



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. G03G 9/08 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년06월19일 10-0730332 2007년06월13일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0084963 2005년09월13일 2005년09월13일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0055309 2006년05월23일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00334233 2004년11월18일 일본(JP)

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

(72) 발명자 이시야마 다카오
 일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠 1600 후지제롯쿠스가부
 시끼가이샤 내

 나카자와 히로시
 일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠 1600 후지제롯쿠스가부
 시끼가이샤 내

 니노미야 마사노부
 일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠 1600 후지제롯쿠스가부
 시끼가이샤 내

 마에하타 히데오
 일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠 1600 후지제롯쿠스가부
 시끼가이샤 내

 스기자키 유타카
 일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠 1600 후지제롯쿠스가부
 시끼가이샤 내

 다카기 신페이
 일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠 1600 후지제롯쿠스가부
 시끼가이샤 내

(74) 대리인 문기상
 문두현

(56) 선행기술조사문헌 JP2000081721 A JP2004163569 A	JP2004157365 A KR1020010037273 A
---	-------------------------------------

심사관 : 서상용

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 정전하상 현상용 토너 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 결착 수지로서 결정성 수지 및 적어도 1종류의 비결정성 수지를 함유하고, 정현파 진동법에 의한 동적 점탄성 측정에서, 측정 주파수를 0.1~100rad/초의 범위, 측정 변형을 0.02~4.5%의 범위로 하여, 온도 60℃ 및 80℃에서 측정된 주파수 분산 특성으로부터 구해지는 완화 스펙트럼에서의 완화 탄성률 H의 극소값이 10~900Pa/cm²의 범위에 있고, 또한, 그 극소값에 대응하는 완화 시간 λ이 1~10,000초의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

결착 수지로서 결정성 수지 및 적어도 1종류의 비결정성 수지를 함유하고, 정현파 진동법에 의한 동적 점탄성 측정에서, 측정 주파수를 0.1~100rad/초의 범위, 측정 변형을 0.02~4.5%의 범위로 하여, 온도 60℃ 및 80℃에서 측정된 주파수 분산 특성으로부터 구해지는 완화 스펙트럼에서의 완화 탄성률 H의 극소값이 10~900Pa/cm²의 범위에 있고, 또한, 그 극소값에 대응하는 완화 시간 λ이 1~10,000초의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 측정 주파수를 0.1~100rad/초의 범위, 측정 변형을 0.02~4.5%의 범위로 하여, 온도 60℃에서 측정된 상기 주파수 분산 특성에서의, 저장 탄성률의 주파수 분산 곡선의 구배 K가 0.12~0.87Pa/cm²·℃의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너.

청구항 3.

제1항에 있어서, 투과형 전자현미경 관찰에 의한 단면 관찰에서, 상기 토너 전체가 코어/셸 구조이고, 내부에 비결정성 수지의 바다 구조 중에 결정성 수지 결정이 섬 구조로서 존재하는 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 결정성 수지 결정의 형상이 괴상(塊狀)인 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 결정성 수지 결정의 장변 길이가 0.5~1.5μm의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너.

청구항 6.

제3항에 있어서, 상기 토너 전체가 코어/셸 구조이고, 내부에 비결정성 수지의 바다(海) 구조 중에 결정성 수지 결정 및 이형체 결정이 섬(島) 구조로서 공존하는 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 이형제 결정의 장변 길이가 0.5~1.5 μm 의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너.

청구항 8.

제6항에 있어서, 상기 이형제 결정의 형상이 막대상 및 괴상인 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 결정성 수지가 결정성 폴리에스테르 수지, 결정성 비닐 수지로부터 선택되는 1 이상인 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 결정성 수지의 용점이 50~120 $^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너.

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 결정성 수지가 상기 결착 수지를 구성하는 성분 중 5~70질량% 함유되는 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너.

청구항 12.

제1항에 있어서, 상기 비결정성 수지가 비결정성 폴리에스테르 수지인 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 비결정성 수지의 유리 전이점이 60~90 $^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너.

청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 토너의 체적 평균 입도 분포 지표 GSD_v가 1.30 이하인 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너.

청구항 15.

제1항에 있어서, 상기 토너의 체적 평균 입도 분포 지표 GSD_v와 수평균 입도 분포 지표 GSD_p의 비 GSD_v/GSD_p가 0.95 이상인 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너.

청구항 16.

제1항에 있어서, 상기 토너의 형상 계수 SF1이 110~140인 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너.

청구항 17.

