



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | | |
|--|-------------------------------------|--|
| (51) 。 Int. Cl. G03G 9/08 (2006.01) | (45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자 | 2007년06월19일 10-0730331 2007년06월13일 |
|--|-------------------------------------|--|

| | | | |
|-----------|-----------------|-----------|-----------------|
| (21) 출원번호 | 10-2005-0064753 | (65) 공개번호 | 10-2007-0010287 |
| (22) 출원일자 | 2005년07월18일 | (43) 공개일자 | 2007년01월24일 |
| 심사청구일자 | 2005년07월18일 | | |

(73) 특허권자 후지제롯쿠스 가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 아가사카 9-7-3

(72) 발명자 나카자와 히로시
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠 1600 후지제롯쿠스가부
시끼가이샤 내

스기자키 유타카
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠 1600 후지제롯쿠스가부
시끼가이샤 내

도미타 가즈후미
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠 1600 후지제롯쿠스가부
시끼가이샤 내

사토 슈지
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠 1600 후지제롯쿠스가부
시끼가이샤 내

마츠모토 아키라
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠 1600 후지제롯쿠스가부
시끼가이샤 내

츠루미 요스케
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠 1600 후지제롯쿠스가부
시끼가이샤 내

니노미야 마사노부
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠 1600 후지제롯쿠스가부
시끼가이샤 내

이시야마 다카오
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠 1600 후지제롯쿠스가부
시끼가이샤 내

(74) 대리인 문기상
문두현

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010083034A
KR1020050033862A

KR1020010096492A

심사관 : 서상용

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 정전 잠상 현상용 토너 및 그 제조 방법, 및 정전 잠상현상제

(57) 요약

본 발명은 결착 수지, 착색제 및 이형제를 함유하는 토너 입자로 되는 정전 잠상 현상용 토너로서, 그 토너 입자의 체적 평균 입경이 약 5~8 μm 의 범위, 형상 계수 SF1의 평균이 약 125~140의 범위인 것; 및 그 토너 입자의 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값이 약 0.15~0.25 μm 의 범위인 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너를 제공한다. 또한 본 발명은 상기 토너를 함유하는 정전 잠상 현상제를 제공한다. 또한 본 발명은 해당 토너의 제조 방법을 제공한다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

결착 수지, 착색제 및 이형제를 함유하는 토너 입자로 되는 정전 잠상 현상용 토너로서,

그 토너 입자의 체적 평균 입경 D50v가 5~8 μm 의 범위, 형상 계수 SF1의 평균이 125~140의 범위인 것; 및

그 토너 입자의 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값이 0.15~0.25 μm 의 범위인 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 이형제의 용점이 75~100 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 이형제가 파라핀 왁스인 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 이형제가 핏셔 트롭슈 왁스를 함유하는 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 이형제의 첨가량이 토너 전체의 5~20질량%인 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 결착 수지의 유리 전이점이 45~60℃의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 결착 수지의 중량 평균 분자량 M_w 가 15000~60000의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 토너 입자의 건조 후의 흡수율이 2질량% 이하인 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 토너 입자의 체적평균 입도분포 지표 GSD_v 가 최대 1.30인 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 토너 입자의 그 체적평균 입도분포 지표 GSD_v 에 대한 상기 토너 입자의 수평균 입도분포 지표 GSD_p 의 비(GSD_p/GSD_v)가 0.95 이상인 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너.

청구항 11.

제1항에 있어서, BET법을 사용하여 측정된 상기 토너 입자의 표면적이 0.5~10 m^2/g 의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너.

청구항 12.

제1항에 있어서, 상기 토너 입자의 표면에 적어도 2종 이상의 금속 산화물 입자를 갖는 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너.

청구항 13.

제1항에 있어서, 상기 토너 입자가 1차 입경으로 1~40nm의 평균 입경을 가진 금속 산화물 입자를 갖는 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너.

청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 토너 입자가 소수화된 표면을 갖는 것 및 금속 산화물 입자를 갖는 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너.

청구항 15.

토너를 함유하는 정전 잠상 현상제로서,

상기 토너가 적어도 결착 수지, 착색제 및 이형제를 함유하는 토너 입자로 되고;

체적 평균 입경 D50v가 5~8 μ m의 범위, 형상 계수 SF1의 평균이 125~140의 범위임; 및

산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값이 0.15~0.25 μ m의 범위인 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상제.

청구항 16.

제15항에 있어서, 수지 피복 캐리어를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상제.

청구항 17.

체적 평균 입경 D50v가 1 μ m 이하의 수지 미립자를 분산한 수지 미립자 분산액과, 착색제 입자 분산액과, 이형제 입자 분산액을 혼합하고;

가열함에 의해 상기 수지 미립자, 상기 착색제 입자, 및 상기 이형제 입자를 응집시켜 응집 입자를 형성하고; 및

상기 수지 미립자의 유리 전이점 이상의 온도로 가열하여 융합시켜, 토너 입자를 형성함

을 포함하는 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너의 제조 방법으로서, 그 정전 잠상 현상용 토너가 결착 수지, 착색제 및 이형제를 함유하는 토너 입자로 되고;

체적 평균 입경 D50v가 5~8 μ m의 범위, 형상 계수 SF1의 평균이 125~140의 범위임; 및

산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값이 0.15~0.25 μ m의 범위인 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너의 제조 방법.

청구항 18.

제17항에 있어서, 상기 응집 입자를 형성할 때에 2가의 금속염을 사용하는 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너의 제조 방법.

청구항 19.

제17항에 있어서, 상기 이형제의 용점 T_m와, 상기 융합에서의 융합 온도 T_f, 융합 시간 t와, 토너의 형상 계수 SF1로 나타내는 변수 P가, 하기 식(1)으로 나타내는 범위 내에 있는 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너의 제조 방법.

$$245 \leq P \leq 290 \dots (1)$$

식 중, P는(2.137×SF1)-(0.003×(T_f-T_m)×t)를 나타내고; T_m 및 T_f의 단위는 °C이고; t의 단위는 분이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전자 사진법이나 정전 기록법 등에 의해 정전 잠상을 현상할 때 사용하는 정전하상(靜電荷像) 현상용 토너 및 그 제조 방법, 및 정전 잠상 현상제에 관한 것이다.

전자 사진법 등의 정전 잠상을 거쳐 화상 정보를 가지화하는 방법은 현재 다양한 분야에서 이용되고 있다. 이 방법에서는, 전자 사진법의 대전·노광 공정에서 감광체(잠상 유지체)상에 정전 잠상을 형성하고, 정전 잠상 현상용 토너(이하, 「토너」라고 함)를 함유하는 정전 잠상 현상제(이하, 「현상제」라고 함)로 정전 잠상을 현상하고, 전사하고, 정착하여 가지화한다. 여기서 사용하는 현상제로는, 토너와 캐리어로 되는 2성분 현상제와, 자성 토너 또는 비자성 토너를 단독으로 사용하는 1성분 현상제가 있다.

상기 토너는, 통상 가소성 수지를 안료, 대전 제어제, 및 왁스 등의 이형제와 함께 용융 혼련하여 냉각한 뒤, 미분쇄하고, 더 분급하는 혼련 분쇄법으로 제조된다. 이 토너는 유동성이나 클리닝성을 개선하기 위해서, 무기 미립자나 유기 미립자를 토너 입자 표면에 첨가하여 사용하는 것이 있다.

또한 최근에는, 고도한 정보화 사회의 진전에 의해, 다양한 방법으로 구축된 정보 문서를, 보다 고화질의 화상으로 제공하는 것이 요구되고 있어, 각종 화상 형성법에 있어서 고화질화의 연구가 진행되고 있다. 전자 사진법을 사용하는 화상 형성법에서도, 이 요구는 예외가 없으며, 특히 전자 사진법에서는, 보다 고정밀한 화상을 실현하기 위해, 토너의 소경화와 샤프한 입도 분포를 갖는 토너가 요구되고 있다.

그러나, 통상의 토너 제조법인 혼련 분쇄법에서의 분쇄·분급 조작에서는 분쇄에 높은 에너지가 필요하거나, 또한 토너 입자간의 응집성이 증가하기 때문에, 특히 미립자의 분급이 곤란해져서 결과적으로, 소경화의 요구에 대해서 대응할 수 없는 등의 문제를 갖는다. 또한 토너 형상, 토너 표면 구조가 부정형이고, 사용 재료의 분쇄 성능이나 분쇄 공정의 조건에 따라 미묘하게 변화하지만 의도적인 토너 형상 및 표면 구조의 제어는 곤란하다.

또한, 혼련 분쇄법에서는 재료 선택의 범위에 제한이 있으며, 구체적으로는, 수지 착색제 분산체가 충분히 부스러지기 쉽고, 경제적으로 가능한 제조 장치로 미분쇄시킬 수 있는 것이어야만 하지만, 수지 착색제 분산체를 부스러지기 쉽게 하면 현상기 중에서 가해지는 기계적 전단력 등에 의해 미분을 더 발생시킬 수 있다. 이들의 영향에 의해 2성분 현상제에서는 미분의 캐리어 표면으로의 고착에 의한 현상제의 대전 열화가 가속되거나, 1성분 현상제에서는 입도 분포의 확대에 의해, 토너 비산이 생기거나, 토너 형상의 변화에 의한 현상성의 저하에 의해 화질의 열화가 생기기 쉬워진다.

또한, 왁스 등의 이형제를 다량으로 내첨하여 토너화하는 경우, 열가소성 수지와와의 조합에 의해, 표면으로의 이형제의 노출이 많아진다. 특히 고분자량 성분에 의해 탄성이 증가한 다소 분쇄되기 어려운 수지와 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌과 같은 부스러지기 쉬운 왁스의 조합에서는, 토너 표면에는 이들 왁스 성분의 노출이 많이 보인다. 이들은 정착 시의 이형성이나 감광체상으로부터의 미전사 토너의 클리닝에는 유리하지만, 표층의 폴리에틸렌이 기계력에 의해 용이하게 이행하기 위해서 현상 롤이나 감광체, 캐리어로의 오염을 일으키기 쉬워져, 신뢰성의 저하로 이어진다.

또한, 토너 형상이 부정형입에 의해, 유동성 조제(助劑)의 첨가에 의해서도 유동성이 충분하지 않은 경우가 있어, 사용 중의 기계적 전단력에 의한 토너 표면의 미립자의 토너 요(凹)부로의 이동에 의해, 경시적으로 유동성이 저하하거나, 유동성 조제의 토너 내부로의 매몰이 일어남으로써, 현상성/전사성/클리닝성이 악화된다. 또한, 클리닝에 의해 회수된 토너를 재차 현상기로 되돌려서 사용하면 화질의 저하를 더 일으키기 쉽다. 이들을 방지하기 위해서 유동성 조제를 더 증가하면 감광체상으로의 오염, 필밍(filming), 상처 등을 발생시켜 버린다.

이 때문에, 혼련 분쇄법과는 다른 현탁 중합법 등의 각종 중합법을 사용한 토너의 제조법이 검토되어 있지만(예를 들면, 일본 특개소60-57954호 공보, 특개소62-73276호 공보, 특개평5-27476호 공보 참조), 근년, 의도적으로 토너 형상 및 표면 구조의 제어를 가능하게 하는 수단으로서, 유화 중합 응집법에 의한 토너의 제조 방법이 제안되어 있다(예를 들면, 일본

특개평6-250439호 공보 참조). 이들은 일반적으로, 유화 중합 등의 중합법에 의해 수지 미립자의 분산액을 제조하고, 다른 한편, 용매에 착색제를 분산시킨 착색제 입자 분산액을 제조하여, 이들을 혼합한 뒤, 가열 및/또는 pH 제어, 응집제 첨가 등에 의해 상기의 수지 미립자와 착색제를 소망한 입경으로 될 때까지 응집시킨 후, 응집 입자를 소망한 입경으로 안정시키고, 그 다음에, 수지 미립자의 유리 전이점 이상의 온도로 과열하여 융합시켜 토너를 제조하는 것이다.

유화 중합 응집법에서 얻은 토너 입자는 그 입도 분포 특성에서 종래의 현탁중합법 등으로 대표되는 다른 중합법에서 얻은 토너 입자와 비교하여 매우 뛰어난 특성(특히 입도 분포가 샤프하여, 분급 조작을 필요로 하지 않음)를 나타내고, 이것을 토너로서 사용하면 고품질의 화질을 장기에 걸쳐 얻을 수 있다. 또한, 유화 중합 응집법에 의한 토너의 제조 방법은 응집 입자를 수지 미립자의 유리 전이점(Tg) 이상으로 가열하여 융합시키므로, 그 가열의 방법이나 pH의 제어에 의해, 부정형의 형상으로부터, 구형의 입자 상태의 토너까지 다양한 형상의 토너를 제조할 수 있기 때문에, 사용되는 전자 사진 시스템에서, 이른바 포테이트 형상으로부터 구형까지의 범위에서 형상의 선택이 가능하다.

