



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월08일
 (11) 등록번호 10-1470495
 (24) 등록일자 2014년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03G 9/087 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7000760
 (22) 출원일자(국제) 2009년06월09일
 심사청구일자 2013년06월14일
 (85) 번역문제출일자 2011년01월11일
 (65) 공개번호 10-2011-0031192
 (43) 공개일자 2011년03월24일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/060533
 (87) 국제공개번호 WO 2010/004826
 국제공개일자 2010년01월14일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2008-181738 2008년07월11일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20060084001 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
니혼 유피카 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 치요다구 키오이쵸 4방 13고
 (72) 발명자
야마네 아키라
 일본, 2540016, 카나가와, 히라츠카카시, 히카시
 야와타, 5-3-3, 니혼 유피카 가부시키키가이샤 내
모로이와 테츠지
 일본, 2540016, 카나가와, 히라츠카카시, 히카시
 야와타, 5-3-3, 니혼 유피카 가부시키키가이샤 내
야마모토 코지
 일본, 2540016, 카나가와, 히라츠카카시, 히카시
 야와타, 5-3-3, 니혼 유피카 가부시키키가이샤 내
 (74) 대리인
특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 오상균

(54) 발명의 명칭 **토너용 폴리에스테르 수지 및 정전하상 현상용 토너**

(57) 요약

바인더 수지로서 폴리에스테르 수지를 포함하는 정전하상(靜電荷像) 현상용 토너가 제공된다. 본 발명에 따른 토너는 저온 정착성, 내블로킹성, 및 내오프셋성 등을 포함한 우수한 토너 특성을 가진다. 또한, 전술한 토너에 사용되는 토너용 폴리에스테르 수지가 제공된다. 토너용 바인더 수지로서, 폴리에스테르 수지는 산 성분으로서 (1) 방향족 디카르복실산(aromatic dicarboxylic acid) 및 (2) 불균화 로진(disproportionated rosin)을 포함하고, 알코올 성분으로서 (3) 3가 이상의 다가 알코올을 포함하며, 상기 알코올 성분 (3) 대 상기 산 성분 (1)의 몰 비 (3)/(1)은 1.05~1.65이고, 상기 산 성분들 (2) 대 (1)의 몰 비 (2)/(1)은 0.40~2.60이다.

특허청구의 범위

청구항 1

산 성분과 알코올 성분을 포함하고,

상기 산 성분은 (1) 방향족 디카르복실산(aromatic dicarboxylic acid) 및 (2) 불균화 로진(disproportionated rosin)을 포함하고, 상기 알코올 성분은 (3) 3가 이상의 다가 알코올을 포함하며,

상기 알코올 성분 (3) 대 상기 산 성분 (1)의 몰 비 (3)/(1)은 1.05~1.65이고, 상기 산 성분들 (2) 대 (1)의 몰 비 (2)/(1)은 0.80~2.20인 것을 특징으로 하는 토너용 폴리에스테르 수지.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 방향족 디카르복실산(dicarboxylic acid)은 테레프탈산(terephthalic acid) 및 이소프탈산(isophthalic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 토너용 폴리에스테르 수지.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 3가 이상의 다가 알코올은 트리메틸올에탄(trimethylolethane), 트리메틸올프로판(trimethylolpropane), 글리세린, 및 펜타에리트리톨(pentaerythritol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 토너용 폴리에스테르 수지.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 수지는 산 성분으로서 지방족 폴리카르복실산(aliphatic polycarboxylic acid)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 토너용 폴리에스테르 수지.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 수지는 알코올 성분으로서 지방족 디올(aliphatic diol), 및 에테르화 디페놀(etherified diphenol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 토너용 폴리에스테르 수지.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 수지는 5~50 mgKOH/g의 산가(acid value), 105~150℃의 연화 온도, 및 45~80℃의 유리전이 온도를 가지는 것을 특징으로 하는 토너용 폴리에스테르 수지.

청구항 7

제 1항의 토너용 폴리에스테르 수지를 포함하는 정전하상 현상용 토너.

