



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월16일
 (11) 등록번호 10-1676935
 (24) 등록일자 2016년11월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G03G 9/087 (2006.01) C08G 18/62 (2006.01)
 C08G 81/00 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
 G03G 9/08 (2006.01) G03G 9/09 (2006.01)
 G03G 9/097 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7029938
 (22) 출원일자(국제) 2013년05월15일
 심사청구일자 2014년10월24일
 (85) 번역문제출일자 2014년10월24일
 (65) 공개번호 10-2014-0139592
 (43) 공개일자 2014년12월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/063541
 (87) 국제공개번호 WO 2013/176016
 국제공개일자 2013년11월28일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2012-116628 2012년05월22일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2012017635 A1*
 WO2011061917 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
 (72) 발명자
 마츠오카 히로시
 일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내
 다케이 히로유키
 일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내
 (74) 대리인
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 오상균

(54) 발명의 명칭 토너용 바인더 수지 및 토너

(57) 요약

본 발명의 토너용 바인더 수지는, 카복실기 함유 바이닐 수지(C), 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E) 및 이들의 반응물, 및 특정한 지방산 금속염(M)을 함유하고, 카복실기 함유 바이닐 수지(C)는, GPC에 의해 측정되는 THF 가용분의 분자량 분포에 있어서 분자량 2.5×10^4 이상 1.2×10^5 이하의 영역에 피크를 갖는 고분자량 바이닐 수지(H)와, GPC에 의해 측정되는 THF 가용분의 분자량 분포에 있어서 분자량 2×10^3 이상 2×10^4 이하의 영역에 피크를 갖는 저분자량 바이닐 수지(L)를 포함하고, 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 반응물이, 지방산 금속염(M)의 존재 하에서 형성된 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

카복실기 함유 바이닐 수지(C), 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E) 및 이들의 반응물, 및 하기 화학식 1로 표시되는 지방산 금속염(M)을 함유하고,

카복실기 함유 바이닐 수지(C)는, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되는 테트라하이드로퓨란 가용분의 분자량 분포에 있어서 분자량 2.5×10^4 이상 1.2×10^5 이하의 영역에 피크를 갖는 고분자량 바이닐 수지(H)와, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되는 테트라하이드로퓨란 가용분의 분자량 분포에 있어서 분자량 2×10^3 이상 2×10^4 이하의 영역에 피크를 갖는 저분자량 바이닐 수지(L)를 포함하고,

카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 반응물이, 지방산 금속염(M)의 존재 하에서 형성된 것이고,

카복실기 함유 바이닐 수지(C) 중의 고분자량 바이닐 수지(H)와 저분자량 바이닐 수지(L)의 질량비(H/L)는 55/45~85/15인, 토너용 바인더 수지.

[화학식 1]



[식 중, n은 11~22의 정수이고, m은 2이며, M은 Zn 및 Ca로부터 선택되는 금속 원자이다.]

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

카복실기 함유 바이닐 수지(C)는 분자량 분포(Mw/Mn)가 6 이상 15 이하인, 토너용 바인더 수지.

청구항 4

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

측정 주파수 6.28라디안/초에 있어서, 150~200℃에서의 저장 탄성률(G')의 최소치가 0.2×10^4 Pa 이상 2.0×10^4 Pa 이하인, 토너용 바인더 수지.

청구항 5

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

테트라하이드로퓨란 불용 성분을 수지 전체에 대하여 10질량% 이상 40질량% 이하 함유하는, 토너용 바인더 수지.

청구항 6

제 1 항 또는 제 3 항에 기재된 토너용 바인더 수지와 착색제를 포함하는 토너.

청구항 7

하기 화학식 1로 표시되는 지방산 금속염(M)의 존재 하에,

겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되는 테트라하이드로퓨란 가용분의 분자량 분포에 있어서 분자량 2.5×10^4

이상 1.2×10^5 이하의 영역에 피크를 갖는 고분자량 바이닐 수지(H)와, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되는 테트라하이드로퓨란 가용분의 분자량 분포에 있어서 분자량 2×10^3 이상 2×10^4 이하의 영역에 피크를 갖는 저분자량 바이닐 수지(L)를 포함하는 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와,

글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)를 용융 혼련하는 것에 의해 가교 반응시키는 공정을 포함하고,

카복실기 함유 바이닐 수지(C) 중의 고분자량 바이닐 수지(H)와 저분자량 바이닐 수지(L)의 질량비(H/L)는 55/45~85/15인, 토너용 바인더 수지의 제조방법.

[화학식 1]



[식 중, n은 11~22의 정수이고, m은 2이며, M은 Zn 및 Ca로부터 선택되는 금속 원자이다.]

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 토너용 바인더 수지 및 토너에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 감광체 상에 형성한 토너 화상을 기록지에 전사하는 PPC(Plain Paper Copy) 복사기나 프린터에 있어서의 전사사진법은, 이하와 같은 순서로 행해진다. 우선, 광감광체 상에 정전기적 잠상을 형성한다. 이어서 해당 잠상을 토너를 이용하여 현상하고, 종이 등의 피정착 시트 상에 토너 화상을 전사한 후, 열 롤이나 필름으로 가열 정착한다. 이 방법은, 열 롤이나 필름과 피정착 시트 상의 토너가 직접 접촉한 상태로 가열 하에서 정착이 행해지기 때문에, 신속하고 더군다나 열효율이 극히 양호하다. 따라서, 정착 효율이 매우 좋다.

[0003] 그러나, 이 가열 정착 방식에 있어서는 열효율이 좋은 반면, 열 롤이나 필름 표면과 토너가 용융 상태에서 접촉하기 때문에, 이 때 열 롤 상에 이행한 토너가 다음에 송급되어 오는 전사지 등을 더럽히는, 이른바 읍셋 현상이라는 문제가 있다.

[0004] 또한, 인쇄 속도의 고속화에 수반하여, 토너에 걸리는 부하가 커지고 있다. 이 부하에 의해서 토너가 파괴되어, 토너의 대전 상태가 변화되어 버리는 것에 의해, 화상 결함이 발생하기 쉬워진다는 등의 문제가 있다. 따라서 토너에는 고도한 내구성이 필요해지고 있다. 그러나, 내구성을 개량하려고 수지 강도를 높여가면, 토너의 생산성이 악화된다고 하는 문제가 있다.

[0005] 또한, 인쇄 속도의 고속화에 수반하여, 정착 시에 주어지는 토너에의 열량이 저하되기 때문에, 보다 고도한 정착 성능이 요구되게 되어 왔다.

[0006] 정착성, 내읍셋성, 내구성 및 토너 생산성의 균형이 우수한 토너를 얻기 위해서, 고분자량의 수지와 저분자량의 수지를 혼합 사용하고, 또한 고분자량 부분을 가교시킨 바인더 수지가 알려져 있다(예컨대, 특허문헌 1~7).

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2008/075463호
- (특허문헌 0002) 국제 공개 제2009/028177호
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 2000-235279호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 2005-266788호 공보
- (특허문헌 0005) 국제 공개 제2004/015498호
- (특허문헌 0006) 일본 특허공개 2006-171364호 공보

(특허문헌 0007) 국제 공개 제2011/061917호

발명의 내용

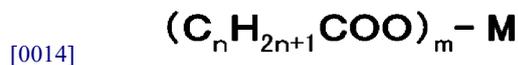
해결하려는 과제

- [0008] 그러나, 특허문헌 1~7의 바인더 수지에서는 충분한 정착성, 내습셋성, 내구성 및 토너 생산성의 균형을 얻는 것은 불가능했다.
- [0009] 본 발명은, 이러한 종래의 토너가 갖는 문제를 해결하는 것으로, 정착성, 내습셋성, 내구성 및 토너 생산성의 균형이 우수한 토너용 바인더 수지 및 토너를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 즉, 본 발명은 이하의 발명을 포함한다.
- [0011] [1] 카복실기 함유 바이닐 수지(C), 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E) 및 이들의 반응물, 및 하기 화학식 1로 표시되는 지방산 금속염(M)을 함유하고,
- [0012] 카복실기 함유 바이닐 수지(C)는, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되는 테트라하이드로퓨란 가용분의 분자량 분포에 있어서 분자량 2.5×10^4 이상 1.2×10^5 이하의 영역에 피크를 갖는 고분자량 바이닐 수지(H)와, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되는 테트라하이드로퓨란 가용분의 분자량 분포에 있어서 분자량 2×10^3 이상 2×10^4 이하의 영역에 피크를 갖는 저분자량 바이닐 수지(L)를 포함하고,
- [0013] 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 반응물이, 지방산 금속염(M)의 존재 하에서 형성된 것인, 토너용 바인더 수지.

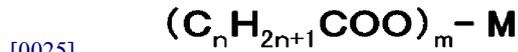
화학식 1



- [0015] [식 중, n은 11~22의 정수이고, m은 2이며, M은 Zn 및 Ca로부터 선택되는 금속 원자이다.]
- [0016] [2] 카복실기 함유 바이닐 수지(C) 중의 고분자량 바이닐 수지(H)와 저분자량 바이닐 수지(L)의 질량비(H/L)는 55/45~85/15인, [1]에 기재된 토너용 바인더 수지.
- [0017] [3] 카복실기 함유 바이닐 수지(C)는 분자량 분포(Mw/Mn)가 6 이상 15 이하인, [1] 또는 [2]에 기재된 토너용 바인더 수지.
- [0018] [4] 측정 주파수 6.28라디안/초에 있어서, 150~200℃에서의 저장 탄성률(G')의 최소치가 $0.2 \times 10^4 Pa$ 이상 $2.0 \times 10^4 Pa$ 이하인, [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 토너용 바인더 수지.
- [0019] [5] 테트라하이드로퓨란 불용 성분을 수지 전체에 대하여 10질량% 이상 40질량% 이하 함유하는, [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 토너용 바인더 수지.
- [0020] [6] [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 토너용 바인더 수지와 착색체를 포함하는 토너.
- [0021] [7] 하기 화학식 1로 표시되는 지방산 금속염(M)의 존재 하에,
- [0022] 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되는 테트라하이드로퓨란 가용분의 분자량 분포에 있어서 분자량 2.5×10^4 이상 1.2×10^5 이하의 영역에 피크를 갖는 고분자량 바이닐 수지(H)와, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되는 테트라하이드로퓨란 가용분의 분자량 분포에 있어서 분자량 2×10^3 이상 2×10^4 이하의 영역에 피크를 갖는 저분자량 바이닐 수지(L)를 포함하는 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와,

[0023] 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)를 용융 혼련하는 것에 의해 가교 반응시키는 공정을 포함하는, 토너용 바인더 수지의 제조방법.

[0024] [화학식 1]



[0026] [식 중, n은 11~22의 정수이고, m은 2이며, M은 Zn 및 Ca로부터 선택되는 금속 원자이다.]

발명의 효과

[0027] 본 발명에 의하면, 정착성, 내습성, 내구성 및 토너 생산성의 균형이 우수한 토너용 바인더 수지 및 토너가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0029] 본 발명에 있어서, 중합이라는 단어를 공중합의 의미로 사용하는 경우가 있고, 중합체라는 단어를 공중합체의 의미로 사용하는 경우가 있다. 또한, 「~」는, 특별히 명시하지 않는 한, 상한치와 하한치를 포함하는 것을 나타낸다.

[0030] 본 발명에 있어서, 「GPC」란 겔 투과 크로마토그래피이며, 측정 조건으로서는, 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.