한편, 정전 잠상의 충실 재현성을 고려하면 부착력이 약해 현상성, 전사성이 유리한 소경(小經)·구상(球狀)의 토너가 종종 사용되지만, 전사 후에 잠상 유지체 상에 남은 토너의 클리닝을 염가의 클리닝 시스템인 블레이드 클리닝으로 행하면, 클리닝성이 뒤떨어져, 클리닝 불량에 의한 검은 줄무늬, 색 줄무늬 등의 장애가 발생한다. 또한, 형상이 부정형과 같은 형상이면, 블레이드 클리닝 시스템에서의 클리닝성은 떨어지지만, 전사성의 저하나, 외침제의 요부로의 이동, 현상기내 스트레스에 의한 외침제의 국소적 매몰 등에 의거하는 전사성, 현상성의 저하가 발생하고, 화질의 열화, 하지부로의 흐림(fogging) 발생, 및 전사 효율 저하에 의한 토너 소비량 증대 등의 문제를 일으킨다.

이상의 관점에서, 염가의 블레이드 클리닝 시스템을 사용하는 전자 사진 시스템에서는, 포테이트 형상(형상 계수 SFI(후술):125~140)의 토너가 많이 사용되고 있다. 그러나, 형상이라는 관점에서는 분포가 넓고, 또한 형상과 토너 표면의 요철 정도를 별도로 제어하는 것이 불가능하기 때문에, 형상 분포나 표면 요철 상태의 분포도 넓어져서, 융합이 불충분하고 표면에 요철이 있는 입자나 역으로 융합이 진행되어 표면이 매끄러운 입자가 혼재하는 것으로 된다. 이들의 입경·형상 등을 다른 제법보다는 제어하기 쉬운 상기 유화 중합 응집법에 의한 토너에서도, 토너 표면성을 자유롭게 제어하는 것은 매우 어렵고, 현상성/전사성/클리닝성을 모두 만족시키는 형상 범위는 매우 좁은 영역에서만 달성하는 것이며, 제조하는 경우에 섬세한 제어가 필요하게 되어 버린다.

또한, 근년의 고속화나 이것에 수반하는 저에너지 소비의 관점에서, 균일 대전성, 지속성, 토너 강도, 좁은 입도 분포의 토너가 더욱더 중요해지고 있다. 또한, 이들 머신의 고속화나 에너지 절약성 등을 감안하면, 한층 저온 정착성도 필요하게 된다. 정착성 향상의 관점에서는 토너 중에 이형제 성분이 첨가되지만, 일반적으로 이 이형제 성분으로는 정착 시의 저온 오프셋을 방지할 목적으로 폴리올레핀계 왁스가 내첨되어 있다. 또한, 이것과 병행하여 정착 롤러에 미량의 실리콘 오일을 균일하게 도포하여 고온 오프셋성의 향상을 도모하고 있다. 이 때문에, 출력된 피기록체에는 실리콘 오일 성분이 부착하여 있어, 취급 시에 들러붙는 등의 불쾌감이 있어 바람직하지 않다.

이 문제에 대해, 토너 중에 대량의 이형제 성분을 내포시킨 오일리스 정착용의 토너가 제안되어 있다.(예를 들면, 일본 특개평5-61239호 공보 참조). 그러나 이 경우, 대량의 이형제의 첨가에 의해서 어느 정도는 고온 오프셋성의 개선은 행할 수 있지만, 바인더 수지(결착 수지)성분과 이형제가 상용하여 버려, 균일하고 안정한 이형제의 배어 나옴이 얻어지지 않으므로 내고온 오프셋에 대한 안정성은 얻기 어렵다. 또한, 토너의 바인더 수지의 응집력을 제어하는 수단이 바인더 수지의 중량 평균 분자량(Mw), Tg에 의존하기 때문에, 이형제인 왁스의 내부 구조, 표면 구조를 함께 제어하는 것은 어려워, 토너의 정착시에 있어서의 예사성(stringiness), 응집성, 고온 오프셋성을 직접적으로 제어하는 것은 곤란하다. 게다가, 이형제의 유리 성분이 대전 저해의 원인으로 되는 경우도 있다.

이들 문제점을 해결하는 방법으로서, 바인더 수지의 강직성을 고분자량 성분의 첨가나 화학 가교의 도입에 의해 보충하여, 결과적으로 토너의 정착 온도에서의 예사성을 감소시키는 오일리스 정착에서의 고온 오프셋성을 개선하는 방법이 제안되어 있다(예를 들면, 일본 특개평4-69666호 공보, 특개평9-258481호 공보, 특개소59-218459호 공보, 특개소59-218460호 공보 참조). 그러나, 단지 가교제 성분을 바인더 수지내에 첨가한 경우 등에서는, 토너의 점성, 즉 용융시의 응집력은 커지고 바인더 수지 자체의 강직성이 증가하기 때문에 오일리스에서의 온도 의존성이나 토너 탑재량 의존성 등은 어느 정도 개선할 수 있지만, 정착 화상의 휨 내성이 부족하게 되거나, 오일리스 정착에서의 박리의 온도 의존성이나 토너 탑재 의존성을 양립하는 것은 곤란해지는 문제가 있다. 특히, 저온 저압의 에너지 절약 타입의 정착 장치나 프린트 스피드가 빠른 타입의 복사기, 프린터에 사용한 경우, 만족스러운 정착 화상을 얻는 것은 기본적으로 곤란하다.

이상과 같이, 상기 혼련 분쇄법, 현탁 중합법, 유화 중합 응집법 등의 제법에서도, 정착성, 현상성, 전사성, 클리닝성, 화질 및 현상 유지성을 모두 만족하는 것은 얻어지지 않는 것이 현상이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 이러한 종래의 토너에서의 상술한 바와 같은 문제점을 고려하여, 정전 잠상 현상용 토너 및 그 제조 방법, 및 정전 잠상 현상제를 제공하는 것이다.

즉, 본 발명은, 저속 프로세스로부터 고속 프로세스까지의 넓은 범위에 사용된 경우에도, 대전성, 전사성이 뛰어나고, 오일리스 정착에서도 오프셋 발생 온도의 편차가 없고, 또한 블레이드 클리닝에서의 감광체상의 잔존 토너가 장기에 걸쳐 클리닝성이 뛰어난 정전 잠상 현상용 토너 및 그 제조 방법, 및 정전 잠상 현상제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명자 등은, 상기 문제를 해결하고자 예의 연구를 거듭한 결과, 적어도 결착 수지, 착색제, 이형제로 되는 전자 사진용 토너의 체적 평균 입경, 형상 계수 SF1의 제어에 더하여, 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값(이하, 「윤활도(lubricity)」라고 함)을 제어함에 의해, 현상성, 전사성, 클리닝성이 뛰어나고, 농도 변화, 흐림, 화질 열화, 색 줄무늬 등의 결함이 없는 안정한 화상이 장기에 걸쳐 얻어짐을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

또한, 본 발명의 바람직한 표면성을 갖는 토너에, 이형제로서 용점이 일정 범위의 파라핀 왁스를 사용함으로써, 소립경 영역에서도 선택할 형상 래티튜드(latitude)가 넓은 (즉 현상성, 전사성·클리닝성이 뛰어남) 토너를 얻을 수 있음과, 또한, 바람직한 정착성, 즉 고온 오프셋성이 뛰어남도 알아내었다.

또한 발명자 등은 상기 본 발명의 제조 방법으로서, 유화 응집 합일법의 제조 프로세스를 사용하여, 그 유화 응집 합일법에서의 재료 특성·공정 조건을 어떠한 범위내로 설정함에 의해, 형상과 토너 표면성의 독립 제어를 가능하게 할 수 있고, 현상성, 전사성, 클리닝성에 대한 형상 래티튜드가 넓은 토너를 얻음도 알아내었다.

즉 본 발명의 제1 태양은 결착 수지, 착색제 및 이형제를 함유하는 토너 입자로 되는 정전 잠상 현상용 토너로서, 그 토너 입자의 체적 평균 입경이 약 5~8 μm 의 범위, 형상 계수 SF1의 평균이 약 125~140의 범위인 것; 및 그 토너 입자의 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값이 약 0.15~0.25 μm 의 범위인 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너이다.

본 발명의 제 2 태양은 상기 토너를 함유하는 정전 잠상 현상제이다.

또한 본 발명의 제 3 태양은 체적 평균 입경이 1 μm 이하인 수지 미립자를 분산한 수지 미립자 분산액과, 착색제 입자 분산액과, 이형제 입자 분산액을 혼합하는 것; 가열함에 의해 상기 수지 미립자, 상기 착색제 입자, 및 상기 이형제 입자를 응집시켜 응집 입자를 형성하는 것; 및 상기 수지 미립자의 유리 전이점 이상의 온도로 가열하여 융합시켜, 토너 입자를 형성하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 정전 잠상 현상용 토너의 제조 방법이다.

발명의 구성

본 발명에 의하면, 저속 프로세스로부터 고속 프로세스까지의 넓은 범위에 사용된 경우에도, 대전성, 전사성이 뛰어나기 때문에 비산도 없이, 세밀한 화상이 얻어지고, 또한 클리닝성이 뛰어나기 때문에 장기에 걸쳐 클리닝 불량에 의한 검은 줄무늬등의 화질 결함도 없고, 더욱이 오일리스 정착에서, 내핫오프셋성으로 대표되는 정착 특성이 뛰어난 정전하 현상용 토너 및 그 제조 방법, 및 정전 잠상 현상제를 용이하게 제공할 수 있다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

정전 잠상 현상용 토너 및 그 제조 방법

본 발명의 정전 잠상 현상용 토너는 적어도 잠상 유지체 상에 잠상을 형성하는 잠상 형성 공정, 현상제 담지체 상에 박층 형성된 현상제를 사용하여 그 잠상 유지체 상의 잠상을 현상하는 현상 공정, 잠상 유지체 상의 토너 화상을 전사체에 전사하는 전사 공정, 및 전사체 상의 토너 화상을 열정착하는 정착 공정 및 잠상 유지체 상에 전사한 후 남은 토너를 블레이드에 의해 클리닝하는 공정을 갖는 화상 형성 장치에 사용된다.

또한, 본 발명의 정전 잠상 현상용 토너는 적어도 결착 수지, 착색제 및 이형제를 함유하는 정전 잠상 현상용 토너로서, 체적 평균 입경이 5~8 μm 의 범위, 형상 계수 SF1이 125~140의 범위이고, 또한 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값이 0.15~0.25 μm 의 범위인 것을 특징으로 한다.

본 발명에서는 토너의 입경, 형상의 제어에 더하여, 산술 평균 높이의 분포의 누적 90%값이라는 토너 표면의 거칠음(roughness)의 균일성의 지표를 제어함에 의해, 종래보다 용이하게 상기 현상성, 전사성, 클리닝성 등의 특성을 모두 만족할 수 있음을 알아낸 것이다.

일반적으로 토너의 현상성, 전사성, 클리닝성은 토너의 입경, 형상에 크게 영향을 받는다. 상기 현상성은 토너의 감광체 표면의 정전 잠상에 대한 부착의 정도를 나타내는 것이며, 동일한 대전량이면 토너 입경이 큰 입자 쪽이 현상하기 쉽다. 또한, 형상 계수 SF1가 작은(보다 구형에 가깝게 되는) 쪽이, 토너가 캐리어 등의 대전 부재와의 대전을 균일하게 얻을 수 있는 점에서 유리하다. 상기 전사성에 대해서는 감광체 표면으로부터 용지(피기록체) 등으로 전사하는 공정에서, 감광체와 토너와의 접촉 면적이 적을수록, 즉 형상이 구형에 가까울수록 유리하게 된다.

여기서 상기 형상 계수 SF1는 하기 식(2)에 의해 구해진다.

$$SF1=(ML^2/A) \times (\pi/4) \times 100 \dots \text{식(2)}$$

상기 식(2) 중, ML는 토너 입자의 절대 최대 길이, A는 토너 입자의 투영 면적을 각각 나타낸다.

상기 SF1는 주로 현미경 화상 또는 주사 전자현미경(SEM) 화상을 화상 해석 장치를 사용하여 해석함에 의해서 수치화되어, 예를 들면, 이하와 같이 하여 산출할 수 있다. 즉, 슬라이드 글라스 표면에 산포한 토너의 광학 현미경상을 비디오 카메라를 통해서 루렉스(luzex) 화상 해석 장치에 취입하여, 50개 이상의 토너 입자의 최대 길이와 투영 면적을 구하고, 상기 식(2)에 의해서 계산하여, 그 평균값을 구함에 의해 얻어진다.

이것에 대해서, 상기 클리닝성은 상술한 바와 같이 블레이드 클리닝 시스템을 사용하는 경우, 토너가 블레이드를 빠져나와 버리는 문제를 회피하기 위해서는, 부정형의 토너인 편이 유리하다.

이상의 관점에서, 토너의 입경과 형상에 관해서는, 체적 평균 입경이 5~8 μm 의 범위, 형상 계수 SF1가 125~140의 범위가 각각 바람직한 범위로 되지만, 토너의 체적 평균 입경과 형상 계수 SF1의 제어만으로는 상기 현상성, 전사성, 클리닝성이 뛰어난 토너를 얻을 수 없는 경우가 있고, 또한 얻을 수 있다 해도, 그 제어 범위가 극히 좁아 토너의 제조가 곤란한 경우가 있다.