명세서

기술분야

본 발명은 전자사진법, 정전기록법 등을 이용한 정전하상(靜電荷像)을 현상하는데 사용되는 정전하상(靜電荷像)을 현상용 토너 및 상기 정전하상(靜電荷像)을 현상용 토너에 사용되는 폴리에스테르 수지에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 가시화된 화상을 얻기 위한 방법으로 종래부터 전자사진법과 같은 다양한 방법들이 알려져 있다. 전자사진법을 사용한 가시화된 화상은 광전도성 물질과 같은 감광체 표면에 다양한 수단에 의해 정전잠상(정전하상)을 형성하고, 이후 분체 잉크(토너)를 포함하는 현상체에 의해 정전잠상을 현상하고, 필요한 경우 현상된 화상을 종이와 같은 화상 지지체에 전사 및 열로 정착시킴으로서 얻어진다.
- [0003] 상기 정전잠상을 현상하는 방법으로는, 건식 현상법이 주로 채용되고 있는데, 건식 현상법으로는 바인더 수지 중에 착색제, 필요에 따라서 자성체 등이 분산된 분체 토너를 캐리어 입자와 함께 사용하는 방법, 바인더 수지 중에 자성체가 분산된 자성 토너를 사용하고 캐리어 입자를 사용하지 않으며 현상을 행하는 방법 등이 있다.
- [0004] 최근에는 전자사진법을 이용한 복사기 및 레이저 빔 프린터의 속도 향상 및 에너지 절약에 대한 요구가 강하게 제기되고 있으며, 또한 저온 정착성이 우수한 토너도 요구되고 있다. 토너의 정착성을 향상시키기 위해서는, 일반적으로 용융시 토너의 점도를 감소시키는 것이 필요하고 정착 부재와의 접촉 면적을 크게 하는 것이 필요하며 종래에 사용된 토너용 수지의 연화 온도(softening temperature, T_m)를 낮추는 것이 효과적이다. 그러나, 일반적으로 T_m을 낮추면 동시에 토너의 유리 전이 온도(glass transition temperature, T_g)도 저하되므로, 토너를 보관하는 동안 덩어리를 형성하는, 소위 토너 블로킹 및 정착 시 토너의 오프셋 현상이 발생하기 쉽다. 이러한 이유 때문에 정착 온도를 원하는 수준으로 낮출 수 없게 된다.
- [0005] 상기 저온 정착성과 내블로킹성 혹은 내오프셋성을 동시에 만족시키는 방법으로서, 로진 기반 화합물을 이용하는 폴리에스테르 기반 수지가 제시되어 왔는데, 예를 들어 알코올 성분으로 2가 알코올을 사용하고 산 성분으로 로진, 불포화 디카르복실산, 및 다른 디카르복실산을 포함하는 비선형상의 가교결합형 폴리에스테르 수지(특허 문헌 1 참조), 알코올 성분과 정제 로진을 포함하는 산 성분을 축중합시켜 형성한 폴리에스테르(특허문헌 2 참조), 및 특정 알코올 성분과 정제 로진을 포함하는 산 성분을 축중합시켜 형성한 폴리에스테르(특허문헌 3 참조) 등이 보고되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특개평4-70765호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 특개2007-137910호 공보
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 일본 특개2007-137911호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 연구에 의하면, 로진 기반의 화합물이 저온 정착성을 개선시키는데 효과적이지만, 최근의 복사 기계 및 레이저 빔 프린터의 속도 향상 및 에너지 절감, 정착 과정에서의 정착 시간의 단축 및 정착 장치로부터 공급되는 가열 온도의 감소에 비추어 볼 때 종래의 토너용 폴리에스테르 수지는 시장의 요구를 충분히 만족시키지 못한다는 것을 발견하였다.
- [0008] 종래부터 토너의 바인더 수지로서 폴리에스테르 수지를 사용하여 정전하상(靜電荷像) 현상을 위한 우수한 특성의 토너를 제조하려는 시도가 있어왔으나, 저온 정착성, 내블로킹성, 및 내오프셋성 등과 같은 특성들을 더 향상시키기 위한 토너용 폴리에스테르 수지의 개발이 요구되어 왔다.
- [0009] 이러한 상황 하에서, 본 발명의 목적은 저온 정착성, 내블로킹성, 및 내오프셋성 등과 같은 토너 특성들을 더 향상시킨 토너용 폴리에스테르 수지 및 정전하상(靜電荷像) 현상용 토너를 제공하는데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 진술한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 발명자들은 부단한 반복 연구의 결과로서 본 발명을 완성하였다.
- [0011] 본 발명의 요약은 다음과 같다.

- [0012] 1. 산 성분과 알코올 성분을 포함하고, 상기 산 성분은 (1) 방향족 디카르복실산(aromatic dicarboxylic acid) 및 (2) 불균화 로진(disproportionated rosin)을 포함하고, 상기 알코올 성분은 (3) 3가 이상의 다가 알코올을 포함하며,
- [0013] 상기 알코올 성분 (3) 대 상기 산 성분 (1)의 몰 비 (3)/(1)은 1.05~1.65이고, 상기 산 성분들 (2) 대 (1)의 몰 비 (2)/(1)은 0.40~2.60인 것을 특징으로 하는 토너용 폴리에스테르 수지.
- [0014] 2. 상기 방향족 디카르복실산(dicarboxylic acid)은 테레프탈산(terephthalic acid) 및 이소프탈산(isophthalic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 전술 또는 후술하는 것 중 어느 하나의 토너용 폴리에스테르 수지.
- [0015] 3. 상기 3가 이상의 다가 알코올은 트리메틸올에탄(trimethylolthane), 트리메틸올프로판(trimethylolpropane), 글리세린, 및 펜타에리쓰리톨(pentaerythritol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 전술 또는 후술하는 것 중 어느 하나의 토너용 폴리에스테르 수지.
- [0016] 4. 상기 수지는 산 성분으로서 지방족 폴리카르복실산(aliphatic polycarboxylic acid)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전술 또는 후술하는 것 중 어느 하나의 토너용 폴리에스테르 수지.
- [0017] 5. 상기 수지는 알코올 성분으로서 지방족 디올(aliphatic diol), 및 에테르화 디페놀(etherified diphenol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전술 또는 후술하는 것 중 어느 하나의 토너용 폴리에스테르 수지.
- [0018] 6. 상기 수지는 5~50 mgKOH/g의 산가(acid value), 105~150℃의 연화 온도, 및 45~80℃의 유리 전이 온도를 가지는 것을 특징으로 하는 전술 또는 후술하는 것 중 어느 하나의 토너용 폴리에스테르 수지.
- [0019] 7. 전술 또는 후술하는 것 중 어느 하나의 토너용 폴리에스테르 수지를 포함하는 정전하상 현상용 토너.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 최근의 복사 기계 및 레이저 빔 프린터의 속도의 향상 및 에너지 절감과 같이 정착 과정에서 정착 시간이 단축되고 정착 장치로부터 공급되는 가열 온도가 감소된다 할지라도, 우수한 토너용 폴리에스테르 수지 및 정전하상(靜電荷像) 현상용 토너가 공급되어 저온 정착성, 내블로킹성, 및 내오프셋성 등과 같은 토너 특성들을 충분히 만족시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명의 폴리에스테르 수지에서 산 성분으로서 방향족 디카르복실산(aromatic dicarboxylic acid) 및 불균화 로진(disproportionated rosin), 그리고 알코올 성분으로서 3가 이상의 다가 알코올의 성능들이 취급의 용이성 및 생산성을 해치지 않으면서 가장 효과적으로 이용되며, 본 발명의 폴리에스테르 수지는 토너 특성을 위한 우수한 성능을 발휘한다.

[0022] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다. 먼저, 본 발명에서 토너용 폴리에스테르 수지는 (a) 산 성분으로서 (1) 방향족 디카르복실산(aromatic dicarboxylic acid) 및 (2) 불균화 로진(disproportionated rosin)을 포함하고 (b) 알코올 성분으로서 (3) 3가 이상의 다가 알코올을 포함하는 점에서 주요 특징이 있다. 상세하게는, 폴리에스테르 수지는 (1) 방향족 디카르복실산(aromatic dicarboxylic acid)과 (3) 3가 이상의 다가 알코올의 반응에 의해 생성되는 분지가 함유된 폴리올 구조를 가지고, 상기 폴리에스테르 수지는 폴리올의 하이드록실기에 불균화 로진의 카르복실기를 반응시킴으로써 얻어진다.