[0031] GPC 장치: SHODEX(등록상표) GPC SYSTEM-21(쇼와전공주식회사(SHOWA DENKO K.K.)제)

[0032] 검출기: SHODEX(등록상표) RISE-31(쇼와전공주식회사제)

[0033] 컬럼: SHODEX(등록상표) GPC KF-G 1개, GPC KF-807L 3개, 및 GPC KF-800D 1개(쇼와전공주식회사제)를 이 순서로 직렬로 연결하여 이용한다.

[0034] 용매: 테트라하이드로퓨란(THF)

[0035] 유속: 1.2ml/분

[0036] 샘플 농도: 0.002g-resin/ml-THF

[0037] 주입량: 100 μL

[0038] 또한, 「피크」란 메인 피크를 가리킨다.

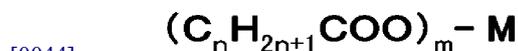
[0039] [토너용 바인더 수지]

[0040] 본 발명의 토너용 바인더 수지는, 카복실기 함유 바이닐 수지(C), 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E) 및 이들의 반응물, 및 지방산 금속염(M)을 함유하고 있다.

[0041] <지방산 금속염(M)>

[0042] 본 발명의 토너용 바인더 수지는, 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 반응물이, 지방산 금속염(M)의 존재 하에서 형성된 것이고, 하기 화학식 1로 표시되는 지방산 금속염(M)을 함유하고 있다. 본 발명에 있어서 지방산 금속염(M)은, 적어도 토너용 바인더 수지 중에 분산되어 있고, 미끄러짐 효과를 목적으로 하고 있지 않기 때문에, 활제외첨제(滑劑外添劑)에 포함되는 지방산 금속염과 같이 토너의 표층에 편석하는 것은 아니다.

[0043] [화학식 1]



[0045] [식 중, n은 11 내지 22의 정수이고, m은 2이며, M은 Zn 및 Ca로부터 선택되는 금속 원자이다.]

[0046] 지방산 금속염(M)이, 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 반응에 있어서 촉매로

서 기능하는 것에 의해, 반응물로서 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 가교체를 얻을 수 있다. 지방산 금속염(M)이 촉매인 것에 의해 가교 반응에서 변화되지 않고 잔존하기 때문에, 본 발명의 바인더 수지에는, 지방산 금속염(M)이 포함되게 된다.

- [0047] 본 발명에 따른 지방산 금속염(M)이, 토너용 바인더 수지 중에 존재하고 있다는 것은 다음 방법으로 확인할 수 있다. 즉, 토너용 바인더 수지의 경우, 트리밍, 면내기 후, 1000배~5000배로 주사형 전자 현미경(SEM)/X선 마이크로 애널라이저(XMA) 매핑 분석을 행하는 것에 의해 확인할 수 있다. 토너의 경우, 우선 토너를 에폭시 수지 등으로 포매(包埋)한 후, 바인더 수지와 마찬가지로의 조작으로 확인할 수 있다. 한편, 외침체에 포함되는 금속이 토너 표층에 편석하고 있다는 것은, 주사형 전자 현미경(SEM)/X선 마이크로 애널라이저(XMA) 매핑 분석을 행하는 것에 의해 확인할 수 있다.
- [0048] 본 발명에 있어서 지방산 금속염(M)은, 예컨대 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 베헨산의 Zn염, Ca염 등을 들 수 있고, 특히 바람직하게는 스테아르산아연, 스테아르산칼슘이다.
- [0049] 본 발명에 있어서 지방산 금속염(M)의 함유량은, 내읍셋성과 내구성의 균형의 관점에서, 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 총량 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001~3질량부, 보다 바람직하게는 0.05~2질량부, 더 바람직하게는 0.1~1질량부이다. 지방산 금속염(M)은, 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 반응에서의 촉매로서 작용한다. 본 발명의 고분자량 바이닐 수지(H)는 분자량의 피크가 종래보다도 저분자량측에 있기 때문에, 가교 반응에 의한 가교체의 생성 속도가 느리고, 점도 증가의 속도가 느리다. 이 때문에, 반응 촉매로서 작용하는 지방산 금속염(M)의 존재 하에서 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)가 반응하는 것에 의해, 토너용 바인더 수지를 적절한 점도로 조정할 수 있다.
- [0050] 지방산 금속염(M)의 함유량이 0.001질량부 이상이면, 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 반응이 양호해지고, 바인더 수지의 점도가 높아지는 결과, 내읍셋성을 한층 더 향상시킬 수 있다. 또한, 지방산 금속염(M)의 함유량이 3질량부 이하이면, 보존성 및 내구성이 보다 우수한 토너를 얻을 수 있다.
- [0051] 지방산 금속염(M)의 존재 하에서 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)가 반응할 수 있으면, 토너용 바인더 수지 제조 공정의 어떤 단계에서 지방산 금속염(M)을 첨가해도 좋다. 지방산 금속염(M)은, 카복실기 함유 바이닐 수지(C)의 제조 시에 첨가하거나, 후술하는 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 반응 시에 첨가하거나 할 수 있고, 또 이들 첨가법을 조합할 수 있다. 또한, 바인더 수지 제조 시에 첨가하고, 또 토너 제조 시에 추가하여 첨가할 수도 있다.
- [0052] <카복실기 함유 바이닐 수지(C)>
- [0053] 카복실기 함유 바이닐 수지(C)는, GPC에 의해 측정되는 THF 가용분의 분자량 분포에 있어서 분자량 2.5×10^4 이상 1.2×10^5 이하의 영역에 피크를 갖는 고분자량 바이닐 수지(H)와, GPC에 의해 측정되는 THF 가용분의 분자량 분포에 있어서 분자량 2×10^3 이상 2×10^4 이하의 영역에 피크를 갖는 저분자량 바이닐 수지(L)를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0054] 카복실기 함유 바이닐 수지(C)에 있어서의 고분자량 바이닐 수지(H)와 저분자량 바이닐 수지(L)의 질량비(H/L)는, 55/45~85/15인 것이 바람직하고, 토너의 정착성, 내읍셋성, 내구성의 종합 균형의 관점에서, 보다 바람직하게는, 비율(H/L)은 60/40~80/20, 더 바람직하게는 60/40~75/25이다. 고분자량 바이닐 수지(H)의 비율을 55질량% 이상으로 함으로써, 내구성이나 내읍셋성이 보다 우수한 토너를 얻을 수 있고, 85질량% 이하로 함으로써, 정착성이나 생산성이 보다 우수한 토너를 얻을 수 있다.
- [0055] 카복실기 함유 바이닐 수지(C)는, 분자량 분포(Mw/Mn)가 6 이상 15 이하인 것이 바람직하다. 이 범위로 함으로써, 정착성, 내읍셋성 및 생산성의 균형이 보다 한층 더 우수한 토너를 얻을 수 있다.
- [0056] 카복실기 함유 바이닐 수지(C)를 구성하는 단량체로서는, 카복실기 함유 단량체 외에, 스타이렌계 단량체, 아크릴계 단량체(메타크릴계 단량체도 포함한다. 이하 동일.)을 들 수 있다.
- [0057] 여기서, 본 발명에 있어서 사용되는 스타이렌계 단량체로서는, 예컨대, 스타이렌, p-메틸스타이렌, m-메틸스타이렌, o-메틸스타이렌, p-메톡시스타이렌, p-페닐스타이렌, p-클로로스타이렌, 3,4-다이클로로스타이렌, p-에틸스타이렌, 2,4-다이메틸스타이렌, p-n-부틸스타이렌, p-tert-부틸스타이렌, p-n-헥실스타이렌, p-n-옥틸스타이

렌, p-n-노닐스타이렌, p-n-데실스타이렌, p-n-도데실스타이렌 등이며, 특히 바람직하게는 스타이렌이다.

- [0058] 본 발명에 있어서 사용되는 아크릴계 단량체로서는, 예컨대, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 프로필, 아크릴산 뷰틸, 아크릴산 옥틸, 아크릴산 사이클로헥실, 아크릴산 스테아릴, 아크릴산 벤질, 아크릴산 퍼푸릴, 아크릴산 하이드록시에틸, 아크릴산 하이드록시뷰틸, 아크릴산 다이메틸아미노메틸, 아크릴산 다이메틸아미노에틸 등의 아크릴산 에스터류, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 프로필, 메타크릴산 뷰틸, 메타크릴산 옥틸, 메타크릴산 사이클로헥실, 메타크릴산 스테아릴, 메타크릴산 벤질, 메타크릴산 퍼푸릴, 메타크릴산 하이드록시에틸, 메타크릴산 하이드록시뷰틸, 메타크릴산 다이메틸아미노메틸, 메타크릴산 다이메틸아미노에틸 등의 메타크릴산 에스터류, 아크릴아마이드, 메타크릴아마이드, N치환 아크릴아마이드, N치환 메타크릴아마이드 등의 아마이드, 아크릴로나이트릴, 메타크릴로나이트릴 등을 들 수 있다. 이들 중, 바람직하게는 아크릴산 에스터류, 메타크릴산 에스터류, 아크릴로나이트릴, 메타크릴로나이트릴이며, 보다 바람직하게는 아크릴산 뷰틸, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 뷰틸, 아크릴산 하이드록시에틸이다.
- [0059] 본 발명에 있어서 상기 단량체 외에, 푸마르산 다이메틸, 푸마르산 다이뷰틸, 푸마르산 다이옥틸, 말레산 다이메틸, 말레산 다이뷰틸, 말레산 다이옥틸 등의 불포화 이염기산의 다이에스터류도 단량체로서 사용할 수 있다.
- [0060] 본 발명에 있어서의 카복실기 함유 단량체로서는, 예컨대, 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레산, 말레산, 푸마르산, 신남산, 푸마르산 메틸, 푸마르산 에틸, 푸마르산 프로필, 푸마르산 뷰틸, 푸마르산 옥틸, 말레산 메틸, 말레산 에틸, 말레산 프로필, 말레산 뷰틸, 말레산 옥틸 등의 불포화 이염기산의 모노에스터류 등을 들 수 있다. 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 푸마르산 메틸, 푸마르산 에틸, 푸마르산 프로필, 푸마르산 뷰틸, 푸마르산 옥틸이며, 특히 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산이다.
- [0061] 본 발명에 있어서의 카복실기 함유 바이닐 수지(C)는, 단량체로서, 필요에 따라 2개 이상의 이중 결합을 갖는 다작용 모노머를 사용해도 좋다. 예컨대, 다이바이닐 벤젠, 다이바이닐 나프탈렌 등의 방향족 다이바이닐 화합물, 에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 1,3-뷰틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 1,4-뷰테인다이올 다이아크릴레이트, 1,5-헵테인다이올 다이아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올 다이아크릴레이트, 네오헵틸 글리콜 다이아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리옥시에틸렌(2)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인 다이아크릴레이트, 폴리옥시에틸렌(4)-2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인 다이아크릴레이트 등의 다이아크릴레이트 화합물 및 그들의 메타크릴레이트 화합물, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 트라이메틸올에테인 트리아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인 트리아크릴레이트, 테트라메틸올메테인 테트라아크릴레이트 등의 다작용 모노머 및 그들의 메타크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다.
- [0062] 이들 다작용 모노머를 사용하는 경우는, 카복실기를 함유하는 바이닐 수지의 다른 모노머 100질량%에 대하여 0.5질량% 이하인 것이 바람직하다. 0.5질량% 이하로 함으로써, 후술하는 카복실기와 글리시딜기의 반응에 의해 생성되는 가교체가, 토너 제조 시에 절단되기 어려워진다.
- [0063] 본 발명에 있어서, 카복실기 함유 바이닐 수지(C)의 제조방법으로서, 용액 중합, 괴상 중합, 현탁 중합, 유화 중합 등의 공지된 중합 방법 및 그들의 조합을 채용할 수 있지만, 분자량 분포의 조정이나, 후술하는 고분자량 바이닐 수지(H)와 저분자량 바이닐 수지(L)의 혼합성, 카복실기나 글리시딜기의 분포 조정의 간편함에서 용액 중합이 적합하게 채용된다.
- [0064] 본 발명의 카복실기 함유 바이닐 수지(C)는, 고분자량 바이닐 수지(H)와 저분자량 바이닐 수지(L)를, 각각 미리 단독으로 중합하고, 그들을 용융 상태 또는 용액 상태에서 혼합하여 얻을 수 있다. 또한, 고분자량 바이닐 수지(H) 또는 저분자량 바이닐 수지(L) 중 한쪽을 단독으로 중합한 후, 그 바이닐 수지의 존재 하에 다른 쪽의 바이닐 수지를 중합하여 얻을 수도 있다.
- [0065] 용액 중합에 이용되는 용제로서는, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 큐멘 등의 방향족 탄화수소를 들 수 있고, 이들 단독 또는 이들의 혼합물이 사용되며, 바람직하게는 자일렌이 적합하다.
- [0066] 중합은, 중합 개시제를 이용하여 행해도 좋고, 중합 개시제를 이용하지 않고서, 이른바 열중합을 행해도 좋다. 중합 개시제로서는 통상, 라디칼 중합 개시제로서 사용 가능한 것을 사용할 수 있다. 예컨대 2,2'-아조비스(아이스뷰티로나이트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-다이메틸발레로나이트릴), 다이메틸-2,2'-아조비스(아이스뷰티레이트), 1,1'-아조비스(1-사이클로헥센카보나이트릴), 2-(카바모일아조)-아이스뷰티로나이트릴, 2,2'-아조비스(2,4,4-트라이메틸펜테인), 2-페닐아조-2,4-다이메틸-4-메톡시발레로나이트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸-프로페인) 등의 아조계 개시제, 메틸에틸케톤 퍼옥사이드, 아세틸아세톤 퍼옥사이드, 사이클로헥산온 퍼옥사이드 등의

