



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월30일
(11) 등록번호 10-0849432
(24) 등록일자 2008년07월24일

(51) Int. Cl.

G03G 9/083 (2006.01) G03G 9/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0112595

(22) 출원일자 2006년11월15일

심사청구일자 2006년11월15일

(65) 공개번호 10-2007-0066858

(43) 공개일자 2007년06월27일

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00370949 2005년12월22일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060055309 A

(73) 특허권자

후지제록쿠스 가부시끼가이샤

일본국 도쿄도 미나토구 아가사카 9-7-3

(72) 발명자

이시야마 다카오

일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠
1600 후지제록쿠스가부시끼가이샤 내

나카자와 히로시

일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠
1600 후지제록쿠스가부시끼가이샤 내

니노미야 마사노부

일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠
1600 후지제록쿠스가부시끼가이샤 내

(74) 대리인

문기상, 문두현

전체 청구항 수 : 총 15 항

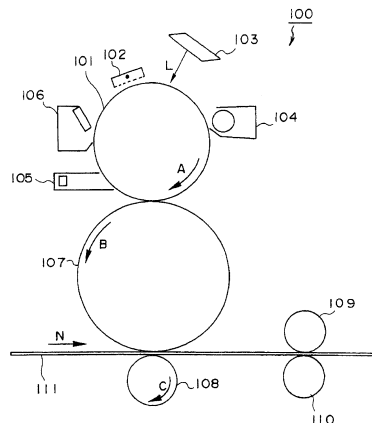
심사관 : 조정한

(54) 정전하 현상용 토너 및 그 제조 방법, 및 화상 형성 방법

(57) 요약

본 발명은 비결정성 폴리에스테르 수지, 이형제, 및 자성 금속 미립자를 포함하고, 또한 그 자성 금속 미립자가 결정성 폴리에스테르 수지를 주성분으로 하는 수지로 피복되어 있는 것을 포함하는 정전하 현상용 토너를 제공한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

비결정성 폴리에스테르 수지, 이형제, 및 자성 금속 미립자를 포함하고, 또한 그 자성 금속 미립자가 결정성 폴리에스테르 수지를 주성분으로 하는 수지로 피복되어 있는 것을 포함하는 정전하 현상용 토너.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 결정성 폴리에스테르 수지의 용점이 $60\sim 90^{\circ}\text{C}$ 이며, 그 결정성 폴리에스테르 수지의 함유량이 토너를 구성하는 결착 수지 총량에 대하여 $5\sim 30\%$ 인 것을 포함하는 정전하 현상용 토너.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 자성 금속 미립자의 직경이 $50\sim 250\text{nm}$ 인 것을 포함하는 정전하 현상용 토너.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 자성 금속 미립자의 함유량이 $5\sim 50\%$ 인 것을 포함하는 정전하 현상용 토너.

청구항 6

제1항에 있어서,

형상계수(SF1)가 $110\sim 140$ 인 것을 포함하는 정전하 현상용 토너.

청구항 7

제1항에 있어서,

체적 평균 입도 분포 지표(GSDv)가 1.3 이하인 것을 포함하는 정전하 현상용 토너.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 이형제의 180°C 에서의 점도가 $15\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이하이고, 또한 상기 토너의 시차 열분석으로 구해지는 흡열 피크의 극대값이 $70\sim 120^{\circ}\text{C}$ 이며, 그 흡열 피크의 면적으로부터 구한 이형제의 함유량이 $5\sim 30\%$ 인 것을 포함하는 정전하 현상용 토너.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 결정성 폴리에스테르 수지의 용점이 $60\sim 90^{\circ}\text{C}$ 이며, 그 결정성 폴리에스테르 수지의 함유량이 토너를 구성하는 결착 수지 총량에 대하여 $5\sim 30\%$ 이며, 또한

상기 토너의 형상계수(SF1)가 $110\sim 140$ 인 것을 포함하고,

상기 토너의 체적 평균 입도 분포 지표(GSDv)가 1.3 이하인 것을 포함하고,

상기 이형제의 180°C 에서의 점도가 $15\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이하이고, 또한 상기 토너의 시차 열분석으로 구해지는 흡열 피크의 극대값이 $70\sim 120^{\circ}\text{C}$ 이며, 그 흡열 피크의 면적으로부터 구한 상기 이형제의 함유량이 $5\sim 30\%$ 인 것을 포함하는 정전하 현상용 토너.

청구항 10

상 담지체 표면을 균일하게 대전하는 대전 공정과, 균일하게 대전된 상기 상 담지체 표면에 화상 정보에 따른 정전잠상을 형성하는 정전잠상 형성 공정과, 상기 상 담지체 표면에 형성된 상기 정전잠상을, 토너를 포함하는 현상제에 의해 현상하여 토너상을 얻는 현상 공정과, 상기 토너상을 기록 매체 표면에 정착하는 정착 공정을 포함하는 화상 형성 방법으로서, 상기 토너가 제1항에 기재된 정전하 현상용 토너인 것을 특징으로 하는 화상 형성 방법.

청구항 11

상 담지체 표면을 균일하게 대전하는 대전 공정과, 균일하게 대전된 상기 상 담지체 표면에 화상 정보에 따른 정전잠상을 형성하는 정전잠상 형성 공정과, 상기 상 담지체 표면에 형성된 상기 정전잠상을, 토너를 포함하는 현상제에 의해 현상하여 토너상을 얻는 현상 공정과, 상기 토너상을 기록 매체 표면에 정착하는 정착 공정을 포함하는 화상 형성 방법으로서, 상기 토너가 제2항에 기재된 정전하 현상용 토너인 것을 특징으로 하는 화상 형성 방법.

청구항 12

상 담지체 표면을 균일하게 대전하는 대전 공정과, 균일하게 대전된 상기 상 담지체 표면에 화상 정보에 따른 정전잠상을 형성하는 정전잠상 형성 공정과, 상기 상 담지체 표면에 형성된 상기 정전잠상을, 토너를 포함하는 현상제에 의해 현상하여 토너상을 얻는 현상 공정과, 상기 토너상을 기록 매체 표면에 정착하는 정착 공정을 포함하는 화상 형성 방법으로서, 상기 토너가 제4항에 기재된 정전하 현상용 토너인 것을 특징으로 하는 화상 형성 방법.

청구항 13

상 담지체 표면을 균일하게 대전하는 대전 공정과, 균일하게 대전된 상기 상 담지체 표면에 화상 정보에 따른 정전잠상을 형성하는 정전잠상 형성 공정과, 상기 상 담지체 표면에 형성된 상기 정전잠상을, 토너를 포함하는 현상제에 의해 현상하여 토너상을 얻는 현상 공정과, 상기 토너상을 기록 매체 표면에 정착하는 정착 공정을 포함하는 화상 형성 방법으로서, 상기 토너가 제9항에 기재된 정전하 현상용 토너인 것을 특징으로 하는 화상 형성 방법.

청구항 14

제1항에 기재된 정전하 현상용 토너의 제조 방법으로서,

적어도 $1\mu\text{m}$ 이하의 수지 미립자를 분산한 수지 미립자 분산액, 결정성 폴리에스테르 수지로 피복된 자성 금속 미립자를 분산한 자성 금속 미립자 분산액, 및 이형제 미립자를 분산한 이형제 미립자 분산액을 혼합하여, 수지 미립자, 결정성 폴리에스테르 수지로 피복된 자성 금속 미립자 및 이형제 미립자의 응집 입자를 형성하는 응집 공정과, 그 응집 입자를 수지 미립자의 유리 전이점 이상의 온도로 가열하여, 융합·합일하는 융합·합일 공정을 갖는 것을 포함하는 정전하 현상용 토너의 제조 방법.

청구항 15

제2항에 기재된 정전하 현상용 토너의 제조 방법으로서,

적어도 $1\mu\text{m}$ 이하의 수지 미립자를 분산한 수지 미립자 분산액, 결정성 폴리에스테르 수지로 피복된 자성 금속 미립자를 분산한 자성 금속 미립자 분산액, 및 이형제 미립자를 분산한 이형제 미립자 분산액을 혼합하여, 수지 미립자, 결정성 폴리에스테르 수지로 피복된 자성 금속 미립자 및 이형제 미립자의 응집 입자를 형성하는 응집 공정과, 그 응집 입자를 수지 미립자의 유리 전이점 이상의 온도로 가열하여, 융합·합일하는 융합·합일 공정을 갖는 것을 포함하는 정전하 현상용 토너의 제조 방법.

청구항 16

제4항에 기재된 정전하 현상용 토너의 제조 방법으로서,

적어도 $1\mu\text{m}$ 이하의 수지 미립자를 분산한 수지 미립자 분산액, 결정성 폴리에스테르 수지로 피복된 자성 금속 미립자를 분산한 자성 금속 미립자 분산액, 및 이형제 미립자를 분산한 이형제 미립자 분산액을 혼합하여, 수지

미립자, 결정성 폴리에스테르 수지로 피복된 자성 금속 미립자 및 이형제 미립자의 응집 입자를 형성하는 응집 공정과, 그 응집 입자를 수지 미립자의 유리 전이점 이상의 온도로 가열하여, 융합·합일하는 융합·합일 공정을 갖는 것을 포함하는 정전하 현상용 토너의 제조 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <5> 본 발명은 전자 사진법 또는 정전 기록법 등에 의해 형성되는 정전잠상을 현상제에 의해 현상할 때에 사용되는 정전하 현상용 토너 및 그 제조 방법, 및 이 정전하 현상용 토너를 이용한 화상 형성 방법에 관한 것이다.
- <6> 전자 사진법 등 정전하상을 거쳐 화상 정보를 가시화하는 방법은 현재 여러 분야에서 이용되고 있다. 전자 사진법에서는 대전, 노광 공정에 의해 감광체 위에 정전하상을 형성하고, 토너를 포함하는 현상제로 정전잠상을 현상하고, 전사, 정착 공정을 거쳐 가시화된다.
- <7> 여기서 사용되는 현상제로는, 토너와 캐리어로 이루어지는 2성분 현상제와, 자성 토너 또는 비자성 토너를 단독으로 사용하는 1성분 현상제가 알려져 있는데, 그 토너의 제법은, 통상 열가소성 수지를 안료, 대전 제어제, 왁스 등의 이형제와 함께 용융 혼련하여, 냉각 후, 미분쇄·분급하는 혼련 분쇄 제법이 이용되고 있다. 이들 토너에는, 필요하면 유동성이나 클리닝성을 개선하기 위한 무기, 유기 미립자를 토너 입자 표면에 첨가하는 경우도 있다. 이들 방법은 상당히 뛰어난 토너를 제조할 수 있지만, 이하에 기재한 바와 같은 몇 가지 문제점을 갖는다.
- <8> 통상의 혼련 분쇄 제법에서는, 토너 형상 및 토너의 표면 구조가 부정형이며, 사용 재료의 분쇄성이나 분쇄 공정의 조건에 의해 미묘하게 변화되지만 의도적인 토너 형상 및 표면 구조의 제어는 곤란하다. 또한, 혼련 분쇄 법에서는 재료 선택의 범위에 제한이 있다. 구체적으로는, 수지 착색제 분산체가 충분히 몰려, 경제적으로 가능한 제조 장치로 미분쇄할 수 있는 것이어야 한다. 그런데 이러한 요구를 만족시키기 위하여 수지 착색제 분산체를 무르게 하면, 현상기 중에서 가해지는 기계적 전단력 등에 의해 더욱 미분을 발생시키거나, 토너 형상에 변화를 일으키는 경우가 있다.
- <9> 이들 영향에 의해 1성분 현상제에서는, 입도 분포의 확대에 의해 현상 시에 토너 비산이 생기거나, 토너 형상의 변화에 의한 현상성의 저하에 의해 화질의 열화가 생기기 쉬워진다. 또한, 왁스 등의 이형제를 다량으로 내첨(內添)하여 토너화할 경우, 열가소성 수지와와의 조합에 의해 표면으로의 이형제의 노출이 영향을 주는 경우가 많다. 특히, 고분자량 성분에 의해 탄성이 증가한 약간 분쇄되기 어려운 수지와 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌과 같은 무른 왁스와의 조합에서는, 토너 표면에 이들 왁스 성분의 노출이 많이 보인다. 이에 의하여 정착 시의 이형성이나 감광체 위로부터의 미전사 토너의 클리닝에는 유리하지만, 표층의 폴리에틸렌이 기계력에 의해 용이하게 이행하기 때문에 현상 롤이나 감광체, 캐리어의 오염을 일으키기 쉬워, 신뢰성의 저하로 이어진다.
- <10> 또한, 자성 금속 미립자를 포함할 경우, 정착 화상의 굵힘 내성이 부족하고, 이 문제를 피하기 위해서는 프로세스 속도에 제한이 있어, 고속 프로세스에는 적용이 곤란하다.
- <11> 최근, 의도적으로 토너 형상 및 표면 구조의 제어를 가능하게 하는 수단으로서 유화 중합 응집법에 의한 토너의 제조 방법이 제안되어 있다(예를 들면, 일본 특개소63-282752호 공보 참조). 이들은 일반적으로 유화 중합 등

에 의해 수지 분산액을 제조하고, 또 용매에 착색제를 분산한 착색제 분산액을 제조한 후, 이들을 혼합하여, 토너 입경에 상당하는 응집체를 형성하고, 가열함으로써 융합·합일시켜 토너로 하는 제조 방법이다.