[0023] 본 발명에서, (a) 산 성분으로서 사용되는 방향족 디카르복실산으로는 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 비페닐 디카르복실산, 나프탈렌 디카르복실산, 5-tert-부틸-1,3-벤젠디카르복실레이트와 이의 산 무수물, 및 저급 알킬 에스테르와 같은 이들의 유도체 등이 있다. 이들 중 특히, 테레프탈산, 이소프탈산 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 테레프탈산, 이소프탈산 및 이들의 저급 알킬 에스테르가 사용될 수 있으며, 테레프탈산 및 이소프탈산의 저급 알킬 에스테르의 예로서는, 예컨대 디메틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트, 디에틸 테레프탈레이트, 디에틸 이소프탈레이트, 디부틸 테레프탈레이트, 디부틸 이소프탈레이트 등이 있지만, 비용 및 취급 면에서 디메틸 테레프탈레이트 및 디메틸 이소프탈레이트가 바람직하다. 이러한 디카르복실산 또는 이의 저급 알킬 에스테르는 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다. 테레프탈산과 이소프탈산은 방향족 고리를 가지고 있기 때문에 수지의 Tm 및 Tg가

토너용 수지에 적합한 범위로 조정될 수 있고, 내오프셋성 및 내블로킹성이 양호하게 되며, 수지에 적절한 강도를 부여할 수 있다.

[0024] 한편, (a) 산 성분으로서 사용되는 불균화 로진은 로진 기술 분야에서 일반적으로 알려진 공정들에 의해 얻어질 수 있다.

[0025] 로진은 소나무로부터 얻어지는 천연 수지이고, 주요 성분들로는 아비에틱산(abietic acid), 팔루스트릭산(palustric acid), 네오아비에틱산(neoabietic acid), 이소피마릭산(isopimaric acid), 산다라코피마릭산(sandaracopimaric acid) 등 및 이들의 혼합물과 같은 수지산이 있다.

[0026] 로진은 펄프의 제조과정에서 부산물로 얻어지는 조 톨유(tall oil)부터 얻어지는 톨로진, 원료 소나무 타르로부터 얻어지는 검로진, 및 소나무의 그루터기로부터 얻어지는 목재로진으로 크게 분류된다.

[0027] 불균화 로진(disproportionated rosin)은 주요 성분들로서 탈하이드로아비에틱산(dehydroabietic acid)과 디하이드로아비에틱산(dihydroabietic acid)의 혼합물이며, 여기에서 아비에틱산을 주성분으로 포함하는 로진을 귀금속 촉매 또는 할로젠 촉매의 존재하에서 고온으로 가열하면 불안정한 컨쥬게이트 이중 결합이 분자 내에서 사라진다. 본 발명에서 사용되는 불균화 로진(disproportionated rosin)의 성분으로서, 탈하이드로아비에틱산(dehydroabietic acid)이 45 중량% 이상으로 포함되는 것이 바람직하고, 50 중량% 이상으로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 불균화 로진(disproportionated rosin)은 하이드로페난트렌 고리(hydrophenanthrene ring)를 가진 다축합 고리 유사 모노카르복실산이고, 높은 벌키성과 단단한 구조 때문에 Tg의 저하가 거의 없으며 내블로킹성이 양호해진다. 게다가 로진은 모노카르복실산이기 때문에 얻어지는 수지의 분자량 분포가 더 넓어지고, 특히 더 낮은 분자량 쪽에서 크게 분산된 수지가 얻어지기 때문에 토너의 저온 정착성이 현저하게 개선될 수 있다. 폴리에스테르의 필수 성분으로 불균화 로진(disproportionated rosin)을 도입함으로써 토너 생산시 분쇄성이 향상되는 효과가 기대된다. 불균화 로진(disproportionated rosin)의 산가는 바람직하게는 100~200 mgKOH/g이고 더 바람직하게는 130~180 mgKOH/g이며, 훨씬 더 바람직하게는 150~180 mgKOH/g이다. (2) 불균화 로진(disproportionated rosin) 대 (1) 방향족 디카르복실산(aromatic dicarboxylic acid)의 몰 비 (2)/(1)은 0.40~2.60인 것이 바람직하다. (2) 불균화 로진(disproportionated rosin) 대 (1) 방향족 디카르복실산(aromatic dicarboxylic acid)의 몰 비가 0.40 미만이면 Tg가 크게 감소하고 토너의 내블로킹성이 악화되는 경향이 있으며, 2.60을 초과하면 Tm이 너무 커져서 저온 정착성이 저하되는 경향이 있다. 상기 몰 비 (2)/(1)은 0.80~2.20인 것이 더 바람직하다.

[0028] 본 발명에서, (b) 알코올 성분으로서 사용되는 3가 이상의 다가 알코올로는 트리메틸올에탄(trimethylolethane), 트리메틸올프로판(trimethylolpropane), 글리세린, 및 펜타에리트리톨(pentaerythritol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물이 사용될 수 있다. 3가 이상의 다가 알코올은 본 발명에서 (a) 산 성분으로 사용되는 방향족 디카르복실산(aromatic dicarboxylic acid)과 반응하여 적당한 분자를 함유하는 폴리를 구조를 형성한다. 폴리에스테르 수지에 적당한 분자 구조를 부여함으로써, 수지의 Tm을 너무 많이 상승시키지 않으면서 저온 정착성을 유지시킬 수 있고 더 높은 분자량 쪽에서 더 넓은 분자량 분포가 얻어질 수 있고, 내오프셋성이 양호해진다. (3) 3가 이상의 다가 알코올 대 (1) 방향족 디카르복실산(aromatic dicarboxylic acid)의 몰 비 (3)/(1)은 1.05~1.65인 것이 바람직하다. 몰비 (3)/(1)이 1.05 미만이면 더 높은 분자량 쪽에서의 분자량 분포가 지나치게 넓어지고 Tm이 너무 커져서 저온 정착성이 저하되거나, 더 높은 분자량 쪽에서의 분자량 분포의 폭을 조절할 수 없게 되어 쉽게 겔화가 유발된다. 또한, 몰비 (3)/(1)이 1.65를 초과하면 폴리에스테르 수지가 매우 적은 분자를 갖게 되고, 그 결과로서 Tm 및 Tg가 떨어지고 내블로킹성이 저하된다.