케톤 퍼옥사이드류, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인, 1,1-비스(부틸퍼옥시)사이클로헥세인, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)뷰테인 등의 퍼옥시 케탈류, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 하이드로퍼옥사이드 등의 하이드로퍼옥사이드류, 다이-t-부틸 퍼옥사이드, t-부틸 큐밀 퍼옥사이드, 다이-큐밀 퍼옥사이드, 2,5-다이메틸-2,5-다이(t-부틸퍼옥시)헥세인, α, α'-비스(t-부틸퍼옥시)아이소프로필)벤젠 등의 다이알킬 퍼옥사이드류, 아이소부틸 퍼옥사이드, 옥타노일 퍼옥사이드, 데카노일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 3,5,5-트라이메틸헥사노일 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, m-톨루오일 퍼옥사이드 등의 다이알킬 퍼옥사이드류, 다이-아이소프로필 퍼옥시다이카보네이트, 다이-2-에틸헥실 퍼옥시다이카보네이트, 다이-n-프로필 퍼옥시다이카보네이트, 다이-2-에톡시에틸 퍼옥시다이카보네이트, 다이-메톡시아이소프로필 퍼옥시다이카보네이트, 다이(3-메틸-3-메톡시부틸)퍼옥시다이카보네이트 등의 퍼옥시다이카보네이트류, 아세틸사이클로헥실 설포닐 퍼옥사이드 등의 설포닐퍼옥사이드류, t-부틸 퍼옥시아세테이트, t-부틸 퍼옥시아이소부틸레이트, t-부틸 퍼옥시네오데카노에이트, 큐밀 퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시 라우레이트, t-부틸 퍼옥시 벤조에이트, t-부틸 퍼옥시 아이소프로필 카보네이트, 다이-t-부틸다이퍼옥시 아이소프탈레이트 등의 퍼옥시에스터류 등을 예시할 수 있다. 이들 개시제는 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0067] 중합 개시제의 종류, 양은 반응 온도, 단량체 농도 등에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있고, 통상, 이용하는 단량체 100질량부에 대하여 0.01~10질량부 사용된다.

[0068] 카복실기 함유 바이닐 수지(C)는, 에틸렌계 탄화수소 및/또는 공액 다이엔계 탄화수소 유래의 구성 단위의 연쇄로 이루어지는 블록과, 스타이렌 유래의 연쇄로 이루어지는 블록으로 이루어지는 블록 공중합체, 및 이들의 수소 첨가물인 수소 첨가 블록 공중합체로부터 선택되는 적어도 1종을 추가로 함유해도 좋다.

[0069] 이들 블록 공중합체 및 수소 첨가 블록 공중합체의 함유량은, 상기 카복실기 함유 바이닐 수지(C) 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.05질량부 이상 1.5질량부 이하이며, 보다 바람직하게는 0.1질량부 이상 1.0질량부 이하이다. 상기 범위 내로 함으로써 토너 보존성이나 유동성 등을 손상시키지 않고 바인더 수지 내에 이형체를 분산시킬 수 있다. 이것에 의해, 내감광체오염성이 우수한 토너를 얻기 쉬워진다.

[0070] 이들 블록 공중합체를 얻기 위해서, 일반적으로, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 아이소부틸렌, 1-펜텐, 2-펜텐, 2-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 2-메틸-2-부텐, 1-헥센, 2,3-다이메틸-2-부텐 등의 에틸렌계 탄화수소, 및 뷰타다이엔, 아이소프렌 등의 공액 다이엔계 탄화수소로부터 선택되는 1종 이상을 사용해도 좋다. 이들을 이용하여 공지된 리빙 음이온 중합이나 리빙 양이온 중합에 의해 생성시킨 블록 공중합체의 반응성 기를 이용하고, 또 이것에 스타이렌을 블록시키는 등의 방법으로 제조된다. 그러나, 제조방법에 제한을 받는 것은 아니고, 종래 공지된 그 밖의 제조방법에 의해 제조된 것을 사용해도 좋다. 또한, 상기 블록 공중합체 중에는 불포화 이중 결합을 갖는 것도 있다. 이들은 공지된 방법에 의해 불포화 이중 결합과 수소를 반응시켜, 수소 첨가물로서 사용해도 좋다.

[0071] 상기 블록 공중합체로서는, 시판되는 것으로서, 크레이톤퍼리머사(Kraton Performance Polymers, Inc.)의 크레이톤(Kraton)(스타이렌-에틸렌/부틸렌-스타이렌계 블록 공중합체(SEBS), 스타이렌-뷰타다이엔-스타이렌계 블록 공중합체, 스타이렌-아이소프렌-스타이렌계 블록 공중합체, 스타이렌-에틸렌/프로필렌-스타이렌계 블록 공중합체, 스타이렌-에틸렌/프로필렌계 블록 공중합체), 주식회사쿠라레(KURARAY CO., LTD.)제 셉톤(SEPTON)(스타이렌-에틸렌/프로필렌계 블록 공중합체, 스타이렌-아이소프렌계 블록 공중합체의 수첨물), 아사히화학주식회사(Asahi Kasei Corporation)제 터프프렌(Tufprene)(스타이렌-뷰타다이엔계 블록 공중합체) 등을 들 수 있다.

[0072] 카복실기 함유 바이닐 수지(C)는, 산가가 5~30mgKOH/g인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 10~25mgKOH/g, 더 바람직하게는 15~20mgKOH/g이다. 산가를 5mgKOH/g 이상으로 함으로써, 후술하는 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)와의 반응이 양호하게 진행되고, 그 결과, 내습성이 한층 더 우수한 토너를 얻을 수 있다. 한편, 산가를 30mgKOH/g 이하로 함으로써, 카복실기 함유 모노머가 수지 내에서 편재하기 어려워져, 수지 내의 조성 불균일해지기 어렵다. 그 결과, 내구성이 한층 더 우수한 토너가 된다.

[0073] 한편, 본 발명에 있어서, 산가는, 수지 1g을 중화시키기 위해서 필요한 수산화칼륨의 mg 수이다.

[0074] <고분자량 바이닐 수지(H)>

[0075] 본 발명에 있어서 고분자량 바이닐 수지(H)는, THF 가용분이 GPC에 의해 측정되는 분자량 분포에 있어서 분자량 2.5×10^4 이상 1.2×10^5 이하의 영역에 피크를 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3×10^4 이상 1×10^5 이하에 피크를 갖는 것이, 우수한 정착성, 내습성, 내구성의 균형을 실현하는 데에 있어서 바람직하다. 피크

분자량을 2.5×10^4 이상으로 함으로써, 수지의 강도가 향상되어, 내구성이나 보다 우수한 토너를 얻을 수 있다. 또한, 후술하는 글리시딜기와 반응에 의한 가교체 형성에 있어서, 가교 형성이 양호하게 진행되기 때문에, 내습성이 우수한 토너를 얻을 수 있다. 또한, 피크 분자량을 1.2×10^5 이하로 함으로써, 고분자량 바이닐 수지가 미반응의 상태로 남더라도, 정착 시의 토너의 점도가 높아지기 어려워져, 정착성이 보다 우수한 토너가 얻어진다. 또한, 수지의 강도도 적절해져, 생산성도 보다 우수한 토너로 할 수 있다.

[0076] 고분자량 바이닐 수지(H)는, 산가(AVH)가 15~35mgKOH/g, 보다 바람직하게는 19~27mgKOH/g인 것이 토너의 정착성, 내습성의 면에서 바람직하다. 산가가 15mgKOH/g 이상이면, 후술하는 글리시딜기 함유 바이닐 수지와 반응하기 쉽고, 내습성이 보다 우수한 토너로 할 수 있다. 산가가 35mgKOH/g 이하이면, 글리시딜기 함유 바이닐 수지와 과잉한 가교 반응이 억제되고, 그 결과, 토너의 정착 온도역에서의 손실 탄성률이 적절해져, 정착성이 보다 우수한 토너로 할 수 있다.

[0077] 고분자량 바이닐 수지(H)는, 반드시 단독의 중합체일 필요는 없고, 2종 이상의 고분자량 바이닐 수지를 사용해도 좋다. 그 경우, 고분자량 바이닐 수지(H) 전체로서 상기 특성을 만족시키고 있는 것이 바람직하다. 또한, 단독의 중합체를 생성할 때에, 카복실기 함유 단량체를 중합 도중에 첨가하거나, 또는 중합 초기와 후기에 나눠 첨가하는 것도 가능하다.

[0078] <저분자량 바이닐 수지(L)>

[0079] 본 발명에 있어서 저분자량 바이닐 수지(L)는, THF 가용분이 GPC에 의해 측정되는 분자량 분포에 있어서 분자량 2×10^3 이상 2×10^4 이하에 피크를 갖는 것이 바람직하고, 정착성, 내구성 및 토너의 생산성의 관점에서, 분자량 4×10^3 이상 1.6×10^4 이하에 피크를 갖는 것이 보다 바람직하다. 피크 분자량을 2×10^3 이상으로 함으로써, 내구성이 보다 우수한 토너로 할 수 있다. 피크 분자량을 2×10^4 이하로 함으로써, 정착성이나 생산성이 보다 우수한 토너로 할 수 있다.

[0080] 저분자량 바이닐 수지(L)는, 산가(AVL)가 1~10mgKOH/g인 것이 바람직하고, 2~8mgKOH/g인 것이 우수한 정착 성능과 내습 성능을 발휘하는 데에 있어서 보다 바람직하다. 산가(AVL)를 1mgKOH/g 이상으로 함으로써, 고분자량 바이닐 수지(H)와의 상용성이 양호해져, 내구성 및 내습성이 한층 더 우수한 토너가 되고, 10mgKOH/g 이하로 함으로써, 저분자량 바이닐 수지(L)에 의한 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)와 고분자량 바이닐 수지(H)의 반응 저해를 억제할 수 있고, 또한 저분자량 바이닐 수지(L) 자체의 고분자량화를 억제할 수 있기 때문에, 내습성 및 정착성의 균형이 보다 우수한 토너를 얻을 수 있다.

