



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0029486  
(43) 공개일자 2012년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03G 9/09 (2006.01) G03G 9/097 (2006.01)  
G03G 9/10 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7006387(분할)

(22) 출원일자(국제) 2008년02월01일  
심사청구일자 2012년03월12일

(62) 원출원 특허 10-2009-7017718  
원출원일자(국제) 2008년02월01일  
심사청구일자 2009년08월25일

(85) 번역문제출일자 2012년03월12일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/051648

(87) 국제공개번호 WO 2008/093833  
국제공개일자 2008년08월07일

(30) 우선권주장  
JP-P-2007-024381 2007년02월02일 일본(JP)

(71) 출원인  
캐논 가부시끼가이샤  
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고

(72) 발명자  
이시가미, 코  
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내  
테라우치, 카즈오  
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
박충범, 장수길

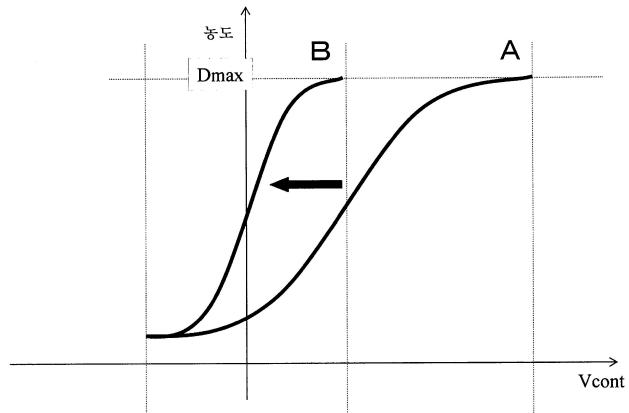
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 2성분계 현상제, 보급용 현상제 및 화상 형성 방법

### (57) 요약

본 발명의 목적은, 종래보다도 적은 토너 단위면적당 질량으로 고정밀한 화상을 달성할 수 있고, 인쇄에 필적하는 색 영역이 얻어지고, 고속화에도 대응 가능하며, 장기 사용에 있어서도 색이 안정된 화상 형성이 가능한 2성분계 현상제를 제공하는 것이다. 시안 토너 및 자성 캐리어를 함유하는 2성분계 현상제이며, 상기 시안 토너가, i) 상기 시안 토너의 클로로포름 용해액에 있어서의 시안 토너의 농도를  $Cc(\text{mg}/\text{mL})$ 로 하고, 상기 용해액의 파장 712nm에 있어서의 흡광도를 A712로 하였을 때에,  $Cc$ 와 A712의 관계가  $2.00 < A712/Cc < 8.15$ 를 만족하고, ii) 상기 시안 토너의 분체 상태에서 구한 명도  $L^*$  및 채도  $C^*$ 이  $25.0 \leq L^* \leq 40.0$  및  $50.0 \leq C^* \leq 60.0$ 이며, iii) 상기 시안 토너와 상기 자성 캐리어를 이용하여 2성분법에 의해 측정한 상기 시안 토너의 마찰 대전량의 절대값이 50mC/kg 이상 120mC/kg 이하인 것을 특징으로 하는 2성분계 현상제에 의해 목적을 달성할 수 있다.

**대 표 도** - 도1



(72) 발명자

**우메다, 노리요시**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

**이다, 테쓰야**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

**오카모토, 나오키**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

**호타, 요지로**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

**바바, 요시노부**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

---

**이타쿠라, 타카유키**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

**야마모토, 타케시**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

**하라구치, 마나미**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

**쿠보, 켄타**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

상 담지체를 대전시키는 대전 공정; 상기 대전 공정에서 대전된 상 담지체 상에 정전 잠상을 형성하는 정전 잠상 형성 공정; 상기 상 담지체 상에 형성된 정전 잠상을, 결착 수지 및 착색제를 갖는 마젠타 토너 입자와 외첨제를 갖는 마젠타 토너, 및 자성 캐리어를 함유하는 2성분계 현상제를 사용하여 현상하여 마젠타 토너 화상을 형성하는 현상 공정; 상기 상 담지체 상의 마젠타 토너 화상을, 중간 전사체를 통하여나 또는 통하여 않고 전사재에 전사하는 전사 공정; 및 상기 마젠타 토너 화상을 전사재에 정착하는 정착 공정을 갖는 화상 형성 방법이며,

상기 전사재에 형성되는 미정착의 마젠타 토너 화상에 있어서, 단색 솔리드 화상 부분(화상 농도 1.5)의 상기 마젠타 토너의 단위면적당 질량이  $0.10\text{mg/cm}^2$  이상  $0.50\text{mg/cm}^2$  이하의 범위이며,

상기 마젠타 토너가,

i) 상기 마젠타 토너의 클로로포름 용해액에 있어서의 마젠타 토너의 농도를  $C_m(\text{mg/ml})$ 으로 하고, 상기 용해액의 파장  $538\text{nm}$ 에 있어서의 흡광도를  $A_{538}$ 로 하였을 때에,  $C_m$ 과  $A_{538}$ 의 관계가, 하기 식 3을 만족하고,

[식 3]

$$2.00 < A_{538}/C_m < 6.55$$

ii) 상기 마젠타 토너의 분체 상태에서 구한 명도  $L^*$  및 채도  $C^*$ 이  $35.0 \leq L^* \leq 45.0$  및  $60.0 \leq C^* \leq 72.0$ 이며,

iii) 상기 마젠타 토너와 상기 자성 캐리어를 사용하여 2성분법에 의해 측정한 상기 마젠타 토너의 마찰 대전량의 절대값이  $50\text{mC/kg}$  이상  $120\text{mC/kg}$  이하인 것

을 특징으로 하는 화상 형성 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전사재에 형성되는 미정착의 마젠타 토너 화상에 있어서, 단색 솔리드 화상 부분(화상 농도 1.5)의 상기 마젠타 토너의 단위면적당 질량이  $0.10\text{mg/cm}^2$  이상  $0.35\text{mg/cm}^2$  이하의 범위인 것을 특징으로 하는 화상 형성 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 마젠타 토너의  $C_m$ 과  $A_{538}$ 의 관계가, 하기 식 4를 만족하고, 상기 마젠타 토너의 분체 상태에서 구한 명도  $L^*$  및 채도  $C^*$ 이  $35.0 \leq L^* \leq 45.0$  및  $62.0 \leq C^* \leq 72.0$ 인 것을 특징으로 하는 화상 형성 방법.

[식 4]

$$2.40 < A_{538}/C_m < 4.90$$

## 명세서

### 기술분야

[0001]

본 발명은 전자 사진 방식, 정전 기록 방식, 정전 인쇄 방식에 이용되는 2성분계 현상제, 보급용 현상제 및 화상 형성 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002]

최근, 프린트 온 디맨드(POD)가 주목받고 있다. 이 디지털 인쇄 기술은, 제판 공정을 거치지 않고 직접 인쇄하는 것이다. 그 때문에, 작은 로트 인쇄, 짧은 납기의 수요에 대응 가능하며, 1매마다 내용을 바꾼 인쇄(가변 인쇄)나, 하나의 데이터로부터 통신 기능을 이용하여 복수의 출력기를 움직이는 분산 인쇄에도 대응할 수 있기 때문에, 종래의 오프셋 인쇄에 대하여 장점이 있다. 전자 사진 방식에 의한 화상 형성 방법의 POD 시장에의 적

용을 생각한 경우에는, 고속, 고화질, 저 러닝 코스트라고 하는 인쇄의 3개의 기본 요소에 추가하여, 더욱 색 안정성을 개선해 갈 필요가 있다. 이로부터, 토너에 요구되는 성능으로서는, 색 영역 재현 범위를 좁히지 않고, 종래 이상으로 고화질, 고정밀 화상을 달성하고, 토너 소비량을 저감하는 것이 필수적이다. 또한, 정착 에너지의 저감, 여러가지의 기록지에 대응할 필요가 있다.

[0003] 토너 단위면적당 질량을  $0.35\text{mg/cm}^2$  이하로 하여, 토너 소비량을 저감하면서, 정착시에 발생하는 문제점(블리스터 등)을 억제하고, 안정되고 넓은 색 재현 범위를 갖는 고화질·고품위의 컬러 화상을 형성한다고 하는 제안이 있다(특히 문헌 1). 이 제안에 따르면, 화상의 거침이 적고, 정착성이 우수하며, 안정되고 넓은 색 재현 범위를 갖는 고화질·고품위의 컬러 화상의 형성이 가능하게 된다. 착색제의 양을 늘린 토너 입자를 갖는 토너를 종래의 전자 사진 시스템에 사용하면, 정착 특성에 대해서는 일정한 효과를 기대할 수 있지만, 화상의 채도 저하나 색 영역이 좁아지는 경우가 있다. 이 원인은, 착색제의 양을 늘린 결과, 착색제의 분산성이 저하되고, 색상이 변화하고, 화상의 채도가 저하하여 색 영역이 좁아졌기 때문이라고 추정된다.

[0004] 상술한 바와 같이, 토너 입자에 함유되는 착색제의 양을 늘리면, 장기 사용시에 농도 안정성이나 계조성이 저하되기 쉽다. 횡축에 전위(현상 콘트라스트), 종축에 농도를 취하면, 종래 토너에서는, 도 1의 곡선 A와 같이 된다(또한, 이 곡선으로 표시되는 특성을 "γ 특성"이라고 칭함). 종래 토너보다도 착색제의 함유량을 증가시키면, 보다 적은 토너 단위면적당 질량으로 기록지 상에 소정 농도가 나올 수 있게 되어, 보다 좁은 현상 콘트라스트의 전위로 계조를 표현하게 된다(특히 문헌 1). 이 때에는, 도 1의 곡선 B와 같은 γ 특성으로 되고, γ 특성이 가파르게 되어, 높은 계조성을 얻는 것이 곤란해지는 경우가 있다. 또한, γ 특성이 가파르기 때문에, 전위의 변동에 의한 화상 농도의 변화가 종래 토너에 비하여 커져, 화상 농도의 안정성이 저하되는 경우도 있다.

[0005] POD 시장에서는, 폭 넓은 계조성이 얻어지는 것, 색 안정성은 필수 조건으로 되어 있고, 적은 토너의 단위면적당 질량이어도 γ 특성이 완만한 기울기로 되도록 하여 현상할 필요가 있다. 착색제의 함유량을 올린 토너를 사용하여, 종래와 동일한 현상 콘트라스트 전위로 계조를 형성하는 데에는, 토너의 마찰 대전량을 올려 가는 것이 하나의 유력한 방법이 된다. 특히 문헌 1에서는, 토너의 마찰 대전량은 언급하고 있지 않으며, 또한 마찰 대전량을 적극적으로 제어하고 있는 모습은 확인되지 않는다.

[0006] 그러나, 토너의 마찰 대전량을 높여 가면, 캐리어나 감광체의 표면과의 정전적 부착력이 커지기 때문에, 현상성이나 전사성이 저하되고, 화상 농도의 저하가 일어나는 경우가 있다. 토너 대전량과 토너와 캐리어의 부착력의 관계를 규정한 제안이 있다(특히 문헌 2). 특히 문헌 2에 의하면, 토너 대전량과 부착력을 소정의 범위로 함으로써, 화상 불량이 없는 고화질의 화상 형성이 가능하게 된다. 그러나, 토너의 소비량을 저감하는 것이 가능한 착색제의 함유량이 많은 토너에 요구되는 마찰 대전량의 영역은 상정하고 있지 않아, 캐리어와 토너의 부착력이 여전히 강하여, 충분한 화상의 농도가 얻어지지 않는 경우가 있다.

[0007] 이로 인해, 종래보다도 적은 토너 단위면적당 질량으로 화상 형성을 하기 위해서는, 착색제의 함유량이 많고, 착색제의 분산성이 높고 착색력이 높은 토너를 사용하여, 고마찰 대전량의 토너를 효율적으로 현상하는 것이 필요하게 된다. 착색제의 분산성이 양호하고, 고마찰 대전량의 토너를 효율적으로 현상하여, 고해상도, 고정밀 화상을 달성하고, 화상 색 영역, 채도, 명도를 손상시키지 않고, 양호한 화상 품질을 연속 사용시에도 안정되게 발현하는 토너 및 현상제가 요망되고 있다.

[0008] [특히 문헌 1] 일본 특허 공개 제2005-195674호

[0009] [특히 문헌 2] 일본 특허 공개 제2006-195079호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 종래 기술의 상기 과제를 해소한 것이다.

[0011] 즉, 본 발명의 목적은, 종래보다도 적은 토너 단위면적당 질량으로 고정밀한 화상을 얻을 수 있는 2성분계 현상제, 보급용 현상제 및 화상 형성 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 고속화에도 대응 가능하고, 장기 사용에 있어서도 색이 안정된 화상을 계속해서 출력할 수 있는 2성분계 현상제, 보급용 현상제 및 화상 형성 방법을 제공하는 것이다.

## 과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은, 결착 수지 및 착색제를 갖는 시안 토너 입자와 외첨제를 갖는 시안 토너, 및 자성 캐리어를 함유하는 2성분계 현상제이며,
- [0014] 상기 시안 토너가,
- [0015] i) 상기 시안 토너의 클로로포름 용해액에 있어서의 시안 토너의 농도를 Cc(mg/ml)로 하고, 상기 용해액의 파장 712nm에 있어서의 흡광도를 A712로 하였을 때에, Cc와 A712의 관계가, 하기 식 1을 만족하고,
- [0016] [식 1]
- [0017]  $2.00 < A712/Cc < 8.15$
- [0018] ii) 상기 시안 토너의 분체 상태에서 구한 명도 L\* 및 채도 C\*이  $25.0 \leq L^* \leq 40.0$  및  $50.0 \leq C^* \leq 60.0$ 이며,
- [0019] iii) 상기 시안 토너와 상기 자성 캐리어를 사용하여 2성분법에 의해 측정한 상기 시안 토너의 마찰 대전량의 절대값이 50mC/kg 내지 120mC/kg인 것
- [0020] 을 특징으로 하는 2성분계 현상제에 관한 것이다.
- [0021] 또한, 본 발명은, 결착 수지 및 착색제를 갖는 마젠타 토너 입자와 외첨제를 갖는 마젠타 토너, 및 자성 캐리어를 함유하는 2성분계 현상제이며, 상기 마젠타 토너가,
- [0022] i) 상기 마젠타 토너의 클로로포름 용해액에 있어서의 마젠타 토너의 농도를 Cm(mg/ml)으로 하고, 상기 용해액의 파장 538nm에 있어서의 흡광도를 A538로 하였을 때에, Cm과 A538의 관계가, 하기 식 3를 만족하고,
- [0023] [식 3]
- [0024]  $2.00 < A538/Cm < 6.55$
- [0025] ii) 상기 마젠타 토너의 분체 상태에서 구한 명도 L\* 및 채도 C\*이  $35.0 \leq L^* \leq 45.0$  및  $60.0 \leq C^* \leq 72.0$ 이며,
- [0026] iii) 상기 마젠타 토너와 상기 자성 캐리어를 사용하여 2성분법에 의해 측정한 상기 마젠타 토너의 마찰 대전량의 절대값이 50mC/kg 내지 120mC/kg인 것
- [0027] 을 특징으로 하는 2성분계 현상제에 관한 것이다.
- [0028] 또한, 본 발명은, 결착 수지 및 착색제를 갖는 옐로우 토너 입자와 외첨제를 갖는 옐로우 토너, 및 자성 캐리어를 함유하는 2성분계 현상제이며, 상기 옐로우 토너가,
- [0029] i) 상기 옐로우 토너의 클로로포름 용해액에 있어서의 옐로우 토너 농도를 Cy(mg/ml)로 하고, 상기 용해액의 파장 422nm에 있어서의 흡광도를 A422로 하였을 때에, Cy와 A422의 관계가, 하기 식 5를 만족하고,
- [0030] [식 5]
- [0031]  $6.00 < A422/Cy < 14.40$
- [0032] ii) 상기 옐로우 토너의 분체 상태에서 구한 명도 L\* 및 채도 C\*이  $85.0 \leq L^* \leq 95.0$  및  $100.0 \leq C^* \leq 115.0$ 이며,
- [0033] iii) 상기 옐로우 토너와 상기 자성 캐리어를 사용하여 2성분법에 의해 측정한 상기 옐로우 토너의 마찰 대전량의 절대값이 50mC/kg 내지 120mC/kg인 것
- [0034] 을 특징으로 하는 2성분계 현상제에 관한 것이다.
- [0035] 또한, 본 발명은, 상기의 2성분계 현상제를 사용하는 화상 형성 방법에 관한 것이다.

## 발명의 효과

- [0036] 본 발명에 의해, 착색제의 함유량이 많고 착색력이 강한 토너를 사용하여, 토너 소비량을 저감하면서, 고해상도, 고정밀 화상을 달성하고, 화상 색 영역, 채도, 명도를 손상시키지 않고, 연속 사용시에도 양호한 화상 품질을 안정되게 발현하는 2성분계 현상제, 보급제용 현상제 및 화상 형성 방법을 제공할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0037]

도 1은 토너의  $\gamma$  특성을 나타내는 도면.

도 2는 토너에 있어서의 콘트라스트 전위와 (포화) 화상 농도의 관계를 나타내는 도면.

도 3은 토너에 있어서의 콘트라스트 전위와 (포화) 화상 농도의 관계를 설명하기 위한 도면.

도 4는 토너의  $\gamma$  특성의 변경을 설명하기 위한 도면.

도 5는 CIELAB의  $a^*b^*$  평면에 있어서의 종래의 토너와 착색력이 높은 토너의 색상의 프로파일을 도시한 도면.

도 6은 보급용 현상제를 사용한 화상 형성 장치에 있어서의 현상제의 흐름을 도시한 모식도.

도 7은 본 발명의 보급용 현상제가 사용되는 폴 컬러 화상 형성 장치의 하나의 실시 형태인 개략 구성도.

도 8은 본 발명의 토너의 제조에 바람직하게 사용되는 표면 개질 장치의 구성의 일례를 도시하는 모식적 단면도.

도 9는 도 8의 표면 개질 장치가 갖는 분산 로터의 구성을 도시하는 모식적 평면도.

도 10은 자성 캐리어의 자성 성분의 비저항을 측정하기 위한 장치의 구성의 일례를 도시하는 도면.

도 11은 정착 하한 온도의 평가에 사용한 화상 및 방법을 설명하는 도면.

도 12는 부착력 측정 시료의 개략도.

도 13은 부착력 측정의 전체 공정을 도시하는 도면.

도 14는 스판 코팅 장치의 개략도.

도 15는 원심 분리 장치의 로터 내부의 모식도를 도시한 도면.

도 16은 토너 부착 공정을 도시하는 도면.

도 17은 원심 분리법의 원리의 개략을 도시하는 도면.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038]

이하에, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0039]

본 발명자들은 예의 검토를 거듭한 결과, 1) 토너의 클로로포름 용해액의 농도  $C(\text{mg}/\text{mL})$ 과 소정의 파장에 있어서의 흡광도  $A$ 의 관계, 2) 토너의 분체 상태에서 구한 명도  $L^*$  및 채도  $C^*$ , 3) 토너의 마찰 대전량의 절대값을 소정의 수치 범위로 조정함으로써, 고해상도, 고정밀 화상을 달성하고, 화상 색 영역, 채도, 명도를 순상시키지 않고, 연속 사용시에 양호한 화상 품질의 화상을 안정되게 얻을 수 있는 것을 발견하고, 본 발명에 이르렀다.

[0040]

그리고, 본 발명은, 착색제의 함유량이 많은 착색력이 강한 토너를, 착색제의 함유량을 올렸을 때의 폐해 중 하나인 색상 변화를 억제하면서, 고대전량의 토너로서 현상함으로써, 상기 목적을 달성하고자 하는 것이다.

[0041]

시안 토너를 함유하는 2성분계 현상제에서는, 시안 토너의 클로로포름 용해액에 있어서의 시안 토너의 농도를  $Cc(\text{mg}/\text{mL})$ 로 하고, 상기 용해액의 파장 712nm에 있어서의 흡광도를  $A712$ 로 하였을 때에,  $A712$ 를  $Cc$ 로 나눈 값 ( $A712/Cc$ )이 2.00보다 크고, 8.15 미만으로 되는 시안 토너를 사용한다. 상기 ( $A712/Cc$ )는 2.40보다 크고, 4.90 미만인 것이 필요한 착색력을 얻는 측면에서 보다 바람직하다. 상기 ( $A712/Cc$ )가 2.00 이하일 때, 토너의 단위 질량당 착색도가 낮아져, 필요해지는 착색도를 얻기 위해서는 기록지 상의 토너 단위면적당 질량을 많게 하고, 토너총을 두껍게 할 필요가 있다. 그로 인해, 토너 소비량의 저감이 불가능하고, 전사 · 정착시에 먼지가 발생하거나, 화상 상의 라인 화상, 문자 화상의 라인의 중앙부가 전사되지 않고 예지부만이 전사되는 「전사 누락」 현상이 발생하거나 하는 경우가 있다.

[0042]

한편, 상기 ( $A712/Cc$ )가 8.15 이상일 때, 충분한 착색력을 얻어지지만, 명도가 저하되어, 화상이 어둡고, 선명함이 저하되기 쉽다. 또한, 토너 표면에 노출되는 착색제의 양이 많아지는 경향이 있고, 토너의 대전성이 악화되고, 낮은 마찰 대전량의 토너가 생겨, 화상 백지부에서 흐려짐이 발생하거나, 토너 비산에 의해 장치 내를 오염시키거나 하는 경우가 있다.

- [0043] 또한, 마젠타 토너를 함유하는 2성분계 현상제에서는, 마젠타 토너의 클로로포름 용해액에 있어서의 마젠타 토너의 농도를  $C_m$ (mg/ml)으로 하고, 상기 용해액의 파장 538nm에 있어서의 흡광도를 A538로 하였을 때에, A538을  $C_m$ 으로 나눈 값( $A538/C_m$ )이 2.00보다 크고, 6.55 미만으로 되는 마젠타 토너를 사용한다. 상기 ( $A538/C_m$ )은 2.40보다 크고, 4.90 미만인 것이 필요한 착색력을 얻는 측면에서 보다 바람직하다. 상기 ( $A538/C_m$ )이 2.00 이하일 때, 토너의 단위 질량당 착색도가 낮아져, 필요한 착색도를 얻기 위해서는 기록지 상의 토너 단위면적당 질량을 많게 하고, 토너충을 두껍게 할 필요가 있다. 그로 인해, 토너 소비량의 저감이 불가능하여, 전사·정착시에 먼지가 발생하거나, 화상 상의 라인 화상, 문자 화상의 라인의 중앙부가 전사되지 않고 에지부만이 전사되는 「전사 누락」 현상이 발생하거나 하는 경우가 있다.
- [0044] 한편, 상기 ( $A538/C_m$ )이 6.55 이상일 때, 충분한 착색력은 얻어지지만, 명도가 저하되어, 화상이 어둡고, 선명함이 저하되기 쉽다. 또한, 토너 표면에 노출되는 착색제의 양이 많아지는 경향이 있고, 토너의 대전성이 악화되고, 낮은 마찰 대전량의 토너가 생겨, 화상 백지부에서 흐려짐이 발생하거나, 토너 비산에 의해 장치 내를 오염시키거나 하는 경우가 있다.
- [0045] 또한, 엘로우 토너를 함유하는 2성분계 현상제에서는, 엘로우 토너의 클로로포름 용해액에 있어서의 엘로우 토너 농도를  $C_y$ (mg/ml)로 하고, 상기 용해액의 파장 422nm에 있어서의 흡광도를 A422로 하였을 때에, A422를  $C_y$ 로 나눈 값 ( $A422/C_y$ )가 6.00보다 크고, 14.40 미만으로 되는 엘로우 토너를 사용한다. 상기 ( $A422/C_y$ )는 7.00보다 크고, 12.00 미만인 것이 필요한 착색력을 얻는 측면에서 보다 바람직하다. 상기 ( $A422/C_y$ )가 6.00 이하일 때, 토너의 단위 질량당 착색도가 낮아져, 필요해지는 착색도를 얻기 위해서는 기록지 상의 토너 단위면적당 질량을 많게 하고, 토너충을 두껍게 할 필요가 있다. 그로 인해, 토너 소비량의 저감이 불가능하여, 전사·정착시에 먼지가 발생하거나, 화상 상의 라인 화상, 문자 화상의 라인의 중앙부가 전사되지 않고 에지부만이 전사되는 「전사 누락」 현상이 발생하거나 하는 경우가 있다.
- [0046] 한편, 상기 ( $A422/C_y$ )가 14.40 이상일 때, 충분한 착색력은 얻어지지만, 명도가 저하되어, 화상이 어둡고, 선명함이 저하되기 쉽다. 또한, 토너 표면에 노출되는 착색제의 양이 많아지는 경향이 있고, 토너의 대전성이 악화되고, 낮은 마찰 대전량의 토너가 생겨, 화상 백지부에서 흐려짐이 발생하거나, 토너 비산에 의해 장치 내를 오염시키거나 하는 경우가 있다.
- [0047] 상기 (A712/Cc), (A538/Cm) 및 (A422/Cy)의 값의 제어는, 토너에 함유시키는 착색제의 종류, 양을 조정함으로써 가능하고, 본 기술 분야의 당업자라면 이를 수치를 조정하는 것은 가능하다.
- [0048] 시안 토너를 함유하는 2성분계 현상제에서는, 시안 토너의 분체 상태에서 구한 명도  $L^*$  및 채도  $C^*$ 에 있어서,  $L^*$ 은 25.0 이상 40.0 이하이고, 바람직하게는 28.0 이상 40.0 이하이다. 또한,  $C^*$ 은 50.0 이상 60.0 이하이다. 분체 상태에서 구한 시안 토너의 명도  $L^*$  및 채도  $C^*$ 이 상기 범위이면, 표현할 수 있는 화상의 색 공간이 충분히 넓어, 화상 품질이 양호한 것으로 되고, 기록지 상의 토너량을 저감할 수 있다.
- [0049] 시안 토너의  $L^*$ 이 25.0 미만이면, 다른 색의 토너와 조합하여 폴 컬러 화상을 형성한 경우에, 표현할 수 있는 색 공간이 작아지는 경우가 있다. 한편, 시안 토너의  $L^*$ 이 40.0을 초과하면 원하는 화상 농도가 얻어지기 어려워진다. 필요한 화상 농도를 얻기 위해, 기록지 상의 토너량을 늘리면, 전사 정착시의 먼지의 발생이나 전사 누락이 악화된다. 또한, 토너량의 증가에 수반하여, 토너의 단차가 커져, 화상 품질이 저하하는 경우가 있다.
- [0050] 시안 토너의  $C^*$ 이 50.0 미만이면, 원하는 화상 농도가 얻어지기 어려워진다. 한편, 시안 토너의  $C^*$ 이 60.0을 초과하면, 폴 컬러 화상을 형성한 경우에 컬러 벨런스가 무너지기 쉬워진다. 착색제의 함유량을 증가시킨 토너는 색상이 변화하고,  $L^*$  및  $C^*$ 이 변화하는 경우가 많다. 착색제의 함유량의 증가가 안료의 재응집을 일으켜, 착색력을 저하시켜, 색상의 변화를 야기하는 것이라고 추정된다. 따라서, 착색력이 높은 토너를 사용함으로써, 토너 단위면적당 질량을 감소시킬 수 있어, 토너 소비량을 저감하는 것이 가능해진다.
- [0051] 마젠타 토너를 함유하는 2성분계 현상제에서는, 마젠타 토너의 분체 상태에서 구한 명도  $L^*$  및 채도  $C^*$ 에 있어서,  $L^*$ 이 35.0 이상 45.0 이하이다. 마젠타 토너의  $L^*$ 이 상기 범위에 있는 경우, 표현할 수 있는 화상의 색 공간이 충분히 넓어져 화상 품질이 향상된다. 마젠타 토너의  $L^*$ 이 35.0 미만이면, 다른 색의 토너와 조합하여 폴 컬러 화상을 형성한 경우에, 표현할 수 있는 색 공간이 작아지는 경우가 있다. 한편, 마젠타 토너의  $L^*$ 이

45.0을 초과하면 원하는 화상 농도가 얻어지기 어려워진다. 필요한 화상 농도를 얻기 위해, 기록지 상의 토너량을 늘리면, 전사 정착시의 먼지의 발생이나 전사 누락이 악화된다. 또한, 토너량의 증가에 수반하여, 토너의 단차가 커져, 화상 품질이 저하하는 경우가 있다.