[0029] 본 발명에서 지방족 폴리카르복실산(aliphatic polycarboxylic acid)이 (a) 산 성분으로서 더 사용될 수 있다. 지방족 폴리카르복실산(aliphatic polycarboxylic acid)으로는 호박산, 아디프산, 세바식산, 아젤라익산 등과 같은 알킬 디카르복실산; 탄소수 16~18의 알킬기로 치환된 호박산; 푸마르산, 말레인산, 시트라콘산, 이타콘산, 글루타콘산 등의 불포화 디카르복실산; 다이머 산(dimer acid) 등이 있다. 다이머 산은 주요 성분으로서 중합된 디카르복실산을 포함하고, 불포화 지방산을 중합시킴으로써 생산할 수 있다. 다이머 산을 제조하는 방법으로서, 적은 양의 물이 존재하에서 많은 리놀릭산을 포함하는 대두유 지방산 및/또는 톨유 지방산과 같은 불포화 지방산을 가압 및 가열하고 이성질체화 및 Diels-Alder 반응을 유발하는 것이 일반적이지만, 이 대신에 루이스산 타입의 촉매, 리튬으로 안정화된 클레이, 과산화수소 촉매 등을 이용하여 합성하는 것도 가능하다. 여기에서 얻어지는 다이머 산은 주요 성분인 다이머 외에 모노머와 트리머를 포함하는 혼합물이고, 사용 목적에 따라 다른 혼합비를 가진 혼합물을 선택적으로 사용하는 것이 가능하다. 적절한 양을 사용함으로써, 이러한 지

지방족 폴리카르복실산(aliphatic polycarboxylic acid)은 토너의 저온 정착성을 향상시키는데에 크게 기여한다. 그러나, 너무 많이 사용하면 Tg가 크게 떨어지고 내블로킹성이 크게 영향을 받기때문에 토너의 요구되는 성능을 고려하여 적정 양으로 사용되어야 한다. 지방족 폴리카르복실산(aliphatic polycarboxylic acid)의 양은 산 성분 (1)의 100 몰을 기준으로 0.5~15 몰인 것이 바람직하고, 1~13 몰인 것이 더 바람직하다.

[0030] 본 발명에서, (a) 산 성분으로서 지방족 카르복실산, 불균화 로진, 및 지방족 폴리카르복실산 외에 3가 이상의 방향족 폴리카르복실산이 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위 내에서 더 사용될 수 있다. 3가 이상의 방향족 폴리카르복실산으로는 트리멜리틱산, 피로멜리틱산, 나프탈렌트리카르복실산, 벤조페노네테트라카르복실산, 비페닐테트라카르복실산, 및/또는 이의 무수물 등이 있으며, 이들은 단독으로, 또는 2가지 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 반응성의 관점에서 3가 이상의 방향족 폴리카르복실산으로서 트리멜리틱산의 무수물이 바람직하다. 3가 이상의 방향족 폴리카르복실산의 양은 산 성분 (1)의 100 몰당 0.1~5 몰인 것이 바람직하고, 0.5~3 몰인 것이 더 바람직하다.

[0031] 또한, 본 발명에서 (b) 알코올 성분으로서 지방족 디올(aliphatic diol), 및 에테르화 디페놀(etherified diphenol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 성분이 추가적으로 사용될 수 있다. 지방족 디올(aliphatic diol)로는 예를 들어 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,4-부텐디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 2-에틸-2-메틸프로판-1,3-디올, 2-부틸-2-에틸프로판-1,3-디올, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2,4-디메틸-1,5-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 3-하이드록시-2,2-디메틸프로필-3-하이드록시-2,2-디메틸프로파노에이트, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등이 있다. 산과의 반응성 및 수지의 유리 전이 온도의 관점에서 볼 때, 지방족 디올로서 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 및 네오펜틸글리콜이 바람직하다. 이러한 지방족 디올은 단독으로, 또는 2가지 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 본 발명에서, 에테르화 디페놀(etherified diphenol)이 지방족 디올과 함께 추가적으로 사용될 수 있다. 에테르화 디페놀(etherified diphenol)은 비스페놀A와 알킬렌옥사이드의 첨가반응을 수행함으로써 얻어지는 디올이고, 이때 알킬렌옥사이드로서 에틸렌옥사이드 및/또는 프로필렌옥사이드가 있고, 이러한 알킬렌옥사이드의 평균 첨가 몰수는 비스페놀A 1 몰당 2~16 몰인 것이 바람직하다. 지방족 디올의 양은 산 성분 (1)의 100 몰당 5~20 몰인 것이 바람직하다. 에테르화 디페놀(etherified diphenol)의 양은 산 성분 (1)의 100 몰당 5~35 몰인 것이 바람직하다.

[0032] 본 발명의 토너용 폴리에스테르 수지는 상기의 미리 결정된 산 성분과 알코올 성분을 원료로 사용하고, 공지되고 일반적으로 사용되는 방법으로 제조된다. 그러한 반응방법으로 에스테르 교환 반응, 또는 직접 에스테르화 반응이 적용될 수 있다. 축중합은 또한 가압하고 반응 온도를 고온으로 하는 방법, 감압 과정, 또는 상압하에서 불활성 기체를 통과시키는 방법에 의해 촉진될 수 있다. 상기에서 언급한 반응방법에서, 공지되고 일반적으로 사용되는 반응 촉매, 예를 들어 안티몬, 티타늄, 주석, 아연, 알루미늄, 망간과 같은 적어도 1종의 금속 촉매가 사용될 수 있고, 반응은 촉진된다. 이러한 반응 촉매의 첨가량은 산 성분 및 알코올 성분을 합한 총량 100 중량부 당 0.01~1.0 중량부인 것이 바람직하다.

