



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월28일
(11) 등록번호 10-1248732
(24) 등록일자 2013년03월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03G 9/08 (2006.01) *G03G 9/087* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-0116175
(22) 출원일자 2010년11월22일
심사청구일자 2010년11월22일
- (65) 공개번호 10-2011-0057075
(43) 공개일자 2011년05월31일
- (30) 우선권주장
61/263,494 2009년11월23일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2000056497 A*
JP2002287416 A
KR1020050076669 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 8 항

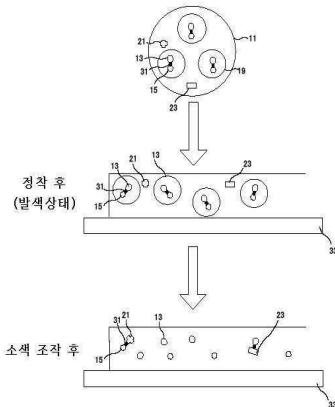
심사관 : 조승현

(54) 발명의 명칭 전자 사진용 토너

(57) 요 약

정색성 화합물과 현색제와 결합제 수지와 이형제를 함유하고, 25°C에 있어서, pH 5.5 내지 7의 물에 대하여, 토너와 물의 질량의 비율을 1:10으로서 분산시켰을 때의 pH가 6 내지 9인 소색 가능한 전자 사진용 토너.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

정색성 화합물과 현색제와 결합제 수지를 함유하고, 25°C에서 pH 5.5 내지 7의 물에 대하여, 토너와 물의 질량의 비율을 1:10으로서 분산시켰을 때의 pH가 6 내지 9이며, 토너 중에 함유되는 산성의 금속염의 함유 비율의 상한이 1질량%인 소색 가능한 전자 사진용 토너.

청구항 2

제1항에 있어서, 25°C에서, pH 5.5 내지 7의 물에 대하여, 토너와 물의 질량의 비율을 1:10으로서 분산시켰을 때의 pH가 6 내지 7.5인 소색 가능한 전자 사진용 토너.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 정색성 화합물과 상기 현색제가 적어도 캡슐화된 미립자와, 상기 결합제 수지를 적어도 함유하는 미립자를 분산매 중에서 응집 및 융착시켜 생성되는 소색 가능한 전자 사진용 토너.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 정색성 화합물과 상기 현색제가 적어도 캡슐화된 미립자와, 상기 결합제 수지를 적어도 함유하는 미립자를 분산매 중에서 응집 및 융착시켜 생성되는 소색 가능한 전자 사진용 토너.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제3항에 있어서, 상기 정색성 화합물과 상기 현색제가 적어도 캡슐화된 미립자와, 상기 결합제 수지를 적어도 함유하는 미립자를 융착시켜 얻어지는 입자를, 25°C에서의 여과액의 pH의 값이 6 내지 9가 될 때까지 세정하여 생성되는 소색 가능한 전자 사진용 토너.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 정색성 화합물과 상기 현색제가 적어도 캡슐화된 미립자와, 상기 결합제 수지를 적어도 함유하는 미립자를 융착시켜 얻어지는 입자를, 25°C에서의 여과액의 pH의 값이 6 내지 9가 될 때까지 세정하여 생성되는 소색 가능한 전자 사진용 토너.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 여과액의 도전율이 $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 이하가 될 때까지 세정하여 생성되는 소색 가능한 전자 사진용 토너.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 여과액의 도전율이 $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 이하가 될 때까지 세정하여 생성되는 소색 가능한 전자 사진용 토너.

명세서

기술분야

[0001] <관련 출원>

[0002] 본 출원은 미국 가특허 출원 제61/263494호(2009년 11월 23일)에 기초한 것으로서, 그 우선권을 주장하며, 그 전체 내용이 본 명세서에서 참조로서 인용된다.

[0003] 본 명세서에 기재된 실시 형태는, 소색 조작에 의해 기억 매체에 형성한 화상을 소거할 수 있는 전자 사진용 토너에 대한 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 정색성(呈色性) 화합물, 현색제, 또한 필요에 따라서 소색제를 함유하고, 소색에 의해 기억 매체에 형성된 화상을 소거 가능한 토너의 제조 방법에는, 통상, 혼련 분쇄법이 채용되고 있다. 용융 혼련법은 결합제 수지, 정색성 화합물, 현색제, 왁스 등의 이형제, 대전 제어제 등을 용융 혼련하여 냉각한 후에, 미분쇄하고, 분급하여 원하는 토너 입자를 제조하는 방법이다.

[0005] 그러나, 고화질화를 위하여 토너의 소입경화가 요구되고 있지만, 혼련 분쇄법에서는 소입경화에는 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 종래 기술을 감안하여 이루어진 것으로, 화상의 소거를 충분히 행할 수 있고, 또한 환경 변동이 양호한 토너를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 실시 형태의 소색 가능한 토너에 있어서는, 정색성 화합물과 현색제와 결합제 수지와 이형제를 함유하고, 25 °C에 있어서, pH5.5 내지 7의 물에 대하여 토너와 물의 질량 비율을 1:10으로서 분산시켰을 때의 pH가 6 내지 9이다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은, 잔류한 pH 조정제나 산성의 금속염의 영향을 설명하기 위한 모식도.

도 2는, 본 실시 형태의 전자 사진용 토너의 제조 방법의 일례에 관한 처리 흐름도.

도 3은, 실시예의 토너의 특성을 나타내는 표.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 이하, 실시 형태에 대하여 도면을 참조하면서 설명한다.

[0010] 종래, 소색 가능한 토너에 있어서는, 혼련 분쇄법에 의한 제조가 행하여지고 있었다. 그러나, 혼련 분쇄법에 있어서는 토너의 소입경화에는 한계가 있다.

[0011] 따라서, 본 발명자는 제조 방법의 일례로서, 분산매 중에 있어서, 정색성 화합물 및 현색제와, 결합제 수지를 응집 및 응착시키는 공정을 거쳐 제조하는 것을 착상하였다.

[0012] 한편, 당해 응집에 대해서는, 황산마그네슘, 황산알루미늄 등, 1가 또는 다가의 산성의 금속염(이하, 간단히 금속염이라고도 칭함)을 응집제로서 사용할 수 있다. 또한, 응집 및 응착의 속도를 제어하기 위하여, pH 조정제나 계면 활성제를 분산매 중에 첨가할 수도 있다.

[0013] 그러나, 이 경우, 토너 중에 잔존한 응집, 응착 공정에서 사용한 산성의 금속염이나 pH 조정제의 산 성분의 영향으로, 화상의 소거를 충분히 행할 수 없는 경우, 또한 토너 중에 잔존한 계면 활성제가 토너의 환경 변동을 악화시키는 경우가 있었다.

[0014] 금속염이나 pH 조정제의 영향을, 도 1을 사용하여 구체적으로 설명한다. 도 1 중, 도면 부호 11은 소색 가능한 토너이고, 13은 현색제이고, 15는 정색성 화합물이다. 또한, 도면 부호 17은, 현색제(13) 및 정색성 화합물(15)이 캡슐화된 미립자이다. 또한, 도면 부호 21은 pH 조정제이고, 23은 금속염이다. 또한, 도면 부호 31은 결합을 나타내고 있다. 또한, 도면 부호 33은 기재이다.