특히 토너의 형상 계수 SF1는 상기와 같이 투영 화상으로부터 구해지는 것으로서, 투영에 대한 입체 방향을 고려하지 않기 때문에, 동일한 형상 계수 SF1를 가진 토너라 하더라도, 전사, 클리닝성이 크게 다른 토너가 생겨 버리는 경우가 있다.

본 발명의 정전 잠상 현상용 토너는 이 점에 주목하여 토너의 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값이라는 신규한 제어 인자를 도입하고, 이 값을 0.15~0.25 μm 의 범위로 제어함으로써 상기 문제를 해소할 수 있는 것이다. 즉, 상기 토너의 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값은 토너 표면의 미소한 거칠음의 균일성을 나타내는 지표이며, 본 발명에서는 이것이 형상 계수 SF1로는 나타낼 수 없는 토너 표면의 실제의 감광체 등과의 부착 상태와 밀접하게 관계하는 것임을 알아내었다.

구체적으로는, 토너의 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값을 상기 범위로 함에 의해, 지금까지 동일한 형상 계수 SF1에서는 편차가 컸던 감광체나 대전부재와 토너 표면의 부착 상태를 균일화할 수 있기 때문에, 형상 계수 SF1에서의 제어의 레티튜드를 큰폭으로 향상시킬 수 있었다. 즉, 토너의 체적 평균 입경이 5~8 μm 의 범위, 형상 계수 SF1가 125~140의 범위로서, 또한 토너 표면의 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값이 0.15~0.25 μm 의 범위이면, 토너의 현상성에 필요한 대전 부재와의 균일한 대전이 얻어질 뿐만 아니라, 전사성에 필요한 적당한 감광체와의 부착 상태가 얻어지고, 또한, 클리닝성에 유리한 적당한 형상을 유지할 수 있는 것이다.

본 발명의 정전 잠상 현상용 토너로는, 상기 효과를 가장 유효하게 얻기 위해서 체적 평균 입경이 5~8 μm 의 범위인 것이 필요하다. 또한, 체적 평균 입경은 소망한 현상성, 전사성, 클리닝성을 동시에 얻기 위해서, 5~7 μm 의 범위인 것이 바람직하고, 5.5~7 μm 의 범위인 것이 보다 바람직하다. 토너의 체적 평균 입경이 5 μm 미만이면, 클리닝성이 악화될 뿐만 아니라, 고대전(高帶電)에 기인하는 현상성, 전사성의 저하가 출현하기 시작하여, 배경 흐림의 발생, 저전사 효율에 의한 화질의 열화가 일어나고, 또한 2성분 현상제의 경우는, 토너 유동성 향상을 위해서 첨가되어 있는 외첨제에 의한 캐리어 오염, 토너 오염이 발생하여, 장기간 양호한 화상을 얻기 어려워진다. 또한, 체적 평균 입경이 8 μm 를 넘으면, 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값이 0.15~0.25 μm 의 범위에 들어가기 어려워질 뿐만 아니라, 감광체상에 형성되는 정전 잠상의 충실 재현성이 토너 비산 등에 의해 나빠지기 시작하여, 세션 재현성, 입상성 등이 나쁜 화상으로 되어 버린다.

또한, 상기 토너의 형상 계수 SF1는 양호한 전사성, 클리닝성을 얻는 관점에서, 125~135의 범위가 바람직하고, 125~133의 범위가 보다 바람직하다. 형상계수 SF1가 125 미만인 경우는 전사 잔류 토너의 클리닝성이 열화하고, 또한 140을 넘는 경우는 전사성이 현저하게 저하한다.

상기 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값은 전사성 및 클리닝성이 양립 가능한 토너 특성 영역을 확대시키는 관점에서, 0.17~0.23 μ m의 범위가 바람직하고, 0.18~0.20 μ m의 범위가 보다 바람직하다. 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값이 0.15 μ m미만인 경우, 클리닝성이 저하하여 검은 줄무늬 등의 화상 결함이 나타난다. 또한, 0.25 μ m를 넘는 경우, 전사성이 현저하게 저하할 뿐만 아니라, 외침제, 이것에 유동화 부여를 목적으로 한 소경 외침제의 토너 표면 요부로의 매립이 일어나기 때문에, 전사성의 현저한 저하와 함께 현상성도 저하하고, 토너 소비량의 증대 및 대전량 분포가 불균일하게 되어, 토너 비산 등에 의해 기기 내부를 오염시켜, 흐름을 발생시켜 버린다.

또한, 상기 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값의 측정법에 대해서는 후술한다.

본 발명에서 사용하는 토너에 사용하는 이형제로는, 공지의 것을 사용할 수 있다. 이형제의 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐 등의 저분자량 폴리올레핀류; 가열에 의해 연화점을 갖는 실리콘류; 올레인산 아미드, 엘카산아미드, 리시놀산 아미드, 스테아린산 아미드 등과 같은 지방산 아미드류; 또는 카르나우바 왁스, 라이스 왁스, 캔데틸라 왁스, 목랍, 호호바유 등과 같은 식물계 왁스; 밀랍과 같은 동물계 왁스; 몬탄 왁스, 오조케라이트, 세레신, 파라핀 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스, 핏서 트롭슈 왁스 등과 같은 광물, 석유계 왁스, 합성 왁스; 및 그들의 변성물을 들 수 있다.

이들 공지의 이형제 중에서는, 특히 용점이 75~100 $^{\circ}$ C의 범위의 파라핀 왁스를 사용하면, 정착 특성, 자세하게는 고온 영역의 오프셋성에 관해서 특히 유의성이 있으므로 바람직하다. 또한 상기 용점은 80~100 $^{\circ}$ C의 범위인 것이 보다 바람직하다.

또한, 상기 파라핀 왁스 이외에도, 특히 용점이 75~100 $^{\circ}$ C의 범위의 피셔 트롭슈 왁스를 사용함에 의해, 저속 영역으로부터 고속 영역까지의 어떠한 프로세스 스피드의 화상 형성 장치에서도 고온 영역에서의 오프셋성이 양호한 동시에, 블레이드 클리닝 적성이 뛰어나기 때문에 바람직하다. 또한, 상기 용점은 80~100 $^{\circ}$ C의 범위인 것이 보다 바람직하다.

상기 파라핀 왁스 또는 피셔 트롭슈 왁스 이외의 왁스를 사용하면, 예를 들면 저속 프로세스 스피드 적성이 있는 것은 고속 프로세스 적성이 없다고 한 바와 같이, 저속 영역으로부터 고속 영역까지 모든 영역에서의 정착 특성을 만족할 수 없는 경우가 있다.

또한, 용점이 75 $^{\circ}$ C를 하회하면, 토너의 보관 특성 및 유동성의 악화에 수반하는 토너 디스펜스성 저하에 의한 저농도, 토너 교체화에 의한 트리머(trimmer)부의 막힘에 수반하여 흰 줄무늬 등의 화상 결함이 발생하는 경우가 있다. 100 $^{\circ}$ C를 넘으면, 이형제 종류의 다름과 마찬가지로 동일하게 저속 영역에서부터 고속 영역까지 모든 영역에서의 정착 특성을 만족할 수 없는 동시에, 이형제의 정착 화상 표면으로의 배어 나옴이 나쁘기 때문에, 고온에서의 오프셋이 발생하는 경우가 있다.

이들 이형제의 첨가량은 토너 전체의 5~20질량%의 범위가 바람직하고, 7~13질량%의 범위가 보다 바람직하다. 첨가량이 5질량% 미만에서는, 고온에서의 오프셋이 발생하는 경우가 있고, 또한, 20질량%을 넘으면, 결착 수지로 이형제의 표면을 덮어도 토너 유동성이 나빠지는 경우가 있다.

이하, 본 발명의 정전 잠상 현상용 토너의 제조 방법에 대해서, 토너의 구성을 포함하여 설명한다.

본 발명의 정전 잠상 현상용 토너는 혼련 분쇄법, 현탁 중합법, 용해 현탁법, 및 유화 응집 합일법 등 어떠한 제법으로도 제조 가능하지만, 특히 유화 응집 합일법이 입도 분포가 샤프하고, 상황에 따라서는 분급 조작을 필요로 하지 않는 것, 또한 토너 형상의 제어성, 토너 표면성의 제어성 등의 관점에서 바람직하다.

상기 유화 응집 합일법은 유화 중합 등에 의해서 생성한 수지 미립자를 분산한 분산액과, 착색제 입자 분산액과, 이형제 입자 분산액을 혼합하고, 가열에 의해, 또는 가열과 분산액 중의 pH 제어 및/또는 응집제의 첨가에 의해(적어도 가열함으로써), 상기 수지 미립자, 착색제 입자, 및 이형제 입자를 토너 입경의 크기까지 응집시켜 응집 입자로 한 뒤, 수지 미립자의 유리 전이점 이상의 온도로 가열하여, 상기 응집 입자를 융합하여 토너 입자를 얻는 방법이다.

또한, 상기 응집 도중에, 수지 탄성을 갖게 할 목적으로 무기 산화물을, 또한 대전 제어를 목적으로 대전 제어제 분산액 등의 첨가물을 첨가해도 좋다. 또한, 토너 표면에 착색제, 이형제 등을 노출시키지 않도록 할 목적으로 수지 미립자 분산액을 첨가할 수도 있다. 특히, 수지 미립자를 부착시켜 융합하는 방법은, 착색제, 이형제의 표면 노출을 저감할 수 있고, 토너의 유동성을 향상시켜 대전의 환경 의존성을 저감시킬 수 있기 때문에 적합하다.

상기 수지 미립자로 사용되는 수지(결착 수지)는, 특히 제한되지 않지만, 예를 들면 열가소성 수지 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 스티렌, 파라클로로스티렌, α -메틸스티렌 등의 스티렌류; 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 라우릴, 아크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 n-프로필, 메타크릴산 라우릴, 메타크릴산 2-에틸헥실 등의 비닐기를 갖는 에스테르류; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 비닐니트릴류; 비닐메틸에테르, 비닐이소부틸에테르 등의 비닐 에테르류; 비닐메틸케톤, 비닐에틸케톤, 비닐이소프로페닐케톤 등의 비닐케톤류; 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔 등의 폴리올레핀류; 등 단량체의 중합체를 사용할 수 있다. 또한 가교 성분으로서, 예를 들면, 펜탄디올 디아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 데칸디올 디아크릴레이트, 노난디올 디아크릴레이트 등의 아크릴산 에스테르를 사용할 수 있다.

또한, 이들 단량체 등의 중합체 이외에, 이들을 2종 이상 조합하여 얻어지는 공중합체 또는 이들의 혼합물, 또는 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리아미드 수지, 셀룰로스 수지, 폴리에테르 수지 등의 비(非)비닐축합계 수지, 또는, 이들과 상기 비닐계 수지의 혼합물이나 이들의 공존 하에서 상기 비닐계 단량체를 중합할 때에 얻어지는 그라프트 중합체 등을 들 수 있다.

본 발명에서 사용하는 수지 미립자 분산액은 유화 중합법 또는 그것에 유사한 불균일 분산계의 중합법으로 용이하게 얻을 수 있다. 또한, 미리 용액 중합법이나 괴상 중합법 등으로 균일하게 중합한 중합체를, 그 중합체가 용해하지 않는 용매 중에 안정제와 함께 첨가하여 기계적으로 혼합 분산하는 방법 등, 임의 방법으로 얻을 수 있다.

예를 들면, 비닐계 단량체의 경우는, 이온성의 계면활성제 등을 사용하여 그 제법에 따라, 유화 중합, 현탁 중합을 실시하여 수지 미립자 분산액을 제조할 수 있다. 또한, 기타의 수지의 경우는, 유성으로 물에 대한 용해도가 비교적 낮은 용제에 용해하는 것이면, 수지를 그들 용제에 녹여 수중에 이온성 계면활성제나 고분자 전해질과 함께 호모계나이저 등의 분산기에 의해 수중에 미립자 분산하고, 그 후 가열 또는 감압하여 용제를 증산(蒸散)함에 의해, 수지 미립자 분산액을 제조할 수 있다.

본 발명에서의 수지 미립자 분산액의 수지 미립자 입경은, 체적 평균 입경으로 $1\mu\text{m}$ 이하이고, 바람직하게는 $100\sim 800\text{nm}$ 의 범위이다. 평균 입경이 $1\mu\text{m}$ 를 넘으면, 응집 융합하여 얻는 토너 입자의 입도 분포가 넓어지거나, 유리 입자가 발생하여 토너의 성능이나 신뢰성의 저하를 초래한다. 또한, 100nm 미만에서는 토너를 응집 성장시키는데 시간을 요하여 공업적으로는 적합하지 않는 경우가 있고, 800nm 를 넘으면, 이형제 및 착색제의 분산이 불균일하게 되는 동시에 토너 표면성의 제어가 곤란해지는 경우가 있다.