[0052] 또한, 마젠타 토너의 채도  $C^*$ 은 60.0 이상 72.0 이하이며, 바람직하게는 62.0 이상 72.0 이하이다. 마젠타 토너의  $C^*$ 이 상기 범위에 있는 경우, 표현할 수 있는 화상의 색 공간이 충분히 넓고, 기록지 상의 토너량을 저감할 수 있다. 마젠타 토너의  $C^*$ 이 60.0 미만이면, 원하는 화상 농도가 얻어지기 어려워진다. 한편, 마젠타 토너의  $C^*$ 이 72.0을 초과하면, 폴 컬러 화상을 형성한 경우에, 컬러 밸런스가 무너지기 쉬워진다.

[0053] 엘로우 토너를 함유하는 2성분계 현상제에서는, 엘로우 토너의 분체 상태에서 구한 명도  $L^*$  및 채도  $C^*$ 에 있어서,  $L^*$ 은 85.0 이상 95.0 이하이며, 바람직하게는 87.0 이상 95.0 이하이다. 엘로우 토너의  $L^*$ 이 상기 범위에 있는 경우, 표현할 수 있는 화상의 색 공간이 충분히 넓어져, 화상 품질이 양호해진다. 엘로우 토너의  $L^*$ 이 85.0 미만이면, 다른 색의 토너와 조합하여 폴 컬러 화상을 형성한 경우에, 표현할 수 있는 색 공간이 작아지는 경우가 있다. 한편, 엘로우 토너의  $L^*$ 이 95.0을 초과하면 원하는 화상 농도가 얻어지기 어려워진다. 필요한 화상 농도를 얻기 위해, 기록지 상의 토너량을 늘리면, 전사 정착시의 먼지의 발생이나 전사 누락이 악화된다. 또한, 토너량의 증가에 수반하여, 토너 단차가 커져, 화상 품질이 저하하는 경우가 있다.

[0054] 또한, 엘로우 토너의 채도  $C^*$ 은 100.0 이상 115.0 이하이다. 엘로우 토너의  $C^*$ 이 상기 범위에 있는 경우, 표현할 수 있는 화상의 색 공간이 충분히 넓어지고, 기록지 상의 토너량을 저감할 수 있다. 엘로우 토너의  $C^*$ 이 100.0 미만이면, 원하는 화상 농도가 얻어지기 어려워진다. 한편, 엘로우 토너의  $C^*$ 이 115.0을 초과하면, 폴 컬러 화상을 형성한 경우에, 컬러 밸런스가 무너지기 쉬워진다.

[0055] 상기 토너의 분체 상태에서 구한 명도  $L^*$  및 채도  $C^*$ 은, 토너에 함유시키는 착색제의 종류, 양, 착색제의 분산 상태를 제어함으로써, 상기 범위로 적절하게 조정하는 것이 가능하다. 또한, 이를 수치는, 결착 수지의 종류나 제조법, 제조 조건에 따라 조정할 수 있다.

[0056] 그러나, 착색력이 높은 토너를 종래 시스템에서 현상하면, 장기 사용시에 색 안정성이 부족한 화상으로 되는 경우가 있다. 그로 인해, 높은 마찰 대전량을 갖는 토너를 사용하는 것이 중요해진다.

[0057] 본 발명의 2성분 현상제에 사용되는 시안, 마젠타 및 엘로우 토너(이하, 단순히 본 발명의 토너 또는 토너라고도 함)는, 토너와 자성 캐리어를 사용하여 2성분법에 의해 측정한 토너의 마찰 대전량의 절대값이 50mC/kg 이상 120mC/kg 이하인 것을 특징으로 한다. 상기 토너의 마찰 대전량의 절대값이 50mC/kg 미만인 토너를 사용한 현상제에서는, 본 발명에 사용되는 착색력이 강한 토너를 사용한 경우,  $\gamma$  특성이 가파르게 되어, 장기 사용에 의해 농도의 변동이 커져, 안정성이 부족한 경우가 있다. 한편, 상기 토너의 마찰 대전량의 절대값이 120mC/kg을 초과하면, 화상 농도나 전사 효율이 저하되는 경우가 있다. 이것은 자성 캐리어나 감광체 표면과의 정전적 부착력이 커졌기 때문이라고 생각된다.

[0058] 상기 토너의 마찰 대전량의 절대값을 상기 범위로 조정하기 위해서는, 외첨제의 종류, 표면 처리제의 종류, 입경, 외첨제에 의한 토너 입자의 피복률을 제어하거나, 자성 캐리어의 코팅 수지의 종류나 코팅량을 최적화하거나, 코팅 수지 내에 입자나 하전 제어제 성분을 첨가하는 등의 방법이 있다.

[0059] 상기와 같이 높은 마찰 대전량의 토너가 필요해지는 이유는 다음과 같이 설명된다.

[0060] 예를 들면, 종래의 토너의 마찰 대전량이  $-40\text{mC/kg}$ ,  $V_{cont}=500\text{V}$ 이고, 감광체 상의 토너의 단위면적당 질량이  $0.5\text{mg/cm}^2$ 로 되는 현상제와 시스템을 가정한다. 횡축에 콘트라스트 전위, 종축에 화상 농도를 취하면, 종래의 토너를 사용하여 포화 화상 농도를 얻기 위해서는, 도 1의 곡선 A와 같은  $\gamma$  특성으로 된다. 현상은, 콘트라스트 전위를, 토너의 전하로 메움으로써 행하여진다. 도 2의 a점은, 종래의 토너에 의해 포화 농도가 얻어지는 포인트이다.

[0061] 한편, 본 발명의 토너와 같은 착색력이 높은 토너를 사용한 경우에는, 가령 착색력이 종래의 토너에 대하여 2배로 되어 있다고 하면, 종래의 토너의 절반분의 단위면적당 질량  $0.25\text{mg/cm}^2$ 로 포화 화상 농도가 얻어지게 되고,

$V_{cont}=250V$ 인 도 2의 b 지점에서, 필요한 토너가 현상되게 된다. b 지점으로부터,  $V_{cont}$ 를 더 크게 해 가면, 단위면적당 질량은 증가해 가지만, 화상 농도는 포화되어 있어, 그 이상 농도가 오르지 않는다(도 3 참조).  $V_{cont}=500V$ 로 하면 토너의 단위면적당 질량이  $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 되고, a 지점에 이른다. a 지점에서는 착색력이 높은 토너가 과잉으로 되어, 어둡게 가라앉은 화상으로 되고, 색상이 크게 변화한다. 도 5에는, CIELAB의  $a^*b^*$  평면에 종래의 토너와 착색력이 높은 토너의 색상 프로파일을 도시하였다. 실선이 종래의 토너, 점선이 착색력이 높은 토너이며, 착색력이 높은 토너로 도 3에 있어서의 b 지점을 넘어, a' 지점까지 현상하였을 때의 색상의 프로파일이다. a' 지점에까지 이르면, 도 5의  $a^*\times c^*$ 축으로 곡선이 휘어져 색상이 변화한다. 명도의 저하도 동시에 일어나게 된다. 그로 인해, 화상 농도가 포화하는 최저량의 토너량으로 포화 화상 농도를 출력하면 된다. 그러나, 단위면적당 질량  $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ ,  $V_{cont}=250V$ 에서 포화하는 고착색력의 토너를 현상하는 시스템을 생각하면, 도 1의 곡선 B로 표시되는 바와 같이, 종래의 절반분의  $V_{cont}(=250V)$ 로 계조를 형성하여야 하므로, 전위의 변동에 대한 농도 변동이 커져, 화상의 안정성에 있어서 문제가 남는다. 단위면적당 질량을 반감시킨 상태로, 종래의 토너와 동등한  $V_{cont}(=500V)$ 에서 계조를 얻는, 즉 도 4의 곡선 C(파선)를 횡축 방향으로 확대한 곡선 A'(점선)로 하여, γ 특성을 종래의 토너와 같은 완만한 기울기로 할 수 있으면, 착색력이 높은 토너가 과잉으로 존재함으로써 야기되는 색상의 변화를 억제하고, 동시에 전위 변동에 대한 색상의 안정성을 향상시킬 수 있다. 그를 위해서는, 종래의 토너의 절반분의 토너량으로 종래의 토너와 동등한 콘트라스트 전위  $V_{cont}(=500V)$ 를 메우기 위해, 토너의 대전량을 올리는 것이 필요해진다. 본 발명의 착색력을 올린 토너를 사용하여, 단위면적당 질량  $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ ,  $V_{cont}=500V$ 의 콘트라스트 전위에서, 포화 화상 농도를 얻기 위해서는, 마찰 대전량을 종래의 토너의 2배인, 포화 대전량이  $-80\text{mC/kg}$ 인 토너로서 현상하면, 종래의 토너와 마찬가지의 γ 특성으로 계조를 형성하는 것이 가능해진다. 상술한 바와 같이, 착색력을 올린 토너에서, 단위면적당 질량을 감소시키면서, 높은 계조성을 유지하고, 농도 변동을 억제하기 위해서는, 높은 마찰 대전량의 토너로서, 효율적으로 현상하는 것이 필요하게 된다.

- [0062] 또한, 토너는, 토너와 자성 캐리어를 사용하여 2성분법에 의해 측정한 토너의 마찰 대전량의 절대값이  $50\text{mC/kg}$  일 때의, 원심 분리법에 의한 자성 캐리어와의 부착력(F50)이  $11\text{nN}$  이상  $16\text{nN}$  이하인 것이 바람직하다.
- [0063] 부착력이 상기의 범위 내에 있는 경우에는, 캐리어에 대한 토너의 이형성이 적합한 것으로 되어, 토너 비산의 발생을 양호하게 억제할 수 있고, 또한 높은 현상 효율이나 전사 효율을 얻을 수 있다.
- [0064] 상기 부착력(F50)을 상기 범위로 조정하기 위해서는, 토너로서는, 토너 입자의 원형도를 조정하거나, 외침체의 종류, 표면 처리제의 종류, 입경, 외침체에 의한 토너 입자의 괴복률을 제어하는 등의 방법이 있다. 또한, 캐리어측에서의 조정 방법에 관해서는 후술한다.
- [0065] 또한, 본 발명의 2성분계 현상제에 사용되는 자성 캐리어(이하, 간단히 본 발명의 자성 캐리어 또는 자성 캐리어라고도 함)는, 토너와 혼합하여 측정하였을 때의 토너의 마찰 대전량이 소정의 범위로 되는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 적어도 자성 성분과 수지 성분을 함유하는 자성 캐리어를 사용하는 것이 바람직하다. 토너에 대한 부착력을 작게 할 수 있다고 하는 관점에서, 다공질 자성 코어 입자의 구멍에 수지를 함유하는 수지 함유 자성 입자를 함유하는 자성 캐리어는, 상기 다공질 자성 코어 입자의 밀집 겉보기 밀도(packed bulk density)를  $\rho_1(\text{g}/\text{cm}^3)$ , 진밀도(true density)를  $\rho_2(\text{g}/\text{cm}^3)$ 로 하였을 때에,  $\rho_1$ 이  $0.80$  이상  $2.40$  이하, 또한  $\rho_1/\rho_2$ 가  $0.20$  이상  $0.42$  이하이며, 상기 다공질 자성 코어 입자의 비저항이  $1.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  이상  $5.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  이하인 것이 바람직하다. 또한, 특히, 상기의 자성 캐리어는, 체적 분포 기준의 50% 입경을 D50으로 하였을 때 D50- $5\mu\text{m}$  이상 D50+ $5\mu\text{m}$  이하의 입경을 갖는 자성 캐리어의 평균 파괴 강도를 P1(MPa)로 하고, 입경  $10\mu\text{m}$  이상  $20\mu\text{m}$  미만의 입경을 갖는 자성 캐리어의 평균 파괴 강도를 P2(MPa)로 하였을 때에, P2/P1이  $0.50$  이상  $1.10$  이하인 것이 바람직하다.
- [0066] 상기 다공질 자성 코어 입자의 밀집 겉보기 밀도를  $\rho_1$ 로 하였을 때에,  $\rho_1$ 이  $0.80\text{g}/\text{cm}^3$  이상  $2.40\text{g}/\text{cm}^3$  이하로 함으로써 감광 드럼에의 자성 캐리어의 부착 방지와 정전 잠상의 도트 재현성의 향상을 달성할 수 있다.  $\rho_1$ 을 상기 범위로 한 경우에는, 감광 드럼에의 자성 캐리어의 부착을 억제하면서, 도트 재현성을 향상시킬 수 있다. 본 발명의 토너는, 착색력이 높기 때문에, 도트의 붕괴나, 토너의 비산이 눈에 띄기 쉬워지므로, 도트 재현성을 향상시켜 두는 것이 바람직하다.
- [0067] 또한, 동시에 상기 다공질 자성 코어 입자의 밀집 겉보기 밀도를  $\rho_1(\text{g}/\text{cm}^3)$ , 진밀도를  $\rho_2(\text{g}/\text{cm}^3)$ 로 하였을 때

예,  $\rho_1 / \rho_2$ 를 0.20 이상 0.42 이하로 함으로써, 감광 드럼에의 자성 캐리어의 부착을 억제하면서, 화상 면적이 넓은 화상(예를 들면, 화상 면적률 50%)을, 상온 저습(예를 들면, 23°C/5RH%) 환경하에서 10만매를 인쇄한 경우에도, 화상 농도의 저하를 방지할 수 있다.

[0068] 또한, 상기 다공질 자성 코어 입자의 비저항을  $1.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  이상  $5.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  이하로 함으로써, 솔리드 화상(solid image)의 후단부의 농도 저하를 방지할 수 있다.

[0069] 이 이유를 본 발명자들은 이하와 같이 추정하고 있다.

[0070] 토너로 현상될 때에 자성 캐리어에는, 토너와 역극성의 카운터 전하가 남는다. 이 전하는 감광 드럼 상에 현상된 토너를 되돌리기 때문에, 그 부분의 농도를 저하시키게 된다. 그러나, 다공질 자성 코어 입자의 비저항을 상기의 범위 내로 함으로써, 전하의 누설을 억제하면서, 자성 캐리어에 남은 카운터 전하를, 자성 캐리어의 자성 성분을 통해 현상 슬리브에 배출하는 것이 가능해진다. 이로 인해, 토너를 감광 드럼에 되돌리는 힘이 약해져, 솔리드 화상의 후단부에서도 화상 농도의 저하가 억제된다.

[0071] 다음에, 상기 밀집 겉보기 밀도, 진밀도, 비저항 등을 상기 범위로 조정하는 구체적 방법에 대하여 설명한다. 자성 코어 입자에 포함되는 자성 성분의 원소의 종류나, 다공질 자성 코어 입자의 결정 직경, 구멍 직경, 구멍 직경 분포, 구멍 비율 등을 컨트롤함으로써, 상기 밀집 겉보기 밀도, 진밀도, 비저항을 상기 범위로 조정할 수 있다.

[0072] 예를 들면, 이하의 (1) 내지 (4)의 방법을 사용하는 것이 가능하다.

(1) 자성 성분의 소성시의 온도를 조정함으로써, 결정의 성장 속도를 컨트롤한다.

(2) 발포제나 유기 미립자의 구멍 형성제를 자성 성분에 첨가하고, 구멍을 생기게 한다.

(3) 발포제의 종류·양, 소성 시간을 컨트롤함으로써, 구멍 직경·구멍 직경 분포·구멍 비율을 조정한다.

[0076] (4) 구멍 형성제의 직경·직경 분포·양, 소성 시간을 컨트롤하여, 구멍 직경·구멍 직경 분포·구멍 비율을 조정한다.

[0077] 상기 발포제로서는, 60 내지 180°C에서 기화 또는 분해함에 따라, 기체를 발생시키는 물질이면, 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, 이하의 것을 들 수 있다. 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스디메틸발레로니트릴, 아조비스시클로헥산카르보니트릴과 같은 발포성의 아조계 중합 개시제; 나트륨, 칼륨, 칼슘과 같은 금속의 탄산수소염; 탄산수소암모늄, 탄산암모늄, 탄산칼슘, 질산암모늄염, 아지드 화합물, 4,4'-옥시비스(벤젠술포히드라지드), 알릴비스(술포히드라지드), 디아미노벤젠.

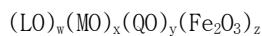
[0078] 상기 유기 미립자로서는, 예를 들면 왁스; 폴리스티렌, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지와 같은 열가소성 수지; 폐놀 수지, 폴리에스테르 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 실리콘 수지와 같은 열경화성 수지를 들 수 있다. 이들을 미립자화하여 사용한다. 미립자화하는 방법으로서는, 공지의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 분쇄 공정에서 원하는 입경으로까지 분쇄한다. 분쇄 공정에서는 크러셔, 해머 밀, 페더 밀과 같은 분쇄기로 조 분쇄하고, 또한 가와사끼 쥬고교사제의 크립트론 시스템, 낫신 엔지니어링사제의 슈퍼 로터, 터보 고교사제의 터보·밀(RSS 로터/SNNB 라이너), 에어 제트 방식에 의한 미분쇄기로 미분쇄하는 방법을 들 수 있다.

[0079] 또한, 분쇄 후에 분급하고, 미립자의 입도 분포를 조정하여도 된다. 분급 장치로서는, 예를 들면 관성 분급 방식의 엘보우 제트(낫떼쓰 고교사제), 원심력 분급 방식의 터보플렉스(호소까와 마이크론사제)와 같은 분급기나 체분기를 들 수 있다.

[0080] 이들 사용하는 미립자의 직경·직경 분포·양에 의해 자성 성분의 구멍의 직경·직경 분포·중공률을 조정할 수 있다.

[0081] 또한 자성 성분의 재질로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 1) 표면이 산화된 철분 또는 표면이 산화되지 않은 철분, 2) 리튬, 칼슘, 마그네슘, 니켈, 구리, 아연, 코발트, 망간, 크롬 및 희토류 원소와 같은 금속 입자, 3) 철, 리튬, 칼슘, 마그네슘, 니켈, 구리, 아연, 코발트, 망간, 크롬 및 희토류 원소와 같은 금속의 합금 입자 또는 이들 원소를 포함하는 산화물 입자, 4) 마그네타이트 입자 또는 페라이트 입자.

[0082] 상기 페라이트 입자란 다음 화학식으로 표시되는 소결체이다.



- [0084] [식 중,  $w+x+y+z=100mol\%$ (여기서, w, x, y는 0이어도 되지만, 모두가 0으로 되는 경우는 없음)이고, L, M, Q는 각각 Ni, Cu, Zn, Li, Mg, Mn, Sr, Ca, Ba의 금속 원자이다.]
- [0085] 예를 들면, 자성의 Li계 페라이트, Mn-Zn계 페라이트, Mn-Mg계 페라이트, MnMgSr계 페라이트, Cu-Zn계 페라이트, Ni-Zn계 페라이트, Ba계 페라이트, Mn계 페라이트를 들 수 있다. 이들 중, 결정의 성장 속도의 컨트롤이 용이하다고 하는 관점에서, Mn 원소를 함유하는, Mn계 페라이트 또는 Mn-Mg계 페라이트가 바람직하다.
- [0086] 상기 다공질 자성 코어 입자의 비저항은, 자성 재료의 종류 이외에, 자성 캐리어의 자성 성분을 불활성 가스 중에서 열처리를 행해 자성 성분의 표면을 환원하여 조절하는 방법이 있다. 예를 들면, 불활성 가스(예를 들면 질소) 분위기하에서, 600°C 이상 1000°C 이하에서 열처리를 행하는 방법이 적절하게 사용된다.
- [0087] 상기 자성 캐리어에 있어서, 체적 분포 기준의 50% 입경을 D50으로 하였을 때 D50-5 $\mu m$  이상 D50+5 $\mu m$  이하의 입경을 갖는 자성 캐리어의 평균 파괴 강도를 P1(MPa)로 하고, 입경 10 $\mu m$  이상 20 $\mu m$  미만의 입경을 갖는 자성 캐리어의 평균 파괴 강도를 P2(MPa)로 하였을 때에, P2/P1이 0.50 이상 1.10 이하인 것이 바람직하다. P2/P1이 상기 범위인 경우, 장기 사용시의 감광 드럼 흠집의 발생을 양호하게 억제하고, 흐려짐의 발생을 양호하게 방지 할 수 있다. P2/P1은 0.70 이상 1.10 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0088] 이 이유를 본 발명자들은 이하와 같다고 추정하고 있다.
- [0089] 입경이 10 $\mu m$  이상 20 $\mu m$  미만인 자성 캐리어는, 체적 분포 기준의 50% 입경 근방의 입경을 갖는 자성 캐리어에 비해, 다공질 자성 코어 입자 내부의 수지의 함유량이 적어지기 쉬운 경향이 있다. 수지의 함유량이 적은 수지 함유 자성 입자를 함유하는 자성 캐리어는, 강도가 낮아지기 쉬워, 현상기 내에서의 교반시나 현상 슬리브 상의 규제 부재에서 자성 캐리어에 걸리는 스트레스에 의해 파괴되어, 미세 입자로 되기 쉽다. 그리고 파괴에 의해 미세한 자성 성분이 발생한 경우에는, 이들 입자는 진비중이 높고 단단하기 때문에, 감광 드럼 상으로 옮겨가면 감광 드럼의 클리닝시에 감광 드럼 표충을 미끄럼 마찰하여, 흠집을 일으키는 원인으로 되기 쉽다. 그 결과, 솔리드 화상에 흰 줄무늬가 발생하는 원인으로 된다.
- [0090] 이로 인해, 특히 10 $\mu m$  이상 20 $\mu m$  미만의 자성 캐리어에 있어서, 수지 성분을 상기 다공질 자성 코어 입자의 내부에 확실히 함유시켜, P2/P1이 0.50 이상으로 되도록 하는 것이 필요하다. 또한, P2/P1이 상기 범위 내이면, 토너로의 대전 부여 성능도 균일하게 되어, 양호한 마찰 대전 성능을 얻을 수 있다.
- [0091] P2/P1을 0.50 이상 1.10 이하로 조정하기 위해서는, 다공질 자성 코어 입자의 구멍과 함유시키는 수지 성분의 조성, 및 수지의 함유 공정을 전트롤하여, 수지 성분을 균일하게 함유시킴으로써 달성할 수 있다.
- [0092] 수지 성분을 균일하게 함유시키기 위해, 함유시키는 수지 성분 용액의 점도(25°C)를 0.6Pa·s 이상 100Pa·s 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 수지 성분 용액의 점도가 상기 범위 내이면, 구멍에의 수지 성분의 침투가 균일하고 또한 충분히 행하고, 또한 자성 성분에 수지가 확실히 부착하여, 양호한 함유 상태가 얻어진다.
- [0093] 상기 다공질 자성 코어 입자 내부에 함유시키는 수지 성분으로서는, 자성 캐리어의 자성 성분에 대한 습윤성이 높은 것이면, 특별히 제한되지 않고, 열가소성 수지 또는 열경화성 수지 중 어느 수지를 사용하여도 상관없다.
- [0094] 열가소성 수지로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트나 스티렌-아크릴산 공중합체와 같은 아크릴 수지, 스티렌-부타디엔 공중합체, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체, 폴리염화비닐, 폴리아세트산 비닐, 폴리불화비닐리덴 수지, 플루오로카본 수지, 퍼플루오로카본 수지, 용제 가용성 퍼플루오로카본 수지, 폴리비닐피롤리돈, 석유 수지, 노볼락 수지, 포화 알킬폴리에스테르 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아크릴레이트와 같은 방향족 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르솔폰 수지, 폴리솔폰 수지, 폴리페닐렌설파이드 수지, 폴리에테르케톤 수지.
- [0095] 열경화성 수지로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 폐놀 수지, 변성 폐놀 수지, 말레인 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 무수 말레산과 테레프탈산과 다가 알코올의 중축합에 의해 얻어지는 불포화 폴리에스테르, 요소 수지, 멜라민 수지, 요소-멜라민 수지, 크실렌 수지, 틀루엔 수지, 구아나민 수지, 멜라민-구아나민 수지, 아세토구아나민 수지, 글립탈 수지, 푸란 수지, 실리콘 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리우레탄 수지.
- [0096] 또한, 이들 수지를 변성한 수지이어도 된다. 그 중에서도 폴리불화비닐리덴 수지, 플루오로카본 수지, 퍼플루오로카본 수지 또는 용제 가용성 퍼플루오로카본 수지와 같은 불소 함유계 수지, 아크릴 변성 실리콘 수지 혹은

실리콘 수지는, 자성 캐리어의 자성 성분에 대한 습윤성이 높아 바람직하다.

[0097] 보다 구체적으로는, 실리콘 수지는, 종래부터 알려져 있는 실리콘 수지가 사용 가능하다. 오르가노실록산 결합만으로 이루어지는 스트레이트 실리콘 수지 및 알키드, 폴리에스테르, 에폭시, 우레탄 등으로 변성한 실리콘 수지를 들 수 있다.

[0098] 예를 들면, 시판품인 스트레이트 실리콘 수지로서는, 신에쓰 가가꾸사제의 KR271, KR255, KR152, 도레이 다우코닝사제의 SR2400, SR2405 등을 들 수 있다. 시판품인 변성 실리콘 수지로서는 신에쓰 가가꾸사제의 KR206(알키드 변성), KR5208(아크릴 변성), ES1001N(에폭시 변성), KR305(우레탄 변성), 도레이 다우코닝사제의 SR2115(에폭시 변성), SR2110(알키드 변성)을 들 수 있다.

[0099] 상기 다공질 자성 코어 입자의 내부에 수지 성분을 함유시키는 방법으로서는, 수지 성분을 용제에 희석하고, 상기 자성 캐리어의 자성 성분에 첨가하는 것이 일반적이다. 여기에 사용되는 용제는, 각 수지 성분을 용해할 수 있는 것이면 된다. 유기 용제에 가용인 수지인 경우에는, 유기 용제로서 틀루엔, 크실렌, 셀로솔브부틸아세테이트, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메탄올 등을 들 수 있고, 수용성의 수지 성분 또는 에멀전 타입의 수지 성분인 경우에는, 물을 사용하면 된다. 상기 다공질 자성 코어 입자의 내부에, 용제로 희석된 수지 성분을 첨가시키는 방법으로서는, 침지법, 스프레이법, 브러시 도포법, 유동상, 및 혼련법과 같은 도포 방법에 의해 수지 성분을 함침시키고, 그 후 용제를 휘발시키는 방법을 들 수 있다.