[0081] 저분자량 바이닐 수지(L)는, 반드시 단독의 중합체일 필요는 없고, 2종 이상의 저분자량 바이닐 수지를 사용해도 상관없다. 그 때에는, 저분자량 바이닐 수지(L) 전체로서, 전술한 특성을 만족시키고 있는 것이 바람직하다. 또한, 단독의 중합체를 생성할 때에, 카복실기 함유 단량체를 중합 도중에 첨가하거나, 또는 중합 초기와 후기에 나눠 첨가하는 것도 가능하다.

[0082] <글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)>

[0083] 본 발명에 있어서의 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)는, 스타이렌계 단량체, 아크릴계 단량체(메타크릴계 단량체도 포함한다)의 적어도 1종과, 적어도 1종의 글리시딜기 함유 단량체를 이용하여 공지된 중합 방법을 이용하는 것에 의해 얻어진다.

[0084] 본 발명에 있어서의 스타이렌계 단량체, 아크릴계 단량체(메타크릴계 단량체도 포함한다)로서는, 카복실기 함유 바이닐 수지(C)의 설명에서 예시한 단량체가 좋다.

[0085] 본 발명에 있어서의 글리시딜기 함유 단량체로서는, 아크릴산 글리시딜, 아크릴산 β-메틸 글리시딜, 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 β-메틸 글리시딜 등이 좋고, 바람직하게는 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 β-메틸 글리시딜이다.

[0086] 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)는, THF 가용분이 GPC에 의해 측정되는 분자량 분포에 있어서, 바람직하게는 분자량 3×10^4 이상 7×10^4 이하, 보다 바람직하게는 4×10^4 이상 6×10^4 이하에 피크를 갖는다. 또한, 에폭시기는, 0.003~0.100Eq/100g이 바람직하고, 0.005~0.060Eq/100g으로 하는 것이 보다 바람직하다. 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 피크 분자량 및 에폭시기가 상기 하한치 이상이면, 토너로 했을 때의 내구성이 양호해져, 장기 연속 인쇄에 있어서 토너 파괴에 의해 화상의 열화가 일어나지 않는, 이른바 현상 유지 특성이 향상된다.

또한, 그것과 동시에, 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 반응에 의해, 고분자량 성분의 분자량이 보다 증대하여, 바인더 수지에 적절한 탄성을 부여하기 때문에, 내읍셋 성능이 한층 더 양호해진다. 피크 분자량을 3×10^4 이상으로 하고 에폭시가를 0.003 이상으로 함으로써, 바인더 수지에 적절한 탄성을 부여하여, 내읍셋성이 보다 우수한 토너를 얻을 수 있다. 또한, 피크 분자량을 7×10^4 이하로 하고 에폭시가를 0.100Eq/100g 이하로 함으로써, 바인더 수지의 과잉한 탄성을 억제할 수 있어, 정착성이 보다 우수한 토너를 얻을 수 있다.

[0087] 한편, 본 발명에 있어서 에폭시가는, 수지 100g 중에 존재하는 에폭시기의 몰수이며, 그 측정은 JIS K-7236에 준하여 행할 수 있다.

[0088] 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)는, 반드시 단독의 중합체일 필요는 없고, 2종 이상의 글리시딜기 함유 바이닐 수지를 사용해도 좋다. 그 경우, 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E) 전체로서 상기 특성을 만족시키고 있는 것이 바람직하다. 또한, 단독의 중합체를 생성할 때에, 글리시딜기 함유 단량체를 중합 도중에 첨가하거나, 또는 중합 초기와 후기에 나눠 첨가하는 것도 가능하다.

[0089] <바인더 수지>

[0090] 본 발명의 토너용 바인더 수지는, 카복실기 함유 바이닐 수지(C) 유래의 카복실기와, 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E) 유래의 글리시딜기의 반응에 의해 생성되는 가교 성분을 함유하고 있고, 이것에서 유래하는 THF 불용 성분을 포함하고 있다. THF 불용 성분은 바인더 수지 중, 바람직하게는 10~40질량%, 보다 바람직하게는 15~30질량%, 더 바람직하게는 20~25질량%인 것이 양호한 정착성, 내읍셋성, 내구성, 토너 생산성의 균형의 관점에서 보다 바람직하다. THF 불용 성분을 10질량% 이상으로 함으로써, 내읍셋성이 보다 우수한 토너로 할 수 있고, 또한, 이형제, 대전 제어제, 착색제, 자성분(磁性粉) 등의 토너 부재와 본 발명의 바인더 수지를 혼련·분쇄하여 토너로 할 때에, 충분한 혼련 전단이 걸려, 토너 부재의 분산이 양호해져, 대전이 균일화되어, 환경 안정 성능의 저하를 억제하고, 우수한 현상 성능을 얻을 수 있다. THF 불용 성분을 40질량% 이하로 함으로써, 정착 성능이 보다 우수한 토너로 되고, 저분자 성분과 가교체의 과잉한 분리를 막아, 내읍셋성이 한층 더 향상된다. 또한, 토너가 굳어지지 않기 때문에, 토너의 생산성도 높일 수 있다.

[0091] 또한, 본 발명의 토너용 바인더 수지는, 측정 주파수 6.28라디안/초에 있어서, 150℃~200℃의 온도 범위에서의 저장 탄성률(G')의 최소치(G'_{\min})가 $0.2 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$ Pa인 것이 바람직하고, 또 $0.4 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^4$ Pa인 것이, 정착성, 내읍셋성 및 내구성의 균형의 관점에서 보다 바람직하다. G'_{\min} 을 0.2×10^4 Pa 이상으로 함으로써, 내읍셋성 및 내구성이 보다 우수한 토너로 할 수 있다. G'_{\min} 을 2.0×10^4 Pa 이하로 함으로써, 정착성이 보다 우수한 토너로 할 수 있다.

[0092] 본 발명의 바인더 수지의 DSC에 의해서 측정되는 유리전이온도(T_g)는, 45℃ 이상 65℃ 이하가 바람직하고, 저온 정착성과 보존성의 관점에서, 50℃ 이상 60℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. T_g 를 45℃ 이상으로 함으로써, 보존성이 우수한 토너로 되고, T_g 를 65℃ 이하로 함으로써, 저온 정착성이 우수한 토너로 된다.

[0093] 본 발명에 이용하는 바람직한 바인더 수지는, 적어도 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)를 함유하고 있고, 내읍셋성의 관점에서 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 비율(C/E)은 질량비로 87/15~99/1, 바람직하게는 90/10~97/5이다. 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 비율을 15질량% 이하로 함으로써, 내읍셋성이 보다 우수한 토너로 할 수 있다. 또한, 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 비율을 1질량% 이상으로 함으로써, 카복실기 함유 바이닐 수지와 글리시딜기 함유 바이닐 수지의 반응에 의해 적량의 가교 성분이 생성되기 때문에, 내읍셋성이 보다 우수한 토너로 할 수 있다.

[0094] 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)를 반응시키는 방법으로서, 적어도 지방산 금속염(M)의 존재 하에서, 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)를 용융 상태에서 혼합하여 반응시키는 방법이 내읍셋성, 내구성의 관점에서 바람직하다. 이러한 방법은, 종래 공지된 어떠한 방법, 예컨대 교반기 달린 반응 용기 등에 양 수지를 투입하고 가열하여 용융 상태에서 반응시키는 방법이나 용제 존재 하에서 반응시켜 탈용제하는 방법도 채용할 수 있지만, 특히 2축 혼련기를 이용하는 방법이 바람직하다. 구체적으로는, 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E) 및 지방산 금속염(M)을 헨셀 믹서 등으로 혼합 후, 2축 혼련기를 이용하여 용융 혼련, 반응시키는 방법, 또는 용융 상태의 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E) 및 지방산 금속염(M)을 2축 혼련기에 피드하여 용융 혼련, 반

응시키는 방법을 들 수 있다.

[0095] 용융 혼련, 반응 시의 온도는, 카복실기 함유 바이닐 수지(C)나 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 작용기량이나 분자량에 따라서 다르지만, 100℃~220℃가 바람직하고, 보다 바람직하게는 120℃~200℃, 더 바람직하게는 130℃~200℃의 범위이다. 반응 온도를 100℃ 이상으로 함으로써, 가교체 형성이 양호해지고, 또한 혼련의 전단이 적절해져, 형성된 가교체의 절단을 막아, 내습성이 우수한 토너를 얻을 수 있다. 반응 온도를 220℃ 이하로 함으로써, 가교 반응이 과잉으로 진행되는 것을 막아, 가교 성분과 비가교 성분의 상분리를 억제하여, 내습성이 우수한 토너를 얻을 수 있다. 또한, 해중합을 억제하여, 바인더 수지 중의 잔존 휘발분에 의한 토너의 현상 유지 특성이나 취기(臭氣) 등의 문제가 발생할 우려를 저감할 수 있다.

[0096] 2축 혼련기를 이용하여 용융 혼련, 반응시키는 방법에 있어서는, 2축 혼련기에 물을 주입구로부터 주입하고, 주입구보다 출구측에 설치한 감압구로부터 감압함으로써 물 및 휘발 성분을 제거하는 방법도 있다. 이 방법에 의해서, 충분히 물이 수지에 혼합되어, 감압했을 때에 수지 중에 잔존하고 있었던 모노머나 용제 등의 휘발 성분이 제거되기 쉬워진다.

[0097] 이렇게 하여 얻어진 수지를 냉각·분쇄하여 토너용 바인더 수지로 할 수 있다. 냉각·분쇄하는 방법은 종래 공지된 어떠한 방법도 채용할 수 있다. 또한, 냉각 방법으로서, 스틸 벨트 쿨러 등을 사용하여 급냉하는 것도 가능하다.

[0098] [토너]

[0099] 본 발명의 다른 태양은, 상기의 토너용 바인더 수지와 착색제를 포함하는 토너이다.

[0100] <착색제>

[0101] 착색제로서는, 종래 공지된 안료 및 염료를 사용할 수 있다.

[0102] 안료로서는 예컨대, 미네랄 패스트 옐로, 네이블(Navel) 옐로, 나프톨 옐로 S, 한자 옐로 G, 퍼머넌트 옐로 NCG, 타트라진 레이크, 폴리브덴 오렌지, 퍼머넌트 오렌지 GTR, 피라졸론 오렌지, 벤지딘 오렌지 G, 퍼머넌트 레드 4R, 워칭 레드 칼슘염, 에오신 레이크, 브릴리언트 카민 3B, 망간 바이올렛, 패스트 바이올렛 B, 메틸 바이올렛 레이크, 코발트 블루, 알칼리 블루 레이크, 빅토리아 블루 레이크, 프탈로시아닌 블루, 패스트 스카이 블루, 인단트렌 블루 BC, 크롬 그린, 피그먼트 그린 B, 말라카이트 그린 레이크, 파이널 옐로 그린 G 등을 들 수 있다. 마젠타용 착색 안료로서는, C. I. 피그먼트 레드 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209, 238, C. I. 피그먼트 바이올렛 19, C. I. 배트 레드 1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35 등을 들 수 있다. 시안용 착색 안료로서는, C. I. 피그먼트 블루 2, 3, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 16, 17, C. I. 애시드 블루 6, C. I. 애시드 블루 45 또는 프탈로시아닌 골격에 프탈이미드메틸기를 1~5개 치환한 구리 프탈로시아닌 안료 등을 들 수 있다. 옐로용 착색 안료로서는, C. I. 피그먼트 옐로 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 74, 83, 93, 97, 155, 180, 185, C. I. 배트 옐로 1, 3, 20 등을 들 수 있다. 흑색 안료로서는, 퍼니스 블랙, 채널 블랙, 아세틸렌 블랙, 썬블 블랙, 램프 블랙 등의 카본 블랙 등을 들 수 있다. 염료로서는, C. I. 다이렉트 레드 1, C. I. 다이렉트 레드 4, C. I. 애시드 레드 1, C. I. 베이직 레드 1, C. I. 모단트 레드 30, C. I. 다이렉트 블루 1, C. I. 다이렉트 블루 2, C. I. 애시드 블루 9, C. I. 애시드 블루 15, C. I. 베이직 블루 3, C. I. 베이직 블루 5, C. I. 모단트 블루 7, C. I. 다이렉트 그린 6, C. I. 베이직 그린 4, C. I. 베이직 그린 6, 솔벤트 옐로 162 등을 들 수 있다.

