서,
- [0021] 상기 이형제는 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물 및 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물을 포함하고,
- [0022] 상기 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 탄소 원자 수는 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 탄소 원자 수와 상이하며,
- [0023] 상기 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양이 이형제 중 가장 많고 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양이 이형제 중 두 번째로 많거나 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양과 동일하며,
- [0024] 상기 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양은 이형제에 대하여 30 질량% 이상 50 질량% 미만이고,
- [0025] 상기 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양은 이형제에 대하여 10 질량% 이상 50 질량% 미만인 토너.
- [0026] <2> 이형제 및, 에스테르 결합을 함유하는 결합 수지와 에스테르 결합을 함유하는 결합 수지 전구체 중 적어도 하나를 유기 용매에 용해 또는 분산시켜 토너 재료액을 제조하는 단계,
- [0027] 상기 토너 재료액을 수성 매체에 유화 또는 분산시켜 에멀션 또는 분산액을 제조하는 단계, 및
- [0028] 상기 에멀션 또는 분산액으로부터 유기 용매를 제거하여 모체 입자를 형성시키는 단계
- [0029] 를 포함하는, <1>에 따른 토너를 제조하는 방법.

- [0030] <3> 화상 담지체의 표면을 하전하는 단계,
- [0031] 하전된 화상 담지체의 표면을 노광시켜 화상 담지체 상에 정전 잠상을 형성시키는 단계,
- [0032] 화상 담지체 상에 형성된 정전 잠상을, 토너를 함유하는 현상제로 현상하여 화상 담지체 상에 토너 화상을 형성시키는 단계,
- [0033] 토너 화상을 기록 매체 상에 전사하는 단계, 및
- [0034] 전사된 토너 화상을 기록 매체 상에 정착시키는 단계
- [0035] 를 포함하는 화상 형성 방법으로서,
- [0036] 상기 토너는 <1>에 따른 토너인 화상 형성 방법.

발명의 효과

- [0037] 본 발명은, 저온 정착성이 탁월하고, 정착 온도 범위가 넓으며, 높은 정착 온도에서도 이형성이 우수하고, 전사 효율이 탁월하며, 장치 내에서의 오염이 적은 토너; 이 토너의 제조 방법; 및 화상 형성 방법을 제공할 수 있다. 이들은 전술한 기존의 문제들을 해결할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명의 화상 형성 방법을 실시하는, 한 예시적인 화상 형성 장치의 개략적인 구성도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] (토너)
- [0040] 본 발명의 토너는 에스테르 결합을 함유하는 결합 수지(에스테르 결합 함유 결합 수지)와 이형제를 적어도 함유하며, 필요할 경우, 다른 성분들을 더 함유한다.
- [0041] 상기 토너는 모체 입자를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0042] <이형제>
- [0043] 이형제는 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물 및 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물을 함유하고, 상기 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 탄소 원자 수는 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 탄소 원자 수와 상이하며, 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양이 이형제 중 가장 많고 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양이 이형제 중 두 번째로 많거나 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양과 동일하다. 이형제는 제3 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물을 함유하는 것이 바람직하며, 필요할 경우, 다른 성분들을 더 함유한다.
- [0044] 알킬 모노에스테르 화합물은, 예를 들어, 장쇄 지방족 카르복실산 성분과 장쇄 지방족 알콜 성분 간의 에스테르화 반응을 통해 제조된다. 예를 들어, 비교적 고순도인 장쇄 지방족 카르복실산(예를 들어, 이의 알킬기가 약 15개 ~ 약 30개의 탄소 원자를 가짐)과 고순도 장쇄 지방족 알콜(예를 들어, 이의 알킬기가 약 16개 ~ 약 35개의 탄소 원자를 가짐) 간의 에스테르화는, 탄소 원자 수의 분포가 좁은 알킬 모노에스테르 화합물의 혼합물을 제공한다. 탄소 원자 수의 분포가 좁은 알킬 모노에스테르 화합물의 혼합물은 용점의 범위가 좁고 점도도 낮다. 이 혼합물은, 저온에서 증발되는 성분을 소량 함유하며, 가열될 경우 토너 입자로부터 쉽게 분리되므로, 이형성이 우수하다.
- [0045] 또한, 이형제에 소정량으로 함유된 2 이상의 알킬 모노에스테르 화합물들은, 이들의 분자 내의 알킬기의 탄소 원자의 총 개수에 따라 적당하게 상이한 극성을 갖는다. 따라서, 알킬 모노에스테르 화합물들의 한 성분은 토너 입자의 표층 근방에 존재하여 저온에서 이형성을 보장한다. 한편, 알킬 모노에스테르 화합물들의 다른 성분은 토너 입자의 내부(즉, 토너 입자의 중심부 근처)에 존재하며 토너 입자가 고온으로 가열되는 경우에 방출 가능하다. 이러한 분포된 알킬 모노에스테르 화합물은 넓은 온도 범위에서 정착시 이형성을 나타낼 수 있다. 또한, 이형제의 모든 성분이 토너 입자의 표층에 존재하진 않으므로, 이 이형제는 부재, 예컨대 하전 부재(예를 들어, 하전 블레이드) 및 캐리어를 덜 오염시킨다. 따라서, 본 발명의 토너의 사용은, 내구성이 탁월한 화상 형성을 실현한다.
- [0046] 또한, 토너 입자가, 수성 매체에서 유적을 유화시켜 제조하는 모체 입자를 함유하는 경우, 알킬 모노에스테르

화합물의 극성은, 이형제가 토너 입자 내에 함유(배치)되는 상태에 크게 영향을 준다. 여기서, 탄소 원자 수가 상이한 알킬 모노에스테르 화합물들이 함께 혼합되어 있으므로, 이들의 극성 분포가 이형제를 토너 입자 내에 적합하게 함유(배치)되도록 할 수 있다.

- [0047] 본 발명자들의 연구 결과로, 총 탄소수가 비교적 작은 알킬 모노에스테르 화합물은 토너 입자의 표면에 가깝게 존재하는 경향이 있는 반면, 총 탄소수가 비교적 큰 알킬 모노에스테르 화합물은 토너 입자의 내부(토너 입자의 중심부 근처)에 분산되는 경향이 있음을 발견하였다.
- [0048] -제1 및 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물-
- [0049] 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물은 이형제의 성분이며, 가장 많은 양으로 함유된다.
- [0050] 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물은 이형제의 다른 성분이며, 두 번째로 가장 많은 양 또는 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양과 동일한 양으로 함유된다.
- [0051] 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물 및 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 그 예로는 하기의 화학식 (I)로 표시되는 화합물이 있다:
- [0052] $Ra-COO-Rb \quad \dots (I)$
- [0053] 상기 화학식에서, Ra는 C15-C30 알킬기를 나타내고, Rb는 C1-C34 알킬기를 나타낸다.
- [0054] 이형제에 함유되는 알킬 모노에스테르 화합물의 추가의 예로는, 단작용성 장쇄 지방족 카르복실산과 단작용성 장쇄 지방족 알콜 간의 에스테르화 반응을 통해 합성된 에스테르 화합물이 있다.
- [0055] 단작용성 장쇄 지방족 카르복실산의 예로는 노나데칸산, 에이코산산, 헨에이코산산, 도코산산, 테트라코산산, 펜타코산산, 헥사코산산, 헵타코산산, 옥타코산산, 노나코산산, 트리아콘탄산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키텐산 및 베헨산이 있으며, 스테아르산, 베헨산 및 미리스트산이 바람직하다.
- [0056] 단작용성 장쇄 지방족 알콜의 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄-1-올, 펜탄-1-올, 헥산-1-올, 헵탄-1-올, 옥탄-1-올, 노난-1-올, 데칸-1-올, 에이코산-1-올(에이코산올), 미리스틸 알콜, 세틸 알콜, 팔미틸 알콜, 스테아릴 알콜, 아라키틸 알콜 및 베헤닐 알콜이 있으며, 스테아릴 알콜, 에이코산올 및 세틸 알콜이 바람직하다.
- [0057] 알킬 모노에스테르 화합물에서, 예를 들어, Ra는 C15-C30 직쇄형 알킬기(장쇄 지방족기)인 것이 바람직하고, C17-C21 직쇄형 알킬기(장쇄 지방족기)인 것이 더 바람직하다. 또한, Rb는 C14-C34 직쇄형 알킬기(장쇄 지방족기)인 것이 바람직하고, C14-C20 직쇄형 알킬기(장쇄 지방족기)인 것이 더 바람직하다.
- [0058] 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양은, 이형제에 대하여 30 질량% 이상 50 질량% 미만이며, 40 질량% 이상 50 질량% 미만인 것이 바람직하다. 그 양이 30 질량% 미만일 경우, 형성된 토너는 좁은 정착 온도 범위를 갖고, 높은 정착 온도에서 이형성이 저하된다. 또한, 토너의 전사 효율이 감소하여, 장치 내에 오염이 유발된다. 한편, 그 양이 50 질량% 이상일 경우, 형성된 토너는 높은 정착 온도에서 이형성이 저하된다. 또한, 토너의 전사 효율이 감소하여, 장치 내에 오염이 유발된다.
- [0059] 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양은, 이형제에 대하여 10 질량% 이상 50 질량% 미만이며, 40 질량% 이상 50 질량% 미만인 것이 바람직하다. 그 양이 10 질량% 미만인 경우, 형성된 토너는 장치 내의 정착 온도의 변화에 대응할 수 없으며, 장치 내 온도의 상한 및 하한에서의 이형성이 충분하지 않다.
- [0060] 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물과 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물 간의 탄소 원자 수의 차이는 절대치로 1 ~ 12인 것이 바람직하며, 2 ~ 8인 것이 더 바람직하고, 4 ~ 8인 것이 특히 바람직하다. 이들 간의 탄소 원자 수의 차이가 13 이상일 경우, 증가된 양의 성분이 특정 정착 온도 범위에서 증발되어, 잠재적으로 장치 내의 오염을 유발한다. 이들 간의 탄소 원자 수의 차이가 상기의 특히 바람직한 범위 내에 속할 경우, 형성된 토너는 최저 정착 온도, 정착 온도 범위, 높은 정착 온도에서의 이형성, 전사 효율 및 장치 내에서의 오염 내성이 모두 우수하며, 이는 유용하다.
- [0061] 또한, 장치 내 정착 온도는 특정 온도 범위(예를 들어, 설정 온도 $\pm 10^{\circ}C$ 의 좁은 온도 범위) 이내로 제어되므로, 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 탄소 원자 수가 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 그것보다 13 이상 작을 경우, 제어된 온도 범위 내에서 증발되는 이형제의 양이 증가될 수 있다(대부분의 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물이 증발됨).
- [0062] 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물과 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 총량은 특별히 한정되지 않

으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 그 총량은, 이형제에 대하여 60 질량% 이상인 것이 바람직하고, 80 질량% 이상인 것이 더 바람직하며, 90 질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 그 총량이 상기의 특히 바람직한 범위 내에 속할 경우, 형성된 토너가 소정의 이형성을 갖고 장치 내에서 오염을 덜 유발한다는 점에서 이롭다.

[0063] 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물 및 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 조합에 관해서는, C36 알킬 모노에스테르 화합물과 C38 알킬 모노에스테르 화합물의 조합, C36 알킬 모노에스테르 화합물과 C40 알킬 모노에스테르 화합물의 조합, C36 알킬 모노에스테르 화합물과 C42 알킬 모노에스테르 화합물의 조합, C38 알킬 모노에스테르 화합물과 C42 알킬 모노에스테르 화합물의 조합, C34 알킬 모노에스테르 화합물과 C42 알킬 모노에스테르 화합물의 조합 및 C30 알킬 모노에스테르 화합물과 C40 알킬 모노에스테르 화합물의 조합이 바람직하다.

[0064] -제3 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물-

[0065] 제3 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물은 이형제의 성분의 성분이며, 세 번째로 가장 많은 양 또는 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 양과 동일한 양으로 함유된다.

[0066] 제3 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물은, 예를 들어, 상기 화학식 (I)로 표시되는 화합물이다.

[0067] 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물, 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물 및 제3 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물의 총량은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 그 총량은, 이형제에 대하여 95 질량% 이상인 것이, 형성되는 토너가 소정의 이형성을 갖고 장치 내에서 오염을 덜 유발하므로 바람직하다.

[0068] 이형제는 주성분으로 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물 및 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물을 함유한다. 여기에, 정착성/이형성, 하전 부재에 대한 적은 오염 및 형성된 토너의 내구성이 충분한 수준으로 유지되는 한해서는, 다른 종류의 이형제(예를 들어, 파라핀)가 함유될 수 있다.

[0069] 이형제는, 소정의 탄소 원자 수 분포를 얻기 위해, 탄소 원자 수가 다양한 개시 물질(알콜 및 산) 간의 에스테르화; 및 정제를 통해 제조할 수 있다. 대안적으로, 고순도 알콜 및 산(개시 물질)을 함께 개별적으로 반응시켜 다양한 종류의 알킬 모노에스테르 화합물들을 합성할 수 있으며, 이어서, 얻은 알킬 모노에스테르 화합물들을 함께 혼합할 수 있다.

[0070] 혼합으로 소정의 이형제를 얻는 방법은, 예를 들어, 제1 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물을 주성분으로(바람직하게는 85 질량% 이상의 양으로) 함유하는 알킬 모노에스테르 화합물 혼합물을 제2 C30-C50 알킬 모노에스테르 화합물을 함유하는(바람직하게는 85 질량% 이상의 양으로) 다른 알킬 모노에스테르 화합물 혼합물과 혼합하는 방법이다.

[0071] 이형제의 용점은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 이는 50°C ~ 100°C인 것이 바람직하고, 50°C ~ 75°C인 것이 더 바람직하다. 용점이 50°C 미만일 경우, 토너의 보존시에 블로킹이 쉽게 발생하며, 그 결과로 토너의 내열 보존성이 저하될 수 있다. 반면 그의 용점이 100°C 초과일 경우, 토너의 저온 정착성이 저하될 수 있다.

[0072] 여기서, 용점은, 시차 주사 열량 분석(DSC)을 통해 얻는 시차 주사 열량 분석 곡선에서 샘플(토너)의 흡열량이 최대가 되는 흡열 피크 온도(이 온도를 "최대 흡열 피크 온도"로 일컬음)를 지칭한다.

[0073] 이형제의 용융 점도는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 100°C에서의 그의 용융 점도는 1.0 mPa·sec ~ 20 mPa·sec가 바람직하며, 1.0 mPa·sec ~ 10 mPa·sec가 더 바람직하다. 용융 점도가 1.0 mPa·sec 미만일 경우, 토너의 유동성이 저하될 수 있다. 반면, 용융 점도가 20 mPa·sec 초과일 경우, 이형제가 토너에 불충분하게 분산될 수 있다.

[0074] 여기서, 용융 점도는 Brookfield 회전 점도계로 측정할 수 있다.

[0075] 이형제의 산가는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 이는 0.1 mgKOH/g ~ 20 mgKOH/g이 바람직하다. 이형제의 오프셋 내성 및 분산성의 관점에서, 그의 산가는 3 mgKOH/g ~ 15 mgKOH/g인 것이 더 바람직하다. 산가가 0.1 mgKOH/g 미만일 경우, 이형제의 분산성이 불충분해져, 형성된 토너의 여러 가지 특성, 예컨대 오염 내성이 저하될 수 있다. 반면, 산가가 20 mgKOH/g 초과일 경우, 토너 재료액(유상)이 유화 또는 분산되는 수성 매체(수상)에 이형제가 쉽게 전이된다. 결과적으로, 토너의 모체 입자에 함유된 이형제의 양이 불충분하게 되므로, 생성된 토너의 오프셋 내성이 저하될 수 있다. 또한, 이형제가 토너의 모체 입자의 표

면에 쉽게 편재하므로, 모체 입자를 함유하는 생성된 토너가 현상 장치에 쉽게 부착되어, 잠재적으로 화상 불량을 유발한다. 또한, 이형제와 폴리에스테르 간의 분리성이 감소하여, 형성된 토너의 오프셋 내성이 저하될 수 있다.

[0076] 여기서, 산가는, 전위차 자동 적정기 DL-53(Mettler-Toledo K.K. 제품), 전극 DG113-SC(Mettler-Toledo K.K. 제품) 및 분석 소프트웨어 LabX Light Version 1.00.000을 이용하여 측정할 수 있다. 적정기는 톨루엔(120 mL)과 에탄올(30 mL)의 용매 혼합물로 보정한다. 측정 온도는 23℃로 설정한다. 측정 조건은 하기와 같다.

[0077] <측정 조건>

[0078] Stir

[0079] Speed[%] 25

[0080] Time[s] 15

[0081] EQP titration

[0082] Titrant/Sensor

[0083] Titrant CH3ONa

[0084] Concentration[mol/L] 0.1

[0085] Sensor DG115

[0086] Unit of measurement mV

[0087] Predispensing to volume

[0088] Volume[mL] 1.0

[0089] Wait time[s] 0

[0090] Titrant addition Dynamic

[0091] dE(set)[mV] 8.0

[0092] dV(min)[mL] 0.03

[0093] dV(max)[mL] 0.5

[0094] Measure mode Equilibrium controlled

[0095] dE[mV] 0.5

[0096] dt[s] 1.0

[0097] t(min)[s] 2.0

[0098] t(max)[s] 20.0

[0099] Recognition

[0100] Threshold 100.0

[0101] Steepest jump only No

[0102] Range No

[0103] Tendency None

[0104] Termination

[0105] at maximum volume[mL] 10.0

[0106] at potential No

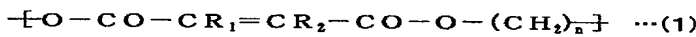
[0107] at slope No

- [0108] after number EQPs Yes
- [0109] n=1
- [0110] comb. termination conditions No
- [0111] Evaluation
- [0112] Procedure Standard
- [0113] Potential 1 No
- [0114] Potential 2 No
- [0115] Stop for reevaluation No
- [0116] 구체적으로, 산가는 JIS K0070-1992에 따라 하기와 같이 측정한다. 먼저, 샘플(0.5 g)을 톨루엔(120 mL)에 첨가한 다음, 교반 하에 실온(23℃)에서 약 10시간 동안 용해시킨다. 이어서, 에탄올(30 mL)을 생성된 용액에 첨가하여 샘플 용액을 제조한다. 그 다음, 이렇게 제조한 샘플 용액을 예비표준화(pre-standardized) 0.1N 수산화칼륨 알콜 용액으로 적정하여, 적정량 X(mL)를 얻었다. 이렇게 얻은 적정량 X를 하기의 수학적식에서 사용하여 산가를 계산하였다:
- [0117]
$$\text{산가} = X \times N \times 56.1 / \text{샘플의 질량 [mgKOH/g]}$$
- [0118] 상기 식에서, N은 0.1N 수산화칼륨 알콜 용액의 계수(factor)이다.
- [0119] 이형제의 함유량은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 이형제의 양은, 모체 입자에 대하여 1 질량% ~ 20 질량%인 것이 바람직하다. 그 양이 1 질량% 미만일 경우, 정착 온도 범위가 좁아질 수 있다. 반면, 그 양이 20 질량% 초과일 경우, 전사 효율이 감소할 수 있다.
- [0120] 이형제는, 모체 입자의 표면에 편재하지 않고, 모체 입자에 미세하게 분산되는 것이 바람직하다. 이형제의 분산 직경은 0.06 μm ~ 0.80 μm 인 것이 바람직하고, 0.10 μm ~ 0.30 μm 인 것이 더 바람직하다. 그의 분산 직경이 0.80 μm 초과인 경우, 모체 입자 간에 이형제의 양 변화가 커지게 되어, 잠재적으로 하전성 및 유동성을 저하시킨다. 또한, 이형제가 현상 장치에 부착될 수 있다. 결과적으로, 일부 경우에는 고품질 화상을 얻을 수 없다. 반면, 이형제의 분산 직경이 0.06 μm 미만인 경우, 모체 입자 내에 존재하는 이형제의 비율이 높아지게 되어(모체 입자의 표면에 존재하는 이형제의 비율 상대적으로 낮아짐), 잠재적으로 이형성이 저하된다.
- [0121] 여기서, 분산 직경은 이형제의 분산 입자의 최대 직경을 지칭한다.
- [0122] 또한, 이형제의 분산 직경을 측정하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 하기의 방법일 수 있다.
- [0123] 먼저, 모체 입자를 에폭시 수지에 포매한 다음, 그 생성물을 약 100 nm의 두께로 절편화한다. 이렇게 얻은 단편을 사산화루테튬으로 착색한 다음, 투과형 전자 현미경(TEM)에서 10,000 배로 관찰한 후, 사진을 촬영한다. 수득한 사진을 이형제의 분산 상태에 대해 평가하여, 이형제의 분산 직경을 측정할 수 있다.
- [0124] <에스테르 결합 함유 결착 수치>
- [0125] 에스테르 결합 함유 결착 수치는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 그 예로는 폴리에스테르가 있다.
- [0126] 폴리에스테르의 예로는 미변성 폴리에스테르, 변성 폴리에스테르 및 결정성 폴리에스테르가 있다.
- [0127] 미변성 폴리에스테르는, 에스테르 결합 이외에 다른 결합 단위(예를 들어, 우레탄 결합 및 우레아 결합)를 함유하지 않는 폴리에스테르를 지칭한다.
- [0128] 변성 폴리에스테르는, 에스테르 결합 이외에 다른 결합을 함유하는 폴리에스테르를 지칭한다.
- [0129] 에스테르 결합 함유 결착 수치로서, 미변성 폴리에스테르와 변성 폴리에스테르가 병용될 수 있다. 예를 들어, 미변성 폴리에스테르 (ii)와 변성 폴리에스테르 (i)[예를 들어, 우레아-변성 폴리에스테르]이 토너 결합제 성분으로 사용될 수 있다. (i)과 (ii)를 병용하는 경우, 저온 정착성이 향상되고, 풀 컬러 화상 형성 장치에서 사용되는 경우에는, 광택도 향상된다. 따라서, (i)과 (ii)를 병용하는 것이, (i)을 단독으로 사용하는 것보다 바람직하다. 또한, (i) 및 (ii)는, 저온 정착성과 오프셋 내성의 향상의 면에서, 적어도 부분적으로는 서로 상용성인 것이 바람직하다. 따라서, (i)의 폴리에스테르 성분은 (ii)의 그것과 유사한 것이 바람직하다.

