



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. G03G 9/08 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년12월07일 10-0652847 2006년11월24일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2004-0089712 2004년11월05일 2004년11월05일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2005-0043694 2005년05월11일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장      JP-P-2003-00377289      2003년11월06일      일본(JP)

(73) 특허권자      캐논 가부시끼가이샤  
                         일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고

(72) 발명자      하시모또,아끼라  
                         일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤  
                         내

호따,요지로  
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤  
내

이다,와카시  
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤  
내

하야미,가즈히코  
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤  
내

이찌까와,야스히로  
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤  
내

다니까와,히로히데  
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤  
내

(74) 대리인      장수길  
                         주성민  
                         구영창

심사관 : 서상용

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 컬러 토너 및 이성분계 현상제

(57) 요약

본 발명은 정착성이 우수하고, 착색력, 혼색성, 현상성, 내구성 및 환경 안정성도 양호하며, 전사 효율, 계조성이 우수하고, 높은 정채성(definition)을 만족시킨 화상을 안정적으로 형성할 수 있는 토너에 관한 것이다. 구체적으로는 결착 수지, 착색제 및 왁스를 적어도 함유하는 컬러 토너로서, 23 ℃에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 상기 토너를 분산시켜 1 분간 추출하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도가 0.080 내지 0.500 mg/cm<sup>3</sup>의 범위이고, 3 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 입자의 평균 원형도가 0.925 내지 0.965이며, 상기 왁스의 함유량이 결착 수지 100 질량부 당 1 내지 15 질량부인 컬러 토너에 관한 것이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

결착 수지, 착색제 및 왁스를 적어도 함유하는 컬러 토너로서,

상기 토너를 23 ℃에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 분산시키고 1 분간 추출 처리하여 얻어지는 추출액에서의 왁스 농도 C[01]이 0.080 내지 0.500 mg/cm<sup>3</sup>의 범위이고,

상기 토너의 3 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 입자의 평균 원형도가 0.925 내지 0.965이며,

상기 왁스의 함유량이 결착 수지 100 질량부 당 1 내지 15 질량부인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 토너를 23 ℃, 50 % 상대습도(RH)의 환경하에 24 시간 방치하였을 때 하기 식으로 구한 토너의 응집도를 A(%),

상기 토너에 50 ℃, 12 % RH의 환경하에서 1.56 kPa의 하중을 24 시간 가하고, 그 후 하중을 제거하여 23 ℃, 50 % RH의 환경하에 24 시간 방치하였을 때 하기 식으로 구한 응집도를 B(%라 하였을 때,

B/A≤2.0의 관계를 만족시키는 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

$$\text{응집도}(\%) = \{(1.0 \times a + 0.6 \times b + 0.2 \times c) / 5.0\} \times 100$$

(상기 식에 있어서, a: 구멍 크기 150 μm의 체 위에 남은 토너 질량, b: 구멍 크기 75 μm의 체 위에 남은 토너 질량, c: 구멍 크기 38 μm의 체 위에 남은 토너 질량을 나타낸다.)

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 토너를 23 ℃에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 분산시키고 1 분간 추출 처리하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도(mg/cm<sup>3</sup>)를 C[01],

상기 토너를 23 ℃에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 분산시키고 20 분간 추출 처리하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도(mg/cm<sup>3</sup>)를 C[20],

상기 토너를 23 ℃에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 분산시키고 90 분간 추출 처리하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도(mg/cm<sup>3</sup>)를 C[90],

상기 토너를 23 ℃에서 톨루엔 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 분산시키고 12 시간 추출 처리하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도(mg/cm<sup>3</sup>)를 D라 하였을 때,

하기 (i) 내지 (iii)의 관계를 만족시키는 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

(i)  $C[01] \geq D \times 0.2$

(ii)  $C[01] \geq C[20] \times 0.6$

(iii)  $C[20] \geq C[90] \times 0.8$

#### 청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 토너의 시차 주사 열량(DSC) 측정에서의 흡열 곡선에 있어서, 온도 30 내지 200 ℃의 범위에 1개 또는 복수개의 흡열 피크를 가지고, 상기 흡열 피크 중 최대 흡열 피크의 피크 온도가 60 내지 105 ℃의 범위인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

#### 청구항 5.

청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제4항에 있어서, 상기 최대 흡열 피크의 피크 온도가 70 내지 90 ℃의 범위인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

#### 청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 왁스가 지방족 탄화수소계 왁스인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

#### 청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 왁스가 파라핀 왁스인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

#### 청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 결합 수지가 적어도 폴리에스테르 단위를 갖는 수지인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

#### 청구항 9.

제1항에 있어서, 방향족 카르복실산의 금속 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

**청구항 10.**

청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서, 상기 토너의 3  $\mu\text{m}$  이상의 원 상당 직경을 갖는 입자의 평균 원형도가 0.930 내지 0.965인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

**청구항 11.**

제1항에 있어서, 상기 토너의 중량 평균 입경(D4)이 4 내지 9  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

**청구항 12.**

제1항에 있어서, 상기 토너의 온도 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서의 저장 탄성률(G'80)이  $1 \times 10^5$  내지  $1 \times 10^8$ (Pa)의 범위인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

**청구항 13.**

제1항에 있어서, 상기 토너의 온도 160  $^{\circ}\text{C}$ 에서의 저장 탄성률(G'160)이 10 내지  $1 \times 10^4$ (Pa)의 범위인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

**청구항 14.**

제1항에 있어서, 상기 토너의 온도 120 내지 150  $^{\circ}\text{C}$  사이의 임의 온도에서의 저장 탄성률(G')와 손실 탄성률(G'')와의 비(G''/G'=tan $\delta$ )의 값이 항상 0.5 내지 5.0의 범위인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

**청구항 15.**

청구항 15은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서, 상기 토너의 온도 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서의 저장 탄성률(G'80)이  $1 \times 10^5$  내지  $1 \times 10^8$ (Pa)의 범위이고,

상기 토너의 온도 160  $^{\circ}\text{C}$ 에서의 저장 탄성률(G'160)이 10 내지  $1 \times 10^4$ (Pa)의 범위이고,

상기 토너의 온도 120 내지 150  $^{\circ}\text{C}$  사이의 임의 온도에서의 저장 탄성률(G')와 손실 탄성률(G'')와의 비(G''/G'=tan $\delta$ )의 값이 항상 0.5 내지 5.0의 범위인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

**청구항 16.**

토너와 자성 캐리어를 적어도 함유하는 이성분계 현상제로서,

상기 토너는 결착 수지, 착색제 및 왁스를 적어도 함유하는 컬러 토너로서,

상기 토너를 23  $^{\circ}\text{C}$ 에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 분산시키고 1 분간 추출 처리하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도 C[01]이 0.080 내지 0.500 mg/cm<sup>3</sup>의 범위이고,

상기 토너의 3  $\mu\text{m}$  이상의 원 상당 직경을 갖는 입자의 평균 원형도가 0.925 내지 0.965이고,

상기 왁스의 함유량이 결착 수지 100 질량부 당 1 내지 15 질량부이고,

상기 자성 캐리어는 표면이 수지로 코팅되어 있는 수지 코팅 캐리어인 것을 특징으로 하는 이성분계 현상제.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전자 사진법, 정전 기록법, 정전 인쇄법 및 토너 젯법과 같은 화상 형성 방법에 이용되는 컬러 토너, 특히 오일리스(oilless) 정착(定着)에 적합한 컬러 토너, 및 상기 컬러 토너를 포함하는 이성분계 현상제에 관한 것이다.

최근 복사기나 레이저 빔 프린터를 비롯한 전자 사진 방식의 화상 형성 장치는 공간 절약, 에너지 절약 등의 요구로부터 소형, 경량, 고속, 고화질, 고신뢰성이 엄격하게 요구되어 오고 있고, 화상 형성 장치는 여러가지 점에서 보다 단순한 요소로 구성되고 있다. 그 결과, 토너에 요구되는 성능은 보다 고도화되고, 토너의 성능 향상을 달성할 수 없으면, 보다 뛰어난 화상 형성 장치가 성립되지 않았다. 또한, 최근 다양한 필요성에 따라서 풀 컬러 화상 출력에 대한 수요도 급증하고 있으며, 한층 더 고화질, 고해상도 등이 요망되고 있다.

통상의 풀 컬러 복사기에 탑재되는 컬러 토너는 색 재현성의 향상이나 OHP 화상의 투명성이 중요하고, 샤프 멜트(sharp melt)이면서 저분자량인 폴리에스테르 수지 등을 결착 수지로서 사용하여, 정착 공정에서 각 색의 컬러 토너가 충분히 혼색되도록 설계되어 있다. 그러나, 이러한 샤프 멜트성을 갖는 수지는 자기 응집력이 약하여, 정착 롤러 등에 용융된 토너가 부착되는 고온 오프셋 현상이 생긴다고 하는 문제가 있다. 따라서, 종래부터 고온 오프셋 현상의 방지를 목적으로 정착 롤러에 실리콘 오일 등을 균일하게 도포하는 것이 행해져 왔지만, 이와 같은 구성으로 얻어진 화상은, 그의 표면에 여분의 실리콘 오일 등이 부착되기 때문에, 특히 OHP 화상에 있어서 사용자가 사용할 때, 불쾌감을 발생시켜 바람직하지 않다.

한편, 시장에서 널리 사용되고 있는 단색 복사기, 단색 프린터용의 흑 토너에 대해서는 오프셋 방지를 위해 왁스가 함유되어, 정착 롤러에의 실리콘 오일의 도포가 불필요한 것이 대부분이다. 최근 풀 컬러용의 토너에 있어서도, 왁스를 토너에 함유시키는 것이 시도되고 있지만, 상술한 바와 같이 풀 컬러용 토너는 일반적으로 폴리에스테르 수지로 구성되어 있기 때문에, 왁스와의 상용성이 나쁘고, 그 결과 왁스의 분산 불량이 발생하여 정착 성능이 충분하지 않을 뿐 아니라, 토너의 현상성, 내구성, 보존 안정성 등에 여러가지 문제가 생긴다.

이러한 왁스의 폴리에스테르 수지에의 분산 불량이라는 문제에 대하여, 여러가지 제안이 되어 있다.

예를 들면, 일본 특허 공개 (평)11-352720호 공보에서는 비닐계 공중합체를 형성하기 위한 비닐계 단량체, 폴리에스테르 수지를 형성하기 위한 산 및 알코올 성분, 및 왁스를 포함하는 혼합물로부터 혼성 수지를 합성함으로써, 결착 수지 중에서의 왁스의 분산성을 개량한 토너가 제안되어 있다.

또한, 일본 특허 공개 2003-76066호 공보에서는 스티렌, 질소 함유 비닐 단량체 및 (메트)아크릴산계 단량체를 포함하는 공중합체를 폴리에스테르에 그래프팅한 왁스 분산제, 탄화수소계 왁스, 혼성 수지를 적어도 함유하는, 왁스의 분산성이 양호하고, 혼색성과 투과성이 우수하며 높은 광택(gloss)을 만족시키는 토너도 제안되어 있다.

또한, 일본 특허 공개 2003-76056호 공보에서는 분자량 5000 내지 70000의 영역에 주 피크를 가지고, Mw/Mn이 100 이상이면서 집속 이온 빔(FIB; focused ion beam)에 의한 토너의 단면 관찰에 있어서, 왁스를 포함하는 분산 입경 0.001 내지 4  $\mu\text{m}$ 의 일차 분산 입자가 0.01 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 도메인을 형성하는 것을 확인할 수 있는 토너가 제안되어 있다.

또한, 일본 특허 공개 2003-76065호 공보에서는 토너의 평균 원형도가 0.92 내지 0.96이고, 메탄올 소수화도에서의 강하 개시점이 35 내지 60 체적%이고, 분산 입경이 0.005 내지 4  $\mu\text{m}$ 인 왁스를 포함하는 일차 분산 입자가, 0.01 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 도메인을 형성하는 토너가 제안되어 있다.

또한, 일본 특허 제3225889호의 특허 공보에는, 용제에 용해된 폴리에스테르 수지의 용액에 미립자화된 왁스의 슬러리 및 안료 슬러리를 혼합하여 이것을 물 속에서 조립하고, 그 후에 용제를 상온에서 증류 제거함으로써, 왁스를 0.1 내지 40 질량% 함유하고, 토너 표면에 노출되는 왁스의 존재 비율을 1 내지 10 질량%로 한, 왁스의 형상이 박편상이고, 왁스의 수평균 분산 직경을 0.1 내지 2  $\mu\text{m}$ 로 한 토너가 제안되어 있다.

그러나, 이들 왁스 분산이 개량된 토너라 해도, 아직 왁스 분산의 최적화는 충분하다고 할 수 없다. 왁스가 더욱 미세화, 균일화되도록, 즉 왁스의 적어도 일부를 분자 수준으로 결착 수지 중에 균일하게 분산시킨 상태로 만듦으로써, 보다 한층 저온 정착성, 내고온 오프셋성 등의 정착 성능이 개선된 토너가 요구되고 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

#### <발명의 요약>

본 발명은 높은 정착성을 만족시킨 화상을 안정적으로 형성할 수 있는 컬러 토너를 제공하고, 상기 컬러 토너를 포함하는 이성분계 현상제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

보다 구체적으로는 우수한 저온 정착성이나 내고온 오프셋성이 발현될 뿐 아니라, 현상성, 내구성 및 환경 안정성이 양호한 컬러 토너를 제공하고, 상기 컬러 토너를 포함하는 이성분계 현상제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 높은 착색력을 가지고, 혼색성, 전사 효율, 계조성이 우수한 컬러 토너를 제공하고, 상기 컬러 토너를 포함하는 이성분계 현상제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 발명의 구성

#### <발명의 상세한 설명>

본 발명자들은 예의 연구한 결과, 토너 중 왁스의 분산 정도와, 토너를 n-헥산에 분산시켰을 때의 토너로부터 n-헥산으로의 왁스의 용출 속도 사이에는 상관이 있고, 즉 토너 중에 존재하는 왁스 입자나 왁스 도메인의 존재량이 적고, 결착 수지 중에 왁스의 적어도 일부가 분자 수준으로 균일하게 분산되어 있는 경우에, 토너로부터 n-헥산으로의 왁스의 용출 속도가 빨라지는 것을 발견하여 본 발명에 이르렀다.

즉, 본 발명은 이하와 같다.

(1) 결착 수지, 착색제 및 왁스를 적어도 함유하는 컬러 토너로서,

상기 토너를 23  $^{\circ}\text{C}$ 에서 n-헥산 중에 15  $\text{mg}/\text{cm}^3$ 의 농도로 분산시키고 1 분간 추출 처리하여 얻어지는 추출액에서의 왁스 농도 C[01]이 0.080 내지 0.500  $\text{mg}/\text{cm}^3$ 의 범위이고,

상기 토너의 3  $\mu\text{m}$  이상의 원 상당 직경을 갖는 입자의 평균 원형도가 0.925 내지 0.965이고,

상기 왁스의 함유량이 결착 수지 100 질량부 당 1 내지 10 질량부인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

(2) (1)에 있어서, 상기 토너를 23  $^{\circ}\text{C}$ , 50 % RH의 환경하에 24 시간 방치하였을 때의 토너의 응집도를 A(%), 상기 토너에 50  $^{\circ}\text{C}$ , 12 % RH의 환경하에서 1.56 kPa의 하중을 24 시간 가하고, 그 후 하중을 제거하여 23  $^{\circ}\text{C}$ , 50 % RH의 환경하에 24 시간 방치하였을 때의 응집도를 B(%라 하였을 때,  $B/A \leq 2.0$ 의 관계를 만족시키는 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

(3) (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 토너를 23 °C에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 분산시키고 1 분간 추출 처리하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도(mg/cm<sup>3</sup>)를 C[01], 상기 토너를 23 °C에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 분산시키고 20 분간 추출 처리하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도(mg/cm<sup>3</sup>)를 C[20], 상기 토너를 23 °C에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 분산시키고 90 분간 추출 처리하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도(mg/cm<sup>3</sup>)를 C[90], 상기 토너를 23 °C에서 톨루엔 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 분산시키고 12 시간 추출 처리하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도(mg/cm<sup>3</sup>)를 D라 하였을 때,

하기 (i) 내지 (iii)의 관계를 만족시키는 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

(i)  $C[01] \geq D \times 0.2$

(ii)  $C[01] \geq C[20] \times 0.6$

(iii)  $C[20] \geq C[90] \times 0.8$

(4) (1) 내지 (3) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 토너의 시차 주사 열량(DSC) 측정에서의 흡열 곡선에 있어서, 온도 30 내지 200 °C의 범위에 1개 또는 복수개의 흡열 피크를 가지고, 상기 흡열 피크 중 최대 흡열 피크의 피크 온도가 60 내지 105 °C의 범위인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

(5) (4)에 있어서, 상기 최대 흡열 피크의 피크 온도가 70 내지 90 °C의 범위인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

(6) (1) 내지 (5) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 왁스가 지방족 탄화수소계 왁스인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

(7) (6)에 있어서, 상기 왁스가 파라핀 왁스인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

(8) (1) 내지 (7) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결합 수지가 적어도 폴리에스테르 단위를 갖는 수지인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

(9) (1) 내지 (8) 중 어느 한 항에 있어서, 방향족 카르복실산의 금속 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

(10) (1) 내지 (9) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 토너의 3 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 입자의 평균 원형도가 0.930 내지 0.965인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

(11) (1) 내지 (10) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 토너의 중량 평균 입경(D4)이 4 내지 9 μm인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

(12) (1) 내지 (11) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 토너의 온도 80 °C에서의 저장 탄성률(G'80)이  $1 \times 10^5$  내지  $1 \times 10^8$  (Pa)의 범위인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

(13) (1) 내지 (12) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 토너의 온도 160 °C에서의 저장 탄성률(G'160)이 10 내지  $1 \times 10^4$  (Pa)의 범위인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

(14) (1) 내지 (13) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 토너의 온도 120 내지 150 °C 사이의 임의 온도에서의 저장 탄성률(G')와 손실 탄성률(G'')와의 비( $G''/G' = \tan \delta$ )의 값이 항상 0.5 내지 5.0의 범위인 것을 특징으로 하는 컬러 토너.

(15) 토너와 자성 캐리어를 적어도 함유하는 이성분계 현상제로서, 상기 토너는 (1) 내지 (14) 중 어느 한 항에 기재된 컬러 토너로서, 상기 자성 캐리어는 표면이 수지로 코팅되어 있는 수지 코팅 캐리어인 것을 특징으로 하는 이성분계 현상제.

이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

본 발명의 토너는 결착 수지, 착색제 및 왁스를 적어도 함유하는 컬러 토너로서, 23 °C에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 상기 토너를 분산시키고 1 분간 추출하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도가 0.080 내지 0.500 mg/cm<sup>3</sup>인 것이 필수 요건이다. 상기 왁스 농도가 이 범위를 벗어나면, 우수한 저온 정착성이나 내고온 오프셋성이 발현되지 않는다.

본 발명의 토너는 상기 요건을 만족시키기 위하여, 왁스가 미세화, 균일화되도록 제조된다. 즉, 본 발명의 토너는, 토너의 결착 수지 중에 왁스의 적어도 일부가 분자 수준으로 균일하게 분산된 상태가 되도록 제조된다.

또한, 본 발명에서 결착 수지로서 주로 폴리에스테르계 수지가 바람직하게 이용된다. 또한, 여기서 말하는 「폴리에스테르계 수지」란 폴리에스테르 단위를 갖는 수지를 의미한다.

구체적으로는 1) 폴리에스테르 단위와 비닐계 공중합체 단위를 갖는 혼성 수지, 2) 폴리에스테르 수지, 또는 3) 이들 수지와 비닐계 공중합체와의 혼합물이 예시되고, 본 발명에서는 혼성 수지가 바람직하게 이용된다. 또한, 본 발명에서는 결착 수지 전체의 50 질량% 이상이 폴리에스테르 단위인 수지가 바람직하고, 결착 수지 전체의 70 질량% 이상이 폴리에스테르 단위인 수지가 더욱 바람직하다.

본 발명자들은 토너 중의 왁스를 균일하게 미분산시키기 위해서, 결착 수지의 종류, 조성 및 제조 조건, 왁스의 종류, 용점 및 첨가량, 그 밖의 토너 원재료의 종류 및 첨가량, 및 토너의 제조 조건 등을 조정하여 토너를 제조하였다. 또한, 얻어진 토너의 정착성에 대하여 연구한 결과, 왁스가 미분산되어 있을수록 저온 정착성과 내고온 오프셋성이 양호해지는 것을 발견하였다.

또한, 왁스를 미분산시킴과 동시에, 결착 수지 중에 왁스의 적어도 일부를 분자 수준으로 균일하게 분산시킨 상태로 만듦으로써, 예를 들면, 두꺼운 종이를 전사재로 하여 출력한 풀 컬러 화상을 절곡시키더라도, 정착 화상의 박리에 의한 화상 결함이 생기기 어렵고, 아름다운 화상이 전사재에 유지된다는 종래에 없었던 우수한 정착성이 발현되는 것을 발견하였다.

또한, 토너 중 왁스의 분산 정도와, 상기 토너를 n-헥산에 분산시켰을 때의 상기 토너로부터 n-헥산으로의 왁스의 용출 속도 사이에 상관성이 있음을 발견하였다. 즉, 토너 중에 왁스가 고도로 분자 수준으로 분산되어 있고, 토너 중에 존재하는 왁스 입자나 왁스 도메인의 존재량이 적을수록, 토너로부터 n-헥산으로의 왁스의 용출 속도가 빨라진다는 것도 발견하였다.

또한, 왁스의 분산 정도를 간편하면서 양호한 재현성으로 정량화하는 수단에 대하여 연구하였다. 그 결과, 23 °C에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 토너를 분산시키고 1 분간 추출 처리하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도를 가스 크로마토그래프법에 의해 정량한다는 방법으로, 토너 중에서의 왁스의 분산 정도를 간편하면서 양호한 재현성으로 판정할 수 있음을 발견하였다.

다양한 토너에 대하여, 23 °C에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>에서의 농도로 상기 토너를 분산시키고 1 분간 추출 처리하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도 C[01]과, 토너의 정착성과의 관계에 대하여 연구하였다. 그 결과, 상기 추출액의 왁스 농도 C[01]이 0.080 mg/cm<sup>3</sup> 이상, 보다 바람직하게는 0.120 mg/cm<sup>3</sup> 이상인 토너 중에 포함된 왁스의 적어도 일부는, 분자 수준으로 토너의 결착 수지 중에 균일하게 분산된 상태가 되고, 상기 토너 중에 존재하는 왁스 입자나 왁스 도메인의 존재량이 감소되어 있음을 알았다.

이러한 토너는 화상 형성 공정의 정착시에 토너 내부로부터도 신속하게 왁스가 스며 나오게 하여, 왁스의 첨가 효과를 최대한으로 발현하는 것을 발견하였다. 또한, 이러한 토너를 이용함으로써, 상술한 바와 같이 두꺼운 종이를 전사재로서 형성한 풀 컬러 화상을 절곡시키더라도, 정착 화상의 박리에 의한 화상 결함을 발생시키기 어렵고, 아름다운 화상을 전사재에 유지시킬 수 있음을 발견하였다. 또한, 이러한 토너가 종래에 없던 우수한 저온 정착성을 가지고 있음을 발견하였다.

상기 추출액의 왁스 농도가 높을수록 정착성이 향상되는 경향이 있는 한편, 토너 중의 왁스 함유량이 대폭 증대된 토너(예를 들면, 상기 추출액의 왁스 농도 C[01]이 0.500 mg/cm<sup>3</sup>를 초과하는 토너)는, 고온 고습 환경하에 방치된 경우에, 분자 수준으로 결착 수지 중에 균일하게 분산되어 있던 왁스가 응집하기 때문에, 분산도가 급격히 저하되기 쉽고, 우수한 정착성을 발현하지 않는 경우가 있다. 따라서, 환경 변동에 상관없이 장기간에 걸쳐 우수한 정착성을 발현시키는 토너로 만들기 위해서는, 상기 추출액의 왁스 농도 C[01]을 0.500 mg/cm<sup>3</sup> 이하로 하는 것이 필수이다. 바람직하게는 상기 추출액의 왁스 농도를 0.400 mg/cm<sup>3</sup> 이하로 함으로써, 양호한 재현성으로 우수한 정착성을 발현하는 토너로 만들 수 있다.



이상의 이유로부터, 본 발명의 토너는 23 °C에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 토너를 분산시키고, 왁스를 1 분간 추출하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도 C[01]이 0.080 내지 0.500 mg/cm<sup>3</sup>의 범위인 것이 필수이고, 0.120 내지 0.400 mg/cm<sup>3</sup>의 범위인 것이 보다 바람직하다.

또한, 토너에서 왁스의 적어도 일부가 분자 수준으로 결착 수지 중에 균일하게 분산된 상태가 됨으로써, 추출액인 n-헥산으로의 왁스의 용출 속도가 빨라지는 이유에 대해서는 반드시 분명하지 않지만, 이하와 같이 추정된다.

결착 수지와 비교하여 극성이 낮으면서 용점이 낮은 왁스의, 비극성 용매인 n-헥산에 대한 포화 용해도는 상온에서 수 질량%로 비교적 높지만, 상기 왁스의 용해 속도는 매우 느려, 수시간에 걸쳐 팽윤시킨 후에 서서히 균일한 속도로 용해되어 간다. 그의 용해 속도는 왁스의 입경에 강하게 의존하며, 입경이 작을수록 그의 용해 속도는 가속도적으로 상승한다.

토너 중에 존재하는 왁스에 대해서도 동일하다고 예상되고, 토너 중에서의 왁스의 분산 입경이 작을수록 n-헥산으로의 용출 속도가 상승한다고 생각된다. 그의 발전된 상태가, 분자 수준으로 왁스가 균일하게 분산된 상태라고 할 수 있다. 또한, 토너에 왁스를 미분산시키면, 원래 n-헥산과는 상호 작용이 거의 없는 결착 수지가, 분자 수준으로 균일하게 분산된 왁스의 영향으로 n-헥산과 친화된다.

이상과 같은 이유로부터, 왁스의 적어도 일부를 분자 수준으로 결착 수지 중에 균일하게 분산시킨 본 발명의 토너는, n-헥산에 분산시켰을 때에 토너 내부로부터도 매우 빠르게 왁스를 용출시키는 것으로 생각된다.