[0033] 본 발명의 토너용 폴리에스테르 수지를 제조하는 방법에서, 상기 언급한 반응방법들 중 직접 에스테르화 공정이 또한 채택되어 상압하에서 수행될 수 있다. 이러한 직접 에스테르화 공정에서, 예를 들어 알코올 성분 전량이 반응 초기에 충전되고, 160℃까지 승온 후, 산 성분이 충전된다. 안티몬, 티타늄, 주석, 아연, 알루미늄, 및 망간으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 촉매가 사용되는 것이 바람직하고, 첨가량은 산 성분 및 알코올 성분을 합한 총량 100 중량부 당 0.05~0.5 중량부인 것이 더 바람직하다. 이 경우, 충분한 반응 속도가 상압하에서도 얻어질 수 있으나, 반응 온도를 향상시키기 위해 가압 조치가 적용될 수도 있다. 감압 조작에 의해 반응이 가속화가, 예를 들어 미반응 알코올은 거의 남아있지 않게 되고 반응계로부터 생성되는 물의 제거는 느려지게 되는 반응의 최종 단계에서 적용된다. 불활성 가스의 도입에 의한 반응의 가속화가 반응의 모든 단계에서 불활성 가스의 도입에 의해 시스템으로부터 알코올의 제거를 최소화하는 수준으로 적용될 수 있다. 또한, 반응은 수지의 연화점이 미리 결정된 온도에 도달될 때 중단된다.

[0034] 상기의 구성 성분들로 구성된 본 발명의 토너용 폴리에스테르 수지는 산가(acid value)가 5~50 mgKOH/g인 것이 바람직하고 10~45 mgKOH/g인 것이 더 바람직하며, 연화 온도가 105~150℃인 것이 바람직하고 110~145℃인 것이 더 바람직하며, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정한 수평균분자량이 1,000~6,000인 것이 바람직하고 1,500~4,000인 것이 더 바람직하다. 연화 온도가 105℃ 미만인 경우 수지의 응집력이 극도로 감소하는 결과를 초래하며, 반면 연화 온도가 150℃를 초과하면 수지는 토너에 저하된 용융 유동성 및 저하된 저온 정착성을 부여하는 경향이 있으며, 그러한 수지는 고속 복사 기계용 토너의 바인더 수지로서 적합하지 않을 수도 있다. 또

한, 산가가 5 mgKOH/g 미만인 경우 토너의 음대전성이 작게 되어 화상 농도의 저하가 발생하고, 산가가 50 mg KOH/g을 초과하는 경우 토너의 음대전성이 너무 커져서 특히 낮은 습도의 환경에서 흐려짐이 형성되고 친수성이 높기 때문에 특히 높은 습도의 환경에서는 화상 농도의 저하가 발생한다. 폴리에스테르 수지의 수평균분자량이 감소하면 토너의 내오프셋성이 저하하는 경향이 있고, 반면 폴리에스테르 수지의 수평균분자량이 증가하면 토너의 정착성이 저하하는 경향이 있다. 또한, 폴리에스테르 수지는 특정한 낮은 분자량의 축중합 성분 및 특정한 높은 분자량의 축중합 성분에 각각 대응되는 2개의 피크로 이루어진 분자량 분포 커브를 가진 타입일 수도 있고, 하나의 피크로 이루어진 단분자량 분포 커브를 가진 타입일 수도 있다. 또한, 바람직하게는 본 발명의 토너용 폴리에스테르 수지의 유리 전이 온도(glass transition temperature, Tg)는 시차 주사 열량계(DSC)로 측정되는데, 유리 전이 온도는 45~80℃, 바람직하게는 50~75℃의 범위를 갖는다. Tg가 45℃ 미만인 경우 내블로킹 성이 저하되고 토너 내에서 응집이 발생한다. 또한, Tg가 80℃를 초과하면 저온 정착성이 저하되어 바람직하지 않은 결과를 초래한다.

[0035] 본 발명의 정전하상(靜電荷像) 현상용 토너는 전술한 폴리에스테르 수지를 필수 바인더 수지로서 포함할 수 있고, 필요에 따라 여기에 착색제, 전하 조절제 등이 적절히 배합될 수 있다. 본 발명의 정전하상(靜電荷像) 현상용 토너를 위한 바인더 수지로서, 전술한 폴리에스테르 수지들은 단독으로 또는 2개 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 또한, 전술한 본 발명의 폴리에스테르 수지 외에 폴리스티렌 중합체, 스티렌-아크릴 기반의 수지 등과 같은 폴리스티렌 기반의 공중합체, 및 폴리에스테르 수지와 같이 토너용 바인더 수지로 종래에 사용되어 왔던 수지들이 전술한 본 발명의 폴리에스테르 수지와 함께 본 발명의 목적이 달성될 수 있는 적정 범위 내에서 사용될 수 있다.

[0036] 본 발명의 정전하상(靜電荷像) 현상용 토너에서, 필요한 경우 양 또는 음 전하 조절제가 첨가될 수 있다. 블랙 토너에서 전하 조절제의 대표적인 예로는 양 마찰 대전성 토너용인 니그로신(nigrosine)과 음 마찰 대전성 토너용인 모노 아조 염료 메탈염 등이 있다. 풀 컬러 토너에서는 양 마찰 대전성 토너용으로 4급 암모늄염, 이미다졸 금속 착제 등이 있고, 음 마찰 대전성 토너용으로는 살리실산 금속 착제, 유기 붕소염 등이 있다. 이러한 전하 조절제는 그 종류에 따라 적절한 양으로 사용되어야 하며, 예를 들어 상기의 살리실산 금속 착제의 경우 보통 바인더 수지 100 중량부 당 0.1~10 중량부의 양으로 사용되어야 할 것이다.

[0037] 본 발명의 정전하상(靜電荷像) 현상용 토너에서, 일반적으로 알려진 착색제가 사용될 수 있다. 이러한 착색제의 예를 살펴보면, 검은색 착색제로 카본 블랙, 아닐린 블랙, 아세틸렌 블랙, 아이언 블랙 등이 있고, 갈라 착색제로 프탈로시아닌 시리즈, 로다민 시리즈, 퀴나크리돈 시리즈, 트리알릴메탄 시리즈, 안타로퀴논 시리즈, 아조 시리즈, 디아조 시리즈, 메틴 시리즈, 알릴아마이드 시리즈, 티오인디고 시리즈, 나프톨 시리즈, 이소인돌리논 시리즈, 디케토피롤로피롤 시리즈, 벤즈이미다졸론 시리즈 등과 같은 다양한 안료 및 염료 화합물, 금속 착제 화합물, 이의 레이크 화합물(lake compound) 등이 있다. 이러한 착색제는 단독으로 또는 2종 이상 병용될 수 있다.