- [0130] -미변성 폴리에스테르-
- [0131] 미변성 폴리에스테르 (ii)의 피크 분자량은, 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 이는, 일반적으로 1,000 ~ 30,000이고, 1,500 ~ 10,000인 것이 더 바람직하며, 2,000 ~ 8,000인 것이 더 더욱 바람직하다. 그 피크 분자량이 1,500 미만일 경우, 내열 보존성이 저하될 수 있다. 반면, 그 피크 분자량이 10,000 초과일 경우, 저온 정착성이 저하될 수 있다.
- [0132] 미변성 폴리에스테르 (ii)의 중량 평균 분자량은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 이는 2,000 ~ 90,000인 것이 바람직하다.
- [0133] 미변성 폴리에스테르 (ii)의 유리 전이 온도(Tg)는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 넓은 정착 온도 범위를 얻는 관점에서, 이는 40℃ ~ 80℃인 것이 바람직하고, 50℃ ~ 60℃인 것이 더 바람직하다.
- [0134] 미변성 폴리에스테르 (ii)의 수산기가는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 이는 5 mgKOH/g 이상인 것이 바람직하고, 10 mgKOH/g ~ 120 mgKOH/g인 것이 더 바람직하며, 20 mgKOH/g ~ 80 mgKOH/g인 것이 더욱더 바람직하다. 그의 수산기가가 5 mgKOH/g 미만일 경우, 소정의 내열 보존성과 소정의 저온 정착성 모두를 얻기가 어려울 수 있다.
- [0135] 미변성 폴리에스테르 (ii)의 산가는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 이는 일반적으로 1 mgKOH/g ~ 50 mgKOH/g이며, 5 mgKOH/g ~ 40 mgKOH/g인 것이 바람직하고, 20 mgKOH/g ~ 40 mgKOH/g인 것이 더 바람직하며, 30 mgKOH/g ~ 40 mgKOH/g인 것이 특히 바람직하다. 그 산가가 상기의 특히 바람직한 범위 내에 속할 경우, 형성된 토너가 보다 우수한 전사성을 나타내고 장치 내에서 오염을 덜 발생시킨다는 점에서 이롭다. 이는, 이형제의 분산성이 증가하여 토너 표면에 노출되는 이형제의 양을 상당히 감소시키기 때문인 것으로 보인다. 미변성 폴리에스테르가 산가를 갖는 경우, 형성되는 토너는 음으로 하전되는 경향이 있다.
- [0136] 산가 및 수산기가가 상기 범위를 초과할 경우, 형성되는 토너가 고온, 고습도 또는 저온, 저습도 환경 하에서 환경 요인에 의해 악영향을 받아, 화상 불량을 쉽게 유발한다.
- [0137] -결정성 폴리에스테르-
- [0138] 토너가 결정성 폴리에스테르를 변성 폴리에스테르와 함께 함유하는 경우, 이형제로 사용되는 다양한 특정 알킬 모노에스테르 화합물들을 토너에 미세하게 분산시켜, 캐리어 및 하전 부재에 대한 이형제의 오염을 방지한다. 또한, 알킬 모노에스테르 화합물의 100℃에서의 용융 점도를 제어하는 것이, 토너에서의 이형제의 미세 분산에 크게 기여함을 발견하였다.
- [0139] 결정성 폴리에스테르가 알킬 모노에스테르 화합물의 미세 분산을 향상시키는 메카니즘은 명확하지 않으나, 하기의 메카니즘이 추정된다.
- [0140] 구체적으로, 결정성 폴리에스테르 및 알킬 모노에스테르 화합물은, 모체 입자 중 무정형 수지에 용해되지 않으면서 결정 상태로 분산된다. 결정성 폴리에스테르는 알킬 모노에스테르 화합물에 친화성을 가지므로 그에의 접근이 용이하여 그들의 상호 분산성을 촉진함으로써, 이형제가 모체 입자에 미세하게 분산될 수 있다.
- [0141] 특히, 알킬 모노에스테르 화합물들의 혼합물이 총 탄소 원자가 상이한 성분들을 함유하는 경우, 성분들 중 하나는 결정성 폴리에스테르에 높은 친화성을 갖고(한 성분은 탄소 원자를 더 갖는 성분일 수 있음), 한편 또 다른 성분들은 무정형 폴리에스테르 성분에 높은 친화성을 갖는다[또 다른 성분들은 탄소 원자를 덜 갖는 성분(들)일 수 있음]. 함께 적절하게 조합된 이 효과들로 인해, 이형제(다수의 알킬 모노에스테르 화합물들)는 정착 수지(토너 결합제)에 충분히 분산된다.
- [0142] 결정성 폴리에스테르는 본래 정착성을 향상시키는 데 사용된다. 그러나, 본 발명에서는, 결정성 폴리에스테르는 알킬 모노에스테르 화합물(특히, 각각 100℃에서의 용융 점도가 1.0 mPa·sec ~ 20 mPa·sec인 알킬 모노에스테르 화합물)과 함께 토너 재료에 함유된다. 결정성 폴리에스테르의 사용은 이형제가 모체 입자에 미세하게 분산되도록 하며, 그 결과로 모체 입자의 표면에 노출된 이형제의 양이 감소된다; 즉, 이형제가 그 표면에 편재하지 않으며, 모체 입자에 함유된 이형제의 총량이 변하지 않게 유지된다. 결과적으로, 정착시의 이형성이 변하지 않게 유지되면서(저하되지 않음), 모체 입자를 함유하는 토너 입자의 표면에 존재하는 이형제로 인한 캐리어 및 하전 부재의 오염이 억제되어, 양호한 결과를 얻는다.
- [0143] 일반적으로, 결정성 폴리에스테르를 사용하는 저온 정착 토너에서, 결정성 폴리에스테르는, 무정형 토너 결합제

로부터 상분리된 상태로 토너에 존재한다. 따라서, 토너가 용융된 경우, 양쪽 상(phase)에 상응하는 이형성이 필요하다. 본 발명에서와 같이, 두 종류 이상의 알킬 모노에스테르 화합물을 함유하는 토너는, 토너에 상분리 상태로 존재하는, 용융 또는 용융된 결정성 폴리에스테르 및 무정형 토너 결합제(예를 들어, 미변성 폴리에스테르 및 변성 폴리에스테르)의 이형성을 보장하는 데 상당히 유리하다.

- [0144] 결정성 폴리에스테르의 혼입은, 형성된 토너를, 저온 정착성이 상당히 우수하게 함으로써 보다 넓은 정착 온도 범위를 갖도록 하고, 높은 정착 온도에서도 이형성이 상당히 우수하게 한다.
- [0145] 결정성 폴리에스테르는 알콜 성분과 산 성분 간에 제조되며, 적어도 용점을 갖는 폴리에스테르이다.
- [0146] 상기 결정성 폴리에스테르는, 알콜 성분으로 C2-C12 포화 지방족 디올 화합물(특히, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올 또는 1,12-도데칸디올) 또는 이의 유도체, 그리고 산 성분으로 이중 결합(C=C 결합)을 갖는 C2-C12 디카르복실산, C2-C12 포화 디카르복실산(특히, 푸마르산, 1,4-부탄2산, 1,6-헥산2산, 1,8-옥탄2산, 1,10-데칸2산 또는 1,12-도데칸2산) 또는 이의 유도체를 사용하여 합성하는 결정성 폴리에스테르인 것이 바람직하다.
- [0147] 특히, 흡열 피크 온도와 흡열 숄더 온도(shoulder temperature) 간의 차이를 줄이는 관점에서, 결정성 폴리에스테르는 한 알콜 성분, 즉 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올 또는 1,12-도데칸디올 및 한 디카르복실산 성분, 즉 푸마르산, 1,4-부탄2산, 1,6-헥산2산, 1,8-옥탄2산, 1,10-데칸2산 또는 1,12-도데칸2산으로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0148] 또한, 결정성 폴리에스테르는, 하기의 화학식 (1)로 표시되는 반복 구조 단위를 갖는 결정성 폴리에스테르인 것이 바람직하다.



- [0149]
- [0150] 화학식 (1)에서, R₁ 및 R₂는 각각 수소 원자 또는 C1-C20 탄화수소기를 나타내고; n은 자연수이다.
- [0151] 상기 결정성 폴리에스테르의 결정성 및 연화점을 제어하는 방법의 예로는 비직쇄형 폴리에스테르 등의 분자를 적합하게 설계하는 방법이 있다. 비직쇄형 폴리에스테르는, 3가 이상의 다가 알콜(예를 들어, 글리세린)을 추가로 함유하는 알콜 성분과, 3가 이상의 다가 카르복실산(예를 들어, 무수 트리멜리트산)을 추가로 함유하는 산 성분 간의 축합 중합을 통해 합성할 수 있다.
- [0152] 결정성 폴리에스테르의 분자 구조는, 예를 들어, 고체 NMR을 통해 확인할 수 있다.
- [0153] 분자량 분포가 급격하고(sharp) 분자량이 낮은 결정성 폴리에스테르가 저온 정착성이 우수하다는 것을 고려하여 광범위한 연구를 수행한 결과, 결정성 폴리에스테르의 분자량을 하기와 같이 조절하는 것이 바람직하다. 구체적으로, o-디클로로벤젠 중 샘플의 가용성 물질의, GPC를 통해 얻은 분자량 분포도[여기서, 수평축은 log(M)을 나타내며, 수직축은 질량%를 나타냄]에서, 바람직하게는, 피크는 3.5 ~ 4.0의 범위 내이고 피크의 반폭(half width)은 1.5 이하이다. 또한, 중량 평균 분자량(Mw)은 1,000 ~ 6,500이고, 수평균 분자량(Mn)은 500 ~ 2,000이며, Mw/Mn은 2 ~ 5이다.
- [0154] 결정성 폴리에스테르의 산가는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 그 산가는 8 mgKOH/g ~ 45 mgKOH/g인 것이 바람직하다. 이는, 용지와 수지의 상용성의 관점에서 소정의 저온 정착성을 얻기 위해서는 그 산가가 8 mgKOH/g 이상인 것이 바람직하고, 20 mgKOH/g 이상인 것이 더 바람직하며, 또한 고온 오프셋 내성을 향상시키기 위해서는 그 산가가 45 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하기 때문이다.
- [0155] 또한, 결정성 폴리에스테르의 수산기가는, 소정의 저온 정착성 및 우수한 하전성을 얻기 위해서 0 mgKOH/g ~ 50 mgKOH/g인 것이 바람직하고, 5 mgKOH/g ~ 50 mgKOH/g인 것이 더 바람직하다.
- [0156] 모체 입자 중 결정성 폴리에스테르의 분산 입경에 관해서는, 장축경 대 단축경의 비(장축경/단축경)가 3 이상이고, 장축경이 0.2 μm ~ 3.0 μm인 것이 바람직하다. 상기 비가 3 미만이고 장축경이 0.2 μm 미만인 경우, 결정성 폴리에스테르가 결정성을 나타내기 어려우므로, 본 발명에서 저온 정착성을 얻기가 어렵다. 장축경이 너무 클 경우, 즉 3.0 μm 초과일 경우, 토너 입자가 크게 변형되고 기계 내에서 쉽게 분쇄된다. 또한, 이러한 장축경을 갖는 결정성 폴리에스테르는 토너 표면에 쉽게 노출된다. 극단적인 경우에, 결정성 폴리에스테르가 토너의 외부에 따로 존재하여, 결국 기계의 부품을 오염시킨다. 즉, 분산 입경 중 장축경을 0.2 μm ~ 3.0 μm의 범위 내에 속하도록 조절하는 것은, 알킬 모노에스테르 화합물이 모체 입자에 미세하게 분산되는 것을 보장하고, 이형체가

모체 입자의 표면에 편재하는 것을 방지한다.

- [0157] 결정성 폴리에스테르는, 시차 주사 열량 분석(DSC)으로 측정된 바로 50℃ ~ 150℃의 흡열 피크 온도를 갖는 것이 바람직하다. 흡열 피크 온도가 50℃ 미만일 경우, 형성된 토너 입자가 고온에서 보관 중에 응집되어 내열 보존성이 저하되는 결과로, 토너 입자가 현상 장치의 온도에서 블로킹을 쉽게 유발한다. 반면, 흡열 피크 온도가 150℃ 초과일 경우, 형성된 토너의 최저 정착 온도가 높아져 저온 정착성을 얻을 수 없다.
- [0158] 상기 결정성 폴리에스테르는 토너 중에 균일하게 분산되는 것이 바람직하다. 정착 보조 기능 및 급속 용융 특성을 갖는 결정성 폴리에스테르를, 모체 입자를 함유하는 토너 입자에 균일하게 분산시킴으로써, 결정성 폴리에스테르가 가열시에 토너에 급속히 확산되며, 양호한 이형성을 발현한다.
- [0159] 여기서, 토너 입자 표면의 단면을, 하기와 같이 투과형 전자 현미경(TEM) 하에서 관찰 및 평가할 수 있다.
- [0160] 구체적으로, 제조된 토너 입자는 상업적으로 입수 가능한 사산화루테늄의 5 질량% 수용액을 사용하여 증기 착색한다. 이렇게 착색된 토너 입자를 에폭시 수지에 포매한 다음, 마이크로톰(Ultracut-E)을 사용해 다이아몬드 나이프를 절단하여 절편을 제조한다. 절편의 두께는 에폭시 수지의 간섭색에 근거하여 약 100 nm로 조절한다. 제조된 절편을 구리 그리드 메시(grid mesh)에 놓고, 상업적으로 입수 가능한 사산화루테늄의 5 질량% 수용액으로 더 증기 착색한다. 수득한 절편을 투과형 전자 현미경(JEOL Ltd. 제품, JEM-2100F) 하에서 관찰하고, 절편 내 토너 입자 표면의 단면의 화상을 기록한다. 20개의 토너 입자 표면의 단면을, 결정성 폴리에스테르 및 수지 미립자로 형성된 토너 표면(토너 입자 표면의 단면의 윤곽)에 대해 관찰하여, 수지 미립자 및 결정성 폴리에스테르가 어떻게 존재하는지 평가한다.
- [0161] 토너 입자 자체는, 상기 기술한 바와 같이 절편의 제조 전에 착색되므로, 착색 재료는 토너 입자의 표면을 관통한다. 사진으로 촬영할 토너 입자의 최표면에 존재하는 수지 미립자로 형성된 코팅 막은, 콘트라스트의 보다 선명한 차이에 근거하여 관찰할 수 있다. 예를 들어, 수지 미립자로 형성된 코팅 막이 코팅 막 내의 유기 성분과 상이할 경우, 코팅 막은 토너 입자 내의 수지와 식별될 수 있다.
- [0162] 또한, 절편을 상기 기술한 바와 같이 더 착색하여, 결정성 폴리에스테르를 선명한 콘트라스트로 관찰할 수 있다. 결정성 폴리에스테르는 토너 입자 내의 유기 성분보다 더 약하게 착색된다. 이는, 착색 재료의 결정성 폴리에스테르에의 관통 정도가 토너 입자 내의 유기 성분의 경우에서의 그것보다, 예를 들어 이들 간의 밀도 차이로 인해 더 낮기 때문인 것으로 보인다. 강하게 착색되는 부분은 다량의 루테늄 원자를 함유하며, 전자선을 방출하지 않아 관찰되는 화상에서 흑색이다. 한편, 약하게 착색되는 부분은 소량의 루테늄 원자를 함유하며, 전자선을 쉽게 방출하여 관찰되는 화상에서 백색이다.
- [0163] 상기 결정성 폴리에스테르는, 결착 수지를 분산액의 100 질량부에 대하여 5 질량부 내지 25 질량부의 양으로 함유하는 결정성 폴리에스테르 분산액(유기 용매 분산액)으로서 사용된다. 결정성 폴리에스테르는 평균 입경(분산 직경)이 200 nm ~ 3,000 nm인 것이 바람직하다.
- [0164] 결정성 폴리에스테르의 분산 직경이 200 nm 미만일 경우, 결정성 폴리에스테르가 모체 입자 내부에 응집하여, 일부 경우에서 전하 부여 효과를 충분히 얻지 못할 수 있다. 반면, 결정성 폴리에스테르의 분산 직경이 3,000 nm 초과일 경우, 형성된 토너의 표면 특성이 저하되어 캐리어가 오염되며, 그 결과 충분한 하전성이 장기간 유지될 수 없고 환경 안정성도 저하된다.
- [0165] 상기 결정성 폴리에스테르의 유기 용매 분산액은, 분산액의 100 질량부에 대하여, 결정성 폴리에스테르를 5 질량부의 양으로 함유하고 결정성 폴리에스테르 이외의 에스테르 결합 함유 결착 수지를 5 질량부 ~ 25 질량부의 양으로 함유하는 것이 바람직하다. 결정성 폴리에스테르를 5 질량부의 양으로 함유하고 결정성 폴리에스테르 이외의 에스테르 결합 함유 결착 수지를 15 질량부의 양으로 함유하는 것이 더 바람직하다. 결정성 폴리에스테르 이외의 에스테르 결합 함유 결착 수지의 양이 5 질량부 미만일 경우, 결정성 폴리에스테르의 분산 직경이 일부 경우에서 작아지지 않는다. 반면, 결정성 폴리에스테르 이외의 에스테르 결합 함유 결착 수지의 양이 25 질량부 초과일 경우, 결정성 폴리에스테르의 유기 용매 분산액이 토너 재료의 용액 또는 분산액에 첨가될 때 결정성 폴리에스테르의 응집을 수반하여, 일부 경우에서 저온 정착 효과를 충분히 얻을 수 없다.
- [0166] 결정성 폴리에스테르를 유기 용매에서 가열한 다음 냉각시키고; 생성된 용액을 계면활성제 수용액에서 유화시켜 미세 분산체를 얻으며; 이 분산체를 토너 제조에 사용하기 위해 바로 건조시키는 경우에는, 하기와 같은 문제점들이 있을 수 있다.
- [0167] (1) 결정성 폴리에스테르가 유기 용매에 용해되고 유화되므로, 입자가 구형이며 결정 상태를 유지하지 않는다.

- [0168] (2) 결정성 폴리에스테르가 냉각시에 침전된다 하더라도, 조대 침전물이 유화되어서 미립자를 얻지 못한다.
- [0169] (3) 분산체를 다량[예를 들어, 결정성 폴리에스테르에 대하여 1/5(20 질량%)에 상응하는 양]의 계면활성제의 존재 하에 건조시킴으로써, 미립자가 응집하고 계면활성제로 코팅된다. 수득한 입자는 토너 제조에 바로 사용됨으로써, 토너 중 분산성이 부족하다. 또한, 결정성 폴리에스테르는 정착시에 용융되는 경우에도 그의 효과를 나타내지 못한다.
- [0170] 결정성 폴리에스테르의 양은 모체 입자의 100 질량부에 대하여 1 질량부 ~ 30 질량부인 것이 바람직하다. 그 양이 1 질량부 미만일 경우, 일부 경우에서 저온 정착 효과를 충분히 얻을 수 없다. 반면, 그 양이 30 질량부 초과일 경우, 토너의 최표면에 존재하는 결정성 폴리에스테르의 양이 너무 많고, 결정성 폴리에스테르가 화상 담지체 또는 기타 부재들을 오염시키며, 잠재적으로 화질, 현상제의 유동성 및 화상 농도를 저하시킨다. 또한, 형성된 토너의 표면 특성이 저하되어 캐리어가 오염되며, 그 결과 충분한 하전성이 장기간 유지될 수 없고 환경 안정성도 저하된다.
- [0171] -변성 폴리에스테르-
- [0172] 변성 폴리에스테르는, 자신의 분자 구조에, 적어도 에스테르 결합 및 이 에스테르 결합 이외의 결합 단위를 함유한다. 이러한 변성 폴리에스테르는 변성 폴리에스테르를 생성할 수 있는 수지 전구체로부터 제조할 수 있다. 예를 들어, 변성 폴리에스테르는, 활성 수소기와 반응하는 작용기를 함유하는 폴리에스테르와 활성 수소기를 함유하는 화합물 간의 반응을 통해 제조할 수 있다.
- [0173] 활성 수소기와 반응하는 작용기를 함유하는 폴리에스테르의 예로는, 예를 들어 이소시아네이트기 및/또는 에폭시기를 함유하는 폴리에스테르 예비중합체가 있다. 활성 수소기와 반응하는 작용기를 함유하는 이러한 폴리에스테르는, 폴리에스테르(기본 반응물)와, 종래에 공지된 이소시아네이트화제(이소시아네이트기 함유 화합물) 및/또는 에폭시화제(에폭시기 함유 화합물)의 반응을 통해 용이하게 합성할 수 있다.
- [0174] 예를 들어, 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르(폴리에스테르 예비중합체)와 활성 수소기 함유 화합물(예를 들어, 아민) 간의 신장 반응을 통해 제조된 변성 폴리에스테르를 정착 수지에 혼입하는 것은, 최저 정착 온도와 고온 오프셋 발생 온도 간의 차이를 크게 할 수 있으며, 또한 이형 범위를 향상시킨다.
- [0175] 이소시아네이트화제의 예로는 지방족 폴리이소시아네이트(예를 들어, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 2,6-디이소시아나토메틸카프로에이트), 지환식 폴리이소시아네이트(예를 들어, 이소포론 디이소시아네이트 및 시클로헥실메탄 디이소시아네이트), 방향족 디이소시아네이트(예를 들어, 톨릴렌 디이소시아네이트 및 디페닐메탄 디이소시아네이트), 방향 지방족 디이소시아네이트(예를 들어, α, α, α', α'-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트), 이소시아누레이트, 및 상기 폴리이소시아네이트들을, 페놀 유도체, 옥심, 카프로락탐 등으로 블록킹한 생성물이 있다. 이들은 단독으로 사용되거나 병용될 수 있다.
- [0176] 에폭시화제의 대표적인 예로는 에피클로로하이드린이 있다.
- [0177] 한 예와 같이, 활성 수소기 함유 화합물(예를 들어, 아민)과 활성 수소기와 반응하는 작용기를 갖는 폴리에스테르의 역할을 하는 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르 간의 반응을 통해, 변성 폴리에스테르(즉, 에스테르 결합 및 우레아 결합을 함유하는 변성 폴리에스테르)를 합성하는 경우를 이하에 기술할 것이다.
- [0178] 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르의 제조시 사용하는 이소시아네이트화제의 비율에 있어서는, 폴리에스테르(기본 반응물)의 수산기[OH]에 대한 이소시아네이트기[NCO]의 당량비[NCO]/[OH]가 일반적으로 5/1 ~ 1/1이며, 4/1 ~ 1.2/1인 것이 바람직하고, 2.5/1 ~ 1.5/1인 것이 더 바람직하다. 당량비[NCO]/[OH]가 5 초과일 경우, 저온 정착성이 저하될 수 있다. 반면, [NCO]/[OH]가 1 미만일 경우, 변성 폴리에스테르에 함유되는 우레아 결합의 양이 작아, 고온 오프셋 내성이 저하될 수 있다.
- [0179] 변성 폴리에스테르에 함유되는 이소시아네이트화제의 양은 일반적으로 0.5 질량% ~ 40 질량%이며, 1 질량% ~ 30 질량%인 것이 바람직하고, 2 질량% ~ 20 질량%인 것이 더 바람직하다. 그 양이 0.5 질량% 미만일 경우, 고온 오프셋 내성이 저하될 수 있고 소정의 내열 보존 안정성과 소정의 저온 정착성 모두를 성취하는데 불리할 수 있다. 그 양이 40 질량% 초과일 경우, 저온 정착성이 저하될 수 있다.
- [0180] 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르 중 분자당 함유되는 이소시아네이트기의 수는 일반적으로 1 이상이며, 평균 1.5 ~ 3인 것이 바람직하고, 평균 1.8 ~ 2.5인 것이 더 바람직하다. 분자당 그 수가 평균 1 미만일 경우, 신장 반응 후에 얻어지는 변성 폴리에스테르(우레아-변성 폴리에스테르)의 분자량이 낮으므로, 고온 오프셋 내성

이 저하될 수 있다.