- [0015] 도 1에 도시한 바와 같이, 현색제(13) 및 정색성 화합물(15)이 캡슐화된 미립자(17)를 포함하는 토너(11)에 대하여 정착 처리가 행하여지고, 기재(33) 상에 상이 형성된다. 이 때, 현색제(13)와 정색성 화합물(15)은 결합되어 있고, 정색성 화합물이 발색 상태에 있다.
- [0016] 또한, 기재(33)에 대하여 가열에 의한 소색 조작이 행하여지면, 현색제(13)와 정색성 화합물(15)이 해리되어, 색이 사라져 화상을 소거할 수 있다.
- [0017] 그러나, 토너 중에 금속염(23)이나 pH 조정제(21)가 잔류해 있으면, 이들 금속염(23)이나 pH 조정제(21)가 소색 조작시에 일부의 정색성 화합물(15)과 반응하여, 당해 일부의 정색성 화합물(15)에 있어서 발색 상태가 유지되는 경우가 있었다. 그리고, 그 결과, 소색 조작을 행하여도, 화상의 소거를 충분히 행할 수 없는 경우가 있었다.
- [0018] 따라서, 본 발명자는 예의 연구 결과, 25°C에 있어서, pH5.5 내지 7의 물에 대하여, 토너와 물의 질량의 비율을 1:10으로서 분산시켰을 때의 pH(이하, 간단히 분산 pH라고도 칭함)를 6 내지 9로 함으로써, 소거 조작시에 정색성 화합물과 토너 중에 잔존하는 금속염이나 pH 조정제의 결합을 억제할 수 있고, 또한 토너 중에 잔존하는 계면 활성제를 억제할 수 있기 때문에, 화상의 소거를 충분히 행할 수 있고, 또한 환경 변동이 양호한 토너를 얻을 수 있는 것을 발견하였다. 또한, 당해 분산 pH의 값은 6 내지 7.5인 것이 바람직하다.
- [0019] 토너의 분산 pH가 6 미만이 되는 경우, 범위 내에 있는 경우보다도 소색 조작시에 류코 염료와 산성의 금속염과의 반응을 억제할 수 없다. 그로 인해, 범위 내에 있는 경우보다도 화상 농도를 작게 할 수 없다.
- [0020] 또한, 토너의 분산 pH가 9보다 큰 경우, 범위 내에 있는 경우보다도 흡습성이 높아지므로, 토너의 환경 변동이 현저하게 커진다. 그 결과, 예를 들어 당해 토너를 사용하여 화상을 생성할 때에 그 화상이 설명하지 않게 되는 경우가 있다.
- [0021] 또한, 본 실시 형태의 토너에 있어서는, 응집제로서 산성의 금속염을 사용할 수 있다. 그 때, 함유되는 산성의 금속염의 비율의 상한이, 토너에 대하여 1질량%인 것이 바람직하다. 토너에서의 산성의 금속염의 비율을 1질량% 이하로 함으로써, 소색 처리시의 화상 농도를 더 작게 할 수 있다. 또한, 범위 내에 있는 경우와 비교하여, 정착시에 토너의 용융 점도가 상승하게 되는 것과, 또한 토너 저항을 저하시켜, 대전 특성을 악화시키는 점에서 1질량% 이하가 적합하다.
- [0022] 또한, 본 실시 형태에 있어서, 산성의 금속염이란, 물에 용해하였을 때에 pH가 산성을 나타내는 금속염을 말한다. 산성의 금속염으로서는, 구체적으로는 횡산나트륨, 인산수소이나트륨이나 횡산마그네슘, 횡산알루미늄 등의 강산과 약염기의 조합의 금속염을 들 수 있다. 이것들은, 예를 들어 응집, 용착 공정에 있어서 응집제로서 사용되며, 예를 들어 당해 응집, 용착 공정에 있어서 주로 토너 중에 혼입된다.
- [0023] 또한, 금속염의 함유량의 하한값은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 0으로 할 수 있다. 바꿔 말하면, 금속염을 실질적으로 포함하지 않도록 구성할 수 있다.
- [0024] 우선, 본 실시 형태의 토너의 구성에 대하여 설명한다.
- [0025] 본 실시 형태의 토너는 착색제와, 결합제 수지와, 이형체를 갖는다. 또한, 본 명세서에 있어서, 착색제란 토너에 색을 부여하는 1종의 화합물 또는 조성물을 말한다. 본 실시 형태에 있어서, 착색제는 정색성 화합물과 현색제를 갖는다.
- [0026] 정색성 화합물은, 결합할 때에, 현색제로부터 프로톤을 수취하는 전자 공여성 화합물이다. 본 실시 형태에 있어서, 정색성 화합물은 특별히 한정되지 않고 당업자가 적절하게 설정할 수 있지만, 예를 들어 류코 염료를 사용할 수 있다. 류코 염료는, 예를 들어 디페닐메탄프탈라이드류, 폐닐인돌릴프탈라이드류, 인돌릴프탈라이드류, 디페닐메탄아자프탈라이드류, 폐닐인돌릴아자프탈라이드류, 플루오란류, 스틸리노퀴놀린류, 디아자로다민락톤류 등을 들 수 있다.
- [0027] 구체적으로는 3,3-비스(p-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈라이드, 3-(4-디에틸아미노페닐)-3-(1-에틸-2-메틸인돌-3-일)프탈라이드, 3,3-비스(1-n-부틸-2-메틸인돌-3-일)프탈라이드, 3,3-비스(2-에톡시-4-디에틸아미노페닐)-4-아자프탈라이드, 3-(2-에톡시-4-디에틸아미노페닐)-3-(1-에틸-2-메틸인돌-3-일)-4-아자프탈라이드, 3-[2-에톡시-4-(N-에틸아닐리노)페닐]-3-(1-에틸-2-메틸인돌-3-일)-4-아자프탈라이드, 3,6-디페닐아미노플루오란, 3,6-디메톡시플루오란, 3,6-디-n-부톡시플루오란, 2-메틸-6-(N-에틸-N-p-톨릴아미노)플루오란, 2-N,N-디벤질아미노-6-디에틸아미노플루오란, 3-클로로-6-시클로헥실아미노플루오란, 2-메틸-6-시클로헥실아미노플루오란, 2-(2-클로로아닐리노)-6-디-n-부틸아미노플루오란, 2-(3-트리플루오로메틸아닐리노)-6-디에틸아미노플루오란,

2-(N-메틸아닐리노)-6-(N-에틸-N-p-톨릴아미노)플루오란, 1,3-디메틸-6-디에틸아미노플루오란, 2-클로로-3-메틸-6-디에틸아미노플루오란, 2-아닐리노-3-메틸-6-디에틸아미노플루오란, 2-아닐리노-3-메틸-6-디-n-부틸아미노플루오란, 2-크실리디노-3-메틸-6-디에틸아미노플루오란, 1,2-벤즈-6-디에틸아미노플루오란, 1,2-벤즈-6-(N-에틸-N-이소부틸아미노)플루오란, 1,2-벤즈-6-(N-에틸-N-이소아밀아미노)플루오란, 2-(3-메톡시-4-도데코시스티릴)퀴놀린, 스피로[5H-(1)벤조페라노(2,3-d)페리미딘-5,1'(3'H)이소벤조푸란]-3'-온, 2-(디에틸아미노)-8-(디에틸아미노)-4-메틸-, 스피로[5H-(1)벤조페라노(2,3-d)페리미딘-5,1'(3'H)이소벤조푸란]-3'-온, 2-(디-n-부틸아미노)-8-(디-n-부틸아미노)-4-메틸-, 스피로[5H-(1)벤조페라노(2,3-d)페리미딘-5,1'(3'H)이소벤조푸란]-3'-온, 2-(디-n-부틸아미노)-8-(N-에틸-N-i-아밀아미노)-4-메틸-, 스피로[5H-(1)벤조페라노(2,3-d)페리미딘-5,1'(3'H)이소벤조푸란]-3'-온, 2-(디-n-부틸아미노)-8-(디-n-부틸아미노)-4-페닐, 3-(2-메톡시-4-디메틸아미노페닐)-3-(1-부틸-2-메틸인돌-3-일)-4,5,6,7-테트라클로로프탈라이드, 3-(2-에톡시-4-디에틸아미노페닐)-3-(1-에틸-2-메틸인돌-3-일)-4,5,6,7-테트라클로로프탈라이드, 3-(2-에톡시-4-디에틸아미노페닐)-3-(1-펜틸-2-메틸인돌-3-일)-4,5,6,7-테트라클로로프탈라이드 등이다. 또한, 페리딘계, 퀴나졸린계, 비스퀴나졸린계 화합물을 들 수 있다. 이것들은 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 된다.