상기 계면활성제로는 황산에스테르 설펜산염계, 인산에스테르계, 비누계 등의 음이온 계면활성제; 아민염형, 4급 암모늄염형 등의 양이온계 계면활성제; 이외에, 폴리에틸렌글리콜계, 알킬페놀에틸렌 옥사이드 부가물계, 알킬알콜에틸렌 옥사이드 부가물계, 다가 알콜계 등의 비이온성 계면활성제, 및 각종 그라프트 폴리머 등을 들 수 있지만, 특히 제한되는 것은 아니다.

유화 중합법으로 수지 미립자 분산액을 제조하는 경우는, 소량의 불포화산, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 말레인산, 스티렌설피온산 등으로 보호 콜로이드층을 형성할 수 있어, 솝 프리(soap free) 중합이 가능해지므로 특히 바람직하다.

본 발명에 사용하는 수지 미립자의 유리 전이점은 $45\sim 60^\circ\text{C}$ 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 또한 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하고, $53\sim 60^\circ\text{C}$ 의 범위가 더욱 바람직하다. 유리 전이점이 45°C 보다 낮으면 토너 분체가 열에 의해 블로킹하기 쉽고, 60°C 이상이면 정착 온도가 너무 높아져 버리는 경우가 있다.

또한, 본 발명에 사용하는 수지 미립자는 중량 평균 분자량 M_w 가 $15000\sim 60000$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고, $20000\sim 50000$ 의 범위가 보다 바람직하고, $25000\sim 40000$ 의 범위가 더욱 바람직하다.

중량 평균 분자량 M_w 가 60000 보다 크면, 정착 시의 점탄성이 높아 정착 온도가 높아질 뿐만 아니라, 고풍택에 반드시 사용되는 평활한 정착 화상 표면이 얻기되기 어려운 경우가 있고, 또한, 중량 평균 분자량 M_w 가 15000 보다 작으면, 정착 공정 시의 토너의 용융 점도가 낮아, 응집력이 부족하기 때문에 핫 오프셋이 생겨 버리는 경우가 있다.

또한, 본 발명의 정전 잠상 현상용 토너의 제조 방법은, 상기 유화 중합법에 한정되는 것은 아니지만, 후술하는 바와 같이, 제조된 토너에서의 유리 전이점, 중량 평균 분자량도 상기와 동일한 범위이다.

상기 이형제에 대해서는, 수중에 이온성 계면활성제나 고분자산, 고분자 염기 등의 고분자 전해질과 함께 분산하여, 이형제의 용점 이상으로 가열하는 동시에, 강한 전단력을 부여할 수 있는 호모게나이저나 압력 토출형 분산기를 사용하여 미립자화하여, 이형제 입자의 체적 평균 입경이 1 μ m 이하인 이형제 입자 분산액을 제조할 수 있다.

상기 이형제 입자의 보다 바람직한 체적 평균 입경은 100~500nm의 범위이다. 체적 평균 입경이 100nm미만에서는 사용되는 수지 특성에도 좌우되지만, 일반적으로 이형제가 토너 중에 도입되기 어려운 경우가 있다. 또한, 500nm를 넘으면, 토너 중의 이형제 분산 상태가 양호하게 되기 어려운 경우가 있다. 또한, 이들 이형제 입자는 기타의 수지 미립자 성분과 함께 혼합 용매 중에 한번에 첨가해도 좋고, 분할하여 다단계로 첨가해도 좋다.

본 발명에 사용되는 착색제로는, 예를 들면, 카본 블랙, 크롬 옐로우, 한자 옐로우, 벤지딘 옐로우, 트렌 예로우, 퀴놀린 옐로우, 퍼머넌트 옐로우, 퍼머넌트 오렌지 GTR, 피라졸론 오렌지, 발칸 오렌지, 왓칭(Watching) 레드, 퍼머넌트 레드, 브릴리언트 카민 3B, 브릴리언트 카민 6B, 듀폰 오일 레드, 피라졸론 레드, 리틀 레드, 로다민 B 레이크, 레이크 레드 C, 로즈 벤갈, 아닐린 블루, 울트라마린 블루, 칼코 오일 블루, 메틸렌블루 클로라이드, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 말라카이트 그린 옥살레이트 등 각종 안료; 아크리딘계, 크산텐계, 아조계, 벤조퀴논계, 아진계, 안트라퀴논계, 다이옥사진계, 티아진계, 아조메틴계, 인디고계, 티오인디고계, 프탈로시아닌계, 트리페닐메탄계, 디페닐메탄계, 티아졸계 등의 각종 염료 등을 들 수 있다. 이들 착색제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

또한, 자성 토너로서 사용하는 경우는, 페라이트나 마그네타이트, 환원철, 코발트, 니켈, 망간 등의 금속, 합금, 또는 이들 금속을 함유하는 화합물 등의 자성분(磁性粉)을 사용한다.

착색제의 분산 방법은 임의 방법, 예를 들면 회전 전단형 호모게나이저나, 미디어를 갖는 볼 밀, 샌드 밀, 다이노밀(Dynomill), 울티마이저(ultimixer) 등의 일반적인 분산 수단을 채용할 수 있고, 하등 제한되는 것은 아니다.

구체적으로는, 착색제는 수중에 이온성 계면활성제나 고분자산, 고분자 염기 등의 고분자 전해질과 함께 분산시킨다. 분산된 착색제 입자의 체적 평균 입경은 1 μ m이하이면 좋지만, 80~500nm의 범위이면, 응집성을 손상하지 않고, 또한 토너 중의 착색제의 분산이 양호해지므로 바람직하다.

또한, 이상에서 설명한 각 체적 평균 입경은, 예를 들면 레이저 회절식 입도 분포 측정기나, 원심식 입도 분포 측정기 등을 사용하여 측정할 수 있다.

본 발명에서는, 목적에 따라, 상기 수지 미립자, 착색제 입자, 및 이형제 입자 외에, 내첨제, 대전 제어제, 무기 입체(粒體), 유기 입체, 윤활제, 및 연마제 등의 기타의 성분(입자)을 첨가시킬 수 있다. 첨가 방법은, 상기 수지 미립자 분산액, 착색제 입자 분산액, 이형제 입자 분산액 중에 상기 입자를 분산시켜도 좋고, 수지 미립자 분산액, 착색제 입자 분산액, 이형제 입자 분산액 등을 혼합하여 되는 혼합액 중에, 상기 미립자를 분사시켜 되는 분산액을 첨가하여 혼합해도 좋다.

상기 내첨제로는, 예를 들면, 페라이트, 마그네타이트, 환원철, 코발트, 망간, 니켈 등의 금속, 합금, 또는 이들 금속을 함유하는 화합물 등의 자성체 등을 들 수 있고, 토너 특성으로서의 대전성을 저해하지 않을 정도의 양을 사용할 수 있다.

상기 대전 제어제로는, 특히 제한은 없지만, 특히 칼라 토너를 사용한 경우, 무색 또는 담색의 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 예를 들면, 4급 암모늄염 화합물, 니그로신계 화합물, 알루미늄, 철, 크롬 등의 착체로 되는 염료, 트리페닐메탄계 안료 등을 들 수 있다.

상기 무기 입체로는, 예를 들면, 실리카, 티타니아, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 인산삼칼슘, 산화세륨 등, 통상 토너 표면의 외첨제를 사용할 수 있다. 상기 유기 입체로는, 예를 들면, 비닐계 수지, 폴리에스테르 수지, 실리콘 수지 등의 통상 토너 표면의 외첨제로서 사용되는 모든 입자를 들 수 있다. 또한, 이들 무기 입체, 유기 입체는 유동성 조제, 클리닝 조제 등으로서 사용할 수 있다.

상기 윤활제로는, 예를 들면, 에틸렌비스스테아릴산 아마이드, 올레인산 아마이드 등의 지방산 아마이드, 스테아린산아연, 스테아린산칼슘 등의 지방산 금속염을 들 수 있다. 또한, 상기 연마제로는, 예를 들면, 상술한 실리카, 알루미늄, 산화세륨 등을 들 수 있다.

상기 수지 미립자, 착색제 입자, 및 이형제 입자를 혼합한 경우에서의, 상기 착색제 입자의 함유량으로는 50질량% 이하이면 좋고, 2~40질량% 정도의 범위임이 바람직하다.

또한, 상기 기타 성분의 함유량으로는, 본 발명의 목적을 저해하지 않을 정도이면 좋고, 일반적으로는 극소량이며, 구체적으로는 0.01~5질량%의 범위이고, 바람직하게는 0.5~2질량%의 범위이다.

본 발명에서의, 수지 입자 분산액, 착색제 입자 분산액, 이형제 입자 분산액, 및 기타 성분에서의 분산매로는, 예를 들면 수계 매체 등을 들 수 있다. 그 수계 매체로는, 예를 들면, 증류수, 이온 교환수 등의 물, 알콜 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

본 발명에서 사용되는 상기 응집제는 수지 미립자 분산액이나 착색 입자 분산액에 사용하는 계면활성제와 반대 극성의 계면활성제 외에, 2가 이상의 무기 금속염을 적합하게 사용할 수 있다. 특히, 무기 금속염을 사용한 경우에는 계면활성제의 사용량을 저감할 수 있고, 대전 특성을 향상시킬 수 있으므로 적합하다.

상기 무기 금속염으로는, 예를 들면, 염화칼슘, 질산칼슘, 염화바륨, 염화마그네슘, 염화아연, 염화알루미늄, 황산알루미늄 등의 금속염; 및 폴리염화알루미늄, 폴리수산화알루미늄, 다황화칼슘 등의 무기 금속염 중합체; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 특히, 알루미늄염 및 그 중합체가 적합하다. 또한, 보다 샤프한 입도 분포를 얻기 위해서는, 무기 금속염의 원자가 수가 1가보다 2가, 2가보다 3가, 3가보다 4가인 편이, 또한 동일한 원자가수라도 중합 타입의 무기 금속염 중합체인 편이 보다 더 적합하다.

응집제의 첨가량은 응집할 때의 이온 농도에 따라 다르지만, 대체로 혼합 용액의 고형분(토너 성분)의 0.05~1.00질량%의 범위가 바람직하고, 0.10~0.50질량%의 범위가 보다 바람직하다. 첨가량이 0.05질량% 미만에서는 응집제의 효과가 나타나기 어렵고, 1.00질량% 보다 많으면, 과응집이 생겨 토너의 응집분이 많아지고, 전사 불량에 기인하는 화상 결함이 생기는 경우가 있다.

상술한 특성을 갖는 본 발명의 정전 잠상 현상용 토너는, 상세하게는, 예를 들면 이하와 같이 하여 제조할 수 있다.

적어도 상기 수지 미립자, 이형제 미립자, 및 착색제 미립자를, 가열에 의해, 혹은 가열과 분산액 중의 pH 제어 및/또는 응집제의 첨가에 의해(적어도 가열함으로써) 응집시킨 후, pH 조절에 의해 입경을 안정시켜, 수지 미립자의 Tg 이상으로 온도상승시켜 융합시키지만, 그 때의 융합 온도 Tf, 융합 시간 t, 및 pH를 조절함에 의해, 소망한 토너 입자 형상 및 토너 표면성을 얻을 수 있다.

즉, 상기 유화 중합 응집법에서는 pH로 토너 형상을 단독으로 제어하고, 또한 융합 온도, 융합 시간으로 토너 표면성을 제어할 수 있지만, 후자의 토너 표면성에 대해서는, 사용하는 이형제의 용점에 따라 소망한 표면성을 얻기 위한 융합 온도, 융합 시간이 다르다. 따라서, 사용하는 이형제의 용점에 따라 융합 온도와 융합 시간을 조절하여, 본 발명과 같은 특수한 특성을 가진 토너를 적당히 제조할 필요가 있다.

본 발명에서는, 유화 중합 응집법에 의한 각종 이형제를 함유하는 토너의 제조에서, 특히 pH로 제어되는 형상 계수 SF1와, 사용하는 이형제의 용점 Tm, 융합 온도 Tf 및 융합 온도 t로 나타내는 변수 P를, 하기 식(1)으로 나타내는 범위내로 함에 의해 보다 현상성, 전사성, 클리닝성, 및 제조 안정성에 대한 래티튜드가 넓은 토너를 얻을 수 있음을 알아내었다.

$$245 \leq P \leq 290 \dots (1)$$

상기 식(1)에서, P는 $(2.137 \times SF1) - (0.003 \times (Tf - Tm) \times t)$ 를 나타낸다. 또한, 상기 Tf, Tm의 단위는 °C, t의 단위는 분이 다.

상기 P가 290보다 크면(즉, 형상이 부정형에 가깝고 표면의 거칠음의 균일성이 낮음), 현상성, 전사성이 나빠져서, 토너 소비량의 증대, 화질의 열화, 흐림 등의 화질 결함이 나타나는 경우가 있다. 또한, P가 245보다 작으면(즉, 형상이 구상에 가깝고 표면의 거칠음의 균일성이 높음), 블레이드 클리닝 시스템에서의 클리닝성이 나빠져서, 클리닝 불량에 의한 화질 결함이 발생하는 경우가 있다.