상술한 바와 같이, 결착 수지에 대한 왁스의 분산성을 개량한 토너가 몇몇 알려져 있다. 그러나, 종래의 왁스 함유 토너는 23 °C에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 상기 토너를 분산시키고 1 분간 왁스를 추출하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도 C[01]이 0.080 mg/cm<sup>3</sup> 미만임을 알았다. 또한, 종래의 왁스 함유 토너의 정착 성능을 평가한 결과, 저온 정착성, 내고온 오프셋성에 개선의 여지가 있음이 분명해졌다.

즉, 본 발명의 특징인, 23 °C에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 상기 토너를 분산시키고 1 분간 추출 처리하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도 C[01]이 특정한 범위로 조정된 토너에 대해서는 알려져 있지 않았다.

예를 들면, 일본 특허 공개 (평)11-352720호 공보에 기재되어 있는, 비닐계 단량체, 산 및 알코올 성분, 및 왁스를 포함하는 혼합물로부터 합성된 혼성 수지를 토너 원재료로서 이용한 경우, 용융 혼련을 행하였을 때에 수지 중에 분산되어 있던 왁스 입자의 재응집이 생기기 쉽고, 결과로서 상기 추출액의 왁스 농도 C[01]이 0.080 mg/cm<sup>3</sup> 미만이 된다.

또한, 일본 특허 공개 2003-76066호 공보나 일본 특허 공개 2003-76056호 공보에 기재되어 있는, 스티렌, N 함유 비닐 단량체 및 (메트)아크릴산계 단량체를 포함하는 공중합체를 폴리올레핀에 그래프팅한 왁스 분산제를 이용하여 제조된 토너나, 일본 특허 공개 2003-76065호 공보에 기재되어 있는 혼련을 단계적으로 반복함으로써 제조된 토너는, 왁스의 일차 평균 분산 입경 자체는 미립자화되어 있지만, 토너 제조 공정에서 왁스와 결착 수지를 혼합한다는 공정을 거치기 때문에, 아무래도 분산 입자가 인접하여 응집된 왁스 도메인을 다수 형성하기 쉽다. 또한, 상기 도메인의 입경이 용융 혼련 조건에 의해 너무 커지거나, 경우에 따라서는 왁스 분산 입자의 재응집이 생겨 왁스 분산 입경의 조대(粗大)화를 일으키는 경우가 있다. 이들의 결과, 상기 추출액의 왁스 농도 C[01]은 0.080 mg/cm<sup>3</sup> 미만이 된다.

또한, 일본 특허 제3225889호의 특허 공보에는, 용제에 용해된 폴리에스테르의 용액에 미립자화된 왁스의 슬러리 및 안료 슬러리를 혼합하여 이것을 물 속에서 조립하고, 그 후에 용제를 상온에서 증류 제거함으로써 제조된 토너가 기재되어 있다. 상기 토너의 제조는, 왁스를 기계적으로 미립자화하여 이것을 용액상의 결착 수지와 혼합한다고 되어 있지만, 결착 수지에 혼합된 왁스의 수평균 분산 입경은 1 μm 정도로서, 왁스가 미분산되어 있다고 하기는 어렵다. 또한, 상기 추출액의 왁스 농도 C[01]은 0.080 mg/cm<sup>3</sup> 미만이다.

23 °C에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 토너를 분산시키고 1 분간 왁스를 추출하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도 C[01]을 0.080 내지 0.500 mg/cm<sup>3</sup>로 하기 위해서는, 상기 토너에 포함되는 왁스의 적어도 일부를 분자 수준으로 결착 수지 중에 균일하게 분산시킨 상태로 만드는 것이 바람직하다.

본 발명에서 토너에 포함되는 왁스의 적어도 일부를 분자 수준으로 결착 수지 중에 균일하게 분산시킨 상태로 만드는 방법 으로서는, 예를 들면, 다음과 같은 방법을 들 수 있다.

왁스, 비닐계 공중합체 단위를 형성하기 위한 비닐계 단량체, 및 폴리에스테르 단위를 형성하기 위한 산 및 알코올 성분을 포함하는 단량체 혼합물로부터 혼성 수지를 합성할 때, 비닐계 단량체의 중합 반응을 수소 방출 능력이 비교적 강한 중합 개시제(예를 들면, 분해에 의해 t-부톡시 라디칼을 생성하는 디-t-부틸퍼옥시드 등)를 이용하여 비교적 높은 온도에서 행 하여, 비닐계 단량체끼리 중합시킴과 동시에 토너에 포함되는 일부의 왁스에 대한 비닐계 단량체의 그래프트 중합을 의도 적으로 일으키는 방법을 들 수 있다. 비닐계 단량체에 의해서 그래프트 변성된 성분은, 결착 수지와 왁스의 두가지 모두에 대하여 높은 친화성을 갖는다. 따라서, 상기 그래프트 변성된 성분은, 왁스를 토너 입자 중에 양호하게 분산시키기 위한 왁스 분산제로서 작용하여 왁스를 결착 수지 중에 분자 수준으로 분산시킬 수 있다.

또한, 상기 단량체 혼합물에, 왁스 및 혼성 수지를 양호하게 용해시키는 용매를 첨가하여 완전히 용해된 상태에서 혼성 수 지를 합성하고, 왁스를 분자 수준으로 균일하게 분산하는 방법, 및 용제에 용해된 왁스와 혼성 수지의 균일한 혼합물로부터, 저온에서 용제를 제거하여 왁스의 고분산성을 유지하는 방법 등이 적용 가능하고, 물론 이들을 조합하여 적용할 수도 있다.

본 발명자들은 토너를 23 °C에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 분산시키고 1 분간 추출 처리하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도가 0.080 내지 0.500 mg/cm<sup>3</sup>인 토너에 대하여 더욱 연구하였다.

그 결과, 상기 토너를 이용하여 여러장을 화상 출력하였을 때, 상기 추출액의 왁스 농도가 거의 동일한 값인 토너에서도, 토너 종류에 따라서 화상 농도, 흐림, 계조성과 같은 현상성이나, 공백부로 대표되는 전사성의 내구 안정성이 크게 상이한 경우가 있음을 발견하였다. 또한, 이 현상성, 전사성의 내구 안정성이 상이한 토너가, 고온하, 가압하라는 혹독한 상태에 방치된 경우에 응집도의 악화 정도라는 지표로 명확하게 구별되는 것도 발견하였다.

본 발명의 토너는 23 °C, 50 % RH에 24 시간 방치하였을 때의 응집도를 A(%)라 하고, 상기 토너에 50 °C, 12 % RH에서 1.56 kPa의 하중을 24 시간 가하고 그 후 하중을 제거하여 23 °C, 50 % RH에 24 시간 방치하였을 때의 응집도를 B(%)라 하였을 때, 응집도의 비 B/A가 2.0 이하인 것이 바람직하고, 1.5 이하인 것이 보다 바람직하다.

또한, 상기 응집도 A가 3 내지 80 %, 상기 응집도 B가 3 내지 99 %의 범위이면, 현상성과 전사성이 우수한 것이 되기 때문에 바람직하다.

본 발명자들의 연구에 따르면, 상기 응집도의 비 B/A가 2.0 이하인 토너는, 예를 들면, 장기간 사용에 있어서 현상기 내에서 기계적 스트레스를 반복해서 계속 받더라도, 왁스가 토너 표면에 유리되지 않고, 토너 중에 균일하게 분산되어 있을 수 있기 때문에, 현상 슬리브 등의 부재의 오염이 방지된다. 또한, 외부 첨가제의 매립도 억제되고, 토너의 유동성의 저하나 대전 성능의 저하가 발생하기 어렵기 때문에, 현상성과 전사성이 장기간에 걸쳐 안정적이 된다.

또한, 상기 응집도의 비 B/A가 1.5 이하인 토너는, 예를 들면, 고온 고습이라는 혹독한 환경하에 있더라도 내구 안정성이 유지되기 때문에, 감광체 드럼 등의 부재에의 용착 등이 일어나기 어려우므로 안정된 화상을 제공할 수 있다.

상기 응집도의 비 B/A가 2.0 이하인 토너가, 상술한 여러가지 우수한 효과를 발휘하는 이유는 분명하지 않지만, 이하와 같 이 추정된다.

본 발명의 토너 중에 함유되는 왁스는 통상 복수의 저융점 화합물을 포함하는 혼합물이기 때문에, 그 융점은 다소지만 폭 을 가지고 있다.

이러한 왁스를 함유하는 토너를 50 °C, 12 % RH의 환경에 노출시킨 경우, 왁스 성분 중의 보다 저융점인 성분이 연화되어 「용융된 상태」가 되기 쉽다. 이 상태의 토너에 1.56 kPa의 하중을 더 가하면, 「용융된 상태」의 왁스는 인접 왁스도 연 화시켜, 토너 중에 분산되어 있는 왁스가 응집, 합체를 반복하여 조대 입자상의 왁스를 형성한다. 그 결과, 토너 표면으로 도 왁스가 유리된다. 이러한 상태가 된 토너는, 토너끼리 부착성이 증대하기 때문에 응집도가 높아진다.

상기 응집도의 비 B/A가 2.0을 초과하는 토너는, 표면에 결착 수지보다 부드러운 왁스가 유리되기 때문에, 현상기 내에서 기계적인 스트레스를 받았을 때에, 토너의 외부 첨가제가 토너 표면에 매몰되기 쉽다. 그 결과, 토너의 유동성의 저하나 대전 성능의 저하가 발생하기 쉽고, 현상성과 전사성이 악화되기 쉽다. 또한, 감광체 드럼이나 현상 슬리브 등의 부재와의 마찰에 의해 이들 부재에 토너가 용착되기 쉬워진다. 그 결과, 형성되는 화상에 화상 결합이 생기는 경우가 있다.

왁스 분산이 불충분한 토너(예를 들면, 토너 중에 왁스 입자나 왁스 도메인이 다수 형성되어 있는 토너)는 특히 이러한 경향이 강하다. 왁스 입자나 왁스 도메인이 토너 중에 많을수록, 50 °C, 12 % RH에서 1.56 kPa의 하중을 가한 경우에 토너 표면에서 왁스가 유리되기 쉽고, 응집도가 악화되기 쉽기 때문에, 상기 응집도의 비 B/A의 값은 높아진다. 또한, 상기 외부 첨가제의 매몰에서 유래하는 여러가지 폐해나 부재로의 토너의 용착이 생기기 쉬워진다.

한편, 왁스의 적어도 일부가 분자 수준으로 결착 수지 중에 균일하게 분산되고, 토너 중에 존재하는 왁스 입자나 왁스 도메인의 존재량이 적은 상태의 토너는, 왁스의 저융점 성분이 연화된 상태가 되더라도, 인접 왁스가 거의 존재하지 않기 때문에, 왁스의 분산 상태가 초기 상태를 유지하기 쉽다. 그 결과, 상기 응집도의 비 B/A는 낮은 값이 되어, 외부 첨가제의 매몰도 발생하기 매우 어렵게 된다. 그 때문에, 현상성이나 전사성의 내구 안정성이 양호해진다.

본 발명의 토너로서, 23 °C에서 n-헥산 또는 톨루엔 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 토너를 분산시키고, 왁스를 추출하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도(mg/cm<sup>3</sup>)가 하기 식 (i) 내지 (iii)의 관계를 만족시키는 토너는, 저온 정착성이나 내고온 오프셋성과 같은 정착 성능이나, 현상성, 전사성의 내구 안정성이 우수한 것은 물론, 높은 착색력, 양호한 혼색성과 색 재현성을 가지며, 환경 안정성도 우수하는 것을 발견하였다.

$$(i) C[01] \geq D \times 0.2$$

$$(ii) C[01] \geq C[20] \times 0.6$$

$$(iii) C[20] \geq C[90] \times 0.8$$

(단, D는 톨루엔으로 12 시간 추출 처리하였을 때의 왁스 농도, C[01]은 n-헥산으로 1 분간 추출 처리하였을 때의 왁스 농도, C[20]은 n-헥산으로 20 분간, 추출 처리하였을 때의 왁스 농도, C[90]은 n-헥산으로 90 분간 추출 처리하였을 때의 왁스 농도를 나타낸다.)

또한, D는 23 °C에서 톨루엔으로 12 시간 왁스를 추출하였을 때의 왁스 농도이지만, 톨루엔은 왁스 및 결착 수지 두가지 모두를 실온에서 비교적 빠르게 용해시키기 때문에, 상기 왁스 농도 D는 토너에 함유되는 왁스의 거의 전량이 용출되었을 때의 농도에 상당한다.

본 발명의 토너로서, 상기 토너로부터 n-헥산 또는 톨루엔으로 용출되는 왁스의 농도가 상기 식 (i) 내지 (iii)의 범위로 조정되고, 왁스의 용출 속도가 제어된 토너는, 저온 정착성이나 내고온 오프셋성과 같은 정착 성능이나, 현상성, 전사성의 내구 안정성이 우수한 것은 물론, 높은 착색력, 양호한 혼색성과 색 재현성을 가지며 환경 안정성도 우수하다.

상기 식 (i) 내지 (iii)의 관계를 만족시키는 본 발명의 토너가, 이러한 우수한 효과를 발현하는 이유는 분명하지 않지만 이하 같이 추정된다.

토너로부터 n-헥산 또는 톨루엔으로 용출되는 왁스의 농도가, 상기 식 (i) 내지 (iii)의 관계를 만족시킨다는 것은, 토너 중에 포함되는 왁스의 상당한 부분이 분자 수준으로 결착 수지 중에 완전히 균일하게 분산되어 있음을 의미한다. 상기 식 (i) 내지 (iii)의 관계를 만족시키는 수준까지, 왁스가 결착 수지 중에 완전히 균일하게 분산되면, 토너 중에 포함되는 착색제 입자의 근방에 왁스가 반드시 존재하여, 경우에 따라서는 착색제 입자가 왁스로 둘러싸이는 것과 같은 상태가 된다. 이러한 상태에서는, 화상 형성 공정에 있어서의 정착시에 토너가 용융할 때, 왁스와 동시에 왁스 근방의 착색제 입자가 빠르게 전사재 상에 퍼질 수 있으며, 또한 다른 색 토너 중의 착색제 입자와도 서로 혼합될 수 있다. 그 결과, 매우 우수한 혼색성과 색 재현성을 발현한다.

또한, 착색제에 기인하는 토너의 환경 변동의 문제(예를 들면, 고온 고습 환경하에서 착색제가 누설 지점(leak site)이 되어 토너의 대전량이 저하되고 흐림이 증가하는 문제, 및 저온 저습 환경하에서 착색제 자체가 전하 상승을 발생시켜, 토너

의 대전량이 상승되고 화상 농도가 저하된다는 문제)가 종래의 토너에서는 발생하기 쉽다. 한편, 상기 식 (i) 내지 (iii)의 관계를 만족시키는 본 발명의 토너에 있어서는, 착색제 입자의 근방에 균일하게 미분산된 왁스가 존재하기 때문에, 착색제는 누설 지점이 되기 어려워지고, 착색제의 전하 상승도 방지되기 때문에 이들 착색제에서 기인하는 문제가 억제된다.

또한, 본 발명의 토너는, 특정한 저장 탄성률 G'를 가지고 있는 것이 바람직하다.

저장 탄성률 G'란, 고분자에서의 탄성, 즉 응력에 대한 가역인 성질을 나타내는 지표이다. 예를 들면, G'는, 토너가 전사 부재에 정착되는 장면에서 정착 롤러를 통과할 때에 토너에 열량과 압력을 부여하여 토너가 변형되었을 때에, 원래의 상태로 복원하는 힘을 나타내는 지표가 된다. 즉, 토너를 형성하는 성분(예를 들면, 결합 수지)의 분자에 용수철과 같은 성질이 있는 지 어떤 지를 나타낸다. 현재는 전사 부재로서 다양한 용지가 이용되고 있기 때문에, 정착기의 구성에 의하지 않고 다양한 재료의 전사 부재에 대응할 수 있는 토너가 요구되고 있다. 특히 정착 부재로서 필름을 사용하는 정착 방법에 있어서는, 필름의 열 용량이 작으며, 가해지는 압력이 한정되기 때문에, 토너를 용융 정착시킬 때의 열량의 불균일이 발생하기 쉽다.

그러나, 토너가 고무 영역이 되는 온도(80 °C)에서의 탄성을 규정함으로써, 고온시에 전사재인 박지(薄紙)에의 정착성이나 혼색성이 양호한 화상을 얻을 수 있다. 또한, 토너가 유동 영역이 되는 온도(160 °C)에서의 탄성을 규정함으로써, 정착시의 화상 열특에 대하여 억제 효과가 발휘되어 두꺼운 종이에서도 충분한 저온 정착성이 얻어진다.

구체적으로 서술하면, 온도 80 °C에서의 저장 탄성률(G'80)은  $1 \times 10^5$  내지  $1 \times 10^8$ (Pa)인 것이 바람직하고,  $1 \times 10^5$  내지  $1 \times 10^7$ (Pa)의 범위인 것이 보다 바람직하다. 또한, 온도 160 °C에서의 저장 탄성률(G'160)은 10 내지  $1 \times 10^4$ (Pa)인 것이 바람직하고,  $10 \times 10^2$  내지  $1 \times 10^4$ (Pa)인 것이 더욱 바람직하다.

(G'80)이  $1 \times 10^5$ (Pa) 보다 작은 경우에는 박지를 이용한 경우의 내고온 오프셋성이 저하되는 경향이 있고, (G'80)이  $1 \times 10^8$ (Pa)보다 큰 경우에는 혼색성이 저하되는 경향이 있다.

(G'160)이 10(Pa)보다 작은 경우에는 정착 불균일이 발생하기 쉬워지는 경향이 있고, (G'160)이  $1 \times 10^4$ (Pa)보다 큰 경우에는 두꺼운 종이에서의 저온 정착성과 혼색성이 저하되는 경향이 있다.

손실 탄성률 G''는 고분자에 있어서의 점성, 즉 응력에 대한 불가역적 성질을 나타내는 지표이다. 예를 들면, G''는 토너가 전사 부재에 정착되는 부위면에서 정착 롤러를 통과할 때의 압력에 대하여 토너가 변형되기 쉬움을 나타낸다. 그 때문에, 본 발명에서 규정한 손실 탄성률과 저장 탄성률의 비( $G''/G'=\tan\delta$ )는, 이 두가지의 균형을 나타내는 지표가 된다. 즉, 정착시에 토너가 받는 압력과 열 에너지를, 토너가 흡수할 수 있는 지 어떤 지의 척도가 된다.

온도 120 내지 150 °C 사이의 임의의 온도에 있어서의  $\tan\delta$ 가 0.5 내지 5.0인 경우, 정착시의 에너지가 토너층에 충분히 전해지기 때문에, 양호한 정착 화상이 형성될 수 있다. 온도 120 내지 150 °C 사이의 임의의 온도에서의  $\tan\delta$ 가 0.5보다 작은 경우에는, 토너가 열 변형되기 어렵기 때문에, 정착 부재로서 필름을 사용하는 정착 방식에서는 OHT 투과성과 혼색성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 온도 120 내지 150 °C 사이의 임의의 온도에 있어서의  $\tan\delta$ 가 5.0보다 커지는 경우에는, 정착 불균일이 발생하기 쉬워지는 경향이 있다.

또한, 정착성의 관점에서, 온도 120 내지 150 °C 사이의 임의의 온도에 있어서의 저장 탄성률(G')와 손실 탄성률(G'')와의 비( $G''/G'=\tan\delta$ )의 값이 1.0 내지 4.0인 토너가 보다 바람직하다.

또한, 본 발명자의 연구에 의해, 보다 상세하게 토너의 점탄성을 규정함으로써 양호한 전자 사진 특성이 얻어짐을 알았다. 즉, 전사지 상의 토너가 정착기를 통과하여 가열 정착될 때에, 토너의 열 변형을 용이하게 하여 정착을 확실하게 행하기 위해서는, 토너가 유리 상태에서 유리 전이 상태로, 또한 고무상 상태에 이르는 일련의 상 변화를 온도 및 점탄성에 대하여 일정한 범위에서 제어할 필요가 있다. 임의의 특정한 온도 영역에서의 저장 탄성률의 온도 의존성을 측정함으로써, 이 토너 상태의 상 변화를 알 수 있다.

(G'50/G'70)은 유리 상태인 토너의 저장 탄성률의 온도 의존성을 나타낸다. 현재의 화상 형성 장치의 소형화에 따라서, 고온 고습 환경하에서의 사용에 의해 장치 내의 승온이 심해지고 있다. 그 때문에 유리 상태의 온도 영역에서의 저장 탄성률이 현상성에 영향을 미친다. 따라서, 이 온도 영역에서의 저장 탄성률(G'50/G'70)을 규정함으로써, 현상성과 저온 정착성의 양립을 도모하는 것이 바람직하다.

온도 50 °C에서의 저장 탄성률(G'50)과 온도 70 °C에서의 저장 탄성률(G'70)의 비(G'50/G'70)가 2.0보다 작은 토너는, 전사재로서 박지를 이용한 경우에 저온 정착성이 저하된다. 또한, (G'50/G'70)이 20.0보다 큰 토너는 현상성이나 보존성이 저하된다.

(G'70/G'90)은 유리 전이 상태인 토너의 저장 탄성률의 온도 의존성을 나타낸다. 이 온도 영역에서는 토너 성분(예를 들면, 결착 수지)의 주쇄의 진동이 시작되고, 유리 상태의 성분과 고무 상태의 성분이 혼재한다. 그 때문에 이 온도 영역에서의 저장 탄성률을 규정함으로써, 전사재가 정착기를 통과할 때의 온도 변동에 의한 영향을 받기 어렵다. 그 때문에, 전사재 상의 토너층이 양호하게 정착하면서 충분히 혼색되므로, 발색성이 양호한 화상을 얻는 것이 가능하다.

저장 탄성률(G'70)과 온도 90 °C에서의 저장 탄성률(G'90)과의 비(G'70/G'90)이 60보다 작은 토너는 혼색성이 저하되고, 250보다 큰 토너는 정착 불균일이 발생하기 쉬워지는 경향이 있다.

(G'90/G'110)은 고무상 상태인 토너의 저장 탄성률의 온도 의존성을 나타낸다. 고무상 상태란, 토너 성분(예를 들면, 결착 수지)의 주쇄가 느슨해진 상태이다. 정착시에 느슨해진 토너 성분의 주쇄끼리 또는 토너 성분의 주쇄와 종이의 섬유가 서로 얽혀, 강인한 정착이 달성될 수 있다. 종래, 토너의 종이에의 정착은, 정착기의 미묘한 온도 변동이나, 사용되는 종이 종류의 차이에 의한 열의 전달 속도차에 의해 영향을 크게 받기 쉽다. 고무 상태에서의 저장 탄성률의 온도 의존성을 규정하면 발명의 토너는 종이 상의 토너층끼리, 토너층과 종이의 정착이 강인해지고, 또한 충분히 혼색되기 때문에, 발색성이 양호한 화상을 형성하는 것이 가능해진다.

저장 탄성률(G'90)과 온도 110 °C에서의 저장 탄성률(G'110)의 비(G'90/G'110)이 5보다 작은 토너는 혼색성이 저하되는 경우가 있다. 상기 비가 30보다 큰 토너는 온도에 의해 토너 성분의 주쇄가 너무 느슨해지고, 또한 압력이 가해지면 토너 성분의 주쇄가 끊어져 버리므로, 종이의 섬유와 얽힐 수 없기 때문에 박지에서의 고온 오프셋성이 저하된다.

또한, (G'50/G'70)이 2.0 내지 18.0, (G'70/G'90)이 60 내지 200, (G'90/G'110)이 5 내지 25이면 보다 바람직하다.

다음으로 본 발명의 토너의 조성에 대하여 설명한다.

상기와 같이, 본 발명의 토너는 결착 수지를 적어도 함유한다.

본 발명의 토너에 함유되는 결착 수지는, 토너 중에 왁스가 고분산되는 한, 종래 토너에 이용되는 일반적인 것이 이용되며 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 폴리에스테르 단위와 비닐계 공중합체 단위를 갖는 혼성 수지; 폴리에스테르 수지; 비닐계 공중합체와 혼성 수지 및(또는) 폴리에스테르 수지와 혼합물 중 어느 하나의 폴리에스테르계 수지인 것이 바람직하고, 혼성 수지인 것이 보다 바람직하다.

상술한 「폴리에스테르계 수지」란, 폴리에스테르 단위를 가지고 있는 수지이고, 혼성 수지나 폴리에스테르 수지가 해당한다. 본 발명에 있어서는, 결착 수지 전체의 50 질량% 이상이 폴리에스테르 단위인 수지가 바람직하고, 또한 결착 수지 전체의 70 질량% 이상이 폴리에스테르 단위인 수지가 바람직하다. 결착 수지 전체의 50 질량% 이상이 폴리에스테르 단위인 수지로 함으로써, 높은 착색력, 선명한 색과 양호한 혼색성, 또한 우수한 투명성이 보다 현저히 발현되는 토너를 얻을 수 있다. 또한, 결착 수지 전체의 50 질량% 이상이 폴리에스테르 단위인 혼성 수지를 이용함으로써, 양호한 안료 분산성, 왁스 분산성, 저온 정착성, 또한 고온 오프셋성의 향상을 기대할 수 있는 토너를 얻을 수 있다.

또한, 본 발명에서 「폴리에스테르 단위」란 폴리에스테르에서 유래하는 부분을 나타내고, 「비닐계 공중합체 단위」란 비닐계 공중합체에서 유래하는 부분을 나타낸다. 폴리에스테르 단위를 구성하는 폴리에스테르계 단량체는 다가 카르복실산 성분과 다가 알코올 성분이다. 비닐계 공중합체 단위를 구성하는 비닐계 단량체는 비닐기를 갖는 단량체 성분이다.

본 발명에서 「혼성 수지」란, 비닐계 공중합체 단위와 폴리에스테르 단위가 화학적으로 결합된 수지를 의미한다. 구체적으로는, 예를 들면, (메트)아크릴산 에스테르 등의 카르복실산 에스테르기를 갖는 단량체를 중합한 비닐계 공중합체 단위와, 폴리에스테르 단위가 에스테르 교환 반응에 의해 형성되는 것을 들 수 있다. 더욱 바람직하게는 비닐계 공중합체 단위를 골격 중합체, 폴리에스테르 단위를 가측쇄 중합체로 만든 그래프트 공중합체(또는 블럭 공중합체)를 들 수 있다.