- <12> 이 방법에 의해 어느 정도는 형상을 제어할 수 있어, 대전성, 내구성의 개선을 도모할 수 있지만, 내부 구조가 거의 균일해지므로 정착 시에 있어서의 피정착 시트의 박리성, 대전의 환경 의존 안정성 등에 문제가 남아 있다.
- <13> 상기한 바와 같이 전자 사진 프로세스에서는, 여러 가지 기계적 스트레스하에서도 토너가 안정하게 성능을 유지하려면 표면으로의 이형제의 노출을 억제하거나, 정착성을 손상하지 않고 표면 경도를 높게 하는 동시에 토너 자체의 기계적 강도를 향상시키고 또한 충분한 대전성·정착성을 양립시키는 것이 필요하다.
- <14> 또한 최근, 고화질화에의 요구가 높아져, 화상 형성에서는 고정세(高精細)한 화상을 실현하기 위하여 토너의 소직경화 경향이 현저하다. 그러나 종래의 입도 분포인 채로 단순한 소직경화로는, 미분 상태의 토너 존재에 의해, 캐리어나 감광체의 오염이나 토너 비산의 문제가 현저해져 고화질과 고신뢰성을 동시에 실현하는 것은 곤란하다. 이를 위해서는 입도 분포를 샤프(sharp)화할 수 있고, 또 소입경화가 가능해야 한다.
- <15> 또한, 최근의 고속화나 이에 따른 저에너지 소비의 관점에서, 균일 대전성, 지속성, 토너 강도, 입도 분포의 샤프니스(sharpness)가 점점 더 중요해지고 있다. 더욱이, 이들 머신의 고속화나 에너지 절약성 등에 비추어 보면 저온 정착성도 한층 더 필요하다. 이들의 점에서 입도 분포가 샤프하고 소입경의 제조에 적합한 응집·융합 합일 토너나 현탁 중합 토너, 현탁 조립(造粒) 토너, 현탁 유화 응집 합일 토너 등의 습식 제법 토너는 뛰어난 특성을 갖고 있다.
- <16> 일반적으로 이형제 성분에는, 정착 시의 저온 오프셋을 방지하는 목적에서 폴리에틸렌 왁스가 내첨되어 있다. 또한, 이와 함께 정착 롤러에 미량의 실리콘 오일을 균일하게 도포하여 고온 오프셋성의 향상을 도모하고 있다. 이 때문에, 출력된 출력 전사재에는 실리콘 오일이 부착되어 있어 이것을 취급할 때에 끈적하게 달라붙는 불쾌감이 있어, 바람직하지 않다. 이 때문에 토너 중에 대량의 이형제 성분을 내포시킨 오일리스 정착용의 토너가 제안되어 있다(예를 들면, 일본 특개평5-061239호 공보 참조).
- <17> 그러나 이 경우, 다량의 이형제 첨가에 의해 어느 정도는 박리성을 개선할 수 있지만, 바인더 성분과 이형제의 상용(相溶)이 발생하여, 안정한 이형제의 스며나움이 균일하지 않으므로 박리의 안정성은 얻기 어렵다. 더욱이 토너의 바인더 수지의 응집력을 제어하는 수단이 바인더의 Mw, Tg에 의존하기 때문에, 토너의 정착 시에 있어서의 예사성(曳絲性), 응집성을 직접적으로 제어하는 것은 곤란하다. 또한, 이형제의 유리(遊離) 성분이 대전 저해의 원인이 되는 경우도 있다.
- <18> 이들 문제점을 해결하는 방법으로서, 바인더 수지의 강직성을 고분자량 성분의 첨가에 의해 얻는 방법(예를 들면, 일본 특개평4-69666호 공보 및 특개평9-258481호 공보 참조)이나, 화학 가교의 도입에 의해 보충하여, 결과적으로 토너의 정착 온도에 있어서의 예사성을 감소시키는 오일리스 정착에 있어서의 박리성을 개선하는 방법이 제안되어 있다(예를 들면, 일본 특개소59-218460호 공보 및 특개소 59-218459호 공보 참조).
- <19> 또한, 단지 가교제 성분을 바인더 내에 첨가했을 경우에는, 토너의 점성, 즉 용융 시의 응집력은 커져 바인더 수지 자체의 강직성이 증가하기 때문에 오일리스 박리에 있어서의 온도 의존성이나 토너 피복량 의존성은 어느 정도 개선할 수 있지만, 정착 화상의 표면 광택성을 동시에 얻는 것이 곤란하고(예를 들면, 일본 특개소59-218460호 공보 및 특개소59-218459호 공보 참조), 정착 화상의 굽힘 내성도 부족해진다.
- <20> 또한, 가교제의 분자량을 크게 한 것만으로는 확실히 얽힘점 간 분자량은 커져, 정착상 자체의 가요성은 약간 향상되지만, 탄성과 점성의 적절한 밸런스를 얻는 것은 어렵고, 결과적으로 오일리스 정착에 있어서의 박리의 온도 의존성이나 토너 피복량 의존성과 정착상 표면의 광택성을 양립하는 것은 곤란하다(예를 들면, 일본 특개소59-218460호 공보 참조). 또한, 토너에 자성 금속 미립자를 포함하는 1성분 현상제에서는 한층 이 경향이 현저해진다. 특히, 저온, 저압의 에너지 절약 타입의 정착 장치나 인쇄 속도가 빠른 타입의 복사기나 프린터에 사용했을 경우, 만족한 정착 화상을 얻는 것은 기본적으로 곤란하다.
- <21> 자성 금속 미립자를 착색제로서 사용하는 1성분 현상제에서는, 건식 제법인 용융 혼련 연쇄법에서는 확실히 토너 비중을 크게 할 수 있으므로, 착색 기능과 대전 기능을 적절히 제어할 수 있어, 안정한 대전성과 착색성을 동시에 발현할 수 있고, 전자 사진 프로세스에서의 토너 농도 제어계의 간략화가 가능하여, 매우 유용한 토너를 얻을 수 있다. 그러나 토너의 코어/셀 구조 등의 구조 제어성이 떨어지므로, 유동성의 점에서 문제가 있어, 화상의 정세성이 얻어지기 어렵다는 문제가 있었다.

- <22> 이 문제를 해결하는 토너로서 습식 제법인 응집 합일법(헤테로 응집법)이나 현탁 중합법, 용해 현탁 조립법, 또는 용해 유화 응집 합일법 등의 새로운 제법이 제안되어 있다. 그러나 이들 습식 제법은 산성이나 알칼리성의 수계 매체 중에서 토너 입자를 생성하기 때문에, 자성 금속 미립자를 이들 매체에 분산했을 때에 산화나 환원에 의해 자성체 자체의 표면 특성이 크게 변화되어, 산성하에서는 자성체 표면이 산화되어, 적갈색으로 색조가 변화되거나, 알칼리성하에서는 수산화철 입자를 생성하여, 자성의 변화가 발생하기 때문에, 대전성 저해를 발생시킨다.
- <23> 또한, 산성하에서는, 용해된 자성 금속 미립자 금속 이온이 수계 매체 중에 존재하여, 응집 합일법에서는 응집계의 이온 밸런스가 무너지기 때문에, 응집 속도의 제어가 곤란해지거나, 또는 현탁 중합계에서는 중합 저해가 발생하므로, 특히 입경의 제어가 곤란했다. 또한, 용해 현탁 조립법이나 용해 유화 응집 합일법에서는, 조립이나 유화 시의 입자 안정화가 얻어지기 어렵다는 문제가 있었다.
- <24> 이들 문제를 해결하는 수단으로서 미리 자성 금속 미립자의 산, 알칼리에 대한 용해도를 저하시켜 이들 문제를 개선하는 방법이 제안되어 있다. 확실히 이들 방책에 의해, 토너의 제조성이나 색상의 문제는 개선된다.
- <25> 그러나 한편, 상기한 바와 같은 최근의 에너지 절약 대응의 정착 시스템이나 인쇄 속도의 상승이라는 생산성의 개선에 있어서는 정착성, 즉 정착된 화상의 굽힘 내성의 저하를 피하는 것이 곤란했다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <26> 본 발명의 제1 측면에 의하면, 비결정성 폴리에스테르 수지, 이형체, 및 자성 금속 미립자를 포함하고, 또한 그 자성 금속 미립자가 결정성 폴리에스테르 수지를 주성분으로 하는 수지로 피복되어 있는 것을 포함하는 정전하 현상용 토너를 제공한다.
- <27> 본 발명의 목적은 자성 금속 미립자를 포함하는 토너로서, 색조가 양호하고 흑색도가 높으며, 고속 프로세스에서도 화상의 굽힘 내성이 뛰어난 정전하 현상용 토너 및 그 제조 방법, 및 그 정전하 현상용 토너를 이용한 화상 형성 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <28> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- <29> (정전하 현상용 토너 및 그 제조 방법)
- <30> 본 발명의 정전하 현상용 토너(이하, 「본 발명의 토너」라고 하는 경우가 있음)는 비결정성 폴리에스테르 수지, 이형체, 및 자성 금속 미립자를 포함하고, 또한 그 자성 금속 미립자가 결정성 폴리에스테르 수지를 주성분으로 하는 수지로 피복되어 있는 것을 특징으로 한다. 일반적으로 자성 금속 미립자는, 예를 들면 산성이나 알칼리성의 수계 매체 중에서 토너 입자를 생성하는 습식 제법 등의 제조 시에 있어, 산화나 환원이 생기기 쉽지만, 수지로 피복하여 표면 산화를 방지함으로써 자성체 자체의 표면 특성이 변화되지 않아, 산화에 의한 적갈색으로의 색조 변화나, 예를 들면 수산화철 입자의 생성에 의한 자성 변화의 발생이 억제된다. 더욱이, 결정성 폴리에스테르 수지를 주성분으로 하는 수지로 피복함으로써 비결정성 수지를 주체로 하는 토너의 결착 수지와의 하이브리드 구조를 임의로 구축할 수 있으므로, 상기 자성 금속 미립자를 포함하는 본 발명의 토너는 색조가 양호하고 흑색도가 높으며, 대전성, 정착 화상의 굽힘 내성이 뛰어난 토너가 된다.
- <31> 자성 금속 미립자
- <32> 상기 자성 금속 미립자는 결정성 폴리에스테르 수지를 주성분으로 하는 수지로 피복하고, 결정성 폴리에스테르 수지를 주성분으로 하는 수지를 포함하는 피복층을 형성함으로써 수층 중에서의 토너를 얻기 때문에 자성체의 수층 이행성이나 용해성, 산화성이 뛰어나게 된다. 상기 결정성 폴리에스테르 수지를 주성분으로 하는 수지의 함유량(피복량)이 토너를 구성하는 결착 수지 총량에 대하여 3~30질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~25질량%이다. 상기 결정성 폴리에스테르 수지의 함유량이 30질량%를 초과하면, 토너 입자를 형성했을 때의 토너 내부에서의 자성 금속 미립자의 분산성이 저하하여 토너의 유전 특성이 저하하는 경우가 있다. 또한, 바인더의 비결정성 수지와 상용하여 가소(可塑)를 발생시키는 경우가 있어, 토너의 열보관성이나 유동성을 손상시키는 경우가 있다. 한편, 상기 결정성 폴리에스테르 수지를 주성분으로 하는 수지의 함유량이 3% 미만이면, 피복이 충분히 균일해지지 않아, 토너의 제조 공정에서 산, 알칼리의 분위기하에 노출된 경우에, 그 자성 금속 미립자의 표면 산화 등에 의해 적색으로 색상이 변화되어, 원하는 발색성이 얻어지지 않는 경우가 있다.