구체적으로 상기 P를 식(1)으로 나타내는 범위대로 하기 위해서는, 용합시에서의 반응계의 pH를 4.0~6.5의 범위로 하는 것이 바람직하고, 4.5~6.0의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 용합 온도 Tf와 이형제 용점 Tm의 차(Tf-Tm)는 0~25℃의 범위로 하는 것이 바람직하고, 5~15℃의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다.

또한, 용합 시간 t는, 상기 형상 계수 SF1나 Tf-Tm이 어느 정도로 설정되는가에 따라서도 다르지만, 30~1200분의 범위로 하는 것이 바람직하고, 60~360분의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다.

상기 용합에 의해 얻어지는 입자는 여과 등의 고액 분리 공정이나, 필요에 따라서 세정 공정, 건조 공정을 거쳐 토너 입자로 할 수 있다. 이 경우, 토너로서 충분한 대전 특성, 신뢰성을 확보하기 위해서, 충분히 세정하는 것이 바람직하다.

예를 들면, 상기 세정 공정에서는, 질산, 황산, 염산 등의 산이나, 수산화나트륨으로 대표되는 알칼리 용액으로 처리하고, 이온 교환수 등으로 세정하면 보다 세정 효과는 절대로 된다. 또한, 상기 건조 공정에서는 통상의 진동형 유동 건조법, 스프레이 드라이법, 동결 건조법, 플래시 제트법 등, 임의 방법을 채용할 수 있다. 토너 입자는 건조 후의 함유율을 2질량% 이하, 바람직하게는 1질량% 이하로 조정하는 것이 바람직하다.

한편, 혼련 분쇄법으로 본 발명의 정전 잠상 현상용 토너를 얻는 경우는, 우선, 상기 유화 응집 합일법에서 예로 든 수지, 착색제, 이형제 등을, 나우터 믹서, 헨셀 믹서 등의 혼합기로 혼합한 뒤, 익스트루더(extruder)와 같은 1축 또는 2축의 압출기로 혼련한다. 이것을 압연, 냉각한 뒤, I식 밀, KTM, 제트 밀 등으로 대표되는 기계식 또는 기류식 분쇄기로 미분쇄를 행한 후, 엘보우 제트(Elbow Jet) 등의 코안다(Coanda) 효과를 사용한 분급기나, 터보 클래스피어(Turbo Classifier) 또는 아큐컷(AcuCut)과 같은 기류 분급기를 사용하여 분급을 행한다.

이 때, 토너 표면 구조를 제어하기 위해서, 예를 들면 엘보우 제트에서는, 원재료 공급구의 에어 압력을 조정함에 의해서, 또한 기류 분급기의 경우는, 로터 회전수 및 분급기에 들어가는 에어의 온도를 조정함에 의해서, 본 발명의 토너를 얻을 수 있다. 필요에 따라서, 유화 응집 합일법과 같이, 무기산화물 등의 외첨이나, 또한 필요에 따라서 체질 등을 실시하거나, 조대분(粗大粉) 제거를 실시하거나 해도 상관없다.

이상과 같은 제조 방법에 의해 얻어지는 토너는, 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값이 0.15~0.25 μ m의 범위이면 소망한 특성을 얻을 수 있지만, 형상도 동시에 바뀌어 버리므로, 상술한 바와 같이, 형상, 표면성을 독립적으로 제어할 수 있는 유화 응집 합일법이 보다 적합하게 사용된다. 현탁 중합법, 용해 현탁법에서도 형상, 표면성의 독립 제어성이라는 관점에서는, 유화 중합 응집법보다 뒤떨어지고, 결과적으로는 화상 품질도 뒤떨어지게 된다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 토너의 Tg는 45~60℃의 범위가 바람직하고, 50~60℃의 범위가 보다 바람직하고, 53~60℃의 범위가 더욱 바람직하다. 본원의 토너에 필요로 되는 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값은, 토너 제조 시에 발생하는 열량에 의존한다. 이것은 예를 들면, 현탁중합 토너이면 모노머 중합시의 점도 효과가, 유화 중합 응집법이면 합일시의 점도 효과가 각각 표면성에 주는 영향이 크고, 그 점도는 상기 토너의 Tg에 의존하기 때문이다. 또한, 혼련 분쇄법에 대해서도, 충격에 의해 분쇄하는 공정에서 분쇄면에 미소한 열이 발생하고, 이것이 표면성에 대해서 효과를 갖는다.

상기 토너의 Tg가 45℃ 미만이면, 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값은 바람직한 범위에 들어가기 쉬운 반면, 토너로서의 입경 유지가 곤란하게 되기 쉬운 경우가 있고, 60℃를 넘으면, 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값을 바람직한 범위로 하기 위해서, 과잉 에너지를 필요로 하는 경우가 있다.

또한, 본원의 토너는 상기 토너의 Tg에 대해서 설명한 이유와 같은 이유에서, 바람직한 분자량은 중량 평균 분자량으로 15000~60000의 범위, 보다 바람직하게는 20000~50000의 범위, 더욱 바람직하게는 25000~40000의 범위이다. 중량 평균 분자량이 15000미만이면, 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값의 중앙값은 바람직한 범위에 들어가기 쉬운 반면, 토너로서의 입경 유지가 곤란하게 되기 쉬운 경우가 있고, 60000을 넘으면, 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값을 바람직한 범위로 하기 위해서, 과잉 에너지를 필요로 하는 경우가 있다.

본 발명의 토너의 표면에는, 대전 조정, 유동성 부여, 전하 교환성 부여 등을 목적으로, 필요에 따라서 실리카, 티타니아, 산화 알루미늄으로 대표되는 무기산화물을 첨가 부착시킨다. 이들은, 예를 들면 V형 블라이더나 헨셀 믹서, 레디게 믹서 등에 의해서 행할 수 있다. 또한, 이때 필요에 따라서 각종 첨가제를 첨가해도 좋다.

이들 첨가제로는, 상기 이외의 다른 유동화제나 폴리스티렌 미립자, 폴리메틸메타크릴레이트 미립자, 폴리불화비닐리덴 미립자 등의 클리닝 조제 또는 전사조제 등을 들 수 있다. 또한 필요에 따라서, 초음파 체질(篩分)기, 진동 체질기, 풍력체질기 등을 사용하여, 토너의 조대 입자를 제거해도 전혀 상관없다.

또한 본 발명의 토너는, 그 표면에 적어도 2종 이상의 금속 산화물 입자를 갖는 것이 바람직하다. 이들 금속 산화물 입자는, 토너의 유동성을 향상시켜, 현상성을 향상시키는 등의 목적으로 첨가되는 비교적 소립경의 것과, 전사성을 향상시키는 등의 목적으로 대립경의 것을 동시에 첨가함에 의해, 보다 현상성, 전사성, 클리닝성을 향상시키는 효과를 갖고 있다. 따라서, 상기 금속 산화물 입자로는, 입경이 다른 2종류 이상의 것을 외첨제로서 첨가하는 것이 바람직하다.

상기 유동성 부여를 목적으로 한 금속 산화물 입자의 평균 입경은, 1차 입경으로 1~40nm의 범위인 것이 바람직하고, 5~20nm의 범위인 것이 보다 바람직하다. 또한 전사성 향상을 목적으로 한 금속 산화물 입자의 평균 입경은 50~500nm의 범위가 바람직하다.

더욱이, 상기 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값이 0.15~0.25 μ m의 범위이면, 소립경의 금속 산화물 입자가 교반 등에 의해, 토너의 오목부분으로 이행하여 외첨제의 첨가 효과를 손상하지 않고, 동시에 대립경의 금속 산화물 입자가 토너간, 또는 토너, 대전부여 부재간의 충격에 의해 발생하는 이탈을 효과적으로 방지할 수 있기 때문에, 전사성의 저하를 제어할 수 있다.

상기 금속 산화물 입자의 구체적인 예로는, 실리카, 티타니아, 산화아연, 산화스트론튬, 산화알루미늄, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화세륨, 또는 이들의 복합 산화물 등을 들 수 있다. 이 중, 실리카, 티타니아가 입경, 입도 분포, 제조성의 관점에서 바람직하게 사용된다.

이들 금속 산화물 입자의 토너에 대한 첨가량은, 특히 제한은 없지만, 0.1~10질량%의 범위에서 바람직하게 사용된다. 보다 구체적으로는, 0.2~8질량% 정도의 범위이다.

첨가량이 0.1질량% 미만이면, 첨가하는 금속 산화물 입자 등의 효과가 얻어지기 어렵고, 정착 화상 표면의 이형체의 결정을 저해할 수 없는 경우가 있고, 또한, 10질량%를 넘으면, 이탈하는 금속 산화물 입자가 증가하여, 감광체에 부착하는 이른바 필밍을 일으키거나, 감광체에 상처를 내는 경우가 있어 바람직하지 않다.

이들 금속 산화물 입자는 소수화 등의 표면 개질을 행하는 편이 대전성, 현상성을 안정시키는 점에서 바람직하다. 상기 표면 개질의 수단으로는, 종래 공지 방법을 사용할 수 있다. 구체적으로는 실란, 티타네이트, 알루미늄네이트 등의 각 커플링 처리를 들 수 있다.

상기 커플링 처리에 사용하는 커플링제로는, 특히 제한은 없지만, 예를 들면 메틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메틸페닐디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -클로로프로필트리메톡시실란, γ -브로모프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -머캅토프로필트리메톡시실란, γ -우레이도프로필트리메톡시실란, 플루오로알킬트리메톡시실란, 헥사메틸디실라잔 등의 실란 커플링제; 티타네이트 커플링제; 알루미늄네이트 커플링제; 등을 적합한 예로서 들 수 있다.

또한, 본 발명의 토너의 입경 분포 지표로는, 체적평균 입도분포 지표 GSDv가 최대 1.30이고, 또한 그 체적평균 입도분포 지표 GSDv와 수평균 입도분포 지표 GSDp의 비(GSDp/GSDv)가 0.95이상인 것이 바람직하다.

상기 체적 분포 지표 GSDv가 1.30 이하이면, 미세 조분의 양쪽 모두가 적은 것을 의미하고, 현상성, 전사성, 클리닝성 모두 바람직하게 유지할 수 있다.

또한, 체적 평균입도 분포 지표 GSDv와 수평균입도 분포 지표 GSDp의 비(GSDv/GSDp)가 0.95 미만인 경우, 토너의 대전성 저하나 토너의 비산, 흐림 등이 발생하여 화상 결함을 초래하는 경우가 있다.

또한, 상기 체적평균 입도분포 지표 GSDv, 수평균 입도분포 지표 GSDp의 값은 다음과 같이 하여 측정 산출하였다. 우선, 콜터 카운터 TAI(Beckman-Coulter Co., Ltd.제), 멀티사이저 II(Beckman-Coulter Co., Ltd.제) 등의 측정기를 사용하여 측정된 토너의 입도 분포를 분할된 입도 범위(채널)에 대해, 개개의 토너 입자의 체적 및 수에 대해서 소경측으로부터 누적 분포를 그려, 누적 16%로 되는 입경을, 체적 입경 D16v, 및, 수 입경 D16p로 정의하고, 누적 50%로 되는 입경을, 체적 평균 입경 D50v, 및, 수평균 입경 D50p로 정의한다. 마찬가지로, 누적 84%로 되는 입경을, 체적 입경 D84v, 및, 수 입

경 D84p로 정의한다. 이 때, 체적평균 입도분포 지표(GSDv)는 D84v/D16v로 정의되고, 수평균 입도분포 지표(GSDp)는 D84p/D16p로 정의된다. 이들 관계식을 사용하여, 체적평균 입도분포 지표(GSDv) 및 수평균 입도분포 지표(GSDp)를 산출할 수 있다.

발명의 정전 잠상 현상용 토너의 표면적은, 특히 제한은 없고, 통상의 토너에 사용할 수 있는 범위이면 사용할 수 있다. 구체적으로는, BET법을 사용한 경우, 0.5~10m²/g의 범위가 바람직하고, 바람직하게는 1.0~7m²/g의 범위, 보다 바람직하게는 1.2~5m²/g 정도의 범위이다. 1.2~3m²/g 정도의 범위가 더욱 바람직하다.

<정전 잠상 현상제>

본 발명의 정전 잠상 현상제는 상기 본 발명의 정전 잠상 현상용 토너를 함유하는 것 외에는 특히 제한은 없고, 목적에 따라 적당한 성분 조성을 취할 수 있다. 본 발명의 정전 잠상 현상제는 적어도 토너를 함유하고 있고, 본 발명의 정전 잠상 현상용 토너를 단독으로 사용하면 1성분계의 정전 잠상 현상제로 되고, 또한, 캐리어와 조합하여 사용하면 2성분계의 정전 잠상 현상제로 된다.

예를 들면, 캐리어를 사용하는 경우의 그 캐리어로는, 특히 제한은 없고, 그 자체 공지의 캐리어를 들 수 있고, 예를 들면, 일본 특개소 62-39879호 공보, 특개소56-11461호 공보 등에 기재된 수지 피복 캐리어 등의 공지의 캐리어를 들 수 있다.