[0103] 이들 착색제는 단독으로 사용해도 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0104] 착색제의 토너에의 함유량은, 바인더 수지 100질량부에 대하여, 0.05~20질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~15질량부, 더 바람직하게는 0.2~10질량부이다.

[0105] 또한, 이들 착색제 대신으로서 자성체를 사용할 수도 있다. 자성 재료로서는, 철, 코발트, 니켈, 구리, 마그네슘, 망간, 알루미늄, 규소 등의 원소를 포함하는 금속 산화물 등을 들 수 있고, 구체적으로는 사삼산화철, 삼이산화철, 산화철아연, 산화철이트륨, 산화철카드뮴, 산화철가돌리늄, 산화철구리, 산화철납, 산화철니켈, 산화철네오디뮴, 산화철바륨, 산화철마그네슘, 산화철망간, 산화철란타넘, 철분, 코발트분, 니켈분 등을 들 수 있다. 이들 자성 재료는 필요에 따라 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 또한, 그 형상으로서는, 구형, 판면체, 육면체의 것을 사용하는 것이 바람직하고, 또 구형의 것을 사용하는 것이 자성분을 토너 중에 균일하게 분산시키

는 점에서 바람직하다.

[0106] 자성분의 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적은, 1~30m²/g인 것을 사용하는 것이 바람직하고, 2~20m²/g인 것을 사용하는 것이 보다 바람직하고, 또한 모스 경도가 4~8인 자성분을 사용하는 것이 바람직하다. 자성체의 평균 입자경은 0.01~0.8 μm가 바람직하고, 0.05~0.5 μm인 것을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또 한, 자성 재료의 자기 특성은, 795.8kA/m 인가(印加)에서 항자력이 1~20kA/m, 포화 자화가 50~200Am²/kg, 잔류 자화가 1~20Am²/kg인 것이 바람직하다.

[0107] 자성체의 함유량은, 바인더 수지 100질량부에 대하여 4~200질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~170질량부, 더 바람직하게는 20~150질량부이다.

[0108] 또한, 본 발명의 토너는, 필요에 따라 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 예컨대 폴리염화바이닐, 폴리 아세트산 바이닐, 폴리에스터, 폴리바이닐뷰티랄, 폴리우레탄, 폴리아마이드, 폴리스타이렌, 로진, 중합 로진, 변성 로진, 터펜 수지, 페놀 수지, 방향족 석유 수지, 염화바이닐 수지, 스타이렌-뷰타다이엔 수지, 스타이렌-(메트)아크릴 공중합체, 쿠로만-인텐 수지, 멜라민 수지 등을 일부 첨가하여 사용해도 좋다. 또, 50℃~150℃에 용점을 갖는 결정성 폴리에스터 등의 결정성 수지를 첨가할 수도 있다.

[0109] 또한, 안료 분산의 향상을 목적으로 하여, 착색제를 바인더 수지 또는 그들 원료 수지에 미리 분산시켜, 이른바 마스터배치를 제조해 두고, 그것을 토너에 첨가하는 방법을 행해도 좋다. 구체적으로는 착색제 20~60질량%, 수지 성분 80~40질량%를 분체 상태에서 혼합하고, 얻어진 혼합물을 2축 혼련기, 오픈 롤 혼련기나, 가압 니더 등의 배치식 혼련기 등으로 혼련하고, 그것을 분쇄한 것을 토너 제조 시에 사용해도 좋다.

[0110] <이형제>

[0111] 본 발명의 토너는, 양호한 정착 성능이나 내움셋 성능을 발현시키기 위해 이형제를 함유하는 것이 바람직하다.

[0112] 이형제로서는 종래 공지된 것을 사용할 수 있지만, 예컨대, 저분자량 폴리에틸렌, 저분자량 폴리프로필렌, 폴리올레핀 공중합체, 폴리올레핀 왁스, 파라핀 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스, 피셔 트립쉬 왁스 등의 지방족 탄화수소계 왁스; 산화 폴리에틸렌 왁스와 같은 지방족 탄화수소계 왁스의 산화물; 칸테틸라 왁스, 카나우바 왁스, 목랍, 라이스 왁스, 호호바 왁스와 같은 식물계 왁스; 밀랍, 라놀린, 경랍(鯨蠟)과 같은 동물계 왁스; 오조케라이트, 세레신, 페트롤라툼과 같은 광물계 왁스; 문탄산 에스터, 카스터(Castor) 왁스와 같은 지방산 에스터를 주성분으로 하는 왁스; 탈산 카나우바 왁스와 같은 지방산 에스터의 일부 또는 전부를 탈산화한 왁스; 팔미트산, 스테아르산, 문탄산, 또는 추가로 장쇄의 알킬기를 갖는 장쇄 알킬 카복실산류와 같은 포화 직쇄 지방산; 브라시드산, 엘레오스테아르산, 파라나르산과 같은 불포화 지방산; 스테아릴 알코올, 에이코실 알코올, 베헨일 알코올, 카나우빌 알코올, 세틸 알코올, 펠리실 알코올, 또는 추가로 장쇄의 알킬기를 갖는 장쇄 알킬 알코올과 같은 포화 알코올; 소르비톨과 같은 다가 알코올; 리놀레산 아마이드, 올레산 아마이드, 라우르산 아마이드와 같은 지방산 아마이드; 메틸렌 비스스테아르산 아마이드, 에틸렌 비스카프르산 아마이드, 에틸렌 비스라우르산 아마이드, 헥사메틸렌 비스스테아르산 아마이드와 같은 포화 지방산 비스아마이드; 에틸렌 비스올레산 아마이드, 헥사메틸렌 비스올레산 아마이드, N,N'-다이올레일 아디프산 아마이드, N,N'-다이올레일 세마크산 아마이드와 같은 불포화 지방산 아마이드; m-자일렌 비스스테아르산 아마이드, N,N'-다이스테아릴 아이소프탈산 아마이드와 같은 방향족계 비스아마이드; 지방족 탄화수소계 왁스에 스타이렌계 단량체나 아크릴계 단량체, 카복실기 함유 단량체, 글리시딜기 함유 단량체와 같은 바이닐계 단량체를 이용하여 그래프트화시킨 왁스; 베헨산 모노글리세라이드와 같은 지방족과 다가 알코올의 부분 에스터화물; 식물성 유지를 수소 첨가하는 것에 의해 얻어지는 하이드록실기를 갖는 메틸 에스터 화합물; 메탈로센 촉매에 의해서 합성된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리뷰텐, 폴리펜텐, 폴리헥센, 폴리헵텐, 폴리옥텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-뷰텐 공중합체, 뷰텐-프로필렌 공중합체나, 장쇄 알킬 카복실산과 다가 알코올을 축합하거나 장쇄 알킬 카복실산의 할로젠화물과 다가 알코올의 반응으로 얻어지는 에스터기 함유 왁스 등을 들 수 있다. 또한, 하이드록실기나 에스터기나 카복실기 등의 작용기를 갖는 왁스를 들 수 있다. 이들 왁스는, 에틸렌 중합법이나 석유계 탄화수소의 열분해에 의한 올레핀화법으로 얻어지는 이중 결합을 1개 이상 갖는 고급 지방족 탄화수소나, 석유 유분으로부터 얻어지는 n-파라핀 혼합물이나, 에틸렌 중합법에 의해 얻어지는 폴리에틸렌 왁스나, 피셔 트립쉬 합성법에 의해 얻어지는 고급 지방족 탄화수소를 봉산 및 무수 봉산의 존재 하에서 분자상 산소 함유 가스로 액상 산화시키는 것에 의해 얻어진다.

[0113] 이들 이형제는 단독 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.