본 발명의 토너에 함유되는 결착 수지로서, 폴리에스테르 수지 또는 폴리에스테르 단위를 갖는 혼성 수지를 이용하는 경우에는, 폴리에스테르 수지 또는 혼성 수지의 폴리에스테르 단위를 생성하기 때문에, 다가의 알코올 및 다가 카르복실산, 다가 카르복실산 무수물 또는 다가 카르복실산 에스테르 등을 원료 단량체로서 사용할 수 있다.

예를 들면, 2가 알코올 성분으로서는, 예를 들면, 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)프로판, 폴리옥시프로필렌 (6)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 등의 비스페놀 A의 알킬렌옥시드 부가물이나, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-부텐디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산 디메탄올, 디프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 비스페놀 A, 수소 첨가 비스페놀 A 등을 들 수 있다.

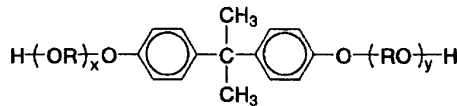
3가 이상의 알코올 성분으로서는, 예를 들면, 소르비톨, 1,2,3,6-헥산테트롤, 1,4-소르비탄, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 트리펜타에리스리톨, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,5-펜탄트리올, 글리세롤, 2-메틸프로판트리올, 2-메틸-1,2,4-부탄트리올, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 1,3,5-트리히드록시메틸벤젠 등을 들 수 있다.

2가 카르복실산 성분으로서는, 예를 들면, 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산 등의 방향족 디카르복실산류 또는 그의 무수물; 숙신산, 도데세닐숙신산, 아디프산, 세박산 및 아젤라산 등의 알킬디카르복실산류 또는 그의 무수물; 탄소수 6 내지 12의 알킬기로 치환된 숙신산 또는 그의 무수물; 푸마르산, 말레산 및 시트라콘산 등의 불포화 디카르복실산류 또는 그의 무수물 등을 들 수 있다.

또한, 3가 이상의 카르복실산 성분으로서는, 예를 들면, 1,2,4-벤젠트리카르복실산(별칭, 트리멜리트산), 1,2,5-벤젠트리카르복실산, 1,2,4-나프탈렌 트리카르복실산, 2,5,7-나프탈렌 트리카르복실산, 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실산 및 이들의 무수물 및 에스테르 화합물을 들 수 있다.

또한, 상기 중에서도 특히, 하기 화학식 1로 대표되는 비스페놀 유도체를 2가 알코올 성분으로서, 2가 이상의 카르복실산 또는 그의 산 무수물, 또는 그의 저급 알킬에스테르를 포함하는 카르복실산 성분(예를 들면, 푸마르산, 말레산, 말레산 무수물, 프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산 등)을 산 성분으로서 이용하는 것이 바람직하다. 이 조성 성분을 이용하여 얻어진 폴리에스테르 수지, 또는 폴리에스테르 단위를 함유하는 수지는 양호한 대전 특성을 갖는다.

화학식 1



식 중, R은 에틸렌 또는 프로필렌기를 나타내고, x, y는 각각 1 이상의 정수이면서 x+y의 평균치는 2 내지 10이다.

본 발명의 토너에 함유되는 결착 수지로서, 비닐계 공중합체 또는 비닐계 공중합체 단위를 갖는 혼성 수지를 이용하는 경우에는, 비닐계 공중합체 또는 혼성 수지의 비닐계 공중합체 단위를 생성하기 위해서 비닐계 단량체를 사용할 수 있다. 비닐계 단량체로서는, 예를 들면, 다음과 같은 것을 들 수 있다.

스티렌; o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, α-메틸스티렌, p-페닐스티렌, 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, p-메톡시스티렌, p-클로로스티렌, 3,4-디클로로스티렌, m-니트로스티렌, o-니트로스티렌, p-니트로스티렌 등의 스티렌 및 그의 유도체; 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌 등의 불포화 모노올레핀류; 부타디엔, 이소프렌 등의 불포화 폴리엔류; 염화비닐, 염화비닐리덴, 브롬화비닐, 불화비닐 등의 할로겐화 비닐류; 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 벤조산비닐 등의 비닐에스테르류; 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산 이소부틸, 메타크릴산 n-옥틸, 메타크릴산 도데실, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산 스테아릴, 메타크릴산페닐, 메타크릴산 디메틸아미노에틸, 메타크릴산 디에틸아미노에틸 등의 α-메틸렌 지방족 모노카르복실산 에스테르류; 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 이소부틸, 아크릴산 n-옥틸, 아크릴산 도데실, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 스테아릴, 아크릴산 2-클로로에틸, 아크릴산페닐 등의 아크릴산 에스테르류; 비닐메틸에테르, 비닐 에틸에테르, 비닐이소부틸에테르 등의 비닐에테르류; 비닐메틸케톤, 비닐헥실케톤, 메틸이소프로페닐케톤 등의 비닐케톤류; N-비닐피롤, N-비닐카르바졸, N-비닐인돌, N-비닐피롤리돈 등의 N-비닐 화합물; 비닐나프탈렌류; 아크릴니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드 등의 아크릴산 또는 메타크릴산 유도체 등을 들 수 있다.

또한, 말레산, 시트라콘산, 이타콘산, 알케닐숙신산, 푸마르산, 메사콘산 등의 불포화 이염기산; 말레산 무수물, 시트라콘산 무수물, 이타콘산 무수물, 알케닐숙신산 무수물 등의 불포화 이염기산 무수물; 말레산메틸 하프에스테르, 말레산에틸 하프에스테르, 말레산부틸 하프에스테르, 시트라콘산메틸 하프에스테르, 시트라콘산에틸 하프에스테르, 시트라콘산부틸 하프에스테르, 이타콘산메틸 하프에스테르, 알케닐숙신산메틸 하프에스테르, 푸마르산메틸 하프에스테르, 메사콘산메틸 하프에스테르 등의 불포화 이염기산의 하프에스테르; 디메틸말레산, 디메틸푸마르산 등의 불포화 이염기산 에스테르; 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 신남산 등의  $\alpha, \beta$ -불포화산; 크로톤산 무수물, 신남산 무수물 등의  $\alpha, \beta$ -불포화산 무수물; 상기  $\alpha, \beta$ -불포화산과 저급 지방산과의 무수물; 알케닐말론산, 알케닐글루타르산, 알케닐아디프산, 이들의 산 무수물 및 이들의 모노에스테르 등의 카르복실기를 갖는 단량체를 들 수 있다.

또한, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트 등의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르류; 4-(1-히드록시-1-메틸부틸)스티렌, 4-(1-히드록시-1-메틸헥실)스티렌 등의 히드록시기를 갖는 단량체를 들 수 있다.

본 발명의 토너에 함유시키는 결합 수지로서, 비닐계 공중합체 또는 비닐계 공중합체 단위를 갖는 혼성 수지를 이용하는 경우에는, 이들 수지는 비닐기를 2개 이상 갖는 가교제로 가교된 것일 수도 있다. 이 경우에 이용되는 가교제로서는 이하의 것을 들 수 있다.

디비닐벤젠, 디비닐나프탈렌 등의 방향족 디비닐 화합물; 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,5-펜탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트 등의 알킬쇄로 연결된 디아크릴레이트 화합물류, 및 상기 화합물에서 아크릴레이트를 메타크릴레이트로 바꾼 것; 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 #400 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 #600 디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트 등의 에테르 결합을 포함하는 알킬쇄로 연결된 디아크릴레이트 화합물류, 및 상기 화합물에서 아크릴레이트를 메타아크릴레이트로 바꾼 것; 폴리옥시에틸렌 (2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 디아크릴레이트, 폴리옥시에틸렌(4)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 디아크릴레이트 등의 방향족기 및 에테르 결합을 포함하는 쇠로 연결된 디아크릴레이트 화합물류, 및 상기 화합물에서 아크릴레이트를 메타크릴레이트로 바꾼 것 등을 들 수 있다.

상기 이외에 다관능의 가교제를 이용할 수도 있고, 다관능 가교제로서는 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라메틸올메탄 테트라아크릴레이트, 올리고에스테르 아크릴레이트, 및 상기 화합물에서 아크릴레이트를 메타크릴레이트로 바꾼 것; 트리알릴시아누레이트, 트리알릴트리멜리테이트 등을 들 수 있다.

비닐계 공중합체 단위나 폴리에스테르 단위를 갖는 혼성 수지를 토너에 함유시키는 경우, 그 비닐계 공중합체 단위나 폴리에스테르 단위에는 양쪽 단위를 상호 결합시킬 수 있는 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

폴리에스테르 단위를 구성하는 폴리에스테르계 단량체 단위 중, 비닐계 공중합체 단위와 반응할 수 있는 단량체 단위는, 예를 들면, 프탈산, 말레산, 시트라콘산, 이타콘산 등의 불포화 디카르복실산 또는 그의 무수물 등으로부터 형성될 수 있다. 비닐계 공중합체 단위를 구성하는 비닐계 단량체 단위 중, 폴리에스테르 단위와 반응할 수 있는 단량체 단위는 카르복실기 또는 히드록시기를 갖는 비닐계 단량체, 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르류 등으로부터 형성될 수 있다.

비닐계 공중합체 단위와 폴리에스테르 단위와의 반응 생성물(혼성 수지)을 얻는 방법으로서, 상기한 비닐계 공중합체 단위 및 폴리에스테르 단위 각각과 반응할 수 있는 단량체 단위를 포함하는 중합체의 존재하에, 비닐계 단량체 및(또는) 폴리에스테르계 단량체의 중합 반응을 행함으로써 얻는 방법이 바람직하게 예시된다.

비닐계 공중합체나 비닐계 공중합체 단위를 갖는 혼성 수지의 제조에 이용되는 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 디메틸-2,2'-아조비스이소부틸레이트, 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴), 2-(카르바모일아조)-이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄), 2-페닐아조-2,4-디메틸-4-메톡시발레로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸-프로판), 메틸에틸케톤퍼옥시드, 아세틸아세톤퍼옥시드, 시클로헥산노일퍼옥시드 등의 케톤퍼옥시드류, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)부탄, t-부틸히드로퍼옥시드, 쿠멘히드로퍼옥시드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸히드로퍼옥시드, 디-t-부틸퍼옥시드, t-부틸쿠밀퍼옥시드, 디-쿠밀퍼옥시드,  $\alpha, \alpha'$ -비스(t-부틸퍼옥시)이소프로필벤젠, 이소부틸퍼옥시드, 옥타노일퍼옥시드, 데카노일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드, 3,5,5-트리메틸헥사노일퍼옥시드, 벤조일퍼옥시드, m-톨루오일퍼옥시드, 디-이소프로필퍼옥시디카르보네이트, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카르보네이트, 디-n-

프로필퍼옥시디카르보네이트, 디-2-에톡시에틸퍼옥시카르보네이트, 디-메톡시이소프로필퍼옥시디카르보네이트, 디(3-메틸-3-메톡시부틸)퍼옥시카르보네이트, 아세틸시클로헥실술폰일퍼옥시드, t-부틸퍼옥시아세테이트, t-부틸퍼옥시이소부틸레이트, t-부틸퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시라우레이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, t-부틸퍼옥시이소프로필카르보네이트, 디-t-부틸퍼옥시이소프탈레이트, t-부틸퍼옥시알릴카르보네이트, t-아밀퍼옥시 2-에틸헥사노에이트, 디-t-부틸퍼옥시헥사히드로테레프탈레이트, 디-t-부틸퍼옥시아젤레이트 등을 들 수 있다.

본 발명의 토너에 함유시킬 수 있는 혼성 수지의 제조 방법으로서, 예를 들면, 이하의 (1) 내지 (6)에 나타내는 제조 방법을 들 수 있다.

- (1) 비닐계 공중합체 단위와 폴리에스테르 단위를 따로따로 제조하고, 그 후 상기 두 단위를 소량의 유기 용제에 용해·팽윤시키고, 에스테르화 촉매 및 알코올을 첨가하여 가열함으로써 에스테르 교환 반응을 행하여 제조하는 방법.
- (2) 비닐계 공중합체 단위를 제조하고, 그 후 비닐계 공중합체 단위의 존재하에 폴리에스테르계 단량체(알코올 및 카르복실산)를 축중합 반응시킴과 동시에 혼성 수지를 제조하는 방법. 즉, 혼성 수지는 비닐계 공중합체 단위(필요에 따라서 비닐계 단량체도 첨가할 수 있음)와, 폴리에스테르계 단량체(알코올 및 카르복실산) 및(또는) 폴리에스테르와의 반응에 의해 제조된다. 이 경우에도 적절하게 유기 용제를 사용할 수 있다.
- (3) 폴리에스테르 단위를 제조하고, 그 후 폴리에스테르 단위의 존재하에 비닐계 단량체를 부가 중합시킴과 동시에 혼성 수지를 제조하는 방법. 즉, 혼성 수지는 폴리에스테르 단위(필요에 따라서 폴리에스테르계 단량체도 첨가할 수 있음)와, 비닐계 단량체 및(또는) 비닐계 공중합체 단위와의 반응에 의해 제조된다.
- (4) 비닐계 공중합체 단위 및 폴리에스테르 단위 제조한 후에, 이들 중합체 단위 존재하에 비닐계 단량체 및(또는) 폴리에스테르계 단량체(알코올, 카르복실산)를 첨가하여 중합시킴과 동시에 혼성 수지를 제조하는 방법. 이 경우에도 적절하게 유기 용제를 사용할 수 있다.
- (5) 혼성 수지 성분을 제조한 후, 형성시킨 혼성 수지 성분 존재하에 비닐계 단량체 및(또는) 폴리에스테르계 단량체(알코올 및 카르복실산)를 부가 중합 및(또는) 축중합 반응을 행함으로써, 비닐계 공중합체 단위 및 폴리에스테르 단위를 형성시킴과 동시에 혼성 수지를 제조하는 방법. 적절하게 유기 용제를 사용할 수 있다.

여기서 혼성 수지 성분은, 상기 (2) 내지 (4) 중 어느 방법에 의해 제조될 수도 있거나, 또는 공지된 제조 방법에 의해 제조될 수도 있다.

(6) 비닐계 단량체 및 폴리에스테르계 단량체(알코올 및 카르복실산 등)를 혼합하여 부가 중합 및 축중합 반응을 연속하여 행함으로써 비닐계 공중합체 단위, 폴리에스테르 단위를 형성시킴과 동시에 혼성 수지를 제조하는 방법. 적절하게 유기 용제를 사용할 수 있다.

상기 (1) 내지 (5)의 제조 방법에 있어서, 비닐계 공중합체 단위 및(또는) 폴리에스테르 단위는 복수개의 상이한 분자량 또는 가교도를 갖는 중합체 단위를 사용할 수 있다.

상기 (1) 내지 (6)의 제조 방법 중 본 발명의 토너에 포함되는 혼성 수지의 제조에서는, (6)의 제조 방법이 특히 바람직하게 이용된다. (6)의 제조 방법에 의해 얻어진 혼성 수지는, 비닐계 공중합체 단위와 폴리에스테르 단위가 매우 균일한 상태가 되기 쉽다.

또한, 상기 (6)의 방법에 있어서, 비닐계 단량체 및 폴리에스테르계 단량체에 부가적으로 왁스도 추가로 공존시킨 상태로 부가 중합 및 축중합 반응을 연속하여 행할 수도 있다. 이에 의해 왁스의 분산성이 향상된 혼성 수지를 얻을 수 있다.

또한, 비닐계 단량체의 부가 중합을, 수소 방출 능력이 비교적 강한 중합 개시제를 사용하여 비교적 높은 온도에서 행하는 등, 중합 조건을 적당히 선택하여 비닐계 공중합체를 생성시킴과 함께, 왁스나 수지에 대한 비닐계 단량체의 그래프트 중합을 의도적으로 일으킬 수 있다. 이에 의해, 토너 중 왁스의 비닐계 공중합체와의 상용성, 및 왁스의 혼성 수지에의 상용성을 더욱 향상시킬 수 있다. 그 결과, 토너 중 왁스의 적어도 일부를 분자 수준으로 균일하게 분산시키는 것이 용이해지기 때문에 바람직하다.



본 발명에서 사용되는 결착 수지는, 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 측정에서의 분자량 분포에 있어서, 테트라히드로푸란(THF)에 가용인 성분의 피크 분자량(Mp)이 4000 내지 20000의 범위인 것이 바람직하고, 중량 평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)과의 비(Mw/Mn)이 5 이상인 것이 바람직하다. 상기 Mp가 4000 미만인 경우, 얻어지는 토너의 보존 안정성에 문제가 생기거나, 내고온 오프셋성이 불충분해지는 것과 동시에 감광체 드럼에의 용착 및 필름화(filming) 등이 발생하기 쉬워지는 경우가 있다. 한편, Mp가 20000을 초과하는 경우, 저온 정착성이 불충분해지는 것과 동시에 화상의 광택이 너무 낮아지거나, 혼색성에 문제가 생기는 경우가 있다.

본 발명의 토너는, GPC 측정에 있어서의 분자량 분포에서, 상기 토너에 함유되는 THF에 가용인 결착 수지 성분의 Mp가 4000 내지 20000의 범위인 것이 바람직하고, Mw와 Mn과의 비(Mw/Mn)이 50 이상인 것이 바람직하며, 100 이상인 것이 보다 바람직하다. 토너에 함유되는 수지 성분의 Mp가 4000 미만인 경우, 토너의 보존 안정성에 문제가 생기거나, 내고온 오프셋성이 불충분해지는 것과 동시에, 감광체 드럼에의 용착 및 필름화 등이 발생하기 쉬워지는 경우가 있다. 한편, Mp가 20000을 초과하는 경우, 저온 정착성이 불충분해짐과 동시에, 화상의 광택이 너무 낮아지거나 혼색성에 문제가 생기는 경우가 있다. 또한, Mw/Mn이 50 미만인 경우에는 내고온 오프셋성에 문제가 생기는 경우가 있다.

본 발명의 토너에 함유되는 THF에 가용인 결착 수지 성분의 Mp를 4000 내지 20000의 범위로 만들기 위해서는, THF에 가용인 성분의 Mp가 4000 내지 20000인 결착 수지를 토너의 원재료로서 이용할 수 있다. 또한, (Mw/Mn)을 50 이상으로 만들기 위해서는, (Mw/Mn)이 50 이상인 결착 수지를 이용할 수도 있고, (Mw/Mn)이 50 미만인 결착 수지와 후술하는 유기 금속 화합물을 토너 제조 공정의 하나인 혼련 공정에서 금속 가교시켜, Mw/Mn을 50 이상으로 만들 수도 있다. 또한, 이 금속 가교에 의한 방법을 이용하여 Mw/Mn을 조정하는 경우에는, 유기 금속 화합물의 종류, 첨가량이나 혼련시의 온도를 조정함으로써 Mw/Mn의 조정이 가능하다.

본 발명의 토너에 함유되는 결착 수지의 유리 전이 온도(Tg)는 40 내지 80 °C의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 내지 70 °C의 범위이다. 또한, 본 발명의 토너에 함유되는 결착 수지의 산가는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 1 내지 40 mgKOH/g의 범위이다.

본 발명의 토너는 시안 토너용, 마젠타 토너용, 옐로우 토너용 또는 블랙 토너용의 착색제를 함유한다.

예를 들면, 시안 토너용의 착색제로서는 C.I. 피그먼트 블루 2, 3, 15:1, 15:2, 15:3, 16, 17, C.I. 애시드 블루 6, C.I. 애시드 블루 45 또는 프탈로시아닌 골격에 프탈이미드메틸기가 1 내지 5개 치환된 구리 프탈로시아닌 안료 등을 들 수 있다.

또한, 마젠타 토너용의 착색 안료로서는 C.I. 피그먼트 레드 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209, 238, C.I. 피그먼트 바이올렛 19, C.I. 매트 레드 1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35 등을 들 수 있다. 또한, 마젠타 토너용의 염료로서는 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 등의 지용성 염료; C.I. 베이직 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. 베이직 바이올렛 1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28 등의 염기성 염료를 들 수 있다.

옐로우 토너용의 착색 안료로서는 C.I. 피그먼트 옐로우 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. 매트 옐로우 1, 3, 20 등을 들 수 있다.

블랙 토너용의 착색제로서는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 램프 블랙, 흑연, 철흑, 아닐린 블랙, 시아닌 블랙 등을 들 수 있다.

착색제의 사용량은, 중간색의 재현성과 착색력과의 균형으로부터 결착 수지 100 질량부에 대하여 1 내지 15 질량부, 바람직하게는 3 내지 10 질량부 함유하는 것이 좋다.

착색제의 함유량이 15 질량부보다 많은 경우에는, 투명성이 저하될 뿐 아니라 사람 피부색으로 대표되는 것과 같은 중간색의 재현성도 저하되기 쉬워진다. 또한, 토너의 대전 안정성이 저하되어, 목적하는 대전량을 얻기 어려워진다. 또한, 착색제의 함유량이 1 질량부보다 적은 경우에는, 목적하는 착색력이 얻어지기 어렵고, 높은 화상 농도의 고품위 화상을 얻기 어렵다.

상기와 같이, 본 발명의 토너는 왁스를 함유한다.

본 발명의 토너가 함유할 수 있는 왁스로서는, 예를 들면, 다음 것을 들 수 있다. 폴리에틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 올레핀 공중합체 왁스, 미세결정질 왁스, 피셔 트롭쉬 왁스, 파라핀 왁스 등의 지방족 탄화수소계 왁스, 또한 산화 폴리에틸렌 왁스 등의 지방족 탄화수소계 왁스의 산화물, 또는 이들의 블럭 공중합체; 카르나우바 왁스, 몬탄산 에스테르 왁스 등의 지방산 에스테르를 주성분으로 하는 왁스류, 베헨산 베헤닐이나 스테아르산 베헤닐 등의 고급 지방산과 고급 알코올과의 합성 반응물인 에스테르 왁스, 및 탈산 카르나우바 왁스 등의 지방산 에스테르류를 일부 또는 전부를 탈산화한 것 등을 들 수 있다.

또한, 팔미트산, 스테아르산, 몬탄산 등의 포화 직쇄 지방산류; 브라시드산, 엘레오스테아르산, 발리나르산 등의 불포화 지방산류; 스테아릴 알코올, 아랄킬 알코올, 베헤닐 알코올, 카르나우빌 알코올, 세틸 알코올, 펠리실 알코올 등의 포화 알코올류; 소르비톨 등의 다가 알코올류; 리놀레산 아마이드, 올레산 아마이드, 라우르산 아마이드 등의 지방산 아마이드류; 메틸렌 비스스테아르산 아마이드, 에틸렌 비스카프르산 아마이드, 에틸렌 비스라우르산 아마이드, 헥사메틸렌 비스스테아르산 아마이드 등의 포화 지방산 비스아מיד류; 에틸렌 비스올레산 아마이드, 헥사메틸렌 비스올레산 아마이드, N,N'-디올레일 아디프산 아마이드, N,N'-디올레일 세박산 아마이드 등의 불포화 지방산 아마이드류; m-크실렌 비스스테아르산 아마이드, N,N'-디스테아릴 이소프탈산 아마이드 등의 방향족계 비스아מיד류; 스테아르산 칼슘, 라우르산 칼슘, 스테아르산 아연, 스테아르산 마그네슘 등의 지방족 금속염(일반적으로 금속 비누라 일컬어지는 것); 지방족 탄화수소계 왁스에 스티렌이나 아크릴산 등의 비닐계 단량체를 이용하여 그래프트화시킨 왁스류; 베헨산 모노글리세라이드 등의 지방산과 다가 알코올의 부분 에스테르 화물; 식물성 유지의 수소 첨가 등에 의해서 얻어지는 히드록실기를 갖는 메틸에스테르 화합물 등을 들 수 있다.

본 발명에서 바람직하게 사용되는 왁스로서는 지방족 탄화수소계 왁스를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 폴리에틸렌 왁스, 피셔 트롭쉬 왁스, 파라핀 왁스, 특히 바람직하게는 파라핀 왁스이다. 지방족 탄화수소계 왁스를 사용하면, 왁스의 토너 중에서의 분산 상태를 최적화하기 쉬우며 저온 정착성이 우수할 뿐 아니라, 높은 착색력, 선명한 색과 혼색성을 발현하여 현상성, 전사성, 내구성 등의 각종 특성의 균형이 우수한 토너를 얻기 쉽다.

또한, 본 발명의 토너에 포함되는 왁스는 토너에 우수한 저온 정착성, 높은 착색력, 선명한 색과 혼색성 및 우수한 환경 안정성, 내구성을 부여할 수 있다. 따라서, 본 발명의 토너의 시차 주사 열량(DSC) 측정에서의 흡열 곡선에서의 최대 흡열 피크의 피크 온도는 60 내지 105 °C의 범위인 것이 바람직하고, 70 내지 90 °C의 범위인 것이 보다 바람직하다. 최대 흡열 피크의 피크 온도가 60 °C 미만이면, 예를 들면, 토너의 보존 안정성이 뒤떨어지는 경우가 있고, 105 °C를 초과하면 에너지 절약의 관점에서 바람직한 저온 정착을 행하는 것이 곤란해지는 경우가 있다.

본 발명의 토너에 포함되는 왁스의 함유량은 결착 수지 100 질량부 당 1 내지 15 질량부인 것이 바람직하고, 2 내지 12 질량부인 것이 보다 바람직하다. 상기 함유량이 1 질량부보다 적으면 저온 정착성의 개선 효과가 작고, 15 질량부를 초과하면 토너의 보존 안정성이나 현상성에 문제가 생기는 경우가 있다.