[0028]

본 실시 형태에 사용되는 현색제는, 류코 염료 등의 정색성 화합물에 프로톤을 제공하는 전자 수용성 화합물이다. 예를 들어, 현색제는 페놀류, 페놀 금속염류, 카르복실산 금속염류, 방향족 카르복실산 및 탄소수 2 내지 5의 지방족 카르복실산, 벤조페논류, 술폰산, 술폰산염, 인산류, 인산 금속염류, 산성 인산 에스테르, 산성 인산 에스테르 금속염류, 아인산류, 아인산 금속염류, 모노페놀류, 폴리페놀류, 1,2,3-트리아졸 및 그의 유도체 등이 있고, 또한 그 치환기로서 알킬기, 아릴기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복시기 및 그의 에스테르 또는 아미드기, 할로겐기 등을 갖는 것, 및 비스형, 트리스형 페놀 등, 페놀-알데하이드 축합 수지 등, 또한 그들의 금속염을 들 수 있다. 이것들은 2종 이상 혼합하여 사용하여도 된다.

[0029]

구체적으로는 페놀, o-크레졸, tert-부틸카테콜, 노닐페놀, n-옥틸페놀, n-스테아릴페놀, p-클로로페놀, p-브로모페놀, o-페닐페놀, p-히드록시벤조산 n-부틸, p-히드록시벤조산 n-옥틸, p-히드록시벤조산 벤질, 디히드록시벤조산 또는 그의 에스테르, 예를 들어 2,3-디히드록시벤조산, 3,5-디히드록시벤조산 메틸, 레조르신, 갈산, 갈산 도데실, 갈산 에틸, 갈산 부틸, 갈산 프로필, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 4,4-디히드록시디페닐술폰, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 비스(4-히드록시페닐)술피드, 1-페닐-1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3-메틸부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐) n-헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐) n-헵탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐) n-옥탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐) n-노난, 1,1-비스(4-히드록시페닐) n-데칸, 1,1-비스(4-히드록시페닐) n-도데칸, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)에틸프로파오네이트, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-4-메틸펜탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐) n-헵탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐) n-노난, 2,4-디히드록시아세토페논, 2,5-디히드록시아세토페논, 2,6-디히드록시아세토페논, 3,5-디히드록시아세토페논, 2,3,4-트리히드록시아세토페논, 2,4-디히드록시벤조페논, 4,4'-디히드록시벤조페논, 2,3,4-4-트리히드록시벤조페논, 2,4,4'-트리히드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,4'-비페놀, 4,4'-비페놀, 4-[(4-히드록시페닐)메틸]-1,2,3-벤젠트리올, 4-[(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메틸]-1,2,3-벤젠트리올, 4,6-비스[(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메틸]-1,2,3-벤젠트리올, 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)비스(벤젠-1,2,3-트리올)], 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)비스(1,2-벤젠디올)], 4,4',4"-에틸리렌트리스페놀, 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스페놀, 메틸렌트리스-p-크레졸 등이 있다.

[0030]

본 실시 형태에 관한 토너를 구성하는 결합제 수지는, 특별히 한정되지 않고 당업자가 적절하게 설정할 수 있다.

[0031]

예를 들어, 상기 결합제 수지는, 디카르복실산 성분과 디올 성분을 에스테르화 반응을 거쳐 중축합하여 얻어지는 폴리에스테르계 수지 및 폴리스티렌계 수지로 할 수 있다.

[0032]

이 중, 디카르복실산 성분으로서는 테레프탈산, 프탈산, 이소프탈산 등의 방향족 디카르복실산, 푸마르산, 말레산, 숙신산, 아디프산, 세박산, 글루타르산, 피멜산, 옥살산, 말론산, 시트라콘산, 이타콘산 등의 지방족 카르복실산 등을 들 수 있다.

[0033]

또한, 디올 성분으로서는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틴글리콜, 트리메틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 등의 지방족 디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 등의 치환족 디올, 비스페놀 A 등의 에틸렌옥시드 또는 프로필렌옥시드 부가물

등을 들 수 있다.

[0034] 또한, 1,2,4-벤젠트리카르복실산(트리멜리트산)이나 글리세린 등의 3가 이상의 다가의 카르복실산이나 다가의 알코올 성분을 사용하여, 상기의 폴리에스테르 성분을 가교 구조로 하여도 된다.

[0035] 본 실시 형태의 토너에 있어서는, 조성이 상이한 2종류 이상의 폴리에스테르 수지를 혼합하여 사용하여도 된다.

[0036] 또한, 본 실시 형태의 토너에 있어서, 폴리에스테르 수지는 비정질성이여도 되고 결정성이여도 된다.

[0037] 또한, 폴리스티렌계 수지로서는, 방향족 비닐 성분과 (메트)아크릴산 에스테르 성분을 공중합시킨 것이 바람직하다. 방향족 비닐 성분으로서, 스티렌, α -메틸스티렌, α -메틸스티렌, p -클로로스티렌 등을 들 수 있다. 아크릴산 에스테르 성분으로서 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 이 중에서는 부틸아크릴레이트를 사용하는 것이 일반적이다. 중합 방법으로서는, 일반적으로 유화 중합법이 채용되며, 각 성분의 단량체를 유화제를 포함한 수상 중에서 라디칼 중합함으로써 얻을 수 있다.

[0038] 또한, 폴리에스테르 수지 및 폴리스티렌계의 수지의 유리 전이 온도는 30°C 이상 55°C 이하가 바람직하다. 유리 전이 온도가 30°C보다 낮은 경우, 소색 후에 토너가 실려 있었던 부분에 부자연스러운 광택이 나오게 되고, 또한 토너 보존성도 악화되게 된다. 한편, 유리 전이 온도가 55°C보다 높은 경우, 저온 정착성이 얻어지지 않는다.

[0039] 폴리에스테르계 수지의 중량 평균 분자량 M_w 는 5000 이상 30000 이하가 바람직하다. 한편, 폴리스티렌계 수지의 중량 평균 분자량 M_w 는 10000 이상 70000 이하가 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량 M_w 가 5000(폴리스티렌계 수지의 경우에는 10000) 미만인 경우, 범위 내에 있는 것보다도 토너의 내열 보존성이 저하한다. 또한, 중량 평균 분자량 M_w 가 30000(폴리스티렌계 수지의 경우에는 70000)보다 큰 경우, 범위 내에 있는 경우보다도 정착 온도가 높아지기 때문에, 정착 처리에서의 전력 소비량을 억제하는 관점에서 바람직하지 않다.

[0040] 토너 중에 함유되는 이형제에 대해서는, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 저분자량 폴리에틸렌, 저분자량 폴리프로필렌, 폴리올레핀 공중합물, 폴리올레핀 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스, 파라핀 왁스, 피서-트롭쉬 왁스와 같은 지방족 탄화수소계 왁스, 산가 폴리에틸렌 왁스와 같은 지방족 탄화수소계 왁스의 산화물 또는 그들의 불록 공중합체, 칸델릴라 왁스, 카르나우바 왁스, 목랍, 호호바 랍, 라이스 왁스와 같은 식물계 왁스, 밀랍, 라놀린, 경랍과 같은 동물계 왁스, 오조케라이트, 세레신, 페트롤레이터과 같은 광물계 왁스, 몬탄산 에스테르 왁스, 캐스터 왁스와 같은 지방산 에스테르를 주성분으로 하는 왁스류, 탈산 카르나우바 왁스와 같은 지방산 에스테르를 일부 또는 전부를 탈산화한 것 등을 들 수 있다. 또한, 팔미트산, 스테아르산, 몬탄산, 혹은 또한 장쇄의 알킬기를 갖는 장쇄 알킬카르복실산류와 같은 포화 직쇄 지방산, 브라시드산, 엘레오스테아르산, 파리나르산과 같은 불포화 지방산, 스테아릴알코올, 에이코실알코올, 베헤닐알코올, 카르나우빌알코올, 세릴알코올, 멜리실알코올, 혹은 또한 장쇄의 알킬기를 갖는 장쇄 알킬알코올과 같은 포화 알코올, 소르비톨과 같은 다가 알코올, 리놀산 아미드, 올레산 아미드, 라우르산 아미드와 같은 지방산 아미드, 메틸렌 비스스테아르산 아미드, 에틸렌 비스카프란 아미드, 에틸렌 비스라우르산 아미드, 헥사메틸렌 비스스테아르산 아미드와 같은 포화 지방산 비스아미드, 에틸렌 비스올레산 아미드, 헥사메틸렌 비스올레산 아미드, N,N'-디올레일아디프산 아미드, N,N'-디올레일세박산 아미드와 같은 불포화 지방산 아미드류, m-크실렌 비스스테아르산 아미드, N,N'-디스테아릴 이소프탈산 아미드와 같은 방향족계 비스아미드, 스테아르산 칼슘, 라우르산 칼슘, 스테아르산 아연, 스테아르산 마그네슘과 같은 지방산 금속염(일반적으로 금속 비누라고 일컬어지고 있는 것), 지방족 탄화수소계 왁스에 스티렌이나 아크릴산과 같은 비닐계 단량체를 사용하여 그래프트화시킨 왁스, 베렌산 모노글리세라이드와 같은 지방산과 다가 알코올의 부분 에스테르화물, 식물성 유지를 수소 첨가함으로써 얻어지는 히드록실기를 갖는 메틸에스테르 화합물을 들 수 있다.