- [0114] 이들 이형제는, 토너 중에서의 분산 상태를 양화(良化)시키기 위해서, 고분자량 바이닐 수지(H), 저분자량 바이닐 수지(L), 카복실기 함유 바이닐 수지(C), 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 제조 공정, 또는 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 반응 공정, 또는 각 공정에 나뉘, 첨가할 수 있다. 또한, 카복실기 함유 바이닐 수지(C)의 제조에 있어서, 에틸렌계 탄화수소 및/또는 공액 다이엔계 탄화수소 유래의 구성 단위의 연쇄로 이루어지는 블록과 스타이렌 유래의 연쇄로 이루어지는 블록으로 이루어지는 블록 공중합체, 및/또는 그들의 수소 첨가물인 수소 첨가 블록 공중합체의 공존 하에서, 이형제를 카복실기 함유 바이닐 수지(C)와 용제의 혼합물에 첨가하여 혼합하고, 그 후, 탈용제를 행하는 방법도 적합하다. 그러나, 이들 첨가 방법에 전혀 한정되는 것은 아니고, 전술한 방법 또는 그들의 조합으로 첨가하고, 또한 필요에 따라 토너 제조 시에 첨가할 수도 있다.
- [0115] 본 발명에 있어서, 이형제의 함유량은, 카복실기 함유 바이닐 수지(C), 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E) 및 이들의 반응물의 합계 100질량부에 대하여, 1질량부 이상 10질량부 이하가 바람직하고, 또 2질량부 이상 8질량부 이하인 것이 내용성, 보존성의 균형의 관점에서 보다 바람직하다. 이형제의 함유량을 1질량부 이상으로 함으로써, 내용성이 보다 우수한 토너로 할 수 있고, 10질량부 이하로 함으로써 보존성의 악화나, 내광광제오염성의 악화를 억제할 수 있다. 또한, 이형제가 편재하기 어려워지기 때문에, 이형제가 토너로부터 탈락되는 것을 억제하여, 내구성이 보다 우수한 토너로 할 수 있다.
- [0116] <하전 제어제>
- [0117] 본 발명의 토너는, 양대전성 또는 음대전성을 유지시키기 위해서 하전 제어제를 함유하는 것이 바람직하다. 하전 제어제로서는 종래 공지된 것을 사용할 수 있고, 1종을 사용해도 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 하전 제어제로서 금속함유 아조 염료를 포함하면, 대전량의 상승을 일찍 시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 금속 함유 아조 염료로서는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절히 선택할 수 있지만, 예컨대, 크로뮴 함유 모노 아조 염료, 코발트 함유 모노 아조 염료, 철 함유 모노 아조 염료, 또는 이들을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0118] 하전 제어제의 토너에의 함유량은, 대전량과 토너의 유동성의 균형에서, 바인더 수지 100질량부에 대하여 0.05~10질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~5질량부, 더 바람직하게는 0.2~3질량부이다. 또한, 첨가 방법으로서, 토너 내부에 첨가하는 방법과 외첨하는 방법이나 그들을 조합한 것을 적용할 수 있다.
- [0119] <표면 처리제>
- [0120] 본 발명의 토너는, 토너의 표면에 대하여 표면 처리제를 첨가하는 것에 의해, 토너와 캐리어, 또는 토너 상호간에 해당 표면 처리제를 존재시키는 것이 바람직하다. 표면 처리제를 첨가하는 것에 의해, 분체 유동성, 보존성, 대전 안정성 및 환경 안정성이 향상되고, 또한 현상제의 수명도 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0121] 표면 처리제로서는, 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 예컨대, 실리카 미분체, 산화타이타늄 미분체, 및 그들의 소수화물 등을 들 수 있다. 실리카 미분체는, 습식 실리카, 건식 실리카, 건식 실리카와 금속 산화물의 복합체 등을 사용할 수 있고, 또한, 이들을 유기 규소 화합물 등으로 소수화 처리시킨 것을 사용할 수 있다. 소수화 처리는, 예컨대, 규소 할로젠 화합물의 증기상 산화에 의해 생성된 실리카 미분체를 실레인 화합물로 처리하고, 유기 규소 화합물로 처리하는 방법 등을 들 수 있다. 소수화 처리에 사용되는 실레인 화합물로서는, 예컨대, 헥사메틸다이실라제인, 트라이메틸 실레인, 트라이메틸 클로로실레인, 트라이메틸 에톡시실레인, 다이메틸 다이클로로실레인, 메틸 트라이클로로실레인, 알릴다이메틸 클로로실레인, 알릴페닐 다이클로로실레인, 벤질 다이메틸 클로로실레인, 브로모메틸 다이메틸클로로실레인, α -클로로에틸 트라이클로로실레인, β -클로로에틸 트라이클로로실레인, 클로로메틸 다이메틸클로로실레인, 트라이오가노실릴 머캡탄, 트라이메틸실릴 머캡탄, 트라이오가노실릴 아크릴레이트, 바이닐다이메틸 아세톡시실레인, 다이메틸다이에톡시 실레인, 다이메틸다이에톡시 실레인, 다이페닐다이에톡시 실레인, 헥사메틸 다이실록세인, 1,3-다이바이닐 테트라메틸 다이실록세인, 1,3-다이페닐 테트라메틸 다이실록세인 등을 들 수 있다. 소수화 처리에 이용되는 유기 규소 화합물로서는, 예컨대, 다이메틸 실리콘 오일, 메틸페닐 실리콘 오일, α -메틸 스타이렌 변성 실리콘 오일, 클로로페닐 실리콘 오일, 불소 변성 실리콘 오일 등의 실리콘 오일류를 들 수 있다. 또한, 산화타이타늄 미분말에 오일 처리한 것이나, 0.03 μm ~1 μm 의 바이닐 수지의 미립자 등도 사용해도 좋다.
- [0122] 이들 이외의 표면 처리제로서, 폴리불화에틸렌, 스테아르산아연, 폴리불화바이닐리텐과 같은 활제, 산화세륨, 탄화규소, 타이타늄산 스트론튬, 자성분, 알루미늄 등 연마제, 카본 블랙, 산화아연, 산화안티몬, 산화주석 등의 도전성 부여제 등도 사용해도 좋다. 또, 표면 처리제의 형상으로서, 입경이 100nm 이하인 소입경의 입자, 입경이 100nm 이상인 대입경의 입자, 팔면체상, 육면체상, 침상, 섬유상 등 다양한 형상의 것을 사용해도 좋다.

표면 처리제는 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0123] 해당 표면 처리제의 함유량은, 토너 전체에 대하여, 바람직하게는 0.1~10질량%, 보다 바람직하게는 0.1~5질량%이다.

[0124] <캐리어>

[0125] 본 발명의 토너를 2성분 현상제로서 사용하는 경우, 캐리어로서 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 예컨대, 표면 산화 또는 미산화된 철, 코발트, 망간, 크로뮴, 구리, 아연, 니켈, 마그네슘, 리튬, 희토류와 같은 금속 및 그들의 합금 또는 산화물로 이루어지는 개수 평균 입경 15~300 μm의 입자를 사용할 수 있다. 이들 캐리어는 스타이렌계 수지, 아크릴계 수지, 실리콘계 수지, 폴리에스터 수지, 불소계 수지 등에 의해 표면 코팅되어 있는 것을 사용해도 좋다. 또, 수지에 자성 미립자가 분산되어 이루어지는 자성 미립자 분산형 코어와 해당 자성 미립자 분산형 코어의 표면을 피복하는 피복 수지를 함유하는 피복층을 갖는 자성 캐리어를 사용해도 좋다.

[0126] 본 발명에 의해 얻어지는 토너는, 공지된 여러 가지 현상 프로세스에 이용할 수 있다. 예컨대, 한정되지 않지만, 캐스케이드 현상법, 자기 브러시법, 파우더·클라우드법, 터치다운 현상법, 캐리어로서 분쇄법에 의해서 제조된 자성 토너를 이용하는 소위 마이크로토닝법, 자성 토너끼리의 마찰 대전에 의해서 필요한 토너 전하를 얻는 소위 바이폴라·마그네틱 토너법 등을 들 수 있다. 또한, 본 발명에 의해 얻어지는 토너는, 종래 공지된 퍼(fur) 브러시법, 블레이드법 등의 여러 가지 클리닝 방법에도 이용할 수 있다. 또한, 본 발명에 의해 얻어지는 토너는, 종래 공지된 여러 가지 정착 방법에 이용할 수 있다. 구체적으로는, 오일리스 히트 롤법, 오일도포 히트 롤법, 열 벨트 정착법, 플래시법, 오븐법, 압력 정착법 등이 예시된다. 또한, 전자 유도 가열 방식을 채용한 정착 장치에 사용해도 좋다. 또 중간 전사 공정을 갖는 화상 형성 방법에 이용해도 좋다.

[0127] 이상과 같이 본 발명에 의해 얻어지는 토너용 바인더 수지, 및 그것을 포함하는 토너에 의하면, 정착성, 내움셋성, 내구성 균형이 보다 우수한 토너용 바인더 수지가 제공된다.

[0128] <토너의 제조방법>

[0129] 본 발명의 토너는, 적어도 착색제와 본 발명의 토너용 바인더 수지를 이용하여, 종래 공지된 방법에 의해서 제조된다. 예컨대, 바인더 수지와 착색제, 필요하면 그 밖의 이형제, 대전 조정제 등의 첨가제를 헨셀 믹서 등의 분체 혼합기에 의해 충분히 혼합한 후, 2축 혼련기, 오픈 롤 혼련기 등의 혼련기를 이용하여 용융, 혼련하여 각 구성 성분을 충분히 혼합한다. 이것을 냉각 후, 분쇄, 분급을 행하고, 통상 4~15 μm의 범위의 입자를 모아, 분체 혼합법에 의해 표면 처리제를 묻혀 토너를 얻는 방법을 들 수 있다. 또한, 필요에 따라, 표면 처리 장치 등에 의해, 토너를 구형화 처리해도 좋다. 표면 처리의 방법으로서, 예컨대, 고온 공기 분류(噴流) 중에 유입시켜 토너를 구형화하는 방법이나 기계적인 충격에 의해 토너의 모서리를 제거하는 방법을 들 수 있고, 화질의 향상 등을 목적으로 하여, 이들 표면 처리를 행하여, 플로식 입자상 측정 장치(예컨대 시스멕스사(Sysmex Corporation)제, FPIA-3000)에 의해서 측정되는 평균 원형도를 0.960 이상으로 조정해도 좋다.

[0130] 이상, 본 발명의 실시형태에 대하여 서술했지만, 이들은 본 발명의 예시이며, 상기 이외의 다양한 구성을 채용할 수도 있다.

[0131] **실시예**

[0132] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 데이터의 측정법 및 판정법은 다음과 같다. 또, 표중, St는 스타이렌, Mac는 메타크릴산, BA는 아크릴산 n-부틸, GMA는 메타크릴산 글리시딜을 나타낸다.

[0133] <산가>

[0134] 본 실시예에 있어서의 산가(AV)는, 이하와 같이 산출했다. 자일렌:n-부탄올=1:1 질량비의 혼합 용매에 정칭(精稱)한 시료를 용해시켰다. 미리 표정(標定)된 N/10 수산화칼륨의 알코올(특급 수산화칼륨 7g에 이온 교환수 5g을 첨가하고, 1급 에틸 알코올로 1L(리터)로 하고, N/10 염산과 1% 페놀프탈레인 용액으로 역가=F를 표정한 것)로 적정하여, 그 중화량으로부터 다음 식에 따라서 산출했다.

[0135] 산가(mgKOH/g)=(N/10 KOH 적정량(ml)×F×5.61)/(시료 g×0.01)

[0136] <분자량>

[0137] 본 실시예에 있어서의 피크 분자량, 중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn), 및 분자량 분포(Mw/Mn)는,

GPC(겔 투과 크로마토그래피)법에 의해 구한 것이며, 단분산 표준 폴리스타이렌으로 검량선을 작성한 환산 분자량이다. 측정 조건은 하기와 같다.

- [0138] GPC 장치: SHODEX(등록상표) GPC SYSTEM-21(쇼와전공주식회사제)
- [0139] 검출기: SHODEX(등록상표) RI SE-31(쇼와전공주식회사제)
- [0140] 컬럼: SHODEX(등록상표) GPC KF-G 1개, GPC KF-807L 3개, 및 GPC KF-800D 1개(쇼와전공주식회사제)를 이 순서로 직렬로 연결하여 이용했다.
- [0141] 용매: 테트라하이드로퓨란(THF)
- [0142] 유속: 1.2ml/분
- [0143] 샘플 농도: 0.002g-resin/ml-THF
- [0144] 주입량: 100 μ L
- [0145] 샘플 용액은, 측정 직전에 필터를 이용하여, THF에 불용인 성분을 제거했다.
- [0146] 본 실시예에서는 분자량으로서, 상기의 방법으로 메인 피크의 분자량, 중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn), 및 분자량 분포(Mw/Mn)를 구했다.
- [0147] <에폭시가>
- [0148] 에폭시가는 이하의 순서로 계산했다. 수지 시료 0.2~5g을 정칭하여, 200ml의 삼각 플라스크에 넣었다. 그 후, 다이옥세인 25ml를 가하여 용해시켰다. 1/5규정의 염산 용액(다이옥세인 용매) 25ml를 가하고, 밀전(密栓)하여 충분히 혼합했다. 그 후, 30분간 정치했다. 다음으로, 톨루엔-에탄올 혼합 용액(1:1 용량비) 50ml를 가한 후, 크레졸 레드를 지시약으로 하여 1/10규정 수산화나트륨 수용액으로 적정했다. 적정 결과에 기초하여, 다음 식에 따라서 에폭시가(Eq/100g)를 계산했다.
- [0149] 에폭시가(Eq/100g)=[(B-S)×N×F]/(10×W)
- [0150] 여기서, W는 시료 채취량(g), B는 블랭크 시험에 요구된 수산화나트륨 수용액의 양(ml), S는 시료의 시험에 요구된 수산화나트륨 수용액의 양(ml), N은 수산화나트륨 수용액의 규정도, 및 F는 수산화나트륨 수용액의 역가이다.
- [0151] <점탄성 측정>
- [0152] 본 발명에 있어서의 점탄성 측정은 이하의 측정에 의해서 구했다.
- [0153] 점탄성 장치: STRESS TECH 레오미터(레올로지카(Rheologica)사제)
- [0154] 측정 모드: Oscillation strain control
- [0155] 측정 온도 범위: 50~200℃
- [0156] 승온 속도: 2℃/분
- [0157] 주파수: 1Hz(6.28라디안/초)
- [0158] 갭: 1mm
- [0159] 플레이트: 패럴렐 플레이트
- [0160] 응력 변형: 1%
- [0161] 샘플 형상: 두께 1mm, 직경 약 20mm의 원주상
- [0162] <THF 불용분>
- [0163] 본 발명에 있어서의 바인더 수지의 THF 불용분은 이하와 같이 구했다.
- [0164] 수지 0.4g, THF 39.5g을 50ml 뚜껑 붙은 유리제 샘플관에 투입하고, 이 샘플관을 회전수 50rpm, 22℃의 조건에서 48시간 교반한 후, 22℃에서 48시간 정치했다. 그 후, 샘플관의 상정액(上澄液) 5g을 150℃에서 1시간 건조시킨 후의 중량을 측정하고, 그 중량을 Xg으로 하여 이하의 식으로 THF 불용분율(질량%)을 계산했다.