- <33> 상기 자성 금속 미립자로는, 자장 중에서 자화되는 물질, 예를 들면 철, 코발트, 니켈과 같은 강자성 분말이나, 페라이트, 마그네타이트, 흑색 산화티탄 등을 들 수 있지만, 용해도를 상기의 범위로 하기 위해서는, 예를 들면 이들 자성 금속 미립자에 예를 들어 소수화 처리 등의 표면 개질 처리를 실시하여, 자성 금속 미립자의 표면에 1층 이상의 표면 개질 처리에 의한 피복층을 형성하는 것이 바람직하다.
- <34> 예를 들면, 자성 금속 미립자로서 자성 페라이트, 마그네타이트, 흑색 산화티탄을 사용할 경우에는, 내산성 또는 내알칼리성 처리를 실시하여 피복층을 형성하는 것이 바람직하다. 이 내산성 또는 내알칼리성 처리에 의한 피복층으로서 구체적으로는, 예를 들면 커플링제에 의한 피복층; 금, 백금, 카본 증착, 스퍼터링 등에 의한 피복층; 폴리아크릴산 나트륨, 폴리메타크릴산 칼륨, 스티렌 아크릴산 공중합물에 의한 피복층 등을 들 수 있지만, 특히 본 발명에서는 피복층이 Si, Ti, Ca, P, Sr에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하여 구성되는 것이 바람직하다. 이들 원소는 증착이나 스퍼터링 등으로 입자 표면에 흡착시킴으로써 피복층으로 해도 되고 (이 경우, 그 피복층 표면에, 결정성 폴리에스테르 수지를 주성분으로 하는 수지를 포함하는 피복층이 더 형성됨), 후술하는 결정성 폴리에스테르 수지를 주성분으로 하는 수지에 분산시킴으로써, 결정성 폴리에스테르 수지를 주성분으로 하는 수지를 포함하는 피복층에 포함시켜도 된다.
- <35> 이들 피복층의 두께는, 내산성, 내알칼리성 개선을 위해서는 중량 평균 막두께로 10~500nm가 바람직하고, 10~200nm가 보다 바람직하다. 10nm 미만에서는 피복이 불균일하여 피복 효과가 부족하여, 내산성이나 내알칼리성이 부족하여, 용출이나 변질을 막을 수 없는 경우가 있다. 또한, 500nm를 초과하면 피복 시의 입도 분포가 얻어지기 어려울 뿐만 아니라, 경제적으로도 불리해지는 경우가 있다. 특히, 이들 피복층은 용해도를 상기의 범위로 하려면 고밀도로 형성되어 있는 것이 좋다. 또한, 정착 화상의 굽힘 내성을 개선하려면, 상기의 이유에서 결정성 폴리에스테르 수지를 주성분으로 하는 수지는 전 결착 수지에 대하여 3~30질량%가 바람직하다.
- <36> 자성 금속 미립자에는, 또한 수계 매체 중에서의 분산성을 안정적으로 얻기 위하여, 피복층 표면에 SO₃기, 및/또는 COOH기를 갖는 화합물을 부여하여, 피복층 표면에 극성기로서 SO₃⁻기, 및/또는 COO⁻기를 갖게 하는 것도 적합하게 행해진다.
- <37> 이와 같은 SO₃기, 및/또는 COOH기를 갖는 화합물을 부여하는 방법으로서 구체적으로는, 자성 금속 미립자를 포함하는 분산액에 알킬벤젠술포산 나트륨이나 이것을 포함하는 혼합물, 또는 아크릴산 나트륨, 메타크릴산 나트륨, 메타크릴산 칼륨 등의 화합물을 0.01~3질량% 첨가함으로써 행해진다. 이 첨가량이 0.01질량% 미만이면, 분산 효과가 부족하여, 충분한 내포나 응집성이 얻어지지 않는 경우가 있고, 3질량%를 초과하면, 세정 시에 충분히 제거하기 위한 시간이 많이 걸려 경제적으로 불리해지는 경우가 있다.
- <38> 이들 피복 수지는 내산성, 내알칼리성에 대하여 충분한 개선성을 나타낼 수 있는데, 후술하는 바와 같이 결정성 폴리에스테르 수지로 자성 금속 미립자(상기 피복 수지로 피복된 자성 금속 미립자를 포함)를 피복함으로써, 정착 화상의 굽힘 내성을 대폭 개선할 수 있다.
- <39> 이와 같은 극성기로서 SO₃⁻기, 및/또는 COO⁻기를 가진 피복층이 형성된 자성 금속 미립자는, 이형체의 극성이 결착 수지의 극성보다도 작은 것이 바람직하다. 또한, 대전성, 내구성, 접착성의 점에서, 그 산가가 2.5~6.0meq/mg-KOH인 것이 바람직하다. 또한, 내포성의 관점에서, 그 산가와 결착 수지(비결정성 폴리에스테르 수지)의 산가의 차가 0.5~6.0meq/mg-KOH인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 극성기로서 SO₃⁻기, 및/또는 COO⁻기를 가진 피복층이 형성된 자성 금속 미립자의 산가가 3.0~4.5meq/mg-KOH이며, 그 산가와 결착 수지의 산가의 차가 1.5~4.0meq/mg-KOH이다. 더욱 바람직하게는, 극성기로서 SO₃⁻기, 및/또는 COO⁻기를 가진 피복층이 형성된 자성 금속 미립자의 산가가 3.0~3.7meq/mg-KOH이며, 그 산가와 결착 수지의 산가의 차가 2.8~3.5meq/mg-KOH이다.
- <40> 여기서, 본 발명에서의 산가는, 예를 들면 KOH 적정(중화 적정)으로 구해진다. 1mol의 KOH 수용액을 제조하고, 결착 수지, 또는 이형체의 수용액을 제조하고, 이것에 지시약으로서 메틸오렌지 등을 사용하여 중화까지의 KOH 적정량을 구한다. 또한, 산가는 그 적정량을 KOH의 분자량 56으로 나누어, 당량으로서 나타낸다.
- <41> 상기 자성 금속 미립자의 형상으로는 구형, 팔면체, 또는 직육면체, 또는 그들의 혼합물을 사용할 수 있고, 이들은 카본 블랙 등의 색재(色材)와 함께 사용할 수도 있다.
- <42> 상기 자성 금속 미립자의 입경(직경)은 50~250nm인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80~220nm이며, 더욱 바람직하게는 100~200nm이다. 이 입경이 50nm보다도 작으면 분산 처리 후에 재차 응집하여, 결과적으로 대입

자를 형성하여, 내포성이 저하하는 경우가 있다. 또한, 입경이 250nm보다도 크면 토너 입자를 형성시킬 때의 분산 제어성이 저하하여, 입자의 제어가 곤란해지는 경우가 있다.

<43> 본 발명의 토너에서의 상기 자성 금속 미립자의 함유량은 5~50질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30~50질량%이며, 더욱 바람직하게는 40~50질량%이다. 상기 자성 금속 미립자의 함유량이 5질량% 미만이면, 착색성이 저하하여, 충분한 흑색도가 얻어지지 않고, 대전성도 불충분해지는 경우가 있으며, 50질량%를 초과하면, 그 자성 금속 미립자의 토너 내부에서의 분산성이 악화되어, 발색성이 저하되고, 토너 자체의 유전성이 악화되어, 대전성이 손상되는 경우가 있다.

<44> 결착 수지

<45> 결착 수지로서 사용하는 비결정성 폴리에스테르 수지로는 공지의 폴리에스테르 수지를 들 수 있다. 그 수지는 유성으로 물에 대한 용해도가 비교적 낮은 용제에 용해되는 것이면 수지를 그들의 용제에 녹여, 전상(轉相) 유화법에 의해 유화 미립자를 얻거나, 또는 수중에 이온성의 계면활성제나 고분자 전해질과 함께 호모지나이저 등의 분산기에 의해 수중에 미립자를 분산하고, 그 후 가열 또는 감압하여 용제를 증산함으로써, 수지 미립자 분산액을 제조할 수 있다.

<46> 이와 같이 하여 얻어진 수지 미립자 분산액의 입경은, 예를 들면 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(LA-700, 호리바 세이사쿠쇼제)로 측정할 수 있다.

<47> 또한, 상기 자성 금속 미립자의 피복에 사용하는 결정성 폴리에스테르 수지(이하, 「피복 수지」라고 하는 경우가 있음)는 그 주성분으로 결정성 수지를 사용한다. 여기서, 「주성분」이란, 상기 피복 수지를 구성하는 성분 중, 주된 성분을 가리키고, 구체적으로는 상기 피복 수지의 50질량% 이상을 구성하는 성분을 가리킨다. 단, 본 발명에서, 상기 피복 수지 중, 결정성 폴리에스테르 수지가 70질량% 이상인 것이 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 모두 결정성 폴리에스테르 수지인 것이 특히 바람직하다. 상기 결착 수지의 주성분을 구성하는 수지가 결정성이 아닐 경우, 즉 비결정성일 경우에는 양호한 저온 정착성을 확보하면서, 내토너 블로킹성, 화상 보존성을 유지할 수 없다. 또한, 「결정성 수지」란, 시차 주사 열량 측정(DSC)에서, 계단상의 흡열량 변화가 아니고, 명확한 흡열 피크를 갖는 것을 가리킨다.

<48> 결정성 폴리에스테르 수지로는 결정성을 갖는 폴리에스테르 수지이면 특별히 제한은 없고, 적당한 용점을 갖는 지방족계의 결정성 폴리에스테르 수지가 보다 바람직하다.

<49> 결정성 폴리에스테르 수지는 산(디카르복시산) 성분과, 알코올(디올) 성분으로 합성된 것이다. 또한, 본 발명에서는, 상기 결정성 폴리에스테르 주쇄에 대하여, 다른 성분을 50질량% 이하의 비율로 공중합한 공중합체도 결정성 폴리에스테르라고 한다.

<50> 결정성 폴리에스테르 수지의 제조 방법으로는, 특별히 제한은 없고, 산성분과 알코올 성분을 반응시키는 일반적인 폴리에스테르 중합법으로 제조할 수 있으며, 예를 들면 직접 중축합, 에스테르 교환법 등을 들 수 있고, 모노머의 종류에 따라 용도에 맞게 제조한다.

<51> 결정성 폴리에스테르 수지의 제조는 중합 온도 180~230℃의 사이에서 행할 수 있고, 필요에 따라 반응계 내를 감압하여, 축합 시에 발생하는 물이나 알코올을 제거하면서 반응시킨다. 모노머가 반응 온도하에서 용해 또는 상용하지 않는 경우에는, 고비점의 용제를 용해 보조제로서 가하여 용해시켜도 된다. 중축합 반응에서는 용해 보조 용제를 증류 제거하면서 행한다. 공중합 반응에서 상용성(compatibility)이 나쁜 모노머가 존재하는 경우에는, 미리 상용성이 나쁜 모노머와, 그 모노머와 중축합 예정인 산 또는 알코올을 축합시켜 두고 나서 주성분과 함께 중축합시키면 된다.

<52> 결정성 폴리에스테르 수지의 제조 시에 사용 가능한 촉매로는 나트륨, 리튬 등의 알칼리 금속 화합물; 마그네슘, 칼슘 등의 알칼리 토금속 화합물; 아연, 망간, 안티몬, 티탄, 주석, 지르코늄, 게르마늄 등의 금속 화합물; 아인산 화합물, 인산 화합물, 및 아민 화합물 등을 들 수 있고, 구체적으로는 이하의 화합물을 들 수 있다. 예를 들면, 아세트산 나트륨, 탄산 나트륨, 아세트산 리튬, 탄산 리튬, 아세트산 칼슘, 스테아르산 칼슘, 아세트산 마그네슘, 아세트산 아연, 스테아르산 아연, 나프텐산 아연, 염화 아연, 아세트산 망간, 나프텐산 망간, 티탄 테트라에톡시드, 티탄 테트라프로폭시드, 티탄 테트라이소프로폭시드, 티탄 테트라브톡시드, 3산화 안티몬, 트리페닐 안티몬, 트리부틸 안티몬, 포름산 주석, 옥살산 주석, 테트라페닐 주석, 디부틸 주석 디클로라이드, 디부틸 주석 옥시드, 디페닐 주석 옥시드, 지르코늄 테트라브톡시드, 나프텐산 지르코늄, 탄산 지르코닐, 아세트산 지르코닐, 스테아르산 지르코닐, 옥틸산 지르코닐, 산화 게르마늄, 트리페닐 포스파이트, 트리스(2,4-t-부틸페닐) 포스파이트, 에틸 트리페닐 포스포늄 브로마이드, 트리에틸 아민, 트리페닐 아민 등의 화합물

을 들 수 있다.

- <53> 결정성 폴리에스테르 수지의 용점으로는, 바람직하게는 60~90℃이며, 보다 바람직하게는 60~80℃이다. 상기 용점이 60℃보다 낮으면 토너의 보존성이나, 정착 후의 토너 화상의 보존성이 문제가 되는 경우가 있는 한편, 90℃보다 높으면 정착 화상의 굽힘 내성이 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 여기서, 결정성 수지의 용점 측정에는, 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여, 실온에서 150℃까지 매분 10℃의 승온 속도로 측정했을 때의, JIS K-7121에 기재된 입력 보상 시차 주사 열량 측정의 용해 피크 온도로서 구할 수 있다. 또한, 결정성의 수지는 복수의 용해 피크를 나타내는 경우가 있지만, 본 발명에서는 최대의 피크를 가져 용점으로 간주한다.
- <54> 이형제
- <55> 본 발명의 토너에 사용되는 이형제로는 ASTM D3418-8에 준거하여 측정된 주체(主體) 극대 피크가 50~140℃의 범위 내에 있는 물질이 바람직하다. 주체 극대 피크가 50℃ 미만이면 정착 시에 오프셋을 일으키기 쉬워지는 경우가 있다. 또한, 140℃를 초과하면 정착 온도가 높아져, 화상 표면의 평활성이 불충분하기 때문에 광택성을 손상시키는 경우가 있다.
- <56> 주체 극대 피크의 측정에는, 예를 들면 퍼킨엘머사제의 DSC-7을 사용할 수 있다. 이 장치의 검출부의 온도 보정은 인듐과 아연의 용점을 사용하고, 열량의 보정에는 인듐의 용해열을 사용한다. 샘플은 알루미늄제 팬을 사용하고, 대조용으로 빈 팬을 세트하여, 승온 속도 10℃/min으로 측정을 행한다.
- <57> 이형제의 점도는 정착 개시 시의 온도, 예를 들면 180℃에서의 점도가 15mPa·s 이하인 것이 바람직하지만, 보다 바람직하게는 1~10mPa·s이며, 더욱 바람직하게는 1.5~8mPa·s이다. 15mPa·s를 초과하면 정착 시의 용출성이 저하하여, 박리성이 악화되거나, 오프셋이 생기기 쉬워지는 경우가 있다.
- <58> 이형제는 흡열 피크의 면적으로부터 구한 함유량으로서, 토너 중에 5~30질량% 포함되는 것이 바람직하고, 그 함유량은 보다 바람직하게는 5~25질량%이며, 더욱 바람직하게는 5~20질량%이다.
- <59> 이형제는 수중에 이온성 계면활성제나 고분자산이나 고분자 염기 등의 고분자 전해질과 함께 분산하고, 용점 이상으로 가열하는 동시에 강한 전단을 걸 수 있는 호모지나이저나 압력 토출형 분산기에 의해 미립자화하여, 입경이 1μm 이하의 이형제 입자를 포함하는 이형제 분산액을 제조할 수 있다. 얻어진 이형제 입자 분산액의 입경은, 예를 들면 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(LA-700, 호리바 세이사쿠쇼제)로 측정할 수 있다.
- <60> 이형제는, 그 극성은 결착 수지 입자의 극성보다도 작은 것이 대전성, 내구성의 점에서 바람직하다. 즉, 이형제의 산가는 결착 수지의 산가보다도 0.5meq/mg-KOH 이상 작은 것이 내포성의 관점에서 바람직하다.
- <61> 여기서, 본 발명에서의 산가는, 예를 들면 KOH 적정(중화 적정)으로부터 구해진다. 1mol의 KOH 수용액을 제조하고, 결착 수지, 또는 이형제의 수용액을 제조하고, 이것에 지시약으로서 메틸오렌지 등을 사용하여 중화까지의 KOH 적정량을 구한다. 또한, 산가는 그 적정량을 KOH의 분자량 56으로 나누어, 당량으로서 나타낸다.
- <62> 이형제의 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐 등의 저분자량 폴리올레핀류; 가열에 의해 연화점을 갖는 실리콘류; 올레산 아미드, 에루크산 아미드, 리시놀산 아미드, 스테아르산 아미드 등과 같은 지방산 아미드류; 카르나우바 왁스, 라이스 왁스, 칸텔릴라 왁스, 목랍, 호호바유 등과 같은 식물계 왁스; 밀랍과 같은 동물계 왁스; 몬탄 왁스, 오조케라이트, 세레신, 파라핀 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스, 피서-트롭슈 왁스 등과 같은 광물 또는 석유계 왁스 등을 들 수 있고, 또한 그들의 변성물을 사용할 수 있다.
- <63> 그 밖의 재료
- <64> 본 발명의 토너는, 상기의 자성 금속 미립자는 착색제와 병용할 수도 있다. 이와 같은 착색제로는 공지의 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 흑색 안료로는 카본 블랙, 산화구리, 흑색 산화티탄, 흑색 수산화철, 2산화망간, 아닐린 블랙, 활성탄, 비자성 페라이트, 자성 페라이트, 마그네타이트 등을 들 수 있다.
- <65> 또한, 착색제로는 염료를 사용할 수도 있으며, 사용 가능한 염료로는 염기성, 산성, 분산, 직접 염료 등의 각종 염료, 예를 들면 니그로신 등을 들 수 있다. 또한, 이들을 단독, 또는 혼합하여, 또한 고용체의 상태로 사용할 수 있다.
- <66> 이들 착색제는 공지의 방법으로 분산하는데, 예를 들면 회전 전단형 호모지나이저나 볼밀, 샌드밀, 애틀라이터 등의 미디어식 분산기, 고압 대향 충돌식의 분산기 등이 바람직하게 사용된다.
- <67> 또한, 자성 금속 미립자와 함께, 카본 블랙 등의 착색제는 극성을 갖는 계면활성제를 사용하여, 상기 호모지나

이저에 의해 수계에 분산되기 때문에, 착색제는 토너 중에서의 분산성의 관점에서 선택된다. 착색제의 첨가량은 결착 수지 100질량부에 대하여 3~50질량부 첨가되는 것이 바람직하다.