[0041] 또한, 본 실시 형태에 관한 토너에는, 소색제, 대전 제어제 및 외첨제 등의 다른 성분이 함유 또는 외면에서 유지되도록 하여도 된다.

[0042] 소색제는, 현색제와 우선적으로 상용하여 정색성 화합물과 현색제 사이의 상호 작용을 감소시켜 소색시키는 작용을 갖는 물질이며, 본 실시 형태에 있어서는 공지된 것을 사용할 수 있다. 본 실시 형태의 토너는 소색제를 포함하지 않는 경우에도 가열에 의해 소색 가능하지만, 당해 소색제를 포함함으로써, 보다 빠르게 소색 처리를 행할 수 있다.

[0043] 당해 소색제는, 예를 들어 후술하는 정색성 화합물과 현색제가 캡슐화되는 미립자 중에 함유되도록 할 수 있다.

- [0044] 대전 제어제로서는, 금속 함유 아조 화합물이 사용되며, 금속 원소가 철, 코발트, 크롬의 칙체, 치염 혹은 그의 혼합물이 바람직하다. 또한, 대전 제어제로서, 금속 함유 살리실산 유도체 화합물도 사용할 수 있다. 금속 살리실산 유도체 화합물을 사용하는 경우, 그 금속 원소는 지르코늄, 아연, 크롬, 봉소의 칙체, 치염 혹은 그의 혼합물이 바람직하다. 당해 대전 제어제의 배합에 의해, 마찰 대전 전하량을 제어할 수 있다.
- [0045] 또한, 외첨제는, 예를 들어 유동성이나 대전성을 조정하기 위하여, 토너 입자에 대하여 0.01 내지 20질량%의 무기 미립자를 외부 첨가 혼합할 수 있다. 이러한 무기 미립자로서는 실리카, 티타니아, 알루미나, 티타늄산 스트론튬, 산화주석 등을 단독으로 혹은 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 무기 미립자는 소수화제로 표면 처리된 것을 사용하는 것이 환경 안정성 향상의 관점에서 바람직하다. 또한, 이러한 무기 산화물 이외에 $1\mu\text{m}$ 이하의 수지 미립자를 클리닝성 향상을 위하여 외부 첨가하여도 된다.
- [0046] 또한, 토너를 구성하는 각 성분의 함유 비율은 특별히 한정되지 않고, 당업자가 적절하게 설정할 수 있다.
- [0047] 계속해서, 본 실시 형태의 토너의 제조 방법에서의 공정의 일례에 대하여, 도 2의 플로우를 사용하여 설명한다.
- [0048] 우선, Act 101에 있어서, 정색성 화합물과 현색제가 캡슐화된 미립자의 분산액(이하, 제1 분산액이라고도 칭함)을 제조한다.
- [0049] 당해 제조는, 공지된 마이크로 캡슐화 방법에 기초하여 생성된 미립자를 물 등의 분산매에 분산시킴으로써 행할 수 있다. 채용할 수 있는 방법으로서, 구체적으로는 코아세르베이션법, 계면 중합법, *In situ* 중합법, 분무 조법 등을 들 수 있다. 당해 제조는, 보다 구체적으로는, 예를 들어 일본 특허 공개 소60-264285호 공보에 기재된 방법에 따라서 행할 수 있다.
- [0050] 제1 분산액의 제조에 앞서, 가열함으로써 미리 정색성 화합물과 현색제를 결합시켜 발색 상태로 함으로써, 칙색제를 구성할 수 있다. 당해 칙색제의 구성 과정은, 공지된 방법에 따라서 행할 수 있다.
- [0051] 이어서, Act 102에 있어서, 결합제 수지와 이형제를 포함하는 미립자의 분산액(이하, 제2 분산액이라고도 칭함)을 제조한다. 당해 제2 분산액은, 예를 들어 분산매 중에서, 폴리에스테르 수지와 이형제를 사용하여, 기계적 전단에 의한 기계적 유화법에 의해 미립자를 생성함으로써 얻을 수 있다. 또한, 다른 형태로서, 스티렌아크릴 수지 등의 유화 중합 미립자나 이형제가 분산된 분산액이나, 전송 유화법 등에 의해 유기 용제에 용해시킨 결합제 수지를 석출시켜 얻어진 입자와 이형제의 분산액을 사용할 수 있다.
- [0052] 이어서, 제1 분산액과 제2 분산액을 혼합하고, 정색성 화합물과 현색제가 캡슐화된 미립자와, 결합제 수지와 이형제를 함유하는 미립자에 대하여, 응집 처리를 행한다(Act 103). 계속해서, 응집된 미립자에 대하여 융착 처리를 행한다(Act 104).
- [0053] Act 103에 있어서는, 우선, 제1 분산액과 제2 분산액을 혼합하여 가열, 교반하면서 응집제를 첨가한다. 계속해서, 혼합한 분산액을 더 가열함으로써, 응집 처리를 행한다. 응집제의 종류, 첨가량은, 정색성 화합물, 현색제, 결합제 수지 등의 종류나, 분산액 중의 응집 처리에 제공되는 미립자의 분산 안정성, 융착 후에 얻어지는 응집 입자의 입경 등에 따라서 당업자가 적절하게 설정할 수 있다. 또한, 응집 처리에서의 가열 온도도 정색성 화합물, 현색제, 결합제 수지 등의 종류에 따라서, 당업자가 적절하게 설정할 수 있다.
- [0054] 응집제로서는, 예를 들어 염화나트륨, 염화칼륨, 염화리튬, 황산나트륨 등의 1가의 금속염, 염화마그네슘, 염화칼슘, 황산마그네슘, 질산칼슘, 염화아연, 염화 제2철, 황산제2철 등의 2가의 금속염, 황산알루미늄, 염화알루미늄 등의 3가의 금속염을 사용할 수 있다.
- [0055] 이어서, Act 104에 있어서, 가열에 의해 결합제 수지의 유동성을 높임으로써, 응집된 미립자를 융착시킨다.
- [0056] 융착 처리에서의 가열 온도는, 사용되는 결합제 수지의 종류(구체적으로는, 사용되는 결합제 수지의 유리 전이 온도 T_g)에 따라서 설정할 수 있다. 보다 구체적으로는, 당해 결합제 수지의 유리 전이 온도 이상이며 소색 개시 온도(결합되어 있는 정색성 화합물과 현색제가 해리되어, 소색이 개시되는 온도) 이하의 범위에서 적절하게 설정할 수 있다.
- [0057] 또한, 소색제 등의 다른 성분을 함유시키는 경우에는, 예를 들어 정색성 화합물과 현색제가, 캡슐화된 미립자가 생성되는 단계나 응집 처리의 단계에 있어서 혼합하도록 하여도 된다.
- [0058] 또한, 결합제 수지의 종류나 고형분 농도, 응집제의 종류에 따라서는, 응집과 융착이 동시에 행하여지는 경우도 있다.