[0038] 본 발명의 정전하상(靜電荷像) 현상용 토너에서, 이형제가 첨가될 수 있다. 이러한 이형제로는 저분자량 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등과 같은 합성 왁스 및 파라핀 왁스, 카나우바 왁스, 쌀겨 왁스, 몬탄 왁스, 밀랍 등과 같은 천연 왁스가 있다.

[0039] 또한, 본 발명의 정전하상(靜電荷像) 현상용 토너는 필요한 경우 자성 토너를 형성하기 위한 자성 분체를 포함할 수 있다. 토너에 내침되는 자성 분체로는 종래 자성 토너의 제조용으로 사용되어 왔던 분체들이 제한없이 사용될 수 있으며, 강자성 원소를 포함하는 합금, 산화물, 화합물 등이 있다. 이들 자성 분체의 예로는 마그네타이트, 마그헤마이트, 페라이트 등의 자성 산화철 분체, 2가 금속과 산화철과의 화합물 분체, 철, 코발트, 니켈과 같은 금속 분체, 이들 금속과 알루미늄, 코발트, 구리, 납, 마그네슘, 주석, 아연, 안티몬, 베릴륨, 비스무트, 카드뮴, 칼슘, 망간, 셀레늄, 티타늄, 텅스텐, 바나듐과 같은 금속 간의 합금 분체 및 이들 분체의 혼합물을 들 수 있다. 이들 자성 분체는 평균 입경이 0.05~2.0 μ m인 것이 바람직하고, 0.1~0.5 μ m 정도인 것이 더 바람직하다. 또한, 토너에서의 자성 분체 함량은 열가소성 수지 100 중량부 당 약 5~200 중량부인 것이 바람직하고 10~150 중량부인 것이 더 바람직하다. 본 발명의 정전하상(靜電荷像) 현상용 토너에서, 자성 분체는 또한 착색제로 작용하는데, 자성 분체를 사용하는 경우 다른 착색제를 사용하지 않아도 되지만, 필요하다면 카본 블랙, 구리프탈로시아닌, 아이언 블랙이 자성 분체와 함께 사용될 수 있다.

[0040] 본 발명의 정전하상 현상용 토너에는 유동성 향상 등을 위해 외부 첨가제가 더 포함될 수 있다. 이러한 외부 첨가제로는 실리카, 알루미늄, 티타니아 등과 같은 무기 화합물 입자, 불화 폴리비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌 등과 같은 불소 수지 입자, 예멀전 중합에 의해 제조되는 아크릴 수지, 스티렌-아크릴 수지의 입자 등이

있다.

- [0041] 본 발명에서 전술한 실리카, 알루미늄, 티타니아 등과 같은 무기 화합물 입자는 사용을 위해 소수성 부여 처리를 하는 것이 바람직하다. 이러한 입자의 소수성 부여 처리 방법으로서, 실리코유, 및/또는 테트라메틸디실라잔, 디메틸디클로로실란, 디메틸디메톡시실란 등과 같은 실란 커플링제로 처리하는 방법들이 있다. 소수성 부여 처리에 의해 실리카와 같이 소수화된 입자의 사용량은 현상제 중량당 0.01~20 중량%인 것이 바람직하고, 0.03~5 중량%인 것이 더 바람직하다.
- [0042] 본 발명의 정전하상 현상용 토너에서, 토너 입자의 중량 평균 입경은 현상 성능의 관점에서 3~15 μ m인 것이 바람직하고, 4~11 μ m인 것이 더 바람직하다. 또한, 토너의 입도 분포 측정은 예를 들어 쿨터 카운터(Coulter counter)를 사용하여 행할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 정전하상 현상용 토너를 구성하는 토너 입자는 공지된 토너 입자의 제조 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 일반적으로 예시되는 바람직한 토너 입자의 제조 공정은 토너 입자를 구성하는 바인더 수지, 전하 제어제, 착색제 등을 건식 블렌더, 볼밀, 헨셀 믹서 등의 혼합기에 의해 충분히 예비 혼합하는 단계, 상기 혼합물을 가열 롤러, 니더, 일축 혹은 2축 압출기와 같은 혼련기를 사용하여 충분히 혼련하는 단계, 상기 혼합물을 냉각하여 고화시키는 단계, 상기 고화 혼합물을 해머 밀과 같은 분쇄기를 사용하여 기계적으로 굵게 분쇄하는 단계, 및 이어서 제트 밀 등으로 미세하게 분쇄한 후 분급하는 단계를 포함한다. 분급된 토너 입자는 필요한 경우 헨셀 믹서 등의 혼합기를 사용하여 외부 첨가제와 충분히 혼합되고, 본 발명의 정전하상 현상용 토너가 된다.
- [0044] 본 발명의 정전하상 현상용 토너는 캐리어(입자)와 혼합되어 2성분 현상제로 사용될 수 있다. 본 발명의 토너와 함께 사용될 수 있는 캐리어로는 공지의 캐리어가 모두 사용될 수 있다. 사용할 수 있는 캐리어로는 예를 들어 절분, 페라이트분, 니켈분과 같은 자성 분체 및/또는 유리 비드 등을 들 수 있다. 이러한 캐리어 입자는 필요에 따라서 그 표면이 수지 등으로 피복 처리될 수 있다. 캐리어 입자 표면을 피복하는 수지로는, 스티렌-아크릴레이트 에스테르 공중합체, 스티렌-메타크릴레이트 에스테르 공중합체, 아크릴산 에스테르 공중합체, 메타크릴산 에스테르 공중합체, 불소함유 수지, 실리코함유 수지, 폴리아마이드 수지, 이오노머 수지, 폴리페닐렌설파이드 수지 및 이들의 혼합물 등이 있다. 이들 중 스펀트 토너(spent toner)의 형성이 적은 불소함유 수지, 실리코함유 수지가 특히 바람직하다.
- [0045] 본 발명의 정전하상 현상용 토너는 공지의 전자사진법, 정전기록법 혹은 정전인쇄법 등에 의해 형성된 정전하상을 현상하기 위한 어느 하나의 현상 방법 혹은 현상 장치에 적용할 수 있다. 또한, 본 발명의 정전하상 현상용 토너는 저온 정착성 및 내오프셋성이 우수하므로, 토너를 가열 정착시키는 시스템을 채용한 화상 형성 방법에서 바람직하게 사용할 수 있다. 토너를 가열 정착시키는 시스템은 가열체를 내포하는 가열 롤러와 상기 가열 롤러에 압접하는 가압 롤러를 포함하는 정착기에 의해 토너를 가열 정착시키거나, 가열체가 정착 벨트를 통해 가압 롤러와 압접하는 것을 특징으로 하는 정착기로 토너를 가열 정착시키며, 이러한 시스템들은 소형의 전자사진 복사기 혹은 전자사진 방식을 사용한 프린터 등에 많이 사용되고 있다.
- [0046] [실시예]
- [0047] 이하, 본 발명을 하기 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 본 발명의 보호범위가 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다. 또한, 하기 실시예에서 모든 수의 "부"는 중량부를 의미한다.
- [0048] 하기의 실시예 및 비교예에서 사용되는 산가(acid value), 유리 전이 온도(glass transition temperature, Tg), 및 연화 온도(softening temperature, Tm)은 다음과 같이 정의된다.
- [0049] (산가)
- [0050] 산가는 샘플 1g 중에 포함된 산기(acid group)를 중화시키는데에 필요한 수산화칼륨의 밀리그램(mg) 수를 의미한다.
- [0051] (유리 전이 온도)