<68> 본 발명의 토너는, 대전성의 보다 향상된 안정화를 위하여 포함할 수 있는 대전 제어제로는 4급 암모늄염 화합물, 니그로신계 화합물, 알루미늄, 철, 크롬 등의 착체로 이루어지는 염료나 트리페닐메탄계 안료 등 통상 사용되는 여러 가지의 대전 제어제를 사용할 수 있지만, 응집이나 합일 시의 안정성에 영향을 주는 이온 강도의 제어와 폐수 오염 감소의 점에서 물에 용해되기 어려운 재료가 적합하다.

<69> 본 발명의 토너에는, 대전성의 안정을 위하여 습식으로 무기 미립자를 첨가할 수 있다.

<70> 이 첨가하는 무기 미립자의 예로는, 실리카, 알루미늄, 티타니아, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 인산3칼슘 등 통상 토너 표면의 외첨제로서 사용하는 모든 것을 이온성 계면활성제나 고분자산, 고분자 염기로 분산함으로써 사용할 수 있다.

<71> 또한, 본 발명의 토너는 유동성 부여나 클리닝성 향상의 목적에서 통상의 토너와 마찬가지로 건조 후, 실리카, 알루미늄, 티타니아, 탄산칼슘 등의 무기 입자나 비닐계 수지, 폴리에스테르, 실리콘 등의 수지 미립자를 건조 상태에서 전단을 걸어 표면에 첨가하여, 유동성 조제나 클리닝 조제로서 사용할 수도 있다.

<72> 토너의 특성

<73> 본 발명의 토너는 결정성 수지의 용점 이상의 온도로부터 용점 이하의 온도(바람직하게는 60℃ 이하)로 냉각할 경우, 15℃/분 이상의 속도로 냉각하는 것이 바람직하다. 또 20℃/분 이상의 속도로 냉각하는 것이 결정성 수지의 결정 사이즈 때문에 바람직하다. 본 발명의 토너는 결정성 수지를 포함하므로, 그 수지가 용융된 상태, 즉 일반적으로는 용점 이상의 온도로부터 동결하는 온도, 즉 용점 이하의 온도로 냉각할 때의 속도가 그 수지의 결정 사이즈에 영향을 끼치는 경우가 있다. 구체적으로는, 15℃/분 이하의 냉각 속도 범위에서의 서랭에서는, 결정 성장이 발생하여, 토너 내부에서 그 결정이 비대화함으로써 토너 강도나 그 전기 저항이 낮아져 주입 대전성이 악화될 뿐만 아니라, 비대화한 그 결정성 수지가 토너 표면에 노출하여, 토너의 대전성이나 토너의 유동성 등의 저하를 야기하는 경우가 있다.

<74> 본 발명의 토너의 체적 평균 입경은 1~12 μ m가 바람직하고, 3~9 μ m가 보다 바람직하며, 3~8 μ m가 더욱 바람직하다. 또한, 본 발명의 토너의 수평균 입경은 1~10 μ m가 바람직하고, 2~8 μ m가 보다 바람직하다. 이들 토너의 입경이 지나치게 작으면 제조성이 불안정해질 뿐만 아니라, 내포 구조 제어가 어렵고, 대전성이 불충분해져, 현상성이 저하하는 경우가 있으며, 지나치게 크면 화상의 해상성이 저하하는 경우가 있다.

<75> 본 발명의 토너는 체적 평균 입도 분포 지표(GSDv)가 1.30 이하인 것이 바람직하다. 또한, 체적 평균 입도 분포 지표(GSDv)와 수평균 입도 분포 지표(GSDp)의 비(GSDv/GSDp)가 0.95 이상인 것이 바람직하다.

<76> 상기 체적 분포 지표(GSDv)가 1.30을 초과한 경우에는, 화상의 해상성이 저하하는 경우가 있고, 또한 체적 평균 입도 분포 지표(GSDv)와 수평균 입도 분포 지표(GSDp)의 비(GSDv/GSDp)가 0.95 미만의 경우, 토너의 대전성 저하나 토너의 비산, 흐름 등이 발생하여 화상 결함을 초래하는 경우가 있다.

<77> 또한, 본 발명에서, 토너 및 자성 금속 미립자의 입경이나, 상기 체적 평균 입도 분포 지표(GSDv), 수평균 입도 분포 지표(GSDp)의 값은 다음과 같이 측정하여 산출했다. 우선, 쿨터 멀티사이저(Coulter Multisizer) II(벤크만-쿨터사제) 등의 측정기를 사용하여 측정된 토너의 입도 분포를 분할된 입도 범위(채널)에 대하여, 개개의 토너 입자의 체적 및 수에 대하여 소직경 측으로부터 누적 분포를 그려, 누적 16%가 되는 입경을 체적 평균 입경(D16v), 및 수평균 입경(D16p)으로 정의하고, 누적 50%가 되는 입경을 체적 평균 입경(D50v), 및 수평균 입경(D50p)으로 정의한다. 마찬가지로, 누적 84%가 되는 입경을 체적 평균 입경(D84v), 및 수평균 입경(D84p)으로 정의한다. 이때, 체적 평균 입도 분포 지표(GSDv)는 D84v/D16v로 정의되고, 수평균 입도 지표(GSDp)는 D84p/D16p로 정의되며, 이들 관계식을 이용하여 체적 평균 입도 분포 지표(GSDv) 및 수평균 입도 지표(GSDp)를 산출할 수 있다.

<78> 본 발명의 토너의 대전량은 절대값으로 15~60 μ C/g이 바람직하고, 20~50 μ C/g이 보다 바람직하다. 상기 대전량이 15 μ C/g 미만이면 배경 오염(흐림)이 발생하기 쉬워지고, 60 μ C/g을 초과하면 화상 농도가 저하하기 쉬워진다.

<79> 또한, 본 발명의 토너의 여름철(고온 다습)에 있어서의 대전량과 겨울철(저온 저습)에 있어서의 대전량의 비율로는 0.5~1.5가 바람직하고, 0.7~1.3이 보다 바람직하다. 상기 비율이 이들 범위 밖에 있으면 대전성의 환경

의존성이 강하여, 대전의 안정성이 떨어져 실용상 바람직하지 않다.

<80> 본 발명의 토너의 형상계수(SF1)는 화상 형성성의 점에서 $110 \leq SF1 \leq 140$ 으로 하는 것이 바람직하다. 이 형상계수(SF1)는, 형상계수의 평균값(절대 최대 길이의 2승/투영 면적)은, 예를 들면 이하와 같은 방법으로 산출된다. 즉, 슬라이드 글라스 위에 산포(散布)한 토너의 광학 현미경상을 비디오 카메라를 통하여 루페스 화상 해석 장치에 취입하고, 50개 이상의 토너의 절대 최대 길이의 2승/투영 면적(ML^2/A)을 계산하여, 평균값을 구하고, 이하의 식에 의해 얻어진 것이다.

<81> $SF1 = (ML^2/A) \times (100\pi/4)$

<82> 여기서, ML은 절대 최대 길이를, A는 투영 면적을 나타낸다.

<83> 본 발명의 토너는 시차 열분석에 의해 구해지는 흡열 피크의 최대값이 $70 \sim 120^\circ\text{C}$ 인 것이 토너의 오일리스 박리성, 제조성의 관점에서 바람직하고, 보다 바람직하게는 $75 \sim 110^\circ\text{C}$ 이며, 더욱 바람직하게는 $75 \sim 103^\circ\text{C}$ 이다.

<84> 본 발명의 토너는 상기 이형체의 180°C 에서의 점도가 $15\text{mPa} \cdot \text{s}$ 이하이고, 또한 상기 토너의 시차 열분석으로 구해지는 흡열 피크의 극대값이 $70 \sim 120^\circ\text{C}$ 이며, 그 흡열 피크의 면적으로부터 구한 이형체의 함유량이 $5 \sim 30\text{질량}\%$ 인 것이 바람직하다.

<85> 이상에서 설명한 각 토너의 특성을 만족함으로써 고속 프로세스에서도 대전성이 뛰어나고, 또한 대전의 색 간 차이도 적으며, 오일리스 정착에 있어 박리성의 온도에 의한 편차가 없고, 또한 양호한 광택성을 유지하여, 정착 시트에의 정착상 부착성, 피정착 시트의 박리성, 내HOT성(핫오프셋성), 정착상 굽힘 내성, 정착상 표면 광택성이라는 정착 특성이 뛰어난 1성분 정전하 현상용 토너를 얻을 수 있다.

<86> 토너의 제조 방법

<87> 본 발명의 토너는 응집·합일법 등의, 산성이나 알칼리성의 수계 매체 중에서 토너 입자를 생성하는 습식 제법으로 제조되는 것이 적합하지만, 상기 자성 금속 미립자를 사용함으로써, 예를 들면 응집 합일법에서는 응집계의 이온 밸런스가 무너지는 것을 억제하여 응집 속도의 제어가 용이해져, 조립이나 유화 시의 입자 안정화를 도모할 수 있게 된다.

<88> 응집·합일법은 적어도 $1\mu\text{m}$ 이하의 수지 미립자를 분산한 수지 미립자 분산액, 결정성 폴리에스테르 수지로 피복된 자성 금속 미립자를 분산한 자성 금속 미립자 분산액, 및 이형제 미립자를 분산한 이형제 미립자 분산액을 혼합하여, 수지 미립자, 결정성 폴리에스테르 수지로 피복된 자성 금속 미립자 및 이형제 미립자의 응집 입자를 형성하는 응집 공정과, 그 응집 입자를 수지 미립자의 유리 전이점 이상의 온도로 가열하여, 융합·합일하는 융합·합일 공정을 갖는 제조 방법이다.

<89> 구체적으로는, 일반적으로 전상 유화법 등으로 제조된 수지 입자를 이온성 계면활성제에 의해 분산한 수지 분산액을 사용하고, 이것과 반대 극성 이온성 계면활성제로 분산한 결정성 폴리에스테르 피복 자성 금속 미립자 분산액 등을 혼합하여, 헤테로 응집을 생기게 한다. 계속하여, 이것에 수지 미립자를 첨가, 표면에 부착·응집시킴으로써 토너 직경의 응집 입자를 형성하고, 그 후 수지의 유리 전이점 이상으로 가열함으로써 응집체를 융합·합일하고, 세정, 건조하는 방법이다.

<90> 또한, 프로세스는 일괄적으로 혼합하여, 응집함으로써 이루어지는 것이어도 되고, 응집 공정에서, 초기에 각 극성의 이온성 분산제의 양의 밸런스를 미리 어긋나게 해두고, 예를 들면 적어도 1종의 금속염의 중합체를 사용하여 이것을 이온적으로 중화하고, 유리 전이점 이하에서 제1 단계의 모체 응집을 형성, 안정화한 후, 제2 단계로서 밸런스의 어긋남을 보충하는 극성, 양의 분산제로 처리된 입자 분산액을 첨가하고, 또한 필요에 따라 모체 또는 추가 입자에 포함되는 수지의 유리 전이점 이하에서 약간 가열하여, 보다 높은 온도에서 안정화시킨 뒤, 유리 전이점 이상으로 가열함으로써 응집 형성의 제2 단계에서 가한 입자를 모체 응집 입자의 표면에 부착시킨 채 합일시키는 방법이어도 된다. 또한, 이 응집의 단계적 조작은 복수회, 반복 실시한 것이어도 된다.

<91> 응집 공정에서, 각 분산액의 혼합 시에 첨가되는 적어도 1종의 금속염의 중합체는 상기 금속염의 중합체가 4가의 알루미늄염의 중합체, 또는 4가의 알루미늄염 중합체와 3가의 알루미늄염 중합체의 혼합물인 것이 적합하고, 이들 중합체로서 구체적으로는, 질산알루미늄 등의 무기 금속염, 또는 폴리염화알루미늄 등의 무기 금속염의 중합체를 들 수 있다. 또한, 이 금속염의 중합체는 그 농도가 $0.11 \sim 0.25\text{질량}\%$ 가 되도록 첨가하는 것이 바람직하다.