- [0059] 또한, 예를 들어 응집 및 용착의 진행을 빠르게 하기 위해서나, 용착에 의해 생성되는 입자(용착 입자라고도 칭함)의 형상을 제어하기 위하여, pH 조정제나 계면 활성제의 첨가를 행하는 것이 가능하다.
- [0060] 응집 및 용착 처리의 일례로서는, 제1 분산액과 제2 분산액을 혼합하고, 당해 혼합 분산액을 그 온도가 40°C가 되도록 가열한다. 이어서, 교반하면서 응집제로서의 황산알루미늄을 당해 혼합 분산액에 첨가한다. 계속해서, 혼합 분산액을 교반하면서 서서히 혼합 분산액의 온도를 높이고, 80°C에서 유지하여 용착 입자를 얻는다. 당해 용착 입자의 입경은, 예를 들어 10마이크론으로 할 수 있다.
- [0061] 또한, 본 실시 형태에 있어서는, 결합제 수지를 함유하는 미립자 중에 이형제를 혼재시키고 있지만, 이것에 한정되는 것이 아니다. 예를 들어, Act103의 응집 과정에 있어서 이형제가 혼합된 분산액 중에 첨가됨으로써, 생성되는 토너 중에 더해지도록 하여도 된다.
- [0062] 계속해서, Act105에 있어서, 얻어진 용착 입자를 세정, 건조하여 토너를 생성한다. 생성된 토너에는, 필요에 따라서 외첨제가 외부 첨가된다.
- [0063] 본 실시 형태에 있어서 세정을 행하기 위한 장치는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 원심 분리 장치나 필터프레스 등이 적절하게 사용된다. 또한, 세정액으로서는, 예를 들어 물, 이온 교환수, 정제수, 산성으로 조정된 물이나 염기성으로 조정된 물 등을 사용할 수 있다.
- [0064] 당해 세정 과정에 있어서는, 세정 여과를 반복하여 함수 케이크를 얻는다. 여기에서, 세정시의 25°C에서의 여과액(이하, 세정 여과액이라고도 칭함)의 pH가 6 내지 9가 될 때까지 세정한다. 이에 의해, 얻어지는 토너의 분산 pH를 6 내지 9로 할 수 있다. 또한, 그 때의 25°C의 세정 여과액의 도전율의 상한은 10 μ S/cm인 것이 바람직하다. 또한, 도전율의 하한값은, 특별히 한정되지 않지만, 세정에 사용하는 세정수와의 관계로부터, 예를 들어 0.05 μ S/cm로 할 수 있다.
- [0065] 얻어진 함수 케이크는, 기류 건조기, 진동 건조기, 오븐 등, 임의의 건조 방법에 의해, 수분량이 1질량% 정도가 될 때까지 건조하여 건조체로 한다. 당해 건조체는 임의의 방법으로 해쇄하여 토너로 한다. 당해 토너에는 실리카, 산화티타늄 등을 사용하여 외부 첨가 처리를 행할 수 있다.
- [0066] 또한, 본 실시 형태에 있어서는, 정색성 화합물과 현색제를 캡슐화하고 있지만, 이것에 한정되는 것이 아니다.
- [0067] 본 실시 형태의 토너는, 통상의 토너와 마찬가지로, 캐리어와 혼합되어 현상제로서 구성되며, 예를 들어 MFP(Multi Function Peripheral) 등의 화상 형성 장치에 탑재되어, 기억 매체에의 화상 형성용으로 사용된다.
- [0068] 화상 형성 공정에 있어서는, 기억 매체에 전사된 본 실시 형태의 토너에 의한 토너상이 정착 온도에서 가열되는 결과, 수지가 용융하여 기억 매체에 침투하고, 그 후 상기 수지가 고화함으로써 기억 매체에 화상이 형성된다(정착 처리).
- [0069] 또한, 기억 매체에 형성된 화상은, 토너의 소색 처리를 행함으로써 소거할 수 있다. 구체적인 소색 처리는, 소색 개시 온도 이상의 가열 온도에서 화상이 형성된 기억 매체를 가열함으로써, 결합되어 있던 정색성 화합물과 현색제를 해리시킴으로써 행할 수 있다.
- [0070] (실시예)
- [0071] 계속해서, 본 실시 형태의 토너에 대하여, 이하에 나타내는 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예에 의해 본 발명이 전혀 한정되는 것은 아니다.
- [0072] 실시예 1
- [0073] 1. 제1 분산액의 제조
- [0074] 류코 염료로서 3-(2-에톡시-4-디에틸아미노페닐)-3-(1-에틸-2-메틸인돌-3-일)-4-아자프탈라이드 1질량부, 현색제로서 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판 5질량부, 소색제로서 피멜산과 2-(4-벤질옥시페닐)에탄올과의 디에스테르 화합물 50질량부로 이루어지는 성분을 가온 용해하고, 또한 캡슐화제로서 방향족 다가 이소시아네이트 예비중합체 20질량부, 아세트산 에틸 40질량부를 혼합한 용액을 8% 폴리비닐알코올 수용액 250부 중에 투입하였다. 계속해서, 유화 분산하고, 90°C에서 약 1시간 교반을 계속한 후, 반응제로서 수용성 지방족 변성 아민 2질량부를 첨가하고, 또한 액온을 90°C로 유지하여 약 3시간 교반을 계속해서 무색의 캡슐 입자를 얻었다. 또한, 이 캡슐 입자 분산체를 냉동고에 넣어 발색시켜, 청색의 발색 입자 A 분산체를 얻었다. 이 발색 입자 A를 시마즈 세이사꾸쇼제의 SALD7000으로 측정한 바, 그 체적 평균 입경은 2 μ m이었다. 또한, 완전 소색 온도 Th

는 79°C이고, 완전 발색 온도 T_c 는 -10°C이었다.

[0075] 2. 결합제 수지를 함유하는 미립자의 분산액의 제조

[0076] 결합제 수지로서 폴리에스테르 수지 94질량부(유리 전이 온도 45°C, 연화점 100°C), 이형제로서 라이스 왁스 5질량부, 대전 제어제로서 호도가야 가가꾸 고교제(TN-105) 1질량부를 건식 믹서로 균일화 혼합한 후, 2축 혼련기인 이끼가이 맷꼬쇼제의 PCM-45로 80°C에서 용융 혼련하였다. 얻어진 토너 조성물을, 핀 밀로 2mm 메쉬 패스로 분쇄하고, 또한 벤텀 밀로 평균 입경 50 μm 로 분쇄하였다.

[0077] 이어서, 계면 활성제로서 도데실벤젠솔폰산나트륨 0.9질량부, pH 조정제로서 디메틸아미노에탄을 0.45질량부, 이온 교환수 68.65질량부와 혼합하고, 이 수용액에 토너 조성물 분쇄물 30질량부를 분산시키고, 진공 탈포를 행하여 분산액을 얻었다.

[0078] 이어서, 가열부로서 오일 배스 중에 침지된 12m의 열교환용 고압 배관, 가압부로서 0.13 μm 와 0.28 μm 를 연장 장착한 노즐을 포함하는 고압 배관, 감압부로서 0.4, 1.0, 0.75, 1.5, 1.0 μm 의 구멍 직경을 갖는 셀을 연장 장착한 중압 배관, 냉각부로서 수도물로 냉각 가능한 12m의 열교환 배관이 설치된 NANO3000(비류사제)을 사용하고, 분산액을 180°C, 150MPa로 미립화 처리를 행하고, 180°C를 유지하면서 감압을 한 후, 30°C까지 냉각하여 토너 성분 입자 R 분산체를 얻었다. 얻어진 입자를 시마즈 세이사꾸쇼제의 SALD7000으로 측정한 바, 그 체적 평균 입경은 0.5 μm 이었다.