[0052] 유리 전이 온도는 시차 주사 열량계(DSC-6220; SII Nano Technology Inc.사에 의해 제작됨)를 사용하여, 승온 속도 20℃/min에서 측정하였을 때 Tg 아래의 베이스 라인의 연장선과, Tg 근방의 흡열 커브의 접선의 교점 온도를 의미한다.

[0053] (연화점)

[0054] 연화 온도는 고가식 플로우 테스터(CFT-500D; Shimadzu Seisakusho에 의해 제작됨)를 사용하여, 하중 30kg, 노즐 직경 1mm, 노즐 길이 10mm, 예비 가열 80℃에서 5분간, 승온 속도 3℃/min의 측정 조건 하에서 샘플 1g을 측정하였을 때 플로우 테스터의 플런저 강하량이 4mm일 때의 온도를 의미한다.

[0055] (실시에 1)

[0056] 폴리에스테르 수지를 위한 알코올 성분의 원료로서 글리세린 288g, 산 성분의 원료로서 이소프탈산 334g과 불균화 로진(산가 157.2 mgKOH/g) 1528g, 그리고 반응 촉매로서 테트라-n-부틸 티타네이트(tetra-n-butyl titanate) 1.72g(산 성분과 알코올 성분을 합한 총 량 100 중량부 당 0.080 중량부임)을 교반 장치, 가열 장치, 온도계, 분류 장치, 및 질소 가스 도입관이 구비된 스테인레스강 반응 용기에 충전하고, 질소 분위기 하에서 교반하면서 250℃에서 10 시간 동안 축중합 반응을 수행하였다. 이때 플로우 테스터에 의해 측정된 연화 온도가 미리 설정된 수준에 도달한 것을 확인하고, 반응을 종료하였다. 수득한 폴리에스테르 수지 A의 특성들을 표 1에 나타내었다.

[0057] (실시에 2 내지 5)

[0058] 표 1에 보이는 바와 같이 배합 비율을 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에스테르 수지 B, C, D, E를 수득하였다. 수득한 폴리에스테르 수지들의 특성들을 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예		1	2	3	4	5
폴리에스테르 수지		A	B	C	D	E
산 성분 (g(mol))	(1) 테레프탈산	-	84(20)	-	-	225(50)
	(1) 이소프탈산	334(100)	335(80)	534(100)	489(100)	225(50)
	(2) 불균화 로진	1528(213)	1414(151)	1180(103)	914(87)	1353(140)
	다이머 산(dimer acid)	-	-	112(6)	147(9)	-
알코올 성분 (g(mol))	(3) 글리세린	288(156)	331(139)	354(120)	293(108)	332(133)
	BPA-P02 몰 부가물	-	-	-	318(30)	-
	1,3-프로판디올	-	-	-	-	31(15)
특성치	산가[mgKOH/g]	11	15	17	12	10
	연화 온도[℃]	111	126	129	118	124
	유리 전이 온도[℃]	51	65	60	59	65
몰 비	(3)/(1) 1.05~1.65	1.56	1.39	1.20	1.08	1.33
	(2)/(1) 0.40~2.60	2.13	1.51	1.03	0.87	1.40

[0060] 상기 표에서, "BPA-P02 몰 부가물"은 비스페놀A의 에틸렌옥사이드 2몰 부가물을 의미한다.

[0061] (비교예 1 내지 6)

[0062] 표 2에 보이는 바와 같이 배합 비율을 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에스테르 수지 F, G, H, I, J, K를 수득하였다. 수득한 폴리에스테르 수지들의 특성들을 표 2에 나타내었다.

표 2

비교예		1	2	3	4	5	6
폴리에스테르 수지		F	G	H	I	J	K
산 성분 (g(mol))	(1) 테레프탈산	-	-	-	278(100)	483(100)	325(50)
	(1) 이소프탈산	610(100)	305(100)	937(100)	-	-	327(50)
	(2) 불균화 로진	1113(85)	1511(230)	604(30)	1614(270)	547(23)	-
	다이머 산(dimer acid)	128(6)	-	-	-	-	-
알코올 성분 (g(mol))	(3) 글리세린	345(102)	298(176)	693(133)	249(161)	-	-
	BPA-P02 물 부가물	-	-	-	-	1047(100)	1488(105)
	1,3-프로판디올	-	28(20)	-	-	55(25)	-
특성치	산가[mgKOH/g]	28	10	15	12	33	10
	연화 온도[°C]	153	99	102	155	140	133
	유리 전이 온도[°C]	81	40	38	85	63	62
몰 비	(3)/(1)	1.02	1.76	1.33	1.61	-	-
	1.05~1.65						
	(2)/(1)	0.85	2.30	0.30	2.70	0.53	-
	0.40~2.60						

[0064] 상기 표에서, "BPA-P02 물 부가물"은 비스페놀A의 에틸렌옥사이드 2몰 부가물을 의미한다.