본 발명의 토너는 시차 주사 열량(DSC)측정에 있어서의 흡열 곡선에서, 온도 30 내지 200 °C의 범위에 1 또는 2 이상의 흡열 피크를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 상기 흡열 피크 중 최대 흡열 피크의 피크 온도가 60 내지 105 °C의 범위인 것이 바람직하고, 70 내지 90 °C의 범위인 것이 특히 바람직하다. 최대 흡열 피크의 피크 온도가 이 범위에 있으면, 우수한 저온 정착성과 현상성의 균형이 양호해진다. 최대 흡열 피크의 피크 온도가 60 °C 미만이면, 토너의 보존 안정성이 뒤떨어지는 경우가 있고, 한편 105 °C를 초과하면 저온 정착성이 뒤떨어지는 경우가 있으며, 에너지 절약의 관점에서 바람직하지 않다. 또한, 상기 토너의 최대 흡열 피크의 피크 온도를 60 내지 105 °C로 하기 위해서는, 상술한 최대 흡열 피크의 피크 온도가 60 내지 105 °C의 왁스를 토너에 함유시킴으로써 달성할 수 있다.

또한, 본 발명의 토너에는 유기 금속 화합물을 더 함유시킬 수도 있다. 유기 금속 화합물을 함유시키면 토너의 대전 수준을 조정할 수 있고, 대전의 발산을 양호하게 할 수 있으며, 토너의 열 용융 특성을 개량할 수 있는 등의 관점에서 바람직하다. 본 발명의 토너에 함유되는 유기 금속 화합물로서는, 방향족 옥시카르복실산 및 방향족 알콕시카르복실산으로부터 선택되는 방향족 카르복실산의 금속 화합물, 또는 상기 방향족 카르복실산의 유도체의 금속 화합물인 것이 바람직하고, 그 금속으로서 2가 이상의 금속이 바람직하다. 또한, 방향족 카르복실산으로서는 살리실산이 바람직하게 예시된다.

방향족 카르복실산의 금속 화합물은, 예를 들면, 2가 이상의 금속 이온이 용해되어 있는 수용액을, 방향족 카르복실산을 용해시킨 수산화나트륨 수용액에 적하하여 가열 교반하고, 다음으로 수용액의 pH를 조정하여 상온까지 냉각시킨 후, 여과 수세함으로써 합성할 수 있지만, 상기 합성 방법만으로 한정되는 것은 아니다. 2가의 금속으로서 Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>,

$Pb^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  를 들 수 있다. 이들 중에서  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  가 바람직하다. 3가 이상의 금속으로서서는  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$  를 들 수 있다. 이들 3가 이상의 금속 중에서 바람직한 것은  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$  이고, 특히 바람직한 것은  $Al^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$  이다.

본 발명의 토너에 유기 금속 화합물을 함유시키는 경우, 유기 금속 화합물은 걸착 수지 100 질량부 당 0.1 내지 5 질량부 함유시키는 것이 바람직하다. 이 범위의 함유량으로 하면, 토너의 대전 수준을 적절하게 조절할 수 있기 때문에, 현상시에 필요한 절대 대전량을 얻기 쉬워진다. 또한 상술한 바와 같이, 혼련시의 금속 가교에 의해 Mw/Mn을 조절할 수 있기 때문에, 토너의 열 용융 특성을 개량할 수도 있다.

본 발명의 토너는 토너 모입자에 유동성 향상제가 외부 첨가(이하, 「외부 첨가」라 함)되어 있는 토너인 것이 바람직하다. 여기서, 유동성 향상제란, 토너 모입자에 외부 첨가됨으로써 유동성을 증가시킬 수 있는 기능을 갖는 것이다. 유동성 향상제는 화질 향상의 관점에서 첨가된다.

유동성 향상제로서는, 예를 들면, 불화비닐리덴 미분말, 폴리테트라플루오로에틸렌 미분말 등의 불소계 수지 분말; 습식 제법으로 얻어지는 실리카 미분말, 건식 제법으로 얻어지는 실리카 미분말 등의 실리카 미분말; 이들 실리카 미분말을 실란 화합물, 티탄 커플링제, 실리콘 오일 등의 처리제에 의해 표면 처리를 실시한 처리 실리카 미분말; 산화 티탄 미분말; 알루미나 미분말; 처리 산화 티탄 미분말; 처리 산화 알루미나 미분말 등이 이용된다. 이러한 유동성 향상제로서는 BET법으로 측정된 질소 흡착에 의한 비표면적이  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  이상, 바람직하게는  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  이상인 것이 바람직하다.

본 발명의 토너에서의 유동성 향상제의 함유율은, 토너 입자 100 질량부에 대하여 0.01 내지 10 질량부인 것이 바람직하고, 0.05 내지 5 질량부인 것이 보다 바람직하다.

본 발명의 토너는 적어도 걸착 수지, 착색제, 왁스를 함유하는 토너 입자와, 필요에 따라서 토너 입자에 외부 첨가되는 유동성 향상제 등의 외부 첨가제로 구성된다. 본 발명에서의 토너 입자는 이하에 서술하는 방법에 의해 얻을 수 있다. 즉, 토너 원재료를 헨셀 믹서, 볼 밀 등의 혼합기에 의해 충분히 혼합하고, 혼련기, 압출기 등의 열 혼련기를 이용하여 용융, 혼화 및 반죽하여, 용융 혼합물을 냉각 고화시킨 후에 고화물을 분쇄하고, 분쇄물을 분급함으로써 소정의 평균 입경의 토너 입자를 얻을 수 있다.

본 발명의 토너는 중량 평균 입경이 4 내지  $9 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 이와 같이 토너의 중량 평균 입경을 소립경화합으로써, 화상의 윤곽 부분, 특히 문자 화상이나 라인 패턴의 현상에서의 재현성이 양호해진다.

중량 평균 입경(D4)이  $4 \mu\text{m}$  미만이면, 예를 들면, 감광체 드럼의 표면의 부착력이 높아져, 전사 불량에 기초하는 화상의 불균일한 얼룩의 원인이 되기 쉽다. 또한, 토너의 단위 질량 당 대전량이 높아지고, 예를 들면, 저온 저습 환경하에서 화상 농도가 저하되는 경우가 있다. 또한, 유동성의 저하나 부재에의 부착성의 증가에 의해, 예를 들면, 이성분계 현상제로 만든 경우에, 캐리어와의 마찰 대전이 원활하게 행해지기 어려워, 충분히 대전할 수 없는 토너가 증대하기 때문에, 형성된 화상의 비화상부의 흐림이 현저해진다.

또한, 중량 평균 입경이  $9 \mu\text{m}$ 를 초과하면, 토너의 유동성이 우수하다는 장점이 있지만, 고화질화에 기여할 수 있는 미립자가 적기 때문에, 감광체 드럼 상의 미세한 정전하상 위에 충실하게 부착되기 어렵고, 하이라이트부의 재현성이 저하되며 계조정도 저하되는 경우가 있다. 또한, 감광체 드럼 표면 등의 부재에의 용착이 일어나기 쉽다.

또한,  $4 \mu\text{m}$  이하의 입경을 갖는 토너가 3 내지 40 개수% 함유되고,  $10 \mu\text{m}$  이상의 입경을 갖는 토너의 함유량이 10 체적% 이하이면, 현상성, 전사성의 균형이 잡힌 토너가 얻어지기 쉬워, 특히 바람직하다.

본 발명의 토너는, 원 상당 직경이  $3 \mu\text{m}$  이상인 입자에서, 평균 원형도가 0.925 내지 0.965의 범위인 것이 바람직하고, 0.930 내지 0.965의 범위인 것이 보다 바람직하다. 평균 원형도를 상기 범위로 함으로써 토너의 유동성, 전사성, 대전성을 바람직한 것으로 만들 수 있다.

평균 원형도가 0.925보다 작으면 전사성, 특히 전사 효율에 뒤떨어지는 경우가 있다. 반대로, 평균 원형도가 0.965보다 크면 형상이 지나치게 구형이 되기 때문에, 감광체 드럼의 클리닝시에 전사 잔류 토너가 클리닝 블레이드를 통과하는 등, 클리닝 불량에 의한 화상 결함이 생기는 경우가 있다.

왁스를 함유하는 본 발명의 토너는, 토너의 입경이나 원형도를 제어하는 것 만으로는, 전사성이나 대전성 등의 성능 특성이 불충분한 경우가 있다. 왁스를 함유하는 토너의 우수한 성능 특성을 발현하기 위해서는, 또한 토너 표면에서의 왁스의 양이 제어되어 있는 것이 중요함을 본 발명자들은 발견하였다.

또한, 45 체적%의 메탄올 수용액에서의 토너의 투과율(이하에 상세하게 서술함)이, 토너 표면 근방의 왁스의 양을 파악하기 위한 간편하면서 정밀도가 높은 지표임을 발견하였다. 또한, 특정한 값의 상기 투과율을 갖는 토너는, 왁스를 함유하는 토너라도 우수한 성능 특성을 발현할 수 있음을 발견하였다.

상기 45 체적%의 메탄올 수용액에서의 토너의 투과율이란, 45 체적%의 메탄올 수용액에 토너를 2 mg/cm<sup>2</sup>의 농도로 분산시킨 용액의, 파장 600 nm에서의 투과율을 의미한다. 이 45 체적%의 메탄올 수용액에서의 토너의 투과율은, 토너를 물과 메탄올의 혼합 용매 중에 강제 분산시키고, 일정 시간 후에 측정되는 투과율의 값이다. 본 발명의 토너의 45 체적%의 메탄올 수용액에서의 투과율은 5 내지 70 %인 것이 바람직하고, 10 내지 50 %인 것이 보다 바람직하다.

상기 45 체적%의 메탄올 수용액에서의 토너의 투과율에 의해, 토너 표면 근방의 왁스의 존재량을 양호한 재현성으로 또한 정확하게 파악할 수 있다.

소수성인 왁스가 토너 표면에 많이 존재하면, 토너가 용매에 분산되기 어려워 응집하기 때문에, 상기 토너의 투과율이 높은 값(예를 들면, 70 % 초과)이 된다. 한편, 토너 표면에서의 왁스량이 적으면, 토너 표면에 친수성인 결합 수지의 폴리에스테르 단위가 많이 존재하기 때문에, 토너가 혼합 용매 중에 균일하게 분산되어, 상기 토너의 투과율이 작은 값(예를 들면, 5 % 미만)이 된다.

상기 토너의 투과율이 70 %보다 크면, 토너 표면의 왁스가 과도하게 많아지기 때문에, 예를 들면, 왁스가 현상 슬리브 표면에 용착되어 현상 슬리브가 고저항화되는 경우가 있다. 그 결과, 현상에 따른 실제적인 현상 바이어스의 효력이 저하되고, 나아가서는 화상 농도의 저하가 발생하는 경우가 있다.

한편, 상기 토너의 투과율이 5 %보다 작으면, 표면에 노출되어 있는 왁스가 너무 적기 때문에, 정착시에 왁스의 효과가 나타나기 어렵다. 그 결과, 저온 정착을 행하는 것이 곤란한 경우가 있고, 에너지 절약의 관점에서 바람직하지 않다.

상기와 같이, 본 발명의 토너의 45 체적%의 메탄올 수용액에서의 투과율은 5 내지 70 %의 범위인 것이 바람직하다. 상기 토너의 투과율을 이 범위로 함으로써, 정착성, 현상성, 전사성 등 여러가지 특성의 균형이 잡히고, 장기간에 걸쳐 성능이 안정한 토너가 얻어진다.

본 발명의 토너는, 토너의 입도 분포, 평균 원형도 및 투과율이 상술한 바와 같이 조정됨으로써 대전 분포가 더욱 샤프해진다. 이에 의해, 현상 효율이 향상될 뿐 아니라, 흐림이 격감한다는 효과를 얻을 수 있다. 추가 효과로서, 감광체 드럼 상에 형성된 잠상을 충실하게 재현하는 것이 가능해진다. 따라서, 입도 분포, 평균 원형도 및 투과율이 상술한 바와 같이 조정된 본 발명의 토너는, 하프톤 및 디지털과 같은 미소 도트 잠상의 재현성도 우수하기 때문에, 특히 하이라이트부의 계조성 및 해상성이 우수한 토너 화상을 제공할 수 있다. 또한, 상기 토너를 이용함으로써, 화상 출력력을 계속한 경우에도 고화질을 유지할 수 있으며, 고농도의 화상을 적은 토너 소비량으로 양호하게 현상하는 것이 가능하고, 장기간에 걸쳐 선명한 색으로 색 재현성이 양호한 풀 컬러 화상을 얻을 수 있다.

본 발명의 토너는, 중간 전사체를 설치한 화상 형성 장치에 적용시키는 것도 가능하다. 중간 전사체를 설치한 화상 형성 장치는 다중 다양한 전사체에 대응 가능하기 때문에, 최근 급속하게 보급되고 있다. 중간 전사체를 설치한 화상 형성 장치에서의 화상 형성 공정에 있어서는, 전사 공정이 실질적으로 2회 행해지기 때문에, 전사 효율의 저하는 토너의 이용 효율의 저하를 초래하기 쉽다. 그러나, 입도 분포, 평균 원형도 및 상기 투과율을 상기한 바와 같이 조정된 본 발명의 토너는, 높은 전사성이 달성되기 때문에, 중간 전사체를 설치한 화상 형성 장치에도 바람직하게 사용될 수 있다. 이러한 높은 전사성을 갖는 본 발명의 토너를 이용함으로써, 중간 전사체를 이용한 계에서 발생하기 쉬운 전사 공백 등의 전사 불량을 억제할 수 있기 때문에, 2차색의 색 재현성이나 색이 매우 양호해지고, 다중 다양한 전사체를 이용한 경우에도 아름다운 풀 컬러 화상을 얻을 수 있다.

본 발명의 토너에 있어서, 평균 원형도를 조정하는 수단은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 기계적 충격법에 의해 분쇄 토너 입자를 구형화하는 방법, 디스크 또는 다중 유체 노즐을 이용하여 용융 혼합물을 공기 중에 분무하여 구형 토너 입자를 얻는 방법 등 다양한 방법을 이용할 수 있다.

상기 방법 중 기계적 충격법을 이용함으로써, 토너 입자 표면의 왁스량을 간편하게 조정할 수 있기 때문에 기계적 충격법이 보다 바람직하다. 토너 입자 표면의 왁스량 조정(즉, 45 체적%의 메탄올 수용액에서의 토너의 투과율 조정)은, 원재료의 물성(특히 수지의 점탄성)을 제어하거나, 제조 조건, 특히 용융 혼련 조건이나 중합 조건을 제어함으로써 행할 수 있지만, 원하는 물성이 얻어진다면 특별히 한정되지 않는다.

그러나, 종래 이용되었던 많은 제조 수단에 있어서는, 이들 물성을 동시에 만족시키는 것은 곤란하다. 예를 들면, 에어 젯식을 이용한 경우에는, 45 체적%의 메탄올 수용액에서의 토너의 투과율을 5 내지 70 %로 원하는 값으로 할 수 있지만, 평균 원형도가 원하는 값에는 이르지 못하고 0.925 미만이 되어 버리기 쉽다.

따라서, 구형화하는 수단으로서, 예를 들면, 나라 가까이 세이사쿠쇼사 제조의 균질기 등을 이용할 수도 있지만, 토너 입자에 과도한 열 이력(履歷)이 가해지기 때문에 토너 표면에 왁스가 유리하고, 상기 토너의 투과율이 70 %를 초과하게 되기 쉽다.

또한, 분쇄와 구형화를 동시에 행하는 수단으로서, 가와사키 주우코교사 제조의 크립트론 시스템, 니신 엔지니어링(주) 제조의 수퍼 로터 등이 있지만, 이들도 마찬가지로 과도한 열 이력이 토너 입자에 가해지기 때문에, 상기 토너의 투과율이 70 %를 초과되기 쉽다.

이와 같이 종래부터 평균 원형도가 0.925 미만이며, 상기 투과율이 5 내지 70 %의 범위인 토너는 존재하지만, 상기 토너는 원형도가 낮고, 전사성 등이 불충분하였다. 한편, 평균 원형도가 0.925 내지 0.965가 되도록 토너를 구형화 처리하면, 왁스가 토너 표면에 유리되기 쉽고, 토너의 투과율이 70 %를 초과되며, 현상 특성 등에 폐해를 주었다.

따라서, 본 발명의 토너의 평균 원형도를 0.925 내지 0.965로 하는 유효한 수단으로서, 도 1 및 도 2에 기재된 장치가 바람직하게 예시된다. 이 장치를 이용함으로써, 상기 토너의 평균 원형도를 0.925 내지 0.965로 만듦과 동시에 상기 토너의 투과율을 5 내지 70 %의 범위로 할 수 있다.

도 1은 본 발명의 토너의 제조에 바람직하게 이용되는 표면 개질 장치의 구성의 일례를 나타내는 모식적 단면도이다. 도 2는 도 1의 표면 개질 장치가 갖는 분산 로터의 구성을 나타내는 모식적 평면도이다.

이 표면 개질 장치는, 발생하는 미분을 계 밖으로 배출하면서 기계적 충격력을 제공함으로써 원하는 형상, 성능을 얻는 것이다. 통상, 기계적으로 토너의 구형화 처리를 행하는 경우에는, 분쇄시에 발생하는 극소 미분이 재차 응집함으로써 토너의 형상을 요철로 만든다. 따라서, 발생하는 극소 미분을 계 밖으로 배출하면서 행할 필요가 있고, 원하는 구형도를 얻는 데에는 필요 이상의 기계적 충격력이 필요해진다. 그 결과, 여분의 열량을 토너에 제공하게 되고, 토너 표면의 왁스량이 많아지는 폐해가 생긴다. 또한, 극소 미분은 캐리어의 소모를 악화시키는 큰 원인이 된다.

이에 대하여, 도 1 및 도 2의 표면 개질 장치에 있어서는, 기계적 충격력의 부여로부터 분급까지 기류를 멈추지 않고 행해지기 때문에, 재응집이 생기기 어렵고, 양호한 효율로 원하는 입자를 얻을 수 있다.

도 1에 나타내는 표면 개질 장치 (30)은 [1] 케이싱, [2] 냉각수 또는 부동액을 통과시킬 수 있는 자켓(도시하지 않음), [3] 케이싱 내에서 중심 회전축에 부착된, 상면에 각형인 디스크 또는 원통상인 핀 (40)을 복수개 가지고, 고속으로 회전하는 원반상의 회전체인 표면 개질 수단으로서의 분산 로터 (36), [4] 분산 로터 (36)의 외주에 일정 간격을 유지하여 배치된, 표면에 다수의 홈이 설치되는 라이너 (34)(또한, 라이너 표면상의 홈은 없어도 상관없음), [5] 표면 개질된 원료를 소정 입경으로 분급하기 위한 수단인 분급 로터 (31), [6] 냉풍을 도입하기 위한 냉풍 도입구 (35), [7] 피처리 원료를 도입하기 위한 원료 공급구 (33), [8] 표면 개질 시간을 가능하게 조정 가능하도록 개폐 가능하게 설치된 배출 밸브 (38), [9] 처리 후의 분체(粉體)를 배출하기 위한 분체 배출구 (37), [10] 분급 로터 (31)과 분산 로터 (36)-라이너 (34) 사이의 공간을, 분급 로터 (31)에 도입되기 전의 제1 공간 (41)과, 분급 로터 (31)에 의해 미분을 분급 제거시킨 입자를 표면 처리 수단에 도입하기 위한 제2 공간 (42)로 구획하는 안내 수단인 원통상의 가이드 링 (39)로 구성되어 있다.

분산 로터 (36)과 라이너 (34)와의 간극 부분이 표면 개질 영역이고, 분급 로터 (31) 및 그의 주변 부분이 분급 영역이다.

상기 표면 개질 장치에 있어서는, 배출 밸브 (38)을 폐쇄한 상태로 원료 공급구 (33)으로부터 미분쇄품이 투입되면, 투입된 미분쇄품이 우선 블로워(도시하지않음)에 의해 흡인되어 분급 로터 (31)에 분급된다. 분급된 소정 입경 이하의 미분은 미분 배출구 (32)로부터 장치 밖으로 연속적으로 배출 제거되고, 소정 입경 이상의 조분말은 원심력에 의해 가이드 링 (39)의 내주(제2 공간 (42))를 따라가면서 분산 로터 (36)에 의해 발생하는 순환류를 타고 표면 개질 영역에 유도된다.

표면 개질 영역에 유도된 원료는, 분산 로터 (36)과 라이너 (34) 사이에서 기계식 충격력을 받아 표면 개질 처리된다. 표면 개질된 표면 개질 입자는 기계내를 통과하는 냉풍을 타고, 가이드 링 (39)의 외주(제1 공간 (41))를 따라가면서 분급 영역으로 유도된다. 이 표면 개질 처리에 의해 발생한 미분은 분급 로터 (31)에 의해 분급되고, 미분 배출구 (32)로부터 기 밖으로 배출되며, 한편 조분말은 순환류를 타고 재차 표면 개질 영역으로 복귀되어, 반복하여 표면 개질 처리를 받는다. 일정 시간 경과 후, 배출 밸브 (38)을 개방하여 배출구 (37)로부터 표면 개질 입자를 회수한다.

본 발명자들의 연구 결과, 상기 표면 개질 장치를 이용한 표면 개질 처리의 공정에서의 원료 공급구 (33)에서의 미분쇄품의 투입에서부터 배출 밸브 개방까지의 시간(사이클 시간), 및 분산 로터의 회전수가 토너의 평균 원형도 및 상기 토너의 투과율(즉, 토너 입자 표면의 왁스량)을 제어하는 데에 중요한 것임을 알았다. 평균 원형도를 높이기 위해서는, 사이클 시간을 길게 하거나 분산 로터의 주속을 올리는 것이 효과적이다. 한편, 토너의 투과율을 낮게 억제하려고 하면, 반대로 사이클 시간을 짧게 하거나 주속을 내리는 것이 유효하다.

특히 분산 로터의 주속이 소정 속도보다 낮은 경우, 토너를 효율적으로 구형화할 수 없기 때문에, 사이클 시간을 길게 할 필요가 있고, 그 결과 필요 이상으로 토너의 투과율이 높아지는 경우가 있다. 상기 투과율을 소정값 이하로 억제하면서 토너의 원형도를 향상시키고, 토너의 평균 원형도 및 상기 투과율을 원하는 범위로 하기 위해서는, 분산 로터의 주속을  $1.2 \times 10^5$  mm/s 이상으로 하고, 사이클 시간을 5 내지 60 초로 하는 것이 유효함을 발견하였다.

본 발명의 토너는 일성분계 현상제로서도 이성분계 현상제로서도 사용 가능하다. 이성분계 현상제로서 사용하면, 보다 장기간에 걸쳐 보다 선명한 풀 컬러 화상을 얻을 수 있다.

본 발명의 토너를 이성분계 현상제로서 이용하는 경우, 본 발명의 토너 및 자성 캐리어를 혼합하여 이성분계 현상제로 할 수 있다. 자성 캐리어로서는, 예를 들면, 표면 산화 또는 미산화된 철, 니켈, 구리, 아연, 코발트, 망간, 크롬, 칼슘, 마그네슘, 희토류 등의 금속 및 이들의 합금 또는 산화물 및 자성 페라이트 등의 자성 캐리어를 사용할 수 있다.

또한, 상기 자성 캐리어의 표면을 수지 등으로 피복한 수지 코팅 캐리어가 바람직하게 이용된다. 수지 코팅 캐리어의 제조 방법으로서 종래 공지된 방법을 이용할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 일례를 들면 자성 캐리어를 부유 유동시키면서 수지 용액을 분무하여 캐리어 표면에 코팅막을 형성시키는 방법, 분무 건조법, 수지 등의 피복재를 용제 중에 용해 또는 현탁시켜 자성 캐리어와 혼합하고, 전단 응력을 가하면서 용제를 서서히 휘발시키는 방법, 단순히 분체와 자성 캐리어를 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.

자성 캐리어의 피복 재료로서는, 토너 용착 등에 의한 자성 캐리어의 소모를 방지하는데 유용하다고 생각되는 표면 에너지가 작은 수지, 예를 들면, 실리콘 수지, 불소 수지 등을 들 수 있고, 그 외에도 폴리에스테르 수지, 스티렌계 수지, 아크릴계 수지, 폴리아미드, 폴리비닐부티랄, 아미노아크릴레이트 수지 등이 예시되며, 이들은 단독 또는 조합하여 이용된다.

또한, 자성 캐리어의 피복 재료는, 자성 캐리어에 대한 접착성을 높이기 위해서 다양한 첨가물이 병용되어 피막의 강인성이 높아진 것이 바람직하다. 특히, 실리콘 수지를 캐리어에 피복할 때에 사용하는 피복 실리콘 수지 희석 용제 중에 물을 첨가함으로써, 얻어지는 피복 캐리어의 내구성 및 대전 특성을 더욱 개량할 수 있다. 이것은 실리콘 수지의 가교점의 가수분해가 촉진되어 경화 반응이 보다 진행되고, 단시간이기는 하지만 실리콘 수지의 표면 에너지가 증가하여, 자성 캐리어와의 밀착성이 향상됨으로 인한 것이다.

피막 수지의 자성 캐리어에 대한 도포량은, 자성 캐리어 100 질량부 당 수지고형분을 0.05 내지 10 질량부로 하는 것이 바람직하고, 0.1 내지 5 질량부로 하는 것이 보다 바람직하다.

또한, 자성 캐리어의 중량 평균 입경(D4)는 25 내지 80  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 30 내지 65  $\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 상기 입경은 마이크로트랙 입도 분석계(니끼소사 제조)의 SRA 유형을 사용하여, 0.7 내지 125  $\mu\text{m}$ 의 범위 설정으로 측정될 수 있다. 중량 평균 입경이 25  $\mu\text{m}$ 보다 작은 자성 캐리어는 토너와 혼합되기 어렵다. 또한, 중량 평균 입경이 80  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 자성 캐리어는, 비표면적이 작기 때문에 토너 보급시의 대전 능력이 뒤떨어져, 흐림이나 토너 비산의 원인이 되는 경우가 있다.

본 발명의 토너와 상기 형태의 자성 캐리어를 혼합하여 이성분계 현상제를 제조하는 경우, 현상제 중의 토너 농도를 2 내지 15 질량%, 바람직하게는 4 내지 13 질량%로 하는 것이 바람직하다. 상기 토너 농도가 2 질량% 미만인 현상제는 화상 농도를 저하시키기 쉽고, 15 질량%를 초과하는 현상제는 흐름이나 기계내 비산(scattering)을 발생시키기 쉬우며, 그의 사용 수명이 짧은 경우가 있다.