- [0181] 아민이 활성 수소기 함유 화합물로 사용되는 경우, 아민은, 예를 들어 디아민 화합물, 3가 이상의 폴리아민 화합물, 아미노 알콜 화합물, 아미노 메르캡탄 화합물, 아미노산 화합물, 및 이들 화합물의 아미노기를 블로킹하여 얻는 화합물들이다.
- [0182] 디아민 화합물의 예로는: 방향족 디아민(예를 들어, 페닐렌디아민, 디에틸톨루엔디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄); 지환식 디아민(예를 들어, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디시클로헥실메탄, 디아민시클로헥산 및 이소포론디아민); 및 지방족 디아민(예를 들어, 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민)이 있다.
- [0183] 3가 이상의 폴리아민 화합물의 예로는 디에틸렌트리아민 및 트리에틸렌테트라민이 있다.
- [0184] 아미노 알콜 화합물의 예로는 에탄올아민 및 히드록시에틸아닐린이 있다.
- [0185] 아미노 메르캡탄 화합물의 예로는 아미노에틸 메르캡탄 및 아미노프로필 메르캡탄이 있다.
- [0186] 아미노산 화합물의 예로는 아미노프로피온산 및 아미노카프로산이 있다.
- [0187] 상기 화합물들의 아미노기를 블로킹하여 얻는 화합물의 예로는, 상기 아민 및 케톤(예를 들어, 아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤)으로부터 유도되는 옥사졸린 화합물 및 케티민 화합물이 있다.
- [0188] 이들 아민 중, 디아민 및, 임의의 디아민과 소량의 임의의 폴리아민으로 각각 구성되는 혼합물들이 바람직하다. 아민은 가교제 또는 신장제로도 사용될 수 있다.
- [0189] 필요할 경우, 신장 정지제를 사용하여 변성 폴리에스테르(우레아-변성 폴리에스테르)의 분자량을 조절할 수 있다. 신장 정지제의 예로는 모노아민(예를 들어, 디에틸아민, 디부틸아민, 부틸아민 및 라우릴아민) 및 모노아민을 블로킹하여 얻은 화합물(케티민 화합물)이 있다.
- [0190] 아민의 비율에 있어서는, 아민 중 아미노기[NHx]에 대한 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르 중 이소시아네이트기[NCO]의 당량비[NCO]/[NHx]가 일반적으로 1/2 ~ 2/1이며, 1.5/1 ~ 1/1.5가 바람직하고, 1.2/1 ~ 1/1.2가 더 바람직하다. 당량비[NCO]/[NHx]가 2 초과 또는 1/2 미만일 경우, 신장 반응 후에 얻어지는 우레아-변성 폴리에스테르의 분자량이 낮으므로, 고온 오프셋 내성이 저하될 수 있다.
- [0191] 변성 폴리에스테르(우레아-변성 폴리에스테르)는 우레탄 결합뿐만 아니라 우레아 결합도 함유할 수 있다. 우레탄 결합의 양에 대한 우레아 결합의 양의 몰 비(우레아 결합/우레탄 결합)는 일반적으로 100/0 ~ 10/90이며, 80/20 ~ 20/80인 것이 바람직하고, 60/40 ~ 30/70인 것이 더 바람직하다. 그 몰 비가 10/90 미만일 경우, 고온 오프셋 내성이 저하될 수 있다.
- [0192] 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르와 아민 간의 신장 반응으로 얻어지는 변성 폴리에스테르(우레아-변성 폴리에스테르)는, 예를 들어, 원-샷법(one-shot method) 또는 예비중합체법으로 제조한다. 우레아-변성 폴리에스테르의 중량 평균 분자량은 일반적으로 10,000 이상이며, 20,000 ~ 10,000,000인 것이 바람직하고, 30,000 ~ 1,000,000인 것이 더 바람직하다. 이것이 10,000 미만일 경우, 고온 오프셋 내성이 저하될 수 있다. 우레아-변성 폴리에스테르의 수평균 분자량은, 하기에 언급하는 미변성 폴리에스테르가 추가로 사용되는 경우에 특별히 한정되지 않으며, 이는 전술한 중량 평균 분자량을 얻는데 도움이 되는 수평균 분자량일 수 있다. 결국 수치로 우레아-변성 폴리에스테르가 단독으로 사용되는 경우, 그의 수평균 분자량은 일반적으로 20,000 이하이며, 1,000 ~ 10,000인 것이 바람직하고, 2,000 ~ 8,000인 것이 더 바람직하다. 이것이 20,000 초과일 경우, 저온 정착성이 저하될 수 있고, 이 우레아-변성 폴리에스테르가 풀 컬러 화상 형성 장치에서 사용될 경우에는 광택이 저하될 수 있다.
- [0193] 상기 토너에서, 에스테르 결합 함유 결착 수지(토너 결합제)는, 예를 들어, 변성 폴리에스테르 (i)과 미변성 폴리에스테르 (ii)를 함유하는 결착 수지, 미변성 폴리에스테르 (ii)와 결정성 폴리에스테르 (iii)을 함유하는 결착 수지, 또는 변성 폴리에스테르 (i), 미변성 폴리에스테르 (ii) 및 결정성 폴리에스테르 (iii)을 함유하는 결착 수지일 수 있다.
- [0194] 예를 들어, (i), (ii) 및 (iii)을 배합하여 사용하는 경우, 토너가 저온 정착성을 나타내도록 하기 위해, 토너 중 질량비 [(i)/(ii) + (iii)]는 일반적으로 5/95 ~ 25/75이며, 10/90 ~ 25/75인 것이 바람직하고, 12/88 ~ 25/75인 것이 더 바람직하며, 12/88 ~ 22/78인 것이 특히 바람직하다. 또한, 질량비 [(ii)/(iii)]는 일반적으로 99/1 ~ 50/50이며, 95/5 ~ 60/40인 것이 바람직하고, 90/10 ~ 65/35인 것이 더 바람직하다. (i), (ii) 및 (iii) 간의 질량비가 상기의 바람직한 범위를 벗어나는 경우, 고온 오프셋 내성이 저하될 수 있고 소정의 내열

보존성과 소정의 저온 정착성 모두를 성취하는 데 불리할 수 있다.

- [0195] 본 발명에서, 에스테르 결합 함유 결합 수지(토너 결합제)의 유리 전이 온도(Tg)는 일반적으로 40℃ ~ 70℃이며, 40℃ ~ 65℃인 것이 바람직하다. 이것이 40℃ 미만일 경우, 토너의 내열 보존성이 저하될 수 있다. 반면, 이것이 70℃ 초과일 경우, 저온 정착성이 불충분해질 수 있다.
- [0196] 미변성 폴리에스테르로서 우레아-변성 폴리에스테르가 존재하는 덕분에, 모체 입자를 함유하는 본 발명의 토너는, 유리 전이 온도가 낮은 경우에도, 공지된 폴리에스테르 토너에 비해 내열 보존성이 우수한 경향이 있다.
- [0197] 에스테르 결합 함유 결합 수지의 저장탄성률은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 20 Hz의 측정 주파수에서, 저장탄성률이 10,000 dyne/cm²인 온도(TG')는 일반적으로 100℃ 이상이며, 110℃ ~ 200℃인 것이 바람직하다. 이 온도가 100℃ 미만일 경우, 고온 오프셋 내성이 저하될 수 있다.
- [0198] 토너 결합제의 점도는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 20 Hz의 측정 주파수에서, 점도가 1,000 P인 온도(T_n)는 일반적으로 180℃ 이하이며, 90℃ ~ 160℃인 것이 바람직하다. 이 온도가 180℃ 초과일 경우, 저온 정착성이 감소될 수 있다. 따라서, 저온 정착성과 고온 오프셋 내성 간의 균형의 관점에서 TG'가 T_n보다 높은 것이 바람직하다. 달리 말하면, TG'와 T_n간의 차이(TG' - T_n)는 0℃ 이상인 것이 바람직하며, 10℃ 이상인 것이 더 바람직하고, 20℃ 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0199] TG'와 T_n 간의 차이의 상한은 특별히 한정되지 않는다.
- [0200] 또한, 내열 보존성과 저온 정착성 간의 균형의 관점에서, T_n와 Tg 간의 차이(T_n - Tg)는 0℃ ~ 100℃인 것이 바람직하며, 10℃ ~ 90℃인 것이 더 바람직하고, 20℃ ~ 80℃인 것이 특히 바람직하다.
- [0201] 에스테르 결합 함유 결합 수지에 함유된 폴리에스테르는, 분자량 피크가 1,000 ~ 30,000이고, 분자량이 30,000 이상인 성분을 1 질량% ~ 80 질량%의 양으로 가지며, 그의 THF(테트라히드로푸란) 가용성 물질의 분자량 분포에서 수평균 분자량이 2,000 ~ 15,000인 것이 바람직하다. 또한, 폴리에스테르는 분자량이 1,000 이하인 성분을, 토너 결합제에 함유된 폴리에스테르의 THF 가용성 물질의 분자량 분포에서 0.1 질량% ~ 5.0 질량%의 양으로 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 토너 결합제에 함유된 폴리에스테르는 THF 불용성 물질을 1 질량% ~ 15 질량%의 양으로 함유하는 것이 바람직하다.
- [0202] <기타 성분>
- [0203] 기타 성분의 예로는 착색제, 전하 제어제 및 외첨제가 있다.
- [0204] -착색제-
- [0205] 착색제는 임의의 공지된 염료 또는 안료일 수 있다. 착색제의 예로는 카본 블랙, 니그로신 염료, 철흑, 나프톨 옐로우 S, 한자 옐로우(10G, 5G 및 G), 카드뮴 옐로, 황색 산화철, 옐로우 오커, 황색 납, 티타늄 옐로우, 폴리아조 옐로우, 오일 옐로, 한자 옐로우(GR, A, RN 및 R), 피그먼트 옐로우 L, 벤지딘 옐로우(G 및 GR), 불변황색(NCG), 불칸 페스트 옐로우(5G, R), 타르트라진레이크, 퀴놀린 옐로우 레이크, 안트라산 옐로우 BGL, 이소인돌리논 옐로우, 철단, 연단, 리드 버밀리온, 카드뮴 레드, 카드뮴 머큐리 레드, 안티몬주, 불변적색 4R, 파라레드, 피서 레드, 파라클로로오르토니트로 아닐린 레드, 리틀 페스트 스칼렛 G, 브릴리언트 페스트 스칼렛, 브릴리언트 카민 BS, 불변적색(F2R, F4R, FRL, FRLL 및 F4RH), 페스트 스칼렛 VD, 불칸 페스트 루빈 B, 브릴리언트 스칼렛 G, 리틀 루빈 GX, 불변적색 F5R, 브릴리언트 카민 6B, 피그먼트 스칼렛 3B, 보르도 5B, 툴루이딘 마룬, 불변 보르도 F2K, 헬리오 보르도 BL, 보르도 10B, BON 마룬 라이트, BON 마룬 미디엄, 에오신 레이크, 로다민 레이크 B, 로다민 레이크 Y, 알리자린 레이크, 티오인디고 레드 B, 티오인디고 마룬, 오일 레드, 쿠나크리돈 레드, 피라졸론 레드, 폴리아조 레드, 크롬 버밀리언, 벤지딘 오렌지, 페린온, 오일 오렌지, 코발트 블루, 시릴리언 블루, 알칼리 블루 레이크, 피콕 블루 레이크, 빅토리아 블루 레이크, 무금속 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 블루, 페스트 스카이 블루, 인단트렌 블루(RS 및 BC), 인디고, 군청색, 감청색, 안트라퀴논 블루, 페스트 바이올렛 B, 메틸바이올렛 레이크, 코발트 퍼플, 망간 바이올렛, 디옥산 바이올렛, 안트라퀴논 바이올렛, 크롬 그린, 아연녹, 산화크로뮴, 비리디언, 에메랄드 그린, 피그먼트 그린 B, 나프톨 그린 B, 그린 골드, 애시드 그린 레이크, 말라카이트 그린 레이크, 프탈로시아닌 그린, 안트라퀴논 그린, 산화티타늄, 아연화(zinc flower) 및 리소폰이 있다.
- [0206] 이들 착색제는 단독으로 사용되거나 병용될 수 있다.
- [0207] 착색제의 양은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 착색제의 양은, 토너에

대하여 일반적으로 1 질량% ~ 15 질량%이며, 3 질량% ~ 10 질량%인 것이 바람직하다.

- [0208] 착색제는 수지와 혼합되어 마스터배치를 형성할 수 있다.
- [0209] 마스터배치의 제조에 사용되거나 마스터배치와 함께 혼련되는 수지의 예로는 전술한 변성 또는 미변성 폴리에스테르 수지; 스티렌 중합체 및 이의 치환물(예를 들어 폴리스티렌, 폴리-p-클로로스티렌 및 폴리비닐톨루엔); 스티렌 공중합체(예를 들어 스티렌-p-클로로스티렌 공중합체, 스티렌-프로필렌 공중합체, 스티렌-비닐톨루엔 공중합체, 스티렌-비닐나프탈렌 공중합체, 스티렌-메틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-에틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-부틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-옥틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌-메틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-에틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-부틸 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-메틸 α-클로로 메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-비닐 메틸 케톤 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴-인딘 공중합체, 스티렌-말레산 공중합체 및 스티렌-말레산 에스테르 공중합체); 폴리메틸 메타크릴레이트; 폴리부틸 메타크릴레이트; 폴리염화비닐; 폴리초산비닐; 폴리에틸렌; 폴리프로필렌, 폴리에스테르; 에폭시 수지; 에폭시 폴리올 수지; 폴리우레탄; 폴리아미드; 폴리비닐 부티랄; 폴리아크릴산 수지; 로진; 변성 로진; 테르펜 수지; 지방족 또는 지환식 탄화수소 수지; 방향족 석유 수지; 염소화 파라핀; 및 파라핀 왁스가 있다.
- [0210] 이들은 단독으로 사용되거나 병용될 수 있다.
- [0211] 마스터배치는, 높은 전단력을 가하여 마스터배치용 수지와 착색제를 혼합/혼련함으로써 제조할 수 있다. 또한, 유기 용매가 이 재료들 간의 혼합을 향상시키기 위해 사용될 수 있다. 추가로, 착색제를 함유하는 수성 페이스트를 수지 및 유기 용매와 혼합/혼련시킨 다음, 착색제를 수지에 전달하여 물 및 유기 용매를 제거하는 플래싱법(flashing method)을 사용하는 것이 바람직하는데, 착색제의 습윤 케이크를 바로 사용할 수 있기 때문이다(즉, 건조시킬 필요가 없음). 이 혼합/혼련에서는, 고전단 분산기(예를 들어, 3롤밀)가 바람직하게 사용된다.
- [0212] -전하 제어제-
- [0213] 전하 제어제는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 그 예로는 니그로신 염료, 트리페닐메탄 염료, 크롬 함유 금속 착체 염료, 몰리브덴산 킬레이트 안료, 로다민 염료, 알콕시 아민, 4급 암모늄 염(불소-변성 4급 암모늄 염 포함), 알킬아미드, 인, 인 화합물, 텅스텐, 텅스텐 화합물, 불소 활성화제, 살리실산의 금속염, 및 살리실산 유도체의 금속염이 있다.
- [0214] 전하 제어제는 시판품일 수 있다. 시판품의 예로는 니그로신 염료 BONTRON 03, 4급 암모늄 염 BONTRON P-51, 금속 함유 아조 염료 BONTRON S-34, 옥시나프토산계 금속 착체 E-82, 살리실산계 금속 착체 E-84 및 페놀 축합체 E-89(전부 ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD 제조), 4급 암모늄 염 몰리브덴 착체 TP-302와 TP-415(전부 Hodogaya Chemical Co., Ltd. 제품) 및 LRA-901 및 붕소 착체 LR-147(전부 Japan Carlit Co., Ltd. 제품)이 있다.
- [0215] 전하 제어제의 양은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 전하 제어제의 양은 결착 수지의 100 질량부에 대하여 0.1 질량부 ~ 10 질량부인 것이 바람직하며, 0.2 질량부 ~ 5 질량부인 것이 더 바람직하다. 전하 제어제의 양이 10 질량부 초과일 경우, 형성된 토너의 하전성이 너무 높아, 전하 제어제가 감소된 효과를 나타낸다. 결과적으로, 일부 경우에서, 현상 롤러와 현상제 간에 정전력이 증대되며, 현상제의 유동성이 저하되고, 색 농도가 감소된 화상이 형성된다.
- [0216] 전하 제어제는, 용해 또는 분산 전에 마스터배치 또는 수지와 함께 용융-혼련될 수 있다. 대안적으로, 이것을, 토너 재료액(유상)의 제조 단계에서 토너 성분을 유기 용매에 용해 또는 분산시킬 때에 바로 첨가할 수 있다. 또한, 모체 입자의 형성 후, 그것을 모체 입자의 표면에 정착시킬 수 있다.
- [0217] -수지 미립자-
- [0218] 본 발명에서, 수지 미립자는 모체 입자를 형성하는 데 사용될 수 있다. 수지 미립자의 사용은 분산 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 모체 입자로부터 형성된 토너 입자는 입도 분포가 좁아질 수 있다.
- [0219] 수지 미립자에 사용되는 수지는, 이들이, 적어도 에스테르 결합 함유 결착 수지 및/또는 에스테르 결합 함유 결착 수지 전구체 및 이형제를 함유하는 토너 재료를 유기 용매에 용해 또는 분산시켜 얻은 토너 재료액(유상)이 수성 매체(수상)에 유화 또는 분산될 때, 소정의 에멀션 또는 분산액을 형성할 수 있는 한해서는 임의의 수지일 수 있다.

- [0220] 수지 미립자는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지일 수 있다. 그 예로는 비닐 수지, 폴리우레탄, 에폭시 수지, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 규소 함유 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 아닐린 수지, 이오노머 수지 및 폴리카보네이트가 있다.
- [0221] 이들은 단독으로 사용되거나 병용될 수 있다.
- [0222] 이들 중, 구형 수지 미립자의 수성 분산체를 용이하게 얻는 관점에서, 비닐 수지, 폴리우레탄, 에폭시 수지, 폴리에스테르 및 이의 혼합물이 바람직하다.
- [0223] 비닐 수지는 비닐 단량체들의 단독중합 또는 공중합을 통해 제조되는 중합체이다. 비닐 수지의 예로는 스티렌-(메트)아실레이트 수지, 스티렌-부타디엔 공중합체, (메트)아크릴산-아크릴레이트 중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-무수말레산 공중합체 및 스티렌-(메트)아크릴산 공중합체가 있다.
- [0224] 수지 미립자의 부피 평균 입경은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 이는 5 nm ~ 500 nm인 것이 바람직하다.
- [0225] -외첨제-
- [0226] 본 발명의 토너는, 예를 들어, 수성 매체(수상) 중 토너 재료액(유상)의 에멀션 또는 분산액의 탈용매화를 통해 과립화되는 입자(착색 입자)의 모체 입자로 형성된다. 여기서, 상기 모체 입자를 함유하는 토너의 유동성, 현상성, 하전성 및 세정성(cleanability)을 향상시키기 위해, 외첨제를 모체 입자의 표면에 첨가 및 부착할 수 있다.
- [0227] 외첨제의 예로는 무기 미립자 및 세정성 향상제가 있다.
- [0228] --무기 미립자--
- [0229] 유동성, 현상성 및 하전성을 향상시키는 외첨제는, 무기 미립자인 것이 바람직하다. 무기 미립자의 1차 입경은 5 nm ~ 2 μm인 것이 바람직하고, 5 nm ~ 500 nm인 것이 더 바람직하다.
- [0230] 무기 미립자의 예로는 실리카, 알루미늄, 산화티타늄, 티탄산바륨, 티탄산마그네슘, 티탄산칼슘, 티탄산스트론튬, 산화아연, 산화주석, 규사, 점토, 운모, 규회석, 규조토, 산화크로뮴, 산화세륨, 벵갈라, 삼산화안티몬, 산화마그네슘, 산화지르코늄, 황산바륨, 탄산바륨, 탄산칼슘, 탄화규소 및 질화규소가 있다.
- [0231] 무기 미립자의 양은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 무기 미립자의 양은, 토너에 대하여 0.01 질량% ~ 5 질량%인 것이 바람직하고, 0.01 질량% ~ 2.0 질량%인 것이 더 바람직하다.
- [0232] 상기 무기 미립자를 표면 처리하여 소수성을 증가시킴으로써, 이렇게 처리된 무기 미립자는 고습도 조건 하에서도 토너의 유동성 및 하전성이 저하되는 것을 방지할 수 있다. 바람직한 표면 처리제의 예로는 실란 커플링제, 실릴레이트화제(silylating agent), 불화 알킬기 함유 실란 커플링제, 유기 티타네이트 함유 커플링제, 알루미늄 함유 커플링제, 실리콘 오일 및 변성 실리콘 오일이 있다.
- [0233] --세정성 향상제--
- [0234] 세정성 향상제는, 전사 후에 잔류하는 현상제(토너)의 제거를 촉진하기 위해 화상 담지체 및 1차 전사 매체에 사용한다. 그 예로는 지방산 금속염, 예컨대 스테아르산아연 및 스테아르산칼슘; 및 솜프리(soap-free) 유화 중합을 통해 제조된 중합체 미립자, 예컨대 폴리메틸 메타크릴레이트 미립자 및 폴리스티렌 미립자가 있다. 중합체 미립자는 비교적 좁은 입도 분포 및 0.01 μm ~ 1 μm의 부피 평균 입경을 갖는 것이 바람직하다.
- [0235] 토너는, 이형제 및 에스테르 결합 함유 결합 수지 및/또는 에스테르 결합 함유 결합 수지 전구체를 유기 용매에 용해 또는 분산시켜 토너 재료액(유상)을 제조하는 단계; 이 토너 재료액을 수성 매체(수상)에 유화 또는 분산시키는 단계; 및 과립화를 위해 탈용매화를 실시하는 단계를 포함하는 공정을 통해 제조되는 모체 입자로 형성될 수 있다. 모체 입자는 탈용매화 후 얻어진 과립화 입자를 건조하거나 탈용매화와 건조를 동시에 실시하여 제조한다. 모체 입자는, 필요할 경우, 토너 입자에 사용되기 전에 분류된다.
- [0236] 상이한 특정 형상을 갖는 토너 입자; 예를 들어, 구형 형상과는 거리가 먼, 평균 원형도가 0.95 미만인 무정형 토너 입자는, 일부 경우에서 충분한 전사성을 나타내지 못하거나 분진 없이 고품질 화상을 형성하지 못한다.
- [0237] 또한, 원형도의 적절한 측정 방법은, 입자를 함유하는 현탁액이 평판 상의 화상 검지대를 통과하고, 입자의 화상이 CCD 카메라로 광학적으로 검지된 다음 분석되는 광학적 검지대를 이용하는 방법이다.