캐리어의 구체예로는, 이하의 수지 피복 캐리어를 들 수 있다. 그 수지 피복 캐리어의 핵체 입자로는 통상의 철분, 페라이트, 마그네타이트 조형물 등을 들 수 있고, 그 체적 평균 입경은 30~200 μ m 정도의 범위이다.

또한, 상기 수지 피복 캐리어의 피복 수지로는, 예를 들면, 스티렌, 파라클로로스티렌, α -메틸스티렌 등의 스티렌류; 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-프로필, 아크릴산 라우릴, 아크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 n-프로필, 메타크릴산 라우릴, 메타크릴산 2-에틸헥실 등의 α -메틸렌 지방산 모노카복실산류; 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 등의 함질소 아크릴류; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 비닐니트릴류; 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘 등의 비닐피리딘류; 비닐메틸에테르, 비닐이소부틸에테르 등의 비닐에테르류; 비닐메틸케톤, 비닐에틸케톤, 비닐이소프로페닐 케톤 등의 비닐케톤류; 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀류; 불화비닐리덴, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로에틸렌 등의 비닐계 불소 함유 모노머; 등의 단독 중합체, 또는 2종류 이상의 모노머로 되는 공중합체, 또한, 메틸 실리콘, 메틸페닐 실리콘 등을 포함하는 실리콘 수지류, 비스페놀, 글리콜 등을 함유하는 폴리에스테르류, 에폭시 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리 아미드 수지, 셀룰로스 수지, 폴리에테르 수지, 폴리카보네이트 수지 등을 들 수 있다. 이들 수지는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상 병용해도 좋다. 피복 수지의 피복량으로는 상기 핵체 입자 100질량부에 대해서 0.1~10질량부 정도의 범위가 바람직하고, 0.5~3.0질량부의 범위가 보다 바람직하다.

수지 피복 캐리어의 제조에는, 가열형 니더, 가열형 헨셀 믹서, UM 믹서 등을 사용할 수 있고, 상기 피복 수지의 양에 따라서는 가열형 유동 전동상(轉動床), 가열형 킬른(kiln) 등을 사용할 수 있다.

본 발명의 정전하상 현상제가 상기 2성분계의 정전 잠상 현상제인 경우, 그 정전 잠상 현상제에서의 상기 본 발명의 정전 잠상 현상용 토너와 캐리어의 혼합비로는 특히 제한은 없고, 목적에 따라 적당히 선택할 수 있다.

[실시예]

이하, 실시예에 의해 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한 이하의 설명에서, 특히 달리 언급하지 않는 한, 「부」는 「질량부」를 의미한다.

각종 특성의 측정 방법

우선, 이하의 실시예, 비교예에 사용하는 토너 및 현상제의 각 특성의 측정 방법, 평가 방법에 대해서 설명한다.

토너의 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값(유효도)

토너의 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값의 측정은, 키엔스(Keyence) 사제, 초심도 컬러 3D 형상 측정 현미경 VK-9500으로 행하였다. 본 장치에서는 시료에 레이저를 조사하여 3차원 주사를 행한다. 또한 각 위치마다의 레이저 반사광을 CCD 카메라로 모니터함에 의해, 시료의 3차원 표면 정보가 얻어진다. 얻어진 표면 정보를 통계적으로 처리하여 표면 거칠음에 관한 지수를 구하였다.

본 발명에서는, 렌즈 배율이 3000배인 시야에서, 높이 방향(Z축 방향)의 레이저 스캔 피치가 0.01 μ m인 스캔 조건으로, 토너 1개의 표면을 중횡(XY축 평면내) 2 μ m 사방에 걸쳐서 3차원 측정하여, 토너 1개의 토너의 산술평균 높이의 값을 구하였다. 또한, 측정 시에는 γ 보정으로 γ 를 0.3으로 하고, 노이즈 컷 해석으로서, 높이의 평활화 처리를 한번 실시하여 표면 거칠음을 구했다. 이 조작을 토너 1000개에 걸쳐 반복 측정을 행하고, 데이터의 통계 처리를 행하여 토너의 산술평균 높이 분포의 누적 90%의 값을 구하였다.

수지 미립자, 착색제 입자, 이형제 입자의 체적 평균 입경

수지 미립자, 착색제 입자, 이형제 입자의 체적 평균 입경은 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(Horiba, Ltd., LA-700)로 측정하였다.

토너의 체적 평균 입경, 입도 분포 측정 방법

본 발명에서의 토너 체적 평균 입경, 및 입경 분포 지표는 콜터 카운터 TAI(Beckman Coulter, Inc.제)를 사용하고, 전해액은 ISOTON-II(Beckman Coulter, Inc.제)를 사용하여 측정하였다.

측정법으로는, 분산제로서 계면활성제, 바람직하게는 알킬벤젠설포나트륨의 5% 수용액 2ml 중에, 측정 시료를 0.5~50mg 첨가하고, 이것을 상기 전해액 100~150ml 중에 첨가하였다. 이 측정 시료를 현탁시킨 전해액을 초음파 분산기로 약 1분간 분산 처리를 행하여, 상기 콜터 카운터 TA-II형에 의해, 아퍼처 지름이 30 μ m인 아퍼처(aperture)를 사용하여, 입경이 0.6~18 μ m 범위의 입자의 입도 분포를 측정하였다.

측정된 입도 분포를, 분할된 입도 범위(채널)에 대해, 체적, 수 각각에 대해서 소경측으로부터 누적 분포를 그리고, 누적 16%로 되는 입경을, 체적 입경 D16v 및 수 입경 D16p로 정의하고, 누적 50%로 되는 입경을, 체적 평균 입경 D50v (상술한 토너의 체적 평균 입경은 이것을 지칭함) 및 수평균 입경 D50p로 정의한다. 마찬가지로, 누적 84%로 되는 입경을, 체적 입경 D84v 및 수 입경 D84p로 정의한다. 이들을 사용하여, 체적평균 입도분포 지표(GSDv)는 D84v/D16v로서 산출된다.

토너 입자, 토너의 형상 계수 측정 방법

토너 형상 계수 SF1는 슬라이드 글래스상에 산포한 토너 입자, 또는 토너의 광학 현미경상을, 비디오 카메라를 통하여 루렉스(Luzex) 화상 해석 장치에 취입하여, 50개 이상의 토너의 최대 길이와 투영 면적을 구하여, 하기식(2)에 의해서 계산하고, 그 평균값을 구함에 의해 얻을 수 있는 것이다.

$$SF1=(ML^2/A) \times (\pi/4) \times 100 \dots \text{식(2)}$$

상기 식(2) 중, ML은 토너 입자의 절대 최대 길이, A는 토너 입자의 투영 면적을 각각 나타낸다.

토너, 수지 미립자의 분자량, 분자량 분포 측정 방법

본 발명의 정전 잠상 현상용 토너 및 수지 미립자의 분자량 및 분자량 분포는 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정하였다. GPC는 HLC-8120GPC, SC-8020(Tosoh Corp.제)를 사용하고, 컬럼은 TSK gel, SuperHM-H(Tosoh Corp.제, 6.0mm ID×15cm)를 2개 사용하고, 용리액으로서 THF(테트라히드로푸란)를 사용하였다. 실험 조건으로는 시료 농도를 0.5질량%, 유속을 0.6ml/분, 샘플 주입량을 10 μ l, 측정 온도를 40 $^{\circ}$ C로 하고, IR 검출기를 사용하여 실험을 행하였다. 또한, 검량선은 Tosoh Corp.제 「폴리스티렌 표준 시료 TSK standard」: 「A-500」, 「F-1」, 「F-10」, 「F-80」, 「F-380」, 「A-2500」, 「F-4」, 「F-40」, 「F-128」, 「F-700」의 10샘플로 제조하였다.

토너, 수지 미립자의 유리 전이점, 이형제의 용점

토너, 수지 미립자의 유리 전이점 및 이형제의 용점은 시차주사 열량계(Shimadzu Corporation제:DSC-50)를 사용하여, 온도상승 속도 3 $^{\circ}$ C/분의 조건 하에서 측정함에 의해 구하였다. 또한, 유리 전이점은 흡열부에서의 베이스 라인과 입상 라인(rising line)의 연장선의 교점의 온도로 하고, 용점은 흡열 피크의 정점의 온도로 하였다.

토너의 표면적

토너의 표면적(BET 표면적)은 비표면적·세공 분포 측정장치(콜터 SA3100형, Beckman Coulter, Inc.제)에 의해 측정하였다.

각 분산액의 제조

우선, 토너 입자의 제조에 사용하는 각 분산액을 이하 같이 제조하였다. 수지 미립자 분산액 A의 제조

- 스티렌(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.제) 330부
- n-부틸 아크릴레이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.제) 80부
- β-카복시에틸 아크릴레이트(Rhodia Nicca, Ltd.제) 9부
- 1,10-데칸디올 디아크릴레이트(Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.제) 1.5부
- 도데칸티올(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.제) 3.0부

상기 각 성분을 혼합 용해한 것을, 음이온성 계면활성제 다우 팩스(Dow Chemical Company제) 4부를 이온 교환수 550부에 용해한 것에 투입하고, 플라스크 중에서 분산, 유화하여, 10분간 천천히 교반, 혼합하면서, 과황산암모늄 6부를 용해한 이온 교환수 50부를 투입하였다.

다음에, 계내의 질소 치환을 충분히 행한 뒤, 플라스크를 교반하면서 오일베스에서 계내가 70℃로 될 때까지 가열하고, 5시간 그대로 유화 중합을 계속하였다.

이것에 의해, 체적 평균 입경이 180nm, 유리 전이점이 53℃, 중량 평균 분자량 Mw가 33000인 수지 미립자가 분산한 음이온성 수지 미립자 분산액 A(고형 분량: 43질량%)를 얻었다.

수지 미립자 분산액 B의 제조

- 스티렌(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.제) 330부
- n-부틸 아크릴레이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.제) 70부
- 아크릴산(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.제) 9부
- 1,10-데칸디올 디아크릴레이트(Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.제) 2부
- 도데칸티올(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.제) 3부

상기 각 성분을 혼합한 용액과, 비이온성 계면활성제(Sanyo Chemical Industries, Ltd.제, 노니폴 400) 6부, 및 음이온성 계면활성제(Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.제, 네오젠 R) 10부를 이온 교환수 550부에 용해한 용액을, 플라스크에 넣어 분산시켜 유화시키고, 10분간 천천히 교반, 혼합하면서, 과황산암모늄 4부를 용해한 이온 교환수 50부를 투입하였다. 그 후, 플라스크내를 질소로 충분히 치환한 뒤, 교반하면서 오일베스로 옮겨 계내의 온도가 75℃로 될 때까지 가열하고, 5시간 그대로 중합하였다.

이것에 의해, 체적 평균 입경이 200nm, 유리 전이점이 55℃, Mw가 28000인 수지 미립자가 분산한 수지 미립자 분산액 B(고형 분량:44질량%)를 얻었다.

착색제 입자 분산액 A의 제조

- 카본 블랙(R330, Cabot제) 50부
- 이온성 계면활성제(Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.제, 네오젠 RK) 4부

·이온 교환수 250부

이상을 혼합 용해하여, 호모게나이저(IKA제, 울트라타락스 T50)에 의해 10분간 분산한 다음, 초음파 분산기를 사용하여, 28kHz의 초음파를 10분간 조사하여, 체적 평균 입경이 150nm인 착색제 입자가 분산한 착색제 입자 분산액 A를 얻었다.

착색제 입자 분산액 B의 제조

·구리프탈로시아닌 안료(BASF 사제) 50부

·이온성 계면활성제(Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd제, 네오겐 SC) 8부

·이온교환수 250부

이상을 혼합 용해하여, 호모게나이저(IKA제, 울트라타락스 T50)에 의해 10분간 분산한 다음, 초음파 분산기로 20분간 조사하여, 체적 평균 입경이 180nm인 착색제 입자가 분산한 착색제 입자 분산액 B를 얻었다.

이형제 입자 분산액 A의 제조

·폴리에틸렌 왁스(융점:88℃, Toyo-Petrolite제, PW500) 50부

·이온성 계면활성제(Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd제, 네오겐 RK) 5부

·이온 교환수 200부

상기 각 성분을 혼합하고 95℃로 가열하고, IKA제 울트라타락스 T50으로 충분히 분산한 뒤, 압력 토출형 골린(Gaulin) 호모게나이저로 분산 처리하여, 체적 평균 입경이 250nm인 이형제 입자가 분산한 이형제 입자 분산액 A(고형 분량:25질량%)를 얻었다.

이형제 입자 분산액 B의 제조

이형제 입자 분산액 A의 제조에서, 폴리에틸렌 왁스(PW500) 대신에, 파라핀 왁스(융점:90.2℃, Nippon Seiro Co., Ltd. 제, FNP0090)를 사용한 것 외에는, 이형제 입자 분산액 A의 제조와 완전히 동일하게 조작하여, 체적 평균 입경이 210nm인 이형제 입자가 분산한 이형제 입자 분산액 B를 얻었다.