다음에 본 발명의 토너가 적용되는 화상 형성 방법의 일례를, 상기 화상 형성 방법을 적용한 화상 형성 장치를 나타낸 도면을 참조하면서 이하에 설명한다.

본 발명의 토너는 자성 캐리어와 혼합되어 이성분계 현상제로서 이용될 수 있다. 도 3에는 이성분계 현상제용의 화상 형성 장치가 나타나 있다. 현상기 (4-1), (4-2), (4-3) 및 (4-4)는 각각 시안 토너를 갖는 현상제, 마젠타 토너를 갖는 현상제, 옐로우 토너를 갖는 현상제 및 블랙 토너를 갖는 현상제를 포함하고, 자기 브러시 현상 방식에 의해 감광체인 감광체 드럼 (1)에 형성된 정전하상을 현상하며, 각 색 토너상을 감광체 드럼 (1) 상에 형성한다.

도 3에 나타내는 화상 형성 장치에 이용되는 현상기를 도 4에 구체적으로 나타낸다(또한, 도 4에 있어서 감광체 드럼에 대하여 현상기는 1개만 나타내고 있지만, 도 3에서의 현상기 중 하나를 구체적으로 기재한 것임). 구체적으로는 교번 전계를 인가하면서, 자기 브러시 (12)가 감광체 드럼 (13)에 접촉된 상태로 현상을 행하는 것이 바람직하다. 현상제 담지체로서의 현상 슬리브 (11)과 감광체 드럼 (13)의 거리 (B)는 100 내지 1000  $\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 도 4에 있어서, 14는 마그네트 풀이고, 15 및 16은 현상제를 교반·반송하는 스크류이고, 18은 현상 슬리브 상의 현상제층 두께를 두께 (A)로 규제하는 규제 부재이다.

교번 전계의 피크 사이의 전압( $V_{pp}$ )은 500 내지 5000 V가 바람직하고, 주파수(f)는 500 내지 10000 Hz이고, 파형으로서는 삼각파, 직사각형파, 정현파, 또는 듀티비(Duty ratio)를 바꾼 파형 등 여러가지 선택하여 사용할 수 있다. 콘트라스트 전위는 충분한 화상 농도가 나오도록, 200 내지 500 V인 것이 바람직하다.

충분한 화상 농도를 얻기 위해서, 또한 도트 재현성이 우수하며, 감광체 드럼에의 자성 캐리어의 부착이 없는 현상을 행하기 위해서, 현상 슬리브 (11) 상의 자기 브러시 (12)의 감광체 드럼 (13)과의 접촉 폭(현상 넓 (C))을 바람직하게는 3 내지 8 mm로 한다.

본 발명의 토너는 자성 캐리어와 혼합되지 않고 비자성 일성분 현상제로서, 예를 들면, 도 5에 나타낸 바와 같은 현상 수단에 적용할 수도 있다. 도 5는 비자성 일성분 현상용의 화상 형성 장치의 개략도이다. 도 5에 있어서, 25는 감광체 드럼이고, 잠상은 전자 사진 공정 수단에 의해 형성된다. 토너 담지체로서의 현상 슬리브 (24)는, 바이어스 전원 (26)에 의해 감광체 드럼과의 사이에 바이어스가 인가된다. 현상 슬리브 (24)는 바람직하게는 스테인레스, 알루미늄 등을 포함하는 원통이고, 필요에 따라서 그의 표면은 금속류, 카본 블랙 또는 대전 제어제 등의 미립자를 분산시킨 수지로 코팅되어 있을 수도 있다. 감광체 드럼과 현상 슬리브 (24)와의 간극 ( $\alpha$ )는, 점핑 현상의 경우에는 50 내지 500  $\mu\text{m}$ 로 설정되고, 접촉 현상의 경우에는 감광체 드럼과 현상 슬리브를 접촉(즉,  $\alpha=0$ )시키거나, 또는 현상 슬리브 상에 형성되는 토너층보다 좁은 간극으로 대향시킨다. 현상 넓 폭은 0.2 내지 8.0 mm로 설정되는 것이 바람직하다. 또한, 접촉 현상의 경우에는, 현상 슬리브로서 표면에 탄성층을 갖는, 소위 탄성 롤러가 바람직하게 이용된다. 사용되는 탄성층의 재료의 경도는 30 내지 60 도(asker-C/하중 1 kg)인 것이 바람직하다.

현상 슬리브 (24)의 대략 우측 반주면(半周面)은 토너 용기 (21) 내의 토너 저장소에 항상 접촉되어 있고, 그의 현상 슬리브면 근방의 토너가 현상 슬리브면에 정전기력에 의해 부착 유지된다.

현상 슬리브의 표면 조도  $Ra(\mu\text{m})$ 를 1.5 이하로 함으로써, 상기 현상 슬리브 상의 토너층을 박층화할 수 있다. 현상 슬리브의 표면 이동 속도를 감광체 드럼의 표면 이동 속도에 대하여 1.05 내지 3.0배가 되도록 설정하는 것이 바람직하다.

토너 (T)는 토너 용기 (21)에 저장되어 있고, 공급 부재 (22)에 의해서 현상 슬리브 상에 공급된다. 공급 부재로서 다공질 탄성체, 예를 들면, 연질 폴리우레탄 폼 등의 발포체로 이루어지는 공급 롤러가 바람직하게 이용된다. 공급 부재 (22)는 현상 슬리브에 대하여 순방향 또는 역방향으로 상대 속도로 회전시키고, 현상 슬리브 상에 토너를 공급함과 동시에, 현상 슬리브 상의 현상 후의 토너(미현상 토너)를 떼어낸다.

현상 슬리브 상에 공급된 토너는 규제 부재 (23)에 의해서 박층이면서 균일하게 도포된다. 토너를 박층화하기 위한 규제 부재는, 현상 슬리브와 일정한 간극을 두고 배치되는 금속 블레이드, 자성 블레이드 등의 닥터 블레이드이다. 또한, 토너 박층화의 규제 부재로서 토너를 압력하에 도포하기 위한 탄성 블레이드나 탄성 롤러 등의 탄성체를 이용할 수도 있다.

예를 들면, 도 5에 있어서, 규제 부재 (23)인 탄성 블레이드의 상면(上邊)부측인 기초부는 토너 용기 (21)측에 고정 유지되어 있다. 상기 탄성 블레이드의 하면부측은, 블레이드의 탄성에 대항하여 현상 슬리브 (24)의 순방향 또는 역방향으로 휘게 한 상태에서 블레이드 내면측(역방향의 경우에는 외면측)을 현상 슬리브 (24) 표면에 적합한 탄성 가압으로 접촉되어 있다. 이러한 장치에 따르면, 환경의 변동에 대해서도 안정하고, 치밀한 토너층이 얻어진다. 상기 탄성 블레이드의 재질로서는, 원하는 극성으로 토너를 대전시키는 데 적합한 마찰 대전 계열의 재질이 선택되는 것이 바람직하고, 실리콘 고무, 우레탄 고무, NBR 등의 고무 탄성체; 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등의 합성 수지 탄성체; 스테인레스, 강철, 인 청동 등의 금속 탄성체; 또는 이들의 복합체가 사용될 수 있다. 또한, 규제 부재와 현상 슬리브에 내구성이 요구되는 경우에는, 금속 탄성 부재의 슬리브 접촉부에 수지나 고무를 접합시키거나, 코팅 도포한 것을 이용하는 것이 바람직하다.

상기 탄성 부재와 현상 슬리브와의 접촉 압력은 0.1 내지 30 kPa인 것이 바람직하다. 또한, 탄성 블레이드와 현상 슬리브와의 간극은 50 내지 400  $\mu\text{m}$ 로 설정되는 것이 바람직하다.

이하, 본 발명에서 사용되는 각종 물성의 측정 방법에 대하여 설명한다.

#### <토너 추출액의 왁스 농도의 정량>

##### (1) 샘플의 제조

이하의 조작은 23  $^{\circ}\text{C}$ 로 온도 제어된 실내에서 행한다.

30  $\text{cm}^3$ 의 샘플 병(예를 들면, 상품명 「SV-30」, 니찌덴 리카 글래스사 제조)에 토너 300 mg을 정밀하게 칭량하고, 이것에 자석 교반기용의 길이 2 cm의 교반자를 넣는다. 계속해서, 자석 교반기를 이용하여 교반자를 회전시키면서, 액체 온도를 23  $^{\circ}\text{C}$ 로 조정된 용제(n-헥산 또는 톨루엔) 20  $\text{cm}^3$ 를 신속하게 용기에 넣어 밀폐하고, 토너가 용제에 충분히 분산되도록 교반자의 회전수를 조정하여 추출 시간을 계측한다. 소정 시간이 경과하면 즉시 추출액을 실린지로 흡인하고, 포어(pore) 직경이 0.45  $\mu\text{m}$ 인 내용제성 멤브레인 필터(예를 들면, 상품명 「마에쇼리 디스크」, 도소사 제조)로 여과하여, 토너 추출액으로서의 샘플 용액으로 한다.

##### (2) 가스 크로마토그래프 측정 장치 및 측정 조건

얻어진 샘플 용액에 대하여, 이하의 조건에서 가스 크로마토그래프 분석을 행한다. 추출 샘플액의 왁스 농도의 산출에는, 미리 왁스를 n-헥산 또는 톨루엔에 완전히 용해시킨 샘플을 여러개 준비하고, 이것을 가스 크로마토그래프 분석함으로써, 왁스 농도와 가스 크로마토그래프 차트에서 왁스 피크의 면적값으로부터 검량선을 제조하고, 이 검량선에 기초하여 샘플 용액 중의 왁스 농도를 산출한다.

측정 조건:

가스 크로마토그래프: HEWLETT PACKARD 6890GC

검출기: FID(수소염 이온화 검출기; Flame Ionization Developer)

컬럼: DB-1ht

(J&W사 제조 모세관 컬럼, 길이 30 m, 내부 직경 0.25 mm, 막 두께 0.10  $\mu\text{m}$ )

주입구 온도: 400  $^{\circ}\text{C}$

검출기 온도: 430  $^{\circ}\text{C}$

캐리어 가스: He

오븐 온도: 150  $^{\circ}\text{C}$  개시, 10  $^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 400  $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온, 15 분 유지



주입량:  $5.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$

스플리트(split) 없음, 일정 유량(constant flow)  $1.0 \text{ cm}^3/\text{분}$

<응집도 A 및 응집도 B의 측정>

(1) 샘플의 제조

(i) 응집도 A 측정용 샘플의 제조

직경 4 cm의 원통상 용기에 토너 20 g을 측정하고, 표면을 평평하게 하여 30 분간 방치하였다. 그 후, 50 회 가볍게 두드리고 1 시간 방치한다. 또한, 용기를 23 °C, 50 % RH에서 24 시간 방치한 후, 토너 전량을 폴리에틸렌제 샘플 병에 옮겨 잘 혼합한다.

(ii) 응집도 B 측정용 샘플의 제조

직경 4 cm의 원통상 용기에 토너 20 g을 측정하고, 표면을 평평하게 하여 30 분간 방치하였다. 그 후, 50 회 가볍게 두드리고 1 시간 방치한다. 또한, 시료 표면에 균등하게 하중이 가해지도록 하여 1.56 kPa의 하중을 걸고, 50 °C, 12 % RH의 건조기 안에 24 시간 방치한다. 그 후, 하중을 없애고 23 °C, 50 % RH에서 24 시간 방치한 후, 토너 전량을 폴리에틸렌제 샘플 병에 옮겨 잘 혼합한다.

(2) 측정

측정은 호소카와 미크론사 제조의 파우더 테스터 PT-R형을 이용하여, 구멍 크기 150  $\mu\text{m}$ , 75  $\mu\text{m}$ , 38  $\mu\text{m}$ 의 세 종류의 체를 각각 상단, 중단, 하단으로서 이용한다. 균일하게 혼합한 상기 토너 5.0 g을 최상단의 체 위에 칭량해 넣고, 진동 폭 0.50 mm로 10 초간 진동시켜 각각의 체 위에 잔존한 토너량으로부터 하기 식을 이용하여 산출한다.

$$\text{응집도}(\%) = \{(1.0 \times a + 0.6 \times b + 0.2 \times c) / 5.0\} \times 100$$

(상기 식에 있어서, a: 구멍 크기 150  $\mu\text{m}$ 의 체 위에 남은 토너 질량, b: 구멍 크기 75  $\mu\text{m}$ 의 체 위에 남은 토너 질량, c: 구멍 크기 38  $\mu\text{m}$ 의 체 위에 남은 토너 질량을 나타낸다.)

<45 체적% 메탄올 수용액에서 토너의 투과율 측정>

(1) 토너 분산액의 제조

메탄올과 물의 체적 혼합비가 45:55인 수용액을 제조한다. 이 수용액 10  $\text{cm}^3$ 를 30  $\text{cm}^3$ 의 샘플 병(예를 들면, 상품명 「SV-30」, 니찌덴 리카 글래스사 제조)에 넣고, 토너 20 mg을 액면 상에 침지하여 병 뚜껑을 막는다. 그 후, 야요이식 진탕기(모델: YS-LD, 야요이사 제조)에서  $2.5 \text{ S}^{-1}$ 로 5 초간 진탕한다. 이 때, 진탕하는 각도는 진탕기 바로 위(수직)를 0 도라 하면, 전방으로 15 도, 후방으로 20 도로 진탕하는 지주(支柱)가 움직이도록 한다. 샘플 병은 지주 앞에 부착된 고정용 홀더(샘플 병의 뚜껑이 지주 중심의 연장 상에 고정된 것)에 고정한다. 진탕 완료시부터 30 초 후의 분산액을 측정용 분산액으로 한다.

(2) 투과율의 측정

상기 (1)에서 얻은 분산액을 1 cm의 사각 석영 셀에 넣고, 분광 광도계 MPS2000(시마즈 세이사꾸쇼사 제조)을 이용하여 10 분 후의 분산액의 파장 600 nm에서의 투과율(%)를 측정한다.

$$\text{투과율}(\%) = I/I_0 \times 100$$

(상기 식에 있어서,  $I_0$ 은 입사 광속, I는 투과 광속을 나타낸다)

<토너의 중량 평균 입경(D4) 및 입도 분포의 측정>

토너의 중량 평균 입경(D4) 및 입도 분포는 콜터 카운터 TA-II형 또는 콜터 멀티사이저(백크만 콜터사 제조) 등 여러가지 방법으로 측정 가능하다. 본 발명에서는 콜터 멀티사이저를 이용하여 개수 분포, 체적 분포를 출력하는 인터페이스(닛까끼 바이오스사 제조) 및 퍼스널 컴퓨터를 접속하고, 전해액은 1급 염화나트륨을 이용하여 1 % NaCl 수용액을 조정한다. 예를 들면, ISOTON R-II(콜터 사이언티픽 재팬사 제조)를 사용할 수 있다.

측정법으로서는, 상기 전해 수용액 100 내지 150 cm<sup>3</sup> 중에 분산제로서 계면활성제, 바람직하게는 알킬벤젠술포네이트 0.1 내지 0.3 cm<sup>3</sup>를 첨가하고, 또한 측정 시료를 2 내지 20 mg 첨가한다. 시료를 현탁시킨 전해액은 초음파 분산기에서 약 1 내지 3 분간 분산 처리를 행하고, 상기 콜터 멀티사이저에 의해 100 μm 개구를 이용하여 2 μm 이상의 토너 입자의 체적, 개수를 측정하고, 체적 분포와 개수 분포를 산출한다.

얻어진 산출 결과로부터, 중량 평균 입경(D4: 각 채널의 중앙값을 채널의 대표값으로 함)을 구할 수 있다.

<자성 캐리어의 중량 평균 입경(D4)의 측정>

자성 캐리어의 중량 평균 입경(D4)의 측정은 마이크로트랙 입도 분석계(니끼소사 제조)의 SRA 유형을 사용하여, 0.7 내지 125 μm의 범위 설정으로 행할 수 있는 망,

<토너의 평균 원형도의 측정>

토너의 원형도는 유동식 입자상 측정 장치 「FPIA-2100형」(시스맥스사 제조)를 이용하여 측정을 행하고, 하기 수학식 1을 이용하여 산출한다.

수학식 1

$$\text{원형도} = \text{입자 투영 면적과 동일한 면적의 원의 주위 길이} / \text{입자 투영상의 주위 길이}$$

여기서, 「입자 투영 면적」이란 2값화된 토너 입자상의 면적이고, 「입자 투영상의 주위 길이」란 상기 토너 입자상의 옛 지점을 연결하여 얻어지는 윤곽선의 길이로 정의된다. 「입자 투영 면적」 및 「입자 투영상의 주위 길이」의 측정은, 512×512의 화상 처리 해상도(0.3 μm×0.3 μm의 화소)로 화상 처리하였을 때의 토너 입자상을 이용하여 행할 수 있다.

상기 원형도는 토너 입자의 요철 정도를 나타내는 지표이고, 토너 입자가 완전한 구형인 경우에 1.00을 나타내고, 표면 형상이 복잡해질수록 원형도는 작은 값이 된다.

또한, 평균 원형도 C는 원형도 빈도 분포의 평균값을 의미한다.

상기 측정에서 측정 대상이 되는 입자는, 원 상당 직경이 3 μm 이상인 입자이지만, 원 상당 직경은 하기 식으로 구해진다.

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

또한, 본 발명에서 사용되고 있는 측정 장치인 「FPIA-2100」은, 각 입자의 원형도를 산출한 후, 평균 원형도의 산출에서 얻어진 원형도에 따라 입자를 원형도 0.40 내지 1.00을 0.01마다 등분할한 클래스로 배분한다. 각 클래스 각각의 중심값과 각 클래스 각각의 배분된 측정 입자수를 이용하여, 평균 원형도를 산출한다. 평균 원형도 C는 하기 수학식 2로부터 구한다. 여기서, C<sub>i</sub>는 i번째의 측정 입자가 배분된 원형도의 클래스의 중심값을 나타내고, m은 측정된 입자의 개수를 나타낸다.

수학식 2

$$\text{평균원형도 } C = \sum_{i=1}^m (c_i / m)$$

구체적인 측정 방법으로는, 용기 중에 미리 불순 고형물 등을 제거한 이온 교환수 10 ml를 준비하고, 그 속에 분산제로서 계면활성제, 바람직하게는 알킬벤젠술포산염을 첨가한 후, 또한 측정 시료를 0.02 g 첨가하여 균일하게 분산시킨다. 분산

시키는 수단으로서는 초음파 분산기 「Tetora150형」(닛까끼 바이오스사 제조)를 이용하여, 2 분간 분산 처리를 행하여 측정용 분산액으로 한다. 이 때, 상기 분산액의 온도가 40 ℃ 이상이 되지 않도록 적절하게 냉각시킨다. 또한, 원형도의 편차를 억제하기 위해서, 유동식 입자상 분석 장치 FPIA-2100의 기계내 온도가 26 내지 27 ℃가 되도록 장치의 설치 환경을 23 ℃±0.5 ℃로 제어하고, 일정 시간의 간격을 두고, 바람직하게는 2 시간 간격으로 2 μm 라텍스 입자를 이용하여 자동 초점 조절을 행한다.

토너 입자의 원형도 측정에는, 상기 유동식 입자상 측정 장치를 이용하여 측정시의 토너 입자 농도가 3000 내지 1 만개/μl 가 되도록 상기 분산액 농도를 재조정하고, 토너 입자를 1000개 이상 계측한다. 계측 후, 이 데이터를 이용하여, 원 상당 직경 3 μm 미만의 데이터를 제외시켜 토너 입자의 평균 원형도를 구한다.

또한, 본 발명에서 사용되는 측정 장치인 「FPIA-2100」은, 종래 토너의 형상을 산출하기 위해 사용되었던 「FPIA-1000」과 비교하여, 처리 입자 화상의 배열의 향상, 또한 저장된 화상의 처리 해상도를 향상(256×256 → 512×512)에 의해 토너의 형상 측정의 정밀도가 높아졌고, 이에 의해 미립자의 보다 확실한 포착을 달성하는 장치이다. 따라서, 본 발명과 같이, 보다 정확하게 형상을 측정할 필요가 있는 경우에는, 보다 정확하게 형상에 관한 정보가 얻어지는 FPIA-2100이 유용하다.

<왁스 및 토너의 최대 흡열 피크의 피크 온도의 측정>

왁스 및 토너의 최대 흡열 피크의 피크 온도는, 시차 주사 열량계(DSC 측정 장치), DSC-7(퍼킨 엘머사 제조)나 DSC2920(TA 인스트루먼트 재팬사 제조)을 이용하여 ASTM D3418-82에 준하여 측정한다. 측정 시료는 2 내지 10 mg, 바람직하게는 5 mg을 정밀하게 칭량한다. 이것을 알루미늄 팬 중에 넣고, 참고용으로서 빈 알루미늄 팬을 이용하여 측정 온도 범위 30 내지 200 ℃ 사이에서 승온 속도 10 ℃/분으로 측정한다. 또한, 측정시에는 우선 승온과 온도 내림을 처음 1회 행한 후에, 재차 승온을 행한다. 이 승온 과정에 있어서 온도 30 내지 200 ℃의 범위에서의 DSC 곡선의 최대 흡열 피크를, 본 발명의 토너의 DSC 측정에서의 흡열 곡선의 최대 흡열 피크로 한다.

<결착 수지 및 토너 중 수지 성분의 분자량 분포의 측정>

겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 테트라히드로푸란(THF)에 가용인 수지 성분의 분자량 분포의 측정은, 이하과 같이 하여 행할 수 있다.

결착 수지 또는 토너를 THF에 상온에서 24 시간 정치하여 용해시킨 용액을, 포어 직경이 0.45 μm인 내용제성 멤브레인 필터(예를 들면, 상품명 「마에쇼리 디스크」, 도소사 제조)로 여과하여 샘플 용액으로 하고, 이하의 조건에서 측정한다. 또한, 샘플 제조는, THF에 가용인 수지 성분의 농도가 0.4 내지 0.6 질량%가 되도록 결착 수지 또는 토너의 샘플량을 조정한다.

[측정 조건]

장치: 고속 GPC HLC8120 GPC(도소사 제조)

컬럼: Shodex KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807의 7 시리즈(쇼와 덴코사 제조)

용리액: 테트라히드로푸란

유속: 1.0 cm<sup>3</sup>/분

오븐 온도: 40.0 ℃

시료 주입량: 0.10 cm<sup>3</sup>

또한, 시료의 분자량 산출에서는 표준 폴리스티렌 수지(도소사 제조 TSK 표준 폴리스티렌 F-850, F-450, F-288, F-128, F-80, F-40, F-20, F-10, F-4, F-2, F-1, A-5000, A-5.000, A-1000, A-500)에 의해 제조한 분자량 교정 곡선을 사용한다.

<왁스의 분자량 분포의 측정>

본 발명에 있어서, 왁스의 분자량 분포는 GPC에 의해 다음 조건에서 측정된다.

장치: GPC-150C(워터즈사 제조)

컬럼: Shodex KF-80M 2 시리즈(쇼와 덴코사 제조)

온도: 135 °C

용매: o-디클로로벤젠(0.1 % 메탄올 첨가)

유속: 1.0 ml/분

시료: 0.15 %의 시료를 0.4 ml 주입

이상의 조건에서 측정하고, 시료의 분자량 산출에 있어서는 단분산 폴리스티렌 표준 시료에 의해 제조된 분자량 교정 곡선을 사용한다. 또한, Mark-Houwink 점도식으로부터 도출되는 환산식으로 폴리에틸렌 환산함으로써 산출된다.

시료는 이하와 같이 제조한다.

시료를 o-디클로로벤젠 중에 넣고, 150 °C로 설정한 핫 플레이트 위에서 샘플 병을 가열하여 시료를 용해시킨다. 시료가 용해되면 미리 가열해 둔 필터 장치에 넣고, 본체에 설치한다. 필터 장치를 통과시킨 것을 GPC 시료로 한다. 또한, 시료 농도는 0.15 질량%로 조정한다.

<컬러 토너의 점탄성 측정>

토너의 저장 탄성률 G' 및 손실 탄성률 G''는 이하에 나타내는 방법 및 조건에 의해 측정한다.

측정 장치로서는, 점탄성 측정 장치(상품명, 레오메타 ARES, TA INSTRUMENTS사 제조)를 이용한다.

측정 시료는, 토너를 직경 7.9 mm, 두께 2.0±0.3 mm의 원판상 시료에 25 °C에서 정제 성형기로 가압 성형한 것을 이용하고, 병렬 플레이트에 장착하여 실온(25 °C) 내지 120 °C로 15 분간으로 승온하고, 원판의 형태를 갖춘 후 점탄성 측정 개시 온도까지 냉각시켜 측정을 개시한다. 특히, 초기의 수직력(normal force)이 0이 되도록 샘플을 셋팅하는 것이 중요하고, 이하에 서술한 바와 같이, 그 후의 측정에서는 자동 인장 조정(Auto Tension Adjustment ON)함으로써 수직력의 영향을 제거할 수 있다.

측정은 이하의 조건에서 행한다.

- 1, 직경 7.9 mm의 병렬 플레이트를 이용한다.
- 2, 주파수(Frequency)는 1.0 Hz로 한다.
- 3, 인가 왜곡 초기값(Strain)을 0.1 %로 설정한다.
- 4, 30 내지 200 °C 사이를 승온 속도(Ramp Rate) 2.0 °C/분에서 측정한다.

또한, 측정에서는 이하의 자동 조정 모드의 설정 조건에서 행한다.

자동 왜곡 조정 모드(Auto Strain)로 측정한다.

- 5, 최대 왜곡(Max Applied Strain)을 20.0 %로 설정한다.

- 6, 최대 토크(Max Allowed Torque) 200.0 g · cm로 하고, 최저 토크(Min Allowed Torque) 0.2 g · cm로 설정한다.
- 7, 왜곡 조정(Strain Adjustment)을 전류 왜곡(Current Strain)의 20.0 %로 설정한다.  
측정에서는 자동 인장 조정 모드를 이용한다.
- 8, 자동 인장 방향(Auto Tension Direction)을 컴프레션(Compression)으로 설정한다.
- 9, 초기 정지력(Initial Static Force)을 10.0 g, 자동 인장 감도(Auto Tension Sensitivity)를 40.0 g으로 설정한다.
- 10, 자동 인장(Auto Tension)의 작동 조건은, 심플 모듈러스(Sample Modulus)가  $1.0 \times 10^3$ (Pa) 이상이다.