[0100] 또한, 본 발명의 자성 캐리어는, 상기 다공질 자성 코어 입자의 내부에 함유시키는 수지 성분과는 별도로, 자성 캐리어 표면을 피복하는 수지 성분을 더 갖고 있어도 된다. 그 경우, 자성 코어 입자의 내부에 함유시키는 수지 성분과, 자성 캐리어 표면을 피복하는 수지 성분은 동일하여도 되고, 상이하여도 된다. 자성 캐리어 표면을 피막하는 수지 성분으로서 아크릴 수지를 사용하는 것이 자성 캐리어의 내구 성능을 높일 수 있기 때문에, 보다 바람직하다.

[0101] 상기 자성 캐리어의 체적 분포 기준의 50% 입경(D50)은  $20\mu\text{m}$  이상  $70\mu\text{m}$  이하인 것이, 토너에의 마찰 대전성과 화상 영역에의 캐리어 부착과 흐려짐 방지의 관점에서 바람직하다.

[0102] 자성 캐리어의 50% 입경(D50)은, 풍력 분급이나 체 분급을 행함으로써, 상기의 범위로 조정할 수 있다.

[0103] 토너는, 화상 처리 해상도  $512 \times 512$ 화소(1화소당  $0.37\mu\text{m} \times 0.37\mu\text{m}$ )의 플로우식 입자상 측정 장치에 의해 계측된 원 상당 직경(개수 기준)  $2.0\mu\text{m}$  이상의 토너의 평균 원형도가 0.945 이상 0.970 이하인 것이 바람직하다. 토너의 평균 원형도가 상기 범위 내에 있는 경우에는, 토너와 자성 캐리어의 접촉이 양호한 것으로 되어, 양호한 현상성이 얻어지고, 또한 토너 입자 표면에의 외첨제의 매립도 억제된다. 또한, 상기 범위 내이면, 클리닝성도 양호해진다.

[0104] 토너의 평균 원형도를 조정하는 수단으로서는 특별히 한정되지 않지만, 상기 평균 원형도를 상기 범위로 조정하기 위해서는, 예를 들면 기계적 충격법에 의해 분쇄 토너 입자를 구형화하는 방법, 디스크 또는 다유체 노즐을 사용하여 용융 혼합물을 공기 중에 분무화하여 구 형상 토너 입자를 얻는 방법 등 여러가지의 방법을 채용할 수 있다.

[0105] 상기 중 기계적 충격법에 의해 토너 입자를 얻은 경우에는, 토너 입자 표면의 왁스량의 제어를 간편하게 행하는 것이 가능하다. 또한, 토너 입자의 표면 형상의 제어도 간편하게 행하는 것이 가능하기 때문에, 보다 바람직하다. 토너 입자 표면의 왁스량의 조정은 원재료의 물성, 특히 수지의 점탄성을 제어하거나, 제조 조건, 특히 용융 혼련 조건이나 중합 조건을 제어하거나 함으로써 행할 수 있지만, 원하는 물성이 얻어지면 특별히 한정되지 않는다. 기계식 분쇄기로서는, 예를 들면 나라 기까이 세이사꾸쇼제의 하이브리다이저, 가와사끼 쥬고교사제의 크립트론 시스템, 낫신 엔지니어링사제의 슈퍼 로터 등을 예시할 수 있다.

[0106] 그 중에서도 토너 입자 표면의 왁스량이 적당하고, 또한 평균 원형도가 0.945 내지 0.970인 토너를 양호하게 얻기 위해서는, 도 8에 기재된 장치를 사용하는 것이 바람직하다. 이 장치를 사용함으로써, 우수한 정착성과 전사성을 높은 차원에서 달성할 수 있는 토너를 얻을 수 있다.

[0107] 도 8은 본 발명의 토너의 제조에 바람직하게 사용되는 표면 개질 장치의 구성의 일례를 도시하는 모식적 단면도이고, 도 9는 도 8의 표면 개질 장치가 갖는 분산 로터의 구성을 도시하는 모식적 평면도이다. 이것은 발생하는 미분을 계 밖으로 배출하면서, 기계적 충격력을 부여함으로써, 원하는 형상, 성능을 얻는 것이다. 통상, 기계적으로 구형화 처리하는 경우에는 분쇄시에 생기는, 상당히 작은 미분이 다시 응집함으로써 형상이 유통불통해지기 때문에, 발생하는 미분을 계 밖으로 배출하면서 행하지 않으면 안되며, 원하는 구형도로 하기 위해서는

필요 이상으로 기계적 충격력이 필요해진다. 그 결과, 여분의 열량을 주어 토너 표면의 왁스량이 많아지게 되는 폐해가 발생한다. 또한, 지극히 작은 미분은 캐리어에의 스펜트(spent)를 악화시키는 큰 원인으로 된다. 이에 비해, 도 8 및 도 9의 장치에 있어서는, 기계적 충격력을 가하고 있는 동일 기류를 멈추지 않고 분급하기 때문에, 재응집시키지 않고 효율적으로 계 밖으로 배출할 수 있다.

[0108] 더욱 상세하게 설명하면, 도 8에 도시하는 표면 개질 장치는, 케이싱, 냉각수 또는 부동액을 통과할 수 있는 채킷(도시하지 않음), 케이싱 내에 있어서 중심 회전축에 설치된, 상면에 각형의 디스크 또는 원통형의 핀(40)을 복수개 갖고, 고속으로 회전하는 원반 형상의 회전체인 표면 개질 수단으로서의 분산 로터(36), 분산 로터(36)의 외주에 일정 간격을 유지하여 배치된, 표면에 다수의 홈이 형성되어 있는 라이너(34)(또한, 라이너 표면 상의 홈은 없어도 상관없음), 표면 개질된 원료를 소정 입경으로 분급하기 위한 수단인 분급 로터(31), 냉풍을 도입하기 위한 냉풍 도입구(35), 피처리 원료를 도입하기 위한 원료 공급구(33), 표면 개질 시간을 자유롭게 조정 가능해지도록 개폐 가능하게 설치된 배출 벨브(38), 처리 후의 분체를 배출하기 위한 제품 배출구(37), 분급 로터(31)와 분산 로터(36)-라이너(34) 사이의 공간을, 분급 로터(31)에 도입되기 전의 제1 공간(41)과, 분급 로터(31)에 의해 미분을 분급 제거한 입자를 표면 처리 수단에 도입하기 위한 제2 공간(42)으로 구획하는 안내 수단인 원통형의 가이드 링(39)으로 구성되어 있다. 분산 로터(36)와 라이너(34)의 간극 부분이 표면 개질 존이며, 분급 로터(31) 및 그 주변 부분이 분급 존이다.

[0109] 이상과 같은 구성의 표면 개질 장치는, 배출 벨브(38)를 닫은 상태에서 원료 공급구(33)로부터 미분쇄품을 투입하면, 투입된 미분쇄품은, 우선 블로어(도시하지 않음)에 의해 흡인되어, 분급 로터(31)에서 분급된다. 그 때, 분급된 소정 입경 이하의 미분은 장치 밖으로 연속적으로 배출 제거되고, 소정 입경 이상의 조 분말은 원심력에 의해 가이드 링(39)의 내주(제2 공간(42))를 따르면서 분산 로터(36)에 의해 발생하는 순환류에 의해 표면 개질 존으로 유도된다.

[0110] 표면 개질 존으로 유도된 원료는, 분산 로터(36)와 라이너(34) 사이에서 기계식 충격력을 받아 표면 개질 처리된다. 표면 개질된 표면 개질 입자는, 장치 내를 통과하는 냉풍에 실려, 가이드 링(39)의 외주(제1 공간(41))를 따르면서 분급 존으로 유도된다. 이 때 발생한 미분은, 분급 로터(31)에 의해 다시 장치 밖으로 배출되고, 조 분말은 순환류에 실려 다시 표면 개질 존으로 복귀되어, 반복하여 표면 개질 작용을 받는다. 일정 시간 경과 후, 배출 벨브(38)을 열고, 제품 배출구(37)로부터 표면 개질 입자를 회수한다.

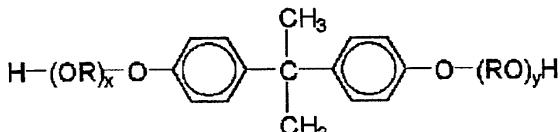
[0111] 본 발명자들이 검토한 결과, 상기 표면 개질 장치를 사용한 표면 개질 처리의 공정에 있어서, 원료 공급구(33)로부터의 미분쇄품의 투입으로부터 배출 벨브 개방까지의 시간(사이클 타임)과 분산 로터의 회전수가, 토너의 평균 원형도와 토너 입자 표면의 왁스량을 컨트롤하는 측면에서 중요한 것을 알 수 있었다. 평균 원형도를 올리기 위해서는, 사이클 타임을 길게 하거나, 분산 로터의 주속을 올리는 것이 효과적이다. 또한 토너의 투과율을 낮게 억제하고자 한다면, 반대로 사이클 타임을 짧게 하거나, 주속을 내리는 것이 유효하다. 그 중에서도 특히 분산 로터의 주속이 어느 일정 이상으로 되지 않으면, 토너를 효율적으로 구형화할 수 없으므로, 사이클 타임을 길게 하여 구형화해야만 하여, 필요 이상으로 토너의 투과율을 높게 하게 되는 경우가 있다. 상기 투과율을 소정 이하로 억제하면서 토너의 원형도를 향상시켜, 토너의 평균 원형도 및 상기 투과율을 상기 범위로 하기 위해서는, 분산 로터의 주속은  $1.2 \times 10^5 \text{ mm/s}$  이상이고, 사이클 타임은 5 내지 60초인 것이 유효하다.

[0112] 본 발명의 2성분계 현상제는, 보급용 현상제를 현상기에 보급하면서 현상하고, 현상기 내부에서 과잉으로 된 자성 캐리어를 현상기로부터 배출하는 2성분 현상 방법에 사용하는 보급용 현상제로서도 사용할 수 있다. 이와 같은 구성으로 함으로써, 현상기 내의 2성분 현상제의 성능을 유지할 수 있다. 보급용 현상제로서 사용하는 경우에는, 상기 자성 캐리어 1질량부에 대하여 상기 토너를 2질량부 이상 50질량부 이하의 질량비로 한다. 상기 보급용 현상제를 사용함으로써, 장기에 걸쳐, 안정되게 현상기 내의 2성분 현상제의 성능을 유지할 수 있다. 그 결과, 토너의 대전성의 변동이 적고, 도트 재현성도 양호하고, 흐려짐이 적은 화상을 얻을 수 있다. 본 발명의 토너와 같은, 1입자당의 착색력이 높은 토너를 사용한 현상제로 화상 형성하는 경우, 통상보다도 흐려짐이 눈에 띄이기 쉬워지기 때문에, 상술한 바와 같이 흐려짐이 적은 화상을 얻을 수 있는 것은 유리하다. 또한, 본 발명과 같은 착색력이 높은 토너를 사용한 현상제의 경우, 저소비량에서의 현상으로 되기 때문에, 종래의 토너를 사용한 현상제보다도, 토너 및 캐리어에 걸리는 스트레스가 커질 것이 예상된다. 스트레스를 받은 캐리어는, 대전 부여능이 초기의 상태에 비해 저하되어 있는 경우가 많아, 내구성이 악화되는 경우가 있다. 따라서, 본 발명에 있어서는, 보급용 현상제로부터 새로운 토너와 함께 대전 부여능이 높은 새로운 캐리어를 끊임 없이 공급함으로써, 본 발명의 2성분 현상제의 내구성을 향상시켜, 장기 사용한 경우에서도 보다 안정된 화상 출력이 얻어지게 된다.

- [0113] 또한, 상기와 같은 보급용 현상제를 사용하는 화상 형성 장치에 있어서는, 보급된 보급용 현상제에 함유되는 자성 캐리어에 의해 증량한 자성 캐리어는, 용량의 증가분이 현상기로부터 오버 플로우하여, 현상제 회수 오거에 취득되고, 보급용 현상제 용기 혹은 다른 회수 용기에 반송되어, 배출된다.
- [0114] 또한, 상기 현상기에 최초로 충전되는 2성분 현상제(이하, 스타트용 현상제라고도 함) 및 상기 보급용 현상제에 사용하는, 본 발명의 토너 및 본 발명의 자성 캐리어는 각각 동일하여도 되고 상이하여도 된다.
- [0115] 또한, 본 발명의 화상 형성 방법은, 상 담지체를 대전시키는 대전 공정; 상기 대전 공정에서 대전된 상 담지체 상에 정전 잡상을 형성하는 정전 잡상 형성 공정; 상기 상 담지체 상에 형성된 정전 잡상을, 본 발명의 2성분 현상제를 사용하여 현상하여 토너 화상을 형성하는 현상 공정; 상기 상 담지체 상의 토너 화상을, 중간 전사체를 통하여 또는 통하지 않고 전사재에 전사하는 전사 공정; 및 상기 토너 화상을 전사재에 정착하는 정착 공정을 갖는 화상 형성 방법이며, 상기 전사재에 형성되는 미정착의 토너 화상에 있어서, 단색 솔리드 화상(solid image) 부분(화상 농도 1.5)의 상기 토너의 단위면적당 질량이  $0.10\text{mg/cm}^2$  이상  $0.50\text{mg/cm}^2$  이하의 범위인 것을 특징으로 한다. 상기 전사재에 형성되는 미정착의 토너 화상에 있어서, 단색 솔리드 화상 부분의 상기 토너의 단위면적당 질량이  $0.10\text{mg/cm}^2$  이상  $0.35\text{mg/cm}^2$  이하의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0116] 상기 토너의 단위면적당 질량이  $0.10\text{mg/cm}^2$  미만에서는, 토너 1입자당의 착색력이 올라가도, 토너 입자수가 부족하여, 기록지의 질의 영향을 받아, 농도가 오르지 않는 경우가 있다. 또한, 상기 토너의 단위면적당 질량이  $0.50\text{mg/cm}^2$ 를 초과하면, 토너의 단차가 눈에 띄게 된다. 또한, 전사·정착시의 먼지가 눈에 띄게 되는 경우도 있다.
- [0117] 본 발명의 토너는, 혼탁 중합법, 유화 응집법, 회합 중합법 또는 혼련 분쇄법에 의해 얻을 수 있고, 그 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0118] 본 발명의 토너의 중량 평균 입경은  $4.0\mu\text{m}$  이상  $8.0\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고,  $4.0\mu\text{m}$  이상  $7.0\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하고,  $4.5\mu\text{m}$  이상  $6.5\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하다. 토너의 중량 평균 입경이 상기 범위 내이면, 도트의 재현성이나 전사 효율을 충분히 높일 수 있다. 토너의 중량 평균 입경은, 제조시에 있어서의 토너 입자의 분급이나, 분급품의 혼합에 의해 조정할 수 있다.
- [0119] 본 발명의 토너를 구성하는 토너 입자에 사용되는 결착 수지는, 폴리에스테르 유닛을 갖는 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 「폴리에스테르 유닛」이란, 폴리에스테르로부터 유래하는 부분을 나타낸다.
- [0120] 상기 폴리에스테르 유닛은 에스테르계 단량체를 축중합시킴으로써 형성된다. 에스테르계 단량체로서는, 다가 알코올 성분, 및 다가 카르복실산, 다가 카르복실산 무수물, 또는 2 이상의 카르복실기를 갖는 다가 카르복실산 에스테르와 같은 카르복실산 성분을 들 수 있다.
- [0121] 다가 알코올 성분 중 2가 알코올 성분으로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 폴리옥시프로필렌(2.2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌(3.3)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시에틸렌(2.0)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌(2.0)-폴리옥시에틸렌(2.0)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판과 같은 비스페놀 A의 알킬렌옥시드 부가물; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-부텐디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 디프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 비스페놀 A, 수소 첨가 비스페놀 A.
- [0122] 다가 알코올 성분 중 3가 이상의 알코올 성분으로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 소르비톨, 1,2,3,6-헥산테트롤, 1,4-소르비탄, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,5-펜탄트리올, 글리세롤, 2-메틸프로판트리올, 2-메틸-1,2,4-부탄트리올, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 1,3,5-트리히드록시메틸벤젠.
- [0123] 폴리에스테르 유닛을 구성하는 카르복실산 성분으로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산과 같은 방향족 디카르복실산류 또는 그의 무수물; 숙신산, 아디프산, 세박산 및 아젤라산과 같은 알킬디카르복실산류 또는 그의 무수물; 탄소수 6 내지 12의 알킬기로 치환된 숙신산 또는 그의 무수물; 푸마르산, 말레산 및 시트라콘산과 같은 불포화 디카르복실산류 또는 그의 무수물.
- [0124] 상기 폴리에스테르 유닛을 갖는 수지의 바람직한 예로서는, 하기 화학식으로 표시되는 구조로 대표되는 비스페놀 유도체를 알코올 성분으로 하고, 2가 이상의 카르복실산 또는 그의 산무수물, 또는 그의 저급 알킬에스테르

를 포함하는 카르복실산 성분(예를 들면, 푸마르산, 말레산, 무수 말레산, 프탈산, 테레프탈산, 도데세닐숙신산, 트리멜리트산, 피로멜리트산)을 카르복실산 성분으로 하여, 이들을 축중합시킴으로써 얻어지는 폴리에스테르 수지를 들 수 있다. 상기 폴리에스테르 수지는, 양호한 대전 특성을 갖기 때문에, 본 발명에 있어서 바람직하다.

[0125] [화학식 1]



[0126]

[식 중, R은 에틸렌기 또는 프로필렌기이고, x 및 y는 각각 1 이상의 정수이며, 또한 x+y의 평균값은 2 내지 10이다.]

[0128]

또한, 상기 폴리에스테르 유닛을 갖는 수지의 바람직한 예에는, 가교 구조를 갖는 폴리에스테르 수지가 포함된다. 가교 구조를 갖는 폴리에스테르 수지는, 다가 알코올과, 3가 이상의 다가 카르복실산을 포함하는 카르복실산 성분을 축중합 반응시킴으로써 얻어진다. 이 3가 이상의 다가 카르복실산 성분의 예로서는, 1,2,4-벤젠티리카르복실산, 1,2,5-벤젠티리카르복실산, 1,2,4-나프탈렌트리카르복실산, 2,5,7-나프탈렌트리카르복실산, 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실산, 및 이들의 산 무수물이나 에스테르 화합물을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 축중합되는 에스테르계 단량체에 포함되는 3가 이상의 다가 카르복실산 성분의 함유량은, 전체 단량체 기준으로 0.1 내지 1.9mol%인 것이 바람직하다.

[0129]

또한, 상기 폴리에스테르 유닛을 갖는 수지의 바람직한 예로서는, (a) 폴리에스테르 유닛과 비닐계 중합체 유닛이 화학적으로 결합되어 있는 하이브리드 수지, (b) 하이브리드 수지와 비닐계 중합체의 혼합물, (c) 폴리에스테르 수지와 비닐계 중합체의 혼합물, (d) 하이브리드 수지와 폴리에스테르 수지의 혼합물, (e) 폴리에스테르 수지와 하이브리드 수지와 비닐계 중합체의 혼합물을 들 수 있다.

[0130]

상기 하이브리드 수지는, 예를 들면 폴리에스테르 유닛과, 아크릴산 에스테르 혹은 메타크릴산 에스테르와 같은 카르복실산 에스테르기를 갖는 단량체 성분을 중합하여 얻어지는 비닐계 중합체 유닛이, 에스테르 교환 반응하여 결합함으로써 형성되는 것이다.

[0131]

상기 하이브리드 수지로서는, 비닐계 중합체를 줄기 중합체, 폴리에스테르 유닛을 가지 중합체로 한 그래프트 공중합체 혹은 블록 공중합체가 바람직하다.

[0132]

또한, 상기 비닐계 중합체 유닛이란, 비닐계 중합체로부터 유래하는 부분을 나타낸다.

[0133]

상기 비닐계 중합체 유닛 또는 비닐계 중합체는, 비닐계 단량체를 중합시킴으로써 얻어진다.

[0134]

비닐계 단량체로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 스티렌계 단량체, 아크릴계 단량체; 메타크릴계 단량체; 에틸렌 불포화 모노올레핀류의 단량체; 비닐에스테르류의 단량체; 비닐에테르류의 단량체; 비닐케톤류의 단량체; N-비닐 화합물의 단량체; 그 밖의 비닐 단량체.

[0135]

상기 스티렌계 단량체로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 스티렌, o-메틸스틸렌, m-메틸스틸렌, p-메틸스틸렌, p-메톡시스티렌, p-페닐스티렌, p-클로로스티렌, 3,4-디클로로스티렌, p-에틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, p-n-부틸스티렌, p-tert-부틸스티렌, p-n-헥실스티렌, p-n-옥틸스티렌, p-n-노닐스티렌, p-n-데실스티렌, p-n-도데실스티렌.

[0136]

아크릴계 단량체로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 이소부틸, 아크릴산 프로필, 아크릴산 n-옥틸, 아크릴산 도데실, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 스테아릴, 아크릴산 디메틸아미노에틸, 아크릴산 페닐과 같은 아크릴산 에스테르류나 아크릴산 및 아크릴산 아미드류.

[0137]

메타크릴계 단량체로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산 이소부틸, 메타크릴산 n-옥틸, 메타크릴산 도데실, 메타크릴산-2-에틸헥실, 메타크릴산 스테아릴, 메타크릴산 페닐, 메타크릴산 디메틸아미노에틸, 메타크릴산 디에틸아미노에틸과 같은 메타크릴산 에스테르류나 메타크릴산 및 메타크릴산 아미드류.

- [0138] 에틸렌 불포화 모노올레핀류의 단량체로서는, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌을 들 수 있다.
- [0139] 비닐에스테르류의 단량체로서는, 예를 들면 아세트산 비닐, 프로파온산 비닐, 벤조에산 비닐을 들 수 있다.
- [0140] 비닐에테르류의 단량체로서는, 예를 들면 비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르, 비닐이소부틸에테르를 들 수 있다.
- [0141] 비닐 케톤류의 단량체로서는, 예를 들면 비닐메틸케톤, 비닐헥실케톤, 메틸이소프로페닐케톤을 들 수 있다.
- [0142] N-비닐 화합물의 단량체로서는, 예를 들면 N-비닐피롤, N-비닐카르바졸, N-비닐인돌, N-비닐피롤리돈을 들 수 있다.
- [0143] 그 밖의 비닐 단량체로서는, 예를 들면 비닐나프탈린류, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드와 같은 아크릴산 유도체 또는 메타크릴산 유도체를 들 수 있다.
- [0144] 이를 비닐계 단량체는 단독으로 또는 2개 이상을 사용할 수 있다.
- [0145] 비닐계 중합체 유닛, 비닐계 중합체 또는 비닐계 수지를 제조할 때에 사용되는 중합 개시제로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), 2,2'-아조비스-4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스이소부티로니트릴과 같은 아조계 또는 디아조계 중합 개시제; 벤조일페옥시드, 메틸에틸케تون페옥시드, 디이소프로필페옥시카르보네이트, 쿠멘히드로페옥시드, t-부틸히드로페옥시드, 디-t-부틸페옥시드, 디쿠밀페옥시드, 2,4-디클로로벤조일페옥시드, 라우로일페옥시드, 2,2-비스(4,4-t-부틸페옥시시클로헥실)프로판, 트리스-(t-부틸페옥시)트리아진과 같은 과산화물계 개시제나 과산화물을 측쇄에 갖는 개시제; 과황산칼륨, 과황산암모늄과 같은 과황산염; 과산화수소.
- [0146] 또한, 라디칼 중합성의 3관능 이상의 중합 개시제로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 트리스(t-부틸페옥시)트리아진, 비닐트리스(t-부틸페옥시)실란, 2,2-비스(4,4-디-t-부틸페옥시시클로헥실)프로판, 2,2-비스(4,4-디-t-아밀페옥시시클로헥실)프로판, 2,2-비스(4,4-디-t-옥틸페옥시시클로헥실)프로판, 2,2-비스(4,4-디-t-부틸페옥시시클로헥실)부탄과 같은 라디칼 중합성 다관능 중합 개시제.
- [0147] 본 발명의 2성분계 현상제 및 보급용 현상제는, 모두 오일리스 정착 방식을 채용하는 전자 사진 프로세스에 사용되는 것이 바람직하다. 그 때문에, 토너에는 이형제를 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0148] 상기 이형제로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 저분자량 폴리에틸렌, 저분자량 폴리프로필렌, 폴리올레핀 공중합물, 폴리올레핀 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스, 파라핀 왁스, 피서 트롭쉬 왁스와 같은 지방족 탄화수소계 왁스; 산화폴리에틸렌 왁스와 같은 지방족 탄화수소계 왁스의 산화물 또는 그들의 볼록 공중합물; 카르나우바 왁스, 몬탄산 에스테르 왁스, 베렌산 베헤닐과 같은 지방산 에스테르를 주성분으로 하는 왁스류; 틸산 카르나우바 왁스와 같은 지방산 에스테르류를 일부 또는 전부를 탈산화한 것.
- [0149] 토너는, 상기와 같이 이형제를 함유하는 것이며, 시차 주사 열량 분석 측정에 있어서의 토너의 흡열 곡선에 있어서, 온도 30 내지 200°C의 범위에 흡열 피크를 갖는 것인 것이 바람직하다. 그리고, 흡열 피크 중의 최대 흡열 피크의 온도가 50 내지 110°C인 것이, 저온 정착성과 내구성의 점에서, 특히 바람직하다.
- [0150] 시차 주사 열량 분석 측정 장치로서는, 퍼킨 엘머사제의 DSC-7, TA 인스트루먼트사제의 DSC2920, TA 인스트루먼트사제의 Q1000 등을 들 수 있다. 상기 장치를 사용한 측정에 있어서는, 장치 검출부의 온도 보정은 인듐과 아연의 용점을 이용하고, 열량의 보정에 대해서는 인듐의 용해열을 이용한다. 측정 샘플에는 알루미늄제의 팬을 사용하고, 대조용에 빈 팬을 세트하여 측정한다.
- [0151] 상기 이형제의 함유량은, 토너 입자 중의 결착 수지 100질량부에 대하여 1 내지 15질량부인 것이 바람직하고, 3 내지 10질량부인 것이 보다 바람직하다. 이형제의 함유량이 1 내지 15질량부이면, 오일리스 정착 방식을 채용하였을 때 등에 우수한 이형성을 발휘할 수 있다.
- [0152] 토너는, 하전 제어제를 함유하고 있어도 된다. 하전 제어제로서는, 예를 들면 유기 금속 착체, 금속염, 키페이트 화합물, 카르복실산의 금속염, 카르복실산 무수물, 에스테르류와 같은 카르복실산 유도체나 방향족계 화합물의 축합체, 비스페놀류, 칼리스아렌과 같은 페놀 유도체를 들 수 있다.
- [0153] 상기 유기 금속 착체로서는, 예를 들면 모노아조 금속 착체, 아세틸아세톤 금속 착체, 히드록시카르복실산 금속 착체, 폴리카르복실산 금속 착체, 폴리올 금속 착체를 들 수 있다.
- [0154] 이를 중, 토너의 대전 상승을 양호하게 하는 관점에서, 방향족 카르복실산의 금속 화합물인 것이 바람직하다.