<92> 응집 공정은 적어도 입경이 $1\mu\text{m}$ 이하의 제1 수지 미립자를 분산한 수지 미립자 분산액과, 자성 금속 미립자를 분산한 자성 금속 미립자 분산액과, 이형제 입자를 분산한 이형제 입자 분산액을 혼합하여 상기 제1 수지 미립

자와 자성 금속 미립자와 이형제 입자를 포함하는 코어 응집 입자를 형성하는 제1 응집 공정과, 코어 응집 입자의 표면에 제2 수지 미립자를 포함하는 셀층을 형성하여 코어/셀 응집 입자를 얻는 제2 응집 공정을 포함하는 것이 적합하다.

- <93> 제1 응집 공정에서는, 우선 제1 수지 미립자 분산액과, 결정성 폴리에스테르 수지 피복 자성 금속 미립자 분산액과, 이형제 입자 분산액을 준비한다. 제1 수지 미립자 분산액은 유화 중합 등에 의해 제조한 제1 수지 미립자를 이온성 계면활성제를 사용하여 용매 중에 분산시킴으로써 제조한다. 착색제 입자 분산액은 수지 미립자 분산액의 제조에 사용한 이온성 계면활성제와 반대 극성 이온성 계면활성제를 사용하여, 청색, 적색, 황색 등의 원하는 색의 착색제 입자를 용매 중에 분산시킴으로써 제조한다. 또한, 이형제 입자 분산액은, 이형제를 수중에 이온성 계면활성제나 고분자산이나 고분자 염기 등의 고분자 전해질과 함께 분산하고, 용점 이상으로 가열하는 동시에 강한 전단을 걸 수 있는 호모지나이저나 압력 토출형 분산기에 의해 미립자화함으로써 제조한다.
- <94> 다음에, 제1 수지 미립자 분산액과 착색제 입자 분산액과 이형제 입자 분산액을 혼합하여, 제1 수지 미립자와 착색제 입자와 이형제 입자를 해테로 응집시켜 원하는 토너 직경에 거의 가까운 직경을 가진, 제1 수지 미립자와 착색제 입자와 이형제 입자를 포함하는 응집 입자(코어 응집 입자)를 형성한다.
- <95> 제2 응집 공정에서는, 제1 응집 공정에서 얻어진 코어 응집 입자의 표면에, 제2 수지 미립자를 포함하는 제2 수지 미립자 분산액을 사용하여, 제2 수지 미립자를 부착시켜, 원하는 두께의 피복층(셀층)을 형성함으로써, 코어 응집 입자 표면에 셀층이 형성된 코어/셀 구조도 갖는 응집 입자(코어/셀 응집 입자)를 얻는다. 또한, 이때 사용하는 제2 수지 미립자는 제1 수지 미립자와 같아도 되고, 다른 것이어도 된다.
- <96> 또한, 제1 및 제2 응집 공정에서 사용되는, 제1 수지 미립자, 제2 수지 미립자, 자성 금속 미립자, 이형제 입자의 입경은 토너 직경 및 입도 분포를 원하는 값으로 조정하는 것을 용이하게 하기 위하여, $1\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $100\sim 300\text{nm}$ 의 범위 내인 것이 보다 바람직하다.
- <97> 제1 응집 공정에서는, 제1 수지 미립자 분산액이나 결정성 폴리에스테르 수지 피복 자성 금속 미립자 분산액에 포함되는 2개의 극성 이온성 계면활성제(분산제)의 양의 밸런스를 미리 어긋나게 해둘 수 있다. 예를 들면, 질산칼슘 등의 무기 금속염, 또는 폴리염화알루미늄 등의 무기 금속염의 중합체를 사용하여 이것을 이온적으로 중화하고, 제1 수지 미립자의 유리 전이 온도 이하로 가열하여 코어 응집 입자를 제조할 수 있다.
- <98> 이와 같은 경우, 제2 응집 공정에서는, 상기한 바와 같은 2개의 극성 분산제의 밸런스의 어긋남을 보충하는 극성 및 양의 분산제로 처리된 수지 미립자 분산액을, 코어 응집 입자를 포함하는 용액 중에 첨가하고, 또한 필요에 따라 코어 응집 입자 또는 제2 응집 공정에서 사용되는 제2 수지 미립자의 유리 전이 온도 이하로 약간 가열하여 코어/셀 응집 입자를 제조할 수 있다.
- <99> 또한, 제1 및 제2 응집 공정은 단계적으로 복수회 나누어 반복 실시해도 된다.
- <100> 다음에, 융합·합일 공정에서, 응집 공정(제2 응집 공정)을 거쳐 얻어진 응집 입자(제1 및 제2 응집 공정을 갖는 경우에는 코어/셀 응집 입자)를 용액 중에서, 이 응집 입자 중에 포함되는 수지 미립자의 유리 전이 온도(제1 및 제2 응집 공정을 갖는 경우에는 코어/셀 응집 입자 중에 포함되는 제1 또는 제2 수지 미립자의 유리 전이 온도, 수지의 종류가 2종류 이상의 경우에는 가장 높은 유리 전이 온도를 갖는 수지의 유리 전이 온도) 이상으로 가열하여, 융합·합일함으로써 토너를 얻는다.
- <101> 또한, 본 발명에서는, 상기 융합·합일 공정에서 융합·합일한 응집 입자를 $15^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 이상의 속도로, 60°C 까지 냉각하는 냉각 공정을 더 갖는 것이 바람직하다. 그 냉각 공정을 가짐으로써, 상기 토너 중에 포함되는 결정성 수지의 결정 성장이 억제되어, 미세화하고, 토너 내부에서의 전기 통로의 형성이 억제되며, 또한 토너 표면으로의 노출도 없어져, 토너의 주입 대전성의 억제, 토너 유동성, 및 대전성 유지의 관점에서 바람직하다. 또한, 냉각 공정으로는, 배출 시에 송액 배관 경로 내에서의 급랭이 바람직하고, 그 송액 과정에서 열교환기를 통과하여 냉각된다. 이 경우의 열교환기의 용량은 전열 면적으로 $5\sim 8\text{m}^2$ 의 것이 바람직하게 사용된다. 특히, 배출 시간의 지연에 의한 서랭의 발생을 억제하기 위하여 스파이럴 타입의 열교환기가 바람직하다. 또한, 이때의 냉매는 브라인, 우물물 등 냉매로서 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 열교환기로의 입구 온도는 25°C 이하, 출구 온도로 50°C 이하가 되도록 유량이 조정된다. 또한, 슬러리 온도는 합일 온도로부터 65°C 범위의 것이 바람직하게 사용된다. 이 경우, 합일 온도로부터 60°C 까지 서랭했을 경우, 이때에 그 결정성 수지의 결정 성장이 발생하는 경우가 있다.
- <102> 본 발명의 토너를 제조할 때에 사용할 수 있는 계면활성제의 예로는, 황산에스테르염계, 알킬벤젠술포산염계,

인산에스테르계, 비누계 등의 음이온 계면활성제, 아민염형, 4급 암모늄염형 등의 양이온계 계면활성제, 또 폴리에틸렌글리콜계, 알킬페놀에틸렌 옥시드 부가물계, 다가 알코올계 등의 비이온성 계면활성제를 병용 하는 것도 효과적이다.

- <103> 또한, 분산을 위한 수단으로는 회전 전단형 호모지나이저나 미디어를 갖는 볼밀, 샌드밀, 다이노밀 등의 일반적인 것을 사용할 수 있다.
- <104> 입자 형성 후, 염산, 황산, 질산 등의 강산 수용액으로 분산제를 제거한 후, 여과액이 중성이 될 때까지 이온교환수 등으로 행구고, 임의의 세정 공정, 고액 분리 공정, 건조 공정을 더 거쳐 원하는 토너를 얻는다. 또한, 고액 분리 공정은 특별히 제한은 없지만, 생산성의 점에서 흡인 여과, 가압 여과 등이 바람직하게 사용된다. 또한, 건조 공정도 특별히 방법에 제한은 없지만, 생산성의 점에서 동결 건조, 플래시젯 건조, 유동 건조, 진동형 유동 건조 등이 바람직하게 사용된다.
- <105> 또한, 결정성 폴리에스테르 수지를 주성분으로 하는 수지로 피복된 자성 금속 미립자는, 적어도 결정성 폴리에스테르 수지를 용매에 용해하고, 또한 그 수지의 용점 이상, 그 용매의 비점 이하의 온도에서 교반 전단을 걸면서 음이온성 계면활성제 존재하, 그 자성 금속 미립자를 첨가, 그 결정성 폴리에스테르 수지로 피복한 후, 이것과 당량 이상의 물을 첨가하여 그 자성 금속 미립자 유효 분산액을 얻는 공정에 의해 얻을 수 있다.
- <106> (화상 형성 방법)
- <107> 다음에, 본 발명의 토너를 이용한 화상 형성 방법에 관하여 설명한다.
- <108> 본 발명의 화상 형성 방법은 상 담지체 표면을 균일하게 대전하는 대전 공정과, 균일하게 대전된 상기 상 담지체 표면에 화상 정보에 따른 정전잠상을 형성하는 정전잠상 형성 공정과, 상기 상 담지체 표면에 형성된 상기 정전잠상을, 적어도 토너를 포함하는 현상제에 의해 현상하여 토너상을 얻는 현상 공정과, 상기 토너상을 기록 매체 표면에 정착하는 정착 공정을 적어도 포함하는 화상 형성 방법으로서, 상기 토너로서, 상기의 본 발명의 토너를 사용하는 것을 특징으로 한다.
- <109> 따라서 본 발명의 화상 형성 방법은 상기의 본 발명의 토너를 사용하고 있으므로, 색조가 양호하고 흑색도가 높으며, 고속 프로세스에서도 화상의 굵힘 내성이 뛰어난 화상이 얻어진다.
- <110> 또한, 본 발명의 화상 형성 방법은, 상기한 바와 같은 대전 공정과, 정전잠상 형성 공정과, 현상 공정과, 정착 공정을 적어도 포함하는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 그 밖의 공정을 포함하고 있어도 되고, 예를 들면 현상 공정을 거친 후의 상 담지체 표면에 형성된 토너상을 전사체에 전사하는 전사 공정 등을 가져도 된다.
- <111> 본 발명의 화상 형성 방법에 사용하는 화상 형성 장치는 상 담지체 표면을 균일하게 대전하는 대전 수단과, 균일하게 대전된 상기 상 담지체 표면에 화상 정보에 따른 정전잠상을 형성하는 정전잠상 형성 수단과, 상기 상 담지체 표면에 형성된 상기 정전잠상을, 적어도 토너를 포함하는 현상제에 의해 현상하여 토너상을 얻는 현상 수단과, 상기 토너상을 기록 매체 표면에 정착하는 정착 수단을 적어도 포함하는 화상 형성 장치이다.
- <112> 또한, 본 발명의 화상 형성 방법에 사용하는 화상 형성 장치는, 상기한 바와 같은 대전 수단, 정전잠상 형성 수단, 현상 수단, 및 정착 수단을 적어도 포함하고, 그 밖의 수단을 더 포함하고 있어도 되며, 예를 들면 현상 공정을 거친 후의 상 담지체 표면에 형성된 토너상을 전사체에 전사하는 전사 수단 등을 갖고 있어도 된다.
- <113> 다음에, 상기한 바와 같은 화상 형성 장치를 사용한 본 발명의 화상 형성 방법에 대하여 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이하에 설명하는 구체적인 예에만 한정되는 것은 아니다.
- <114> 도 1은 본 발명의 화상 형성 장치의 일례를 나타낸 개략도이다. 도 1에서 화상 형성 장치(100)는 상 담지체(101), 대전기(102), 정전잠상 형성용의 기입 장치(103), 블랙(K), 옐로(Y), 마젠타(M), 시안(C)의 각 색의 현상제를 수용한 현상기(104), 제전(除電) 램프(105), 클리닝 장치(106), 중간 전사체(107), 및 전사 롤(108)로 이루어진다. 또한, 현상기(104) 중에 수납되는 현상제에는 본 발명의 토너가 포함되어 있다.
- <115> 상 담지체(101)의 주위에는 상 담지체(101)의 회전 방향(화살표 A 방향)에 따라 순서대로, 상 담지체(101) 표면을 균일하게 대전시키는 비접촉형의 대전기(102), 화상 정보에 따른 화살표 L로 표시되는 주사 노광을 상 담지체(101) 표면에 조사함으로써, 상 담지체(101) 표면에 정전잠상을 형성시키는 기입 장치(103), 상기 정전잠상에 토너를 공급하는 현상기(104), 상 담지체(101) 표면에 맞닿아 상 담지체(101)의 화살표 A 방향으로의 회전에 따라 화살표 B 방향으로 중동 회전할 수 있는 드럼 형상의 중간 전사체(107), 상 담지체(101) 표면을 제전(除電)하는 제전 램프(105), 및 상 담지체(101) 표면에 맞닿는 클리닝 장치(106)가 배치되어 있다.