[0079] 3. 응집, 융착 공정

[0080] 발색 입자 분산체 1.7질량부, 토너 성분 입자 분산체 A 15질량부, 이온 교환수 83질량부를 혼합하고, 호모게나이저(IKA제)로 6500rpm으로 교반하면서, 황산알루미늄 수용액 5% 수용액 5부를 첨가하였다. 그 후, 패들 날개가 설치된 1L 교반조에서 800rpm으로 교반하면서, 40°C까지 승온하였다. 40°C에서 1시간 방치한 후, 10%의 폴리카르복실산 나트륨염 수용액 10부를 첨가하여 68°C까지 가열하고, 1시간 방치한 후, 냉각하여 청색의 토너 분산액 C를 얻었다.

[0081] 4. 세정, 건조, 외부 첨가 처리 공정

[0082] 이 토너 분산액 C를 여과, 및 전량으로 1670질량부의 이온 교환수에 의한 세정을 행하였다. 세정 종료시의 여과액의 도전율(도전율계 ES-51(호리바 세이사꾸쇼사제))을 사용하여 측정, 이하 동일함)은 8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이었다. 또한 25°C에서의 세정 여과액의 pH는 6.8이었다(다른 실시예 및 비교에도 동일한 온도 조건임). 그 후, 진공 건조기에서 함수율이 1.0중량% 이하가 될 때까지 건조시켜, 건조 입자를 얻었다.

[0083] 건조 후, 첨가제로서 소수성 실리카 2질량부, 산화티타늄 0.5질량부를 토너 입자 표면에 부착시켜, 소색 가능한 토너를 얻었다. 코울터사 멀티사이저 3으로 입경을 측정한 바, 50% 체적 평균 직경 D_v 가 9.8 μm 이었다. 또한, 얻어진 토너의 분산 pH를 측정한 바 6.5이었다. 또한, 토너 중의 금속염 함유량은 0.3%이었다.

[0084] 5. 평가

[0085] 얻어진 토너를, 실리콘 수지로 피복한 페라이트 캐리어와 혼합하고, 도시바 테크제의 MFP(e-studio 4520c)로 화상 출력을 행하였다. 정착기 온도를 70°C로 설정하고, 종이 이송 속도를 30mm/sec로 조정하여, 화상 농도 0.7의 발색 화상이 형성된 종이를 얻었다.

[0086] 얻어진 화상이 형성된 종이를, 정착기 온도를 150°C로 설정하고, 종이 이송 속도 200mm/sec로 반송하여, 선명한 소거 화상이 얻어지는 것을 확인하였다.

[0087] 또한, LL 환경하(온도: 10°C, 습도: 20%, 이하 동일함) 및 HH 환경하(온도: 30°C, 습도: 80%, 이하 동일함)에서 실리콘 수지로 피복한 페라이트 캐리어와 혼합하여 대전량을 측정한 바, 그 대전량비는 HH/LL=75%이었다. 이 대전량비는 50% 이상이 바람직하고, 65% 이상이면 더욱 적합하다. 이 대전량비가 50% 미만이면 토너의 환경의 존성이 크고, LL 환경하에서의 현상량의 제어가 불가능해지거나, 혹은 HH 환경하에서 토너 비산이 발생하게 된다.

[0088] 실시예 2

[0089] 발색 입자 분산체 C 1.7부, 토너 성분 입자 분산체 15부, 이온 교환수 83부를 혼합하고, 호모게나이저(IKA제)로 6500rpm으로 교반하면서, 염산 수용액 0.5% 수용액 10부를 첨가한 후, 패들 날개가 설치된 1L 교반조에서 800rpm으로 교반하면서 40°C까지 승온하였다. 40°C에서 1시간 방치한 후, 디메틸아미노에탄을 5% 수용액 10질

량부를 첨가하고, 70°C까지 가열하여 1시간 방치한 후, 냉각하여 청색의 토너 분산액을 얻었다.

[0090] 이어서, 이 토너 분산액을 여과, 및 전량으로 1000질량부의 이온 교환수에 의한 세정을 행하였다. 세정 종료시의 여과액의 도전율은 $7\mu\text{S}/\text{cm}$ 이었다. 또한 세정 여과액의 pH는 7.5이었다. 그 후, 진공 건조기에서 함수율이 1.0질량% 이하가 될 때까지 건조시켜, 건조 입자를 얻었다.

[0091] 건조 후, 첨가제로서 소수성 실리카 2중량부, 산화티타늄 0.5질량부를 토너 입자 표면에 부착시켜, 소색 가능한 토너를 얻었다. 코울터사 멀티사이저 3으로 입경을 측정한 바, 50% 체적 평균 직경 D_v 가 $8.5\mu\text{m}$ 이었다. 또한, 얻어진 토너의 분산 pH를 측정한 바 6.9이었다. 또한, 토너 중의 금속염 함유량은 0%이었다.

[0092] 얻어진 토너를, 실리콘 수지로 피복한 폐라이트 캐리어와 혼합하고, 도시바 테크제의 MFP(e-studio 4520c)로 화상 출력을 행하였다. 정착기 온도를 70°C로 설정하고, 종이 이송 속도를 30mm/sec로 조정하여, 화상 농도 0.8의 발색 화상이 형성된 종이를 얻었다.

[0093] 얻어진 화상이 형성된 종이를, 정착기 온도를 150°C로 설정하고, 종이 이송 속도 200mm/sec로 반송하여, 선명한 소거 화상이 얻어지는 것을 확인하였다.

[0094] 또한, LL 환경하 및 HH 환경하에서 실리콘 수지로 피복한 폐라이트 캐리어와 혼합하여 대전량을 측정한 바, 그 대전량비는 HH/LL=79%이었다.

실시예 3

[0096] 발색 입자 분산체 C 1.7질량부, 토너 성분 입자 분산체 15질량부, 이온 교환수 83질량부를 혼합하고, 호모게나이저(IKA제)로 6500rpm으로 교반하면서, 황산알루미늄 수용액 5% 수용액 5질량부를 첨가한 후, 패들 날개가 설치된 1L 교반조에서 800rpm으로 교반하면서, 40°C까지 승온하였다. 40°C에서 1시간 방치한 후, 디메틸아미노에탄올 5% 수용액 10부를 68°C까지 가열하고, 1시간 방치한 후, 냉각하여 청색의 토너 분산액을 얻었다.

[0097] 이어서, 이 토너 분산액을 여과, 및 전량으로 1000질량부의 이온 교환수에 의한 세정을 행하였다. 세정 종료시의 여과액의 도전율은 $15\mu\text{S}/\text{cm}$ 이었다. 또한 세정 여과액의 pH는 7.7이었다. 그 후, 진공 건조기에서 함수율이 1.0중량% 이하가 될 때까지 건조시켜, 건조 입자를 얻었다.

[0098] 건조 후, 첨가제로서 소수성 실리카 2질량부, 산화티타늄 0.5질량부를 토너 입자 표면에 부착시켜, 소색 가능한 토너를 얻었다. 코울터사 멀티사이저 3으로 입경을 측정한 바, 50% 체적 평균 직경 D_v 가 $10.1\mu\text{m}$ 이었다. 또한, 얻어진 토너의 분산 pH를 측정한 바 7.5이었다. 또한, 토너 중의 금속염 함유량은 0.8%이었다.

[0099] 얻어진 토너를, 실리콘 수지로 피복한 폐라이트 캐리어와 혼합하고, 도시바 테크제의 MFP(e-studio 4520c)로 화상 출력을 행하였다. 정착기 온도를 70°C로 설정하고, 종이 이송 속도를 30mm/sec로 조정하여, 화상 농도 0.8의 발색 화상이 형성된 종이를 얻었다.

[0100] 얻어진 화상이 형성된 종이를, 정착기 온도를 150°C로 설정하고, 종이 이송 속도 200mm/sec로 반송하여, 선명한 소거 화상이 얻어지는 것을 확인하였다.