- [0155] 상기 하전 제어제의 함유량은, 토너 입자 중의 결착 수지 100질량부에 대하여 0.1 내지 10.0질량부인 것이 바람직하고, 0.2 내지 5.0질량부인 것이 보다 바람직하다. 토너에 포함되는 하전 제어제의 양을 상기 범위로 조정함으로써, 고온 고습으로부터 저온 저습까지의 광범위한 환경에 있어서 토너의 대전량의 변화를 작게 할 수 있다.
- [0156] 토너는 착색제를 함유한다. 착색제는, 안료 혹은 염료 또는 그들의 조합이어도 된다.
- [0157] 상기 염료로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. C.I.다이렉트 레드 1, C.I.다이렉트 레드 4, C.I.애시드 레드 1, C.I.베이식 레드 1, C.I.모던트 레드 30, C.I.다이렉트 블루 1, C.I.다이렉트 블루 2, C.I.애시드 블루 9, C.I.애시드 블루 15, C.I.베이식 블루 3, C.I.베이식 블루 5, C.I.모던트 블루 7, C.I.다이렉트 그린 6, C.I.베이식 그린 4, C.I.베이식 그린 6.
- [0158] 안료로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 미네랄 패스트 엘로우, 네이블 엘로우, 나프톨 엘로우 S, 한사 엘로우 G, 퍼머넌트 엘로우 NCG, 타트라진 레이크, 몰리브덴 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 스카이블루, 인단트렌 블루 BC, 크롬 그린, 피그먼트 그린 B, 말라카이트 그린 레이크, 파이널 엘로우 그린 G.
- [0159] 또한, 본 발명의 2성분계 현상제 및 보급용 현상제를 풀 컬러 화상 형성용 현상제로서 사용하는 경우에는, 토너는 마젠타, 시안, 엘로우의 각 색용 착색 안료를 포함할 수 있다.
- [0160] 마젠타용 착색 안료로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 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.
- [0161] 토너 입자는, 마젠타용 착색 안료만을 포함하여도 되지만, 염료와 안료를 조합하여 포함하면, 현상제의 선명도를 향상시켜, 풀 컬러 화상의 화질을 향상시킬 수 있다.
- [0162] 마젠타용 염료로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. C.I.솔벤트 레드 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121, C.I.디스퍼스 레드 9, C.I.솔벤트 바이올렛 8, 13, 14, 21, 27, C.I.디스퍼스 바이올렛 1과 같은 유용 염료; C.I.베이식 레드 1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, C.I.베이식 바이올렛 1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28과 같은 염기성 염료.
- [0163] 시안용 착색 안료로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 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 내지 5개 치환한 구리 프탈로시아닌 안료.
- [0164] 엘로우용 착색 안료로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. C.I.피그먼트 엘로우 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 74, 83, 93, 97, 155, 180, C.I.배트 엘로우 1, 3, 20.
- [0165] 흑색의 안료로서는, 예를 들면 퍼니스 블랙, 채널 블랙, 아세틸렌 블랙, 서멀 블랙, 램프 블랙과 같은 카본 블랙 외에, 마그네타이트, 페라이트와 같은 자성분을 들 수 있다. 또한, 마젠타 염료 및 안료, 엘로우 염료 및 안료, 시안 염료 및 안료를 조합하여 흑색으로 색 조정하여도 되고, 또한 그것들에 상기 카본 블랙을 병용하여도 된다.
- [0166] 또한, 토너는, 외첨제로서 무기 미립자를 함유한다. 무기 미립자로서는, 개수 평균 입경이 80nm 이상 300nm 이하인 것이 바람직하고, 90nm 이상 150nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 무기 미립자의 개수 평균 입경이 상기 범위 내이면, 상기 무기 미립자는 토너 입자에 매립되기 어려워, 장기간에 걸쳐 화상 출력을 계속하여도, 스페이서로서 계속해서 기능할 수 있다. 또한, 한편으로 토너 입자로부터의 이탈도 생기기 어렵다. 이 결과로서, 마찰 대전량의 절대값이 50mC/kg 이상 120mC/kg 이하의 토너라도, 캐리어로부터의 토너 떨어짐이 약화되지 않아, 효율적으로 현상하는 것이 가능해진다. 또한, 토너와 감광 드럼이 토너 입자의 면에서 접촉하는 것이 아니라, 무기 미립자와 감광 드럼이 점에서 접촉하는 상태를 유지할 수 있고, 토너와 감광 드럼의 이형성도 유지되어, 전사 효율의 저하를 억제할 수 있다. 이러한 무기 미립자는, 토너에 0.1 내지 3.0질량% 외첨되는 것이 바람직하고, 0.5 내지 2.5질량% 외첨되는 것이 보다 바람직하다.

- [0167] 상기 무기 미립자로서는, 예를 들면 실리카 미립자, 알루미나 미립자, 산화티탄 미립자를 들 수 있다. 실리카 미립자의 경우, 예를 들면 기상 분해법, 연소법, 폭연법과 같은 종래 공지된 기술을 이용하여 제조된, 어떠한 실리카 미립자도 사용할 수 있다.
- [0168] 또한, 상기 무기 미립자는, 물이 존재하는 유기 용매 중에서, 알콕시실란을 촉매에 의해 가수 분해, 축합 반응 시켜 얻어지는 실리카 콜 혼탁액으로부터, 용매를 제거, 건조하여, 입자화하는, 공지의 콜겔법에 의해 제조된 입자인 것이 바람직하다. 콜겔법에 의해 제조된 실리카 미립자는, 형상이 대략 구형이고, 단분산이며, 스페이서 입자로서 우수하다.
- [0169] 또한 콜겔법에 의해 얻어진 실리카 미립자 표면을 소수화 처리하여 사용하여도 되며, 소수화 처리제로서는 실란화합물이 바람직하게 사용된다. 상기 실란화합물로서는 헥사메틸디실라잔; 트리메틸클로로실란, 트리에틸클로로실란과 같은 모노클로로실란; 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란과 같은 모노알콕시실란; 트리메틸실릴디메틸아민, 트리메틸실릴디에틸아민과 같은 모노아미노실란; 트리메틸아세톡시실란과 같은 모노아실옥시실란을 들 수 있다.
- [0170] 또한, 토너에는, 외첨제로서, 개수 평균 입경이 80nm 이상 300nm 이하인 상기 무기 미립자 이외에도, 미립자를 첨가하여도 되며, 5nm 이상 60nm 이하의 것이 바람직하다. 상기 무기 미립자 이외의 미립자가 토너에 외첨됨으로써, 토너의 유동성이나 전사성이 향상될 수 있다. 상기 미립자로서는 산화티탄, 산화알루미늄, 및 실리카 미립자 중 어느 하나의 무기 미립자를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0171] 상기 미립자의 표면은, 소수화 처리되어 있는 것이 바람직하다. 소수화 처리는, 각종 티탄 커플링제, 실란 커플링제와 같은 커플링제; 지방산 및 그의 금속염; 실리콘 오일; 또는 그들의 조합 등의 소수화 처리제를 사용하여 행하여지는 것이 바람직하다.
- [0172] 상기 소수화 처리용의 티탄 커플링제로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 테트라부틸 티타네이트, 테트라옥틸 티타네이트, 이소프로필 트리이소스테아로일 티타네이트, 이소프로필 트리데실벤젠솔포닐 티타네이트, 비스(디옥틸피로포스페이트)옥시아세테이트 티타네이트.
- [0173] 상기 소수화 처리용의 실란 커플링제로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. γ-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, γ-(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디메톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, N-β-(N-비닐벤질아미노에틸)γ-아미노프로필트리메톡시실란 염산염, 헥사메틸디실라잔, 메틸트리메톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, o-메틸페닐트리메톡시실란, p-메틸페닐트리메톡시실란.
- [0174] 상기 소수화 처리용의 지방산 및 그의 금속염으로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 운데실산, 라우르산, 트리데실산, 도데실산, 미리스트산, 팔미트산, 펜타데실산, 스테아르산, 헵타데실산, 아라킨산, 몬탄산, 올레산, 리놀산, 아라키돈산과 같은 장쇄 지방산을 들 수 있다. 상기 금속염의 금속으로서는, 아연, 철, 마그네슘, 알루미늄, 칼슘, 나트륨, 리튬 등을 들 수 있다.
- [0175] 상기 소수화 처리용의 실리콘 오일로서는, 예를 들면 디메틸실리콘 오일, 메틸페닐실리콘 오일, 아미노 변성 실리콘 오일을 들 수 있다.
- [0176] 상기 소수화 처리는, 무기 미립자에 대하여 1 내지 30질량%(보다 바람직하게는 3 내지 7질량%)의 상기 소수화 처리제를 첨가하여, 무기 미립자를 피복함으로써 행하여지는 것이 바람직하다.
- [0177] 소수화 처리된 무기 미립자의 소수화의 정도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 소수화 처리 후의 무기 미립자의 메탄올 적정 시험에 의해 적정된 소수화도(메탄올 습윤도; 메탄올에 대한 습윤성을 나타내는 지표)가 40 내지 95의 범위인 것이 바람직하다.
- [0178] 상기 외첨제의 토너 중에 있어서의 총 함유량은, 0.1 내지 5.0질량%인 것이 바람직하고, 0.5 내지 4.0질량%인 것이 보다 바람직하다. 또한 외첨제는, 복수종의 미립자의 조합이어야 된다.
- [0179] 풀 컬러 화상을 형성하는 경우에는, 상기의 시안 토너, 마젠탄 토너, 옐로우 토너를 병용할 수 있다. 또한, 그 때의 각 색 토너의 단위면적당 질량은,  $0.10\text{mg/cm}^2$  이상  $0.50\text{mg/cm}^2$  이하의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는  $0.10\text{mg/cm}^2$  이상  $0.35\text{mg/cm}^2$  이하의 범위이다.
- [0180] 도 7은, 본 발명의 화상 형성 방법을 풀 컬러 화상 형성 장치에 적용한 개략도를 도시한다.

- [0181] 풀 컬러 화상 형성 장치 본체에는, 제1 화상 형성 유닛 Pa, 제2 화상 형성 유닛 Pb, 제3 화상 형성 유닛 Pc 및 제4 화상 형성 유닛 Pd가 병설되고, 각각 다른 색의 화상이 잠상 형성, 현상, 전사의 프로세스를 거쳐 전사재 상에 형성된다.
- [0182] 화상 형성 장치에 병설되는 각 화상 형성 유닛의 구성에 대하여 제1 화상 형성 유닛 Pa를 예로 들어 설명한다.
- [0183] 제1 화상 형성 유닛 Pa는, 상 담지체로서의 직경 30mm의 감광체(61a)를 구비하고, 이 감광체(61a)는 화살표 a 방향으로 회전 이동된다. 대전 수단으로서의 1차 대전기와 같은 대전 롤러(62a)는, 직경 16mm의 슬리브의 표면에 형성된 대전용 자기 브러시가 감광체(61a)의 표면에 접촉하도록 배치되어 있다. 노광광(67a)은, 대전 롤러(62a)에 의해 표면이 균일하게 대전되어 있는 감광체(61a)에 정전 잠상을 형성하기 위해, 도시되어 있지 않은 노광 장치에 의해 조사된다. 감광체(61a) 상에 담지되어 있는 정전 잠상을 현상하여 컬러 토너상을 형성하기 위한 현상 수단으로서의 현상기(63a)는, 컬러 토너를 유지하고 있다. 전사 수단으로서의 전사 블레이드(64a)는, 감광체(61a)의 표면에 형성된 컬러 토너상을 벨트 형상의 전사재 담지체(68)에 의해 반송되어 오는 전사재(기록재)의 면에 전사한다. 이 전사 블레이드(64a)는, 전사재 담지체(68)의 이면에 접촉하여 전사 바이어스를 인가할 수 있는 것이다.
- [0184] 제1 화상 형성 유닛 Pa는, 대전 롤러(62a)에 의해 감광체(61a)를 균일하게 1차 대전한 후, 노광 장치로부터의 노광광(67a)에 의해 감광체에 정전 잠상을 형성하고, 현상기(63a)에서 정전 잠상을, 컬러 토너를 사용하여 현상 한다. 이 현상된 토너상을 제1 전사부(감광체와 전사재의 접촉 위치)에서 전사재를 파지 반송하는 벨트 형상의 전사재 담지체(68)의 이면측에 접촉하는 전사 블레이드(64a)로부터 전사 바이어스를 인가함으로써 전사재의 표면에 전사한다.
- [0185] 현상에 의해 토너가 소비되어, T/C(토너/자성 캐리어)비가 저하되면, 그 저하를 코일의 인덕턴스를 이용하여 현상제의 투자율의 변화를 측정하는 토너 농도 검지 센서(85)로 검지하고, 소비된 토너량에 따라서 보급용 현상제 용기(65a)로부터 보급용 현상제를 보급한다. 또한, 토너 농도 검지 센서(85)는 도시되지 않은 코일을 내부에 갖고 있다.
- [0186] 본 화상 형성 장치는, 제1 화상 형성 유닛 Pa와 마찬가지의 구성이며, 현상 장치에 보유되는 컬러 토너의 색이 다른 제2 화상 형성 유닛 Pb, 제3 화상 형성 유닛 Pc, 제4 화상 형성 유닛 Pd의 4개의 화상 형성 유닛을 병설하는 것이다. 예를 들면, 제1 화상 형성 유닛 Pa에 엘로우 토너, 제2 화상 형성 유닛 Pb에 마젠타 토너, 제3 화상 형성 유닛 Pc에 시안 토너 및 제4 화상 형성 유닛 Pd에 블랙 토너를 각각 사용한다. 그로부터, 각 화상 형성 유닛의 전사부에서 각 컬러 토너의 전사재 상으로의 전사가 순차적으로 행하여진다. 이 공정에서, 레지스트 레이션을 맞추면서, 동일 전사재 상에 1회의 전사재의 이동으로 각 컬러 토너는 서로 겹쳐지고, 종료되면 분리 대전기(69)에 의해 전사재 담지체(68) 상으로부터 전사재가 분리된다. 그 후, 반송 벨트와 같은 반송 수단에 의해 정착 장치(70)에 보내지고, 단 1회의 정착에 의해 최종 풀 컬러 화상이 얻어진다.
- [0187] 정착 장치(70)는 정착 롤러(71)와 가압 롤러(72)를 갖고, 정착 롤러(71)는 내부에 가열 수단(75 및 76)을 갖고 있다.
- [0188] 전사재 상에 전사된 미정착의 컬러 토너상은, 이 정착 장치(70)의 정착 롤러(71)와 가압 롤러(72)의 압접부를 통과함으로써, 열 및 압력의 작용에 의해 전사재 상에 정착된다.
- [0189] 도 7에 있어서, 전사재 담지체(68)는, 무단의 벨트 형상 부재이며, 이 벨트 형상 부재는, 구동 롤러(80)에 의해 화살표 e 방향으로 이동하는 것이다. 이 외에, 전사 벨트 클리닝 장치(79), 벨트 종동 롤러(81), 벨트 제전기(82)를 갖고, 한쌍의 레지스트 롤러(83)는 전사재 홀더 내의 전사재를 전사재 담지체(68)에 반송하기 위한 것이다. 전사 수단으로서는, 전사재 담지체(68)의 이면측에 접촉하는 전사 블레이드(64a) 대신에, 롤러 형상의 전사 률러를 전사재 담지체(68)의 이면측에 접촉하여 전사 바이어스를 직접 인가 가능하게 한 접촉 전사 수단을 이용하는 것도 가능하다.
- [0190] 또한, 상기의 접촉 전사 수단 대신에 일반적으로 사용되고 있는 전사재 담지체(68)의 이면측에 비접촉으로 배치되어 있기 때문에 전사 바이어스를 인가하여 전사를 행하는 비접촉의 전사 수단을 이용하는 것도 가능하다.
- [0191] 보급용 현상제를 사용한 화상 형성 장치에 있어서의 현상제의 흐름에 대하여 도 6을 이용하여 설명한다. 감광체 상의 정전 잠상이 토너에 의해 현상됨으로써 현상기(102) 내의 토너가 소비된다. 토너 농도 검지 센서(도시하지 않음)에 의해 현상기 내의 토너가 적어진 것을 검지하여, 보급용 현상제 수용 용기(101)로부터 보급용 현상제가 현상기(102)에 공급된다. 현상기 내에서 과잉으로 된 자성 캐리어는, 현상제 회수 용기(104)로 이동한

다. 또한, 현상제 회수 용기(104)는, 클리닝 장치(103)에서 회수한 토너를 함께 회수하여도 된다.

[0192] <토너의 단위 농도당의 흡광도의 측정법>

[0193] 토너를 50mg 칭량하고, 여기에 피펫으로 클로로포름 50mℓ를 첨가하여 용해한다. 또한, 상기 용해액을 클로로포름으로 5배로 희석하고, 0.2mg/mℓ의 토너의 클로로포름 용해액을 얻었다. 상기 토너의 클로로포름 용해액을, 흡광도 측정용 시료로 하였다. 측정에는, 자외 가시 분광 광도계 V-500V(닛본 분광 가부시끼가이샤제)를 사용하고, 광로 길이 10mm 폭으로 되는 석영 셀을 사용하여 파장 350nm 내지 800nm의 범위에서 상기 용해액의 흡광도를 측정하였다. 시안 토너에서는 파장 712nm, 마젠타 토너에서는 파장 538nm, 옐로우 토너에서는 파장 422nm에 있어서의 흡광도를 측정하였다. 얻어진 흡광도를 상기 클로로포름 용해액의 토너의 농도로 나누어, 단위 농도(mg/mℓ)당의 흡광도를 산출하였다. 산출한 값을 각각 (A712/Cc), (A538/Cm), 및 (A422/Cy)로 하였다.

[0194] <2성분법에 의한 토너의 마찰 대전량의 측정법>

[0195] 50mℓ의 폴리 병에 자성 캐리어 9.2g을 칭량한다. 나아가 토너 0.8g을 칭량하여, 자성 캐리어와 토너를 적층시킨 상태에서, 상온 상습 환경하(23℃, 60%)에 24시간 습도 조정한다. 습도 조정 후, 폴리 병의 뚜껑을 닫고, 를 밀에 의해 1초간 1회전의 속도로 15회전시켰다. 계속해서, 시료를 폴리 병마다 진탕기에 설치하여, 1분당 150회의 스트로크로 진탕하고, 5분간 토너와 자성 캐리어를 혼합하여 측정용의 현상제를 조정하였다.

[0196] 마찰 대전량을 측정하는 장치로서, 흡인 분리식 대전량 측정기 세파소프트 STC-1-C1형(산쿄 피오테크제)을 사용하였다. 샘플 폴더(페러데이 상자) 바닥에 구멍 20μm의 메쉬(철망)를 설치하고, 그 위에, 상기와 같이 하여 제조한 현상제 0.10g을 넣어 뚜껑을 닫는다. 이 때의 샘플 폴더 전체의 질량을 재어 W1(g)로 한다. 다음에 샘플 폴더를 본체에 설치하여 풍량 조절 밸브를 조정하여 흡인 압력을 2kPa로 한다. 이 상태에서 2분간 흡인하여 토너를 흡인 제거한다. 이 때의 전하를 Q(μC)로 한다. 또한, 흡인 후의 샘플 폴더 전체의 질량을 재어 W2(g)로 한다. 이 때 구해지는 Q는, 캐리어의 전하를 계측하고 있기 때문에, 토너의 마찰 대전량으로서는, 그 역극성으로 된다. 이 현상제의 마찰 대전량(mC/kg)의 절대값은 하기 식과 같이 산출된다. 또한, 측정도 상온 상습 환경하(23℃, 60%)에서 실시하였다.

$$\text{마찰 대전량}(mC/kg) = Q / (W1 - W2)$$

[0198] <원심 분리법에 의한 토너와 자성 캐리어와의 부착력의 측정법>

[0199] 부착력의 측정은, 일본 특허 공개 제2006-195079호 공보에 기재된 방법에 기초하여 행하였다. 상세한 것은 이하와 같다.

[0200] 도 12는, 본 발명에 관한 부착력 측정 시료의 개략도이다. 알루미늄제의 원형 시료 기판(1)(직경 10mm)에 접착제(2)가 균일하게 도포되고, 캐리어(3)가 1층 고정되어 있고, 그 위에 토너(4)가 피복되어 있다. 도 13은 이 부착력 측정의 전체 공정을 도시하는 도면이다. 접착제 도포 공정(5)에서는 접착제(2)를 시료 기판(1)에 스판 코팅 장치를 사용하여 도포한다. 도 14에 도시하는 스판 코팅 장치(12)는, 받침대(13), 받침대(13)를 회전시키는 모터(14), 전원 장치(15) 및 접착제의 비산 방지를 위한 커버(16)에 의해 구성되는 것이다.

[0201] 접착제(2)는 에폭시 수지계의 접착제로서 본원에서는 「세메다인 하이슈퍼 5」를 사용하였다. 또한 접착제의 도포에 대해서는 60초간, 약 10000rpm으로 회전시키고, 약 20μm의 막 두께로 하여 접착제를 시료 기판(1)에 고정시켰다.

[0202] 접착제(2)의 도포 후, 캐리어 고정 공정(6)으로 이행한다. 시료 기판(1)을 받침대(13)로부터 떼어내, 접착제(2)가 경화하지 않은 동안에 캐리어(3)를 접착제층 상에 뿐린다. 가능한 한 수북이 담은 상태에서 접착제(2)가 완전히 경화될 때까지 방치한다. 후술하는 실시예에서는 24시간 방치하였다.

[0203] 그 후, 도 15에 도시한 바와 같이, 시료 기판(1)의 시료면의 수선이 회전축(18)에 대하여 수직으로 되도록, 원심 분리용의 로터(17) 내에 설치된 폴더(19)의 내부에, 시료 기판(1)을 시료면이 외측으로 되도록 설치하였다. 또한, 시료 기판(1)에 평행하고, 시료 기판(1)보다도 외측으로 되도록, 스페이서(20)와 같은 중심부가 공동인 것을 개재하여 받침 기판(21)을 설치하였다. 이 상태에서, 로터에 충분한 회전수를 부여한다. 이 때에는 사용하는 원심 분리기의 최대 회전수를 부여하는 것이 좋다. 본원에서 사용한 원심 분리기는 히따찌 고끼제 CP100MX(최대 회전 속도: 100,000rpm, 최대 원심 가속도 803,000×g)이며, 로터는 히따찌 고끼제 앵글 로터 P100AT를 사용하였다. 원심 분리에 의해 발생하는 원심력에 의해 접착제(2)에 접하지 않은 여분의 캐리어(3)를 제거하는 것이 가능하고, 토너(4)를 부착시켜 원심 분리를 행할 때에, 시료 기판(1)으로부터 캐리어가 탈리하게 되는 것을 방지할 수 있다. 원심력의 크기의 산출에 관해서는 후술한다. 이와 같이 하여 캐리어가 한층, 혹은

그에 가까운 상태에서 고정된 시료를 작성하였다.

[0204] 다음에, 토너 부착 공정(7)을 행한다. 이 공정에서는 캐리어(3)가 고정된 시료 기판(1)에 대전시킨 토너(4)를 부착시키는 작업을 행한다. 통상, 캐리어와 토너는, 현상기 내에 있어서, 서로 마찰 대전되어, 각각이 역극성으로 대전되어, 부착되어 있다. 그에 가까운 상태를 재현하기 위해, 이하의 조작을 행한다. 우선, 토너(4)와 캐리어(3)를, 토너 농도가 4, 6, 8, 10, 12, 14질량%로 되도록 폴리 병에 청량하여 취하고, 그 후, 상온 상습(23°C, 50%RH) 환경하에서 24시간 보관하였다. 그 후, 청량한 시료를 폴리 병마다 진탕기에 설치하여, 1분당 150회의 스트로크로 진탕하고, 5분간 토너와 자성 캐리어를 혼합하여, 각 토너 농도의 현상제(22)를 얻었다.

[0205] 그 후, 도 16과 같이, 용기(23)의 저부에 시료 기판(1)을 부착하고, 그 위에 현상제(22)를 상기 시료 기판이 숨겨질 때까지 충분히 투입하고, 용기(23)를 손으로 확실히 흔들어 섞어, 현상제(22)를 시료 기판(1) 표면에 존재하는 캐리어(3)에 접촉시켰다. 그 결과, 시료 기판(1) 표면에 존재하는 캐리어(3) 상에, 현상제(22) 중의 토너(4)가 이동하고, 토너(4)가 부착된 시료 기판(1)을 얻었다. 시료 기판(1) 상에서의 토너와 캐리어의 상태는, 일반적인 현상제에 있어서의 토너와 캐리어의 관계에 가까운 상태이다.

[0206] 토너 부착 공정(7)을 행한 후, 원심 분리 공정(8)으로 들어간다. 작성한 시료 기판(1)과 받침 기판(21)을, 상기와 같이 하여, 원심 분리용의 로터(17) 내에 설치된 폴더(19)의 내부에 넣어, 로터(17)에 회전을 가한다. 이 때 시료 기판(1) 및 받침 기판(21)에는 미리 1개소 마크 등을 넣어 두고, 폴더(19)에 넣을 때에는 방향을 항상 맞추도록 한다. 또한 받침 기판(21)과 측정 시료 기판(1)의 거리는 가까운 쪽이 바람직하다. 본원에서는 2mm로 하였다.

[0207] 원심 분리 장치를 구동시키는 로터(17)를 회전시키면 측정 셀 내의 분체는 각각의 크기나 질량에 따른 원심력을 받는다. 개략도를 도 17에 도시한다.  $F_a$ 은 부착력(adhesive force),  $F_c$ 는 원심력(centrifugal force)이다. 측정 시료면(1) 상의 토너(4)는 각 회전수에 따른 원심력을 받고, 그 토너(4)에 작용하는 원심력이 측정 시료면(1)에서의 부착력보다도 커진 경우에 측정 시료면(1)으로부터 받침 기판(21)으로 토너(4)는 이동한다. 질량  $m(kg)$ 의 입자가 받는 원심력  $F'(N)$ 는, 로터의 회전수  $f(rpm)$ , 회전축(18)과 측정 시료 기판(1) 상의 토너(4)까지의 거리  $r(m)(24)$ 로 한 경우, 하기 식 1에 의해 구해진다.

[0208] [식 1]

$$F' = m \times r \times (2\pi f / 60)^2$$

[0209] 또한, 여기서 분체의 질량  $m(kg)$ 은, 진비중  $\rho (kg/m^3)$ , 원 상당 직경  $d(m)$ 을 이용하여 하기 식 2에 의해 구해진다.

[0210] [식 2]

$$m = (4\pi / 3) \times \rho \times (d/2)^3$$

[0211] 원심 분리 공정(8)에서는 일정한 회전수마다(5000rpm, 10000rpm으로 교환을 행하고, 10000rpm 이후는 2000rpm마다 교환을 행하는 것이 바람직함) 받침 기판(21)을 교체한다. 제거된 받침 기판을 현미경(1000배 정도)으로 관찰하고, 현미경에 접속된 카메라로 촬영한다. 얻어진 화상을 해석함으로써, 그 원 상당 직경(투영 면적과 동일한 면적을 갖는 원의 직경)을 구한다. 또한, 해석시에는, 필요에 따라서 화상을 더 확대하여도 된다. 예를 들면, 교환하였을 때의 로터의 회전수가 1000rpm인 경우에는,  $f=1000$ 으로 하고, 또한 상기에서 얻어진 토너의 원 상당 직경 분포를 이용하여 식 2로부터 질량  $m$ 을 산출하고, 이를 이용하여, 식 1로부터 각 입자에 작용한 원심력을 산출한다.

[0212] 또한, 상기와 같이 하여 얻어진 원심력  $F'$ 로부터, 식 3으로부터, 원심력의 개수 평균 상용 대수값  $A$ 를 구한다.  $A$ 는, 각 입자에 작용한 원심력  $F'$ 의 상용 대수값의 합을 토너의 개수  $N$ 으로 나눈 값이다.