이형제 입자 분산액 C의 제조

이형제 입자 분산액 A의 제조에서, 폴리에틸렌 왁스(PW500) 대신에, 파라핀 왁스(융점:75℃, Nippon Seiro Co., Ltd.제, HNP09)를 사용한 것 외에는, 이형제 입자 분산액 A의 제조와 완전히 동일하게 조작하여, 체적 평균 입경이 200nm인 이형제 입자가 분산한 이형제 입자 분산액 C를 얻었다.

이형제 입자 분산액 D의 제조

이형제 입자 분산액 A의 제조에서, 폴리에틸렌 왁스(PW500) 대신에, 파라핀 왁스(융점:113℃, Nippon Seiro Co., Ltd. 제, FNP0115)를 사용한 것 외에는, 이형제 입자 분산액 A의 제조와 완전히 동일하게 조작하여, 체적 평균 입경이 250nm인 이형제 입자가 분산한 이형제 입자 분산액 D를 얻었다.

이형제 입자 분산액 E의 제조

이형제 입자 분산액 A의 제조에서, 폴리에틸렌 왁스(PW500) 대신에, 폴리프로필렌 왁스(융점:113℃, Clariant제, H10254)를 사용한 것 외에는, 이형제 입자 분산액 A의 제조와 완전히 동일하게 조작하여, 체적 평균 입경이 250nm인 이형제 입자가 분산한 이형제 입자 분산액 E를 얻었다.

[실시예 1]

토너 입자 A의 제조

- 수지 미립자 분산액 A 80부
- 착색제 입자 분산액 A 30부
- 이형제 입자 분산액 B 30부
- 폴리염화알루미늄 0.4부

이상을 환형 스텐레스제 플라스크 중에 수용하고, IKA제 울트라타락스 T50으로 충분히 혼합·분산시켰다. 그 다음에, 이것에 폴리염화알루미늄 0.6부를 첨가하고, 울트라타락스 T50로 분산 조작을 계속하였다. 그 후, 가열용 오일베스에서 교반하면서 플라스크를 50℃까지 가열하였다. 50℃에서 60분간 유지한 뒤, 여기에 수지 미립자 분산액 A를 천천히 40부를 추가하였다.

그 후, 0.5몰/L의 수산화나트륨 수용액으로 계내의 pH를 5.5로 한 뒤, 스텐레스제 플라스크를 밀폐하고, 자력 교반기를 사용하여 교반을 계속하면서 95℃까지 가열하여, 5시간 유지하였다. 유지 중에, 0.5몰/L의 수산화나트륨 또는 0.5몰/L의 질산을 사용하여, 형상 계수 SF1를 132로 조정하였다.

반응 종료 후, 냉각하고, 여과, 이온 교환수로 충분히 세정한 뒤, 누체식(Nutsche) 흡인 여과에 의해 고액 분리를 행하였다. 이것을 40℃의 이온 교환수 3L에 재분산시켜, 300rpm로 15분간 교반, 세정하였다. 이것을 5회 더 반복하여, 여액의 pH가 6.6, 전기 전도도가 12 μ S/cm로 되었을 때, 누체식 흡인 여과에 의해 No.5A의 여과지를 사용하여 고액 분리를 행했다. 그 다음에, 진공 건조를 12시간 계속하였다.

얻어진 토너 입자 A의 입경을 쿨터 카운터로 측정한 결과, 체적 평균 입경 D50v는 6.6 μ m였다. 또한, 체적 평균 입도 분포 지표 GSDv는 1.21이었다.

토너 A, 현상제 A의 제조

상기와 같이 하여 얻어진 토너 입자 A에 대해서, 외첨제로서 평균 입경 30nm의 이소부틸트리메톡시실란 처리된 티타니아를 토너 입자 100부에 대해서 0.8부, 및 평균 입경 50nm의 헥사메틸실라잔 처리된 실리카를 1.5부 첨가하고, 5L 헨셀 믹서(Mitsui Miike Machinery제)로 10분간 혼합하고, Gyro Shifter(매쉬 구멍:45 μ m)로 체질하여, 토너 A를 얻었다.

얻어진 토너 A 7부에 대해, 체적 평균 입경이 50 μ m인 페라이트 코어(ferrite core)에, 0.8질량% 실리콘 수지(Toray Dow Corning Silicone제, SR2411)를 니더 장치를 사용하여 코팅하여 얻어진 캐리어 93부를 혼합하고, V형 블레이더로 혼합하여, 현상제 A를 얻었다.

[실시예 2]

토너 입자 B의 제조

- 수지 미립자 분산액 B 80부
- 착색제 입자 분산액 B 30부
- 이형제 입자 분산액 B 30부

이상을 환형 스텐레스제 플라스크 중에 수용시켜, 교반하면서 20℃로 조정하였다. 그 후, 0.5몰/L의 수산화나트륨 수용액으로 계내의 pH를 5로 한 뒤, 가열용 오일베스에서 울트라타락스 T50로 교반하면서 48℃까지 온도상승시켜, 입자의 체적 평균 입경이 4 μ m로 된 분산을 종료하였다. 그 다음에, 수지 미립자 분산액 B를 40부 추가하고, 계내의 pH를 2로 조정하였다.

그 후, 교반만으로 2시간 입자 성장시켜, 입자의 체적 평균 입경이 $6.6\mu\text{m}$ 로 되었을 때 계내의 pH를 6으로 조정하였다. 그 다음에, 98°C 까지 재차 온도상승시킨 뒤, 5시간 유지하였다. 유지 중에, 0.5몰/L의 수산화나트륨 또는 0.5몰/L의 질산을 사용하여, 형상 계수 SF1를 130으로 조정하였다.

반응 종료 후, 냉각하고, 여과, 이온 교환수로 충분히 세정한 뒤, 누체식 흡인 여과에 의해 고액 분리를 행하였다. 이것을 40°C 의 이온 교환수 3L에 재분산 시켜, 300rpm으로 15분간 교반, 세정하였다. 이것을 5회 더 반복하여, 여액의 pH가 6.6, 전기 전도도가 $12\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 되었을 때, 누체식 흡인 여과에 의해 No.5A의 여과지를 사용하여 고액 분리를 행하였다. 그 다음에, 진공 건조를 12시간 계속하였다.

얻어진 토너 입자 B의 입경을 콜터 카운터로 측정한 결과, 체적 평균 입경 D_{50v} 는 $6.7\mu\text{m}$ 였다. 또한, 체적평균 입도분포 지표 $GSDv$ 는 1.26이었다.

토너 B, 현상제 B의 제조

얻어진 토너 입자 B에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여 토너 B, 및 현상제 B를 제조하였다.

[실시예 3]

토너 입자 C의 제조

실시예 1의 토너 입자 A의 제조에서, 이형제 입자 분산액 B를 이형제 입자 분산액 A로 바꾸고, 융합 온도를 98°C , 융합 시간을 5.5시간으로 바꾼 것 외에는 토너 입자 A 제조와 완전히 동일하게 하여, 형상 계수 SF1가 140, 체적 평균 입경 D_{50v} 가 $6.5\mu\text{m}$, $GSDv$ 가 1.22인 토너 입자 C를 얻었다.

토너 C, 현상제 C의 제조

얻어진 토너 입자 C에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여, 토너 C, 및 현상제 C를 제조하였다.

[실시예 4]

토너 입자 D의 제조

실시예 1의 토너 입자 A의 제조에서, 이형제 입자 분산액 B를 이형제 입자 분산액 C로 바꾸고, 융합 시간을 6시간으로 바꾼 것 외에는 토너 입자 A의 제조와 완전히 동일하게 하여, 형상 계수 SF1가 125, 체적 평균 입경 D_{50v} 가 $6.6\mu\text{m}$, $GSDv$ 가 1.20의 토너 입자 D를 얻었다.

토너 D, 현상제 D의 제조

얻어진 토너 입자 D에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여 토너 D, 및 현상제 D를 제조하였다.

[실시예 5]

토너 입자 E의 제조

실시예 2의 토너 입자 B의 제조에서, 이형제 입자 분산액 B를 이형제 입자 분산액 D로, 환형 스텐레스 플라스크를 스텐레스제 내압 용기로, 재온도상승 온도를 98°C 에서 120°C 로, 융합 시간을 4시간으로 바꾼 것 외에는, 토너 입자 B의 제조와 완전히 동일하게 하여, 형상 계수 SF1이 130, 체적 평균 입경이 $6.7\mu\text{m}$, $GSDv$ 가 1.27인 토너 입자 E를 얻었다.

토너 E, 현상제 E의 제조

얻어진 토너 입자 E에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여, 토너 E, 및 현상제 E를 제조하였다.

[실시예 6]

토너 입자 F의 제조

실시에 5의 토너 입자 E의 제조에서, 이형제 입자 분산액 D를 이형제 입자 분산액 E로 바꾸고, 용합 시간을 15시간으로 바꾼 것 외에는 토너 입자 E의 제조와 완전히 동일하게 하여, 형상 계수 SF1이 130, 체적 평균 입경 D50v가 6.8 μ m, GSDv가 1.27인 토너 입자 F를 얻었다.

토너 F, 현상제 F의 제조

얻어진 토너 입자 F에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여 토너 F, 및 현상제 F를 제조하였다.

[비교예 1]

토너 입자 G의 제조

실시에 1의 토너 입자 A의 제조에서, 환형 스텐레스제 플라스크를 스텐레스제 내압 용기로, 용합 시간을 8시간으로 바꾼 것 외에는 토너 입자 A 제조와 완전히 동일하게 하여, 형상 계수 SF1가 130, 체적 평균 입경 D50v가 6.4 μ m, GSDv가 1.21인 토너 입자 G를 얻었다.

토너 G, 현상제 G의 제조

얻어진 토너 입자 G에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여 토너 G, 및 현상제 G를 제조하였다.

[비교예 2]

토너 입자 H의 제조

실시에 3의 토너 입자 C의 제조에서, 용합 시간을 10시간으로 바꾼 것 외에는 토너 입자 C 제조와 완전히 동일하게 하여, 형상 계수 SF1가 125, 체적 평균 입경 D50v가 6.8 μ m, GSDv가 1.21인 토너 입자 H를 얻었다.

토너 H, 현상제 H의 제조

얻어진 토너 입자 H에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여 토너 H, 및 현상제 H를 제조하였다.

[비교예 3]

토너 입자 I의 제조

실시에 3의 토너 입자 C의 제조에서, 용합 온도를 92 $^{\circ}$ C로 바꾼 것 외에는 토너 입자 C 제조와 완전히 동일하게 하여, 형상 계수 SF1가 140, 체적 평균 입경 D50v가 6.5 μ m, GSDv가 1.20인 토너 입자 I를 얻었다.

토너 I, 현상제 I의 제조

얻어진 토너 입자 I에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여, 토너 I 및 현상제 I를 제조하였다.

[비교예 4]

토너 입자 J의 제조

실시에 1의 토너 입자 A의 제조에서, 이형제 입자 분산액 B를 이형제 입자 분산액 E로 바꾼 것 외에는 토너 입자 A의 제조와 완전히 동일하게 하여, 형상 계수 SF1가 135, 체적 평균 입경 D50v가 7 μ m, GSDv가 1.23인 토너 입자 J를 얻었다.

토너 J, 현상제 J의 제조

얻어진 토너 입자 J에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여 토너 J, 및 현상제 J를 제조하였다.

[비교예 5]

토너 입자 K의 제조

실시예 2의 토너 입자 B의 제조에서, 이형제 입자 분산액 B를 이형제 입자 분산액 D로 바꾼 것 외에는 토너 입자 B의 제조와 완전히 동일하게 하여, 형상 계수 SF1이 140, 체적 평균 입경 D50v가 6.2 μ m, GSDv가 1.26의 토너 입자 K를 얻었다.

토너 K, 현상제 K의 제조

얻어진 토너 입자 K에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여, 토너 K 및 현상제 K를 제조하였다.

[비교예 6]

실시예 1의 토너 입자 A의 제조에서, 용합 시의 형상 제어로 형상 계수 SF1를 150으로 한 것 외에는 토너 입자 A의 제조와 완전히 동일하게 하여, 체적 평균 입경 D50v가 7.5 μ m, GSDv가 1.20의 토너 입자 L를 얻었다.

토너 L, 현상제 L의 제조

얻어진 토너 입자 L에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여, 토너 L 및 현상제 L을 제조하였다.

[비교예 7]

토너 입자 M의 제조

실시예 2의 토너 입자 B의 제조에서, 용합 시의 형상 제어로 형상 계수 SF1을 120으로 한 것 외에는 토너 입자 B의 제조와 완전히 동일하게 하여, 체적 평균 입경 D50v가 5.3 μ m, GSDv가 1.26의 토너 입자 M를 얻었다.

토너 M, 현상제 M의 제조

얻어진 토너 입자 M에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여, 토너 M 및 현상제 M를 제조하였다.