<결착 수지의 유리 전이 온도의 측정>

수지의 유리 전이 온도(Tg)는 시차 주사 열량계(DSC 측정 장치)를 이용하여 ASTM D3418-82에 준하여 측정한다.

측정 시료는 5 내지 20 mg, 바람직하게는 10 mg을 정밀하게 칭량한다. 그것을 알루미늄 팬 중에 넣고, 참고용으로서 빈 알루미늄 팬을 이용하여 측정 범위 30 내지 200 °C 사이에서 승온 속도 10 °C/분으로 측정한다. 이 승온 과정에서 온도 40 °C 내지 100 °C의 범위에서 비열 변화가 얻어진다. 이 때의 비열 변화가 생기기 전과 생긴 후의 기준선의 중간점의 선과 시차 주사 열량 곡선과의 교점을, 본 발명의 수지의 유리 전이 온도라 한다.

<결착 수지의 산가 측정>

결착 수지의 산가는 JIS K0070에 준하여 이하와 같이 하여 측정한다.

샘플 2 내지 10 g을 200 내지 300 ml의 삼각 플라스크에 칭량하고, 메탄올:톨루엔=30:70의 혼합 용매 약 50 ml를 첨가하여 수지를 용해시킨다. 용해성이 나쁘면 소량의 아세톤을 첨가할 수도 있다. 0.1 %의 브롬 티몰 블루와 페놀 레드의 혼합 지시약을 이용하여, 미리 표준화된 N/10 수산화칼륨-알코올 용액으로 적정하고, 수산화칼륨-알코올 용액의 소비량으로부터 다음의 계산으로 산가를 구한다.

$$\text{산가} = \text{KOH}(\text{ml 수}) \times f \times 56.1 / \text{시료 중량}$$

(단, f는 N/10 KOH의 팩터)

<실시예>

이하, 본 발명의 구체적 실시예에 대하여 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 배합량의 「부」는 「질량부」를 의미한다.

<결착 수지의 제조>

(혼성 수지 A의 제조예)

온도계, 교반기, 컨덴서 및 질소 도입관을 구비한 오토클레이브에 톨루엔 100.00 부, 옥탄 100.00 부, 폴리옥시프로필렌 (2.2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 36.26 부(35.0 몰%), 폴리옥시에틸렌 (2.2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 14.48 부(15.0 몰%), 테레프탈산 15.38 부(31.3 몰%), 무수 트리멜리트산 7.09 부(12.4 몰%), 푸마르산 2.19 부(6.3 몰%), DSC에서의 최대 흡열 피크의 피크 온도가 75 °C인 정제 노르말 파라핀 왁스 4.00 부 및 산화 디부틸주석 0.30 부를 넣고, 오토클레이브 내를 질소 가스로 치환한 후 밀폐하였다. 그 후, 교반하면서 서서히 승온하여 180 °C로 유지하였다.

한편, 스티렌 17.80 부, 아크릴산 2-에틸헥실 4.80 부, 푸마르산 2.00 부, 디-t-부틸퍼옥시드 0.50 부를 상온에서 잘 혼합하였다. 이 혼합물을 앞의 오토클레이브에 3 시간에 걸쳐 주입하고, 비닐계 단량체의 라디칼 중합을 행하여 비닐계 공중합체를 생성시킴과 동시에, 상기 파라핀 왁스의 일부에 대하여 비닐계 단량체를 그래프트화 반응시켰다. 그 후, 반응액을

200 ℃까지 승온하여 3 시간 유지한 후, 일단 반응액을 100 ℃까지 냉각시켜 유지하였다. 반응 혼합물로부터, 생성된 축합수와 함께 톨루엔, 옥탄의 대부분을 감압하에 증류 제거하였다. 그 후, 또한 반응액을 200 ℃까지 승온하여 3 시간 유지함으로써, 축합 반응을 완결시킴과 동시에 탈수, 탈용제를 행하여 혼성 수지 A를 얻었다. 혼성 수지 A의 유리 전이 온도(Tg)는 62 ℃이고, 산가는 28이었다. 혼성 수지 A의 GPC에 의한 분자량 측정 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

(혼성 수지 B의 제조예)

온도계, 교반기, 컨덴서 및 질소 도입관을 구비한 반응 용기에 폴리옥시프로필렌 (2.2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 36.26 부(35.0 몰%), 폴리옥시에틸렌 (2.2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 14.48 부(15.0 몰%), 테레프탈산 15.38 부(31.3 몰%), 무수 트리멜리트산 7.09 부(12.4 몰%), 푸마르산 2.19 부(6.3 몰%) 및 산화 디부틸주석 0.30 부를 넣고, 반응 용기 내를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 서서히 승온하여 130 ℃의 온도에서 교반하였다.

한편, 스티렌 17.80 부, 아크릴산 2-에틸헥실 4.80 부, 푸마르산 2.00 부, α-메틸스티렌의 이량체 0.68 부, 디쿠밀퍼옥시드 1.13 부를 상온에서 잘 혼합하여, 이것을 앞의 반응 용기에 5 시간에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 반응액을 200 ℃까지 승온하고, 6 시간 반응시켜 혼성 수지 B를 얻었다. 혼성수지 B의 Tg는 61 ℃이고, 산가는 30이었다. 혼성 수지 B의 GPC에 의한 분자량 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

(폴리에스테르 수지 C의 제조예)

온도계, 교반기, 컨덴서 및 질소 도입관을 구비한 반응 용기에 폴리옥시프로필렌 (2.2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 48.10 부(35.0 몰%), 폴리옥시에틸렌 (2.2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 19.20 부(15.0 몰%), 테레프탈산 20.40 부(31.3 몰%), 무수 트리멜리트산 9.40 부(12.4 몰%), 푸마르산 2.90 부(6.3 몰%) 및 산화 디부틸주석 0.30 부를 넣고, 반응 용기 내를 질소 가스로 치환한 후 교반하면서 서서히 승온하고, 215 ℃에서 4 시간 축합 반응시켜 폴리에스테르 수지 C를 얻었다. 폴리에스테르 수지 C의 Tg는 62 ℃이고, 산가는 28이었다. 폴리에스테르 수지 C의 GPC에 의한 분자량 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

(비닐계 공중합체 D의 제조예)

온도계, 교반기, 컨덴서 및 질소 도입관을 구비한 반응 용기에 크실렌 200.00 부를 넣고, 교반하면서 용기 내를 충분히 질소로 치환하여 120 ℃로 승온시켰다. 여기에, 하기의 각 성분을 상온에서 잘 혼합한 것을 5 시간에 걸쳐 적하하여 라디칼 중합을 행하였다. 승온을 더 행하여 크실렌 환류하여 라디칼 중합을 완료하고, 감압하에 용매를 증류 제거하여 비닐계 공중합체 D를 얻었다. 비닐계 공중합체 D의 Tg는 60 ℃이고, 산가는 18이었다. 비닐계 공중합체 D의 GPC에 의한 분자량 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

- 스티렌 77.00 부
- 아크릴산 2-에틸헥실 18.00 부
- 말레산 모노부틸 5.00 부
- 디-t-부틸퍼옥시드 1.00 부

[표 1]

	중량 평균 분자량 Mw	수평균 분자량 Mn	주 피크 분자량 Mp	Mw/Mn
혼성 수지 A	124000	2900	8000	43
혼성 수지 B	103000	3500	8000	29
폴리에스테르수지 C	27000	2300	8000	12
비닐계 공중합체 D	68000	6700	9000	10

상기 혼성 수지 A 또는 하기 토너에 포함되는 왁스 A 내지 D의 물성을 하기 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	종류	최대 용융 피크 (°C)	Mn	Mw
왁스 A	정제 노르말 파라핀	75	375	488
왁스 B	스테아르산 스테아릴을 주성분(순도 92 질량 %)으로 하는 에스테르 왁스	68	885	894
왁스 C	폴리에틸렌	120	1013	8882
왁스 D	베헨산 베헤닐을 주성분(순도 95 질량 %)으로 하는 에스테르 왁스	78	1071	1082

<토너의 제조>

(토너의 제조예 1)

- 상기 혼성 수지 A 104.00 부
- C.I. 피그먼트 블루 15:3 4.00 부
- 3,5-디-t-부틸살리실산 알루미늄 화합물 2.00 부

상기 재료를 충분히 헨셀 믹서에 의해 예비 혼합하였다. 그 후, 이축 압출 혼련기에서 용융 혼련하고, 냉각 후 햄머 밀을 이용하여 약 1 내지 2 mm 정도로 조분쇄하고, 계속해서 에어 젯 방식에 의한 미분쇄기에서 20 μm 이하의 입경으로 미분쇄하였다.

그 후, 도 1 및 도 2에 나타낸, 기계식 충격력을 이용하는 표면 개질 처리(구형화 처리)와 분급을 동시에 행하는 장치에서 미분쇄물을 처리하여 토너 베이스 입자 1을 얻었다. 상술한 FPIA-2100에 의해 토너 베이스 입자 1의 평균 원형도를 측정 한 결과 0.930이었다.

또한, 이 토너 베이스 입자 1 100.00 부와, 산화 티탄 모체 입자 100.00 부에 대하여  $i-C_4H_9Si(OCH_3)_3$  30.00 부로 처리한 소수성 산화 티탄 미분말(BET법에 의한 비표면적 150 m<sup>2</sup>/g) 1.50 부를 헨셀 믹서에 의해 혼합하여 시안 토너 1이라 하였다. 시안 토너 1의 평균 원형도를 측정한 결과 0.930이었다.

시안 토너 1의 내부 첨가제 처방을 하기 표 3에, 시안 토너 1의 물성을 하기 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 2)

토너의 제조예 1에 있어서, 표면 개질 처리와 분급을 동시에 행하는 장치의 운전 조건을 변경한 것 이외에는 토너의 제조 예 1과 동일하게 하여, 평균 원형도가 0.945인 시안 토너 2를 얻었다. 토너 2의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 2의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 3)

토너의 제조예 1에 있어서, 표면 개질 처리와 분급을 동시에 행하는 장치의 운전 조건을 변경한 것 이외에는 토너의 제조 예 1과 동일하게 하여, 평균 원형도가 0.958인 시안 토너 3을 얻었다. 토너 3의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 3의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 4)

토너의 제조에 1에 있어서, 표면 개질 처리와 분급을 동시에 행하는 장치에 의한 미분쇄물의 처리를 행하지 않고, 풍력 분급 장치(엘보우 젯 분급기)를 이용하여 분급을 행하여 토너 베이스 입자 4를 얻었다. 그 후, 토너의 제조에 1과 동일하게 하여, 평균 원형도가 0.915인 시안 토너 4를 얻었다. 토너 4의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 4의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조에 5)

3,5-디-t-부틸살리실산 알루미늄 화합물을 3,5-디-t-부틸살리실산 지르코늄 화합물(상품명 TN-105, 호도가야 가가꾸 고교사 제조)로 바꾼 것 이외에는 토너의 제조에 1과 동일하게 하여 시안 토너 5를 얻었다. 토너 5의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 5의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조에 6)

혼성 수지 A 104.00 부를, 혼성 수지 A 78.00 부와 혼성 수지 B 25.00 부로 바꾸고, 왁스 A를 1.00 부 더 첨가한 것 이외에는 토너의 제조에 1과 동일하게 하여 시안 토너 6을 얻었다. 토너 6의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 6의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조에 7)

혼성 수지 A 104.00 부를, 혼성 수지 A 78.00 부와 폴리에스테르 수지 C 25.00 부로 바꾸고, 왁스 A를 1.00 부 더 첨가한 것 이외에는 토너의 제조에 1과 동일하게 하여 시안 토너 7을 얻었다. 토너 7의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 7의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조에 8)

혼성 수지 A 104.00 부를, 혼성 수지 A 78.00 부와 비닐계 공중합체 D 25.00 부로 바꾸고, 왁스 A를 1.00 부 더 첨가한 것 이외에는 토너의 제조에 1과 동일하게 하여 시안 토너 8을 얻었다. 토너 8의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 8의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조에 9)

혼성 수지 A 104.00 부를, 혼성 수지 A 52.00 부와 혼성 수지 B 50.00 부로 바꾸고, 왁스 A 2.00 부를 더 첨가한 것 이외에는 토너의 제조에 1과 동일하게 하여 시안 토너 9를 얻었다. 토너 9의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 9의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조에 10)

토너의 제조에 9에 있어서, 표면 개질 처리와 분급을 동시에 행하는 장치에 의한 미분쇄물의 처리를 행하지 않고, 풍력 분급 장치(엘보우 젯 분급기)를 이용하여 분급을 행하여 토너 베이스 입자 10을 얻었다. 그 후, 토너의 제조에 1과 동일하게 하여, 평균 원형도가 0.916인 시안 토너 10을 얻었다. 토너 10의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 10의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조에 11)

혼성 수지 A 104.00 부를, 혼성 수지 A 52.00 부와 폴리에스테르 수지 C 50.00 부로 바꾸고, 왁스 A를 2.00 부 더 첨가한 것 이외에는 토너의 제조에 1과 동일하게 하여 시안 토너 11을 얻었다. 토너 11의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 11의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조에 12)

혼성 수지 A 104.00 부를, 혼성 수지 A 52.00 부와 비닐계 공중합체 D 50.00 부로 바꾸고, 왁스 A를 2.00 부 더 첨가한 것 이외에는 토너의 제조에 1과 동일하게 하여 시안 토너 12를 얻었다. 토너 12의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 12의 물성을 표 4에 나타낸다.



(토너의 제조예 13)

혼성 수지 A 104.00 부를, 혼성 수지 A 52.00 부와 혼성 수지 B 50.00 부로 바꾸고, 왁스 B를 4.00 부 더 첨가한 것 이외에는 토너의 제조예 1과 동일하게 하여 시안 토너 13을 얻었다. 토너 13의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 13의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 14)

분쇄 장치의 운전 조건을 변경한 것 이외에는 토너의 제조예 9와 동일하게 하여, 10  $\mu\text{m}$  이상의 입경을 갖는 토너가 15 체적%, 중량 평균 입경이 9.6  $\mu\text{m}$ 인 본 발명의 시안 토너 14를 얻었다. 토너 14의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 14의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 15)

분쇄 장치의 운전 조건을 변경한 것 이외에는 토너의 제조예 9와 동일하게 하여, 4  $\mu\text{m}$  이하의 입경을 갖는 토너가 58 개수%, 중량 평균 입경이 3.9  $\mu\text{m}$ 인 시안 토너 15를 얻었다. 토너 15의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 15의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 16)

왁스 A를 8.00 부 더 첨가한 것 이외에는 토너의 제조예 1과 동일하게 하여 시안 토너 16을 얻었다. 토너 16의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 16의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 17)

혼성 수지 A 104.00 부를, 혼성 수지 A 52.00 부와 혼성 수지 B 50.00 부로 바꾼 것 이외에는 토너의 제조예 1과 동일하게 하여 시안 토너 17을 얻었다. 토너 17의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 17의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 18)

3,5-디-t-부틸살리실산 알루미늄 화합물을 사용하지 않는 것 이외에는 토너의 제조예 9와 동일하게 하여 시안 토너 18을 얻었다. 토너 18의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 18의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 19)

혼성 수지 A 104.00 부를, 혼성 수지 A 52.00 부와 혼성 수지 B 50.00 부로 바꾸고, 왁스 C를 4.00 부 더 첨가한 것 이외에는 토너의 제조예 4와 동일하게 하여 시안 토너 19를 얻었다. 토너 19의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 19의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 20)

토너의 제조예 10에서 제조한 토너 베이스 입자 10을, 균질기(나라 기카이 세이사꾸쇼사 제조)를 이용하여 구형화 처리하여 토너 베이스 입자 20을 얻었다. 그 후, 토너의 제조예 1과 동일하게 하여 평균 원형도가 0.964인 시안 토너 20을 얻었다. 토너 20의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 20의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 21)

C.I. 피그먼트 블루 15:3을 4.00 부 이용하는 것 대신에 C.I. 솔벤트 레드 1을 6.00 부 사용한 것 이외에는, 토너의 제조예 1과 동일하게 하여 마젠타 토너 21을 얻었다. 토너 21의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 21의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 22)

C.I. 피그먼트 블루 15:3을 4.00 부 사용하는 것 대신에 C.I. 피그먼트 옐로우 17을 6.00 부 사용한 것 이외에는, 토너의 제조에 1과 동일하게 하여 옐로우 토너 22를 얻었다. 토너 22의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 22의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 23)

혼성 수지 A를 104.00 부 사용하는 것 대신에, 폴리에스테르 수지 C를 100.00 부와 왁스 A를 4.00 부 사용하는 것 이외에는, 토너의 제조에 1과 동일하게 하여 시안 토너 23을 얻었다. 토너 23의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 23의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 24)

- 상기 혼성 수지 B 100.00 부
- 왁스 A 4.00 부
- C.I. 피그먼트 블루 15:3 4.00 부
- 3,5-디-t-부틸살리실산 알루미늄 화합물 2.00 부

상기 재료를 충분히 헨셀 믹서에 의해 예비 혼합하였다. 그 후, 이축 압출 혼련기에서 용융 혼련하고, 냉각 후 햄머 밀을 이용하여 약 1 내지 2 mm 정도로 조분쇄하고, 계속해서 에어 젯 방식에 의한 미분쇄기에서 20  $\mu$ m 이하의 입경으로 미분쇄하였다. 그 후, 풍력 분급 장치(엘보우 젯 분급기)를 이용하여 분급을 행하여 토너 베이스 입자 24를 얻었다.

또한, 이 토너 베이스 입자 24의 100.00 부와, 산화 티탄 모체 100.00 부에 대하여  $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  30.00 부로 처리한 소수성 산화 티탄 미분말(BET법에 의한 비표면적 150  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 1.50 부를 헨셀 믹서에 의해 혼합하여 토너 24를 얻었다. 토너 24의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 24의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 25)

혼성 수지 B 100.00 부 대신에 상기 폴리에스테르 수지 C 70.00 부와 상기 비닐계 공중합체 D 30.00 부를 사용한 것 이외에는, 토너의 제조에 24와 동일하게 하여 시안 토너 25를 얻었다. 토너 25의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 25의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 26)

혼성 수지 B 100.00 부 대신에 상기 폴리에스테르 수지 C 100.00 부를 사용한 것 이외에는, 토너의 제조에 24와 동일하게 하여 시안 토너 26을 얻었다. 토너 26의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 26의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 27)

혼성 수지 B 100.00 대신에 상기 비닐계 공중합체 D 100.00 부를 사용한 것 이외에는, 토너의 제조에 24와 동일하게 하여 시안 토너 27을 얻었다. 토너 27의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 27의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 28)

혼성 수지 A의 제조예에서 사용한 왁스 A를 15.00 부 더 첨가한 것 이외에는 토너의 제조에 4와 동일하게 하여 시안 토너 28을 얻었다. 토너 28의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 28의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 29)

4구 플라스크 중에 이온 교환수 700.00 부와 0.1 kmol/m<sup>3</sup>의 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 수용액 800.00 부를 투입하여 60 °C로 가온하였다. 이것을 TK식 호모 믹서(독슈 기가 고교사 제조)에서 170 s<sup>-1</sup>로 교반하면서 1.01 kmol/m<sup>3</sup>의 CaCl<sub>2</sub> 수용액 70.00 부를 첨가하여, 미소한 난수용성 분산제 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 포함하는 수계 분산 매체를 제조하였다.

한편, 하기를 포함하는 혼합물을 아트라이터(Arliter, 미쓰이 긴조꾸사 제조)를 이용하여 상온에서 4 시간 분산시켜, 균일한 중합성 단량체 조성물을 제조하였다.

- 스티렌 78.00 부
- 아크릴산 n-부틸 22.00 부
- 디비닐벤젠 0.20 부
- C.I. 피그먼트 블루 15:3 4.00 부
- 왁스 D 10.00 부
- 3,5-디-t-부틸살리실산 알루미늄 화합물 2.00 부
- 2,2-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 3.00 부

다음으로, 상기 수계 분산 매체 내에 상기 중합성 단량체 조성물을 투입하고, 내부 온도 60 °C의 질소 분위기하에 호모 믹서에서 10 분간 교반하여 조립을 행하였다. 그 후, 교반 장치를 패들 교반 날개로 바꾸어 3.3 s<sup>-1</sup>로 교반하면서 60 °C에서 5 시간 유지한 후, 80 °C까지 더 승온하고, 5 시간 유지하여 토너 베이스 입자의 현탁액을 얻었다.

그 후 현탁액을 냉각시켜 묽은 염산을 첨가하고, 2 시간 교반을 행하여 분산제 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 용해시켰다. 또한, 상기 현탁액을 여과하고, 토너 베이스 입자의 수세를 반복하여 행하였다. 그 후, 얻어진 함수 토너 베이스 입자를 40 °C에서 3 일간 열풍 건조시켜 토너 베이스 입자 29를 얻었다.

또한, 이 토너 베이스 입자 29의 100.00 부와, 산화 티탄 모체 100.00 부에 대하여 i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 30.00 부로 처리한 소수성 산화 티탄 미분말(BET법에 의한 비표면적 150 m<sup>2</sup>/g) 1.50 부를 헨셀 믹서에 의해 혼합하여 토너 29를 얻었다. 토너 29의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 29의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 30)

폴리에스테르 수지 C 3.00 부, C.I. 피그먼트 블루 15:3 5.00 부, 아세트산에틸 97.00 부를 아트라이터를 이용하여 분산시켜 안료 분산액을 제조하였다.

다음으로, 왁스 A 15.00 부와 톨루엔 85.00 부를 가열 가능한 분산기에 투입하고, 교반하면서 100 °C로 가열하여 3 시간 교반하였다. 또한, 교반하면서 매분 약 2 °C의 비율로 실온까지 냉각시켜, 미립자화된 왁스를 석출시켰다.

이 왁스 분산액을 고압 유화기 GAULIN 15MR형(APV사 제조)를 이용하여 압력 49 MPa에서 재차 분산을 행하였다. 제조된 미립자화 왁스의 분산액은, 왁스의 농도가 15 질량%가 되도록 아세트산에틸로 희석하였다.

폴리에스테르 수지 C 98.00 부, 안료 분산액: 80.00 부, 미립자화 왁스의 분산액:(왁스 농도 15 질량%) 26.00 부, 아세트산에틸 32.00 부를 혼합하여, 폴리에스테르 수지를 충분히 용해시켰다. 또한, 혼합물을 TK식 호모 믹서에서 회전수 170 s<sup>-1</sup>로 10 분간 교반하여 균일한 유상을 제조하였다.

한편, 탄산 칼슘 60.00 부, 물 40.00 부를 볼 밀에서 4 일간 교반하여 탄산 칼슘 수용액을 제조하였다. 카르복실메틸셀룰로오스 2.00 부, 물 98.00 부를 첨가하여 카르복실메틸셀룰로오스 수용액을 제조하였다.

상기 유상 60.00 부, 탄산 칼슘 수용액 10.00 부, 카르복실메틸셀룰로오스 수용액 30.00 부를 콜로이드 밀(닛본 세이끼사 제조)에 투입하고, 갭 간격 1.5 mm, 회전수 133 s<sup>-1</sup>로 20 분간 유화를 행하였다. 다음으로, 이 유화물을 회전식 증발기에 투입하여 실온의 감압(15 hPa)하에 3 시간 탈용매를 행하였다. 그 후, 12 몰/l 염산을 pH 2가 될 때까지 첨가하여, 탄산 칼슘을 토너 입자 표면에서 제거하였다. 그 후, 10 몰/l의 수산화나트륨을 pH 10이 될 때까지 첨가하고, 초음파 세정조 속에서 교반기로 교반하면서 1 시간 교반을 계속하였다. 또한, 원심 침강을 행하여, 그의 상등액을 3회 교환하여 세정한 후, 건조시켜 토너 베이스 입자 30을 얻었다.

또한, 이 토너 베이스 입자 30 100.00 부와, 산화 티탄 모체 100 부에 대하여 i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 30.00 부로 처리한 소수성 산화 티탄 미분말(BET법에 의한 비표면적 150 m<sup>2</sup>/g) 1.50 부를 헨셀 믹서에 의해 혼합하여 시안 토너 30을 얻었다. 시안 토너 30의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 30의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 31)

스티렌 2500 g, 아크릴산 n-부틸 300 g, 아크릴산 56 g, 도데칸티올 110 g, 사브롬화탄소 30 g을 혼합하여 유상을 제조하였다. 한편, 플라스크 속에서 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 43 g 및 알킬벤젠술폰산나트륨 59 g을 이온 교환수 3500 g에 용해시키고, 계속해서 상기 유상을 분산시켜 유화하고, 10 분간 천천히 혼합하면서 과황산암모늄 29 g을 용해시킨 이온 교환수 700 g을 투입하여 질소 치환을 행하였다. 그 후, 플라스크를 교반하면서 오일욕에서 내용물을 70 °C가 될 때까지 가열하고, 6 시간 그대로 유화 중합을 계속하여, 분산 수지 미립자의 평균 입경이 155 nm인 음이온성의 수지 미립자 분산액(1)을 얻었다.

스티렌 1940 g, 아크릴산 n-부틸 830 g, 아크릴산 57 g을 혼합하여 유상을 제조하였다. 한편, 플라스크 속에서 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 43 g 및 알킬벤젠술폰산나트륨 90 g을 이온 교환수 3500 g에 용해시키고, 계속해서 상기 유상을 분산시켜 유화하고, 10 분간 천천히 혼합하면서 과황산암모늄 15 g을 용해시킨 이온 교환수 700 g을 투입하여 질소 치환을 행하였다. 그 후, 플라스크를 교반하면서 오일욕에서 내용물이 70 °C가 될 때까지 가열하고, 6 시간 그대로 유화 중합을 계속하여, 분산 수지 미립자의 평균 입경이 100 nm인 음이온성의 수지 미립자 분산액(2)을 얻었다.

C.I. 피그먼트 블루 15:3을 210 g, 알킬벤젠술폰산나트륨 42 g, 물 1400 g을 혼합 용해시키고, 초음파 분산기를 10회 통과시켜 안료 분산액을 얻었다.