[0213] [식 3]

$$A = \sum \log(F') / N$$

[0214] 그리고, 이하의 식 4를 이용하여, 임의의 토너 농도에 있어서의 평균 부착력  $F$ 를 얻는다.

[0215] [식 4]

[0219]  $F=10^A$

[0220] 얹어진 각각의 토너 농도에 있어서의 현상제의 평균 부착력과, 별도로 구해진 각각의 토너 농도에 있어서의 토너의 마찰 대전량의 절대값을 이용하여, 횡축에 마찰 대전량의 절대값, 종축에 평균 부착력으로 되도록 플롯하고, 1차의 직선 근사를 행하여, 마찰 대전량의 절대값이 50mC/kg일 때의 부착력을 산출하고, F(50)으로 하였다.

[0221] <분체 상태의 토너의 명도 L\* 및 채도 C\*의 측정법>

[0222] 분체 상태의 토너의 명도 L\* 및 채도 C\*은, JIS Z-8722에 준거하는 분광식 색차계 「SE-2000」(닛본 텐쇼꾸 고교사제)을 사용하여, 관측 광원으로서 D50을, 관측 시야는 2도(2°)로 측정한다. 측정은 부속의 취급 설명서에 따라 행하지만, 표준판의 표준 맞춤에는, 옵션의 분체 측정용 셀 내에 2mm 두께이고 직경 30mm인 글래스를 통한 상태에서 행하는 것이 좋다.

[0223] 보다 상세하게는, 상기 분광식 색차계의 분체 시료용 시료대(어태치먼트) 상에 시료 분체를 충전한 셀을 설치한 상태에서 측정을 행한다. 또한, 셀을 분체 시료용 시료대에 설치하기 이전에, 셀 내의 내용적에 대하여 80% 이상의 분체 시료를 충전하고, 진동대 상에서 1회/초의 진동을 30초간 가한 후에 측정한다.

[0224] <자성 캐리어로부터 자성 성분(다공질 자성 코어 입자)을 취출하는 방법>

[0225] 자성 캐리어 10.0g을 준비하고, 도가니 안에 넣는다. N<sub>2</sub> 가스 도입구, 배기 장치 유닛을 장착한 머플 로(FP-310, 야마또 가가꾸제)를 사용하여, N<sub>2</sub> 가스를 도입하면서, 900°C에서 16시간 가열한다. 그 후, 자성 캐리어의 온도가 50°C 이하로 될 때까지 방지한다.

[0226] 50cc의 폴리 병 내에 가열 후의 자성 캐리어를 넣고, 알킬벤젠술폰산염 0.2g 및 물 20g을 첨가하여, 자성 캐리어에 부착되어 있는 그을음 등을 세정한다. 이 때, 자성 캐리어가 흐르지 않도록, 헹굴 때에는 자석으로 자성 캐리어를 고정하여 행한다. 또한, 알킬벤zen술폰산염이 자성 캐리어에 남지 않도록 헹구기 위해서는 물로 5회 이상 실시한다. 그 후, 60°C에서 24시간 진조하고, 자성 캐리어로부터 자성 성분을 취출한다. 또한, 상기의 조작을 복수회 행하여, 자성 성분의 필요량을 확보한다.

[0227] <자성 캐리어의 자성 성분의 밀집 겉보기 밀도의 측정법>

[0228] JIS Z 2504에 따라, 자성 캐리어의 자성 성분의 밀집 겉보기 밀도를 측정하였다. 구체적으로는, 상온 상습 환경하(23°C, 60%)에 24시간 습도 조정한 자성 캐리어를, JIS 부피 비중 측정기(쓰쓰이 리가꾸 기끼 가부시끼가이샤)에 의해 측정한다.

[0229] <자성 캐리어의 자성 성분의 진밀도의 측정법>

[0230] 자성 캐리어의 자성 성분의 진밀도는, 건식 자동 밀도계 오토 피크노미터(유아사 아이오닉스사제)를 사용하여, 하기 조건에서 측정하였다.

[0231] 셀: SM셀(10ml)

[0232] 샘플량: 2.0g

[0233] 이 측정 방법은, 기상 치환법에 기초하여, 고체·액체의 진밀도를 측정하는 것이다. 액상 치환법과 마찬가지로 아르키메데스의 원리에 기초하고 있지만, 치환 매체로서 가스(아르곤 가스)를 사용하기 때문에, 미세 구멍을 갖는 물질의 측정에 있어서 정밀도가 높다.

[0234] <자성 캐리어의 자성 성분(다공질 자성 코어 입자)의 비저항>

[0235] 자성 캐리어의 자성 성분(다공질 자성 코어 입자)의 비저항은, 도 10에 개략되는 측정 장치를 사용하여 측정된다. 저항 측정 셀 E에 자성 캐리어의 자성 성분(17)을 충전하고, 충전된 자성 캐리어의 자성 성분에 접하도록 하부 전극(11) 및 상부 전극(12)을 배치하고, 이를 전극간에 전압을 인가하여, 그 때에 흐르는 전류를 측정함으로써 자성 캐리어의 자성 성분의 비저항을 구한다.

[0236] 상기 비저항의 측정 조건은, 자성 성분과 전극의 접촉 면적 S를 2.4cm<sup>2</sup>, 상부 전극의 하중 240g으로 한다. 10.0g 측정하여 취하고, 샘플(자성 성분)을 저항 측정 셀에 충전하여, 샘플의 두께 d를 정확하게 측정한다. 전압의 인가 조건은, 인가 조건 I, II, III의 순서대로 인가하고, 인가 조건 III의 인가 전압에서의 전류를 측정

한다. 인가 조건 III일 때의 전계 강도  $100V/cm$ (즉, 인가 전압/d=100V/cm로 될 때)에 있어서의 비저항을, 자성 캐리어의 자성 성분의 비저항으로 하였다.

[0237] 인가 조건 I: (0V로부터 500V로 변경: 30초걸러 100V씩 스텝 형상으로 증대)

II: (500V에서 30초 훌당)

III: (500V로부터 0V로 변경: 30초걸러 100V씩 스텝 형상으로 감소)

$$\text{비저항}(\Omega \cdot \text{cm}) = (\text{인가 전압(V)} / \text{측정 전류(A)}) \times S(\text{cm}^2) / d(\text{cm})$$

[0241] 전계 강도( $V/cm$ ) = 인가 전압( $V$ ) /  $d(cm)$

[0242] < $D_{50}-5\mu m$  이상  $D_{50}+5\mu m$  이하의 입경을 갖는 자성 캐리어의 평균 파괴 강도 P1 및  $10\mu m$  이상  $20\mu m$  미만의 입경을 갖는 자성 캐리어의 평균 파괴 강도 P2의 측정 방법>

[0243] 자성 캐리어의 평균 파괴 강도 P1 및 P2는, 가부시끼가이샤 시마즈 세이사꾸쇼의 미소 압축 시험기 MCTM-500을 사용하여, 상기 측정 장치의 조작 메뉴얼에 따라서 측정을 행한다. 측정 장치의 각종 설정은 이하와 같다.

[0244] 측정 모드 1(압축 시험)

[0245] 하중 300mN

[0246] 부하 속도 3.87mN/sec

[0247] 변위 스케일 100 $\mu m$

[0248] 상부 가압 압자 평면 압자 50 $\mu m$  직경

[0249] 하부 가압판 SKS 평판

[0250] 하부 가압판 상의 자성 캐리어를 장치의 광학 모니터로 관찰하고, 체적 분포 기준의 50% 입경을  $D_{50}$ 으로 하였을 때에,  $D_{50}-5\mu m$  이상  $D_{50}+5\mu m$  이하의 입경을 갖는 자성 캐리어를 무작위로 선택하고, 해당하는 입자를 100개 측정한다. 그 파괴 강도의 평균값을 평균 파괴 강도 P1(MPa)로 하였다.

[0251] 또한,  $D_{50}$ 이 25 $\mu m$  미만인 캐리어의 경우에는, 20 $\mu m$  이상  $D_{50}+5\mu m$  이하의 입경을 갖는 자성 캐리어를 마찬가지로 측정하여, P1로 한다.

[0252] 또한, 입경이 10 $\mu m$  이상 20 $\mu m$  미만인 자성 캐리어에 관해서도, 무작위로 선택하고, 해당하는 입자를 30개 측정하여, 그 파괴 강도의 평균값을 평균 파괴 강도 P2(MPa)로 하였다.

[0253] <토너 입자 및 토너의 중량 평균 입경의 측정 방법>

[0254] 상기 토너 입자 및 토너의 중량 평균 입경은, 콜터 카운터 TA-II 또는 콜터 멀티사이저 II(벡만·콜터사제)를 사용하여, 상기 측정 장치의 조작 메뉴얼에 따라서 측정을 행한다. 전해액은 약 1% NaCl 수용액이며, 1급 염화나트륨을 사용하여 제조되어도 되고, 또한 ISOTON(등록 상표)-II(콜터 사이언티픽 재팬사제)이어도 된다.

[0255] 이하, 토너의 중량 평균 입경의 측정법을 구체적으로 기재한다. 상기 전해액 100mL에, 분산제로서 계면 활성제(바람직하게는 알킬벤젠솔론염산)를 0.1g 첨가하고, 측정 시료(토너 또는 토너 입자)를 5mg 더 첨가한다. 시료를 현탁한 전해액을 초음파 분산기로 약 2분간 분산 처리하여, 측정 샘플로 한다.

[0256] 애피쳐는 100 $\mu m$ 의 애피쳐로 한다. 시료의 체적 및 개수를, 채널마다 측정하여, 시료의 체적 분포와 개수 분포를 산출한다. 산출된 분포로부터, 시료의 중량 평균 입경을 구한다. 채널로서는, 2.00 내지 2.52 $\mu m$ ; 2.52 내지 3.17 $\mu m$ ; 3.17 내지 4.00 $\mu m$ ; 4.00 내지 5.04 $\mu m$ ; 5.04 내지 6.35 $\mu m$ ; 6.35 내지 8.00 $\mu m$ ; 8.00 내지 10.08 $\mu m$ ; 10.08 내지 12.70 $\mu m$ ; 12.70 내지 16.00 $\mu m$ ; 16.00 내지 20.20 $\mu m$ ; 20.20 내지 25.40 $\mu m$ ; 25.40 내지 32.00 $\mu m$ ; 32.00 내지 40.30 $\mu m$ 의 13채널을 사용한다.

[0257] <무기 미립자 또는 미립자의 개수 평균 입경(D1)의 측정 방법>

[0258] 상기 무기 미립자 또는 미립자의 개수 평균 입경(D1)은, 주사형 전자 현미경 FE-SEM(히타찌 세이사꾸쇼제 S-4700)을 사용하여, 상기 측정 장치의 조작 메뉴얼에 따라서 행한다. 구체적으로는, 10만배로 확대한 토너 표면의 사진을 촬영하고, 화상의 콘트라스트를 조정한 후, 2치화한다. 또한, 그 2치화 화상을 더 확대하고, 임의의 50개의 입자에 대하여, 정규 또는 노기스를 이용하여, 입자의 긴 직경을 계측하고, 그 개수 평균 입경을 산출한

다. 그 때, 미립자의 조성의 판별에는, 상기 장치 부속의 X선 마이크로 애널라이저를 사용한다.

[0259] <겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 수지의 분자량의 측정>

[0260] GPC에 의한 수지의 분자량은 다음 조건으로 측정할 수 있다.

[0261] 40°C의 히트 챔버 내에서 칼럼을 안정화시키고, 이 온도에 있어서의 칼럼에, 용매로서 테트라하이드로포란(THF)을 매분 1mℓ의 유속으로 흘리고, 시료 농도로서 0.5질량%로 조정한 수지의 THF 시료 용액을 100μℓ 주입하여 측정한다. 검출기에는 RI(굴절률) 검출기를 사용한다. 칼럼으로서는,  $1 \times 10^3$  내지  $2 \times 10^6$ 의 분자량 영역을 적확하게 측정하기 위해, 시판의 폴리스티렌 젤 칼럼을 복수 조합하는 것이 바람직하다. 이러한 시판의 폴리스티렌 젤 칼럼의 조합으로서는, 예를 들면 Waters사제의 μ-styragel 500, 103, 104, 105의 조합이나, 쇼와 덴코사제의 shodex KA-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807의 조합이 바람직하다.

[0262] 시료인 수지의 분자량의 측정시에는, 수지가 갖는 분자량 분포를, 수종의 단 분산 폴리스티렌 표준 시료에 의해 제작된 검량선의 대수값과 카운트수와의 관계로부터 산출한다. 검량선 작성용의 표준 폴리스티렌 시료로서는, 예를 들면 Pressure Chemical Co.제, 혹은 도요 소다 고교사제의 분자량이  $6 \times 10^2$ ,  $2.1 \times 10^3$ ,  $4 \times 10^3$ ,  $1.75 \times 10^4$ ,  $5.1 \times 10^4$ ,  $1.1 \times 10^5$ ,  $3.9 \times 10^5$ ,  $8.6 \times 10^5$ ,  $2 \times 10^6$ ,  $4.48 \times 10^6$ 의 것을 사용한다. 적어도 10점 정도의 표준 폴리스티렌 시료를 사용하는 것이 적당하다.

[0263] <토너의 평균 원형도의 측정>

[0264] 토너의 평균 원형도는, 플로우식 입자상 분석 장치 「FPIA-3000형」(시스멕스사제)을 사용하여, 상기 측정 장치의 조작 메뉴얼에 따라서, 교정 작업시와 동일한 측정·해석 조건에서 측정한다.

[0265] 구체적으로는, 이온 교환수 20mℓ에, 분산제로서 계면 활성제, 바람직하게는 알킬벤젠술폰산염을 적량 첨가한 후, 측정 시료 0.02g을 첨가하고, 발진 주파수 50kHz, 전기적 출력 150W의 턱상형의 초음파 세정기 분산기(예를 들면 「VS-150」(벨보 클리어사제) 등을 사용하여 2분간 분산 처리를 행하여, 측정용의 분산액으로 하였다. 그 때, 분산액의 온도가 10°C 이상 40°C 이하로 되도록 적절하게 냉각한다.

[0266] 측정에는, 표준 대물 렌즈(10배)를 탑재한 상기 플로우식 입자상 분석 장치를 사용하고, 시스액에는 파티클 시스 「PSE-900A」(시스멕스사제)를 사용하였다. 상기 수순에 따라서 조정한 분산액을 상기 플로우식 입자상 분석 장치에 도입하고, HPF 측정 모드의 토탈 카운트 모드에서 3000개의 토너 입자를 계측하여, 입자 해석시의 2 치화 임계값을 85%로 하고, 해석 입경 범위를 원 상당 직경  $2.00\mu\text{m}$  이상  $200.00\mu\text{m}$  이하로 하여, 토너의 평균 원형도를 구하였다.

[0267] 측정시에는, 측정 개시 전에 표준 라텍스 입자(예를 들면 Duke Scientific사제 5200A를 이온 교환수로 희석)를 사용하여 자동 초점 조정을 행한다. 그 후, 측정 개시로부터 2시간마다 초점 조정을 실시하는 것이 바람직하다.

[0268] 또한, 본원 실시예에서는, 시스멕스사에 의한 교정 작업이 행하여진, 시스멕스사가 발행하는 교정 증명서의 발행을 받은 플로우식 입자상 분석 장치를 사용하고, 해석 입경을 원 상당 직경  $2.00\mu\text{m}$  이상  $200.00\mu\text{m}$  이하로 한정한 것 이외는, 교정 증명을 받았을 때의 측정 및 해석 조건에서 측정을 행하였다.

[0269] 플로우식 입자상 분석 장치 「FPIA-3000형」(시스멕스사제)의 측정 원리는, 흐르고 있는 입자를 정지 화상으로서 활상하고, 화상 해석을 행한다고 하는 것이다. 시료 챔버에 첨가된 시료는, 시료 흡인 실린지에 의해, 플랫 시스 플로우 셀에 보내진다. 플랫 시스 플로우에 보내진 시료는, 시스액에 끼워져 평평한 흐름을 형성한다. 플랫 시스 플로우 셀 내를 통과하는 시료에 대해서는, 1/60초 간격으로 스트로보광이 조사되고 있어, 흐르고 있는 입자를 정지 화상으로서 활영하는 것이 가능하다. 또한, 평평한 흐름이기 때문에, 초점이 맞은 상태에서 활상된다. 입자상은 CCD 카메라로 활상되고, 활상된 화상은  $512 \times 512$ 화소(1화소당  $0.37\mu\text{m} \times 0.37\mu\text{m}$ )의 화상 처리 해상도로 화상 처리되고, 각 입자상의 윤곽 추출을 행하여, 입자상의 투영 면적이나 주위 길이 등이 계측된다.

[0270] 다음에, 계측된 각 입자상의 입자 투영 면적과 입자 투영상의 주위 길이의 수치를 사용하여, 원 상당 직경과 원형도를 구한다. 원 상당 직경이란, 입자상의 투영 면적과 동일한 면적을 갖는 원의 직경이며, 원형도는, 원 상당 직경으로부터 구한 원의 주위 길이를 입자 투영상의 주위 길이로 나눈 값으로서 정의되고, 다음 식에 의해 산출된다.

$$\text{원 상당 직경} = (\text{입자 투영 면적}/\pi)^{1/2} \times 2$$

- [0272] 원형도=(입자 투영 면적과 동일한 면적의 원의 주위 길이)/(입자 투영상의 주위 길이)
- [0273] 입자상이 원형일 때에 원형도는 1로 되고, 입자상의 외주의 요철 정도가 커지면 커질수록 원형도는 작은 값으로 된다. 각 입자의 원형도를 산출한 후, 원형도 0.2 내지 1.0의 범위를 800 분할하고, 측정 입자수로 나누어 평균 원형도를 산출한다.
- [0274] <BET 비표면적의 측정>
- [0275] 미립자의 BET 비표면적은, 비표면적 측정 장치 오토소브 1(유아사 아이오닉스사제)을 사용하여, BET법에 따라서, 시료 표면에 질소 가스를 흡착시켜, BET 다점법을 이용하여 산출한다.
- [0276] <자성 캐리어의 체적 분포 기준의 50% 입경(D50)의 측정 방법>
- [0277] 자성 캐리어의 체적 분포 기준의 50% 입경(D50)은, 예를 들면 멀티 이미지 애널라이저(백만 콜터사제)를 사용하여, 이하와 같이 하여 측정된다. 약 1% NaCl 수용액과 글리세린을, 50체적%:50체적%로 혼합한 용액을 전해액으로서 사용한다. 여기서 NaCl 수용액은 1급 염화나트륨을 사용하여 제조되면 되고, 예를 들면 ISOTON(등록 상표)-II(콜터 사이언티픽 재팬사제)이어도 된다. 글리세린은, 특급 혹은 일급의 시약이면 된다. 전해액(약 30mL)에, 분산제로서 계면 활성제(바람직하게는 도데실벤젠솔폰나트륨)를 0.5mL 첨가하고, 측정 시료를 10mg 더 첨가한다. 시료가 현탁된 전해액을, 초음파 분산기로 약 1분간 분산 처리하여, 분산액을 얻는다. 클래스 측정 용기에 전해액, 및 상기 분산액을 넣어, 측정 용기 중의 자성 캐리어 입자의 농도를 10체적%로 한다. 클래스 측정 용기 내용물을 최대 교반 속도로 교반한다. 샘플의 흡인압을 10kPa로 한다. 자성 캐리어 입자의 비중이 크게 침강하기 쉬운 경우에는, 측정 시간을 20분으로 한다. 또한, 5분마다 측정을 중단하여, 샘플액의 보충 및 전해 용액-글리세린 혼합 용액의 보충을 행한다.
- [0278] 장치의 설정으로서는, 애피쳐로서는 200 $\mu\text{m}$  애피쳐를 사용하고, 20배의 렌즈를 사용하여, 이하의 조건으로 한다. 또한, 측정 개수는 2000개로 한다.
- [0279] 측정 프레임 내 평균 휙도: 220 내지 230
- [0280] 측정 프레임 설정: 300
- [0281] SH(스레쉬홀드): 50
- [0282] 2치화 레벨: 180
- [0283] 측정 종료 후, 본체 소프트에 의해, 입자 화상 화면에서 편 흐림 화상, 응집 입자(복수 동시 측정) 등의 제거를 행한다.
- [0284] 자성 캐리어 원 상당 직경은, 하기 식에 의해 산출된다.
- [0285] 원 상당 직경= $(4 \cdot \text{Area} / \pi)^{1/2}$
- [0286] 여기서, 「Area」란 2치화된 입자상의 투영 면적이며, 「MaxLength」란 입자상의 최대 직경으로 정의된다. 원 상당 직경은, 「Area」를 진원의 면적으로 하였을 때의 진원의 직경으로 표현된다. 얻어진 개개의 원 상당 직경을 4 내지 100 $\mu\text{m}$ 를 256 분할하고, 체적 기준으로 대수 표시한 그래프에 플롯하고, 이로부터 체적 분포 기준의 50% 입경(D50)을 구한다.
- [0287] [실시예]
- [0288] 이하에, 구체적 제조예 및 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이를 실시예에만 한정되는 것은 아니다.
- [0289] [수지 A의 제조예(하이브리드 수지)]
- [0290] 비닐계 중합체로서, 스티렌 1.9mol, 2-에틸헥실아크릴레이트 0.21mol, 푸마르산 0.15mol,  $\alpha$ -메틸스틸렌의 2량체 0.03mol, 디쿠밀퍼옥시드 0.05mol을 적하 깔때기에 넣었다. 또한, 폴리옥시프로필렌(2.2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 7.0mol, 폴리옥시에틸렌(2.2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 3.0mol, 테레프탈산 3.0mol, 무수 트리멜리트산 2.0mol, 푸마르산 5.0mol 및 산화디부틸주석 0.2g을 클래스제 4리터의 4구 플라스크에 넣고, 온도계, 교반 막대, 콘덴서 및 질소 도입관을 설치하고, 맨틀 히터 내에 두었다. 다음에 플라스크 내를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 서서히 승온하고, 145°C의 온도에서 교반하면서, 앞서의 적하 깔때기로부터 비닐계 수지의 단량체 및 중합 개시제를 5시간에 걸쳐 적하하였다. 다음에 200°C로 승온하고, 200°C에서 4.5시간

반응시켜 하이브리드 수지(수지 A)를 얻었다. GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래피)에 의한 분자량 측정의 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1에 있어서, M<sub>w</sub>는 중량 평균 분자량이고, M<sub>n</sub>은 수 평균 분자량이고, M<sub>p</sub>는 피크 분자량이다.

[0291] [표 1]

	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>p</sub>
수지 A	66000	4500	15	7500

[0292] [무기 미립자의 제조예]

[0294] 메탄올, 물, 암모니아수를 혼합한 분산 매체를 35°C로 가온하고, 교반하면서 테트라메톡시실란을 상기 분산 매체에 적하하고, 실리카 미립자의 혼탁액을 얻었다. 용매 치환을 행하고, 얻어진 분산액에 소수화 처리제로서 헥사메틸디실라잔을 실온에서 첨가하고, 그 후 130°C까지 가열하여 반응시키고, 실리카 미립자 표면의 소수화 처리를 행하였다. 습식으로 체를 통과시켜, 조대 입자를 제거한 후, 용매를 제거하고, 건조함으로써 무기 미립자(졸겔 실리카 미립자)를 얻었다. 상기 무기 미립자의 개수 평균 입경은 76nm이었다. 마찬가지로, 반응 온도와 교반 속도를 적절히 변경함으로써 개수 평균 입경이 84nm, 110nm, 290nm, 310nm인 무기 미립자(졸겔 실리카 미립자)를 각각 제조하였다.

[0295] [마젠타 토너 1의 제조]

[0296] <마젠타 마스터 배치의 제조>

[0297] · 수지 A(마스터 배치용) 60질량부

[0298] · 마젠타 안료(C.I.Pigment Red 57) 20질량부

[0299] · 마젠타 안료(C.I.Pigment Red 122) 20질량부

[0300] 상기의 재료를 니이더 막서에 의해 용융 혼련하고, 마젠타 마스터 배치를 제작하였다.

[0301] <마젠타 토너의 제조>

[0302] · 수지 A 88.3질량부

[0303] · 정제 파라핀 왁스(최대 흡열 피크: 70°C, M<sub>w</sub>=450, M<sub>n</sub>=320)

[0304] 5.0질량부

[0305] · 상기 마젠타 마스터 배치(착색제분 40질량%) 19.5질량부

[0306] · 3,5-디-t-부틸살리실산의 알루미늄 화합물(부의 하전 제어제)

[0307] 1.0질량부

[0308] 상기의 처방으로 헨셀 막서에 의해 충분히 예비 혼련하고, 이축 압출 혼련기로 혼련물 온도가 150°C로 되도록 용융 혼련하고, 냉각 후 해머 밀을 사용하여 약 1 내지 2mm 정도로 조 분쇄하였다. 그 후, 해머 형상을 변경한 해머 밀을 사용하여 분쇄를 행하고, 조대 입자를 메쉬로 제거하여, 약 0.3mm 정도의 조 분쇄물을 제작하였다. 다음에, 터보 고교사제의 터보·밀(RS 로터/SNB 라이너)을 사용하여 11μm 정도의 중분쇄물을 만들었다. 또한, 터보 고교사제의 터보·밀(RSS 로터/SNNB 라이너)을 사용하여 6μm 정도로 분쇄한 후, 다시 터보·밀(RSS 로터/SNNB 라이너)을 사용하여 5μm 정도의 미분쇄물을 제작하였다. 그 후, 해머 형상과 수를 개량한 호소까와 마이크론사제의 입자 설계 장치(제품명: 퍼컬티)를 사용하여, 분급과 동시에 구형화를 행함으로써 중량 평균 입경 5.3μm의 마젠타 토너 입자 1을 얻었다.

[0309] 상기 마젠타 토너 입자 1의 100질량부에 대하여, 아나타제형 산화티탄 미세 분말(BET 비표면적 80m<sup>2</sup>/g, 개수 평균 입경(D1): 15nm, 이소부틸트리메톡시실란 12질량% 처리) 0.9질량부를 헨셀 막서를 사용하여 외첨하였다. 다음에 오일 처리 실리카 미립자(BET 비표면적 95m<sup>2</sup>/g, 실리콘 오일 15질량% 처리) 1.2질량부, 상기 무기 미립자(졸겔 실리카 미립자: BET 비표면적 24m<sup>2</sup>/g, 개수 평균 입경(D1): 110nm) 1.5질량부를 헨셀 막서에 투입하고, 외첨하여 마젠타 토너 1로 하였다. 상기 마젠타 토너 1의 물성치를 표 2에 나타낸다.