[비교예 8]

토너 입자 N의 제조

·결착 수지(스티렌-아크릴 공중합체, 공중합비:80/20, 중량 평균 분자량:105000, Tg:65 $^{\circ}$ C) 43부

·마그네타이트(6면체, 체적 평균 입경:0.10 μ m) 50부

·대전 제어제(본트론 E84, Orient Chemical Industries제) 2부

·파라핀 왁스(용점: 85 $^{\circ}$ C, Nippon Serio Co., Ltd.제, FNP0085) 5부

상기 각 재료를 헨셀 믹서로 혼합한 뒤, 연속혼련기(Toshiba Machine제, 익스트루더 TEM50)로, 설정 온도를 140 $^{\circ}$ C, 스크류 회전수를 300rpm, 공급 스피드를 100kg/h로 용융혼련하였다. 그 후, 제트 밀(400AFG와 조분(粗粉) 분급기 200ATP, 모두 Hosokawam micron Corporation제)로 미분쇄하고, 이 분쇄물을 풍력분급기(TC40, Nissin Engineering계)로 분급하여(흡기 온도:25 $^{\circ}$ C), 토너 입자 N를 얻었다.

이 토너 입자 N의 형상 계수 SF1는 142, 체적 평균 입경은 7.6 μ m, GSDv가 1.27이었다.

[실시예 7]

토너 입자 O의 제조

비교예 8의 토너 입자 N의 제조에서, 분급 시의 흡기 온도를 50℃로 한 것 외에는, 토너 입자 N의 제조와 완전히 동일하게 하여, 토너 입자 O를 얻었다.

이 토너 입자 O의 형상 계수 SF는 138, 체적 평균 입경은 7.6 μ m, GSDv는 1.27이었다.

[비교예 9]

토너 입자 P의 제조

실시에 7의 토너 입자 O의 제조에서, 파라핀 왁스(FNP0085)를 폴리에틸렌 왁스(PW1000, 용점:113℃, Toyo-Petrolite 제)로 바꾼 것 외에는 토너 입자 O의 제조와 완전히 동일하게 하여, 토너 입자 P를 얻었다.

이 토너 입자 P의 형상 계수 SF1는 138, 체적 평균 입경은 8.0 μ m, GSDv는 1.27이었다.

[토너, 현상제의 실제 기기에서의 특성 평가]

정착성

제조한 현상제 A~M를 사용하여, 정착 장치를 떼어낸 A-Color 935 개조기에 의해 미정착 화상을 형성하고, 프로세스 스피드 가변의 DocuColor 500 개조 정착기를 사용하여, 프로세스 스피드 90mm/sec 및 프로세스 스피드 460mm/sec에서 정착 테스트를 실시하여, 이하의 판단 기준으로 평가하였다.

최저 정착 온도(MFT)

- ◎ : 140℃ 미만임.
- : 140~160℃의 범위임.
- △ : 160~180℃의 범위임.
- × : 180℃를 넘음.

고온 오프셋 발생 온도(HOT)

- ◎ : 250℃를 넘음.
- : 230~250℃의 범위임.
- △ : 210~230℃의 범위임.
- × : 210℃ 미만임.

클리닝성

제조한 현상제 A~M를 사용하여, 프로세스 스피드 가변인, DocuColor 500을 개조한 클리닝 벤치(전사 장치의 탈착이 가능하게 개조)를 사용하여, 프로세스 스피드 100mm/sec 및 450mm/sec에서 미전사 화상의 클리닝 테스트를 실시하여, 이하의 판단 기준에 의해 평가하였다.

- ◎ : 미전사 고대전량 토너에서도 클리닝이 가능.
- : 전사 잔류 토너의 클리닝성이 양호.

△ : 약간 줄무늬 모양 있지만 화질상 문제 없음.

× : 화질상 문제 있음.

유지성

제조한 현상제 A~M를 사용하여, 인쇄기(상표명:Docuco1or500, Fuji Xerox Co.,Ltd.제) 개조기를 사용하여, 20℃, 50% RH의 환경 하, 10만매의 화질 유지성 테스트를 행하였다. 평가는 10만매 후의 화질, 흐림, 검은 줄무늬, 대전 유지성에 대해서, 이하의 판단 기준에 의해 행하였다.

-화질-

◎ : 세션 재현성이 충실하여 더할 나위 없음.

○ : 세션 재현성이 뛰어난.

△ : 세션 재현성에 뒤떨어지지만 문제 없음

× : 재현성 나쁘고 문제 있음.

-흐림-

◎ : 감광체상에 흐림 없음.

○ : 감광체상에 흐림 약간 있음.

△ : 감광체상에 흐림 있지만, 전사 용지상에 흐림 없음.

× : 전사 용지상에 흐림 발생.

-검은 줄무늬-

◎ : 발생하지 않음

○ : 감광체상에 약간 있지만 문제 없음.

△ : 감광체상에 있지만, 전사 용지상에 없음.

× : 전사 용지상에 발생.

-대전 유지성-

$\Delta TP = (10\text{만매 후의 대전량} \times 10\text{만매 후의 토너 농도}) / (\text{초기 대전량} \times \text{초기 토너 농도})$ 로 했을 때, 이하의 기준으로 판단하였다. 또한, 토너 대전량은 슬리브 상의 토너를 채취하여, 블로우 오프(blow off)법(측정기:TB200, Toshiba Chemical)에 의해 측정하였다.

◎ : ΔTP 가 0.8~1.2의 범위

○ : ΔTP 가 0.65~0.8의 범위

△ : ΔTP 가 0.5~0.65의 범위

× : ΔTP 가 0.5 미만

이상의 평가 결과를, 토너 입자 A~M의 각 특성과 함께, 표 1, 2에 나타낸다.

[표 1]

| | 토너 | 이형제 입자 분산액 | Tm (°C) | Tf (°C) | t (分) | D50 (μm) | S F 1 | G S Dv | 산술 평균 농도 분포의 누적90%값 (μm) | P |
|-------|----|------------|---------|---------|-------|----------|-------|--------|--------------------------|-----|
| 실시예 1 | A | B | 90 | 95 | 300 | 6.6 | 132 | 1.21 | 0.20 | 278 |
| 실시예 2 | B | B | 90 | 98 | 480 | 6.7 | 130 | 1.25 | 0.18 | 266 |
| 실시예 3 | C | A | 88 | 98 | 330 | 6.5 | 140 | 1.22 | 0.25 | 289 |
| 실시예 4 | D | C | 75 | 95 | 360 | 6.6 | 125 | 1.20 | 0.15 | 245 |
| 실시예 5 | E | D | 113 | 120 | 240 | 6.7 | 138 | 1.26 | 0.22 | 290 |
| 실시예 6 | F | E | 113 | 120 | 900 | 6.8 | 130 | 1.27 | 0.17 | 259 |
| 비교예 1 | G | B | 90 | 120 | 480 | 6.4 | 130 | 1.21 | 0.11 | 235 |
| 비교예 2 | H | C | 75 | 95 | 600 | 6.8 | 125 | 1.21 | 0.10 | 231 |
| 비교예 3 | I | A | 88 | 92 | 300 | 6.5 | 140 | 1.20 | 0.27 | 296 |
| 비교예 4 | J | E | 113 | 95 | 300 | 7.0 | 135 | 1.23 | 0.28 | 305 |
| 비교예 5 | K | D | 113 | 98 | 480 | 6.2 | 140 | 1.26 | 0.30 | 321 |
| 비교예 6 | L | B | 90 | 95 | 300 | 7.5 | 150 | 1.20 | 0.26 | 305 |
| 비교예 7 | M | B | 90 | 98 | 480 | 5.3 | 120 | 1.26 | 0.15 | 240 |

[표 2]

| | 클리닝성 | | 정착성 100mm/초 | | 정착성 450mm/초 | | 유지성 (10만매후) | | | | 총합 평가 |
|-------|---------|---------|-------------|-----|-------------|-----|-------------|----|-----|-------|-------|
| | 100mm/초 | 450mm/초 | MFT | HOT | MFT | HOT | 회질 | 흡입 | 검은줄 | 대전유지성 | |
| 실시예 1 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 실시예 2 | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | △ | ◎ | △ | ○ |
| 실시예 3 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 실시예 4 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| 실시예 5 | ◎ | ◎ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | △ | ○ |
| 실시예 6 | ◎ | ◎ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | △ | ○ |
| 비교예 1 | △ | x | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | x | ○ | x |
| 비교예 2 | x | x | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | x | ◎ | x |
| 비교예 3 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | △ | ○ | △ | x | ◎ | △ | x |
| 비교예 4 | ○ | ○ | △ | x | △ | x | △ | x | ○ | △ | x |
| 비교예 5 | ◎ | ○ | △ | x | △ | △ | △ | x | ◎ | x | x |
| 비교예 6 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | △ | ○ | x | x | ◎ | ○ | x |
| 비교예 7 | △ | x | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | x | x | x | x |

또한, 상기 토너 N, O, P에 관해서는, 도 1에 나타내는 화상 형성 장치에 현상제로서 사용하여, 초기의 정착 특성, 클리닝 특성, 및 2만매 후의 유지성의 평가를 행하였다.

도 1에 나타내는 화상 형성 장치는 감광체(잠상 유지체)(1)로서 SUS를 기체로 하는 외경 15mm의 원통상 유기 감광체를, 토너 담지체(3)로는, 내부에 720G의 마그넷을 넣은 외경 10mm의 알루미늄제 현상 롤을 사용하고, 실리콘 고무제의 층 형성 블레이드(4)는 현상 롤(3)에 30g/cm의 선압으로 맞게 하여 토너의 박층을 형성하는 구성으로 되어 있다. 감광체(1)과 현상 롤(3)은 250μm의 간격으로 되도록 배치하였다. 또한, 감광체(1)는 롤러 대전기(2)로 -350V로 대전시킨 뒤, 레이저광으로 노광하여 정전 잠상을 형성하여, 현상 롤(3)에 주파수 2.1kHz, Vpp 2.2kV의 교류 전압과, -250V의 직류 전압을 걸어 정전 잠상을 현상하도록 하였다. 또한, 감광체(1)의 주속은 90mm/초, 현상 롤(3)의 주속은 100mm/초로 하고, 토너의 전사는 롤러전사기(5)를 사용하고, 클리닝은 블레이드식 클리너(6)를 사용하였다.

또한, 아울러 감광체(1)의 주속을 200mm/초, 현상 롤(3)의 주속을 220mm/초로 하여, 농도 조정후, 정착 특성, 클리닝 특성의 평가도 행하였다.

각 평가에서의 평가 기준은 이하를 제외하고 상기 2성분계에서의 평가 기준과 동일하다.

-정착성-

고온 오프셋 발생 온도(HOT)

◎ : 250°C를 넘음.

○ : 225~250°C의 범위임.

△ : 200~225°C의 범위임.

× : 200℃ 미만임.

-대전 유지성-

ΔV=2만매 후의 대전량/초기 대전량으로 했을 때, 이하의 기준으로 판단하였다. 또한, 토너 대전량은 흡인식 노즐에 의해 현상 롤(3)상의 토너를 패러데이 게이지(Faraday gauge)내로 흡인함에 의해 측정하였다.

◎ : ΔV가 0.8~1.2의 범위

○ : ΔV가 0.65~0.8의 범위

△ : ΔV가 0.5~0.65의 범위

× : ΔV가 0.5 미만

얻어진 평가 결과를, 토너 N, O, P의 특성과 함께 표 3에 나타낸다.

<표 3>

| | 토너 | 이항제 | T _m (℃) | D ₅₀ (μm) | S F 1 | G S Dv | 신속 평균 분포의 90%값 (μm) | 클리닝성 | | 정확성 90mm/초 | | 정확성 200mm/초 | | 유지성 (10만매후) | | | | 종합 평가 | |
|-------|----|---------|-----------------------|-------------------------|-------|--------|------------------------------|------------|-------------|---------------|-----|----------------|-----|-------------|----|-----|-----------|----------|---|
| | | | | | | | | 90 mm/초 | 200 mm/초 | MFT | HOT | MFT | HOT | 화질 | 호흡 | 점운중 | 대전성 특성 | | |
| 실시에 7 | O | FNP008S | 85 | 7.6 | 138 | 1.27 | 0.23 | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ○ |
| 비교예 8 | N | FNP008S | 85 | 7.6 | 142 | 1.27 | 0.29 | △ | × | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | × | △ | × | △ | △ | × |
| 비교예 9 | P | PW1000 | 113 | 8.0 | 138 | 1.27 | 0.29 | △ | × | ○ | × | × | △ | △ | ○ | × | ○ | × | |

발명의 효과

본 발명에 의하면, 정전 잠상 현상용 토너 및 그 제조 방법, 및 정전 잠상 현상제를 제공할 수 있으며, 또한 저속 프로세스로 부터 고속 프로세스까지의 넓은 범위에 사용된 경우에도, 대전성, 전사성이 뛰어나고, 오일리스 정착에서도 오프셋 발생 온도의 격차가 없고, 또한 블레이드 클리닝에서의 감광체상의 잔존 토너가 장기에 걸쳐 클리닝성이 뛰어난 정전 잠상 현상용 토너 및 그 제조 방법, 및 정전 잠상 현상제를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 정전 잠상 현상제의 평가에 사용한 화상 형성 장치의 개략 도.

[부호의 설명]

- 1 감광체, 2 롤러 대전기, 3 현상 롤, 4 층형성 블레이드,
- 5 롤러 전사기, 6 블레이드식 클리너

도면

도면1