- [0238] 여기서, 평균 원형도는 이 방식으로 얻은 투영 면적과 동일한 면적을 갖는 원의 원주 길이를 실제 입자의 원주 길이로 나눠서 계산한 값이다. 상기 토너 입자의 평균 원형도는, 적절한 농도에서 재현성을 갖는 고해상도 화상을 형성하기 위해 0.95 ~ 0.99인 것이 바람직하다. 토너 입자의 평균 원형도가 0.96 ~ 0.99이고, 원형도가 0.96 미만인 입자의 양이 10 질량% 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0239] 평균 원형도가 0.991 이상일 경우, 블레이드 클리닝 기술을 이용하는 화상 형성 시스템에서 화상 담지체 및 전사 벨트 상에 클리닝 불량 발생하며, 잠재적으로 화상에 얼룩을 유발한다. 이러한 클리닝 불량은, 이미지 점유율이 낮은 화상의 현상 및 전사에는 문제가 되지 않는데, 이는 전사 후에 잔류하는 토너의 양이 적기 때문이다. 반면, 이미지 점유율이 높은 화상, 예컨대 사진 화상을 형성하는 경우, 급지 불량 등으로 인한 미전사 토너가 전사 후의 잔류 토너로서 화상 담지체 상에 축적되며, 잠재적으로 화상에 배경 얼룩을 야기하거나, 화상 담지체를 접촉-하전하는 하전 롤러 등을 오염시켜 이 하전 롤러 등이 이들 본래의 하전성을 나타내지 못한다.
- [0240] 평균 원형도는, 예를 들어 유동식 입자 화상 분석기 FPIA-2000(Sysmex Corp. 제품)으로 측정할 수 있다.
- [0241] 평균 원형도의 한 구체적인 측정 방법은 하기와 같다: 분산제의 역할을 하는 계면활성제(바람직하게는 알킬벤젠술포산 염) 0.1 mL ~ 0.5 mL를, 고형 불순물을 사전에 제거한 물 100 mL ~ 150 mL를 함유하는 용기에 첨가하고; 약 0.1 g ~ 약 0.5 g의 측정 샘플(토너 입자)을 상기 용기에 첨가하며; 분산된 샘플을 함유하는, 상기 결과의 현탁액을 초음파 분산기로 약 1 분 ~ 약 3 분간 분산시켜 분산액의 농도를 3,000 입자/ μ l ~ 10,000 입자/ μ l로 조절하고; 이렇게 처리한 토너 입자를 상기 분석기로 형상 및 분포를 측정한다.
- [0242] 모체 입자의 부피 평균 입경(Dv)은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 이것은 3.0 μ m 이상, 6.0 μ m 미만인 것이 바람직하다.
- [0243] 부피 평균 입경(Dv) 대 수평균 입경(Dn)의 비율(Dv/Dn)은 1.05 ~ 1.25인 것이 바람직하고, 1.05 ~ 1.20인 것이 더 바람직하다.
- [0244] 부피 평균 입경(Dv) 및 수평균 입경(Dn)은 MULTISIZER III(Beckman Coulter, Inc. 제품)으로 측정할 수 있다.
- [0245] 상기 모체 입자를 함유하는 토너 입자의 사용은, 하전 부재(예를 들어, 캐리어 및 하전 블레이드)에 대한 오염, 시간 경과에 따른 하전능의 저하 및 토너 산란을 방지한다. 또한, 상기 토너 입자는 내열 보존성, 저온 정확성 및 고온 오프셋 내성 모두에서 우수하다. 특히, 풀 컬러 복사기에 사용되는 경우, 상기 토너 입자는 광택이 우수한 화상을 형성한다. 또한, 2성분 현상제에 있어서, 상기 토너 입자는, 토너 입자가 장기간 동안 반복적으로 소모되고 공급된 후에도 현상제 중의 입경의 변화가 적다. 결과적으로, 상기 토너 입자를 함유하는 2성분 현상제는, 장기간 동안 현상 장치에서 교반되는 경우에도, 양호하고 안정된 현상성을 나타낸다.
- [0246] 또한, 상기 토너 입자를 함유하는 1성분 현상제는 토너 입자가 반복적으로 소모되고 공급된 후에도 입경의 변화가 적다. 1성분 현상제는, 현상 롤러 상의 토너의 막 형성, 또는 토너층을 박층화하는 부재(예를 들어, 블레이드) 상의 토너의 융합을 야기하지 않는다. 1성분 현상제는, 장기간 동안 사용(교반)된 경우에도 양호하고 안정된 현상성 및 화상 형성을 얻을 수 있다.
- [0247] 일반적으로, 입경이 작은 토너 입자가, 고해상 및 고품질 화상 형성에 더 유리하다. 이러한 토너 입자는 전사성 및 세정성이 불리하다. 부피 평균 입경이 작을 경우(예를 들어, 모체 입자의 부피 평균 입경이 3.0 μ m 미만), 캐리어 및 부피 평균 입경이 작은 토너를 함유하는 2성분 현상제는 캐리어 상에 토너의 융합을 야기하고, 현상 장치에서의 장기간 교반의 결과로 캐리어의 하전능이 저하된다. 부피 평균 입경이 작은 토너를 함유하는 1성분 현상제는, 현상 롤러 상의 토너의 막 형성 및, 토너층을 박층화하는 부재(예를 들어, 블레이드) 상의 토너의 융합을 쉽게 야기한다. 이 현상들은 다량의 미세분말(입경이 더욱더 작은 입자)을 함유하는 토너에서도 일어난다.
- [0248] 토너의 입경이 클 경우(예를 들어, 모체 입자의 부피 평균 입경이 6.0 μ m를 초과), 고해상 및 고품질 화상을 얻는 것이 어렵다. 현상제에 함유된 토너가 반복적으로 소모되고 공급되면, 많은 경우에 토너 입자의 입경의 변화가 커지게 된다. 모체 입자의 부피 평균 입경(Dv) 대 수평균 입경(Dn)의 비율(Dv/Dn)이 1.25 초과인 경우에 동일한 현상이 일어난다. 비율 Dv/Dn이 1.05 미만일 경우, 토너가 거동(behavior)이 안정화되고 균일하게 하전된다는 바람직한 측면이 있음에도, 일부 경우에서 토너가 충분히 하전 및 클리닝되지 못한다.
- [0249] (토너의 제조 방법)
- [0250] 토너를 제조하는 본 발명의 방법은 본 발명의 토너를 제조하는 방법이다. 본 발명의 방법은, 토너 재료액을 제조하는 단계(토너 재료액 제조 단계), 에멀션 또는 분산액을 제조하는 단계(에멀션 또는 분산액 제조 단계) 및

용매를 제거하는 단계(용매 제거 단계)를 포함하며; 필요할 경우, 기타 단계들을 더 포함한다.

- [0251] <토너 재료액 제조 단계>
- [0252] 토너 재료액 제조 단계는, 이 토너 재료액 제조 단계가, 에스테르 결합 함유 결착 수지 및 에스테르 결합 함유 결착 수지 전구체 중 적어도 하나와 이형제를 유기 용매에 용해 또는 분산시켜 토너 재료액(유상)을 제조하는 단계인 한해서는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다.
- [0253] 에스테르 결합 함유 결착 수지는, 본 발명의 토너와 관련하여 상기 기술한 에스테르 결합 함유 결착 수지이다.
- [0254] 에스테르 결합 함유 결착 수지 전구체는, 본 발명의 토너와 관련하여 상기 기술한 변성 폴리에스테르를 생성할 수 있는 수지 전구체이다. 그 예로는 활성 수소기와 반응하는 작용기를 갖는 폴리에스테르가 있다.
- [0255] 활성 수소기와 반응하는 작용기를 갖는 폴리에스테르의 예로는 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르가 있다.
- [0256] 토너 재료액은, 예를 들어 착색제, 마스터배치 및 전하 제어제를 함유할 수 있다.
- [0257] 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르는, 예를 들어 하기의 방법으로 합성할 수 있다.
- [0258] 먼저, 수산기 함유 폴리에스테르를 합성한다. 수산기 함유 폴리에스테르는, 예를 들어, 하기와 같이 합성할 수 있다. 구체적으로, 폴리올 (1) 및 폴리카르복실산 (2)를 공지된 에스테르화 촉매(예를 들어, 테트라부톡시타타네이트 또는 디부틸티녹시드)의 존재 하에 150°C ~ 280°C로 가열하면서, 경우에 따라 압력을 감소시켜 물을 제거한다.
- [0259] 그 다음, 상기 수산기 함유 폴리에스테르를 폴리이소시아네이트 (3)과 40°C ~ 140°C에서 반응시켜, 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르를 얻을 수 있다.
- [0260] 폴리올 (1)의 예로는: 알킬렌 글리콜(예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올 및 1,6-헥산디올); 알킬렌 에테르 글리콜(예를 들어, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜); 지환식 디올(예를 들어, 1,4-시클로헥산 디메탄올 및 수소화 비스페놀 A); 비스페놀(예를 들어 비스페놀 A, 비스페놀 F 및 비스페놀 S); 상기 열거한 지환식 디올의 알킬렌 옥시드(예를 들어, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및 부틸렌 옥시드)와의 부가물; 및 상기 열거한 비스페놀의 알킬렌 옥시드(예를 들어, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및 부틸렌 옥시드)와의 부가물이 있다.
- [0261] 이들은 단독으로 사용되거나 병용될 수 있다.
- [0262] 이들 중, C2-C12 알킬렌 글리콜 및, 비스페놀의 알킬렌 옥시드와의 부가물(예를 들어, 비스페놀 A 에틸렌 옥시드 2 몰 부가물, 비스페놀 A 프로필렌 옥시드 2 몰 부가물 및 비스페놀 A 프로필렌 옥시드 3 몰 부가물)이 바람직하다.
- [0263] 3가 이상의 폴리올을 폴리올로서 사용할 수 있다. 3가 이상의 폴리올의 예로는 다가 지방족 알콜(예를 들어, 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨 및 소르비톨); 3가 이상의 페놀(예를 들어, 페놀, 노볼락 및 크레졸 노볼락); 및 3가 이상의 폴리페놀의 알킬렌 옥시드와의 부가물이 있다.
- [0264] 이들은 단독으로 사용되거나 병용될 수 있다.
- [0265] 폴리카르복실산 (2)의 예로는 알킬렌 디카르복실산(예를 들어, 숙신산, 아디프산 및 세바스산); 알케닐렌 디카르복실산(예를 들어, 말레산 및 푸마르산); 및 방향족 디카르복실산(예를 들어, 테레프탈산, 이소프탈산 및 나프탈렌 디카르복실산)이 있다.
- [0266] 이들 중, C4-C20 알케닐렌 디카르복실산 및 C8-C20 방향족 디카르복실산이 바람직하다.
- [0267] 3가 이상의 폴리카르복실산을 폴리카르복실산으로 사용할 수 있다. 3가 이상의 폴리카르복실산의 예로는 C9-C20 방향족 폴리카르복실산(예를 들어, 트리멜리트산 및 피로멜리트산)이 있다.
- [0268] 또한, 폴리카르복실산 대신에, 폴리카르복실산 무수물 또는 저급 알킬 에스테르(예를 들어, 메틸 에스테르, 에틸 에스테르 및 이소프로필 에스테르)를 사용할 수 있다.
- [0269] 이들은 단독으로 사용되거나 병용될 수 있다.
- [0270] 폴리이소시아네이트 (3)의 예로는 본 발명의 토너와 관련하여 기술한 이소시아네이트화제가 있다.

- [0271] 또한, 미변성 폴리에스테르를 병용하는 경우, 이 미변성 폴리에스테르는 수산기 함유 폴리에스테르의 제조에 이용하는 동일한 방법으로 제조할 수 있다.
- [0272] <에멀션 또는 분산액 제조 단계>
- [0273] 에멀션 또는 분산액 제조 단계는, 이 에멀션 또는 분산액 제조 단계가 토너 재료액(유상)을 수성 매체(수상)에 유화 또는 분산시켜 에멀션 또는 분산액을 제조하는 단계인 한해서는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다.
- [0274] 상기 수성 매체는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 수성 매체는 물 단독이거나 물과 수혼화성 용매의 혼합물일 수 있다.
- [0275] 수혼화성 용매의 예로는 알콜(예를 들어, 메탄올, 이소프로판올 및 에틸렌 글리콜), 디메틸포름아미드, 테트라히드로푸란, 셀로솔브(예를 들어, 메틸 셀로솔브) 및 저급 케톤(예를 들어, 아세톤 및 메틸 에틸 케톤)이 있다.
- [0276] 수성 매체(수상)는 후술할 분산제, 예컨대 계면활성제 및 고분자계 보호 콜로이드를 함유할 수 있다.
- [0277] 에스테르 결합 함유 결합 수지 전구체의 역할을 하는 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르 및 아민이 토너의 제조 방법에서 사용되는 경우, 상기 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르와 아민을 수성 매체에서 함께 반응시켜 변성 폴리에스테르(우레아-변성 폴리에스테르)를 형성시킬 수 있다. 대안적으로, 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르와 아민을 사전에 함께 반응시켜 변성 폴리에스테르(우레아-변성 폴리에스테르)를 형성시킬 수 있다.
- [0278] 우레아-변성 폴리에스테르 또는 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르와 아민으로 형성되는 분산체를 수성 매체에서 안정적으로 형성시키는 방법은, 예를 들어, 우레아-변성 폴리에스테르, 기타 결합 수지(예를 들어, 결정성 폴리에스테르) 및 이형제를 함유하는 토너 재료액 또는, 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르, 아민, 기타 결합 수지(예를 들어, 결정성 폴리에스테르) 및 이형제를 함유하는 토너 재료액을 수성 매체에 첨가한 다음, 전단력을 가해 분산시키는 방법이다.
- [0279] 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르는, 수성 매체에 분산체를 형성할 때, 기타 토너 재료, 예컨대 착색제(또는 착색제 마스터배치), 결정성 폴리에스테르, 미변성 폴리에스테르 및 전하 제어제와 혼합될 수 있다. 토너 재료들을 사전에 함께 혼합한 다음, 생성된 혼합물을 수성 매체에 분산시키는 것이 바람직하다.
- [0280] 또한, 전술한 토너 제조 방법에서, 토너 재료, 예컨대 착색제 및 전하 제어제는 입자 형성 전에 수성 매체에 반드시 첨가되는 것은 아니다. 이 토너 재료들은 입자 형성 후에 첨가될 수도 있다. 예를 들어, 착색제를 함유하지 않는 입자가 형성된 후, 공지된 염색 방법으로 수득한 입자에 착색제를 첨가할 수 있다.
- [0281] 유화 또는 분산 방법은 특별히 한정되지 않으며, 공지된 분산기, 예컨대 저속 전단 분산기, 고속 전단 분산기, 마찰 분산기, 고압 토출 분산기 또는 초음파 분산기를 사용할 수 있다. 고속 전단 분산기를 사용하는 방법은, 분산체가 2 μm ~ 20 μm 의 입경을 갖도록 분산시키는 데에 바람직하게 이용된다.
- [0282] 고속 전단 분산기의 사용에서, 회전 속도는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 이는 일반적으로 1,000 rpm ~ 30,000 rpm이며, 5,000 rpm ~ 20,000 rpm인 것이 바람직하다.
- [0283] 분산 시간은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 이는, 배치법(batch method)을 이용할 경우, 일반적으로 0.1 분 ~ 5 분이다.
- [0284] 분산시의 온도는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 이는 일반적으로 0 $^{\circ}\text{C}$ ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ (가압 상태)이며, 40 $^{\circ}\text{C}$ ~ 98 $^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하다. 상기 온도는 높은 것이 바람직한데, 우레아-변성 폴리에스테르[변성 폴리에스테르 (i)] 및 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르로 형성된 에멀션 또는 분산액이 점도가 낮아서 쉽게 분산될 수 있기 때문이다.
- [0285] 수성 매체의 사용량은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 이는, 토너 재료액의 100 질량부에 대하여 일반적으로 50 질량부 ~ 2,000 질량부이며, 100 질량부 ~ 1,000 질량부인 것이 바람직하다. 수성 매체의 사용량이 50 질량부 미만일 경우, 토너 재료액이 충분히 분산될 수 없어, 소정의 입경을 갖는 토너 입자의 형성에 문제가 발생한다. 한편, 2,000 질량부 초과 양으로 수성 매체를 사용하는 것은 경제적으로 불리하다.
- [0286] 필요할 경우, 분산제가 사용될 수 있다. 분산제의 사용은, 급격한 입도 분포를 얻고 안정적인 분산 상태를 실현한다는 관점에서 바람직하다.

- [0287] 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르 및 아민으로부터 우레아-변성 폴리에스테르[변성 폴리에스테르 (i)]를 합성하는 단계에서, 아민이 수성 매체에 사전에 첨가될 수 있고, 이어서 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르를 함유하는 토너 재료액이 반응을 위해 수성 매체에 분산될 수 있다.
- [0288] 대안적으로, 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르를 함유하는 토너 재료액이 수성 매체에 첨가될 수 있고, 이어서 아민이 수성 매체에 첨가될 수 있다(이로 인해 입자 간의 경계면으로부터 반응이 발생함). 이 경우에, 우레아-변성 폴리에스테르는 형성된 모체 입자의 표면에 우선적으로 형성된다. 결과적으로, 농도 구배가 각 입자에 형성될 수 있다.
- [0289] 분산된 토너 재료(토너 조성물)를 함유하는 토너 재료액을 수성 매체에 유화 또는 분산시키기 위해, 분산제나 계면활성제가 사용될 수 있다.
- [0290] 계면활성제의 예로는 음이온 계면활성제, 예컨대 알킬벤젠술포산 염, α -올레핀 술포산 염 및 인산 에스테르; 양이온 계면활성제, 예컨대 아민 염(예를 들어, 알킬 아민 염, 아미노알콜 지방산 유도체, 폴리아민 지방산 유도체 및 이미다졸린) 및 4급 암모늄 염(예를 들어, 알킬트리메틸암모늄 염, 디알킬 디메틸암모늄 염, 알킬 디메틸 벤질 암모늄 염, 피리디늄 염, 알킬 이소퀴놀리늄 염 및 염화벤제토늄); 비이온 계면활성제, 예컨대 지방산 아마이드 유도체 및 다가 알콜 유도체; 및 양성 계면활성제, 예컨대 알라닌, 도테실디(아미노에틸)글리신, 디(옥틸아미노에틸)글리신 및 N-알킬-N,N-디메틸암모늄 베타인이 있다.
- [0291] 또한, 음이온 계면활성제로서 플루오로알킬기 함유 음이온 계면활성제를 사용하는 것은, 상당히 작은 양으로도 이로운 효과를 제공할 수 있다.
- [0292] 플루오로알킬기 함유 음이온 계면활성제는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 그 예로는 2개 ~ 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬 카르복실산 및 이의 금속염, 나트륨 퍼플루오로옥탄술포닐글루타메이트, 나트륨 3-[오메가-플루오로알킬(C6 ~ C11)옥시]-1-알킬(C3 또는 C4) 술포네이트, 나트륨 3-[오메가-플루오로알카노일(C6 ~ C8)-N-에틸아미노]-1-프로판술포네이트, 플루오로알킬(C11 ~ C20) 카르복실산 및 이의 금속염, 퍼플루오로알킬카르복실산(C7 ~ C13) 및 이의 금속염, 퍼플루오로알킬(C4 ~ C12)술포네이트 및 이의 금속염, 퍼플루오로옥탄술포산 디에탄올 아마이드, N-프로필-N-(2-히드록시에틸)퍼플루오로옥탄술포 아마이드, 퍼플루오로알킬(C6 ~ C10) 술포아미드프로필트리메틸암모늄 염, 퍼플루오로알킬(C6 ~ C10)-N-에틸술포닐글리신의 염 및 모노퍼플루오로알킬(C6 ~ C16) 에틸포스페이트가 있다.
- [0293] 이의 시판품의 예로는 SURFLON S-111, S-112 및 S-113(Asahi Glass Co., Ltd. 제품); FRORARD FC-93, FC-95, FC-98 및 FC-129(Sumitomo 3M Ltd. 제품); UNIDYNE DS-101 및 DS-102(Daikin Industries, Ltd. 제품); MEGAFACE F-110, F-120, F-113, F-191, F-812 및 F-833(DIC, Inc. 제품); EFTOP EF-102, 103, 104, 105, 112, 123A, 123B, 306A, 501, 201 및 204(Tohchem Products Co., Ltd. 제품); 및 FUTARGENT F-100 및 F150(NEOS COMPANY LIMITED 제품)가 있다.
- [0294] 양이온 계면활성제의 예로는 플루오로알킬기 함유 1급, 2급 또는 3급 지방족 아민산, 지방족 4급 암모늄 염[예를 들어, 퍼플루오로알킬(C6 ~ C10)술포아미드 프로필트리메틸암모늄 염], 벤잘코늄 염, 염화벤제토늄, 피리디늄 염 및 이미다졸리늄 염이 있다.
- [0295] 이의 시판품의 예로는 SURFLON S-121(Asahi Glass Co., Ltd. 제품); FRORARD FC-135(Sumitomo 3M Ltd. 제품); UNIDYNE DS-202(Daikin Industries, Ltd. 제품); MEGAFACE F-150 및 F-824(DIC, Inc. 제품); EFTOP EF-132(Tohchem Products Co., Ltd. 제품); 및 FUTARGENT F-300(Neos COMPANY LIMITED 제품)가 있다.
- [0296] 또한, 수난용성 무기 분산제가 사용될 수 있다. 사용 가능한 수난용성 무기 분산제의 예로는 인산삼칼슘, 탄산칼슘, 산화티타늄, 콜로이드성 실리카 및 히드록시아파타이트가 있다.
- [0297] 또한, 고분자계 보호 콜로이드가 액적의 안정화에 사용될 수 있다. 고분자계 보호 콜로이드의 예로는 단독중합체 및 공중합체가 있다. 단독중합체 및 공중합체에 사용 가능한 단량체의 예로는 산(예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, α -시아노아크릴산, α -시아노메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 푸마르산, 말레산 및 무수말레산), 수산기 함유 (메트)아크릴계 단량체(예를 들어, β -히드록시에틸 아크릴레이트, β -히드록시에틸 메타크릴레이트, β -히드록시프로필 아크릴레이트, β -히드록시프로필 메타크릴레이트, γ -히드록시프로필 아크릴레이트, γ -히드록시프로필 메타크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필 아크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노아크릴산 에스테르, 디에틸렌 글리콜 모노메타크릴산 에스테르, 글리세린 모노아크릴산 에스테르, 글리세린 모노메타크릴산 에스테르, N-메틸올아크릴아미드 및 N-메틸올메타크릴아미드), 비닐

알콜 및 이의 에테르(예를 들어, 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르 및 비닐 프로필 에테르), 비닐 알콜과 카르복실기 함유 화합물 간에 형성된 에스테르(예를 들어, 초산비닐, 프로피온산비닐 및 낙산비닐), 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드 및 이들의 메틸올 화합물; 산 염화물(예를 들어, 아크릴산 염화물 및 메타크릴산 염화물) 및 질소 함유 화합물 및 질소 함유 복소환 화합물(예를 들어, 비닐 피리딘, 비닐 피롤리돈, 비닐 이미다졸 및 에틸렌이민)이 있다.