- <116> 또한, 중간 전사체(107)에 대하여 상 담지체(101)의 반대측에, 중간 전사체(107) 표면에 맞닿음/비맞닿음의 여가 가능한 전사 물(108)이 배치되어 있어, 맞닿을 때에는 전사 물(108)은 중간 전사체(107)의 화살표 B 방향으로의 회전에 따라, 화살표 C 방향으로 종동 회전할 수 있다.
- <117> 중간 전사체(107)와 전사 물(108)의 사이는, 화살표 N 방향으로 반대측으로부터 도시되지 않은 반송 수단에 의해 화살표 N 방향으로 반송되는 기록 매체(111)가 삽입 통과할 수 있다. 중간 전사체(107)의 화살표 N 방향 측에는 가열원(도시되지 않음)을 내장한 정착 물(109)이 배치되고, 전사 물(108)의 화살표 N 방향 측에는 압압 물(110)이 배치되고, 정착 물(109)과 압압 물(110)과는 압접하여, 압접부(납부)를 형성하고 있다. 또한, 중간 전사체(107)와 전사 물(108)의 사이를 통과한 기록 매체(111)는 이 압접부를 화살표 N 방향으로 삽입 통과할 수 있다.
- <118> 또한, 본 발명의 화상 형성 방법에 사용하는 화상 형성 장치는, 정착 시의 박리성이 뛰어난 본 발명의 토너를 사용하고 있기 때문에, 정착 물(109) 표면을, 종래와 같이 불소계 수지 피막 등의 저표면 에너지의 막으로 피복한 것을 사용하지 않아도 된다. 이와 같은 경우, 정착 물(109) 표면은, 예를 들면 정착 물(109)의 심금재(芯金材)인 SUS재나 Al재가 그대로 노출된 것이어도 된다.
- <119> 다음에, 화상 형성 장치(100)를 사용한 화상 형성에 관하여 설명한다. 우선, 상 담지체(101)의 화살표 A 방향으로의 회전에 따라, 비접촉형의 대전기(102)에 의해 상 담지체(101) 표면을 균일하게 대전하고, 기입 장치(103)에 의해 균일하게 대전된 상 담지체(101) 표면에 각 색의 화상 정보에 따른 정전잠상을 형성하고, 이 정전잠상이 형성된 상 담지체(101) 표면에, 상기 정전잠상의 색 정보에 따라 현상기(104)로부터 본 발명의 토너를 공급함으로써 토너상을 형성한다.
- <120> 다음에, 상 담지체(101) 표면에 형성된 토너상은 도시되지 않은 전원에 의해, 상 담지체(101)에 전압이 인가됨으로써, 상 담지체(101)와 중간 전사체(107)의 접촉부에서, 중간 전사체(107) 표면에 전사된다.
- <121> 상 담지체(101)의 표면은 제전 램프(108)로부터 광이 조사됨으로써 제전되고, 또한 상기 표면에 잔류하고 있는 토너는 클리닝 장치(106)의 클리닝 블레이드에 의해 제거된다.
- <122> 이와 같이 하여 중간 전사체(107) 표면에 적층 형성된 토너상은 중간 전사체(107)의 화살표 B 방향으로의 회전에 따라, 중간 전사체(107)와 전사 물(108)의 접촉부로 이동한다. 이때, 접촉부를 기록 매체(111)가, 도시되지 않은 용지 반송 롤에 의해 화살표 N 방향으로 삽입 통과되어, 전사 물(108)과의 사이에 인가된 전압에 의해, 형성된 토너상이 접촉부에서 기록 매체(111) 표면에 일괄하여 전사된다.
- <123> 이와 같이 하여 토너상이 그 표면에 전사된 기록 매체(111)는 정착 물(109)과 압압 물(110)의 납부로 반송되어, 납부를 통과할 때에, 내장된 가열원(도시되지 않음)에 의해 그 표면이 가열된 정착 물(109)에 의해 가열된다. 이때, 토너상이 기록 매체(111) 표면에 정착됨으로써 화상이 형성된다.
- <124> 또한, 상기 정착 공정은 도 2에 나타난 정착 장치를 사용하여 행해져도 된다. 도 2를 참조하여 본 발명의 화상 형성 방법에 사용되는 정착 장치에 관하여 설명한다. 도 2에 나타난 바와 같이, 정착 장치는 가열 정착 물(1)과, 복수의 지지 물(21, 22, 23)과 그들에 의해 걸쳐진 엔들리스 벨트(내열 벨트)(2)를 구비한다. 또한, 본 발명에 사용되는 정착 장치는, 가열 정착 물(1)을 둘러싸도록, 다른 엔들리스 벨트가 마련되고, 이러한 다른 엔들리스 벨트를 개재하여, 엔들리스 벨트(2)의 사이에 납을 형성하는 구조를 갖고 있어도 된다.
- <125> 가열 정착 물(1)은 가열원으로서의 할로겐 램프(11)가 내장된 금속체의 중공 물(12) 위에, 0.5mm 이상의 내열성 탄성체로 이루어지는 하지층(내열성 탄성체층)(13), 그 위에 톱코트(14)가 순차적으로 피복된 구조를 갖는다. 가열 정착 물(1)은 온도 센서(15)에 의해 표면 온도가 감시되어, 소정 온도로 제어 가능하게 되어 있다. 또한, 하지층(내열성 탄성체층)(13)의 두께는 0.5mm 이상인 것이 바람직하고, 1mm 이상인 것이 보다 바람직하다.
- <126> 엔들리스 벨트(2)는, 그 엔들리스 벨트(2)와 가열 정착 물(1)의 사이에 납이 형성되도록 가열 정착 물(1)의 둘레에 소정 각도만큼 감겨져 있다. 이 각도는, 통상 10~65°의 범위가 바람직하고, 20~60°의 범위가 보다 바람직하며, 30~50°의 범위가 특히 바람직하다.
- <127> 엔들리스 벨트(2)를 걸치는 지지 물(21, 22, 23) 중에서, 지지 물(23)은 모터(24)에 접속하고 있기 때문에, 회전 구동이 가능하다. 그 때문에 지지 물(23)은 구동 물로서 기능하여, 엔들리스 벨트(2)를 화살표 A 방향으로 회전시킬 수 있다. 따라서 엔들리스 벨트(2)에 접촉하고 있는 가열 정착 물(1)은 화살표 A 방향으로 종동 회전하게 된다.
- <128> 또한, 본 정착 장치에는, 납의 출구에 엔들리스 벨트(2)의 내측에 압력 물(25)이 더 배열 설치되어 있다. 그

압력 물(25)은 접촉되어 있는 압축 코일 스프링(26)에 의해, 엔들리스 벨트(2)를 거쳐 가열 정착 물(1)을 압접한다. 이에 의하여 압력 물(25)은 가열 정착 물(1)의 내열성 탄성체층에 일그러짐을 생기게 할 수 있다. 따라서 압력 물(25)은 가열 정착 물(1)에 일그러짐을, 저하중에서 효율 좋게 주기 위하여, 가열 정착 물(1)보다 소직경이며, 그 표면은 경질인 쪽이 바람직하다.

<129> 압력 물(25)과 가열 정착 물(1)이 하중하에서 압접한 경우, 닙 영역에서 가열 정착 물(1)의 표면은 탄성 변형하여, 그 표면은 원주 방향으로 일그러짐이 생긴다. 이 상태에서, 가열 정착 물(1)을 회전시켜, 닙 영역을 용지(P)가 통과하면, 용지(P)는 일그러짐이 생긴 닙 영역에서 반송된다.

<130> 또한, 정착 장치에는 전사재의 이형을 촉진하는 데 유효한 이형제 도포 장치(3)를 배치하고 있어도 된다. 이형제 도포 장치(3)는 이형제용 용기(31)와 3개의 접촉한 롤(32, 33, 34)로 이루어진다. 그 하나의 롤(32)은 가열 정착 물(1)에, 하나의 롤(34)은 이형제용 용기(31) 내에 들어 있는 이형제에 접촉하도록 배치되어 있다. 그 이형제는 이형제 도포 장치(3)로부터 가열 정착 물(1)을 거쳐, 용지(P)에 도포되어, 용지(P)의 이형이 스무드하게 행해진다.

<131> 상기에 예시된 바와 같은 이형제 도포 장치(3)에 의해 이형제를 용지(P)에 도포할 때는, 용지(P)에의 도포량이 $1.0 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ 이상 $2.0 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ 미만이 되도록 가열 정착 물(1)에 이형제를 도포하는 것이 바람직하다. 그 도포량이 $2.0 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ 이상이 되면, 정착 화상 위에 불펜에 의한 기입이나 점착 테이프의 접착에 악영향을 미치는 경우가 있고, 또한 도포량이 $1.0 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ 미만이면, 이형제로서의 기능을 충분히 발휘할 수 없는 경우가 있다.

<132> 상기 용지(P)에 도포하는 이형제로는 실리콘 조성물인 오르가노실록산을 사용하는 것이 바람직하고, 아미노기 함유 오르가노실록산 화합물이 보다 바람직하게 사용된다. 특히, 25℃에서의 점도가 50~10000cs, 보다 바람직하게는 100~1000cs의 아미노 변성 실리콘 오일을 사용함으로써, 효과를 현저히 향상시킬 수 있다.

<133> 또한, 엔들리스 벨트(2)는 적어도 3개 이상의 지지 롤에 의해 걸쳐지고, 이들 지지 롤의 하나는 변위 롤이고, 다른 지지 롤은 고정 롤로 구성되며, 변위 롤은 롤 축의 위치를 다른 고정 롤의 롤축과 교차하도록 이동할 수 있게 구성되어도 된다. 이 경우에는 엔들리스 벨트(2)의 물결짐, 주름, 파손을 충분히 억제할 수 있다.

<134> 또한, 상기 변위 롤의 중심축은 엔들리스 벨트(2)의 회전 방향에 대하여, 변위 롤에 가장 가까운 상류측과 하류측에 위치하는 2개의 고정 롤의 중심축을 초점으로 하는 타원 궤적을 따라 변위하도록 구성되어도 된다. 이 경우, 엔들리스 벨트(2)의 스트레스가 가장 작아, 엔들리스 벨트(2)의 물결짐, 주름, 파손을 보다 충분히 억제할 수 있다.

<135> 상기 가열 정착 물(1)은 2개의 고정 롤 사이에 걸쳐진 엔들리스 벨트(2)와 닙을 형성하도록 구성되어도 된다. 이 경우에는 롤닙(roll nip) 방식보다도 작은 하중으로 동등한 정착성이 얻어져, 고속 정착에 적합하다.

<136> 상기 가열 정착 물(1)과 엔들리스 벨트(2)에 의해 형성된 닙 영역의 상기 압력 물의 상류측에서, 엔들리스 벨트(2) 내측으로부터 그 엔들리스 벨트(2)를 거쳐 가열 정착 물(1)에 압접하는 탄성체 롤을 더 마련해도 된다. 이것에 의해, 화상 어긋남 방지 기능, 셀프 스트리핑성, 정착성 등이 향상된다.

<137> 이와 같이 구성된 정착 장치에 의한 정착 프로세스는, 미정착 토너 화상(T)을 갖는 용지(전사재)(P)가 엔들리스 벨트(2)로 이송되고, 또한 소정 온도로 제어된 가열 정착 물(1)과, 엔들리스 벨트(2)를 거쳐 압력 물(25)이 형성하는 닙으로 진행되고, 거기서 가열 압접되어, 용지(P)에 토너 화상(T)이 정착됨으로써 종료한다.

<138> 토너 카트리지

<139> 다음에, 본 발명의 화상 형성 방법에 사용되는 토너 카트리지에 관하여 설명한다. 본 발명의 화상 형성 방법에 사용되는 토너 카트리지는 화상 형성 장치에 착탈 가능하게 장착되며, 적어도 상기 화상 형성 장치 내에 마련된 현상 수단에 공급하기 위한 토너를 수납하는 토너 카트리지로서, 상기 토너로서 앞서 기술한 본 발명의 토너를 사용할 수 있다.

<140> 따라서 토너 카트리지의 착탈이 가능한 구성을 갖는 화상 형성 장치에서는, 본 발명의 토너를 수납한 토너 카트리지를 이용함으로써, 색조가 양호하고 흑색도가 높으며, 고속 프로세스에서도 화상의 굵힘 내성이 뛰어난 화상이 얻어진다.

<141> 또한, 도 1에 나타난 화상 형성 장치가 토너 카트리지의 착탈이 가능한 구성을 갖는 화상 형성 장치일

경우에는, 예를 들면 현상기(104)는 토너 카트리지(도시하지 않음)와, 토너 공급관(도시하지 않음)으로 접속된다.

<142> 이 경우, 화상 형성 시에는, 각각의 현상기에 대응한 토너 카트리지로부터 토너 공급관을 통하여, 현상기(104)로 토너가 공급되기 때문에, 장기간에 걸쳐 본 발명의 토너를 사용하여 화상을 형성할 수 있다. 또한, 토너 카트리지 내에 수납되어 있는 토너가 적어졌을 경우에는, 이 토너 카트리지를 교환할 수 있다.

<143> [실시예]

<144> 이하 실시예를 들어 상세히 본 발명을 설명하지만, 조금도 본 발명을 한정하지 않는다.

<145> 또한, 실시예에서의 토너는 이하와 같은 방법으로 얻어진다.

<146> 비결정성 폴리에스테르 수지 미립자, 결정성 폴리에스테르 수지로 피복된 자성 금속 미립자 분산액(필요에 따라, 착색제 입자 분산액), 이형제 입자 분산액을 각각 제조한다. 이때, 자성 금속 미립자 분산액, 무기 미립자 분산액은 이것에 미리 소정량의 일부의 무기 금속염 중합체를 첨가, 교반하여 응집시켜 두어도 상관 없다.

<147> 계속하여, 이들을 소정량 혼합 교반하면서, 이것에 무기 금속염의 중합체를 첨가, 이온적으로 중화시켜 상기 각 입자의 응집체를 형성시킨다. 원하는 토너 입경 도달하기 전에 수지 미립자를 추가로 첨가하여, 토너 입경을 얻는다. 무기 수산화물로 계내의 pH를 약산성에서 중성의 범위로 제조한 후, 그 수지 미립자의 유리 전이 온도 이상으로 가열하여, 합일 융합시킨다. 반응 종료 후, 충분한 세정·고액 분리·건조 공정을 거쳐 원하는 토너를 얻는다.

<148> 이하에 각각의 재료의 제조 방법, 토너 입자의 제조 방법을 예시한다.