[0165] [수학적 식 1]

$$\text{THF 불용분 (질량\%)} = \frac{(0.4 / (0.4 + 39.5)) - X / 5}{0.4 / (0.4 + 39.5)} \times 100$$

[0166]

[0167] 다음으로, 이하에 본 발명에서 행한 토너의 평가 방법을 기재한다.

[0168] 1. 정착성

[0169] 시판 전자사진 복사기를 개조한 복사기로 미정착 화상을 작성한 후, 이 미정착 화상을 시판 복사기의 정착부를 개조한 열 롤러 정착 장치를 이용하여, 열 롤러의 정착 속도를 190mm/초로 하여, 130℃에서 정착시켰다. 얻어진 정착 화상을 모래 지우개(주식회사툼보연필(TOMBOW PENCIL CO., LTD.)제)에 의해, 1.0kgf의 하중을 걸어 6회 마찰시키고, 이 마찰 시험 전후의 화상 농도를 맥베스(Macbeth)식 반사 농도계에 의해 측정했다. 마찰 후의 화상 농도 ÷ 마찰 전의 화상 농도 × 100을 정착률로서 산출하여, 하기 평가 기준으로 판정했다. 한편, 여기에 이용한 열 롤러 정착 장치는 실리콘 오일 공급 기구를 갖지 않는 것이었다. 또한, 환경 조건은, 상온 상압(온도 22℃, 상대 습도 55%)으로 했다.

[0170] (평가 기준)

[0171] ○: 50% ≤ 정착률

[0172] △: 40% < 정착률 < 50%

[0173] ×: 정착률 ≤ 40%

[0174] 2. 내습셋성

[0175] 상기 정착 평가의 측정에 준하여 행했다. 즉, 상기 복사기로 미정착 화상을 작성했다. 그 후, 전술한 열 롤러 정착 장치에 의해 정착 처리를 행하고, 비화상 부분에 토너 오염이 생기는지 여부를 관찰했다. 상기 열 롤러 정착 장치의 열 롤러의 설정 온도를 100℃로부터 5℃씩 순차적으로 250℃까지 상승시킨 상태에서 반복하여, 토너에 의한 오염이 생기지 않는 설정 온도의 폭을 내습셋 온도폭으로 했다. 또한, 상기 복사기의 분위기는, 온도 22℃, 상대 습도 55%로 했다.

[0176] (평가 기준)

[0177] ○: 110℃ ≤ 내습셋 온도폭

[0178] △: 90℃ ≤ 내습셋 온도폭 < 110℃

[0179] ×: 내습셋 온도폭 < 90℃

[0180] 3. 내구성

[0181] 10ml 유리제 샘플관에 직경 4mm의 스테인레스제 볼 24g을 넣고, 이 속에 토너 0.05g을 첨가했다. 뚜껑을 덮고 350rpm으로 25분간 회전 교반하고, 교반 전후의 토너의 입도 분포를 쿨터(Coulter) 카운터로 측정했다. 입경 변화율은 하기 식;

[0182] 입경 변화율 = {(교반 전의 개수 중위경 D50 - 교반 후의 개수 중위경 D50) / 교반 전의 개수 중위경 D50} × 100

[0183] 으로부터 산출하여, 하기 기준으로 판정했다.

[0184] (평가 기준)

[0185] ○: 입경 변화율 ≤ 21%

[0186] △: 21% < 입경 변화율 ≤ 23%

[0187] ×: 23% < 입경 변화율

[0188] 4. 생산성

[0189] 토너 제조 시, 2축 혼련 냉각한 것을 채취하고 분쇄하여, 10메쉬 언더, 16메쉬 온의 입도로 맞추고, 150g을 30분에 걸쳐, 일정 조건에서 제트 밀(라보 제트(LABO Jet): 닛폰뉴마틱공업(Nippon Pneumatic Mfg. Co.,

Ltd.)제)로 분쇄하여, 토너 수량(收量)을 측정했다. 콜터 카운터로 입도 분포를 측정하여, 생산성을 하기 식;

[0190]
$$\text{생산성} = \{(\text{단위 시간당 토너 수량 } g) / (\text{체적 중위경 } D50 \text{으로부터 구한 토너 1입자의 중량 } g)\} / 10^{10}$$

[0191] 으로부터 산출하여, 하기 기준으로 판정했다.

[0192] ○: $100 \leq \text{생산성}$

[0193] △: $95 \leq \text{생산성} < 100$

[0194] ×: $\text{생산성} < 95$

[0195] [글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 제조예]

[0196] (제조예 E-1)

[0197] 자일렌 50질량부를 질소 치환한 플라스크에 투입하고 승온시키고, 자일렌 환류 하에서, 미리 표 1에 기재된 단량체 100질량부에 다이-t-부틸퍼옥사이드 0.5질량부를 혼합 용해시켜 둔 혼합액을 5시간에 걸쳐 연속 첨가하고, 추가로 1시간 환류를 계속한다. 그 후 내온 130℃로 유지하고, 다이-t-부틸퍼옥사이드 0.5질량부를 가하여 2시간 반응을 계속하여, 중합액을 얻었다. 이것을 160℃, 1.33kPa의 용기 중에 플래싱하여 용제 등을 증류제거하여, 수지 E-1을 얻었다. 그 물성치를 표 1에 나타낸다.

표 1

(글리시딜기 함유 수지 가교제 E)

수지명	모노머 구성					물성	
	St	BA	Mac	GMA	합계	피크 분자량	에폭시가
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	×10 ⁴	Eq/100g
E-1	76.0	19.0	0.0	5.0	100	5.1	0.035

[0198]

[0199] [저분자량 바이닐 수지(L)의 제조예]

[0200] (제조예 L-1)

[0201] 자일렌 100질량부를 질소 치환한 플라스크에 투입하고 승온시키고, 자일렌 환류 하에서, 미리 표 2에 기재된 단량체 100질량부에 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 10질량부를 혼합 용해해 둔 혼합액을 5시간에 걸쳐 연속 첨가하고, 추가로 1시간 환류를 계속한다. 그 후 내온 98℃로 유지하고, 추가로 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.5질량부를 가하여 1시간 반응을 계속하고, 추가로 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.5질량부를 가하여 2시간 반응을 계속하여, L-1의 중합액을 얻었다. 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0202] (제조예 L-2)

[0203] 자일렌 75질량부를 질소 치환한 플라스크에 투입하고 승온시키고, 자일렌 환류 하에서, 미리 표 2에 기재된 단량체 100질량부에 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 5질량부를 혼합 용해해 둔 혼합액을 5시간에 걸쳐 연속 첨가하고, 추가로 1시간 환류를 계속한다. 그 후 내온 98℃로 유지하고, 추가로 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.5질량부를 가하여 1시간 반응을 계속하고, 추가로 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.5질량부를 가하여 2시간 반응을 계속하여, L-2의 중합액을 얻었다. 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0204] (제조예 L-3)

[0205] 자일렌 75질량부를 질소 치환한 플라스크에 투입하고 승온시키고, 자일렌 환류 하에서, 미리 표 2에 기재된 단량체 100질량부에 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 2질량부를 혼합 용해해 둔 혼합액을 5시간에 걸쳐 연속 첨가하고, 추가로 1시간 환류를 계속한다. 그 후 내온 98℃로 유지하고, 추가로 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.5질량부를 가하여 1시간 반응을 계속하고, 추가로 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.5질량부를 가하여 2시간 반응을 계속하여, L-3의 중합액을 얻었다. 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0206] (제조예 L-4)

[0207] 자일렌 50질량부를 질소 치환한 플라스크에 투입하고 승온시키고, 자일렌 환류 하에서, 미리 표 2에 기재된 단량체 100질량부에 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 1.8질량부를 혼합 용해해 둔 혼합액을 5시간에 걸쳐 연속

첨가하고, 추가로 1시간 환류를 계속한다. 그 후 내온 98℃로 유지하고, 추가로 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.5질량부를 가하여 1시간 반응을 계속하고, 추가로 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.5질량부를 가하여 2시간 반응을 계속하여, L-4의 중합액을 얻었다. 물성치를 표 2에 나타낸다.

표 2

(저분자량 바이닐 수지(L))

수지명	모노머 구성			물성	
	St	BA	Mac	피크 분자량	산가
	질량%	질량%	질량%	×10 ⁴	KOHmg/g
L-1	93.25	6.25	0.5	0.4	3
L-2	86.5	13.0	0.5	0.8	3
L-3	79.0	20.0	1.0	1.6	7
L-4	77.5	21.5	1.0	2.2	7

[0208]

[고분자량 바이닐 수지(H)의 제조예]

[0209]

(제조예 H-1)

[0210]

자일렌 40질량부를 질소 치환한 플라스크에 투입하고 승온시키고, 자일렌 환류 하에서, 미리 표 3에 기재된 단량체 100질량부에 다이-t-부틸퍼옥사이드 0.5질량부를 혼합 용해해 둔 혼합액을 5시간에 걸쳐 연속 첨가하고, 추가로 1시간 환류를 계속한다. 그 후 내온 130℃로 유지하고, 추가로 다이-t-부틸퍼옥사이드 0.5질량부를 가하여 1시간 반응을 계속하고, 추가로 다이-t-부틸퍼옥사이드 0.5질량부를 가하여 2시간 반응을 계속하여, H-1의 중합액을 얻었다. 물성치를 표 3에 나타낸다.

[0211]

[0212]

(제조예 H-2)

[0213]

자일렌 50질량부를 질소 치환한 플라스크에 투입하고 승온시키고, 자일렌 환류 하에서, 미리 표 3에 기재된 단량체 100질량부에 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 1질량부를 혼합 용해해 둔 혼합액을 5시간에 걸쳐 연속 첨가하고, 추가로 1시간 환류를 계속한다. 그 후 내온 98℃로 유지하고, 추가로 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.5질량부를 가하여 1시간 반응을 계속하고, 추가로 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.5질량부를 가하여 2시간 반응을 계속하여, H-2의 중합액을 얻었다. 물성치를 표 3에 나타낸다.

[0214]

(제조예 H-3)

[0215]

자일렌 20질량부를 질소 치환한 플라스크에 투입하고 승온시키고, 자일렌 환류 하에서, 미리 표 3에 기재된 단량체 100질량부에 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.2질량부를 혼합 용해해 둔 혼합액을 4시간에 걸쳐 연속 첨가하고, 추가로 1시간 환류를 계속한다. 그 후 내온 98℃로 유지하고, 추가로 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.3질량부를 가하여 1시간 반응을 계속하고, 추가로 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.3질량부를 가하여 1시간 반응을 계속하고, 추가로 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.5질량부를 가하여 2시간 반응을 계속하여, H-3의 중합액을 얻었다. 물성치를 표 3에 나타낸다.