- [0298] 고분자계 보호 콜로이드의 예로는 폴리옥시에틸렌(예를 들어, 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 폴리옥시에틸렌 알킬 아민, 폴리옥시프로필렌 알킬 아민, 폴리옥시에틸렌 알킬 아미드, 폴리옥시프로필렌 알킬 아미드, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴페닐 에스테르 및 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에스테르); 및 셀룰로스(예를 들어, 메틸 셀룰로스, 히드록시에틸 셀룰로스 및 히드록시프로필 셀룰로스)가 있다.
- [0299] 산 또는 알칼리 가용성 화합물(예를 들어, 인산칼슘)을 분산 안정제로 사용하는 경우, 사용하는 인산칼슘은 산(예를 들어, 염산)으로 용해한 다음, 물로 세정하여, 형성된 미립자로부터 제거한다. 또한, 인산칼슘은 효소 분해를 통해 제거할 수도 있다.
- [0300] 다르게는, 사용한 분산제가 토너 입자의 표면에 잔류할 수 있다. 그러나, 형성된 토너의 하전성의 측면에서, 세정으로 분산제를 제거하는 것이 바람직하다.
- [0301] 용해 또는 분산된 토너 재료(토너 조성물)를 함유하는 토너 재료액(유상)의 점도를 감소시키기 위해서, 변성 폴리에스테르 (i) 및 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르를 용해할 수 있는 용매를 추가로 사용할 수 있다. 이러한 용매의 사용은, 급격한 입도 분포를 얻을 수 있다는 점에서 바람직하다. 사용하는 용매는, 이 용매를 용이하게 제거하는 관점에서, 비등점이 100℃ 미만인 휘발성 용매인 것이 바람직하다.
- [0302] 상기 용매의 예로는 톨루엔, 크실렌, 벤젠, 사업화탄소, 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 클로로포름, 모노클로로벤젠, 디클로로에틸리렌, 초산메틸, 초산에틸, 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤이 있다.
- [0303] 이들은 단독으로 사용되거나 병용될 수 있다.
- [0304] 이들 중, 상기 용매는 방향족 용매, 예컨대 톨루엔 또는 크실렌; 또는 할로젠화 탄화수소, 예컨대 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄, 클로로포름 또는 사업화탄소인 것이 바람직하다.
- [0305] 상기 용매의 사용량은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 용매의 사용량은, 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르의 100 부에 대하여 일반적으로 0 질량부 ~ 300 질량부이며, 0 질량부 ~ 100 질량부인 것이 바람직하고, 25 질량부 ~ 70 질량부인 것이 더 바람직하다. 상기 용매가 사용되는 경우, 이 용매는 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르의 신장 및/또는 가교 반응의 완료 후, 정상압 또는 감압 하에 가열하여 제거하는 것이 바람직하다.
- [0306] 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르의 신장 및/또는 가교 반응 시간은, 예를 들어, 이소시아네이트기 함유 폴리에스테르의 이소시아네이트기 함유 부분과 아민 간의 반응성에 따라 적절하게 선택되며, 일반적으로 10 분 ~ 40 시간이고, 2 시간 ~ 24 시간인 것이 바람직하다.
- [0307] 신장 및/또는 가교 반응의 반응 온도는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 이는 일반적으로 0℃ ~ 150℃이며, 40℃ ~ 98℃인 것이 바람직하다.
- [0308] 필요할 경우, 공지된 촉매가 신장 및/또는 가교 반응에 사용될 수 있다. 촉매의 예로는 디부틸틴라우레이트 및 디옥틸틴라우레이트가 있다.
- [0309] <용매 제거 단계>
- [0310] 용매 제거 단계는, 이 용매 제거 단계가 에멀션 또는 분산액으로부터 유기 용매를 제거하여 모체 입자를 형성하는 단계인 한해서는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다.
- [0311] 에멀션 또는 분산액으로부터 유기 용매를 제거하는 방법은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 전체 시스템의 온도를 점진적으로 증가시켜 액체에 함유된 유기 용매를 완전히 증발 제거하는 방법을 이용할 수 있다. 대안적으로, 에멀션 또는 분산액을 건조 분위기에 분무함으로써, 액체에 함유된 비수용성 유기 용매를 완전히 증발 제거하여 모체 입자의 미립자를 형성할 뿐만 아니라 수성 분산제를 증발 제거하는 방법을 이용할 수 있다.

- [0312] 에멀션 또는 분산액을 분무하는 건조 분위기는, 일반적으로 가열된 기체(예를 들어, 공기, 질소, 이산화탄소 및 연소 기체), 특히, 사용하는 용매의 최고 비등점보다 높거나 동일한 온도로 가열된 기류를 사용한다. 단시간이라도, 예를 들어 분무 건조기, 벨트 건조기 또는 회전 가마를 사용하여 처리하는 것은 생성물이 만족스러운 품질을 갖게 한다.
- [0313] <기타 단계>
- [0314] 기타 단계의 예로는 세정 및 건조 단계 그리고 분급 단계가 있다.
- [0315] -세정 및 건조 단계-
- [0316] 세정 및 건조 단계는, 이 세정 및 건조 단계가 용매 제거 단계를 통해 얻은 모체 입자를 세정 및 건조하는 단계인 한해서는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다.
- [0317] -분급 단계-
- [0318] 분급 단계는, 이 분급 단계가 세정 및 건조 단계 후에 분급을 실시하는 단계인 한해서는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다.
- [0319] 입도 분포가 넓은 분산체가 유화 또는 분산시에 얻어진 다음, 입도 분포가 유지되면서 세정 및 건조 단계를 거치는 경우에도, 분산체는 소정의 입도 분포를 갖도록 분급 단계를 거칠 수 있다.
- [0320] 분급 단계의 예로는, 예를 들어 사이클론(cyclone), 디켄터 또는 원심분리기를 사용하여 불필요한 크기의 미립자를 제거하는 단계가 있다. 분급은 건조 후에 분말의 형태에서 실시될 수 있으나, 효율의 면에서 액체에서 실시되는 것이 바람직하다. 분급된 불필요한 크기의 미립자 또는 조립자는 모체 입자의 형성에 재사용될 수 있다. 여기서, 미립자 또는 조립자는 습윤 상태 또는 건조 상태일 수 있다.
- [0321] 에멀션 또는 분산액 제조 단계에서 사용되는 분산체는 얻은 분산액으로부터 가능한 최대한으로 제거하는 것이 바람직하다. 분산체는 분급 단계에서 제거될 수 있다.
- [0322] 건조 후에 얻은 분말(모체 입자)은 선택적으로 이중 입자, 예컨대 이형제의 미립자, 전하 제어 미립자, 유동화제의 미립자 및 착색제 미립자와 혼합할 수 있으며, 선택적으로, 생성된 혼합물에 기계적 충격을 가하여 이중 입자가 모체 입자 상에 정착되거나 융합되도록 함으로써, 모체 입자로 형성된 토너 입자(모체 입자를 함유하는 토너 입자)를 얻는다. 기계적 충격을 가하는 것은, 수득한 모체 입자를 함유하는 토너 입자의 표면으로부터 이중 입자가 박락되는 것을 방지할 수 있다.
- [0323] 기계적 충격을 가하는 방법의 예로는, 고속 회전 블레이드를 사용하여 혼합물에 충격을 가하는 방법 및 혼합물을 고속 기류를 통과하게 하여 가속하고 응집된 입자 또는 착체 입자를 적절한 충돌판(collision plate)에 부딪히게 하는 방법이 있다.
- [0324] 기계적 충격을 가하는 데 사용되는 장치의 예로는 ONGMILL(Hosokawa Micron Corp. 제품), I-식 밀(Nippon Neumatic Co., Ltd. 제품)을 개조하여 그의 분쇄 공기압이 감소하도록 제조한 장치, HYBRIDIZATION SYSTEM(Nara Machinery Co., Ltd. 제품), CRYPTRON 시스템(Kawasaki Heavy Industries, Ltd. 제조) 및 자동 유발이 있다.
- [0325] (현상제)
- [0326] 본 발명의 현상제는 전술한 본 발명의 토너를 함유하며; 필요할 경우, 기타 성분, 예컨대 캐리어(자성 캐리어)를 추가로 함유한다.
- [0327] 현상제는 토너로 구성된 1성분 현상제이거나, 2성분 현상제일 수 있다.
- [0328] 현상제를 2성분 현상제로 사용하는 경우, 현상제에 함유되는 캐리어와 토너 간의 비율은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 토너의 양은 캐리어의 100 질량부에 대하여 1 질량부 ~ 10 질량부이다.
- [0329] 캐리어는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 그 예로는 철 분말, 페라이트 분말, 자철석 분말 및 자성 수지 캐리어가 있다.
- [0330] 캐리어는 코팅되는 것이 바람직하다. 사용되는 코팅 재료의 예로는 우레아-포름알데히드 수지, 멜라민 수지, 벤조구안아민 수지, 우레아 수지, 폴리아미드 수지 및 에폭시 수지가 있다.

- [0331] 코팅 재료의 추가 예로는 아크릴 수지, 폴리메틸 메타크릴레이트 수지, 폴리아크릴로니트릴 수지, 폴리초산비닐 수지, 폴리비닐 알콜 수지 및 폴리비닐 부티랄 수지; 할로겐화 올레핀 수지, 예컨대 폴리염화비닐; 폴리에스테르계 수지, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지; 폴리카보네이트계 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리불화비닐 수지, 폴리불화비닐리덴 수지, 폴리트리플루오로에틸렌 수지, 폴리헥사플루오로프로필렌 수지, 불화비닐리덴과 아크릴 단량체의 공중합체, 불화비닐리덴과 불화비닐의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌, 불화비닐리덴 및 비불화 단량체의 플루오로삼원공중합체; 및 실리콘 수지가 있다.
- [0332] 필요할 경우, 전도성 분말 등이 코팅 재료에 혼입될 수 있다. 사용 가능한 전도성 분말은, 바람직하게는, 금속 분말, 카본 블랙, 산화티타늄, 산화주석 및 산화아연이다. 전도성 분말의 평균 입경은 1 μm 이하인 것이 바람직하다. 평균 입경이 1 μm 를 초과할 경우, 전기 저항을 제어하는 것이 어려울 수 있다.
- [0333] (현상제 수용 용기)
- [0334] 본 발명의 현상제 수용 용기는, 이것이 본 발명의 현상제를 수용하는 용기인 한해서는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 용기의 예로는 용기 본체와 캡을 갖는 용기가 있다.
- [0335] 용기 본체의 형상, 구조, 재료 등은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다.
- [0336] <형상>
- [0337] 그의 형상은 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 용기 본체는, 예를 들어 중공원통형(hollow-cylindrical) 형상을 갖는 것이 바람직하다. 내면이 나선 배열된 요철 부분을 가지며 일부 또는 전부가 접힐 수 있고 수용된 현상제가 회전을 통해 출구 포트에 이송될 수 있는 중공원통형 본체인 것이 특히 바람직하다.
- [0338] <재료>
- [0339] 그의 재료는 특별히 한정되지 않으며 소정의 목적에 따라 적합하게 선택될 수 있다. 이는 치수 정밀도(dimensional accuracy)가 높은 재료가 바람직하다. 재료의 예로는 폴리에스테르 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, ABS 수지 및 폴리아세탈 수지가 있다.
- [0340] <사용>
- [0341] 토너 수용 용기는 취급성(handleability)이 우수하며; 즉, 저장, 이송 등에 적합하고 프로세스 카트리지를, 화상 형성 장치 등에 탈착 가능하게 장착되어 현상제를 공급하는 데 적합하게 사용된다.
- [0342] 현상제 수용 용기는 진술한 토너를 수용하는 토너 용기로 사용될 수 있다.
- [0343] (화상 형성 방법)
- [0344] 본 발명의 화상 형성 방법은: 화상 담지체의 표면을 하전하는 단계; 하전된 화상 담지체의 표면을 노광시켜 화상 담지체 상에 정전 잠상을 형성하는 단계; 화상 담지체 상에 형성된 정전 잠상을 토너를 함유하는 현상제로 현상하여 화상 담지체 상에 토너 화상을 형성하는 단계; 토너 화상을 기록 매체 상에 전사하는 단계; 및 기록 매체 상에 전사된 화상을 정착시키는 단계를 포함하며; 필요할 경우, 기타 단계를 추가로 포함한다.
- [0345] 상기 토너는 본 발명의 토너이다.
- [0346] 화상 형성 방법은, 예를 들어 도 1에 개략적으로 도시된 전자사진 화상 형성 장치로 실시할 수 있다. 다음에, 도 1에 도시된 화상 형성 장치의 개략적인 구성을 설명할 것이다.
- [0347] 화상 담지체(1)가 화살표로 표시된 방향으로 회전되는 동안, 화상 담지체의 표면이 하전 부재(2)로 균일하게 하전된다. 이어서, 화상 담지체(1)는 이 화상 담지체의 회전 방향으로, 하전 부재(2) 하류 부위에 위치하는 노광부에서 노광 수단으로부터의 화상광(r)으로 조사된다. 이 광 조사를 통해, 화상광(r)이 조사된, 화상 담지체 표면의 부분에서 전하가 소실된다. 결과적으로, 상기 화상광에 상응하는 정전 잠상이 화상 담지체(1)의 표면에 형성된다.
- [0348] 현상 수단의 역할을 하는 현상 장치(3)는 노광부의 하류 부위에 배치된다. 현상 장치(3)는 현상제로서 토너(4)를 수용한다. 토너(4)는 반송 스크루(13)를 구비한 패들(교반 기구)(14)로 교반/혼합되어 소정의 극성을 갖도록 마찰 하전된다. 그 다음, 토너는 현상 슬리브(5)에 의해 현상 슬리브(5)와 화상 담지체(1) 사이의 틈새(nip) 부

분(현상 영역)으로 반송된다. 현상 영역으로 반송된 토너는, 현상 바이어스 적용 수단에 의해 현상 영역에 형성된 현상 전계의 작용에 의해 현상 슬리브(5)의 표면으로부터 화상 담지체(1)의 표면으로 전사됨으로써, 토너가 화상 담지체 표면에 부착된다. 결과적으로, 화상 담지체 표면에 형성된 정전 잠상이 토너 화상(가시 화상)으로 현상된다.

[0349] 이 방식으로 화상 담지체(1) 상에 형성된 토너 화상은 기록 매체의 역할을 하는 전사지 시트(S) 상에 전사된다. 화상 전사에 앞서, 전사지 시트는 등록 롤러(18)에 의해, 현상 장치(3)의 하류 부위에 배치된 전사 반송 벨트(6)(전사 수단의 역할을 함)와 화상 담지체(1) 사이의 틈새 부분인 전사 영역으로 공급되며, 화상 담지체(1)와 근접 접촉하게 된다. 이어서, 전사지 시트 상에 전사된 토너 화상은, 전사 반송 벨트(6)의 회전 방향으로 그의 하류 부위에 배치된 정착 롤러(정착 수단의 역할을 함)에 의해 정착된다. 그 후에, 전사지 시트는 배지 수단에 의해 장치 본체 외부의 배지 트레이 상에 배출된다. 도 1 중의 도면 부호 6a는 바이어스 롤러를 나타냄을 주지하라.

[0350] 전사 영역에서 전사지 시트 상에 전사되지 않은, 화상 담지체(1) 상에 잔류하는 토너(잔류 토너)는 화상 담지체의 회전 방향으로 전사 영역의 하류 부위에 배치된, 클리닝 블레이드(7), 회수 스프링(8) 및 회수 코일(9)을 포함하는 클리닝 장치(클리닝 유닛의 역할을 함)에 의해 화상 담지체(1)로부터 제거된다. 또한, 잔류 토너의 클리닝 후 화상 담지체(1) 상에 잔류하는 잔류 전하는, 제전 램프를 포함하는 제전기(20)에 의해 제거된다. 도 1에서, 도면 부호 16은 반사 농도 검지 센서(P 센서)를 나타내고, 도면 부호 17은 토너 농도 센서를 나타내며, 도면 부호 10은 화상 담지체 및 클리닝 유닛(PCU)을 나타낸다.

[0351] 실시예

[0352] 하기에 본 발명을 실시예로 설명할 것이나, 본 발명을 그에 한정하는 것으로 이해되어서는 안될 것이다. 달리 명시하지 않은 한, 단위 "부"는 "질량부"를 의미하며, 단위 "%"는 "질량%"를 의미한다.

[0353] 먼저, 실시예 및 비교예의 토너를 형성하는 데 필요한 재료들을 하기와 같이 제조하였다.

[0354] [합성 에스테르 왁스(알킬 모노에스테르 화합물)의 합성에]

[0355] (합성예 1)

[0356] 스테아르산(특급 시약, Kishida Chemical Co., Ltd. 제품)(284 g, 1 몰), 스테아릴 알콜(특급 시약, Kishida Chemical Co., Ltd. 제품)(256 g, 1 몰) 및 황산(20 mL)을 교반기 및 응축기를 구비한 둥근 바닥 플라스크에 넣은 다음, 형성되는 물을 제거하면서 130℃에서 4 시간 동안 환류시켰다. 생성물을 디메틸 에테르로 정제하여 [합성 에스테르 왁스 (1)]을 얻었다.

[0357] (합성예 2)

[0358] 베헨산(EP 등급, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제품)(340 g, 1 몰), 세틸 알콜(특급 시약, Kishida Chemical Co., Ltd. 제조)(242 g, 1 몰) 및 황산(20 mL)을, 교반기 및 응축기를 구비한 둥근 바닥 플라스크에 넣은 다음, 형성되는 물을 제거하면서 4 시간 동안 130℃에서 환류시켰다. 생성물을 디이소프로필 에테르로 정제하여 [합성 에스테르 왁스 (2)]를 얻었다.

[0359] (합성예 3)

[0360] 베헨산(EP 등급, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제품)(340 g, 1 몰), 스테아릴 알콜(특급 시약, Kishida Chemical Co., Ltd. 제품)(256 g, 1 몰) 및 황산(20 mL)을, 교반기 및 응축기를 구비한 둥근 바닥 플라스크에 넣은 다음, 형성되는 물을 제거하면서 150℃에서 5 시간 동안 환류시켰다. 생성물을 디이소프로필 에테르로 정제하여 [합성 에스테르 왁스 (3)]을 얻었다.

[0361] (합성예 4)

[0362] 베헨산(EP 등급, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제품)(340 g, 1 몰), 에이코산올(EP 등급, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제품)(284 g, 1 몰) 및 황산(20 mL)을, 교반기 및 응축기를 구비한 둥근 바닥 플라스크에 넣은 다음, 형성되는 물을 제거하면서 200℃에서 5 시간 동안 환류시켰다. 생성물을 디이소프로필 에테르로 정제하여 [합성 에스테르 왁스 (4)]를 얻었다.