왁스 A 350 g, 알킬벤젠술폰산나트륨 53 g, 물 1400 g을 95 °C로 가열하여, 균질기(IKA사 제조, 울트라타락스 T50)를 이용하여 분산시킨 후, 압력 토출형 균질기에서 분산 처리하여 왁스 분산액을 얻었다.

폴리염화알루미늄(10 질량%) 18 g, 0.1 % 질산 수용액 162 g을 균질기를 이용하여 5 분간 분산시켜, 분산된 응집제 수용액을 얻었다.

수지 미립자 분산액(1) 835 g, 수지 미립자 분산액(2) 550 g, 안료 분산액 210 g, 왁스 분산액 280 g, 물 4300 g을 가열 자켓이 부착된 교반조에서 실온에서 충분히 혼합한 후, 응집제 수용액을 180 g을 교반조 상부로부터 3 분간에 걸쳐 첨가하면서 5 분간 교반을 계속하고, 그 후 6 분간 분산 처리를 행하여 분산액을 제조하였다. 이 분산액 중의 분산 입자의 중량 평균 입경은 약 2.5 μm였다.

계속해서, 상기 교반조의 가열 자켓에서 분산액을 48 °C까지 가열하여 60 분간 유지하였다. 이 때의 분산액 중 분산 입자의 중량 평균 입경은 약 4.8 μm이고, 응집 입자가 확인되었다. 이 분산액에 수지 미립자 분산액(1)을 서서히 430 g 추가하여 1 시간 더 유지하면, 중량 평균 입경이 약 5.4 μm인 응집 입자가 확인되었다. 계속해서, 이 분산액에 4 % 수산화나트륨 수용액 150 g을 추가하여 97 °C까지 가열하고, 2 질량%의 질산 수용액 100 g을 더 첨가하여 6 시간 유지하고, 응집 입자를 용합하여 용합 입자를 얻었다. 그 후, 냉각시켜 여과하고, 물로 충분히 세정한 후, 400 메쉬의 체로 여과하였다. 여과 후, 진공 건조기에서 건조시켜 토너 베이스 입자 31을 얻었다.

또한, 이 토너 베이스 입자 31을 100.00 부와, 산화 티탄 모체 입자 100 부에 대하여 i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 30.00 부로 처리한 소수성 산화 티탄 미분말(BET법에 의한 비표면적 150 m<sup>2</sup>/g) 1.50 부를 헨셀 믹서에 의해 혼합하여 시안 토너 31을 얻었다. 토너 31의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 31의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 32)

C.I. 피그먼트 블루 15:3 4.00 부 대신에 C.I. 솔벤트 레드 1 6.00 부를 사용한 것 이외에는 제조예 24와 동일하게 하여 마젠타 토너 32를 얻었다. 토너 32의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 32의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 33)

C.I. 피그먼트 블루 15:3 4.00 부 대신에 C.I. 피그먼트 옐로우 17 6.00 부를 사용한 것 이외에는 제조예 24와 동일하게 하여 옐로우 토너 33을 얻었다. 토너 33의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 토너 33의 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 34)

토너의 제조예 1에서 제조한 토너 베이스 입자 1 100.00 부에 대하여, 표면을 헥사메틸디실라잔 및 실리콘 오일로 처리한 소수성 실리카 미분말(BET법에 의한 비표면적  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 1.50 부를 헨셀 믹서로 혼합하여 시안 토너 34를 얻었다. 토너 34의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 35)

토너의 제조예 21에서 제조한 토너 베이스 입자 21 100.00 부에 대하여, 토너의 제조예 34에서 사용한 소수성 실리카 미분말 1.50 부를 헨셀 믹서로 혼합하여 마젠타 토너 35를 얻었다. 토너 35의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 36)

토너의 제조예 22에서 제조한 토너 베이스 입자 22 100.00 부에 대하여, 토너의 제조예 34에서 사용한 소수성 실리카 미분말 1.50 질량부를 헨셀 믹서로 혼합하여 옐로우 토너 36을 얻었다. 토너 36의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 37)

토너의 제조예 24에서 제조한 토너 베이스 입자 24 100.00 부에 대하여, 토너의 제조예 34에서 사용한 소수성 실리카 미분말 1.50 부를 헨셀 믹서로 혼합하여 시안 토너 37을 얻었다. 토너 37의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 물성을 표 4에 나타내는 망.

(토너의 제조예 38)

토너의 제조예 32에서 제조한 토너 베이스 입자 32 100.00 부에 대하여, 토너의 제조예 34에서 사용한 소수성 실리카 미분말 1.50 부를 헨셀 믹서로 혼합하여 마젠타 토너 38을 얻었다. 토너 38의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 물성을 표 4에 나타낸다.

(토너의 제조예 39)

토너의 제조예 33에서 제조한 토너 베이스 입자 33 100.00 부에 대하여, 토너의 제조예 34에서 사용한 소수성 실리카 미분말 1.50 부를 헨셀 믹서로 혼합하여 옐로우 토너 39를 얻었다. 토너 39의 내부 첨가제 처방을 표 3에, 물성을 표 4에 나타낸다.

[표 3]

도내의 제조예	호칭 수지 A	결과 수지				유기 금속 화합물	와스
		호칭 수지 B	불화요소내의 수지 C	비닐계 공중합체 D	스티렌 아크릴 수지		
1	104부 (와스 A를 4부 함유)	—	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	—
2	104부 (와스 A를 4부 함유)	—	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	—
3	104부 (와스 A를 4부 함유)	—	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	—
4	104부 (와스 A를 4부 함유)	—	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	—
5	104부 (와스 A를 4부 함유)	—	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	—
6	78부 (와스 A를 3부 함유)	25부	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/1부
7	78부 (와스 A를 3부 함유)	—	25부	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/1부
8	78부 (와스 A를 3부 함유)	—	—	25부	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/2부
9	52부 (와스 A를 2부 함유)	50부	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/2부
10	52부 (와스 A를 2부 함유)	—	50부	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/2부
11	52부 (와스 A를 2부 함유)	—	—	50부	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/2부
12	52부 (와스 A를 2부 함유)	—	—	—	50부	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/2부
13	52부 (와스 A를 2부 함유)	50부	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	B/4부
14	52부 (와스 A를 2부 함유)	—	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/2부
15	52부 (와스 A를 2부 함유)	50부	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/2부
16	104부 (와스 A를 4부 함유)	—	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/8부
17	52부 (와스 A를 2부 함유)	50부	—	—	—	—	A/2부
18	52부 (와스 A를 2부 함유)	50부	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/4부
19	52부 (와스 A를 2부 함유)	50부	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/4부
20	52부 (와스 A를 2부 함유)	—	—	—	—	—	—
21	104부 (와스 A를 4부 함유)	—	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	—
22	104부 (와스 A를 4부 함유)	—	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	—

[표 3a]

도내의 제조예	호칭 수지 A	결과 수지				유기 금속 화합물	와스
		호칭 수지 B	불화요소내의 수지 C	비닐계 공중합체 D	스티렌 아크릴 수지		
23	—	—	100부	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/4부
24	—	100부	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/4부
25	—	—	70부	30부	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/4부
26	—	—	100부	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/4부
27	—	—	—	100부	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/4부
28	104부 (와스 A를 4부 함유)	—	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/15부
29	—	—	—	—	100부	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	D/10부
30	—	—	100부	—	—	—	A/4부
31	—	—	—	—	100부	—	A/4부
32	—	100부	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/4부
33	—	—	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/4부
34	104부 (와스 A를 4부 함유)	—	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	—
35	104부 (와스 A를 4부 함유)	—	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	—
36	104부 (와스 A를 4부 함유)	—	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	—
37	—	100부	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/4부
38	—	—	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/4부
39	—	100부	—	—	—	3.5-디-tert-부틸살리실산 Si 화합물/2부	A/4부

[표 4]

투너	C [01]	C [20]	C [90]	D	D × 0.2	C [20] × 0.6	C [90] × 0.8
1	0.205	0.238	0.248	0.595	0.119	0.143	0.198
2	0.209	0.235	0.248	0.594	0.119	0.141	0.198
3	0.202	0.234	0.248	0.594	0.119	0.140	0.198
4	0.203	0.231	0.248	0.595	0.119	0.139	0.198
5	0.204	0.235	0.246	0.591	0.118	0.141	0.197
6	0.168	0.225	0.240	0.598	0.120	0.135	0.192
7	0.152	0.225	0.235	0.591	0.118	0.135	0.188
8	0.155	0.220	0.237	0.587	0.117	0.132	0.190
9	0.115	0.210	0.231	0.589	0.118	0.126	0.185
10	0.115	0.211	0.231	0.589	0.118	0.127	0.185
11	0.109	0.222	0.240	0.588	0.118	0.133	0.192
12	0.112	0.222	0.250	0.588	0.118	0.133	0.200
13	0.129	0.201	0.321	0.872	0.174	0.121	0.257
14	0.099	0.211	0.242	0.593	0.119	0.127	0.194
15	0.125	0.238	0.251	0.593	0.119	0.143	0.201
16	0.453	0.516	0.721	1.810	0.362	0.310	0.577
17	0.083	0.123	0.183	0.295	0.059	0.074	0.146
18	0.112	0.210	0.231	0.593	0.119	0.126	0.185
19	0.081	0.113	0.155	0.302	0.060	0.068	0.124
20	0.165	0.235	0.248	0.594	0.119	0.141	0.198
21	0.200	0.235	0.249	0.595	0.119	0.141	0.199
22	0.207	0.234	0.250	0.595	0.119	0.140	0.200
23	0.059	0.118	0.145	0.599	0.120	0.071	0.116
24	0.063	0.122	0.170	0.599	0.120	0.073	0.136
25	0.064	0.123	0.162	0.598	0.120	0.074	0.130
26	0.055	0.118	0.144	0.599	0.120	0.071	0.115
27	0.078	0.135	0.178	0.596	0.119	0.081	0.142
28	0.527	0.586	0.653	2.850	0.570	0.352	0.522
29	0.042	0.769	0.899	1.160	0.232	0.461	0.719
30	0.078	0.162	0.194	0.568	0.114	0.097	0.155
31	0.064	0.132	0.188	0.584	0.117	0.079	0.150
32	0.062	0.120	0.171	0.599	0.120	0.072	0.137
33	0.063	0.119	0.171	0.599	0.120	0.071	0.137
34	0.204	0.238	0.248	0.595	0.119	0.143	0.198
35	0.204	0.238	0.247	0.595	0.119	0.143	0.198
36	0.202	0.240	0.248	0.595	0.119	0.144	0.198
37	0.059	0.122	0.170	0.597	0.119	0.073	0.136
38	0.058	0.123	0.169	0.596	0.119	0.074	0.135
39	0.059	0.122	0.170	0.595	0.119	0.073	0.136

[표 4a]

토너	응집도			메탄올 수용액중 수분 함량의 투과율 (%)	최대흡열 피크 온도 (°C)	피크 분자량 M <sub>p</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	중량 평균 입경 (μm)	4μm 이하의 비율 (%)	10μm 이하의 비율 (%)	평균 원형도
	A (%)	B (%)	B/A								
1	25	28	1.1	28	75	8800	730	7.3	13	5	0.930
2	20	22	1.1	34	75	8800	730	7.1	14	4	0.945
3	35	42	1.2	58	75	8800	730	7.1	12	4	0.958
4	28	31	1.1	21	75	8800	730	7.1	12	4	0.915
5	26	29	1.1	30	75	8900	1080	7.2	15	4	0.930
6	30	39	1.3	35	75	8800	730	7.3	15	4	0.929
7	35	56	1.6	40	75	8600	480	7.1	13	5	0.930
8	35	56	1.6	39	75	9000	250	7.0	12	4	0.931
9	38	61	1.6	52	75	8800	730	7.2	15	4	0.930
10	32	51	1.6	45	75	8800	730	7.2	14	4	0.916
11	40	72	1.8	76	75	8800	670	7.3	15	4	0.931
12	38	57	1.5	58	75	9000	72	7.3	13	5	0.929
13	45	81	1.8	72	68	8800	730	7.2	15	4	0.934
14	30	33	1.1	46	75	8800	710	9.6	12	15	0.927
15	45	72	1.6	55	75	8700	730	3.9	58	0	0.934
16	42	80	1.9	78	75	8800	480	7.2	13	5	0.931
17	20	22	1.1	21	75	8800	980	7.3	14	4	0.928
18	36	58	1.6	55	75	8500	35	7.2	13	5	0.938
19	35	53	1.5	56	120	8800	750	7.1	13	5	0.916
20	44	92	2.1	88	75	8700	730	7.0	13	5	0.964
21	25	28	1.1	28	75	8800	730	7.3	13	5	0.930
22	25	28	1.1	28	75	8800	730	7.3	13	5	0.930
23	38	95	2.5	96	75	8800	95	7.2	14	4	0.932
24	32	67	2.1	82	75	8700	680	7.3	13	5	0.913
25	35	77	2.2	85	75	8900	85	7.3	13	5	0.911
26	35	81	2.3	88	75	8800	95	7.3	13	4	0.914
27	33	40	1.2	45	75	9000	10	7.1	13	5	0.911
28	41	94	2.3	92	75	8800	675	7.2	14	5	0.914
29	9	10	1.1	2	78	35000	23	6.8	7	3	0.980
30	15	24	1.6	22	75	8000	12	7.8	13	5	0.980
31	35	56	1.6	28	75	5600	105	5.4	30	2	0.976
32	32	67	2.1	81	75	8700	680	7.2	14	5	0.913
33	32	67	2.1	83	75	8700	680	7.3	13	5	0.913
34	25	28	1.1	28	75	8800	730	7.3	13	5	0.930
35	25	28	1.1	28	75	8800	750	7.1	14	5	0.931
36	25	28	1.1	28	75	8800	730	7.3	13	4	0.930
37	32	67	2.1	82	75	8700	680	7.3	15	5	0.913
38	32	67	2.1	82	75	8700	690	7.3	13	5	0.914
39	32	67	2.1	82	75	8700	660	7.1	13	3	0.913

[표 4b]

토너	G' 80 (Pa)	G' 160 (Pa)	120~160°C 에서의 tan δ		G' 50/G' 70	G' 70/G' 90	G' 90/G' 110
			최소치	최대치			
1	4.12E+06	6.98E+02	1.7	1.9	13.2	151.0	15.2
2	4.23E+06	6.99E+02	1.7	1.9	13.1	152.0	15.2
3	4.17E+06	6.99E+02	1.7	1.9	13.1	152.0	15.1
4	4.18E+06	7.02E+02	1.7	1.9	13.1	153.0	15.2
5	5.22E+06	2.05E+03	2.3	3.0	12.5	155.8	12.4
6	4.58E+06	7.32E+02	1.8	2.0	13.1	153.0	15.2
7	3.06E+06	6.01E+02	2.3	3.0	12.5	178.0	21.2
8	6.22E+06	7.98E+02	1.2	2.5	8.3	98.3	12.5
9	4.52E+06	7.23E+02	1.7	1.9	14.6	160.0	15.2
10	4.02E+06	7.18E+02	1.7	2.0	15.4	151.0	15.6
11	8.06E+05	1.25E+02	0.8	1.2	18.5	195.4	28.2
12	9.92E+06	2.80E+03	1.5	1.6	2.9	64.1	4.6
13	4.22E+06	7.03E+02	1.7	1.9	13.8	156.3	15.2
14	4.26E+06	6.93E+02	1.8	1.9	13.9	155.1	14.9
15	4.32E+06	7.03E+02	1.7	2.0	14.6	159.8	15.2
16	1.23E+06	4.78E+02	1.8	1.9	14.6	185.2	15.2
17	7.83E+06	8.99E+02	1.7	1.9	10.1	122.0	22.2
18	7.80E+05	1.05E+02	0.8	1.2	18.5	225.0	33.3
19	8.53E+06	9.59E+02	1.7	1.9	8.5	80.2	26.2
20	4.05E+06	6.78E+02	1.8	1.9	14.6	155.2	15.2
21	4.12E+06	6.66E+02	1.8	2.0	13.1	148.3	16.5
22	4.22E+06	7.35E+02	1.8	1.9	14.6	149.9	16.5
23	8.06E+04	1.20E+01	0.4	0.8	36.5	125.3	33.8
24	4.17E+06	7.02E+02	1.7	1.9	13.4	150.0	15.2
25	9.06E+04	1.20E+01	0.6	0.8	36.5	125.3	33.8
26	8.01E+04	1.10E+01	0.4	0.8	34.5	123.3	34.8
27	1.42E+07	1.30E+04	1.5	2.5	2.9	55.0	26.3
28	8.90E+05	4.70E+01	1.1	1.2	42.1	185.2	15.2
29	9.82E+06	1.20E+04	1.5	2.3	8.9	148.0	26.3
30	8.08E+04	1.20E+01	0.4	0.8	35.5	121.3	33.8
31	1.19E+06	1.02E+04	0.8	2.3	15.6	148.0	39.6
32	3.87E+06	5.96E+02	1.8	1.9	13.4	135.6	15.2
33	4.27E+06	7.52E+02	1.7	1.9	13.3	150.0	14.8
34	4.12E+06	6.98E+02	1.7	1.9	13.2	151.0	15.2
35	4.12E+06	6.66E+02	1.8	2.0	13.1	148.3	16.5
36	4.22E+06	7.35E+02	1.8	1.9	14.6	149.9	16.5
37	4.17E+06	7.02E+02	1.7	1.9	13.4	150.0	15.2
38	3.87E+06	5.96E+02	1.8	1.9	13.4	135.6	15.2
39	4.27E+06	7.52E+02	1.7	1.9	13.3	150.0	14.8

<이성분 현상제의 제조>



토너의 제조에 1 내지 33에서 제조한 토너 1 내지 33의 각 토너와, 자성 페라이트 입자를 실리콘 수지로 표면 피복한 수지 코팅 캐리어(중량 평균 입경 50 μm, Mn-Mg 페라이트)를 토너 농도가 6 질량%가 되도록 혼합하여 이성분계 현상제 1 내지 33을 제조하였다.

<실시에 1 내지 17, 비교예 1 내지 12>

본 실시예에서 사용된 화상 형성 장치에 대하여 설명한다. 도 3은 본 실시예에 적용되는 화상 형성 장치의 개략도이고, 도 4는 도 3에 나타내는 화상 형성 장치의 현상부의 개략도이다(또한, 도 4에 있어서 감광체 드럼에 대하여 현상기는 1개만 표시되어 있지만, 도 3에서의 현상기 중 하나를 구체적으로 기재한 것이다).

감광체 드럼 (1)은 기재 (1b), 및 기재 (1b) 상의 유기 광 반도체를 갖는 감광층 (1a)을 갖는다. 감광체 드럼 (1)은 화살표 방향으로 회전한다. 감광체 드럼 (1)에 대하여 접촉 회전하는 대전 롤러 (2)(도전성 탄성층 (2a), 코어 (2b))는 감광체 드럼 (1)을 균일 대전시킨다. 노광 (3)은, 다면경에 의해 감광체 드럼 상에 디지털 화상 정보에 따라서 온-오프되어 정전하상을 형성시킨다. 현상기 (4-1) 내지 (4-4)를 포함하는 현상기군 (4) 중, 예를 들면, 현상기 (4-1)을 이용하여 정전하상을 토너로 감광체 드럼 (1) 상에 반전 현상으로 현상한다. 감광체 드럼 (1) 상의 토너 화상은 중간 전사체 (5) 상에 전사된다. 감광체 드럼 (1) 상의 전사 잔류 토너는 클리너 부재 (8)에 의해 잔류 토너 용기 (9) 중에 회수된다. 중간 전사체 (5)는 파이프 상의 코어 (5b) 상에 카본 블랙을 니트릴-부타디엔 고무 (NBR) 중에 충분히 분산시킨 탄성층 (5a)를 코팅한 것이다.

중간 전사체 (5)에 일차 전사된 토너 화상은 전사 롤러 (7)과의 대향부에서 전사재 (6)으로 이차 전사된다. 이차 전사시에 전사되지 않고 중간 전사체 위에 남은 전사 잔류 토너는 클리너 부재 (10)에 의해 회수된다. 전사 롤러 (7)의 외경은 20 mm이고, 상기 전사 롤러 (7)은 직경 10 mm의 코어 (7b), 및 카본 블랙을 에틸렌-프로필렌-디엔계 삼원 공중합체(EPDM)의 발포체 내에 충분히 분산시킨 것을 7b 상에 코팅함으로써 제조한 탄성층 (7a)를 갖는다.

전사재 상에 전사된 토너상은 정착 장치에 의해 정착된다. 정착 장치에는 오일 도포 기능이 없는 열 롤 방식의 정착 장치 (11)을 이용하였다. 이 때, 상부 롤러, 하부 롤러 모두 불소계 수지의 표면층을 갖는 것을 사용하고, 롤러의 직경은 50 mm 였다. 정착 온도를 180 °C, nip 폭을 4 mm로 설정하였다.

상기 현상제를 현상기에 충전하고, 화상 형성 장치와 동시에 고온 고습(30 °C, 80 % RH) 환경하에 이동하여 1주간 방치하였다. 또한, 후술하는 내고온 오프셋성을 평가하였다. 그 후, 토너 농도가 일정해지도록 토너를 축차 보급하면서, 전사재로서 복사기용 보통지(80 g/m<sup>2</sup>, 캐논사 제조)를 이용하여, 화상 면적 비율 12 %의 화상 5000매를 단색 모드, 24매(A4 크기)/분의 속도로 출력하였다. 다음으로, 화상 형성 장치를 현상기와 함께 저온 저습(15 °C, 10 % RH) 환경하에 이동하여 1주간 방치하였다. 또한, 후술하는 저온 정착성에 대하여 평가하였다. 그 후, 화상 면적 비율 4 %의 화상 5000매를 출력하였다. 그 후, 이 화상 형성 장치를 현상기와 함께 상온 상습(23 °C, 50 % RH) 환경하로 이동하여 1주간 방치하였다. 그 후, 후술하는 착색력을 평가한 후, 화상 면적 비율 7 %의 화상을 5000매 출력하였다.

다음으로, 각 평가 항목에 대하여 설명한다. 평가 결과를 하기 표 5에 나타낸다.

(1) 저온 정착성

이하의 조작은 저온 저습(15 °C, 10 % RH) 환경하에서 행하였다.

정착 장치를 화상 형성 장치로부터 제거하고, 두꺼운 종이 「프로바본드지(Plover Bond paper)」 (105 g/m<sup>2</sup>, 폭스리버사 제조)를 전사재로서 이용하여, 종이 상의 토너 적재량이 0.45 내지 0.50 mg/cm<sup>2</sup>의 솔리드(solid) 화상의 미정착 화상 20매를 준비하였다. 계속해서, 정착 장치의 속도를 40매(A4 크기)/분으로 설정하여(정착 온도는 180 °C 설정), 상기 미정착 화상 20매를 정착 장치에 연속적으로 정착시켰다.

20매째의 정착 화상의 후단으로부터 5 cm 부분에 대하여, 4.9 kPa의 하중을 가하면서 연질의 박지(예를 들면, 상품명 「다스파」, 오즈 산교사 제조)로 5회 왕복 문지르고, 문지르기 전과 문지른 후의 화상 농도를 각각 측정하여 하기 식에 의해 화상 농도의 저하율 ΔD1(%)를 산출하였다. 또한, 화상 농도는 X-Rite 컬러 반사 농도계(Color reflection densitometer X-Rite 404A)로 측정하였다.

$$\Delta D1(\%) = (\text{문지르기 전의 화상 농도} - \text{문지른 후의 화상 농도}) \times 100 / \text{문지르기 전의 화상 농도}$$

다음으로, 상기 20매째의 정착 화상의 중심부의 화상 농도를 측정하고, 이 부분에 소재가 폴리에스테르인 투명한 점착 테이프를 붙이고, 그 위로부터 4.9 kPa의 하중을 가하면서 연질의 박지에 의해 5회 왕복 문질렀다. 그 후, 테이프를 박리하여 화상 농도를 측정하고, 테이프를 붙이기 전과 테이프를 박리한 후의 화상 농도의 저하율  $\Delta D2(\%)$ 를 하기 식에 의해 산출하였다.

$$\Delta D2(\%) = (\text{테이프를 붙이기 전의 화상 농도} - \text{테이프를 박리한 후의 화상 농도}) \times 100 / \text{테이프를 붙이기 전의 화상 농도}$$

또한, 상기 20매째의 정착 화상의 선단으로부터 5 cm 부분의 화상 농도를 측정하고, 우선 그 부분을 세로 방향으로 가볍게 접고, 그 위로부터 4.9 kPa의 하중을 가하면서 연질의 박지에 의해 1회 왕복 문질렀다. 그 후, 접은 정착 화상을 일단 개방하고, 이번에는 선단으로부터 5 cm 부분을 가로 방향으로 접어서 동일하게 문질렀다. 계속해서, 접은 정착 화상을 펴고, 정착 화상 상의 세로와 가로의 접힌 부분이 교차된 부분에, 4.9 kPa의 하중을 가하면서 연질의 박지에 의해 5회 왕복 문질르고, 접기 전의 화상 농도와 접어서 5회 왕복 문지른 후의 화상 농도를 각각 측정하고, 화상 농도의 저하율  $\Delta D3(\%)$ 를 하기 식에 의해 산출하였다.

$$\Delta D3(\%) = (\text{접기 전의 화상 농도} - \text{접어서 5회 왕복 문지른 후의 화상 농도}) \times 100 / \text{접기 전의 화상 농도}$$

또한,  $\Delta D1$ ,  $\Delta D2$  및  $\Delta D3$ 의 합계치  $\Delta D(\%)$ 를 산출하여( $\Delta D = \Delta D1 + \Delta D2 + \Delta D3$ ), 산출된  $\Delta D$ 로부터 이하의 기준으로 저운 정착성을 평가하였다.

A: 매우 양호(10 % 미만)

B: 양호(10 % 이상, 20 % 미만)

C: 보통(20 % 이상, 30 % 미만)

D: 나쁨 (30 % 이상)

(2) 내고온 오프셋성

이하의 조작을 고온 고습(30 °C, 80 % RH) 환경하에서 행하였다.