[0101] 또한, LL 환경하 및 HH 환경하에서 실리콘 수지로 피복한 폐라이트 캐리어와 혼합하여 대전량을 측정한 바, 그 대전량비는 HH/LL=67%이었다.

실시예 4

[0103] 3000질량부의 이온 교환수에 의한 세정을 행한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 토너를 제조하였다. 그 때, 세정 종료시의 여과액의 도전율은 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 이었다. 또한 세정 여과액의 pH는 6.2이었다. 그 후, 진공 건조기에서 함수율이 1.0중량% 이하가 될 때까지 건조시켜, 건조 입자를 얻었다.

[0104] 건조 후, 첨가제로서 소수성 실리카 2질량부, 산화티타늄 0.5질량부를 토너 입자 표면에 부착시켜, 소색 가능한 토너를 얻었다. 코울터사 멀티사이저 3으로 입경을 측정한 바, 50% 체적 평균 직경 D_v 가 $9.8\mu\text{m}$ 이었다. 또한, 얻어진 토너의 분산 pH를 측정한 바 6.3이었다. 또한, 토너 중의 금속염 함유량은 0.1%이었다.

[0105] 얻어진 토너를, 실리콘 수지로 피복한 폐라이트 캐리어와 혼합하고, 도시바 테크제의 MFP(e-studio 4520c)로 화상 출력을 행하였다. 정착기 온도를 70°C로 설정하고, 종이 이송 속도를 30mm/sec로 조정하여, 화상 농도 1.0의 발색 화상이 형성된 종이를 얻었다.

[0106] 얻어진 화상이 형성된 종이를, 정착기 온도를 150°C로 설정하고, 종이 이송 속도 200mm/sec로 반송하여, 선명한

소거 화상이 얻어지는 것을 확인하였다.

[0107] 또한, LL 환경하 및 HH 환경하에서 실리콘 수지로 피복한 폐라이트 캐리어와 혼합하여 대전량을 측정한 바, 그 대전량비는 HH/LL=82%이었다.

실시예 5

[0109] 500질량부의 이온 교환수에 의한 세정을 행한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해 토너를 제조하였다. 세정 종료시의 여과액의 도전율은 $17 \mu\text{S}/\text{cm}$ 이었다. 또한 세정 여과액의 pH는 8.9이었다. 건조 후, 첨가제로서 소수성 실리카 2질량부, 산화티타늄 0.5질량부를 토너 입자 표면에 부착시켜, 소색 가능한 토너를 얻었다. 코울터사 멀티사이저 3으로 입경을 측정한 바, 50% 체적 평균 직경 D_v 가 $9.8\mu\text{m}$ 이었다. 또한, 얻어진 토너의 분산 pH를 측정한 바 8.7이었다. 또한, 토너 중의 금속염 함유량은 0.8%이었다.

[0110] 얻어진 토너를, 실리콘 수지로 피복한 폐라이트 캐리어와 혼합하고, 도시바 테크제의 MFP(e-studio 4520c)로 화상 출력을 행하였다. 정착기 온도를 70°C 로 설정하고, 종이 이송 속도를 30mm/sec 로 조정하여, 화상 농도 0.7의 발색 화상이 형성된 종이를 얻었다.

[0111] 얻어진 화상이 형성된 종이를, 정착기 온도를 150°C 로 설정하고, 종이 이송 속도 200mm/sec 로 반송하여, 선명한 소거 화상이 얻어지는 것을 확인하였다.

[0112] 또한, LL 환경하 및 HH 환경하에서 실리콘 수지로 피복한 폐라이트 캐리어와 혼합하여 대전량을 측정한 바, 그 대전량비는 HH/LL=51%이었다.

비교예 1

[0114] 토너 분산액을 여과, 및 전량으로 167질량부의 이온 교환수에 의한 세정을 행하는 것 이외는 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 토너를 작성하였다. 세정 종료시의 여과액의 도전율은 $32 \mu\text{S}/\text{cm}$ 이었다. 또한 세정 여과액의 pH는 9.8이었다.

[0115] 건조 후, 첨가제로서 소수성 실리카 2질량부, 산화티타늄 0.5질량부를 토너 입자 표면에 부착시켜, 소색 가능한 토너를 얻었다. 코울터사 멀티사이저 3으로 입경을 측정한 바, 50% 체적 평균 직경 D_v 가 $9.8\mu\text{m}$ 이었다. 또한, 얻어진 토너의 분산 pH를 측정한 바 9.2이었다. 또한, 토너 중의 금속염 함유량은 0.9%이었다.

[0116] 얻어진 토너를, 실리콘 수지로 피복한 폐라이트 캐리어와 혼합하고, 도시바 테크제의 MFP(e-studio 4520c)로 화상 출력을 행하였다. 정착기 온도를 70°C 로 설정하고, 종이 이송 속도 30mm/sec 로 조정하여, 화상 농도 0.2의 선명하지 않은 화상이 형성된 종이가 얻어졌다.

[0117] 얻어진 화상이 형성된 종이를, 정착기 온도를 150°C 로 설정하고, 종이 이송 속도 200mm/sec 로 반송하여, 선명한 소거 화상이 얻어지는 것을 확인하였다.

[0118] 또한, LL 환경하 및 HH 환경하에서 실리콘 수지로 피복한 폐라이트 캐리어와 혼합하여 대전량을 측정한 바, 그 대전량비는 HH/LL=32%이었다.

비교예 2

[0120] 발색 입자 분산체 C 1.7질량부, 토너 성분 입자 분산체 15질량부, 이온 교환수 83질량부를 혼합하고, 호모제나이저(IKA제)로 6500rpm 으로 교반하면서, 황산알루미늄 수용액 10% 수용액 5부를 첨가한 후, 폐들 날개가 설치된 1L 교반조에서 800rpm 으로 교반하면서, 40°C 까지 승온하였다. 40°C 에서 1시간 방치한 후, 10%의 폴리카르복실산 나트륨염 수용액 10질량부를 첨가하여 68°C 까지 가열하고, 1시간 방치한 후, 냉각하여 청색의 토너 분산액을 얻었다.

[0121] 이어서, 이 토너 분산액을 여과, 및 전량으로 1670질량부의 이온 교환수에 의한 세정을 행하였다. 세정 종료시의 여과액의 도전율은 $14 \mu\text{S}/\text{cm}$ 이었다. 또한 세정 여과액의 pH는 6.0이었다. 그 후, 진공 건조기에서 함수율이 1.0중량% 이하가 될 때까지 건조시켜, 건조 입자를 얻었다.

[0122] 건조 후, 첨가제로서 소수성 실리카 2중량부, 산화티타늄 0.5중량부를 토너 입자 표면에 부착시켜, 소색 가능한 토너를 얻었다. 코울터사 멀티사이저 3으로 입경을 측정한 바, 50% 체적 평균 직경 D_v 가 $12.1\mu\text{m}$ 이었다. 또한, 얻어진 토너의 분산 pH를 측정한 바 5.7이었다. 또한, 토너 중의 금속염 함유량은 1.8%이었다.

[0123] 얻어진 토너를, 실리콘 수지로 피복한 폐라이트 캐리어와 혼합하고, 도시바 테크제의 MFP(e-studio 4520c)로 화상 출력을 행하였다. 정착기 온도를 70°C 로 설정하고, 종이 이송 속도 30mm/sec 로 조정하여, 화상 농도 0.6

의 발색 화상이 형성된 종이를 얻었다.

[0124] 얻어진 화상이 형성된 종이를, 정착기 온도를 150°C로 설정하고, 종이 이송 속도 200mm/sec로 반송한 바, 부분적으로 착색된 개소가 남아, 화상의 소거는 불완전하였다.

[0125] 또한, LL 환경하 및 HH 환경하에서 실리콘 수지로 피복한 폐라이트 캐리어와 혼합하여 대전량을 측정한 바, 그 대전량비는 HH/LL=67%이었다.