[0216]

(제조예 H-4)

[0217]

자일렌 50질량부를 질소 치환한 플라스크에 투입하고 승온시키고, 자일렌 환류 하에서, 미리 표 3에 기재된 단량체 100질량부에 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 1.8질량부를 혼합 용해해 둔 혼합액을 5시간에 걸쳐 연속 첨가하고, 추가로 1시간 환류를 계속한다. 그 후 내온 98℃로 유지하고, 추가로 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.5질량부를 가하여 1시간 반응을 계속하고, 추가로 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.5질량부를 가하여 2시간 반응을 계속하여, H-4의 중합액을 얻었다. 물성치를 표 3에 나타낸다.

[0218]

(제조예 H-5)

[0219]

스타이렌 68.5질량부, 아크릴산 부틸 23.5질량부, 자일렌 15질량부를 질소 치환한 플라스크에 투입하고, 내온 110℃로 승온시켰다. 거기에, 스타이렌 5질량부, 메타크릴산 3질량부, 자일렌 85질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.3질량부를 혼합 용해해 둔 혼합액을 7시간에 걸쳐 연속 첨가하고, 추가로 1시간 반응을 계속한다. 그 후 내온 130℃로 유지하고, 추가로 다이-t-부틸퍼옥사이드 0.1질량부를 가하여 2시간 반응을 계속하고, 추가로 다이-t-부틸퍼옥사이드 0.1질량부를 가하여 2시간 반응을 계속하여, H-5의 중합액을 얻었다. 물성치를

표 3에 나타낸다.

[0220] (제조예 H-6)

[0221] 표 3에 기재된 단량체 100질량부를 질소 치환한 플라스크에 투입하고, 내온 120℃로 승온 후 동 온도로 유지하여, 벌크 중합을 8시간 행했다. 이어서, 자일렌 50부를 가하고, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트 0.2질량부를 가한 후, 110℃로 승온시켰다. 미리 혼합 용해해 둔 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)사이클로헥세인 0.35질량부, 자일렌 60질량부를 110℃로 유지하면서 9시간에 걸쳐 연속 첨가한 후, 1시간 반응을 계속하고, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)사이클로헥세인 0.21질량부를 가하여 2시간 반응을 계속하고, 추가로 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)사이클로헥세인 0.52질량부를 가하여 2시간 반응을 계속하여 중합을 완결하여, H-6의 중합액을 얻었다. 물성치를 표 3에 나타낸다.

표 3

(고분자량 바이닐 수지(H))

수지명	모노머 구성					물성	
	St	BA	Mac	GMA	합계	피크 분자량	산가
	질량%	질량%	질량%	질량%	질량%	×10 ⁴	KOHmg/g
H-1	71.5	25.0	3.5	0.0	100	5.2	23
H-2	73.0	23.0	4.0	0.0	100	3.1	26
H-3	72.0	25.0	3.0	0.0	100	10.0	20
H-4	74.0	22.0	4.0	0.0	100	2.2	26
H-5	73.5	23.5	3.0	0.0	100	15.1	20
H-6	74.0	23.5	2.5	0.0	100	29.8	16

[0222] [카복실기 함유 바이닐 수지(C)의 제조예]

[0223] (제조예 C-1~C-17)

[0224] 고분자량 바이닐 수지(H)와 저분자량 바이닐 수지(L)의 질량비가 표 4에 기재된 비율이 되도록 각 중합액을 혼합한 후, 이것을 190℃, 1.33kPa의 베셀(용기) 중에 플래싱하여 용제 등을 증류제거하여 수지 C-1~C-17을 얻었다. 물성치를 표 4에 나타낸다.

표 4

(카복실기 함유 수지 C)

카복실기 함유 수지 C	카복실기 함유 수지 C의 구성 및 산가					
	고분자 H		저분자 L		산가 KOHmg/g	Mw/Mn -
	종류	질량%	종류	질량%		
C-1	H-1	70	L-1	30	17	10
C-2	H-1	70	L-2	30	17	7
C-3	H-1	70	L-3	30	18	6
C-4	H-2	70	L-2	30	19	7
C-5	H-3	70	L-2	30	15	12
C-6	H-1	60	L-2	40	15	8
C-7	H-1	80	L-2	20	19	8
C-8	H-4	70	L-2	30	19	4
C-9	H-5	70	L-2	30	15	17
C-10	H-1	70	L-4	30	18	6
C-11	-	-	L-2	100	3	3
C-12	H-4	100	-	-	26	3
C-13	H-6	40	L-1	60	8	57
C-14	H-6	30	L-3	70	9	28
C-15	H-6	30	L-4	70	9	20
C-16	H-5	40	L-2	60	10	18
C-17	H-1	50	L-2	50	13	7

[0225] [바인더 수지(R)의 제조예]

[0228] (제조예 R-1~R-21)

[0229] 카복실기 함유 바이닐 수지(C), 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E), 및 지방산 금속염(M)을 표 5에 기재된 비율이 되도록 혼합했다. 지방산 금속염(M)의 함유량은 카복실기 함유 바이닐 수지(C), 글리시딜기 함유 바이닐 수지(E)의 총량 100질량부에 대한 질량부이다. 그 후, 200℃로 온도 설정한 2축 혼련기(KEXN S-40형, 구리모토철공소사(Kurimoto, Ltd.)제)로, 25kg/hr, 모터 회전수 1400rpm으로 혼련 반응시키고, 이 혼련물을 스틸 벨트 쿨러(NR3-Hi 더블 쿨러, 닛폰벨팅주식회사(NIPPON BELTING CO., LTD.)제)를 사용하여 냉각수온 10℃, 냉각수량 90L/분, 벨트 스피드 6m/분의 조건에서 급냉한 후, 분쇄하여, 바인더 수지 R-1~R-21을 얻었다. 물성치를 표 5에 나타낸다.

표 5

(바인더 수지)

바인더 수지	카복실기 함유 수지 C	글리시딜기 함유 수지 E	C/E 배합비	반응 온도	지방산 금속염 M		THF불용분 질량%	G'min × 10 ⁴ Pa
	종류	종류		℃	종류	질량%		
R-1	C-1	E-1	93/7	200	스테아르산아연	0.5	23	0.5
R-2	C-2	E-1	93/7	200	스테아르산아연	0.5	24	0.5
R-3	C-3	E-1	93/7	200	스테아르산아연	0.5	24	0.6
R-4	C-4	E-1	93/7	200	스테아르산아연	0.5	17	0.3
R-5	C-5	E-1	93/7	200	스테아르산아연	0.5	29	1.6
R-6	C-6	E-1	93/7	200	스테아르산아연	0.5	22	0.4
R-7	C-7	E-1	93/7	200	스테아르산아연	0.5	25	0.6
R-8	C-2	E-1	93/7	200	스테아르산칼슘	0.5	24	0.6
R-9	C-2	E-1	93/7	200	라우르산아연	0.3	23	0.5
R-10	C-8	E-1	93/7	200	스테아르산아연	0.5	2	0.1>
R-11	C-9	E-1	93/7	200	스테아르산아연	0.5	40	2.1
R-12	C-10	E-1	93/7	200	스테아르산아연	0.5	25	0.6
R-13	C-11	E-1	93/7	200	스테아르산아연	0.5	1	0.1>
R-14	C-12	E-1	93/7	200	스테아르산아연	0.5	2	0.1>
R-15	C-13	E-1	93/7	200	없음	0	15	0.7
R-16	C-14	E-1	93/7	200	없음	0	14	0.4
R-17	C-15	E-1	93/7	200	없음	0	15	0.5
R-18	C-2	E-1	93/7	200	없음	0	5	0.1
R-19	C-16	E-1	93/7	200	스테아르산아연	0.5	25	1.0
R-20	C-14	E-1	93/7	200	스테아르산아연	0.5	23	0.7
R-21	C-17	E-1	93/7	200	스테아르산아연	0.5	19	0.3

[0230]

[0231] [전자사진 토너(T)의 제조예]

[0232] (제조예 T-1~ T-21)

[0233] 표 6에 기재된 바인더 수지(R) 100질량부에 대하여, 착색제로서 카본 블랙(MA100; 미쓰비시화학주식회사(Mitsubishi Chemical Corporation)제) 6질량부, 하진 조정제(T-77; 호도가야화학공업사(Hodogaya Chemical Co., Ltd.)제) 0.5질량부, 폴리에틸렌 왁스(폴리왁스(POLYWAX) 725; BAKER PETROLITE제) 5질량부를 첨가하고, 헨셀 믹서로 혼합했다. 그 후, 2축 혼련기(PCM-30형, 이케가이기계(Ikegai Corp.)제)로, 2축 혼련기 토출부 수지 온도 120℃, 체류 시간 30초로 혼련시켰다. 이어서 냉각·분쇄·분급 후, 토너 입자 100질량부에 대하여 소수성 실리카 미분체(R-812, 닛폰아에로질주식회사(Nippon Aerosil Co., Ltd.)제) 0.5질량부, 소수성 산화타이타늄(NKT-90, 닛폰아에로질주식회사제) 0.2질량부를 첨가하고, 콜터 카운터로 측정된 체적 중위경 D50이 약 7.5µm인 토너 T-1~T-21을 얻었다.

[0234] (제조예 T-22)

[0235] 이형제로서 폴리에틸렌 왁스(폴리왁스 725; BAKER PETROLITE사제) 4.5질량부, 스테아르산아연 0.5질량부를 첨가한 것 이외는, 제조예 T-18과 마찬가지로 하여 토너 T-22를 얻었다.

[0236] [실시에 1~10 및 비교예 1~12]

[0237] 표 6에 기재된 토너 3질량%에 대하여, 캐리어(파우더테크주식회사(Powdertech Co., Ltd.)제, F-150) 97질량%를 혼합하여 현상제로 하여, 각종 평가를 행했다. 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

(토너 성능의 평가 결과)

실시예/ 비교예 No.	토너	바인더 수지	정착성	내옙셋성	내구성	생산성
실시예1	T-1	R-1	○	○	○	○
실시예2	T-2	R-2	○	○	○	○
실시예3	T-3	R-3	○	○	○	○
실시예4	T-4	R-4	○	○	△	○
실시예5	T-5	R-5	△	○	○	△
실시예6	T-6	R-6	○	○	○	○
실시예7	T-7	R-7	△	○	○	○
실시예8	T-8	R-8	○	○	○	○
실시예9	T-9	R-9	○	○	○	○
비교예1	T-10	R-10	○	x	x	○
비교예2	T-11	R-11	x	○	○	x
비교예3	T-12	R-12	x	○	○	○
비교예4	T-13	R-13	○	x	x	○
비교예5	T-14	R-14	○	x	x	○
비교예6	T-15	R-15	△	○	x	○
비교예7	T-16	R-16	△	○	x	○
비교예8	T-17	R-17	x	○	x	○
비교예9	T-18	R-18	○	x	○	○
비교예10	T-19	R-19	△	○	x	○
비교예11	T-20	R-20	△	○	x	○
실시예10	T-21	R-21	○	△	△	○
비교예12	T-22	R-18	○	x	○	○

[0238]

[0239]

표 6의 결과로부터 분명하듯이, 본 발명에 의해 제조된 토너용 바인더 수지 및 해당 수지를 이용한 토너는 모두, 여러 가지 특성의 균형이 우수한 것이었다.

[0240]

이 출원은, 2012년 5월 22일에 출원된 일본 특허출원 2012-116628을 기초로 하는 우선권을 주장하며, 그 개시의 모두를 여기에 도입한다.