정착 장치를 화상 형성 장치로부터 제거하고, 복사기용 재생지(68 g/m<sup>2</sup>, 캐논사 제조)를 전사재로서 이용하여, 종이 상의 토너 적재량이 1.5 mg/cm<sup>2</sup>인 미정착 화상 10매를 준비하였다. 계속해서, 정착 장치의 속도를 8매(A4 크기)/분으로 설정하여, 상기 미정착 화상 10매를 정착 장치에 연속해서 통과시키고, 그 직후에 상기 복사기용 재생지 1매를 정착 장치에 통과시켰다. 또한, 마지막으로 정착 장치에 통과시킨 재생지와 미사용된 재생지의 백색도의 최악값을 각각 측정하여, 이들 백색도의 차를 산출하였다.

또한, 이 백색도의 차에 대하여, 이하의 기준으로 내고온 오프셋성을 평가하였다. 또한, 백색도는 호박색 필터를 탑재한 리플렉토메타(도쿄 덴쇼쿠사 제조의 「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」)에 의해 측정하였다.

A: 매우 양호(0.5 % 미만)

B: 양호(0.5 % 이상, 1.0 % 미만)

C: 보통(1.0 % 이상, 2.0 % 미만)

D: 나쁨(2.0 % 이상)

(3) 착색력

이하의 조작을 상온 상습(23 °C, 50 % RH) 환경하에서 행하였다.

컬러 복사기용 보통지(80 g/m<sup>2</sup>, 캐논사 제조)를 전사재로서 이용하여, 종이 상의 토너 적재량이 0.2 mg/cm<sup>2</sup> 내지 0.8 mg/cm<sup>2</sup> 범위인 수종류의 솔리드 화상을 제조하고, 이들 정착 화상의 화상 농도를 상기 X-Rite 컬러 반사 농도계를 이용하여 측정하여, 전사지 상의 토너량과 화상 농도의 관계를 그래프화한다. 또한, 종이 상의 토너 적재량이 0.50 mg/cm<sup>2</sup>일 때의 화상 농도를 그래프로부터 판독하고, 이하와 같이 하여 상대적으로 착색력을 평가하였다.

A: 매우 양호(1.40 이상)

B: 양호(1.35 이상, 1.40 미만)

C: 보통(1.20 이상, 1.35 미만)

D: 나쁨 (1.20 미만)

(4) 화상 농도

상온 상습 환경하에서 3000매째의 솔리드 화상의 화상 농도에 의해 평가하였다. 또한, 화상 농도는 상기 X-Rite 컬러 반사 농도계로 측정하였다.

A: 매우 양호(1.60 이상)

B: 양호(1.40 이상, 1.60 미만)

C: 보통(1.20 이상, 1.40 미만)

D: 나쁨 (1.20 미만)

(5) 흐림

고온 고습 환경하에서의 화상 출력이 종료된 후, 백색 솔리드 화상을 출력하여 백색 솔리드 화상 형성 도중에 화상 형성 장치를 강제적으로 정지시키고, 감광체 드럼 상의 백색 솔리드 화상 부분을 투명한 폴리에스테르제의 점착 테이프를 테이핑하여 백색지에 붙였다. 동일한 백색지에 미사용된 테이프만을 붙여 각각의 백색도를 측정하고, 백색도의 차로부터 흐림을 산출하였다. 또한, 백색도는 상기 리플렉토메타에 의해 측정하였다.

A: 매우 양호(2.0 % 미만)

B: 양호(2.0 % 이상, 3.0 % 미만)

C: 보통(3.0 % 이상, 5.0 % 미만)

D: 나쁨 (5.0 % 이상)

(6) 환경 안정성

저온 저습 환경하 및 고온 고습 환경하에서 4000매째의 솔리드 화상의 화상 농도를 각각 측정하여 이들의 농도차를 산출하였다. 이 농도차를 토너의 환경 안정성의 지표로 하였다. 또한, 화상 농도는 상기 X-Rite 컬러 반사 농도계로 측정하였다.

A: 매우 양호(0.10 미만)

B: 양호(0.10 이상, 0.15 미만)

C: 보통(0.15 이상, 0.25 미만)

D: 나쁨 (0.25 이상)

(7) 내구 안정성

고온 고습 환경하에서의 1000매제과 4000매제의 솔리드 화상의 화상 농도를 각각 측정하여 그의 농도차를 산출하였다. 이 농도차를 토너의 내구 안정성의 지표로 하였다. 또한, 화상 농도는 상기 X-Rite 컬러 반사 농도계로 측정하였다.

A: 매우 양호(0.10 미만)

B: 양호(0.10 이상, 0.15 미만)

C: 보통(0.15 이상, 0.25 미만)

D: 나쁨 (0.25 이상)

(8) 내구 후의 계조성

내구 후의 계조성 평가에 대해서는, 상온 상습 환경하에서의 화상 출력이 종료된 후, 컬러 복사기용 보통지(80 g/m<sup>2</sup>, 캐논 사 제조)를 전사재로서, 도 7에 나타내는 패턴 형성 방법이 상이한 8 종류의 화상을 출력하고, 상기 X-Rite 컬러 반사 농도계에 의해 각각의 화상 농도를 측정함으로써 판단하였다.

계조 재현성의 관점에서, 각 패턴 화상의 농도 범위는 이하의 범위인 것이 바람직하다. 따라서, 각 패턴 화상의 농도 범위가 각각 하기하는 농도 범위를 만족하는 지 어떤 지를 조사하였다.

패턴 1: 0.10 내지 0.15

패턴 2: 0.15 내지 0.20

패턴 3: 0.20 내지 0.30

패턴 4: 0.25 내지 0.40

패턴 5: 0.55 내지 0.70

패턴 6: 0.65 내지 0.80

패턴 7: 0.75 내지 0.90

패턴 8: 1.40 이상

얻어진 결과로부터 하기의 판단 기준으로 계조성을 평가하였다.

A: 매우 양호(모든 패턴 화상이 상기 농도 범위를 만족시킴)

B: 양호(하나의 패턴 화상이 상기 농도 범위를 벗어남)

C: 보통(2개 또는 3개의 패턴 화상이 상기 농도 범위를 벗어남)

D: 나쁨 (4개 이상의 패턴 화상이 상기 농도 범위를 벗어남)

(9) 내구 후의 공백부

내구 후의 공백부에 대해서는, 상온 상습 환경하에서의 화상 출력이 종료된 후, 컬러 복사기용 보통지(80 g/m<sup>2</sup>, 캐논사 제조)를 전사재로서, 도 6a에 나타난 「驚」 문자 패턴 화상을 출력하여, 「驚」 문자 패턴의 공백부(도 6b의 상태)를 육안 관찰로 평가하였다.

- A: 매우 양호(거의 발생하지 않음)
- B: 양호(경미함)
- C: 보통(다소 발생)
- D: 나쁨(상당히 발생)

[표 5]

실시예	이성분계 현상제	저온경각성	내고온 오프셋성	착색력	화상 농도	흐림	환경 안정성	내구 안정성	내구후 계조성	내구후 공백부
실시예 1	1	A (1.8%)	A (0.3%)	A (1.52)	A (1.65)	A (0.5%)	A (0.05)	A (0.08)	A	A
실시예 2	2	A (2.1%)	A (0.3%)	A (1.53)	A (1.65)	A (0.5%)	A (0.04)	A (0.07)	A	A
실시예 3	3	A (2.1%)	A (0.3%)	A (1.48)	A (1.60)	A (0.5%)	A (0.04)	B (0.12)	A	A
실시예 4	5	A (2.4%)	A (0.3%)	A (1.49)	A (1.64)	A (0.6%)	A (0.06)	A (0.08)	A	A
실시예 5	6	A (6.1%)	A (0.4%)	B (1.39)	A (1.62)	A (1.8%)	A (0.08)	B (0.12)	B	A
실시예 6	7	A (7.4%)	A (0.4%)	B (1.39)	A (1.62)	B (2.2%)	A (0.08)	B (0.12)	B	A
실시예 7	8	A (9.5%)	A (0.4%)	B (1.39)	A (1.62)	B (2.2%)	A (0.08)	B (0.12)	B	A
실시예 8	9	B (11%)	B (0.5%)	B (1.35)	A (1.60)	B (2.6%)	B (0.13)	C (0.17)	B	B
실시예 9	11	B (14%)	B (0.9%)	B (1.35)	B (1.53)	B (2.5%)	C (0.16)	C (0.19)	B	B
실시예 10	12	B (18%)	B (0.7%)	C (1.25)	B (1.56)	B (2.9%)	B (0.14)	C (0.19)	B	A
실시예 11	13	B (12%)	C (1.2%)	B (1.36)	A (1.61)	B (2.6%)	B (0.13)	C (0.17)	C	A
실시예 12	14	B (13%)	B (0.5%)	C (1.26)	B (1.53)	B (2.8%)	B (0.11)	B (0.12)	C	A
실시예 13	15	A (8.9%)	B (0.7%)	B (1.39)	A (1.60)	C (3.1%)	B (0.13)	C (0.22)	B	B
실시예 14	16	A (1.5%)	A (0.3%)	B (1.35)	B (1.59)	B (2.4%)	B (0.12)	C (0.23)	C	B
실시예 15	17	B (19%)	B (0.9%)	C (1.27)	C (1.25)	B (2.4%)	B (0.12)	B (0.11)	B	A
실시예 16	18	B (15%)	A (0.9%)	B (1.35)	B (1.59)	B (1.4%)	C (0.23)	B	B	A
실시예 17	20	B (11%)	B (0.6%)	B (1.35)	A (1.61)	C (4.5%)	C (0.24)	C (0.19)	C	B
비교예 1	4	A (2.1%)	A (0.3%)	C (1.33)	C (1.34)	C (3.0%)	C (0.23)	C (0.19)	C	D
비교예 2	10	B (11%)	B (0.5%)	C (1.33)	C (1.33)	C (3.0%)	C (0.24)	C (0.19)	C	D
비교예 3	19	B (18%)	C (1.9%)	C (1.33)	C (1.32)	C (3.0%)	C (0.24)	C (0.17)	C	D
비교예 4	23	C (26%)	D (4.8%)	C (1.33)	C (1.31)	D (8.3%)	C (0.24)	D (0.32)	D	D
비교예 5	24	C (24%)	D (2.1%)	C (1.26)	B (1.39)	C (3.1%)	D (0.26)	D (0.28)	D	D
비교예 6	25	C (28%)	D (2.6%)	C (1.28)	B (1.37)	C (4.5%)	D (0.33)	D (0.33)	D	D
비교예 7	26	C (26%)	D (4.8%)	C (1.28)	B (1.38)	C (4.3%)	D (0.41)	D (0.32)	D	D
비교예 8	27	D (31%)	D (2.0%)	C (1.26)	B (1.35)	D (5.3%)	D (0.27)	D (0.26)	C	D
비교예 9	28	C (21%)	C (1.34)	C (1.33)	C (1.34)	D (8.3%)	D (0.27)	D (0.40)	D	D
비교예 10	29	D (38%)	C (1.2%)	C (1.33)	C (1.34)	C (3.0%)	C (0.24)	C (0.16)	B	B
비교예 11	30	D (41%)	C (1.7%)	D (1.18)	D (1.18)	C (3.6%)	C (0.23)	C (0.23)	B	B
비교예 12	31	D (42%)	C (1.9%)	C (1.22)	C (1.32)	C (3.5%)	C (0.23)	C (0.22)	B	B

<실시예 18 및 비교예 13>

실시예 18에서는 시판용 풀 컬러 복사기 CLC1000(캐논사 제조)를 개조하지 않고 그대로 이용하였다. 시안, 마젠타 및 옐로우 현상기를 복사기 본체로부터 제거하여 내부의 현상제를 빼내고, 시안 현상기에 이성분계 현상제 1을, 마젠타 현상기에 이성분계 현상제 21을, 또한 옐로우 현상기에 이성분계 현상제 22를 각각 충전하였다(블랙 현상기는 CLC1000에 내장되어 있는 이성분계 현상제를 그대로 사용하였다).

또한, 컬러 복사기용 보통지(80 g/m<sup>2</sup>, 캐논사 제조)를 전사재로 하여, 풍경화(초록, 파랑의 색채가 강한 원고 차트), 인물화(피부색, 빨강, 노랑의 색채가 강한 원고 차트)를 이용하여 복사 화상을 출력하고, 색 재현성에 대하여 육안 관찰로 평가하였다.

또한, 비교예 13에서는 동일하게 하여, 시안 현상기에 비교용의 이성분계 현상제 24를, 마젠타 현상기에 비교용의 이성분계 현상제 32를, 또한 옐로우 현상기에 비교용의 이성분계 현상제 33을 충전하고, 동일하게 하여 평가를 행하였다.

얻어진 화상에 대하여 육안 관찰로 평가한 결과, 이성분계 현상제 1, 21 및 22에 의해 얻어진 화상은, 피부색이나 하늘색 등 중간색의 색 재현성도 우수한 선명한 화상이었다.

한편, 비교용의 이성분계 현상제 24, 32 및 33에 의해 얻어진 화상은, 피부색이나 하늘색이 칙칙한 화상이었다.

#### <실시에 19 및 비교예 14>

실시에 19에서는 컬러 레이저 빔 프린터 LBP-2040(캐논사 제조)를 개조하고, 재설정하여 이용하였다. 이 화상 형성 장치는 오일 도포 기구가 없는 정착 롤러를 장비한 것이고, 현상 방법은 비자성 일성분 점핑 현상법이다.

대전 롤러로서 나일론 수지로 피복된 도전성 탄소를 분산시킨 직경 12 mm의 고무 롤러를 사용하였다. 감광체 드럼 상에 레이저 노광에 의해 암부 전위 VD=-650 V, 명부 전위 VL=-200 V를 형성하였다. 토너 담지체로서 표면에 카본 블랙을 분산시킨 수지를 코팅한 표면 조도 Ra가 1.1인 현상 슬리브를 감광체 드럼면의 이동 속도에 대하여 1.1배가 되도록 설정하고, 계속해서 감광체 드럼과 상기 현상 슬리브와의 간격을 270 μm로 하며, 토너 규제 부재로서 실리콘 고무제 블레이드를 접촉시켜 이용하였다. 현상 바이어스로서 직류 바이어스 성분(VDC=-450 V)에 교류 바이어스 성분을 중첩하여 이용하였다.

시안, 마젠타 및 옐로우 카트리지를 프린터 본체로부터 제거하여 내부의 토너를 꺼내고, 시안 카트리지에 시안 토너 34를, 마젠타 카트리지에 마젠타 토너 35를, 또한 옐로우 카트리지에 옐로우 토너 36을 각각 충전하였다(블랙 카트리지는 LBP-2040에 내장되어 있는 것을 그대로 사용함).

상은 상습(23 °C, 50 % RH) 환경하, 고온 고습(30 °C, 80 % RH) 환경하 및 저온 저습(15 °C, 10 % RH) 환경하에서 컬러 복사기용 보통지(80 g/m<sup>2</sup>, 캐논사 제조)를 전사재로 하여, 화상 면적 비율 7 %의 풀 컬러 화상을 8매/분(A4 크기)의 인쇄 속도로 각각 2000매 인쇄하였다.

또한, 비교예 14에서는 동일하게 하여, 시안 카트리지에 비교용의 시안 토너 37, 마젠타 카트리지에 비교용의 마젠타 토너 38, 또한 옐로우 카트리지에 비교용의 옐로우 토너 39를 충전하고, 동일하게 하여 평가를 행하였다.

얻어진 인쇄 화상에 대하여 육안 관찰로 평가한 결과, 토너 34, 35 및 36에 의해 얻어진 화상은, 고온 고습 환경과 저온 저습 환경하에서의 인쇄 화상 농도의 차가 적었다. 또한, 어떤 환경에서 다수매의 인쇄를 행하더라도 화상 농도의 변화가 적고, 흐림도 적은 선명한 화상이었다.

한편, 비교용의 토너 37, 38, 및 39에 의해 얻어진 화상은 고온 고습 환경하와 저온 저습 환경하에서의 인쇄 화상의 농도의 차가 크고, 저온 저습 환경하에서의 내구에 의한 화상 농도 변화가 컸다. 또한, 고온 고습 환경하에서의 흐림도 인쇄와 동시에 서서히 악화되었다. 또한, 정착 롤러에의 전사재의 감감이 일어났다.

#### <실시에 20 및 비교예 15>

실시에 20에서는 컬러 레이저 빔 프린터 LBP-2160(캐논사 제조)를 개조하고, 현상 방법을 비자성 일성분 접촉 현상법으로 변경하여 이용하였다.

토너 담지체는 베이스층이 NBR, 표층이 에테르우레탄으로 구성된 탄성 롤러이고, 표면 조도 Ra가 1.1인 것을 이용하였다. 토너 담지체는 화상 형성시, 감광체 드럼에 접촉하도록 설정하고, 감광체 드럼의 주속 120 mm/s에 대하여 1.7배의 주속 204 mm/s로 회전시켰다.

토너 규제 부재로서는 인 청동의 금속 박판을 기재로 하고, 토너 담지체에의 접촉면측에 우레탄 고무를 접착시킨 탄성 블레이드를 이용하였다. 토너 용기 내에는 토너 공급 롤러가 토너 담지체에 접한 상태로 배치되고, 상기 토너 공급 롤러는 코어 상에 폴리우레탄 폼을 설치한 직경 12 mm의 탄성 롤러이다.

감광체 드럼에, 레이저 노광에 의해 암부 전위  $V_D = -600\text{ V}$ , 명부 전위  $V_L = -200\text{ V}$ 를 형성시켰다 토너 담지체에는 직류 전압(Vdc) -470 V가 인가된다.

정착 장치는 오일 도포 기구가 없는 정착 롤러를 그대로 이용하였다.

시안, 마젠타 및 옐로우 카트리지를 프린터 본체로부터 제거하여 내부의 토너를 꺼내고, 시안 카트리지에 시안 토너 34를, 마젠타 카트리지에 마젠타 토너 35를, 또한 옐로우 카트리지에 옐로우 토너 36을 각각 충전하였다(블랙 카트리지는 LBP-2160에 내장되어 있는 것을 그대로 사용하였다).

상온 상습(23 °C, 50 % RH) 환경하에 컬러 복사기용 보통지(80 g/m<sup>2</sup>, 캐논사제)를 전사재로 하여, 화상 면적 비율 20 %의 풀 컬러 화상 3000매를 인쇄하였다.

또한, 비교예 15에서는 동일하게 하여, 시안 카트리지에 비교용의 시안 토너 37, 마젠타 카트리지에 비교용의 마젠타 토너 38, 또한 옐로우 카트리지에 비교용의 옐로우 토너 39를 충전하고, 동일하게 하여 평가하였다.

얻어진 인쇄 화상에 대하여 육안 관찰로 평가한 결과, 본 발명의 토너 34, 35 및 36에 의해 얻어진 화상은, 3000매의 인쇄를 통해 화상 농도의 변화가 적고, 흐림도 적은 것이었다. 색 재현성이 우수하고, 화상의 광택 불균일이 없는 선명한 화상이었다.

한편, 비교용의 토너 37, 38 및 39에 의해 얻어진 화상은 화상 농도의 변화가 크고, 2300매를 인쇄한 시점부터 줄상의 화상 결함이 보였다. 또한, 화상의 단부에서 광택 불균일이 확인되었다.

### 발명의 효과

본 발명에 따라, 결착 수지, 착색제 및 왁스를 적어도 함유하는 컬러 토너로서, 23 °C에서 n-헥산 중에 15 mg/cm<sup>3</sup>의 농도로 상기 토너를 분산시켜 1 분간 추출하여 얻어지는 추출액의 왁스 농도가 0.080 내지 0.500 mg/cm<sup>3</sup>의 범위이고, 3 μm 이상의 원 상당 직경을 갖는 입자의 평균 원형도가 0.925 내지 0.965이며, 상기 왁스의 함유량이 결착 수지 100 질량부 당 1 내지 10 질량부인 컬러 토너를 제공함으로써, 정착성이 우수하고, 착색력, 혼색성, 현상성, 내구성 및 환경 안정성도 양호하며, 전사 효율, 계조성이 우수하고, 높은 정채성을 만족시킨 화상을 안정적으로 형성할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 토너를 제조할 때의 표면 개질 공정에서 사용되는 표면 개질 장치의 일례의 개략적 단면도.

도 2는 도 1에 나타내는 표면 개질 장치가 갖는 분산 로터의 상면도의 일례를 나타내는 개략도.

도 3은 본 발명의 실시예에서 이용된 이성분 현상제용의 화상 형성 장치의 개략적 설명도.

도 4는 본 발명의 실시예에서 이용된 이성분 현상제용의 현상 장치의 주요부의 확대 횡단면도.

도 5는 본 발명의 토너가 적용되는 비자성 일성분 현상제용의 화상 형성 장치의 개략적 설명도.

도 6은 실시예에서의 내구 후의 공백부(void)를 평가하기 위해 사용된 문자 화상의 공백부 상태를 나타내는 모식도.

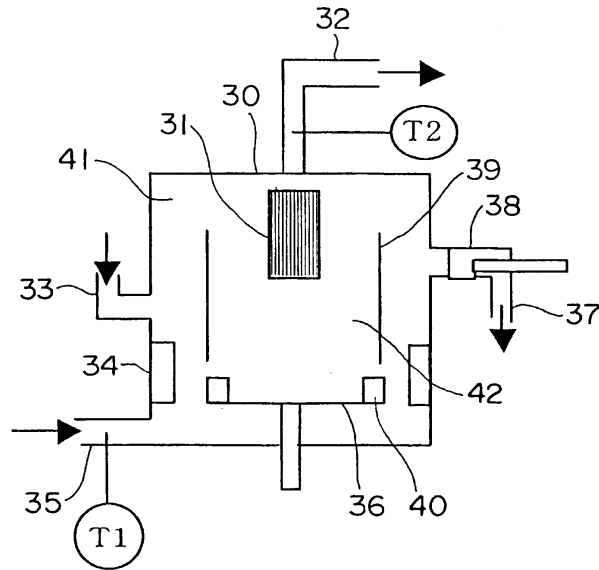
도 7은 실시예에서 계조성을 평가하기 위해서 이용된, 8 종류의 화상 패턴을 나타낸 도면.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

- 31: 분급 로터 32: 미분 배출구 33: 미분 배출구
- 34: 라이너 35: 냉풍 도입구 36: 분산 로터
- 37: 분체 배출구 38: 배출 밸브 39: 가이드 링
- 40: 핀 41: 제1 공간 42: 제2 공간
- 1: 제2 공간 2: 대전 롤러 3: 노광
- 4: 현상기 5: 중간 전사체 6: 전사재
- 7: 전사 롤러 12: 자기 브러시 13: 감광체 드럼
- 14: 마그네트 롤 15,16: 스크류 18: 규제 부재
- 21: 토너 용기 22: 공급 부재 23: 공급 부재
- 24: 현상 슬리브

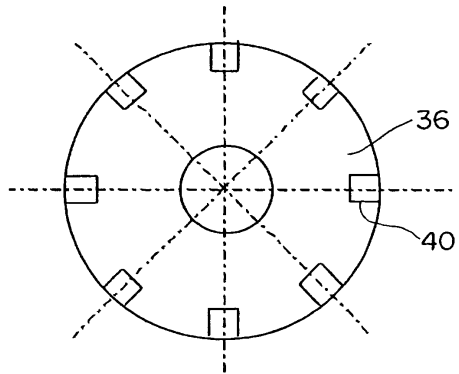
도면

도면1

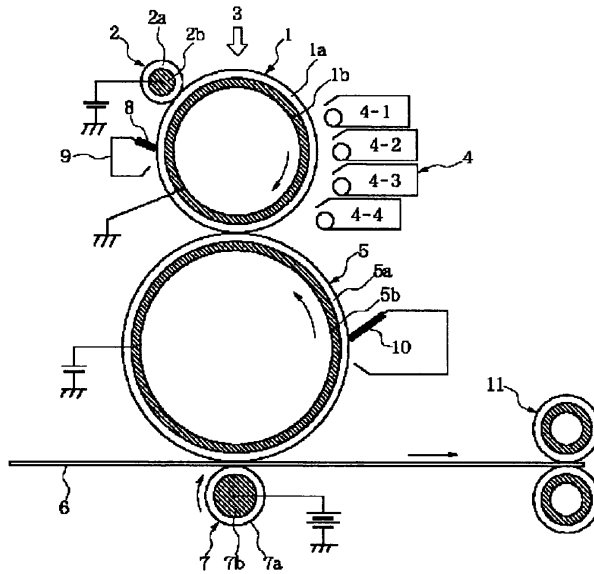




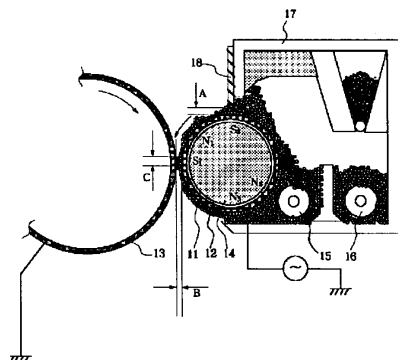
도면2



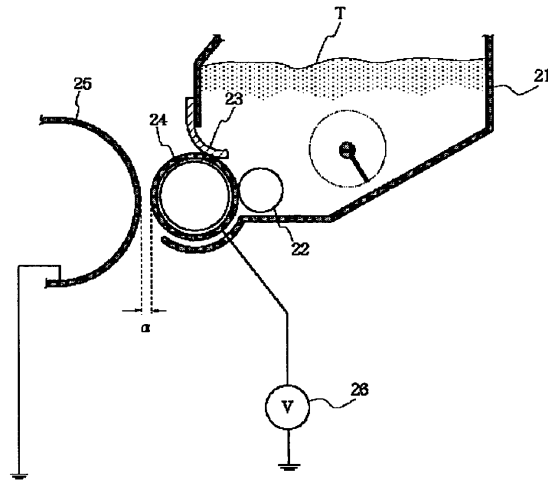
도면3



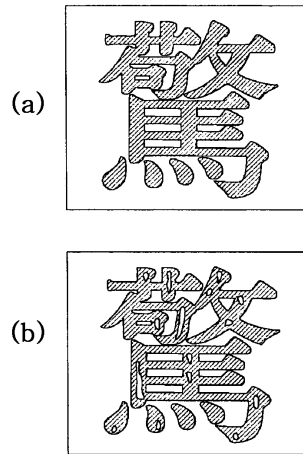
도면4



도면5



도면6



도면7