[0363] (합성예 5)

[0364] 스테아르산(특급 시약, Kishida Chemical Co., Ltd. 제품)(284 g, 1 몰), 세틸 알콜(특급 시약, Kishida

Chemical Co., Ltd. 제품)(242 g, 1 몰) 및 황산(20 mL)을, 교반기 및 응축기를 구비한 둥근 바닥 플라스크에 넣은 다음, 형성되는 물을 제거하면서 200℃에서 5 시간 동안 환류시켰다. 생성물을 디이소프로필 에테르로 정제하여 [합성 에스테르 왁스 (5)]를 얻었다.

[0365] (합성예 6)

[0366] 미리스트산(EP 등급 시약, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제품)(228 g, 1 몰), 세틸 알콜(특급 시약, Kishida Chemical Co., Ltd. 제품)(242 g, 1 몰) 및 황산(20 mL)을, 교반기 및 응축기를 구비한 둥근 바닥 플라스크에 넣은 다음, 형성되는 물을 제거하면서 200℃에서 5 시간 동안 환류시켰다. 생성물을 디이소프로필 에테르로 정제하여 [합성 에스테르 왁스 (6)]을 얻었다.

[0367] (합성예 7)

[0368] 미리스트산(EP 등급 시약, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 제품)(228 g, 1 몰), 미리스틸 알콜(CONOL 1495, New Japan Chemical Co., Ltd. 제품)(200 g, 1 몰) 및 황산(20 mL)을, 교반기 및 응축기를 구비한 둥근 바닥 플라스크에 넣은 다음, 형성되는 물을 제거하면서 200℃에서 5 시간 동안 환류시켰다. 생성물을 디이소프로필 에테르로 정제하여 [합성 에스테르 왁스 (7)]을 얻었다.

[0369] 하기 표 1은 상기 제조한 합성 에스테르 왁스 (1) ~ (7) 각각의 탄소수 분포[즉, 표 1에 제시된 탄소 원자 수를 갖는 알킬 모노에스테르 화합물의 양(질량%)]를 제시한다. 하기 표 2는 이들의 물성을 제시한다.

[0370] [표 1]

| | | 합성 에스테르 왁스 번호 | | | | | | |
|---------------------|------|---------------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 분자 내의 탄소 원자 수 | C46≤ | 0 | 0 | 0.9 | 0.7 | 0 | 0 | 0 |
| | C42 | 0 | 0 | 0.6 | 88.8 | 0 | 0 | 0 |
| | C40 | 0 | 1.5 | 87.3 | 6.8 | 0 | 0 | 0 |
| | C38 | 0.5 | 89.3 | 7.6 | 0.9 | 0 | 0 | 0 |
| | C36 | 89.9 | 6.7 | 0.4 | 0 | 1.0 | 0 | 0 |
| | C34 | 3.9 | 0.5 | 0 | 0 | 88.8 | 0.3 | 0 |
| | C32 | 0.3 | 0 | 0 | 0 | 5.2 | 2.1 | 0.2 |
| | C30 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.6 | 86.5 | 3.3 |
| | C28 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8.2 | 83.7 |
| | C26 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.3 | 7.2 |
| | C24 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.3 |
| | C22 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.2 |
| | ≤C20 | 5.4 | 2.0 | 3.2 | 2.8 | 4.4 | 2.6 | 4.1 |

[0371]

[0372] 각각의 합성 에스테르 왁스의 탄소수 분포는 핵자기공명 분광기(JEOL Ltd. 제품)를 사용하여 ¹³C-NMR을 통해 측정하였다.

[0373] [표 2]

| | 합성 에스테르 왁스 번호 | | | | | | |
|------------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 융점(°C) | 63 | 67 | 70 | 74 | 60 | 55 | 52 |
| 용융 점도 (100°C) mPa·s | 6 | 7 | 9 | 11 | 8 | 5 | 6 |
| AV (산가, mgKOH/g) | 3.3 | 1.8 | 5.1 | 4.3 | 4.1 | 2.2 | 4.2 |
| OHV (수산기, mgKOH/g) | 3 | 0.8 | 6.1 | 3.5 | 3.2 | 5 | 3.8 |

[0374]

[0375] 융점은, 시차 주사 열량 분석(DSC)을 통해 얻은 시차 주사 열량 분석 곡선에서 흡열량이 최대가 되는 흡열 피크 온도에 기초하여 구하였다.

[0376] 100℃에서의 용융 점도는 Brookfield 회전 점도계로 측정하였다.

[0377] [수상의 제조]

[0378] (합성예 8)

- [0379] <유기 미립자의 에멀션의 합성>
- [0380] 교반 봉 및 온도계가 설치된 반응 용기를 물 700 부, 메타크릴산의 에틸렌 옥시드 부가물의 황산염의 나트륨 염 (Elemiol RS-30, Sanyo Chemical Industries, Ltd. 제품) 12 부, 스티렌 140 부, 메타크릴산 140 부 및 과황산암모늄 1.5 부로 채웠다. 생성된 혼합물을 450 rpm에서 20 분간 교반하였다. 수득한 백색 에멀션의 시스템을 75℃까지 승온한 다음, 5 시간 동안 반응시켰다. 이어서, 35 부의 1% 과황산암모늄 수용액을 생성된 에멀션에 첨가하고, 생성된 혼합물을 75℃에서 5 시간 동안 숙성시켜, 비닐 수지(메타크릴산의 에틸렌 옥시드 부가물의 황산염의 스티렌-메타크릴산-나트륨 염의 공중합체)의 수성 분산액[미립자 분산액 1]을 얻었다.
- [0381] LA-920(레이저 회절/산란 입도 분석기, HORIBA, Ltd. 제품)로의 측정을 통해, [미립자 분산액 1]의 부피 평균 입경이 0.30 μm 임을 발견하였다. [미립자 분산액 1]의 일부를 건조하여 수지를 분리하였다. 이 수지의 Tg가 155℃임을 발견하였다.
- [0382] <수상의 제조>
- [0383] 물(1,000 부), [미립자 분산액 1] 85 부, 나트륨 도데실디페닐에테르술포네이트의 50% 수용액(Elemiol MON-7, Sanyo Chemical Industries, Ltd. 제품) 40 부 및 초산에틸 95 부를 함께 혼합하여 유백색의 액체를 제조하였으며, 이를 [수상 1]로서 사용하였다.
- [0384] [저분자량 폴리에스테르 1 <수산기 함유 폴리에스테르>의 합성]
- [0385] (합성예 9)
- [0386] 응축기, 교반기 및 질소 도입관을 구비한 반응 용기를 235 부의 비스페놀 A 에틸렌 옥시드 2 몰 부가물, 535 부의 비스페놀 A 프로필렌 옥시드 3 몰 부가물, 215 부의 테레프탈산, 50 부의 아디프산 및 3 부의 디부틸티녹시드로 채웠다. 생성된 혼합물을 정상압 하에 240℃에서 10 시간 동안 반응시킨 다음, 10 mmHg ~ 20 mmHg의 감압에서 6 시간 동안 반응시켰다. 그 후, 45 부의 무수 트리멜리트산을 반응 용기에 첨가한 다음, 정상압 하에 185℃에서 3 시간 동안 반응시켜, [저분자량 폴리에스테르 1]을 제조하였다.
- [0387] [저분자량 폴리에스테르 1]은 수평균 분자량이 2,800이고, 중량 평균 분자량이 7,100이며, Tg가 45℃이고 산가가 22 mgKOH/g임을 발견하였다.
- [0388] [저분자량 폴리에스테르 2 <수산기 함유 폴리에스테르>의 합성]
- [0389] (합성예 10)
- [0390] 응축기, 교반기 및 질소 도입관을 구비한 반응 용기를 125 부의 프로필렌 글리콜, 632 부의 비스페놀 A 프로필렌 옥시드 3 몰 부가물, 150 부의 테레프탈산, 100 부의 아디프산 및 3 부의 디부틸티녹시드로 채웠다. 생성된 혼합물을 정상압 하에 240℃에서 10 시간 동안 반응시킨 다음, 10 mmHg ~ 20 mmHg의 감압에서 6 시간 동안 반응시켰다. 그 후, 65 부의 무수 트리멜리트산을 반응 용기에 첨가한 다음, 정상압 하에 185℃에서 3 시간 동안 반응시켜, [저분자량 폴리에스테르 2]를 제조하였다.
- [0391] [저분자량 폴리에스테르 2]는 수평균 분자량이 3,500이고, 중량 평균 분자량이 8,200이며, Tg가 55℃이고 산가가 32 mgKOH/g임을 발견하였다.
- [0392] [스티렌 아크릴 수지 1의 합성]
- [0393] (합성예 11)
- [0394] 응축기, 교반기 및 질소 도입관을 구비한 반응 용기를 700 부의 스티렌 단량체, 300 부의 n-부틸 메타크릴레이트, 1,000 부의 톨루엔, 10 부의 메타크릴산, 3 부의 아조비스이소부틸로니트릴 및 0.2 부의 도데실메르캅탄으로 채웠다. 생성된 혼합물을 정상압 하에 90℃에서 10 시간 동안 반응시킨 다음, 120℃에서 6 시간 동안 반응시켰다. 수득한 수지 용액을 50℃ 및 10 mmHg ~ 20 mmHg의 감압에서 6 시간 동안 처리하여 톨루엔을 제거함으로써, [스티렌 아크릴 수지 1]을 얻었다.
- [0395] [스티렌 아크릴 수지 1]은 수평균 분자량이 4,300이고, 중량 평균 분자량이 8,600이며, Tg가 62℃이고 산가가 15 mgKOH/g임을 발견하였다.
- [0396] [중간체 폴리에스테르의 합성]
- [0397] (합성예 12)

- [0398] 응축기, 교반기 및 질소 도입관을 구비한 반응 용기를 700 부의 비스페놀 A 에틸렌 옥시드 2 몰 부가물, 85 부의 비스페놀 A 프로필렌 옥시드 2 몰 부가물, 300 부의 테레프탈산, 25 부의 무수 트리멜리트산 및 3 부의 디부틸티녹시드로 채웠다. 생성된 혼합물을 정상압 하에 240℃에서 10 시간 동안 반응시킨 다음, 10 mmHg ~ 20 mmHg의 감압에서 6 시간 동안 반응시켜, [중간체 폴리에스테르 1]을 얻었다.
- [0399] [중간체 폴리에스테르 1]은 수평균 분자량이 2,500이고, 중량 평균 분자량이 10,000이며, Tg가 58℃이고, 산가가 0.5 mgKOH/g이며 수산기가가 52 mgKOH/g임을 발견하였다.
- [0400] [이소시아네이트기 함유 폴리에스테르(예비중합체)의 합성]
- [0401] (합성예 13)
- [0402] 그 다음, 응축기, 교반기 및 질소 도입관을 구비한 반응 용기를 400 부의 [중간체 폴리에스테르 1], 90 부의 이소포론 디이소시아네이트 및 500 부의 초산에틸로 채웠다. 생성된 혼합물을 110℃에서 6 시간 동안 반응시켜 [예비중합체 1]을 얻었다.
- [0403] [예비중합체 1]에 함유된 유리 이소시아네이트의 양은 1.67 질량%이고, [예비중합체 1]의 고형분 함량은 50%임을 발견하였다.
- [0404] [결정성 폴리에스테르의 합성]
- [0405] (합성예 14)
- [0406] 질소 도입관, 탈수관, 교반기 및 열전대를 구비한 5-L 4구 플라스크를 1,4-부탄디올(28 몰), 푸마르산(24 몰), 무수 트리멜리트산(1.80 몰) 및 히드로퀴논(6.0 g)으로 채운 다음, 150℃에서 6 시간 동안 반응시켰다. 반응 혼합물을 200℃에서 1 시간 동안 반응시키고, 8.3 kPa에서 1 시간 동안 더 반응시켜, [결정성 폴리에스테르 1]을 얻었다.
- [0407] [결정성 폴리에스테르 1]은 용점이 125℃(DSC에서의 흡열 피크 온도)이고, 수평균 분자량이 1,800이며, 중량 평균 분자량이 6,000이고, 산가가 26 mgKOH/g이며, 수산기가가 30 mgKOH/g 임을 발견하였다.
- [0408] (합성예 15)
- [0409] 질소 도입관, 탈수관, 교반기 및 열전대를 구비한 5-L 4구 플라스크를 1,10-데칸디올(13 몰), 1,8-옥탄디올(17 몰), 푸마르산(26 몰), 무수 트리멜리트산(1.80 몰) 및 4.9 g의 히드로퀴논으로 채운 다음, 180℃에서 10 시간 동안 반응시켰다. 반응 혼합물을 200℃에서 3 시간 동안 반응시키고, 8.3 kPa에서 2 시간 동안 더 반응시켜, [결정성 폴리에스테르 2]를 합성하였다.
- [0410] [결정성 폴리에스테르 2]는 용점이 70℃(DSC에서의 흡열 피크 온도)이고, 수평균 분자량이 3,000이며, 중량 평균 분자량이 10,000이고, 산가가 21 mgKOH/g이며, 수산기가가 28 mgKOH/g임을 발견하였다.
- [0411] [케티민의 합성]
- [0412] (합성예 16)
- [0413] 교반 봉 및 온도계가 설치된 반응 용기를 180 부의 이소포론디아민 및 80 부의 메틸 에틸 케톤으로 채운 다음, 50℃에서 6 시간 동안 반응시켜, [케티민 화합물 1]을 얻었다.
- [0414] [케티민 화합물 1]은 아민가(amine value)가 420임을 발견하였다.
- [0415] [마스터배치(MB)의 합성]
- [0416] (합성예 17)
- [0417] 물(1,300 부), 550 부의 카본 블랙(Printex35, Degussa Co. 제품)(DBP 흡유량 = 43 mL/100 mg, pH = 9.5) 및 1,300 부의 저분자량 폴리에스테르 1을, HENSCHTEL MIXER(Mitsui Mining Co. 제품)를 사용하여 함께 혼합하였다. 2롤 밀을 사용하여, 생성된 혼합물을 160℃에서 45 분간 혼련시킨 다음, 압연하고, 냉각시키며, 분쇄기로 분쇄하여, [마스터배치 1]을 얻었다.
- [0418] (실시예 1)
- [0419] [실시예 1의 토너의 제조]

- [0420] <왁스 분산액 1의 제조>
- [0421] 교반 봉 및 온도계가 설치된 용기를, [저분자량 폴리에스테르 1] 400 부, 하기의 표 3-1 및 표 3-2에 제시된 바와 같은 합성 에스테르 왁스(혼합물)[즉, 합성 에스테르 왁스 (1)과 (2)의 질량비 (1)/(2)가 50/50인 혼합물] 115 부 및 초산에틸 1,000 부로 채웠다. 이어서, 생성된 혼합물을 교반 하에 80℃까지 승온하고, 80℃에서 8 시간 동안 유지하며, 1 시간 동안 24℃까지 냉각시켰다. 수득한 분산액을, 송액 속도: 1 kg/시간; 디스크 원주 속도: 6 m/초; 주입된 0.5 mm(직경)-지르코니아 비즈의 양: 80 부피%; 및 패스 횟수(pass time): 3의 조건 하에서 비즈 밀(Ultra Visco Mill, Aymex Co. 제품)로 처리함으로써, 합성 에스테르 왁스(WAX)를 분산시켜 [왁스 분산액 1]을 얻었다.
- [0422] LA-920을 사용하여 [왁스 분산액 1]을 분산 직경에 대해 측정하여, [왁스 분산액 1]은 평균 입경(왁스 분산 입경)이 0.15 μm임을 발견하였다.
- [0423] <안료·WAX 분산액 1의 제조>
- [0424] 그 다음, 480 부의 [마스터배치 1]을 상기 제조한 [왁스 분산액 1]에 첨가하였다. 이어서, [왁스 분산액 1]을, 송액 속도: 1 kg/시간; 디스크 원주 속도: 6 m/초; 주입된 0.5 mm-지르코니아 비즈의 양: 80 부피%; 및 패스 횟수: 3의 조건 하에서 비즈 밀(Ultra Visco Mill, Aymex Co. 제품)로 처리함으로써, 카본 블랙 및 WAX를 분산시켰다. 또한, 여기에 [저분자량 폴리에스테르 1]의 65% 초산에틸 용액 1,000 부를 첨가하고, 생성된 혼합물을 동일한 조건 하에서 비즈 밀로 1회 처리하여, [안료·WAX 분산액 1]을 얻었다.
- [0425] [안료·WAX 분산액 1]의 고형분 함량의 농도를, 초산에틸을 증발시켜 조절한 다음, 고형분 함량이 53%(130℃에서 30 분간 건조 후 측정)가 되도록 농축하여, [안료·WAX 분산액 1]을 얻었다.
- [0426] <토너 모체 입자 1의 제조>
- [0427] 하기의 유화, 탈용매화, 세정 및 건조 단계를 실시하여 모체 입자를 얻었다.
- [0428] <<유화>>
- [0429] [안료·WAX 분산액 1](780 부), 120 부의 [예비중합체 1] 및 5 부의 [케티민 화합물 1]을 용기에 넣었다. 생성된 혼합물을 TK 호모믹서(PRIMIX Corporation 제품)로 6,000 rpm에서 1 분간 함께 혼합하여 유상을 제조하였다. 이어서, 1,300 부의 [수상 1]을 용기에 첨가한 다음, TK 호모믹서로 13,000 rpm에서 20 분간 혼합하여, [유화 슬러리 1]을 얻었다.
- [0430] <<탈용매화>>
- [0431] [유화 슬러리 1]을 교반기 및 온도계가 설치된 용기에 첨가한 다음, 30℃에서 10 시간 동안 탈용매화하고, 45℃에서 5 시간 동안 숙성시켜, [분산 슬러리 1]을 얻었다.
- [0432] <<세정 및 건조>>
- [0433] [분산 슬러리 1](100 부)을 감압 하에 여과한 다음, 하기에 기술한 일련의 처리 (1) ~ (4)를 2회 실시하여, [여과 케이크 1]을 얻었다:
- [0434] (1): 이온교환수(100 부)를 여과 케이크에 첨가하고, 이어서 TK 호모믹서로 혼합(12,000 rpm에서 10 분간)한 다음, 여과하였다;
- [0435] (2): 10% 수산화나트륨 수용액(100 부)을 (1)에서 얻은 여과 케이크에 첨가하고, 이어서 TK 호모믹서로 혼합(12,000 rpm에서 30 분간)한 다음, 감압 하에 여과하였다;
- [0436] (3): 10% 염산(100 부)을 (2)에서 얻은 여과 케이크에 첨가하고, 이어서 TK 호모믹서로 혼합(12,000 rpm에서 10 분간)한 다음, 여과하였다;
- [0437] (4): 이온교환수(300 부)를 (3)에서 얻은 여과 케이크에 첨가하고, 이어서 TK 호모믹서로 혼합(12,000 rpm에서 10 분간)한 다음, 여과하였다.
- [0438] [여과 케이크 1]을 순풍 건조기로 45℃에서 48 시간 동안 건조한 다음, 메쉬 크기가 75 μm인 체에 통과시켜, [모체 입자 1]을 제조하였다.
- [0439] [모체 입자 1]은 부피 평균 입경(Dv)이 5.35 μm이고, 부피 평균 입경(Dv) 대 수평균 입경(Dn)의 비율(Dv/Dn)이

1.08 μ m을 발견하였다.

- [0440] 또한, 부피 평균 입경(Dv) 및 수평균 입경(Dn)은 MULTISIZER III(Beckman Coulter, Inc. 제품)으로 측정하였다.
- [0441] 상기 수득한 모체 입자(100 부)를, HENSCHEL MIXER를 사용하여 소수성 실리카(0.7 부) 및 소수성 산화티타늄(0.3 부)과 혼합하여, 모체 입자를 함유하는 토너(실시에 1의 토너)를 제조하였다.
- [0442] 하기의 표 3-1 및 표 3-2는 합성 에스테르 왁스들의 조합 및 혼합비, 사용한 결착 수지의 종류 등을 총괄하여 제시한다.
- [0443] 또한, 하기의 표 4는 왁스 분산액의 입경, 모체 입자의 부피 평균 입경, 및 모체 입자의 부피 평균 입경(Dv) 대 수평균 입경(Dn)의 비율(Dv/Dn)을 총괄하여 제시한다.
- [0444] (실시에 2 ~ 4 및 비교예 1 ~ 5의 토너의 제조)
- [0445] 이형체의 총량이 변하지 않게 유지하면서 합성 에스테르 왁스들의 조합 및 혼합비를 하기의 표 3-1 및 표 3-2에 제시한 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1의 절차를 반복하여 왁스 분산액들을 제조함으로써, 실시예 2 ~ 4 및 비교예 1 ~ 5의 모체 입자를 제조하였다.
- [0446] 실시예 1에서와 동일한 방식으로, 수득한 실시예 2 ~ 4 및 비교예 1 ~ 5의 모체 입자를 무기 미립자와 혼합하여 실시예 2 ~ 4 및 비교예 1 ~ 5의 토너를 제조하였다.
- [0447] 하기의 표 4는, 실시예 1에서와 동일한 방식으로, 왁스 분산액의 입경; 모체 입자의 부피 평균 입경; 및 모체 입자의 부피 평균 입경(Dv) 대 수평균 입경(Dn)의 비율(Dv/Dn)을 측정하여 얻은 결과를 총괄하여 제시한다.
- [0448] (실시에 5)
- [0449] [실시에 5의 토너의 제조]
- [0450] <왁스 분산액 5의 제조>
- [0451] 교반 봉 및 온도계가 설치된 용기를 [저분자량 폴리에스테르 1] 400 부, 하기의 표 3-1 및 표 3-2에 제시된 바와 같은 합성 에스테르 왁스(혼합물)[즉, 합성 에스테르 왁스 (1)과 (4)의 질량비 (1)/(4)가 50/50인 혼합물] 130 부 및 초산에틸 1,000 부로 채웠다. 이어서, 생성된 혼합물을 교반 하에 80℃까지 승온하며, 80℃에서 8 시간 동안 유지하고, 1 시간 동안 24℃까지 냉각시켰다. 수득한 분산액을, 송액 속도: 1 kg/시간; 디스크 원주 속도: 6 m/초; 주입된 0.5 mm(직경)-지르코니아 비즈의 양: 80 부피%; 및 패스 횟수: 3의 조건 하에서 비즈 밀(Ultra Visco Mill, Aymex Co. 제품)로 처리함으로써, 합성 에스테르 왁스(WAX)를 분산시켜 [왁스 분산액 5]를 얻었다.
- [0452] LA-920을 사용하여 [왁스 분산액 5]을 분산 직경에 대해 측정하여, [왁스 분산액 5]는 평균 입경(왁스 분산 입경)이 0.22 μ m임을 발견하였다.
- [0453] <결정성 폴리에스테르 분산액 1의 제조>
- [0454] [결정성 폴리에스테르 수지 1](110 g) 및 초산에틸(450 g)을 2 L 금속 용기에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 80℃에서 가열 하에 용해 및 분산시킨 다음, 빙수조에서 쿨링하였다. 이후, 유리 비즈(직경 3 mm)(500 mL)를 혼합물에 첨가한 다음, 뱃치식 샌드 밀(Kanpe Hapio Co., Ltd. 제품)로 10 시간 동안 교반하여, 부피 평균 입경이 0.4 μ m인 [결정성 폴리에스테르 분산액 1]을 얻었다.
- [0455] <안료·WAX 분산액 5의 제조>
- [0456] 그 다음, 480 부의 [마스터배치 1] 및 1,000 부의 [결정성 폴리에스테르 분산액 1]을 상기 제조한 [왁스 분산액 5]에 첨가하였다. 이어서, [왁스 분산액 5]를, 송액 속도: 1 kg/시간; 디스크 원주 속도: 6 m/초; 주입된 0.5 mm(직경)-지르코니아 비즈의 양: 80 부피%; 및 패스 횟수: 3의 조건 하에서 비즈 밀(Ultra Visco Mill, Aymex Co. 제품)로 처리함으로써 카본 블랙, WAX 및 [결정성 폴리에스테르 분산액 1]을 분산시켰다. 또한, 여기에 [저분자량 폴리에스테르 1]의 65% 초산에틸 용액 1,000 부를 첨가하고, 생성된 혼합물을 동일한 조건 하에서 비즈 밀로 1회 처리하여, [안료·WAX 분산액 5]를 얻었다.
- [0457] [안료·WAX 분산액 5]의 고형분 함량의 농도를, 초산에틸을 증발시켜 조절한 다음, 고형분 함량이 53%(130℃에서 30 분간 건조 후에 측정)가 되도록 농축하여, [안료·WAX 분산액 5]를 얻었다.