<149> 결정성 폴리에스테르 수지(1)의 합성

<150> 가열 건조한 3구 플라스크에 에틸렌글리콜 122질량부, 5-술포이소프탈산 나트륨 디메틸 23.2질량부, 세바스산 디메틸 217질량부와 촉매로서 디부틸 주석 옥사이드 0.3질량부를 넣은 후, 감압 조작에 의해 용기 내의 공기를 질소 가스에 의해 불활성 분위기로 하고, 기계 교반으로 180℃에서 5시간 교반을 행했다. 그 후, 감압하에서 220℃까지 서서히 승온하여 2시간 교반하고, 반응을 정지시켜, 결정성 폴리에스테르 수지(1) 220질량부를 합성했다.

<151> 겔투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 분자량 측정(폴리스티렌 환산)의 결과, 얻어진 결정성 폴리에스테르 수지(1)의 중량 평균 분자량(Mw)은 9900이며, 수평균 분자량(Mn)은 6100이었다.

<152> 또한, 평균 분자량의 측정은 이하의 조건에서 행한 것이다. GPC는 「HLC-8120GPC, SC-8020(토소(주)사제) 장치」를 사용하고, 칼럼은 「TSKgel, SuperHM-H (토소(주)사제, 6.0mmID×15cm)」를 2개 사용하고, 용리액으로서 THF(테트라히드로푸란)를 사용했다. 실험 조건으로는 시료 농도 0.5%, 유속 0.6ml/min, 샘플 주입량 10 μl, 측정 온도 40℃, IR 검출기를 사용하여 실험을 행했다. 또한, 검량선은 토소사제 「polystyrene 표준 시료 TSK standard」: 「A-500」, 「F-1」, 「F-10」, 「F-80」, 「F-380」, 「A-2500」, 「F-4」, 「F-40」, 「F-128」, 「F-700」의 10샘플로부터 제작했다. 또한, 특별히 언급이 없는 한 GPC는 상기 방법을 이용했다.

<153> 또한, 결정성 폴리에스테르 수지의 용점(Tm)을 상기의 측정 방법에 의해, 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정한 바, 명확한 피크를 가지며, 피크 톱의 온도는 70℃이고, KOH에 의해 구해지는 산가는 5.5meq/mg-KOH이었다.

<154> 결정성 폴리에스테르 수지(2)의 합성

<155> 가열 건조한 3구 플라스크에 에틸렌글리콜 122질량부, 5-술포이소프탈산 나트륨 디메틸 23.2질량부, 세바스산 디메틸 217질량부와 촉매로서 디부틸 주석 옥사이드 0.3질량부를 넣은 후, 감압 조작에 의해 용기 내의 공기를 질소 가스에 의해 불활성 분위기로 하고, 기계 교반으로 180℃에서 5시간 교반을 행했다. 그 후, 감압하에서 220℃까지 서서히 승온하여 4시간 교반하고, 반응을 정지시켜, 결정성 폴리에스테르 수지(2) 220질량부를 합성했다.

<156> 겔투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 분자량 측정(폴리스티렌 환산)의 결과, 얻어진 결정성 폴리에스테르 수지(2)의 중량 평균 분자량(Mw)은 13000이며, 수평균 분자량(Mn)은 8500이었다.

<157> 또한, 결정성 폴리에스테르 수지의 용점(Tm)을 상기의 측정 방법에 의해, 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정한 바, 명확한 피크를 가지며, 피크 톱의 온도는 70℃이고, KOH에 의해 구해지는 산가는

3.2meq/mg-KOH이었다.

- <158> 비결정성 폴리에스테르 수지 분산액(1)의 제조
- <159> 가열 건조한 2구 플라스크에 폴리옥시에틸렌(2,0)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 35몰부와, 폴리옥시프로필렌(2,2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 63몰부와, 테레프탈산 79몰부와, n-도데센일숙신산 12몰부와, 트리멜리트산 10몰부와, 이들의 산성분(테레프탈산, n-도데센일숙신산, 트리멜리트산)에 대하여 0.05몰부의 디부틸 주석 옥시드를 넣고, 용기 내에 질소 가스를 도입하여 불활성 분위기로 유지하여 승온한 후, 150~230℃에서 약 12시간 공축중합 반응시키고, 그 후 210~250℃에서 서서히 감압하여, 비결정성 폴리에스테르 수지(1)를 합성했다.
- <160> 겔투과 크로마토그래피에 의한 분자량 측정(폴리스티렌 환산)의 결과, 얻어진 비결정성 폴리에스테르 수지(1)의 중량 평균 분자량(Mw)은 15400이며, 수평균 분자량(Mn)은 6900이었다.
- <161> 또한, 비결정성 폴리에스테르 수지의 DSC 스펙트럼을, 상기의 용점 측정과 동일한 방법으로, 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정할 바, 명확한 피크를 나타내지 않고, 계단상의 흡열량 변화가 관찰되었다. 계단상의 흡열량 변화의 중간점을 잡은 유리 전이는 65℃이었다.
- <162> 비결정성 폴리에스테르 수지(1) 150질량부를 증류수 850질량부 중에 넣고, 계면활성제로서 도데실벤젠술포산 나트륨 20질량부를 가하여, 99℃로 가열하면서 호모지나이저(IKA 재팬사제, 울트라타락스)로 혼합 교반하여, 비결정성 폴리에스테르 수지 미립자 분산액(1)을 얻었다.
- <163> 또한, 이 비결정성 폴리에스테르 수지(1)의 KOH에 의해 구해지는 산가는 7meq/mg-KOH이었다.
- <164> (착색제 분산액(1)의 제조)
- <165> · 카본 블랙(R330, 카보타사제) 45질량부
- <166> · 이온성 계면활성제 : 네오겐 SC(다이이치 코교 세이야쿠사제) 5질량부
- <167> · 이온 교환수 200질량부
- <168> 이상을 혼합 용해하여, 호모지나이저(IKA, 울트라타락스)에 의해 10분간 분산하고, 계속하여 초음파 분산기를 사용하여, 28KHz의 초음파를 10분간 조사하여, 중심 입경 92nm의 착색제 분산액(1)을 얻었다.
- <169> (자성 금속 미립자 분산액(1)의 제조)
- <170> 결정성 폴리에스테르 수지(1) 50질량부를 아세트산 에틸 25질량부에 용해하고, 계속하여 IPA 15질량부를 이것에 첨가하고, 45℃하, 순수 100질량부에 용해한 용액에 첨가하고, 10% 암모니아 수용액 15질량부를 더 첨가한 후, 이것에 중심 입경 90nm의 페라이트 입자 MTS010(토다 코교사제) 100질량부를 첨가하고, 4매의 경사 패들을 사용하여 교반 혼합했다. 계속하여, 교반하면서 이것에 45℃로 유지한 증류수를 10g/m의 속도로 첨가하여, 페라이트 표면을 결정성 폴리에스테르 수지(1)로 피복했다. 육안으로 유화를 확인한 후, 30분 교반하면서, 이것에 네오겐 SC(직쇄 알킬벤젠술포산 나트륨)(다이이치 코교 세이야쿠사제) 5질량%를 넣고, 45℃하, 30분 더 교반하여, 표면에 그 계면활성제를 흡착시켰다. 그 후, 그 유화액을 감압(-700mmHg)하에서 60분 감압 증류하여, 용제분을 제거하고, 자성 금속 미립자 분산액(1)을 얻었다. 이때의 자성 금속 미립자의 마이크로 트랙에서 측정한 입도(D50)는 104nm이었다. 또한, KOH에 의해 구해지는 산가는 3.3meq/mg-KOH이었다.
- <171> 이 자성 금속 입자 분산액(1)의 일부를 유리판에 펼치고, 25℃에서 건조시켜, 입자를 단면 관찰한 바, 자성 금속 입자에 수지가 피복하고 있음이 확인되었다.
- <172> (자성 금속 미립자 분산액(2)의 제조)
- <173> 결정성 폴리에스테르 수지(1)의 사용량을 10질량부로, 아세트산 에틸의 사용량을 5질량부로, IPA의 사용량을 3질량부로 변경한 이외는, 자성 금속 미립자 분산액(1)의 제조와 동일한 방법으로 자성 금속 미립자 분산액(2)을 얻었다. 이때의 자성 금속 미립자의 마이크로 트랙에서 측정한 입도(D50)는 94nm이었다. 또한, KOH에 의해 구해지는 산가는 3.4meq/mg-KOH이었다.
- <174> 이 자성 금속 입자 분산액(2)의 일부를 유리판에 펼치고, 25℃에서 건조시켜, 입자를 단면 관찰한 바, 자성 금속 입자에 수지가 피복하고 있음이 확인되었다.
- <175> (자성 금속 미립자 분산액(3)의 제조)
- <176> 결정성 폴리에스테르 수지(1)를 결정성 폴리에스테르 수지(2)로 변경한 이외는, 자성 금속 미립자 분산액(1)의

제조와 동일한 방법으로 자성 금속 미립자 분산액(3)을 얻었다. 이때의 자성 금속 미립자의 마이크로 트랙에서 측정된 입도(D50)는 106nm이었다. 또한, KOH에 의해 구해지는 산가는 1.9meq/mg-KOH이었다.

- <177> 이 자성 금속 입자 분산액(3)의 일부를 유리판에 펼치고, 25℃에서 건조시켜, 입자를 단면 관찰한 바, 자성 금속 입자에 수지가 피복하고 있음이 확인되었다.
- <178> (자성 금속 미립자 분산액(4)의 제조)
- <179> 결정성 폴리에스테르 수지(1)의 사용량을 8질량부로 변경한 이외는, 자성 금속 미립자 분산액(1)의 제조와 동일한 방법으로 자성 금속 미립자 분산액(4)을 얻었다. 이때의 자성 금속 미립자의 마이크로 트랙에서 측정된 입도(D50)는 91nm이었다. 또한, KOH에 의해 구해지는 산가는 0.5meq/mg-KOH이었다.
- <180> 이 자성 금속 입자 분산액(4)의 일부를 유리판에 펼치고, 25℃에서 건조시켜, 입자를 단면 관찰한 바, 자성 금속 입자의 노출이 보여, 수지가 피복하고 있는 자성 금속 미립자에 피복되어 있음이 확인되었다.
- <181> (이형제 분산액(1)의 제조)
- <182> · 폴리에틸렌 왁스 : PW500(mp 85℃, 점도 5.2mPa · s(180℃),
- <183> 토요 페트로라이트사제) 45질량부
- <184> · 양이온성 계면활성제 : 네오겐 RK(다이이치 코교 세이야쿠사제) 5질량부
- <185> · 이온 교환수 200질량부
- <186> 이상을 95℃로 가열하여, IKA제 울트라터락스 T50으로 충분히 분산한 후, 압력 토출형 골린 호모지나이저(Gaulin homogenizer)로 분산 처리하여, 중심 직경 200nm 고형 분량 25%의 이형제 분산액(1)을 얻었다.
- <187> (토너 1의 제조)
- <188> · 비결정성 폴리에스테르 수지 미립자 분산액(1) 80질량부
- <189> · 자성 금속 미립자 분산액(1) 12.5질량부
- <190> · 이형제 분산액(1) 20질량부
- <191> · 폴리염화알루미늄 0.41질량부
- <192> 이상을 환형 스테인리스제 플라스크 중에서 울트라터락스 T50으로 충분히 혼합·분산하였다.
- <193> 계속하여, 이것에 폴리염화알루미늄 0.36질량부를 가하고, 울트라터락스로 분산 조작을 계속했다. 가열용 오일 배스에서 플라스크를 교반하면서 47℃까지 가열했다. 50℃에서 60분 유지한 후, 여기에 수지 분산액을 천천히 31질량부 추가했다.
- <194> 그 후, 0.5mol/L의 수산화나트륨 수용액으로 계내의 pH를 5.4로 한 후, 스테인리스제 플라스크를 밀폐하고, 자력 실(seal)을 사용하여 교반을 계속하면서 96℃까지 가열하여, 5시간 유지했다.
- <195> 반응 종료 후, 20℃/분으로 3분 30초 동안 26℃로 냉각하고, 여과, 이온 교환수로 충분히 세정한 후, 누체식 흡인 여과에 의해 고액 분리를 실시했다. 이것을 또한 40℃의 이온 교환수 3L로 재분산하고, 15분 300rpm으로 교반·세정했다.
- <196> 이것을 5회 더 반복하여, 여과액의 pH가 6.99, 전기 전도도 9.4μS/cm, 표면장력이 71.1Nm으로 되었을 때, 누체식 흡인 여과에 의해 No5A 여과지를 사용하여 고액 분리를 행했다. 그 다음에, 진공 건조를 12시간 계속하여, 토너 입자를 얻었다.
- <197> 이때의 입경을 콜터 카운터로 측정한 바, 체적 평균 직경(D50)은 5.6μm, 체적 평균 입도 분포 지표(GSDv)는 1.20이었다. 또한, 루페스에 의한 형상 관찰에서 구한 입자의 형상계수(SF1)는 128.9이며 감자 형상임이 관찰되었다. 또한, 토너 입자의 시차 열분석으로 구해지는 흡열 피크의 극대값은 84℃이며, 그 흡열 피크의 면적으로부터 구한 이형제의 함유량은 16질량%이었다.
- <198> 얻어진 토너 입자 100질량부에 대하여, 2질량부의 소수성 실리카(TS720, 카봇사제)를 첨가하고, 샘플 밀로 블렌드하여 토너 1을 얻었다.
- <199> (토너 2의 제조)