비교예 3

[0127] 발색 입자 분산체 C 1.7질량부, 토너 성분 입자 분산체 15질량부, 이온 교환수 83질량부를 혼합하고, 호모게나이저(IKA제)로 6500rpm으로 교반하면서, 황산알루미늄 수용액 10% 수용액 10질량부를 첨가한 후, 패들 날개가 설치된 1L 교반조에서 800rpm으로 교반하면서, 40°C까지 승온하였다. 40°C에서 1시간 방치한 후, 10%의 폴리카르복실산 나트륨염 수용액 10질량부를 첨가하여 68°C까지 가열하고, 1시간 방치한 후, 냉각하여 청색의 토너 분산액을 얻었다.

[0128] 이어서, 이 토너 분산액을 여과, 및 전량으로 2500질량부의 이온 교환수에 의한 세정을 행하였다. 세정 종료시의 여과액의 도전율은 9 μ S/cm이었다. 또한 세정 여과액의 pH는 6.4이었다. 그 후, 진공 건조기에서 함수율이 1.0질량% 이하가 될 때까지 건조시켜, 건조 입자를 얻었다.

[0129] 건조 후, 첨가제로서 소수성 실리카 2질량부, 산화티타늄 0.5질량부를 토너 입자 표면에 부착시켜, 소색 가능한 토너를 얻었다. 코울터사 멀티사이저 3으로 입경을 측정한 바, 50% 체적 평균 입경 D_v 가 10.3 μ m이었다. 또한, 얻어진 토너의 분산 pH를 측정한 바 6.3이었다. 또한, 토너 중의 금속염 함유량은 1.4%이었다.

[0130] 얻어진 토너를, 실리콘 수지로 피복한 폐라이트 캐리어와 혼합하고, 도시바 테크제의 MFP(e-studio 4520c)로 화상 출력을 행하였다. 정착기 온도를 70°C로 설정하고, 종이 이송 속도를 30mm/sec로 조정하여, 화상 농도 0.7의 발색 화상이 형성된 종이를 얻었다.

[0131] 얻어진 화상이 형성된 종이를, 정착기 온도를 150°C로 설정하고, 종이 이송 속도 200mm/sec로 반송한 바, 부분적으로 착색된 개소가 남아, 화상의 소거는 불완전하였다.

[0132] 또한, LL 환경하 및 HH 환경하에서 실리콘 수지로 피복한 폐라이트 캐리어와 혼합하여 대전량을 측정한 바, 그 대전량비는 HH/LL=76%이었다.

[0133] 또한, 분산 pH의 값은, 토너에 pH 5.5 내지 7의 순수를 토너와 순수의 비율이 1:10이 되도록 첨가하고, 초음파 분산기에 의해 10분간 분산 처리를 행한 후, 분산액을 여과하여 그 여과액의 pH를 측정함으로써 얻었다.

[0134] 또한, 황산알루미늄의 함유량은, 이하의 방법에 의해 측정하였다. 우선, 토너 재료와 농도 기지인 황산알루미늄을 함유한 분체를 가압 성형기에 의해 성형하고, 형광 X선 분석에 의해 검량선을 작성하였다. 이어서, 각 실시예에서 작성한 토너를 가압 성형기에 의해 펠릿 형상으로 성형한 후 형광 X선 분석에 제공하고, 검량선으로부터 토너 중의 황산알루미늄 함유량을 산출하였다.

[0135] 발색성은, 맥베스 농도계에 의해 화상 농도로서 평가하였다.

[0136] 소색성은 육안에 의해 평가하였다.

[0137] 도 3으로부터 이해되는 바와 같이, 분산 pH의 값이 6 내지 9인 실시예는, 모두 비교예와 비교하여 소색 조작에 의해 화상 농도를 작게 할 수 있는 것을 이해할 수 있다. 또한, 산성의 금속염의 비율을 1질량% 이하로 함으로써, 소색 처리를 행하였을 때 화상 농도를 보다 작게 할 수 있다. 또한, 분산 pH의 값을 6 내지 7.5로 함으로써, 환경 변동을 양호하게, 또한 소색 처리를 행하였을 때의 화상 농도를 작게 할 수 있다.

[0138] 본 발명의 소정 실시예를 설명하였지만, 이들 실시예는 단지 예로서 제시된 것으로 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 실제로, 본 명세서에 기재된 신규의 방법은 다양한 다른 형태로 구현될 수 있다. 또한, 본 발명의 사상으로부터 일탈하지 않는 범위 내에서, 본 명세서에 기재된 혼합물에 있어서 각종 생략, 치환 및 변경을 행할 수 있다. 첨부하는 청구범위 및 그 균등물은, 본 발명의 범위 및 사상 내에 들어가는 이러한 형태 또는 수정을 포함시키기 위한 것이다.

[0139] 이상에 상세하게 설명한 바와 같이, 본 명세서에 기재된 기술에 따르면, 소색 조작에 의해 보다 화상 농도를 작게 할 수 있는 토너를 제공할 수 있다.

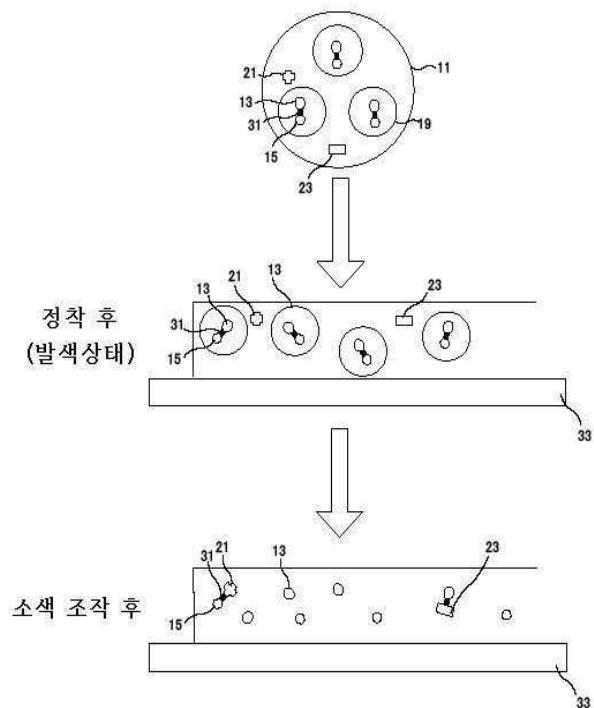
부호의 설명

[0140]

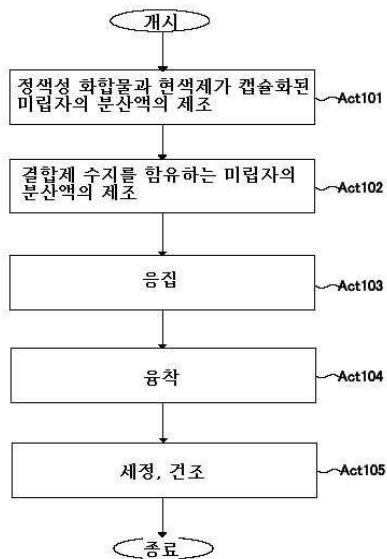
- 11: 토너
- 13: 현색제
- 15: 정색성 화합물
- 17: 미립자
- 21: pH 조정제
- 23: 금속염
- 31: 결합
- 33: 기재

도면

도면1



도면2



도면3

	D50 [μm]	토너의 분산 pH	금속염 잔류량 [%]	발색화상농도	소색성	HH/LL 대전량비 [%]
실시예 1	9.8	6.5	0.3	0.7	○	75
실시예 2	8.5	6.9	0	0.8	○	79
실시예 3	10.1	7.5	0.8	0.8	○	67
실시예 4	9.8	6.2	0.1	1.0	○	82
실시예 5	9.8	8.7	0.8	0.7	○	51
비교예 1	9.8	9.2	0.9	0.2	○	32
비교예 2	12.1	5.7	1.8	0.6	×	67
비교예 3	10.3	6.3	1.4	0.7	×	75