- [0458] <토너 모체 입자 5의 제조>
- [0459] 하기의 유화, 탈용매화, 세정 및 건조 단계를 실시하여 모체 입자를 얻었다.
- [0460] <<유화>>
- [0461] [안료·WAX 분산액 5](780 부), 120 부의 [예비중합체 1] 및 5 부의 [케티민 화합물 1]을 용기에 넣었다. 생성된 혼합물을 TK 호모믹서(PRIMIX Corporation 제품)로 6,000 rpm에서 1 분간 함께 혼합하였다. 이어서, 1,300 부의 [수상 1]을 용기에 첨가한 다음, TK 호모믹서로 13,000 rpm에서 20 분간 혼합하여, [유화 슬러리 5]를 얻었다.
- [0462] <<탈용매화>>
- [0463] [유화 슬러리 5]를 교반기 및 온도계가 설치된 용기에 첨가한 다음, 30℃에서 10 시간 동안 탈용매화하고, 45℃에서 5 시간 동안 숙성시켜, [분산 슬러리 5]를 얻었다.
- [0464] <<세정 및 건조>>
- [0465] [분산 슬러리 5](100 부)를 감압 하에 여과한 다음, 하기에 기술한 일련의 처리 (1) ~ (4)를 2회를 실시하여, [여과 케이크 5]를 얻었다:
- [0466] (1): 이온교환수(100 부)를 여과 케이크에 첨가하고, 이어서 TK 호모믹서로 혼합(12,000 rpm에서 10 분간)한 다음 여과하였다;
- [0467] (2): 10% 수산화나트륨 수용액(100 부)을 (1)에서 얻은 여과 케이크에 첨가하고, 이어서 TK 호모믹서로 혼합(12,000 rpm에서 30 분간)한 다음, 감압 하에 여과하였다;
- [0468] (3): 10% 염산(100 부)을 (2)에서 얻은 여과 케이크에 첨가하고, 이어서 TK 호모믹서로 혼합(12,000 rpm에서 10 분간)한 다음 여과하였다;
- [0469] (4): 이온교환수(300 부)를 (3)에서 얻은 여과 케이크에 첨가하고, 이어서 TK 호모믹서로 혼합(12,000 rpm에서 10 분간)한 다음, 여과하였다.
- [0470] [여과 케이크 5]를 순풍 건조기로 45℃에서 48 시간 동안 건조한 다음, 메쉬 크기가 75 μm 인 체에 통과시켜, [모체 입자 5]를 제조하였다.
- [0471] [모체 입자 5]는 부피 평균 입경(Dv)이 5.20 μm 이고, 부피 평균 입경(Dv) 대 수평균 입경(Dn)의 비율(Dv/Dn)이 1.10임을 발견하였다.
- [0472] 상기 수득한 모체 입자(100 부)를, HENSCHEL MIXER를 사용하여 소수성 실리카(0.7 부) 및 소수성 산화티타늄(0.3 부)과 혼합하여, 모체 입자를 함유하는 토너(실시에 5의 토너)를 제조하였다.
- [0473] 또한, 모체 입자 중 이형체의 분산 직경은 0.12 μm 임을 발견하였다. 모체 입자 중 결정성 폴리에스테르의 분산 입경은 장축경으로 0.2 μm ~ 3.0 μm 임을 발견하였다.
- [0474] 하기의 표 4는 왁스 분산액의 입경, 모체 입자의 부피 평균 입경, 및 모체 입자의 부피 평균 입경(Dv) 대 수평균 입경(Dn)의 비율(Dv/Dn)을 총괄하여 제시한다.
- [0475] (실시에 6)
- [0476] <결정성 폴리에스테르 분산액 2의 제조>
- [0477] [결정성 폴리에스테르 수지 2](110 g) 및 초산에틸(450 g)을 2 L 금속 용기에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 80℃에서 가열 하에 용해 및 분산시킨 다음, 빙수조에서 쿨링하였다. 이후, 유리 비즈(직경 3 mm)(500 mL)를 혼합물에 첨가한 다음, 뱃치식 샌드 밀(Kanpe Hapio Co., Ltd. 제품)으로 10 시간 동안 교반하여, 부피 평균 입경이 0.45 μm 인 [결정성 폴리에스테르 분산액 2]를 얻었다.
- [0478] [실시에 6의 토너의 제조]
- [0479] 이형체의 총량이 변하지 않게 유지하면서 합성 에스테르 왁스의 조합 및 혼합비를 하기의 표 3-1 및 표 3-2에 제시한 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시에 5의 절차를 반복하여 왁스 분산액을 제조하였고, [결정성 폴리에스테르 분산액 1]을 [결정성 폴리에스테르 분산액 2]로 변경한 것을 제외하고는 실시에 5의 절차를 반복하여 실시에 5의 모체 입자를 제조하였다.

- [0480] LA-920을 사용하여 왁스 분산액을 분산 직경에 대해 측정하여, 왁스 분산액은 평균 입경(왁스 분산 입경)이 0.14 μm 임을 발견하였다.
- [0481] 수득한 토너 모체 입자는, 부피 평균 입경(Dv)이 5.10 μm 이고 부피 평균 입경(Dv) 대 수평균 입경(Dn)의 비율(Dv/Dn)이 1.12임을 발견하였다.
- [0482] 수득한 모체 입자를, 실시예 5에서와 동일한 방식으로 무기 미립자와 혼합하여, 실시예 6의 토너를 제조하였다.
- [0483] 또한, 모체 입자 중 이형체의 분산 직경은 0.10 μm 임을 발견하였다. 모체 입자 중 결정성 폴리에스테르의 분산 입경은 장축경으로 0.2 μm ~ 3.0 μm 임을 발견하였다.
- [0484] 하기의 표 4는 왁스 분산액의 입경, 모체 입자의 부피 평균 입경, 및 모체 입자의 부피 평균 입경(Dv) 대 수평균 입경(Dn)의 비율(Dv/Dn)을 총괄하여 제시한다.
- [0485] (실시예 7)
- [0486] [실시예 7의 토너의 제조]
- [0487] <왁스 분산액 7의 제조>
- [0488] 교반 봉 및 온도계가 설치된 용기를 [저분자량 폴리에스테르 1] 200 부, 하기의 표 3-1 및 표 3-2에 제시된 바와 같은 합성 에스테르 왁스(혼합물)[즉, 합성 에스테르 왁스 (1)과 (2)의 질량비 (1)/(2)가 50/50인 혼합물] 400 부 및 초산에틸 1,000 부로 채웠다. 이어서, 생성된 혼합물을 교반 하에 80℃까지 승온하며, 80℃에서 8 시간 동안 유지하고, 1 시간 동안 24℃까지 냉각시켰다. 수득한 분산액을, 송액 속도: 1 kg/시간; 디스크 원주 속도: 6 m/초; 주입된 0.5 mm(직경)-지르코니아 비즈의 양: 80 부피%; 및 패스 횟수: 3의 조건 하에서 비즈 밀(Ultra Visco Mill, Aymex Co. 제품)로 처리함으로써, 합성 에스테르 왁스(WAX)를 분산시켜 [왁스 분산액 7]을 얻었다.
- [0489] LA-920을 사용하여 [왁스 분산액 7]을 분산 직경에 대해 측정하여, [왁스 분산액 7]은 평균 입경(왁스 분산 입경)이 0.19 μm 임을 발견하였다.
- [0490] <안료·WAX 분산액 7의 제조>
- [0491] 그 다음, 480 부의 [마스터배치 1]을 상기 제조한 [왁스 분산액 7]에 첨가하였다. 이어서, [왁스 분산액 7]을, 송액 속도: 1 kg/시간; 디스크 원주 속도: 6 m/초; 주입된 0.5 mm(직경)-지르코니아 비즈의 양: 80 부피%; 및 패스 횟수: 3의 조건 하에서 비즈 밀(Ultra Visco Mill, Aymex Co. 제품)로 처리함으로써, 카본 블랙 및 WAX를 분산시켰다. 또한, 여기에 [저분자량 폴리에스테르 1]의 65% 초산에틸 용액 846 부를 첨가하고, 생성된 혼합물을 동일한 조건 하에서 비즈 밀로 1회 처리하여, [안료·WAX 분산액 7]을 얻었다.
- [0492] [안료·WAX 분산액 7]의 고형분 함량의 농도를, 초산에틸을 증발시켜 조절한 다음, 고형분 함량이 53%(130℃에서 30 분간 건조 후 측정)가 되도록 농축하여, [안료·WAX 분산액 7]을 얻었다.
- [0493] <토너 모체 입자 7의 제조>
- [0494] 하기의 유화, 탈용매화, 세정 및 건조 단계를 실시하여 모체 입자를 얻었다.
- [0495] <<유화>>
- [0496] [안료·WAX 분산액 7](780 부), 120 부의 [예비중합체 1] 및 5 부의 [케티민 화합물 1]을 용기에 넣었다. 생성된 혼합물을 TK 호모믹서(PRIMIX Corporation 제품)로 6,000 rpm에서 1 분간 함께 혼합하였다. 이어서, 1,300 부의 [수상 1]을 용기에 첨가한 다음, TK 호모믹서로 13,000 rpm에서 20 분간 혼합하여, [유화 슬러리 7]을 얻었다.
- [0497] <<탈용매화>>
- [0498] [유화 슬러리 7]을 교반기 및 온도계가 설치된 용기에 첨가한 다음, 30℃에서 10 시간 동안 탈용매화하고, 45℃에서 5 시간 동안 숙성시켜, [분산 슬러리 7]을 얻었다.
- [0499] <<세정 및 건조>>
- [0500] [분산 슬러리 7](100 부)을 감압 하에 여과한 다음, 하기에 기술한 일련의 처리 (1) ~ (4)를 2회 실시하여, [여과 케이크 7]을 얻었다:

- [0501] (1): 이온교환수(100 부)를 여과 케이크에 첨가하고, 이어서 TK 호모믹서로 혼합(12,000 rpm에서 10 분간)한 다음, 여과하였다;
- [0502] (2): 10% 수산화나트륨 수용액(100 부)을 (1)에서 얻은 여과 케이크에 첨가하고, 이어서 TK 호모믹서로 혼합(12,000 rpm에서 30 분간)한 다음, 감압 하에 여과하였다;
- [0503] (3): 10% 염산(100 부)을 (2)에서 얻은 여과 케이크에 첨가하고, 이어서 TK 호모믹서로 혼합(12,000 rpm에서 10 분간)한 다음, 여과하였다;
- [0504] (4): 이온교환수(300 부)를 (3)에서 얻은 여과 케이크에 첨가하고, 이어서 TK 호모믹서로 혼합(12,000 rpm에서 10 분간)한 다음, 여과하였다.
- [0505] [여과 케이크 7]을 순풍 건조기로 45°C에서 48 시간 동안 건조한 다음, 메쉬 크기가 75 μm 인 체에 통과시켜, [모체 입자]를 제조하였다.
- [0506] 상기 모체 입자는 부피 평균 입경(D_v)이 5.01 μm 이고 부피 평균 입경(D_v) 대 수평균 입경(D_n)의 비율(D_v/D_n)이 1.14임을 발견하였다.
- [0507] 상기 수득한 모체 입자(100 부)를, HENSCHEL MIXER를 사용하여 소수성 실리카(0.7 부) 및 소수성 산화티타늄(0.3 부)과 혼합하여, 토너(실시에 7의 토너)를 제조하였다.
- [0508] 또한, 하기의 표 4는 왁스 분산액의 입경, 모체 입자의 부피 평균 입경, 및 모체 입자의 부피 평균 입경(D_v) 대 수평균 입경(D_n)의 비율(D_v/D_n)을 총괄하여 제시한다.
- [0509] (실시에 8)
- [0510] [실시에 8의 토너의 제조]
- [0511] 이형체의 총량이 변하지 않게 유지하면서 합성 에스테르 왁스들의 조합 및 혼합비를 하기의 표 3-1 및 표 3-2에 제시된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시에 1의 절차를 반복하여 왁스 분산액을 제조함으로써, 실시에 8의 모체 입자를 제조하였다.
- [0512] 상기 수득한 실시에 8의 모체 입자(100 부)를 HENSCHEL MIXER를 사용하여 소수성 실리카(0.7 부) 및 소수성 산화티타늄(0.3 부)과 혼합하여, 토너(실시에 8의 토너)를 제조하였다.
- [0513] 하기의 표 4는 왁스 분산액의 입경, 모체 입자의 부피 평균 입경, 및 모체 입자의 부피 평균 입경(D_v) 대 수평균 입경(D_n)의 비율(D_v/D_n)을 총괄하여 제시한다.
- [0514] (실시에 9)
- [0515] [실시에 9의 토너의 제조]
- [0516] <왁스 분산액 9의 제조>
- [0517] 교반 봉 및 온도계가 설치된 용기를 [저분자량 폴리에스테르 1] 400 부, 하기의 표 3-1 및 표 3-2에 제시된 바와 같은 합성 에스테르 왁스(혼합물)[즉, 합성 에스테르 왁스 (1)과 (2)의 질량비 (1)/(2)가 50/50인 혼합물] 10 부 및 초산에틸 1,000 부로 채웠다. 이어서, 생성된 혼합물을 교반 하에 80°C까지 승온하며, 80°C에서 8 시간 동안 유지하고, 1 시간 동안 24°C까지 냉각시켰다. 수득한 분산액을, 송액 속도: 1 kg/시간; 디스크 원주 속도: 6 m/초; 주입된 0.5 mm(직경)-지르코니아 비즈의 양: 80 부피%; 및 패스 횟수: 3의 조건 하에서 비즈 밀(Ultra Visco Mill, Aymex Co. 제품)로 처리함으로써, 합성 에스테르 왁스(WAX)를 분산시켜 [왁스 분산액 9]를 얻었다.
- [0518] LA-920을 사용하여 [왁스 분산액 9]를 분산 직경에 대해 측정하여, [왁스 분산액 9]는 평균 입경(왁스 분산 입경)이 0.13 μm 임을 발견하였다.
- [0519] <토너 모체 입자 9의 제조>
- [0520] [왁스 분산액 7]을 [왁스 분산액 9]로 변경한 것을 제외하고는 실시에 7의 절차를 반복하여, 모체 입자를 제조하였다.
- [0521] 수득한 모체 입자는 부피 평균 입경(D_v)이 5.25 μm 이고, 부피 평균 입경(D_v) 대 수평균 입경(D_n)의 비율(D_v/D_n)이 1.15임을 발견하였다.

- [0522] 상기 수득한 모체 입자(100 부)를 HENSCHEL MIXER를 사용하여 소수성 실리카(0.7 부) 및 소수성 산화티타늄(0.3 부)과 혼합하여, 토너(실시에 9의 토너)를 제조하였다.
- [0523] 하기의 표 4는, 실시에 1에서와 동일한 방식으로 왁스 분산액의 입경; 모체 입자의 부피 평균 입경; 및 모체 입자의 부피 평균 입경(Dv) 대 수평균 입경(Dn)의 비율(Dv/Dn)을 측정하여 얻은 결과를 총괄하여 제시한다.
- [0524] (실시에 10)
- [0525] [실시에 10의 토너의 제조]
- [0526] <왁스 분산액 10의 제조>
- [0527] 교반 봉 및 온도계가 설치된 용기를 [저분자량 폴리에스테르 1] 200 부, 하기의 표 3-1 및 표 3-2에 제시된 바와 같은 합성 에스테르 왁스(혼합물)[즉, 합성 에스테르 왁스 (1)과 (2)의 질량비 (1)/(2)가 50/50인 혼합물] 300 부 및 초산에틸 1,000 부로 채웠다. 이어서, 생성된 혼합물을 교반 하에 80℃까지 승온하며, 80℃에서 8 시간 동안 유지하고, 1 시간 동안 24℃까지 냉각시켰다. 수득한 분산액을, 송액 속도: 1 kg/시간; 디스크 원주 속도: 6 m/초; 주입된 0.5 mm(직경)-지르코니아 비즈의 양: 80 부피%; 및 패스 횟수: 3의 조건 하에서 비즈 밀(Ultra Visco Mill, Aymex Co. 제품)로 처리함으로써, 합성 에스테르 왁스(WAX)를 분산시켜 [왁스 분산액 10]을 얻었다.
- [0528] LA-920을 사용하여 [왁스 분산액 10]을 분산 직경에 대해 측정하여, [왁스 분산액 10]은 평균 입경(왁스 분산 입경)이 0.16 μm임을 발견하였다.
- [0529] <토너 모체 입자 10의 제조>
- [0530] [왁스 분산액 7]을 [왁스 분산액 10]으로 변경한 것을 제외하고는 실시에 7의 절차를 반복하여, 모체 입자를 제조하였다.
- [0531] 수득한 모체 입자는 부피 평균 입경(Dv)이 5.18 μm이고, 부피 평균 입경(Dv) 대 수평균 입경(Dn)의 비율(Dv/Dn)이 1.14임을 발견하였다.
- [0532] 상기 수득한 모체 입자(100 부)를, HENSCHEL MIXER를 사용하여 소수성 실리카(0.7 부) 및 소수성 산화티타늄(0.3 부)과 혼합하여, 토너(실시에 10의 토너)를 제조하였다.
- [0533] 하기의 표 4는, 실시에 1에서와 동일한 방식으로 왁스 분산액의 입경; 모체 입자의 부피 평균 입경; 및 모체 입자의 부피 평균 입경(Dv) 대 수평균 입경(Dn)의 비율(Dv/Dn)을 측정하여 얻은 결과를 총괄하여 제시한다.
- [0534] (실시에 11)
- [0535] [실시에 11의 토너의 제조]
- [0536] <왁스 분산액 11의 제조>
- [0537] 교반 봉 및 온도계가 설치된 용기를 [저분자량 폴리에스테르 1] 400 부, 하기의 표 3-1 및 표 3-2에 제시된 바와 같은 합성 에스테르 왁스(혼합물)[즉, 합성 에스테르 왁스 (1)과 (2)의 질량비 (1)/(2)가 50/50인 혼합물] 35 부 및 초산에틸 1,000 부로 채웠다. 이어서, 생성된 혼합물을 교반 하에 80℃까지 승온하며, 80℃에서 8 시간 동안 유지하고, 1 시간 동안 24℃까지 냉각시켰다. 수득한 분산액을, 송액 속도: 1 kg/시간; 디스크 원주 속도: 6 m/초; 주입된 0.5 mm(직경)-지르코니아 비즈의 양: 80 부피%; 및 패스 횟수: 3의 조건 하에서 비즈 밀(Ultra Visco Mill, Aymex Co. 제품)로 처리함으로써, 합성 에스테르 왁스(WAX)를 분산시켜 [왁스 분산액 11]을 얻었다.
- [0538] LA-920을 사용하여 [왁스 분산액 11]을 분산 직경에 대해 측정하여, [왁스 분산액 11]은 평균 입경(왁스 분산 입경)이 0.18 μm임을 발견하였다.
- [0539] <토너 모체 입자 11의 제조>
- [0540] [왁스 분산액 7]을 [왁스 분산액 11]로 변경한 것을 제외하고는 실시에 7의 절차를 반복하여 모체 입자를 제조하였다.
- [0541] 수득한 모체 입자는 부피 평균 입경(Dv)이 5.22 μm이고, 부피 평균 입경(Dv) 대 수평균 입경(Dn)의 비율(Dv/Dn)이 1.13임을 발견하였다.