- [0310] [마젠타 토너 2 내지 8의 제조]
- [0311] 상기 마젠타 토너 1의 제조에 있어서, 수지 A, 정제 파라핀 왁스, 마젠타 마스터 배치 및 3,5-디-t-부틸살리실산의 알루미늄 화합물의 배합 비율을, 표 3에 나타내는 비율로 변경하는 것 이외는 마찬가지로 하여, 마젠타 토너 2 내지 8을 제조하였다. 마젠타 토너 2 내지 8의 물성치를 표 2에 나타낸다.
- [0312] [옐로우 토너 1의 제조]
- [0313] <옐로우 마스터 배치의 제조>
- [0314] · 수지 A 60질량부
- [0315] · 옐로우 안료(C.I.Pigment Yellow 17) 40질량부
- [0316] 상기의 재료를 니이더 막서에 의해 용융 혼련하고, 옐로우 마스터 배치를 제작하였다.
- [0317] <옐로우 토너의 제조>
- [0318] · 수지 A 89.5질량부
- [0319] · 정제 파라핀 왁스(최대 흡열 피크: 70°C, Mw=450, Mn=320)
- [0320] 5.0질량부
- [0321] · 상기 옐로우 마스터 배치(착색제분 40질량%) 17.5질량부
- [0322] · 3,5-디-t-부틸살리실산의 알루미늄 화합물(부의 하전 제어제)
- [0323] 1.0질량부
- [0324] 상기의 처방으로, 마젠타 토너 1의 제조예와 마찬가지의 방법으로 옐로우 토너 1을 얻었다. 상기 옐로우 토너 1의 물성치를 표 2에 나타낸다.
- [0325] [옐로우 토너 2 내지 7의 제조]
- [0326] 상기 옐로우 토너 1의 제조에 있어서, 수지 A, 정제 파라핀 왁스, 옐로우 마스터 배치 및 3,5-디-t-부틸살리실산의 알루미늄 화합물의 배합 비율을, 표 3에 나타내는 비율로 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여, 옐로우 토너 2 내지 7을 제조하였다. 옐로우 토너 2 내지 7의 물성치를 표 2에 나타낸다.
- [0327] [시안 토너 1의 제조]
- [0328] <시안 마스터 배치의 제조>
- [0329] · 수지 A 60.0질량부
- [0330] · 시안 안료(C.I.Pigment Blue 15:3) 40.0질량부
- [0331] 상기의 처방으로 니이더 막서에 의해 용융 혼련하고, 시안 마스터 배치를 제작하였다.
- [0332] <시안 토너의 제조>
- [0333] · 수지 A 92.6질량부
- [0334] · 정제 파라핀 왁스(최대 흡열 피크: 70°C, Mw=450, Mn=320)
- [0335] 5.0질량부
- [0336] · 시안 마스터 배치(착색제분 40질량%) 12.4질량부
- [0337] · 3,5-디-t-부틸살리실산의 알루미늄 화합물(부의 하전 제어제)
- [0338] 1.0질량부
- [0339] 상기의 처방으로, 마젠타 토너 1의 제조예와 마찬가지의 방법으로 시안 토너 1을 얻었다. 상기 시안 토너 1의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0340] [시안 토너 2의 제조]

[0341] 상기 시안 토너 1의 제조에 있어서, 수지 A를 91.6질량부, 시안 마스터 배치를 14.1질량부로 변경하는 것 이외는 마찬가지로 하여, 시안 토너 2를 제조하였다. 시안 토너 2의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0342] [시안 토너 3의 제조]

[0343] 상기 시안 토너 1의 제조에 있어서, 수지 A를 89.9질량부, 시안 마스터 배치를 16.9질량부로 변경하는 것 이외는 마찬가지로 하여, 시안 토너 3을 제조하였다. 시안 토너 3의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0344] [시안 토너 4의 제조]

[0345] 상기 시안 토너 1의 제조에 있어서, 수지 A를 86.5질량부, 시안 마스터 배치를 22.5질량부로 변경하는 것 이외는 마찬가지로 하여, 시안 토너 4를 제조하였다. 시안 토너 4의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0346] [시안 토너 5의 제조]

[0347] 상기 시안 토너 4의 제조에 있어서, 개수 평균 입경(D1)이 110nm인 무기 미립자를 사용하는 대신에, 개수 평균 입경(D1)이 76nm인 상기 무기 미립자(콜겔 실리카 미립자; BET 비표면적  $34\text{m}^2/\text{g}$ )를 1.5질량부 첨가하는 것 이외는 마찬가지로 하여, 시안 토너 5를 제조하였다. 시안 토너 5의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0348] [시안 토너 6의 제조]

[0349] 상기 시안 토너 4의 제조에 있어서, 개수 평균 입경(D1)이 110nm인 무기 미립자를 사용하는 대신에, 개수 평균 입경(D1)이 84nm인 상기 무기 미립자(콜겔 실리카 미립자; BET 비표면적  $32\text{m}^2/\text{g}$ )를 1.5질량부 첨가하는 것 이외는 마찬가지로 하여, 시안 토너 6을 제조하였다. 시안 토너 6의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0350] [시안 토너 7의 제조]

[0351] 상기 시안 토너 4의 제조에 있어서, 개수 평균 입경(D1)이 110nm인 무기 미립자를 사용하는 대신에, 개수 평균 입경(D1)이 280nm인 품드 실리카(BET 비표면적  $10\text{m}^2/\text{g}$ )를 1.5질량부 첨가하는 것 이외는 마찬가지로 하여, 시안 토너 7을 제조하였다. 시안 토너 7의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0352] [시안 토너 8의 제조]

[0353] 상기 시안 토너 4의 제조에 있어서, 개수 평균 입경(D1)이 110nm인 무기 미립자를 사용하는 대신에, 개수 평균 입경(D1)이 290nm인 상기 무기 미립자(콜겔 실리카 미립자; BET 비표면적  $9.1\text{m}^2/\text{g}$ )를 1.5질량부 첨가하는 것 이외는 마찬가지로 하여, 시안 토너 8을 제조하였다. 시안 토너 8의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0354] [시안 토너 9의 제조]

[0355] 상기 시안 토너 4의 제조에 있어서, 개수 평균 입경(D1)이 110nm인 무기 미립자를 사용하는 대신에, 개수 평균 입경(D1)이 310nm인 상기 무기 미립자(콜겔 실리카 미립자; BET 비표면적  $8.5\text{m}^2/\text{g}$ )를 1.5질량부 첨가하는 것 이외는 마찬가지로 하여, 시안 토너 9를 제조하였다. 시안 토너 9의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0356] [시안 토너 10의 제조]

[0357] 상기 시안 토너 1의 제조에 있어서, 수지 A를 83.1질량부, 시안 마스터 배치를 28.1질량부로 하고, 개수 평균 입경(D1)이 110nm인 무기 미립자 대신에, 개수 평균 입경(D1)이 290nm인 상기 무기 미립자(콜겔 실리카 미립자; BET 비표면적  $9.1\text{m}^2/\text{g}$ )를 1.5질량부 첨가하도록 변경하는 것 이외는 마찬가지로 하여, 시안 토너 10을 제조하였다. 시안 토너 10의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0358] [시안 토너 11의 제조]

[0359] 이축 압출 혼련기에 의한 혼련물 온도를 110°C로 한 것 이외는, 시안 토너 10의 제조예와 마찬가지로 시안 토너 11을 제조하였다. 시안 토너 11의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0360] [시안 토너 12의 제조]

[0361] 상기 시안 토너 11의 제조에 있어서, 수지 A를 79.8질량부, 시안 마스터 배치를 33.8질량부로 변경한 것 이외는

마찬가지로 하여, 시안 토너 12를 제조하였다. 시안 토너 12의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0362] [시안 토너 13의 제조]

상기 시안 토너 12의 제조에 있어서, 호소까와 마이크론사제의 입자 설계 장치(제품명: 퍼컬티)를 사용하여 분급 및 구형화를 행하는 대신에, 메테오레인보우(닛본 뉴마틱사제)를 사용하여, 열처리 온도 250°C에서 열구형화 처리하고, 엘보우 제트 분급기를 사용하여 분급한 것 이외는 마찬가지로 하여, 시안 토너 13을 제조하였다. 시안 토너 13의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0364] [시안 토너 14의 제조]

상기 시안 토너 13의 제조에 있어서, 메테오레인보우(닛본 뉴마틱사제)의 열구형화 처리에 있어서, 열처리 온도를 50°C 높게 설정한 것 이외는 마찬가지로 하여, 시안 토너 14를 제조하였다. 시안 토너 14의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0366] [시안 토너 15의 제조]

상기 시안 토너 12의 제조에 있어서, 해머 밀을 사용하여 약 1 내지 2mm 정도로 조분쇄한 후, 터보·밀(RS 로터/SNNB 라이너)을 사용하여 한번에 5 $\mu\text{m}$  정도의 미분쇄물을 제작한 것 이외는 마찬가지로 하여, 시안 토너 15를 제조하였다. 시안 토너 15의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0368] [시안 토너 16의 제조]

상기 시안 토너 15의 제조에 있어서, 호소까와 마이크론사제의 입자 설계 장치(제품명: 퍼컬티)에서의 처리 조건에 관하여, 분산 회전수를 2분의 1로 한 것 이외는 마찬가지로 하여, 시안 토너 입자를 제조하였다.

[0370] 얻어진 시안 토너 입자 100질량부에 대하여, 아나타제형 산화티탄 미세 분말(BET 비표면적 80 $\text{m}^2/\text{g}$ , 이소부틸트리메톡시실란 12질량% 처리) 0.9질량부를 헨셀 믹서를 사용하여 외첨하였다. 또한, 오일 처리 실리카(BET 비표면적 147 $\text{m}^2/\text{g}$ , 실리콘 오일 15질량% 처리) 2.5질량부, 상기 무기 미립자(졸겔 실리카 미립자: 개수 평균 입경(D1): 290nm) 0.5질량부를 헨셀 믹서에 투입하여 외첨해서 시안 토너 16으로 하였다. 시안 토너 16의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0371] [시안 토너 17의 제조]

상기 시안 토너 16의 제조에서 얻어진 시안 토너 입자 100질량부에 대하여, 아나타제형 산화티탄 미세 분말(BET 비표면적 80 $\text{m}^2/\text{g}$ , 이소부틸트리메톡시실란 12질량% 처리) 1.0질량부를 헨셀 믹서를 사용하여 외첨하였다. 또한, 오일 처리 실리카(BET 비표면적 95 $\text{m}^2/\text{g}$ , 실리콘 오일 15질량% 처리) 0.5질량부, 상기 무기 미립자(졸겔 실리카 미립자: 개수 평균 입경(D1): 290nm) 1.5질량부를 헨셀 믹서에 투입하여 외첨해서 시안 토너 17로 하였다. 시안 토너 17의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0373] [시안 토너 18의 제조]

상기 시안 토너 13의 제조에서 얻어진 시안 토너 입자 100질량부에 대하여, 아나타제형 산화티탄 미세 분말(BET 비표면적 80 $\text{m}^2/\text{g}$ , 이소부틸트리메톡시실란 12질량% 처리) 0.5질량부를 헨셀 믹서를 사용하여 외첨하였다. 또한, 루틸형 산화티탄 미세 분말(BET 비표면적 33 $\text{m}^2/\text{g}$ , 이소부틸트리메톡시실란/트리플루오로프로필 트리메톡시실란=6질량%/6질량%) 0.5질량부, 개수 평균 입경(D1): 35nm, 오일 처리 실리카(BET 비표면적 95 $\text{m}^2/\text{g}$ , 실리콘 오일 15질량% 처리) 0.5질량부 및 상기 무기 미립자(졸겔 실리카 미립자: 개수 평균 입경(D1): 290nm) 1.5질량부를 헨셀 믹서에 순차적으로 투입하여 외첨해서 시안 토너 18로 하였다. 시안 토너 18의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0375] [시안 토너 19의 제조]

상기 시안 토너 13의 제조에서 얻어진 시안 토너 입자 100질량부에 대하여, 아나타제형 산화티탄 미세 분말(BET 비표면적 80 $\text{m}^2/\text{g}$ , 이소부틸트리메톡시실란 12질량% 처리) 1.0질량부를 헨셀 믹서를 사용하여 외첨하였다. 또한, 오일 처리 실리카(BET 비표면적 147 $\text{m}^2/\text{g}$ , 실리콘 오일 15질량% 처리) 0.5질량부, 상기 무기 미립자(졸겔 실리카 미립자: 개수 평균 입경(D1): 290nm) 0.5질량부를 헨셀 믹서에 투입하여 외첨해서 시안 토너 19로 하였

다. 시안 토너 19의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0377] [시안 토너 20의 제조]

상기 시안 토너 1의 제조에 있어서, 수지 A를 73.0질량부, 시안 마스터 배치를 45.0질량부로 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여, 시안 토너 입자를 얻었다. 상기 시안 토너 입자 100질량부에 대하여, 아나타제형 산화티탄 미세 분말(BET 비표면적  $80\text{m}^2/\text{g}$ , 이소부틸트리메톡시실란 12질량% 처리) 0.5질량부를 헨셀 믹서를 사용하여 외첨하였다. 또한, 루틸형 산화티탄 미세 분말(BET 비표면적  $33\text{m}^2/\text{g}$ , 이소부틸트리메톡시실란/트리플루오로프로필 트리메톡시실란=6질량%/6질량%) 0.5질량부, 오일 처리 실리카(BET 비표면적  $95\text{m}^2/\text{g}$ , 실리콘 오일 15질량% 처리) 0.5질량부, 상기 무기 미립자(졸겔 실리카 미립자: 개수 평균 입경(D1): 290nm) 1.5질량부를 헨셀 믹서에 투입하고 외첨해서 시안 토너 20으로 하였다. 시안 토너 20의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0379] [시안 토너 21의 제조]

상기 시안 토너 11의 제조에 있어서, 수지 A를 66.3질량부, 시안 마스터 배치를 56.3질량부로 한 것 이외는 마찬가지로 하여, 시안 토너 21을 얻었다. 시안 토너 21의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0381] [시안 토너 22의 제조]

[0382] · 수지 A 100.0질량부

[0383] · 시안 안료(C.I.Pigment Blue 15:3) 23.4질량부

[0384] · 정제 파라핀 왁스(최대 흡열 피크:  $70^\circ\text{C}$ ,  $M_w=450$ ,  $M_n=320$ )

[0385] 5.0질량부

[0386] · 3,5-디-t-부틸살리실산의 알루미늄 화합물(부의 하전 제어제)

[0387] 1.0질량부

상기의 처방을 이용하여, 시안 토너 1의 제조예와 마찬가지의 방법으로 시안 토너 입자를 얻었다. 상기 시안 토너 입자 100질량부에 대하여, 아나타제형 산화티탄 미세 분말(BET 비표면적  $80\text{m}^2/\text{g}$ , 개수 평균 입경(D1): 15nm, 이소부틸트리메톡시실란 12질량% 처리) 0.9질량부를 헨셀 믹서를 사용하여 외첨하였다. 또한, 오일 처리 실리카 미립자(BET 비표면적  $95\text{m}^2/\text{g}$ , 실리콘 오일 15질량% 처리) 1.2질량부, 상기 무기 미립자(졸겔 실리카 미립자: 개수 평균 입경(D1): 290nm) 1.5질량부를 헨셀 믹서에 투입하고 외첨해서 시안 토너 22를 얻었다. 상기 시안 토너 22의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0389] [시안 토너 23의 제조]

[0390] 시안 토너 22의 제조에 있어서, 시안 안료(Pigment Blue 15:3)를 4.5질량부로 하고, 토너 입자의 제조 공정에 있어서, 해머 밀을 사용하여 약 1 내지 2mm 정도로 조분쇄하고, 에어 제트 방식에 의한 미분쇄기(슈퍼소닉 제트 밀, 낫본 뉴마틱)를 사용하여 한번에  $5\mu\text{m}$  정도의 미분쇄물을 제작한 것 이외는 마찬가지로 하여, 시안 토너 23을 얻었다. 시안 토너 23의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0391] [시안 토너 24의 제조]

[0392] 시안 토너 22의 제조에 있어서, 시안 안료(Pigment Blue 15:3)를 4.5질량부로 변경하였다. 또한, 토너 입자의 제조 공정에 있어서, 해머 밀을 사용하여 약 1 내지 2mm 정도로 조분쇄하고, 에어 제트 방식에 의한 미분쇄기(슈퍼소닉 제트 밀, 낫본 뉴마틱)를 사용하여 한번에  $5\mu\text{m}$  정도의 미분쇄물을 제작하고, 다음에 분급기(엘보우 제트, 낫넷쓰 고교사제)를 사용하여 분급하도록 변경한 것 이외는, 시안 토너 22의 제조와 마찬가지로 하여, 시안 토너 24를 얻었다. 시안 토너 24의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0393] [시안 토너 25의 제조]

[0394] 시안 토너 22의 제조에 있어서, 시안 안료(Pigment Blue 15:3)를 0.6질량부로 한 것 이외는 마찬가지로 하여, 시안 토너 25를 얻었다. 시안 토너 25의 물성치를 표 2에 나타낸다.

[0395]

[표 2]

	(A712/Cc) (A538/Cm) (A422/Cy)	L*	C*	토너의 중량 평균 입경 ( $\mu\text{m}$ )	토너의 평균 원형도	무기 미립자의 개수 평균 입경 (D1; nm)
옐로우 토너 1	4.79	90.9	108.3	5.5	0.953	110
옐로우 토너 2	6.04	90.1	108.8	5.5	0.952	110
옐로우 토너 3	7.19	89.5	109.8	5.4	0.952	110
옐로우 토너 4	9.58	89.1	110.2	5.5	0.952	110
옐로우 토너 5	11.98	87.5	112.4	5.5	0.952	110
옐로우 토너 6	14.37	86.4	114.0	5.7	0.951	110
옐로우 토너 7	15.33	84.5	115.5	5.7	0.953	110
마젠타 토너 1	1.63	40.6	59.7	5.6	0.953	110
마젠타 토너 2	2.04	38.5	60.5	5.6	0.951	110
마젠타 토너 3	2.45	37.8	62.4	5.7	0.951	110
마젠타 토너 4	3.26	36.3	65.8	5.6	0.950	110
마젠타 토너 5	4.08	36.0	66.8	5.5	0.950	110
마젠타 토너 6	4.89	35.4	67.5	5.5	0.948	110
마젠타 토너 7	6.52	35.1	68.8	5.7	0.948	110
마젠타 토너 8	6.85	34.9	72.1	5.6	0.948	110
시안 토너 1	1.81	36.1	55.9	5.4	0.955	110
시안 토너 2	2.04	34.8	55.6	5.6	0.955	110
시안 토너 3	2.44	32.8	55.1	5.6	0.955	110
시안 토너 4	3.26	29.6	53.8	5.5	0.953	110
시안 토너 5	3.26	29.6	53.8	5.5	0.953	76
시안 토너 6	3.26	29.6	53.8	5.5	0.953	84
시안 토너 7	3.26	29.6	53.8	5.5	0.953	280
시안 토너 8	3.26	29.6	53.8	5.5	0.953	290
시안 토너 9	3.26	29.6	53.8	5.5	0.953	310
시안 토너 10	4.07	29.3	53.5	5.6	0.951	290
시안 토너 11	4.07	28.1	53.2	5.6	0.950	290
시안 토너 12	4.89	28.1	53.1	5.5	0.953	290
시안 토너 13	4.89	28.1	53.1	5.9	0.967	290
시안 토너 14	4.89	28.1	53.1	6.1	0.976	290
시안 토너 15	4.89	28.1	53.1	5.5	0.942	290
시안 토너 16	4.89	28.1	53.1	5.7	0.938	290
시안 토너 17	4.89	28.1	53.1	5.5	0.938	290
시안 토너 18	4.89	28.1	53.1	5.9	0.967	290
시안 토너 19	4.89	28.1	53.1	5.9	0.967	290
시안 토너 20	6.51	26.8	53.0	5.7	0.953	290
시안 토너 21	8.14	25.7	52.0	5.6	0.953	290
시안 토너 22	8.47	25.1	49.9	5.7	0.952	290
시안 토너 23	1.61	37.2	48.1	5.9	0.935	290
시안 토너 24	1.30	42.2	50.1	5.9	0.925	290
시안 토너 25	0.22	61.2	45.9	6.2	0.946	290

[0396]

[0397]

[표 3]

	수지 A /질량부	정제 파라핀 왁스 /질량부	하전 케이지 /질량부	마젠타 마스터 배치 /질량부
마젠타 토너 1	88.3	5.0	1.0	19.5
마젠타 토너 2	85.4	5.0	1.0	24.4
마젠타 토너 3	82.5	5.0	1.0	29.3
마젠타 토너 4	76.6	5.0	1.0	39.0
마젠타 토너 5	70.8	5.0	1.0	48.8
마젠타 토너 6	64.9	5.0	1.0	58.5
마젠타 토너 7	53.2	5.0	1.0	78.0
마젠타 토너 8	50.9	5.0	1.0	81.9
	수지 A /질량부	정제 파라핀 왁스 /질량부	하전 케이지 /질량부	엘로우마스터 배치 /질량부
옐로우 토너 1	89.5	5.0	1.0	17.5
옐로우 토너 2	86.9	5.0	1.0	21.9
옐로우 토너 3	84.3	5.0	1.0	26.3
옐로우 토너 4	79.0	5.0	1.0	35.0
옐로우 토너 5	68.5	5.0	1.0	52.5
옐로우 토너 6	66.4	5.0	1.0	56.0
옐로우 토너 7	47.5	5.0	1.0	87.5

[0398]

[캐리어의 자성 성분 입자(다공질 자성 코어 입자) A의 제조예]

[0400]

&lt;1. 침량·혼합&gt;

- [0401] Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 76.6질량%
- [0402] MnO 20.0질량%
- [0403] MgO 3.0질량%
- [0404] SrO 0.4질량%
- [0405] 로 되도록 칭량하였다.
- [0406] 상기 조성으로 배합한 페라이트 원재료를 볼밀로 습식 혼합하였다.
- [0407] <2. 가소성>
- [0408] 상기 혼합물을 건조·분쇄한 후, 900℃에서 2시간 소성하여, 페라이트를 작성하였다.
- [0409] <3. 분쇄>
- [0410] 크러셔로 0.1 내지 1.0mm로 분쇄한 후에, 물을 첨가하여 습식 볼밀에서 0.1 내지 0.5μm로 미분쇄하고, 페라이트 슬러리를 얻었다.
- [0411] <4. 조립>
- [0412] 얻어진 페라이트 슬러리에, 구멍 형성제로서 폴리에스테르 미립자(중량 평균 입경 2μm) 4%, 바인더로서 폴리비닐알코올 2%를 첨가하고, 스프레이 드라이어(제조원: 오까와라 가꼬우끼)로 구 형상 입자로 조립하였다.
- [0413] <5. 소성>
- [0414] 상기 조립물을 전기로에서 산소 가스 농도 1.0%의 질소 가스 분위기하에, 1200℃에서 4시간 소성하였다.
- [0415] <6. 선별 1>
- [0416] 얻어진 소성물을 구멍 250μm의 체로 체분하여 조대 입자를 제거하였다.
- [0417] <7. 선별 2>
- [0418] 얻어진 입자를 풍력 분급기(엘보우 제트 랩 EJ-L3, 낫렛쓰 고교사제)로 분급 하고, 캐리어의 자성 성분 입자 A를 얻었다. 표 4에 자성 성분 입자 A의 물성을 나타낸다.
- [0419] [캐리어의 자성 성분 입자(다공질 자성 코어 입자) B, C, F의 제조예]
- [0420] 캐리어의 자성 성분 입자 A의 제조예에 있어서, 조립 공정에서 사용한 폴리에스테르 미립자의 첨가량을 4%로부터 12%로, 폴리비닐알코올의 첨가량을 2%로부터 5%로 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여, 자성 성분 입자 B를 얻었다. 또한, 폴리에스테르 미립자의 첨가량을 4%로부터 3%로 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여, 자성 성분 입자 C를 얻었다. 또한, 폴리에스테르 미립자의 첨가량을 4%로부터 15%로, 폴리비닐알코올의 첨가량을 2%로부터 7%로 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여, 자성 성분 입자 F를 얻었다. 자성 성분 입자 B, C, F의 물성을 표 4에 나타낸다.
- [0421] [캐리어의 자성 성분 입자(다공질 자성 코어 입자) D의 제조예]
- [0422] 캐리어의 자성 성분 입자 A의 제조예에 있어서, 소성 공정과 선별 1 공정의 사이에, 소성 2: 「얻어진 소성물을 전기로에서, 질소 분위기하에 800도에서 1시간 소성하여 환원하였다」를 실시한 것 이외는 마찬가지로 하여, 캐리어의 자성 성분 입자 D를 얻었다. 자성 성분 입자 D의 물성을 표 4에 나타낸다.
- [0423] [캐리어의 자성 성분 입자(다공질 자성 코어 입자) E의 제조예]
- [0424] 캐리어의 자성 성분 입자 A의 제조예에 있어서, 소성 공정의 조건을, 「산소 가스 농도 1.5%의 질소 가스 분위기하에, 1250℃에서 4시간 소성하였다」로 변경하는 것 이외는 마찬가지로 하여, 캐리어의 자성 성분 입자 E를 얻었다. 자성 성분 입자 E의 물성을 표 4에 나타낸다.
- [0425] [캐리어의 자성 성분 입자(다공질 자성 코어 입자) G의 제조예]
- [0426] 캐리어의 자성 성분 입자 A의 제조예에 있어서, 조립 공정에서 사용한 폴리에스테르 미립자의 첨가량을 4%로부터 1%로 변경하고, 소성 공정의 조건을, 「산소 가스 농도 0.5%의 질소 가스 분위기하에, 1100℃에서 4시간 소성하였다」로 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여, 캐리어의 자성 성분 입자 G를 얻었다. 자성 성분 입자 G의

물성을 표 4에 나타낸다.

[0427] [캐리어의 자성 성분 입자(다공질 자성 코어 입자) H의 제조예]

캐리어의 자성 성분 입자 A의 제조예에 있어서, 페라이트 원재료를 이하와 같이 변경하는 것 이외는 마찬가지로 하여, 캐리어의 자성 성분 입자 H를 얻었다. 자성 성분 입자 H의 물성을 표 4에 나타낸다.

[0429]  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  69.0질량%

[0430]  $\text{ZnO}$  16.0질량%

[0431]  $\text{CuO}$  15.0질량%

[0432] [캐리어의 자성 성분 입자(다공질 자성 코어 입자) I의 제조예]

캐리어의 자성 성분 입자 A의 제조예에 있어서, 조립 공정에서 사용한 스프레이 드라이어의 아토마이저 디스크의 회전수를 올리고, 또한 선별 2 공정의 풍력 분급기(엘보우 제트 랩 EJ-L3, 낫렛쓰 고교사체)의 분급 조건을, 보다 조분말이 제거되도록 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여, 캐리어의 자성 성분 입자 I를 얻었다. 자성 성분 입자 I의 물성을 표 4에 나타낸다.

[0434] [캐리어의 자성 성분 입자 J의 제조예]

몰비로  $\text{Fe}_2\text{O}_3=54\text{몰\%}$ ,  $\text{CuO}=16\text{몰\%}$ ,  $\text{MgO}=30\text{몰\%}$ 로 되도록 청량하고, 볼밀을 사용하여 8시간 혼합을 행하였다. 이것을 900°C에서 2시간 가소성한 후, 볼밀에 의해 분쇄를 행하고, 또한 스프레이 드라이어에 의해 조립을 행하였다. 이것을 1150°C에서 10시간 소결하여, 분쇄하고, 더 분급하여 자성 성분 입자 J를 얻었다. 자성 성분 입자 J의 물성을 표 4에 나타낸다.