[0065] (실시예 6)

[0066] 실시예 1의 폴리에스테르 수지 A가 사용되었고, 표 3에 보이는 재료들을 균일하게 혼합한 후, 혼련, 분쇄, 및 분급하여, 평균 입경 7.4µm의 음대전성 토너 입자를 수득하였다. 이어서, 상기 토너 입자 100부에 디메틸디클로로실란으로 처리된 실리카 미세 분말 1.0 중량부를 첨가하고 혼합하여 토너를 제조하였다.

표 3

성분	배합량
폴리에스테르 수지 A	93부
구리 프탈로시아닌 안료(C.I. Pigment Blue 15:3)	4부
파라핀 왁스(융점 76°C)	3부

[0068] (시험예 1)[저온 정착성 및 내오프셋성 테스트]

[0069] 상업적인 레이저 빔 프린터를 사용하여 상기 토너를 현상하였고, 미정착 화상을 생성하였다. 외부의 정착 장치(정착 속도 : 250 mm/초)를 사용하여 정착 롤의 온도를 100°C에서 240°C까지 5°C 단위로 상승시키는 동안 미정착 화상을 정착하였고 정착 테스트를 수행하였다. 이때, 상기 외부의 정착 장치는 가열-가압 롤러 구조를 가진 상업적인 복사 기계로서 정착 장치의 외부에서 미정착 화상이 정착될 수 있도록 개선한 것이다.

[0070] 각각의 정착 온도에서 획득한 화상을 지우개[상표명 MONO; TOMBOW 연필]로 지우고, [지운 후의 화상 농도/지우기 전의 화상 농도]×100으로 계산된 값이 최초의 85%를 초과하는 때의 정착 롤 온도를 최소 정착 온도로 명명하고 다음의 기준에 의거하여 저온 정착성을 평가하였다. 또한, 핫오프셋(hot offset) 발생 온도를 동시에 확인하였고, 다음의 기준에 의거하여 내오프셋성을 평가하였다. 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[0071] [저온 정착성의 평가]

[0072] 다음의 기준이 사용되었다.

[0073] ◎ : 최소 정착 온도가 150°C 이하임, ○ : 최소 정착 온도가 150°C 초과 및 180°C 이하임, × : 최소 정착 온도가 180°C 초과임

[0074] [내오프셋성의 평가]

[0075] 다음의 기준이 사용되었다.

[0076] ◎ : 핫오프셋(hot offset) 발생 온도가 240℃ 이상임, ○ : 핫오프셋(hot offset) 발생 온도가 190℃ 이상 및 220℃ 미만임, × : 핫오프셋(hot offset) 발생 온도가 180℃ 미만임

[0077] (시험예 2)[내블로킹성 테스트]

[0078] 토너 40g을 200ml의 유리 용기에 밀폐하고, 50℃의 항온조에 24 시간 동안 방치하였다. 방치 후, 토너의 응집이 발생하는지 여부를 관찰하였고, 다음의 기준에 의거하여 내블로킹성을 평가하였다. 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[0079] [내블로킹성의 평가]

[0080] 다음의 기준이 사용되었다.

[0081] ◎ : 토너의 응집이 관찰되지 않음, ○ : 토너의 응집이 약하게 관찰됨, × : 토너의 응집이 분명하게 관찰됨

[0082] (실시예 7 내지 10 및 비교예 7 내지 12)

[0083] 실시예 6과 동일한 방법으로 실시예 2 내지 5의 폴리에스테르 수지 B, C, D, 및 E를 사용하여 실시예 7 내지 10의 토너를 획득하였고, 저온 정착성, 내오프셋성, 및 내블로킹성을 시험예 1 및 시험예 2에 따라 평가하였다. 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

[0084]

실시예 및 비교예	폴리에스테르 수지	저온 정착성	내오프셋성	내블로킹성
실시예 6	A	◎	○	○
실시예 7	B	○	◎	◎
실시예 8	C	◎	◎	◎
실시예 9	D	◎	○	○
실시예 10	E	○	◎	◎
비교예 7	F	×	◎	◎
비교예 8	G	◎	×	×
비교예 9	H	◎	×	×
비교예 10	I	×	◎	◎
비교예 11	J	×	◎	○
비교예 12	K	×	○	○

[0085] 이상에서 설명한 바와 같이, 정전하상(靜電荷像)을 현상하기 위한 본 발명의 토너에 바인더 수지로서 폴리에스테르 수지가 사용되고, 상기 폴리에스테르 수지는 산 성분으로서 방향족 디카르복실산(aromatic dicarboxylic acid) 및 불균화 로진(disproportionated rosin)을 포함하고, 알코올 성분으로서 3가 이상의 다가 알코올을 포함하며, 이로 인해 본 발명의 토너는 저온 정착성, 내블로킹성, 및 내오프셋성 등 면에서 종래의 토너와 동일 또는 더 우수한 특성을 가진다.

[0086] 그래서, 토너 분급품은 향상된 저장 안정성을 가지고, 현상 시 토너의 유동성의 저하 및 토너의 블로킹 등도 발생하지 않으며, 현상 시작부터 장시간에 걸쳐 양호한 현상 화상을 형성할 수 있다. 또한, 본 발명의 정전하상 현상용 토너를 사용하여 형성된 토너 화상을 정착 롤러, 또는 정착 벨트를 사용하여 정착할 때 오프셋의 발생은 발견되지 않으며, 저온 정착성도 양호하므로, 장치의 소형화 및 에너지 절약화가 가능하게 된다.

산업상 이용가능성

[0087] 본 발명의 폴리에스테르 수지는 토너 특성과 관련된 우수한 성능이 발휘될 수 있고, 산 성분으로서 방향족 디카르복실산(aromatic dicarboxylic acid) 및 불균화 로진(disproportionated rosin), 그리고 알코올 성분으로서 3가 이상의 다가 알코올의 성능을 극대화하기 위한 용도로서 유용하다.