- [0542] 상기 수득한 모체 입자(100 부)를, HENSCHEL MIXER를 사용하여 소수성 실리카(0.7 부) 및 소수성 산화티타늄(0.3 부)과 혼합하여, 토너(실시에 11의 토너)를 제조하였다.
- [0543] 하기의 표 4는, 실시에 1에서와 동일한 방식으로 왁스 분산액의 입경; 모체 입자의 부피 평균 입경; 및 모체 입자의 부피 평균 입경(Dv) 대 수평균 입경(Dn)의 비율(Dv/Dn)을 측정하여 얻은 결과를 총괄하여 제시한다.
- [0544] (실시에 12 및 비교예 6)
- [0545] 이형제의 총량이 변하지 않게 유지하면서 합성 에스테르 왁스들의 조합을 하기의 표 3-1 및 표 3-2에 제시한 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시에 1의 절차를 반복하여 왁스 분산액을 제조함으로써, 모체 입자를 제조하였다.
- [0546] 하기의 표 4는, 실시에 1에서와 동일한 방식으로, 토너 모체 입자의 입경 및 입도 분포를 측정하여 얻은 결과를 총괄하여 제시한다.
- [0547] 수득한 모체 입자를 실시에 1에서와 동일한 방식으로 무기 미립자와 혼합하여, 토너를 제조한다.
- [0548] (실시에 13)
- [0549] [저분자량 폴리에스테르 1]을 [저분자량 폴리에스테르 2]로 변경한 것을 제외하고는 실시에 1의 절차를 반복하여, 토너를 제조하였다.
- [0550] (비교예 7)
- [0551] [저분자량 폴리에스테르 1], [예비중합체 1] 및 [케티민 화합물 1]을 [스티렌 아크릴 수지 1]로 변경한 것을 제외하고는 실시에 1의 절차를 반복하여, 토너를 제조하였다.
- [0552] (실시에 14)
- [0553] <왁스 분산액 14의 제조>
- [0554] 교반 봉 및 온도계가 설치된 용기를 [저분자량 폴리에스테르 1] 400 부, 하기의 표 3-1 및 표 3-2에 제시된 바와 같은 합성 에스테르 왁스(혼합물)[즉, 합성 에스테르 왁스 (1), (2), (3), (4) 및 (5)의 질량비 (1)/(2)/(3)/(4)/(5)가 50/13/13/13/11인 혼합물] 115 부 및 초산에틸 1,000 부로 채웠다. 이어서, 생성된 혼합물을 교반 하에 80℃까지 승온하며, 80℃에서 8 시간 동안 유지하고, 1 시간 동안 24℃까지 냉각시켰다. 수득한 분산액을, 송액 속도: 1 kg/시간; 디스크 원주 속도: 6 m/초; 주입된 0.5 mm(직경)-지르코니아 비즈의 양: 80 부피%; 및 패스 횟수: 3의 조건 하에서 비즈 밀(Ultra Visco Mill, Aymex Co. 제품)로 처리함으로써, 합성 에스테르 왁스(WAX)를 분산시켜 [왁스 분산액 14]를 얻었다.
- [0555] LA-920을 사용하여 [왁스 분산액 14]를 분산 직경에 대해 측정하여, [왁스 분산액 14]는 평균 입경(왁스 분산 입경)이 0.22 μm임을 발견하였다.
- [0556] <토너 모체 입자 14의 제조>
- [0557] [왁스 분산액 1]을 [왁스 분산액 14]로 변경한 것을 제외하고는 실시에 1의 절차를 반복하여, 모체 입자를 제조하였다.
- [0558] 수득한 모체 입자는 부피 평균 입경(Dv)이 5.05 μm이고, 부피 평균 입경(Dv) 대 수평균 입경(Dn)의 비율(Dv/Dn)이 1.10임을 발견하였다.
- [0559] 상기 수득한 모체 입자(100 부)를, HENSCHEL MIXER를 사용하여 소수성 실리카(0.7 부) 및 소수성 산화티타늄(0.3 부)과 혼합하여, 토너(실시에 14의 토너)를 제조하였다.
- [0560] 하기의 표 4는, 실시에 1에서와 동일한 방식으로 왁스 분산액의 입경; 모체 입자의 부피 평균 입경; 및 모체 입자의 부피 평균 입경(Dv) 대 수평균 입경(Dn)의 비율(Dv/Dn)을 측정하여 얻은 결과를 총괄하여 제시한다.
- [0561] 표 3-1 및 표 3-2는 실시에 1 ~ 14 및 비교예 1 ~ 7에서 사용된 재료들의 양 및 종류, 즉, 왁스들의 조합 및 혼합비; 가장 많은 양으로 합성 에스테르 왁스에 함유된 성분(N1)의 양(질량%) 및 이의 탄소 원자 수; 두 번째로 가장 많은 양 또는 성분(N1)의 양과 동일한 양으로 합성 에스테르 왁스에 함유된 성분(N2)의 양(질량%) 및 이의 탄소 원자 수; 모체 입자의 총량에 대한 이형제의 양(질량%); 결정성 폴리에스테르의 존재 유무 및 이형제에 대한 결정성 폴리에스테르의 양(질량%); 및 사용한 수지의 종류를 제시한다. 또한, 성분 N1 또는 성분 N2 중 단위

"질량%"는 토너 중 이형체에 대한 "질량%"이다.

[0562] 표 4는 실시예 1 ~ 14 및 비교예 1 ~ 7에서의, 왁스 분산액의 분산 입경, 토너의 부피 평균 입경(Dv), 및 Dv/Dn 비율(여기서 Dn은 수평균 입경을 나타냄)을 제시한다.

[0563] [표 3-1]

| | 합성 에스테르 왁스 | | N1 성분 | | N2 성분 | |
|-------|------------|--------------------|--------|---------|--------|---------|
| | 왁스의 조합 | 혼합비(질량%) | 양(질량%) | 탄소 원자 수 | 양(질량%) | 탄소 원자 수 |
| 실시예1 | 1/2 | 50/50 | 48 | 36 | 45 | 38 |
| 실시예2 | 1/3 | 50/50 | 45 | 36 | 44 | 40 |
| 실시예3 | 1/2/3 | 33/33/33 | 32 | 36 | 32 | 38 |
| 실시예4 | 1/4 | 50/50 | 45 | 36 | 44 | 42 |
| 비교예1 | 1/2 | 60/40 | 57 | 36 | 36 | 38 |
| 비교예2 | 1 | 100 | 90 | 36 | 3.9 | 34 |
| 비교예3 | 1/2/3/4 | 25/25/25/25 | 25 | 38 | 24 | 36 |
| 비교예4 | 1/4 | 60/40 | 54 | 36 | 36 | 42 |
| 비교예5 | 4 | 100 | 89 | 42 | 6.8 | 40 |
| 실시예5 | 1/4 | 50/50 | 45 | 36 | 44 | 42 |
| 실시예6 | 2/4 | 50/50 | 45 | 38 | 44 | 42 |
| 실시예7 | 1/2 | 50/50 | 48 | 36 | 45 | 38 |
| 실시예8 | 4/5 | 50/50 | 44 | 42 | 44 | 34 |
| 실시예9 | 1/2 | 50/50 | 48 | 36 | 45 | 38 |
| 실시예10 | 1/2 | 50/50 | 48 | 36 | 45 | 38 |
| 실시예11 | 1/2 | 50/50 | 48 | 36 | 45 | 38 |
| 실시예12 | 7/6 | 50/50 | 44 | 40 | 42 | 28 |
| 비교예6 | 7/4 | 50/50 | 44 | 42 | 42 | 28 |
| 실시예13 | 1/2 | 50/50 | 48 | 36 | 45 | 38 |
| 비교예7 | 1/2 | 50/50 | 48 | 36 | 45 | 38 |
| 실시예14 | 1/2/3/4/5 | 50/13/13 /13/11 | 46 | 36 | 13 | 38 |

[0564]

[0565] [표 3-2]

| | 모체 입자의 총량에 대한 이형제의 양(질량%) | 결정성 폴리에스테르 | | 사용한 미변성 폴리에스테르 (저분자량 폴리에스테르)의 양 | 에비중합체 / 케타민 화합물 |
|-------|---------------------------|------------|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| | | 종류 | 사용한 결정성 폴리에스테르의 양 [이형제의 총량 대비 (질량%)] | | |
| 실시예1 | 6 | - | - | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 실시예2 | 6 | - | - | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 실시예3 | 6 | - | - | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 실시예4 | 6 | - | - | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 비교예1 | 6 | - | - | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 비교예2 | 6 | - | - | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 비교예3 | 6 | - | - | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 비교예4 | 6 | - | - | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 비교예5 | 6 | - | - | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 실시예5 | 6 | 1 | 200 | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 실시예6 | 6 | 2 | 200 | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 실시예7 | 21 | - | - | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 실시예8 | 6 | - | - | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 실시예9 | 0.5 | - | - | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 실시예10 | 17 | - | - | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 실시예11 | 2 | - | - | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 실시예12 | 6 | - | - | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 비교예6 | 6 | - | - | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 실시예13 | 6 | - | - | 2 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |
| 비교예7 | 6 | - | - | - | - |
| 실시예14 | 6 | - | - | 1 | 에비중합체 1 / 케타민 화합물 1 |

[0566]

[0567] [표 4]

| 실시에 비교예 | 옥스 분산액의 입경 (μm) | 모체 입자의 부피 평균 입경 DV (μm) | Dv/Dn |
|---------|-----------------|-------------------------|-------|
| 실시에 1 | 0.15 | 5.35 | 1.08 |
| 실시에 2 | 0.23 | 5.35 | 1.10 |
| 실시에 3 | 0.22 | 5.21 | 1.08 |
| 실시에 4 | 0.18 | 5.05 | 1.09 |
| 비교예 1 | 0.28 | 5.16 | 1.13 |
| 비교예 2 | 0.23 | 5.08 | 1.10 |
| 비교예 3 | 0.22 | 5.32 | 1.12 |
| 비교예 4 | 0.19 | 5.02 | 1.11 |
| 비교예 5 | 0.30 | 5.21 | 1.14 |
| 실시에 5 | 0.22 | 5.20 | 1.10 |
| 실시에 6 | 0.14 | 5.10 | 1.12 |
| 실시에 7 | 0.19 | 5.01 | 1.14 |
| 실시에 8 | 0.15 | 5.15 | 1.14 |
| 실시에 9 | 0.13 | 5.25 | 1.15 |
| 실시에 10 | 0.16 | 5.18 | 1.14 |
| 실시에 11 | 0.18 | 5.22 | 1.13 |
| 실시에 12 | 0.21 | 5.28 | 1.16 |
| 비교예 6 | 0.18 | 5.08 | 1.11 |
| 실시에 13 | 0.15 | 5.30 | 1.10 |
| 비교예 7 | 0.15 | 5.26 | 1.19 |
| 실시에 14 | 0.22 | 5.05 | 1.10 |

[0568]

[0569] 실시예 1 ~ 14 및 비교예 1 ~ 7에서 제조된 각각의 토너를 2성분 현상제의 제조에 사용하였고, 제조한 2성분 현상제를 평가하였다. 2성분 현상제에 사용하는 캐리어는 하기의 방법으로 제조하였다.

[0570] [캐리어의 제조]

[0571] 이하에, 실제 장치 중 토너의 평가에 사용되는 캐리어의 구체적인 제조예를 설명할 것이다. 그러나, 본 발명에서 사용 가능한 캐리어들이 이에 한정되지는 않는다.

[0572] <캐리어의 조성>

[0573] 아크릴 수지 용액(HITALOID3001, Hitachi Chemical Co., Ltd. 제품, 고형분 함량: 50%): 21.0 부

[0574] 구아나민 용액(MYCOAT106, Mitsui Scitech 제조, 고형분 함량: 70%): 6.4 부

[0575] 알루미늄 입자[입경: 0.3 μm, 고유 저항: 10¹⁴(Ω·cm)]: 7.6 부

[0576] 실리콘 수지 용액[고형분 함량: 23%(SR2410, Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd. 제품)]: 65.0 부

[0577] 아미노 실란[고형분 함량: 100%(SH6020, Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd. 제품)]: 1.0 부

[0578] 톨루엔: 60 부

[0579] 부틸셀로솔브: 60 부

[0580] 캐리어 재료를 상기의 비율로 호모믹서로 10 분간 분산시켜, 알루미늄 입자를 함유하는 아크릴 수지 및 실리콘 수지의 코팅 막을 형성시키기 위한 용액을 제조한다. 상기 제조한 코팅 막-형성 용액을, 코어의 역할을 하는 소성(fired) 페라이트 분말[(MgO)_{1.8}(MnO)_{49.5}(Fe₂O₃)_{48.0}, 평균 입경: 25 μm] 상에 평균 두께가 0.15 μm가 되도록 Spira 코팅기(Okada Seiko Co. 제품)를 사용하여 도포한 다음, 건조하여, 코팅된 페라이트 분말을 얻었다. 수득한 코팅된 페라이트 분말을 전기로에서 150℃로 1 시간 동안 소성하였다. 냉각 후, 페라이트 분말의 벌크(bulk)를 메쉬 크기가 106 μm인 체로 처리하여, 캐리어 입자를 제조하였다. 투과형 전자 현미경 하에서 캐리어 입자의 단면을 관찰함으로써 캐리어 표면을 덮고 있는 코팅 막을 관찰할 수 있으므로, 코팅 막의 평균 두께는 이 관찰을 통해 측정하였다. 이 방식으로, 중량 평균 입경이 35 μm인 캐리어 A를 얻었다.

- [0581] [2성분 현상제의 제조]
- [0582] 캐리어 A(100 부)와, 실시예 1 ~ 14 및 비교예 1 ~ 7의 각각의 토너(7 부)를, 용기가 회전하여 교반하는 터블라(turbular) 혼합기에서 함께 균일하게 혼합하고 하전하여, 2성분 현상제를 제조하였다.
- [0583] [토너의 평가]
- [0584] 제조한 각각의 2성분 현상제를 하기의 방식으로 평가하였다. 평가 결과를 하기의 표 5에 제시한다.
- [0585] <평가 조건>
- [0586] IMAGIO MP C6000(Ricoh Company Ltd. 제품)을 이의 정착 부분이 독립적으로 구동되고 온도가 제어될 수 있도록 변형시켜 얻은 장치가 제공되었다. 별개로, 0.6 mg/cm^2 의 토너 부착량에서 형성된 비정착 화상을 각각 갖는 일반 용지 시트들이 제공되었다. 이어서, 매체, 예컨대 용지와 접촉하는 정착 벨트의 온도를 점진적으로 증가시키면서, 토너를 용지 시트 상에 정착시키는 장치에 상기 일반 용지 시트를 통과시켰다.
- [0587] [최저 정착 온도]
- [0588] 정착된 화상이 용지 시트 상에 충분히 부착되지 않으며, 비정착 토너가 벨트와 반송되고 두 번째 순환에서 용지 시트 상에 부착되어 비정상 화상을 형성하는 현상이 발생하지 않는 최저 온도(저온 오프셋 미발생 온도)로 최저 정착 온도를 정의하였다.
- [0589] [최고 정착 온도]
- [0590] 정착된 화상이 용지 시트 상에 과하게 용융되며, 용융된 토너가 벨트와 반송되고 두 번째 순환에서 용지 시트 상에 부착되어 비정상 화상을 형성하는 현상이 발생하지 않는 최고 온도(고온 오프셋 미발생 온도)로 최고 정착 온도를 정의하였다.
- [0591] [정착 온도 범위]
- [0592] 정착 온도 범위를 최고 정착 온도와 최저 정착 온도 간의 차이로 정의하였다.
- [0593] 최고 정착 온도와 최저 정착 온도 간의 차이는 40°C 이상인 것이 바람직함을 주지하라.
- [0594] [온도 변화에 따른 광택의 변화]
- [0595] 이형제가 효과적으로 기능하는 경우, 정착 온도의 증가에 따라 화상의 광택이 증가한다. 높은 정착 온도에서의 화상 광택과 낮은 정착 온도에서의 그것과의 차이가 작을 경우, 이는, 이형제가 높은 정착 온도에서 충분히 기능하지 않아 토너가 정착 벨트로부터 방출되기 어려워짐(즉, 불량한 이형성)을 시사한다. 따라서, 최고 정착 온도 - 20°C 에서의 화상 광택과 최고 정착 온도에서의 화상 광택 간의 차이는 이형제가 고온에서 효과적으로 기능하는지를 보여준다.
- [0596] 그러므로, [최고 정착 온도 - 20°C]에서 정착된 화상의 광택(A) 및 [최고 정착 온도]에서 정착된 화상의 광택(B)을 측정 한 후, 이들 간의 차이(B - A)를 평가하였다.
- [0597] 광택의 차이(B - A)는 20 이상인 것이 바람직하다.
- [0598] [광택의 측정]
- [0599] 광택의 변화의 평가에서, 광택은 광택도계(NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD. 제품)로 60° 의 입사각에서 측정하였다. 사용한 전사지 시트는 Type 6000-70W(Ricoh Company Ltd. 제품)였음을 주지하라. 측정된 광택이 높을수록, 화상의 광택이 높았다. 색 재현성이 높은 선명한 화상을 얻기 위해서는 광택이 높은 것이 바람직하다.
- [0600] [전사 효율(%)]
- [0601] IMAGIO MP C6000(Ricoh Company Ltd. 제품)을 이의 선속도 및 전사 시간이 조절 가능하도록 개조하여 얻은 평가 기계를 사용하여, 토너 부착량이 0.6 mg/cm^2 인 A4 고체 화상을 시험 화상으로 출력하는 주행 시험을 각각의 현상제로 실시하였다. 10,000매 또는 100,000매의 시험 화상을 출력한 후, 2차 전사에서의 전사 효율을 하기 수학적 식 (1)을 사용하여 계산하였다. 평가 기준은 하기와 같음을 주지하라.
- [0602] 2차 전사 효율(%) = [(중간체 전사 매체 상에 전사된 토너의 양 - 2차 전사 후에 중간체 전사 매체 상에 잔류하는 토너의 양) / 중간체 전사 매체 상에 전사된 토너의 양] $\times 100 \dots (1)$

[0603] 평가 기준은 하기와 같다.

[0604] A: 90% ≤ 2차 전사 효율

[0605] B: 85% ≤ 2차 전사 효율 < 90%

[0606] C: 80% ≤ 2차 전사 효율 < 85%

[0607] D: 2차 전사 효율 < 80%

[0608] [장치 내의 오염]

[0609] IMAGIO MP C6000(Ricoh Company Ltd. 제품)으로 시험 화상을 100,000매 출력한 후, 정착 벨트 부재 위의 덮개 상에 부착된 휘발 성분의 양을 육안으로 판단하였다. 추가의 주행 과정에서, 장치의 작동 중에 휘발 성분이 용융되어 낙하하여 화상을 오염시킨다.

[0610] 평가 기준은 하기와 같다.

[0611] A: 오염 성분의 부착이 거의 관찰되지 않았다.

[0612] B: 육안으로 관찰해낼 수 있을 정도로 오염 성분이 부착되었다.

[0613] C: 오염 성분의 부착을 명확히 관찰할 수 있었다; 오염 성분이, 즉시 퇴적되어 화상을 오염시킬 정도로 부착되었다.

[0614] D: 오염 성분이, 용융되고 낙하하여 화상을 오염시킬 정도로 부착되었다.

[0615] [표 5]

| | 최저 정착 온도 (°C) | 최고 정착 온도 (°C) | 정착 온도 범위 | 평택의 변화 | 2차 전사 효율 | | 장치 내에서의 이형제의 오염성 |
|--------|---------------|---------------|----------|--------|------------|-------------|------------------|
| | | | | | 10,000매 출력 | 100,000매 출력 | 100,000매 출력 |
| 실시예 1 | 120 | 170 | 50 | 25 | A | B | B |
| 실시예 2 | 120 | 180 | 60 | 30 | A | A | A |
| 실시예 3 | 130 | 170 | 40 | 22 | A | B | B |
| 실시예 4 | 115 | 185 | 70 | 35 | A | A | A |
| 비교예 1 | 130 | 160 | 30 | 15 | C | C | C |
| 비교예 2 | 135 | 155 | 20 | 0 | C | D | D |
| 비교예 3 | 135 | 160 | 25 | 5 | B | C | D |
| 비교예 4 | 125 | 165 | 40 | 15 | C | D | C |
| 비교예 5 | 135 | 160 | 25 | 0 | C | D | D |
| 실시예 5 | 110 | 175 | 65 | 40 | A | A | A |
| 실시예 6 | 105 | 180 | 75 | 45 | A | A | A |
| 실시예 7 | 120 | 185 | 65 | 35 | B | C | B |
| 실시예 8 | 120 | 195 | 75 | 40 | A | A | A |
| 실시예 9 | 125 | 155 | 30 | 25 | A | A | A |
| 실시예 10 | 125 | 180 | 55 | 35 | A | B | A |
| 실시예 11 | 125 | 165 | 40 | 30 | A | B | A |
| 실시예 12 | 120 | 170 | 50 | 25 | B | B | B |
| 비교예 6 | 130 | 150 | 20 | 10 | B | D | D |
| 실시예 13 | 125 | 200 | 75 | 45 | A | A | A |
| 비교예 7 | 155 | 165 | 10 | 0 | D | D | C |
| 실시예 14 | 120 | 160 | 40 | 20 | B | B | B |

[0616]

[0617] 상기 제시한 평가 결과로부터, 본 발명의 토너는 정착 온도가 낮아 에너지를 절약하며, 정착 온도 범위가 넓고, 장치의 정착 온도의 변화에 내성이 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 본 발명의 토너는 하전 부재, 예컨대 캐리어 및 하전 블레이드에 대한 오염을 수반하지 않고, 시간 경과에 따라 전사성을 저하시키지 않으며, 초기 상태에서 양호한 인쇄 품질을 보이고, 연속 출력시에 고화질을 안정적으로 얻을 수 있음을 확인할 수도 있었다. 또한, 이형제에 기인하는 장치 내의 오염이 덜 관찰되었다.

[0618] 즉, 본 발명은, 예를 들어 전자사진 장치 및 전자사진 기록 장치에서 화상 담지체 상의 정전 잠상을 현상하기 위한, 화상 형성 토너, 현상제, 현상제 수용 용기(토너 용기) 및 화상 형성 방법을 제공할 수 있다. 이들은, 연

속 사용시에도 화상에 대한 오염 및 장치 내의 오염을 억제하며, 고품질 화상 형성을 실현한다.

부호의 설명

- [0619] 1: 화상 담지체
- 2: 하전 부재
- 3: 현상 장치
- 4: 토너
- 5: 현상 슬리브
- 6: 전사 반송 벨트
- 6a: 바이어스 롤러
- 7: 클리닝 블레이드
- 8: 회수 스프링
- 9: 회수 코일
- 10: 화상 담지체 및 클리닝 유닛(PCU)
- 13: 반송 스크루
- 14: 패들(교반 기구)
- 16: 반사 농도 검지 센서(P 센서)
- 17: 토너 농도 센서
- 18: 등록 롤러
- 20: 제전기
- S: 전사지 시트
- r: 화상광

도면

도면1