[0436] [표 4]

코어 입자	비저항 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	밀집 결보기 밀도 $\rho_1$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	진밀도 $\rho_2$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_1 / \rho_2$
캐리어의 자성 성분 입자 A	$6.7 \times 10^6$	1.7	4.9	0.35
캐리어의 자성 성분 입자 B	$4.2 \times 10^7$	1.0	4.8	0.21
캐리어의 자성 성분 입자 C	$5.2 \times 10^6$	2.0	4.9	0.41
캐리어의 자성 성분 입자 D	$2.1 \times 10^3$	1.7	4.7	0.36
캐리어의 자성 성분 입자 E	$4.8 \times 10^7$	1.6	4.8	0.33
캐리어의 자성 성분 입자 F	$7.3 \times 10^7$	0.7	4.6	0.15
캐리어의 자성 성분 입자 G	$4.2 \times 10^4$	2.5	4.9	0.51
캐리어의 자성 성분 입자 H	$8.2 \times 10^8$	1.8	5.0	0.36
캐리어의 자성 성분 입자 I	$7.4 \times 10^6$	1.7	4.9	0.35
캐리어의 자성 성분 입자 J	$4.2 \times 10^6$	4.0	7.3	0.55

[0437]

[자성 캐리어 1의 제조예]

[0439] <1. 수지액의 제조>

[0440] 스트레이트 실리콘 수지(신에쓰 가가꾸사제 KR255) 20.0질량%

[0441] γ-아미노프로필트리에톡시시실란 2.0질량%

[0442] 크실렌 78.0질량%

[0443] 상기의 3종의 재료를 혼합하여, 수지액 1을 얻었다.

[0444] <2. 수지 침투 공정>

[0445] 자성 성분 입자 A의 질량에 대하여 실리콘 수지의 질량이 10질량%로 되도록, 자성 성분 입자 A의 구멍에 수지액 1을 침투시켜, 자성 성분 입자 A의 구멍을 수지로 충전하였다. 수지의 충전은, 만능 혼합 교반기(제품명 NDMV; 후지 파우달 가부시끼가이샤)를 사용하여, 진공도를 50kPa로 하고, 70°C로 가열하여 행하였다. 수지액 1은 0분, 10분, 20분의 3회로 나누어 투입하고, 그 후 1시간 교반하였다.

[0446] <3. 건조 공정>

[0447] 만능 혼합 교반기(제품명 NDMV; 후지 파우달 가부시끼가이샤)를 사용하여, 진공도를 5kPa로 하고, 100°C에서 5시간 가열하여 크실렌을 제거하였다.

[0448] <4. 경화 공정>

[0449] 200°C에서 3시간 가열하여 수지를 경화시켰다.

[0450] <5. 체 공정>

[0451] 체 진탕기(300MM-2형, 쯔쯔이 리가가꾸 기끼 가부시끼가이샤)를 사용하여, 구멍 75㎛의 체로 체질하여, 자성 캐리어 1을 얻었다. 또한, 얻어진 자성 캐리어 1은, 다공질 자성 코어 입자의 표면이, 구멍에 충전된 수지에 의해 덮혀져 있었다. 얻어진 자성 캐리어 1의 물성치를 표 5에 나타낸다.

[0452] [자성 캐리어 2의 제조예]

[0453] 자성 캐리어 1의 제조예에 있어서, 자성 성분 입자 A 대신에, 자성 성분 입자 B를 사용하였다. 또한, 자성 캐리어 1의 제조예의 수지 침투 공정에 있어서, 자성 성분 입자의 질량에 대하여 실리콘 수지의 질량이 20질량%로 되도록 수지액 1을 침투시켰다. 그 이외는, 자성 캐리어 1의 제조예와 마찬가지로 하여, 자성 캐리어 2를 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 2의 물성치를 표 5에 나타낸다.

[0454] [자성 캐리어 3의 제조예]

[0455] 자성 캐리어 1의 제조예에 있어서, 자성 성분 입자 A 대신에, 자성 성분 입자 C를 사용하였다. 또한, 자성 캐리어 1의 제조예의 수지 침투 공정에 있어서, 자성 성분 입자의 질량에 대하여 실리콘 수지의 질량이 5질량%로 되도록 수지액 1을 침투시켰다. 그 이외는, 자성 캐리어 1의 제조예와 마찬가지로 하여, 자성 캐리어 3을 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 3의 물성치를 표 5에 나타낸다.

[0456] [자성 캐리어 4, 5 및 10의 제조예]

[0457] 자성 캐리어 1의 제조예에 있어서, 자성 성분 입자 A 대신에, 자성 성분 입자 D, E 혹은 H를 사용한 것 이외는 자성 캐리어 1의 제조예와 마찬가지로 하여, 자성 캐리어 4, 5, 10을 각각 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 4, 5 및 10의 물성치를 표 5에 나타낸다.

[0458] [자성 캐리어 6의 제조예]

[0459] <1. 수지액의 제조 공정>

[0460] 폴리메틸메타크릴레이트(Mw=58,000)	1.5질량%
-------------------------------	--------

[0461] 톨루엔	98.5질량%
------------	---------

[0462] 이상을 혼합하여, 수지액 2를 얻었다.

[0463] <2. 수지 침투 공정>

[0464] 자성 성분 입자 A의 질량에 대하여 폴리메틸메타크릴레이트의 질량이 4질량%로 되도록, 자성 성분 입자 A의 구멍에 수지액 2를 침투시켜, 자성 성분 입자 A의 구멍을 수지로 충전하였다. 수지의 충전은, 만능 혼합 교반기(제품명 NDMV; 후지 파우달 가부시끼가이샤)를 사용하여, 진공도를 50kPa로 하고, 60°C로 가열하여 행하였다. 수지액 2는 0분, 10분, 20분의 3회로 나누어 투입하고, 그 후 1시간 교반하였다.

[0465] <3. 건조 공정>

[0466] 만능 혼합 교반기(제품명 NDMV; 후지 파우달 가부시끼가이샤)를 사용하여, 진공도를 5kPa로 하고, 100°C에서 5시간 가열하여 톨루エン을 제거하였다.

[0467] <4. 경화 공정>

[0468] 오븐을 사용하여, 질소 분위기하에서, 220°C로 3시간 가열하여 수지를 경화시켰다.

[0469] <5. 체 공정>

[0470] 체 진탕기(300MM-2형, 쯔쯔이 리가가꾸 기끼이 가부시끼가이샤)를 사용하여, 구멍  $75\mu\text{m}$ 의 체로 체질하여, 수지 함유 자성 입자 6을 얻었다. 수지 함유 자성 입자 6을 자성 캐리어 6으로 하였다. 또한, 얻어진 자성 캐리어 6은, 다공질 자성 코어 입자의 표면이, 구멍에 충전된 수지에 의해 덮혀져 있었다. 얻어진 자성 캐리어 6의 물성치를 표 5에 나타낸다.

[0471] [자성 캐리어 7의 제조예]

[0472] 자성 캐리어 1의 제조예에서 얻어진 자성 캐리어 1을, 충돌식 기류 분쇄기를 사용하여 분쇄하고, 그 후 풍력 분급기(엘보우 제트 랩 EJ-L3, 낫텟츠 고교사제)로 분급하여, 자성 캐리어 7을 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 7의 물성치를 표 5에 나타낸다.

[0473] [자성 캐리어 8의 제조예]

[0474] 자성 캐리어 2의 제조예에 있어서, 캐리어의 자성 성분 입자 B로부터 캐리어의 자성 성분 입자 F로 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여, 자성 캐리어 8을 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 8의 물성치를 표 5에 나타낸다.

[0475] [자성 캐리어 9의 제조예]

[0476] 자성 캐리어 3의 제조예에 있어서, 캐리어의 자성 성분 입자 C로부터 캐리어의 자성 성분 입자 G로 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여, 자성 캐리어 9를 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 9의 물성치를 표 5에 나타낸다.

[0477] [자성 캐리어 11의 제조예]

[0478] 자성 캐리어 6의 제조예의 수지 침투 공정에 있어서, 자성 캐리어 코어(자성 성분 입자 A)의 질량에 대하여 폴리메틸메타크릴레이트를 3질량% 사용하도록 변경하는 것 이외는 마찬가지로 하여, 자성 캐리어 11을 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 11의 물성치를 표 5에 나타낸다.

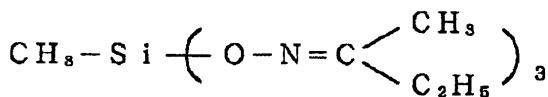
[0479] [자성 캐리어 12의 제조예]

[0480] 자성 캐리어 2의 제조예에 있어서, 캐리어의 자성 성분 입자 B로부터 캐리어의 자성 성분 입자 I로 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여, 자성 캐리어 12'를 얻었다. 상기 자성 캐리어 12'와 자성 캐리어 1을 20:80의 질량비로 되도록 혼합하여, 자성 캐리어 12를 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 12의 물성치를 표 5에 나타낸다.

[0481] [자성 캐리어 13의 제조예]

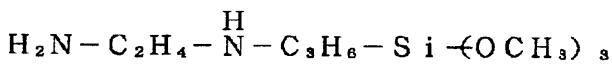
[0482] 톨루엔 20질량부, 부탄을 20질량부, 물 20질량부, 얼음 40질량부를 4구 플라스크에 넣고, 교반하면서  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  15몰과  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  10몰의 혼합물 40질량부를 첨가하고, 30분간 더 교반한 후,  $60^\circ\text{C}$ 에서 1시간 축합 반응을 행하였다. 그 후 실록산을 물로 충분히 세정하고, 톨루엔-메틸에틸케톤-부탄을 혼합 용매에 용해하여 고형분 10%의 실리콘 바니시를 제조하였다. 이 실리콘 바니시에 실록산 고형분 100질량부에 대하여 2.0질량부의 이온 교환수 및 2.0질량부의 하기 (3)의 경화제와, 3.0질량부의 하기 아미노실란 커플링제 (4)를 동시에 첨가하여, 캐리어 피복 용액을 제작하였다.

[0483] [화학식 2]



[0484]

[0485] [화학식 3]



[0486]

[0487] 도포기(오까다 세꼬사제: 스피라 코터)를 사용하여, 상기 캐리어 피복 용액을 상기 자성 성분 입자 J 100질량부에 수지 코팅량이 1.0질량부로 되도록 도포하고, 실리콘 수지로 피복된 자성 캐리어 13을 얻었다. 얻어진 자성 캐리어 13의 물성치를 표 5에 나타낸다.

[0488]

[표 5]

자성 캐리어	P1/P2	체적 분포 기준의 50% 입경 (D50)	캐리어 흐름
캐리어 1	0.91	38	캐리어의 자성 성분 일자 A
캐리어 2	0.87	44	캐리어의 자성 성분 일자 B
캐리어 3	0.95	51	캐리어의 자성 성분 일자 C
캐리어 4	0.9	43	캐리어의 자성 성분 일자 D
캐리어 5	0.85	65	캐리어의 자성 성분 일자 E
캐리어 6	0.72	40	캐리어의 자성 성분 일자 A
캐리어 7	1.02	49	캐리어의 자성 성분 일자 A
캐리어 8	0.72	44	캐리어의 자성 성분 일자 F
캐리어 9	0.96	54	캐리어의 자성 성분 일자 G
캐리어 10	0.82	80	캐리어의 자성 성분 일자 H
캐리어 11	0.67	37	캐리어의 자성 성분 일자 A
캐리어 12	1.32	32	캐리어의 자성 성분 일자 A1
캐리어 13	0.92	44	캐리어의 자성 성분 일자 J

[0489]

[0490]

[실시예 1 내지 38, 비교예 1 내지 12]

[0491]

상기 자성 캐리어와 토너를 표 6에 나타낸 바와 같이 조합하여, 스타트용 현상제 및 보급용 현상제를 작성하고, 캐논(주)제의 풀 컬러 복사기 CLC5000 개조기(개조의 내용은 후술함)에 충전하여, 각종 평가를 실시하였다. 또한, 스타트용 현상제는, 자성 캐리어 90질량부에 토너 10질량부를 첨가하고, 상온 상습(23°C, 50%RH)의 환경에 있어서, V형 혼합기에 의해 혼합하여 제조하였다. 또한, 실시예 1 내지 19 및 비교예 1 내지 4에서 사용되는 보급용 현상제는, 자성 캐리어 10질량부에 토너 90질량부를 첨가하고, 상온 상습(23°C, 50%RH)의 환경에 있어서, V형 혼합기에 의해 혼합하여 제조하였다. 또한, 실시예 20 내지 38, 및 비교예 5 내지 12의 보급용 현상제는, 자성 캐리어를 함유하지 않는다. 보급용 현상제는, 보급용 현상제 용기에 충전하였다.

[0492]

상기 CLC5000 개조기의 개조점은 이하와 같다.

[0493]

현상기를 도 6과 같이, 보급용 현상제 도입구(105)로부터, 보급용 현상제를 도입하고, 과잉으로 된 자성 캐리어 가, 현상실에 설치되어 있는 배출구(106)로부터 배출되도록 개조하였다. 또한, 레이저 스폰 직경을 줄여, 600dpi에서 출력할 수 있도록 하였다. 또한, 정착 유닛의 정착 롤러의 표층을 PFA(퍼플루오로알콕시알칸) 튜브로 바꾸고, 오일 도포 기구를 제거하였다.

[0494]

&lt;평가&gt;

[0495]

전사재(종이): OK 톱 코팅,  $127.9\text{g/m}^2$ , 오지 세시 가부시끼가이샤) 상에 단색 솔리드 화상을 형성하고, 반사 농도가 1.5로 되는 토너 단위면적당 질량을 구하였다. 반사 농도는, 분광 농도계 500시리즈(X-Rite사)를 사용하여 화상 농도를 측정하였다.

[0496]

단색 솔리드 화상의 반사 농도가 1.5로 되는 토너 단위면적당 질량의 조건에서, 상온 저습(23°C, 5%RH)의 환경 하에서, 화상 면적이 5%로 되는 차트를 사용하여, 5만매의 내구 화상 출력 시험을 행하였다. 상온 저습에서의 시험 종료 후, 색 변동( $\Delta E$ ), 캐리어 부착, 흐려짐을 평가하였다. 그 후, 계속해서, 고온 고습 환경(30°C, 80%RH)하에서, 화상 면적이 25%로 되는 차트를 사용하여, 5만매의 내구 화상 출력 시험을 더 행하였다. 고온 고습에서의 시험 종료 후, 내구 후의 전사 누락, 전사성, 클리닝성을 평가하였다. 또한, 평가 항목과 평가 기준에 대해서는, 하기에 나타내는 바와 같다. 얻어진 평가 결과를 표 7에 나타낸다.

[0497]

&lt;흐려짐의 평가&gt;

[0498]

종이의 평균 반사율 Dr(%)을 리플렉토미터(도쿄 덴쇼꾸사제의 「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」)에 의해 측정하였다. 다음에, 5만매의 내구 화상 출력 시험 후에 솔리드 백화상을 인쇄하고(Vback 150V로 설정), 상기 솔리드 백화상의 반사율 Ds(%)를 측정하였다. 하기 식을 사용하여 흐려짐(%)을 산출하였다.

[0499]

흐려짐(%) = Dr(%) - Ds(%)

[0500]

얻어진 흐려짐(%)을 하기의 평가 기준에 따라서 평가하였다.

[0501]

A: 0.5% 미만(양호)

- [0502] B: 0.5% 이상 1.0% 미만
- [0503] C: 1.0% 이상 2.0% 미만
- [0504] D: 2.0% 이상(불량)
- [0505] <내구 전후의 색 변동의 평가>
- [0506] 내구 시험 전에, 종이 위의 솔리드 정착 화상에서 반사 농도가 1.5로 되는 토너량이 종이 위에 실리도록 현상 전압을 조정하였다. 계속해서, 정착기를 제거하고, 솔리드 화상( $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ )을 400선으로 출력하고, 평가용 미정착 화상을 얻었다. 다음에, 5만매의 내구 화상 출력 시험 후에, 내구 시험 전과 동일한 현상 전압으로, 동일한 미정착 솔리드 화상을 출력하였다.
- [0507] CLC5000의 정착기를 제거하고, 제거한 정착기의 정착 룰러를  $160^{\circ}\text{C}$ 로 온도 조정하여,  $300\text{mm/sec}$ 로 종이를 급지하여, 정착 화상을 얻었다. 다음에 얻어진 정착 화상의 색도 측정을 행하였다. 색도 측정에는, 색도계 (Spectrolino, GRETAGMACBETH사제)를 사용하여, 관측 광원은 D50, 관측 시야는  $2^{\circ}$ 에서 행하여,  $\Delta E$ 를 산출하고 평가를 행하였다.
- [0508] 색 변동은, 1976년에 국제 조명 위원회(CIE)에서 규격된 표색계의 정의에 기초하여, 내구 전후의 솔리드 화상의 색차( $\Delta E$ )를 이하와 같이 정량적으로 평가하고, 이하의 평가 기준에 기초하여 평가하였다.
- [0509]  $\Delta E = \{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2\}^{1/2}$
- [0510]  $L_1^*$ : 내구 전의 화상의 명도
- [0511]  $a_1^*$ ,  $b_1^*$ : 내구 전의 화상의 색상과 채도를 나타내는 색도
- [0512]  $L_2^*$ : 내구 후의 화상의 명도
- [0513]  $a_2^*$ ,  $b_2^*$ : 내구 후의 화상의 색상과 채도를 나타내는 색도
- [0514] ( $\Delta E$ 의 평가 기준)
- [0515] A: 0.0 이상 1.5 미만(양호)
- [0516] B: 1.5 이상 3.0 미만
- [0517] C: 3.0 이상 6.0 미만
- [0518] D: 6.0 이상(불량)
- [0519] <도트 재현성의 평가>
- [0520] 상온 저습( $23^{\circ}\text{C}$ , 5%RH)의 환경하에서 5만매의 내구 화상 출력 시험을 행한 후에 평가를 실시하였다. 평가는, 다음과 같이 행한다. 1화소를 1도트로 형성하는 도트 화상을 작성하였다. 종이 위의 1도트당 면적이  $20000\mu\text{m}^2$  이상  $25000\mu\text{m}^2$  미만으로 되도록, 캐논(주)제의 CLC-5000의 레이저 빔의 스포트 직경을 조정하였다. 그 후, 디지털 마이크로 스코프 VHX-500(렌즈 와이드 렌인지 줌 렌즈 VH-Z100을 장착 · 모두 키엔스사제)을 사용하여, 도트 1000개당의 면적을 측정하였다. 도트 면적의 개수 평균(S)과 도트 면적의 표준 편차( $\sigma$ )를 산출하고, 도트 재현성 지수를 하기 식에 의해 산출하였다.
- [0521] 도트 재현성 지수( $I$ ) =  $\sigma / S \times 100$
- [0522] (도트 재현성의 평가 기준)
- [0523] A:  $I$ 가 4.0 미만(양호)
- [0524] B:  $I$ 가 4.0 이상 6.0 미만
- [0525] C:  $I$ 가 6.0 이상 8.0 미만
- [0526] D:  $I$ 가 8.0 이상(불량)

[0527] <화상의 누락 평가>

[0528] 고온 고습 환경하( $30^{\circ}\text{C}/80\%\text{RH}$ )에서의 5만매의 내구 화상 출력 시험 후, 종이 위의 토너 단위면적당 질량이 단색 솔리드의 반사 농도로 1.5로 되도록 현상 콘트라스트를 조정한다. 종횡 양방향으로 세선이 존재하도록 화상을 형성하고, 2, 4, 6, 8, 10 도트 라인을 각 2개, 각 라인간의 비점상부 폭이 약 1mm로 되도록 프린트하고, 육안 및 20배 돋보기에 의해 관찰하였다.

[0529] (누락의 평가 기준)

A: 2도트 라인에 있어서, 확대 관찰에 의해서도 누락이 거의 관찰되지 않는 화상.

B: 2도트 라인에 있어서, 확대 관찰에 의해 누락이 약간 관찰되고, 육안으로는 관찰되지 않는 화상.

C: 2도트 라인에 있어서, 육안에 의해 누락이 관찰되고, 4도트 라인에 있어서, 육안에 의해 누락이 관찰되지 않는 화상.

D: 4도트 라인에 있어서, 육안에 의해 누락이 관찰되는 화상.

[0534] <전사성의 평가>

[0535] 고온 고습 환경하( $30^{\circ}\text{C}/80\%\text{RH}$ )에서의 5만매의 내구 화상 출력 시험 후에, 솔리드 화상을 출력하였다. 솔리드 화상 형성시의 감광체 드럼 상의 전사 잔류 토너를, 투명한 폴리에스테르제의 점착 테이프에 의해 테이핑하여 떼어냈다. 떼어낸 점착 테이프를 종이 위에 붙이고, 그 농도를 분광 농도계 500 시리즈(X-Rite사)로 측정하였다. 또한, 점착 테이프만을 종이 위에 붙이고, 그 때의 농도도 측정하였다. 전자의 농도로부터 후자의 농도의 값을 뺀 농도차를 산출하고, 이 농도차에 기초하여 평가하였다.

[0536] (전사성의 평가 기준)

A: 매우 양호(농도차 0.05 미만)

B: 양호(농도차 0.05 이상 0.1 미만)

C: 보통(농도차 0.1 이상 0.2 미만)

D: 불량(농도차 0.2 이상)

[0541] <클리닝성의 평가>

[0542] 고온 고습 환경하( $30^{\circ}\text{C}/80\%\text{RH}$ )에서의 5만매의 내구 화상 출력 시험 후에, 또한 화상 면적 비율 10%의 화상을 1000매 출력하였다. 1000매 출력 후의 화상에 있어서, 클리닝되지 않은 잔여 토너에 기인하는 세로 줄무늬 형상이나 반점 형상의 상의 발생 정도를 관찰하였다.

[0543] (클리닝성의 평가 기준)

A: 매우 양호(화상 결함은 전혀 없음)

B: 양호(반점 형상의 모양이 2 내지 3점 발생)

C: 보통(반점 형상 혹은 줄무늬 형상의 모양이 약간 발생)

D: 불량(반점 형상, 줄무늬 형상의 모양, 농도 불균일이 발생)

[0548] <정착 하한 온도의 평가>

[0549] CLC5000 개조기를 사용하여, 기록재 상에 있어서의 솔리드부 반사 농도가 1.5로 되는 데에 필요한 토너의 단위면적당 질량을 구하고, 그 2배량의 토너가 기록재 상에 실리도록 현상 조건 및 전사 조건을 조정하였다. 이 조건에서, 도 11에 나타내는 미정착 화상(A4)을 출력하였다. 또한, 기록재로서는  $127.9\text{g}/\text{m}^2$  종이(OK 톱 코팅, 오지 세시 가부시끼가이샤)를 사용하였다. 얻어진 화상은, 저온 저습 환경하( $15^{\circ}\text{C}/10\%\text{RH}$ )에서 24시간 습도 조정하고, 그 후, 같은 환경하에서 토너의 정착성의 평가를 행하였다. 정착기로서는, CLC5000의 정착기를 제거하고, 제거한 정착기의 정착 롤러 온도를 100 내지 200°C의 범위에서 5°C씩 올리면서, 프로세스 속도 350mm/sec로 급지를 행하였다. 토너 화상이 정착된 기록재를 토너 화상 부분에서 십자로 절곡하고, 그 위를 외경 60mm, 길이 40mm의 원기둥 형상의 롤러(놋쇠제: 798g)를 5왕복시켰다. 그 후, 절곡한 개소를 열어, 22mm ×

22mm×47mm의 사각 기둥 형상의 추(놋쇠제: 198g)의 단면에 심볼지(더스퍼 K3-반절, 오즈 산교(주)제)를 감아 10회 문질렀다. 이 시험에서, 토너상의 박리율이 25% 이하로 되는 온도를, 정착 하한 온도로 하였다. 박리율의 측정에는, 화상 처리 시스템(Personal IAS(등록 상표), QEA사)을 이용하였다.

[0550] <캐리어 부착의 평가>

[0551] 상온 저습(23°C, 5%RH)의 환경하에서, 5만매의 내구 화상 출력 시험 후에, 종이 위에 있어서의 토너의 단위면적 당 질량이  $0.1\text{mg/cm}^2$ 로 되도록 현상 전압을 조정하고, 그 조건에서, 솔리드 화상(1cm×1cm)용의 잠상을 감광 드럼 상에 형성하였다. 감광 드럼 상에 형성된 잠상을 토너로 현상한 시점에서 본체 전원을 끄고, 감광 드럼 상에 부착되어 있는 자성 캐리어의 개수를 광학 현미경으로 세었다.