- <200> 자성 금속 미립자 분산액(1) 대신에, 자성 금속 미립자 분산액(2)을 사용한 이외는, 토너 1의 제조와 동일한 방법으로 토너 2를 얻었다. 여기서, 토너 2의 소수성 실리카를 블렌드하기 전의 체적 평균 직경(D50)이 $5.4\mu\text{m}$, 체적 평균 입도 분포 지표(GSDv)는 1.24이었다. 또한, 루쥬스에 의한 형상 관찰에서 구한 입자의 형상계수(SF1)는 135.2이며 감자 형상임이 관찰되었다. 또한, 토너 입자의 시차 열분석으로 구해지는 흡열 피크의 극대 값은 69°C 이며, 그 흡열 피크의 면적으로부터 구한 이형제의 함유량은 19질량%이었다.
- <201> (토너 3의 제조)
- <202> 자성 금속 미립자 분산액(1) 대신에, 자성 금속 미립자 분산액(3)을 사용한 이외는, 토너 1의 제조와 동일한 방법으로 토너 3을 얻었다. 여기서, 토너 3의 소수성 실리카를 블렌드하기 전의 체적 평균 직경(D50)이 $5.5\mu\text{m}$, 체적 평균 입도 분포 지표(GSDv)는 1.22이었다. 또한, 루쥬스에 의한 형상 관찰에서 구한 입자의 형상계수(SF1)는 130.8이며 감자 형상임이 관찰되었다. 또한, 토너 입자의 시차 열분석으로 구해지는 흡열 피크의 극대 값은 69°C 이며, 그 흡열 피크의 면적으로부터 구한 이형제의 함유량은 14질량%이었다.
- <203> (토너 4의 제조)
- <204> 자성 금속 미립자 분산액(1) 대신에, 자성 금속 미립자 분산액(4)을 사용한 이외는, 토너 1의 제조와 동일한 방법으로 토너 4를 얻었다. 여기서, 토너 4의 소수성 실리카를 블렌드하기 전의 체적 평균 직경(D50)이 $5.3\mu\text{m}$, 체적 평균 입도 분포 지표(GSDv)는 1.22이었다. 또한, 루쥬스에 의한 형상 관찰에서 구한 입자의 형상계수(SF1)는 130.8이며 감자 형상임이 관찰되었다. 또한, 토너 입자의 시차 열분석으로 구해지는 흡열 피크의 극대 값은 70°C 이며, 그 흡열 피크의 면적으로부터 구한 이형제의 함유량은 16질량%이었다.
- <205> (실시에 1)
- <206> 토너 1을 사용하여, Able3300 개조기(후지 제록스사제)로 토너 피복량 $4.5\text{g}/\text{m}^2$ 로 조정하여 화상을 나타낸 후, 도 2에 나타낸 고속·저압·저전력 타입의 정착기를 사용하여, Nip 6.5mm 하, 정착 속도 350mm/sec로 정착했다.
- <207> 얻어진 화상을 평가한 바, 이 화상의 흑색도는 양호하고, 토너의 비산, 흐림도 없이 양호한 대전성을 나타내는 것이 확인되었다. 또한, 정착 화상을 둘로 접었다 재차 폈을 때의 화상 결손의 유무를 확인한 바, 결손은 확인되지 않았다.
- <208> 또한, 정착기의 박리성은 양호하여, 아무런 저항 없이 박리하고 있음이 확인되었으며, 오프셋도 전혀 발생하지 않았다. 또한, 정착 화상을 둘로 접었다 재차 폈을 때의 화상 결손도 관찰되지 않았다.
- <209> (실시에 2)
- <210> 토너 2를 사용하여, Able3300 개조기(후지 제록스사제)로 토너 피복량 $4.5\text{g}/\text{m}^2$ 로 조정하여 화상을 나타낸 후, 도 2에 나타낸 고속·저압·저전력 타입의 정착기를 사용하여, Nip 6.5mm 하, 정착 속도 350mm/sec로 정착했다.
- <211> 얻어진 화상을 평가한 바, 이 화상의 흑색도는 양호하여, 정세한 화상이 얻어졌다. 또한, 토너의 비산, 흐림도 없이 양호한 대전성을 나타내는 것이 확인되었다.
- <212> 또한, 정착기의 박리성은 양호하여, 아무런 저항 없이 박리하고 있음이 확인되었으며, 오프셋도 전혀 발생하지 않았다. 또한, 정착 화상을 둘로 접었다 재차 폈을 때의 화상 결손도 관찰되지 않았다.
- <213> (실시에 3)
- <214> 토너 3을 사용하여, Able3300 개조기(후지 제록스사제)로 토너 피복량 $4.5\text{g}/\text{m}^2$ 로 조정하여 화상을 나타낸 후, 도 2에 나타낸 고속·저압·저전력 타입의 정착기를 사용하여, Nip 6.5mm 하, 정착 속도 350mm/sec로 정착했다.
- <215> 얻어진 화상을 평가한 바, 이 화상의 흑색도는 양호하여, 정세한 화상이 얻어졌다. 또한, 토너의 흐림이나 비산도 관찰되지 않고, 양호한 대전성을 나타내는 것이 확인되었다.
- <216> 또한, 정착기의 박리성은 양호하여, 아무런 저항 없이 박리하고 있음이 확인되었으며, 오프셋도 전혀 발생하지 않았다. 또한, 정착 화상을 둘로 접었다 재차 폈을 때의 화상 결손도 관찰되지 않았다.
- <217> (비교예 1)
- <218> 토너 4를 사용하여, Able3300 개조기(후지 제록스사제)로 토너 피복량 $4.5\text{g}/\text{m}^2$ 로 조정하여 화상을 나타낸 후,

도 2에 나타난 고속·저압·저전력 타입의 정착기를 사용하여, Nip 6.5mm 하, 정착 속도 350mm/sec로 정착했다.

- <219> 얻어진 화상을 평가한 바, 이 화상의 흑색도는 약간 불그스레함이 보여 정세성을 떨어뜨렸다. 또한, 토너의 흐림이나 비산도 관찰되었다.
- <220> 또한, 정착기의 박리성은 양호하여, 아무런 저항 없이 박리하고 있음이 확인되었으며, 오프셋도 전혀 발생하지 않았지만, 정착 화상을 둘로 접었다 재차 뿔 때의 현저한 화상 결손이 관찰되었다. 또한, 화상이 나타날 때에 토너의 비산, 흐림도 보이지 않았다.
- <221> 이들 실시예로부터, 특정한 자성 금속 미립자를 사용한 토너는 색조가 양호하고 흑색도가 높으며, 대전성이 뛰어난 것임이 밝혀졌다.
- <222> 또한, 실시예에 나타난 토너는 비산도 없이 정세한 화상이 얻어지며, 또한 오일리스 정착에 있어 박리성의 온도에 의한 편차가 없고, 정착 시트에서의 정착 상 부착성, 피정착 시트의 박리성, 내HOT성(핫오프셋성)이라는 정착 특성이 뛰어나다는 것도 밝혀졌다.
- <223> 본 발명은 자성 금속 미립자를 포함하는 토너로서, 색조가 양호하고 흑색도가 높으며, 고속 프로세스에서도 화상의 굵힘 내성이 뛰어난 정전하 현상용 토너 및 그 제조 방법, 및 그 정전하 현상용 토너를 사용하는 화상 형성 방법을 제공할 수 있다.
- <224> 이하에, 본 발명의 구체적인 태양을 나타낸다.
- <225> <1> 비결정성 폴리에스테르 수지, 이형제, 및 자성 금속 미립자를 포함하고, 또한 그 자성 금속 미립자가 결정성 폴리에스테르 수지를 주성분으로 하는 수지로 피복되어 있는 것을 특징으로 하는 정전하 현상용 토너이다.
- <226> <2> 상기 결정성 폴리에스테르 수지의 용점이 60~90℃이며, 그 결정성 폴리에스테르 수지의 함유량이 토너를 구성하는 결착 수지 총량에 대하여 5~30질량%인 것을 특징으로 하는 <1>에 기재된 정전하 현상용 토너이다.
- <227> <3> 상기 결정성 폴리에스테르 수지의 용점으로부터 60℃ 이하의 온도로 15℃/분 이상의 속도로 냉각하는 것을 특징으로 하는 <1> 또는 <2>에 기재된 정전하 현상용 토너이다.
- <228> <4> 상기 자성 금속 미립자의 직경이 50~250nm인 것을 특징으로 하는 <1>~<3>의 어느 하나에 기재된 정전하 현상용 토너이다.
- <229> <5> 상기 자성 금속 미립자의 함유량이 5~50질량%인 것을 특징으로 하는 <1>~<4>의 어느 하나에 기재된 정전하 현상용 토너이다.
- <230> <6> 형상계수(SF1)가 110~140인 것을 특징으로 하는 <1>~<5>의 어느 하나에 기재된 정전하 현상용 토너이다.
- <231> <7> 체적 평균 입도 분포 지표(GSDv)가 1.3 이하인 것을 특징으로 하는 <1>~<6>의 어느 하나에 기재된 정전하 현상용 토너이다.
- <232> <8> 상기 이형제의 180℃에서의 점도가 15mPa·s 이하이고, 또한 상기 토너의 시차 열분석으로 구해지는 흡열 피크의 극대값이 70~120℃이며, 그 흡열 피크의 면적으로부터 구한 이형제의 함유량이 5~30질량%인 것을 특징으로 하는 <1>~<7>의 어느 하나에 기재된 정전하 현상용 토너이다.
- <233> <9> 상 담지체 표면을 균일하게 대전하는 대전 공정과, 균일하게 대전된 상기 상 담지체 표면에 화상 정보에 따른 정전잠상을 형성하는 정전잠상 형성 공정과, 상기 상 담지체 표면에 형성된 상기 정전잠상을, 토너를 포함하는 현상제에 의해 현상하여 토너상을 얻는 현상 공정과, 상기 토너상을 기록 매체 표면에 정착하는 정착 공정을 포함하는 화상 형성 방법으로서, 상기 토너가 <1>~<8>의 어느 하나에 기재된 정전하 현상용 토너인 것을 특징으로 하는 화상 형성 방법이다.
- <234> <10> <1>~<8>의 어느 하나에 기재된 정전하 현상용 토너의 제조 방법으로서, 적어도 1μm 이하의 수지 미립자를 분산한 수지 미립자 분산액, 결정성 폴리에스테르 수지로 피복된 자성 금속 미립자를 분산한 자성 금속 미립자 분산액, 및 이형제 미립자를 분산한 이형제 미립자 분산액을 혼합하여, 수지 미립자, 결정성 폴리에스테르 수지로 피복된 자성 금속 미립자 및 이형제 미립자의 응집 입자를 형성하는 응집 공정과, 그 응집 입자를 수지 미립자의 유리 전이점 이상의 온도로 가열하여, 융합·합일하는 융합·합일 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 정전하 현상용 토너의 제조 방법이다.
- <235> <11> 상기 융합·합일 공정에서 융합·합일한 응집 입자를 15℃/분 이상의 속도로, 60℃까지 냉각하는 냉각 공

정을 더 갖는 것을 특징으로 하는 <10>에 기재된 정전하 현상용 토너의 제조 방법이다.

<236>

<12> <1>~<8>의 어느 하나에 기재된 정전하 현상용 토너의 제조 방법으로서, 결정성 폴리에스테르 수지를 용매에 용해하고, 또한 그 수지의 용점 이상, 그 용매의 비점 이하의 온도에서 교반 전단을 걸면서 음이온성 계면활성제 존재하, 그 자성 금속 미립자를 첨가, 그 결정성 폴리에스테르 수지로 피복한 후, 이것과 당량 이상의 물을 첨가하여 그 자성 금속 미립자 유화 분산액을 얻는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 정전하 현상용 토너의 제조 방법이다.

발명의 효과

<237>

본 발명은 자성 금속 미립자를 포함하는 토너로서, 색조가 양호하고 흑색도가 높으며, 고속 프로세스에서도 화상의 굽힘 내성이 뛰어난 정전하 현상용 토너 및 그 제조 방법, 및 그 정전하 현상용 토너를 이용한 화상 형성 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1>

도 1은 본 발명의 화상 형성 장치의 일례를 나타낸 개략도.

<2>

도 2는 본 발명의 화상 형성 장치에 적용되는 정착 장치의 일례를 나타낸 개략도.

<3>

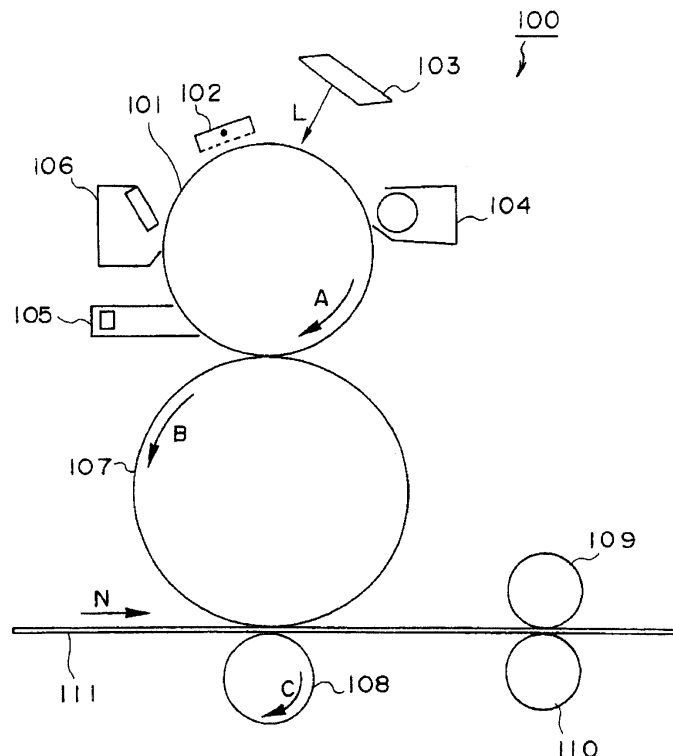
도면의 주요 부호에 대한 설명

<4>

1...가열 정착 롤, 2...엔들리스 벨트(내열 벨트), 3...이형제 도포 장치, 11...할로겐 램프, 12...중공 롤, 13...하지층(내열성 탄성체층), 14...톱코트, 21, 22, 23...지지 롤, 15...온도 센서, 25...압력 롤, 26...압축 코일 스프링, 31...이형제용 용기, 100...화상 형성 장치, 101...상 담지체, 102...대전기, 103...기입 장치, 104...현상기, 105...제전 램프, 106...클리닝 장치, 107...중간 전사체, 108...전사 롤, P...용지

도면

도면1



도면2