[0552] (캐리어 부착의 평가 기준)

[0553] A: 3개 이하(양호)

[0554] B: 4개 이상 10개 이하

[0555] C: 11개 이상 20개 이하

[0556] D: 21개 이상(불량)

[0557]

[ 표 6 ]

	스타트용 현상제			보급		
	토너	캐리어	Q/m <sup>*2</sup>	부착력 <sup>*1</sup>	토너	캐리어
실시예 1	마젠타 토너 2	캐리어 1	61	13	마젠타 토너 2	캐리어 1
실시예 2	마젠타 토너 3	캐리어 1	61	13	마젠타 토너 3	캐리어 1
실시예 3	마젠타 토너 4	캐리어 1	60	13	마젠타 토너 4	캐리어 1
실시예 4	마젠타 토너 5	캐리어 1	65	14	마젠타 토너 5	캐리어 1
실시예 5	마젠타 토너 6	캐리어 1	67	13	마젠타 토너 6	캐리어 1
실시예 6	마젠타 토너 7	캐리어 1	65	14	마젠타 토너 7	캐리어 1
비교예 1	마젠타 토너 1	캐리어 1	60	13	마젠타 토너 1	캐리어 1
비교예 2	마젠탠 토너 8	캐리어 1	68	14	마젠탠 토너 8	캐리어 1
실시예 7	옐로우 토너 2	캐리어 1	72	14	옐로우 토너 2	캐리어 1
실시예 8	옐로우 토너 3	캐리어 1	75	14	옐로우 토너 3	캐리어 1
실시예 9	옐로우 토너 4	캐리어 1	75	14	옐로우 토너 4	캐리어 1
실시예 10	옐로우 토너 5	캐리어 1	78	15	옐로우 토너 5	캐리어 1
실시예 11	옐로우 토너 6	캐리어 1	78	15	옐로우 토너 6	캐리어 1
비교예 3	옐로우 토너 1	캐리어 1	72	14	옐로우 토너 1	캐리어 1
비교예 4	옐로우 토너 7	캐리어 1	77	15	옐로우 토너 7	캐리어 1
실시예 12	시안 토너 2	캐리어 1	68	13	시안 토너 2	캐리어 1
실시예 13	시안 토너 3	캐리어 1	62	12	시안 토너 3	캐리어 1
실시예 14	시안 토너 4	캐리어 1	70	13	시안 토너 4	캐리어 1
실시예 15	시안 토너 5	캐리어 1	75	14	시안 토너 5	캐리어 1
실시예 16	시안 토너 6	캐리어 1	74	14	시안 토너 6	캐리어 1
실시예 17	시안 토너 7	캐리어 1	95	15	시안 토너 7	캐리어 1
실시예 18	시안 토너 8	캐리어 1	68	13	시안 토너 8	캐리어 1
실시예 19	시안 토너 9	캐리어 1	69	13	시안 토너 9	캐리어 1
실시예 20	시안 토너 10	캐리어 1	65	12	시안 토너 10	-
실시예 21	시안 토너 10	캐리어 2	65	12	시안 토너 10	-
실시예 22	시안 토너 10	캐리어 3	65	12	시안 토너 10	-
실시예 23	시안 토너 10	캐리어 4	65	12	시안 토너 10	-
실시예 24	시안 토너 10	캐리어 5	65	12	시안 토너 10	-
실시예 25	시안 토너 10	캐리어 6	65	12	시안 토너 10	-
실시예 26	시안 토너 11	캐리어 7	65	12	시안 토너 11	-
실시예 27	시안 토너 11	캐리어 8	65	12	시안 토너 11	-
실시예 28	시안 토너 11	캐리어 9	65	12	시안 토너 11	-
실시예 29	시안 토너 11	캐리어 10	65	12	시안 토너 11	-
실시예 30	시안 토너 11	캐리어 11	65	12	시안 토너 11	-
실시예 31	시안 토너 11	캐리어 12	65	12	시안 토너 11	-
실시예 32	시안 토너 12	캐리어 12	62	12	시안 토너 12	-
실시예 33	시안 토너 13	캐리어 12	62	12	시안 토너 13	-
실시예 34	시안 토너 14	캐리어 12	65	11	시안 토너 14	-
실시예 35	시안 토너 15	캐리어 12	61	12	시안 토너 15	-
실시예 36	시안 토너 16	캐리어 12	116	15	시안 토너 16	-
실시예 37	시안 토너 17	캐리어 12	55	12	시안 토너 17	-
실시예 38	시안 토너 21	캐리어 13	63	12	시안 토너 21	-
비교예 5	시안 토너 1	캐리어 13	62	12	시안 토너 1	-
비교예 6	시안 토너 22	캐리어 13	55	12	시안 토너 22	-
비교예 7	시안 토너 18	캐리어 13	47	10	시안 토너 18	-
비교예 8	시안 토너 19	캐리어 13	125	18	시안 토너 19	-
비교예 9	시안 토너 20	캐리어 13	49	10	시안 토너 20	-
비교예 10	시안 토너 23	캐리어 13	65	14	시안 토너 23	-
비교예 11	시안 토너 24	캐리어 13	65	14	시안 토너 24	-
비교예 12	시안 토너 25	캐리어 13	60	12	시안 토너 25	-

\* 1 토너의 마찰 대전량의 절대값이 50mC/kg 일 때의 원심법에 의한 부착력 (F50)

\* 2 토너와 자성 캐리어를 이용하여 2정분법에 의해 측정한 토너의 마찰 대전량의 절대값

[0558]

[0559]

[표 7]

	단위면적당 질량 [mg/cm <sup>2</sup> ]	ΔE	화상 누락	전사성	정착 하한 온도 /°C	흐려짐	캐리어 부착	도트 제현성	클리닝성
실시예 1	0.49	A	C	A	155	A	A	A	A
실시예 2	0.41	A	B	A	150	A	A	A	A
실시예 3	0.30	B	A	A	140	A	A	A	A
실시예 4	0.25	A	A	A	140	A	A	A	A
실시예 5	0.21	B	A	A	135	B	A	B	A
실시예 6	0.25	C	A	A	135	C	A	B	A
비교예 1	0.58	B	D	C	155	A	A	C	A
비교예 2	0.25	D	A	A	135	D	A	D	A
실시예 7	0.44	A	C	A	160	A	A	A	A
실시예 8	0.35	A	B	A	155	A	A	A	A
실시예 9	0.26	B	A	A	140	B	A	A	A
실시예 10	0.20	A	A	A	140	B	A	A	A
실시예 11	0.18	B	A	A	135	C	A	B	A
비교예 3	0.51	B	D	C	160	A	A	C	A
비교예 4	0.18	C	A	A	135	D	A	C	A
실시예 12	0.45	B	C	A	160	A	A	A	A
실시예 13	0.37	A	B	A	155	A	A	A	A
실시예 14	0.28	A	A	A	140	A	A	B	A
실시예 15	0.28	A	A	C	140	C	A	B	A
실시예 16	0.28	A	A	B	140	A	A	A	A
실시예 17	0.28	B	A	A	140	C	A	B	A
실시예 18	0.28	B	A	B	140	B	A	B	A
실시예 19	0.28	B	A	C	140	C	A	B	A
실시예 20	0.23	C	A	B	140	B	A	C	A
실시예 21	0.23	B	A	B	140	B	C	C	A
실시예 22	0.23	C	A	B	140	C	A	C	A
실시예 23	0.23	B	A	B	140	B	C	C	A
실시예 24	0.23	C	A	B	140	B	A	C	A
실시예 25	0.23	C	A	B	140	B	A	C	A
실시예 26	0.22	C	A	B	140	B	A	C	A
실시예 27	0.22	C	A	B	140	B	C	C	A
실시예 28	0.22	B	A	B	140	C	B	C	A
실시예 29	0.22	B	A	B	140	B	A	C	A
실시예 30	0.22	B	A	B	140	B	A	C	A
실시예 31	0.22	C	A	B	140	C	A	C	A
실시예 32	0.20	C	A	B	140	C	A	C	A
실시예 33	0.20	C	A	B	140	C	A	C	B
실시예 34	0.20	C	A	B	140	C	A	C	C
실시예 35	0.20	C	A	C	140	C	A	C	B
실시예 36	0.20	C	A	C	140	C	A	C	A
실시예 37	0.20	C	A	C	140	C	A	C	A
실시예 38	0.24	C	A	B	135	C	A	C	A
비교예 5	0.55	B	D	C	165	C	A	C	A
비교예 6	0.25	D	A	B	135	C	A	C	A
비교예 7	0.20	D	A	B	140	C	A	C	C
비교예 8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비교예 9	0.20	D	A	B	135	C	A	C	A
비교예 10	0.60	C	D	D	170	C	A	D	A
비교예 11	0.68	B	D	D	180	C	A	D	A
비교예 12	-	-	-	-	-	-	-	-	-

비교예 8은 대전량이 너무 높아, 필요 농도를 달성하기 위해 필요한 토너량을 현상할 수 없었음.  
 비교예 12는, 캐리어가 낮아, 다양으로 현상할 필요가 있었지만, 필요한 토너량을 현상할 수 없어, 그 후의 평가가 불가능하였음.

[0560]

[실시예 39]

[0561]

[0562]

실시예 1의 구성으로 한 마젠타 2성분계 현상제, 실시예 7의 구성으로 한 엘로우 2성분계 현상제, 실시예 12의 구성으로 한 시안 2성분계 현상제를, 상술한 캐논(주)제의 풀 컬러 복사기 CLC5000 개조기에 충전하였다. 그리고, 각 색의 단색 솔리드 화상 농도가 1.5로 되는 토너 단위면적당 질량의 조건에서, 풀 컬러 화상 형성을 행한 바, 양호한 풀 컬러 화상이 얻어졌다. 또한, 본 실시예에서는, 블랙 현상제를 사용하지 않고 풀 컬러 화상의 형성을 행하였지만, 블랙 현상제를 사용한 경우에도, 양호한 풀 컬러 화상이 마찬가지로 얻어진다.

### 부호의 설명

[0563]

11: 하부 전극

12: 상부 전극

13: 절연물

14: 전류계

15: 전압계

16: 정전압 장치

17: 자성 캐리어

18: 가이드 링

61a: 감광체

62a: 대전 롤러

63a: 현상기

64a: 전사 블레이드

65a: 보급용 현상제 용기

67a: 노광광

68: 전사재 담지체

69: 분리 대전기

70: 정착 장치

71: 정착 롤러

72: 가압 롤러

75: 가열 수단

76: 가열 수단

79: 클리닝 장치

80: 구동 롤러

81: 벨트 종동 롤러

82: 벨트 제전기

83: 레지스트 롤러

85: 토너 농도 검지 센서

101: 보급용 현상제 용기

102: 현상기

103: 클리닝 유닛

104: 폐현상제 용기

105: 보급용 현상제 도입구

106: 배출구

Pa: 화상 형성 유닛

Pb: 화상 형성 유닛

Pc: 화상 형성 유닛

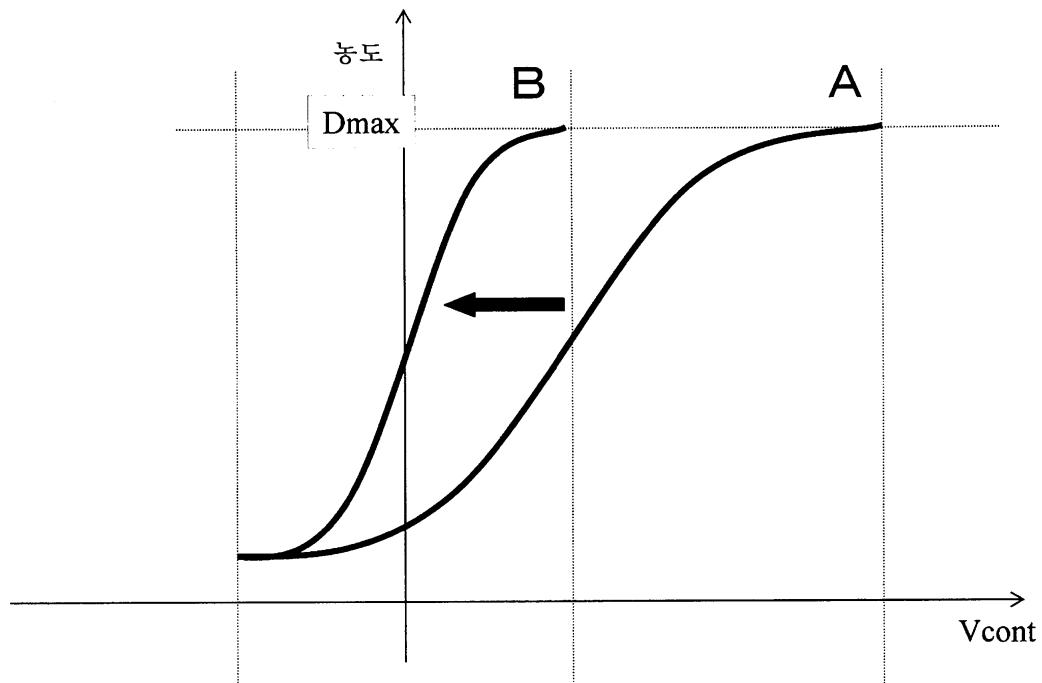
Pd: 화상 형성 유닛

E: 저항 측정 셀

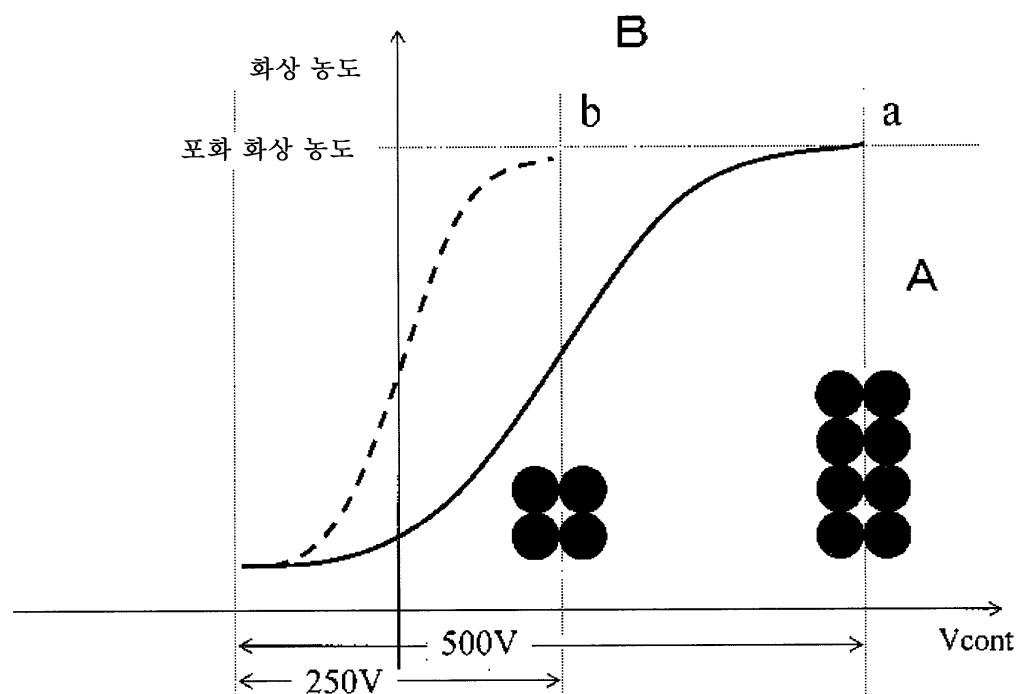
L: 시료 두께

도면

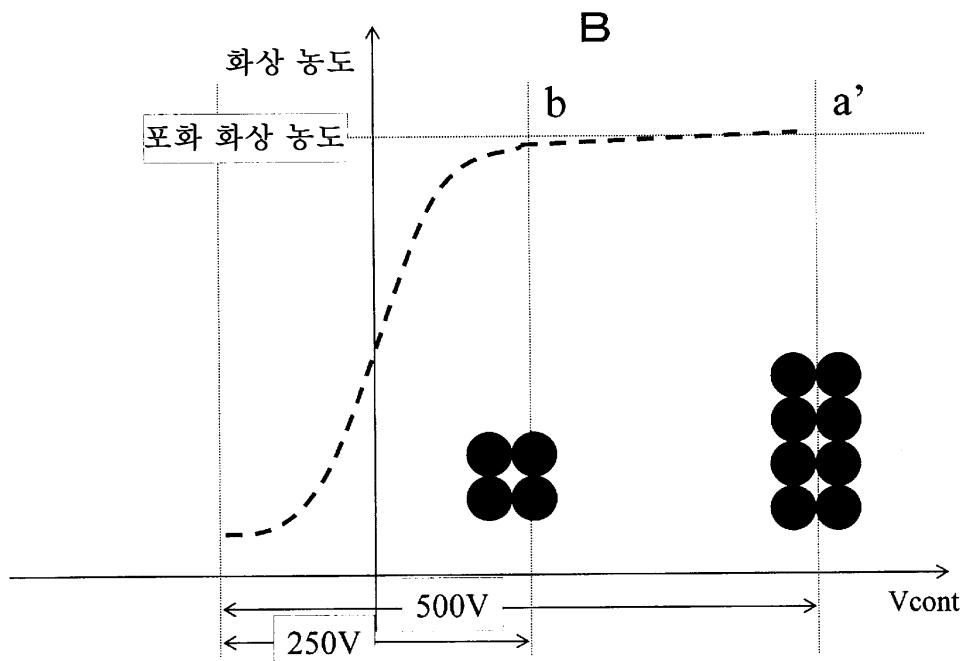
도면1



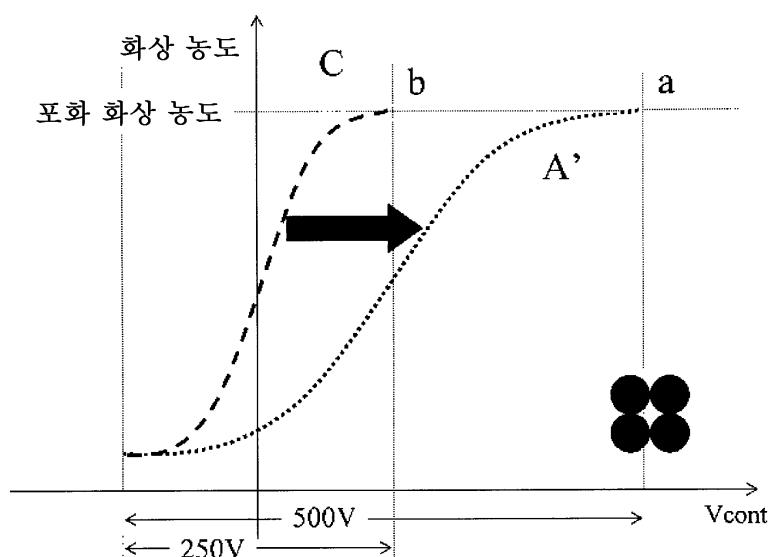
도면2



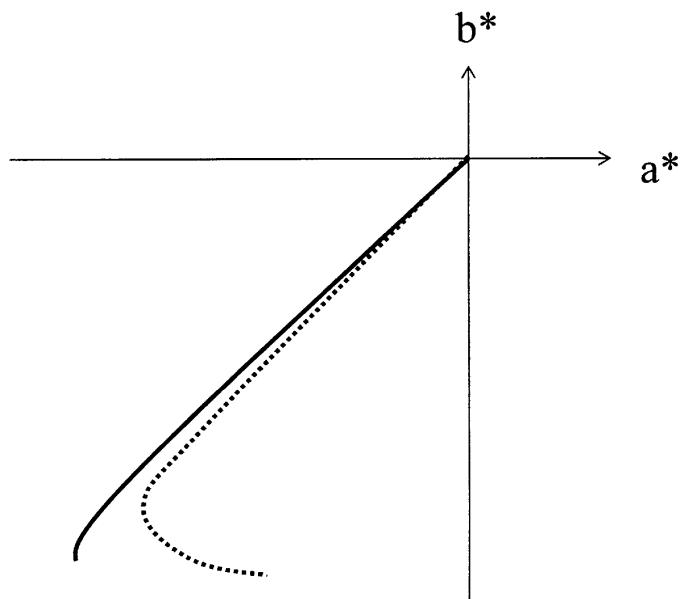
도면3



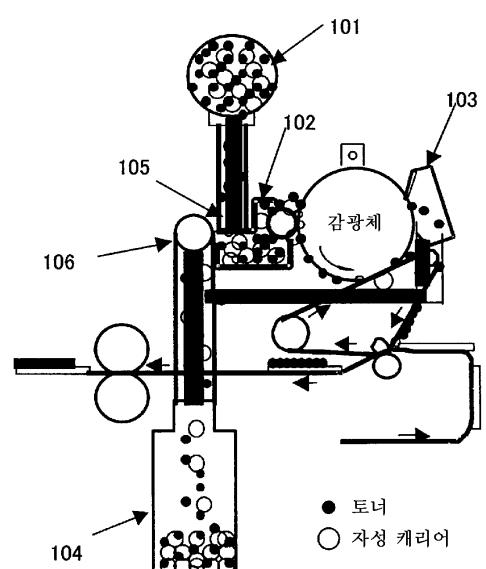
도면4



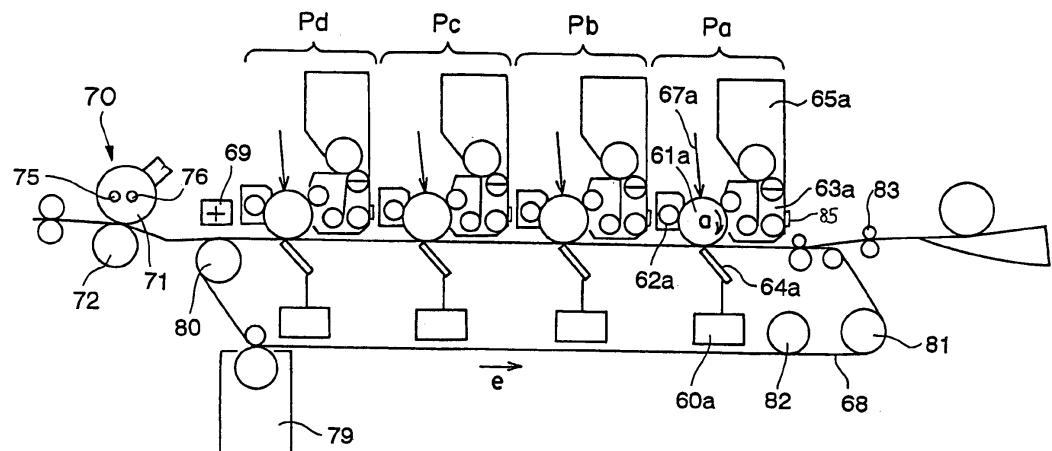
도면5



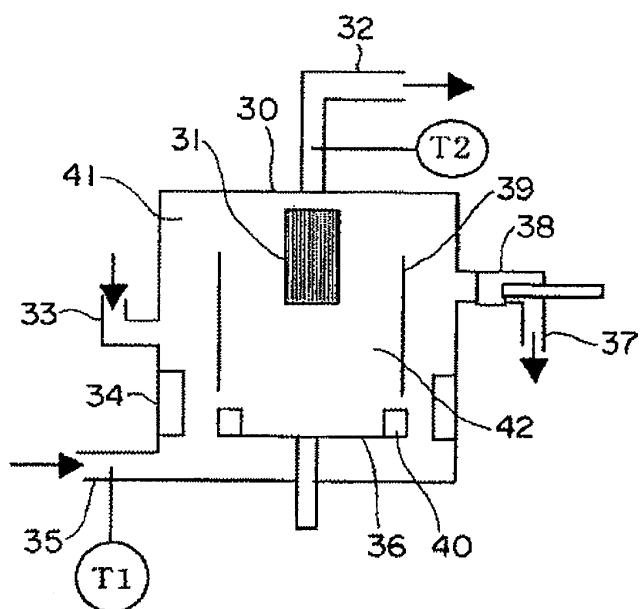
도면6



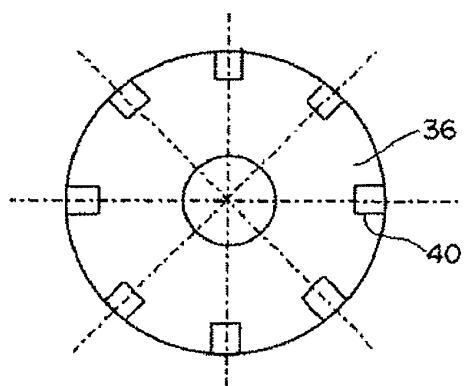
도면7



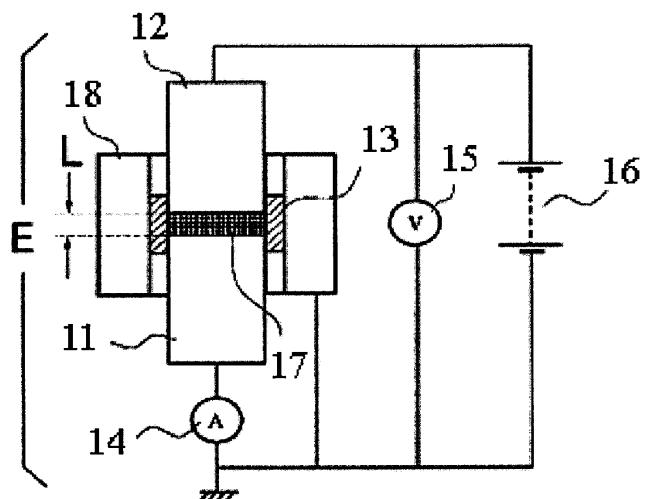
도면8



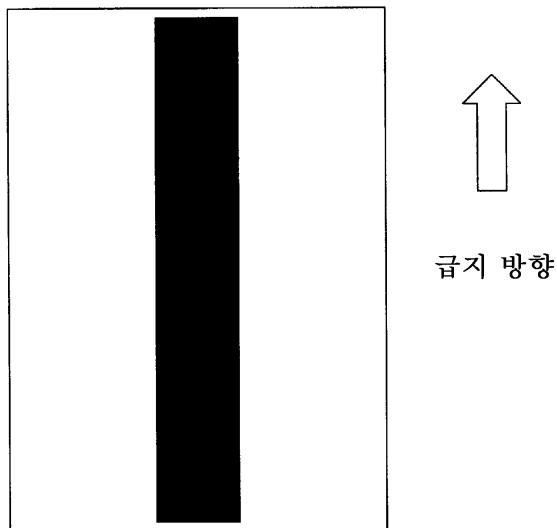
도면9



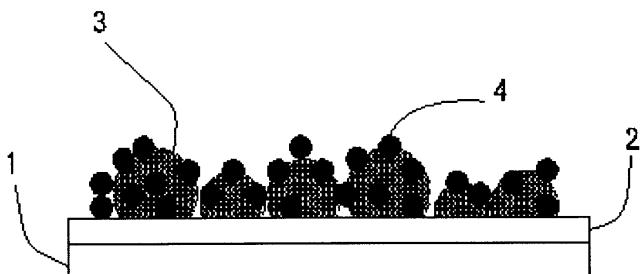
도면10



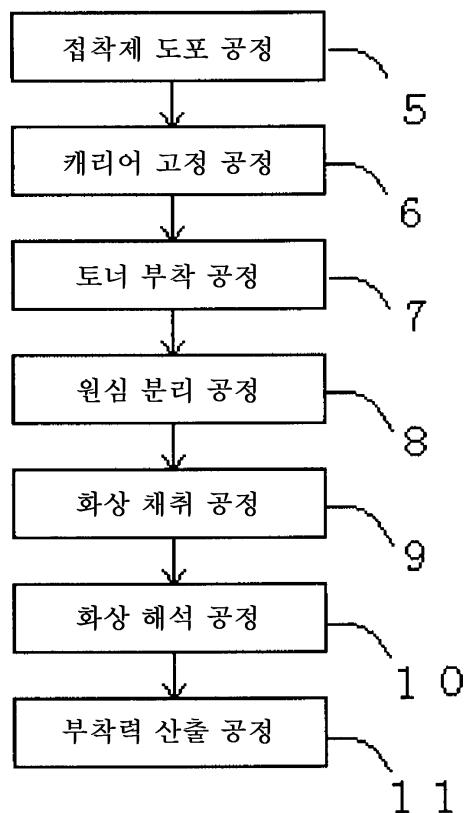
도면11



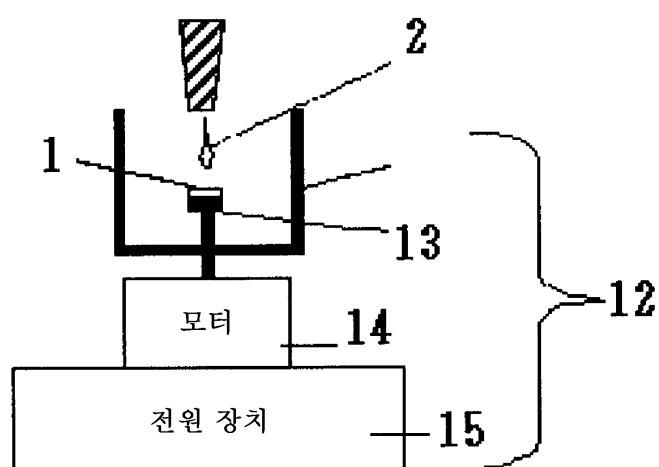
도면12



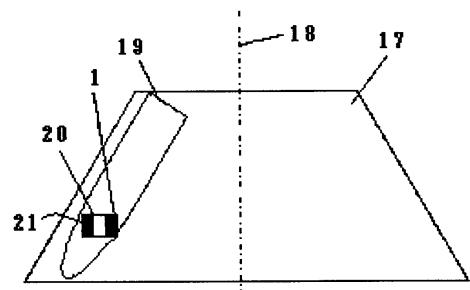
도면13



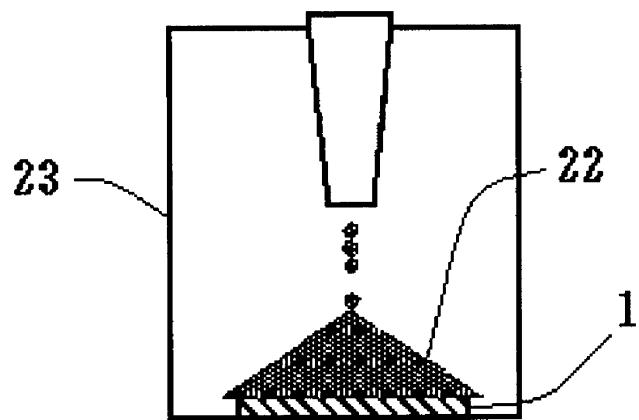
도면14



도면15



도면16



도면17