제1항 기재의 정전하상 현상용 토너의 제조 방법으로서,

적어도, 결정성 수지와 비결정성 수지의 비율이 질량비로 5/95~70/30인 체적 평균 입경 1 μ m 이하의 결정성 수지 미립자 및 비결정성 수지 미립자를 분산시킨 수지 미립자 분산액, 착색제를 분산시킨 착색제 분산액, 및 이형제를 분산시킨 이형제 분산액을 혼합하고, 이것을 알루미늄 이온의 존재 하에 응집 입자로서 형성시키는 응집 공정과,

그 응집 입자의 성장을 정지시킨 뒤, 이것을 가열하여 융합·합일하는 융합 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너의 제조 방법.

청구항 18.

삭제

청구항 19.

제17항에 있어서, 상기 응집 공정 후로서 융합 공정의 전에,

응집 입자를 분산시킨 응집 입자 분산액에 비결정성 수지의 수지 미립자를 분산시킨 수지 미립자 분산액을 첨가 혼합하여, 상기 응집 입자에 상기 수지 미립자를 부착시켜 부착 입자를 형성하는 부착 공정을 더 포함하는 것

을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전자 사진법 또는 정전 기록법 등에 의해 형성되는 정전하상(靜電荷像)을 현상제에 의해 현상할 때에 사용되는 정전하 현상용 토너 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

전자 사진법 등 정전하상을 거쳐 화상 정보를 가시화하는 방법은, 현재 다양한 분야에서 이용되고 있다. 전자 사진법에서는 대전, 노광 공정에 의해 감광체 위에 정전하상을 형성하고, 정전하상 현상용 토너(이하, 단지 「토너」라고 하는 경우가 있음)를 포함하는 현상제로 정전하상을 현상하여, 전사, 정착 공정을 거쳐 이것이 가시화된다.

여기서 사용되는 현상제로는, 토너와 캐리어로 이루어지는 2성분 현상제와, 자성 토너 또는 비자성 토너를 단독으로 사용하는 1성분 현상제가 알려져 있지만, 그 토너의 제법은 통상, 열가소성 수지를 안료, 대전 제어제, 왁스 등의 이형제와 함께 용융혼련하고, 냉각한 뒤, 미분쇄·분급하는 혼련 분쇄 제법이 이용되고 있다.

이들 토너에는, 필요하면 유동성이나 클리닝성을 개선하기 위한 무기, 유기 미립자를 토너 입자 표면에 첨가하는 경우도 있다. 이들 방법은 상당히 뛰어난 토너를 제조할 수 있지만, 토너 형상이 거의 부정형으로 한정되는 것, 미분이 발생하기 쉬운 것, 이형제나 색재가 표면 노출하기 쉬운 등에 의해, 현상기 중에서의 스트레스 등에 의한 현상성의 저하나 화질 열화, 다른 부재료의 오염 등의 문제를 일으키는 경우가 있다.

근년, 의도적으로 토너 형상 및 토너의 표면 구조의 제어를 가능하게 하는 수단으로서, 유화 중합 응집법에 의한 토너의 제조 방법이 제안되어 있다(예를 들면, 일본 특개소63-282752호, 일본 특개평6-250439호 참조). 이들은 일반적으로 유화 중합 등에 의해 수지 미립자 분산액을 제조하고, 한편 용매에 착색제를 분산시킨 착색제 분산액을 제조한 뒤, 이들을 혼합하여, 토너 입경에 상당하는 응집 입자를 형성하여, 가열함에 의해서 융합·합일시켜 토너로 하는 제조 방법이다. 이 방법에 의해서, 어느 정도는 토너 형상을 제어할 수 있어, 대전성, 내구성의 개선을 도모할 수 있지만, 내부 구조가 거의 균일하게 되므로 정착 시에서의 피기록체의 박리성, OHP를 출력했을 때의 투명성의 안정화, 또는 칼라 토너에서의 대전량의 색간 차의 존재 등의 문제가 남아 있다.

이와 같이 전자 사진 프로세스에서는, 다양한 기계적 스트레스 하에서도 토너가 안정하게 성능을 유지하기 위해서, 표면으로의 이형체의 노출을 억제하거나, 정착성을 손상하지 않고 표면 경도를 높게 하는 동시에 토너 자체의 기계적 강도를 향상시키고, 또한 충분한 대전성·정착성을 양립시키는 것이 필요하다.

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, 한층더 저온 정착성도 필요해지고 있다.

상기 저온 정착의 관점에서는, 토너 자체의 정착 온도를 낮게 하는 수단으로서, 토너용 바인더 수지의 유리 전이점(Tg)을 낮게 하는 기술이 일반적으로 행해지고 있다. 그러나, Tg를 지나치게 낮게 하면, 분체의 응집(블로킹)이 일어나기 쉬워지거나, 정착 화상상의 토너의 보존성이 없어지기 때문에, 실용상 60℃가 하한이다. 이 유리 전이점은 현재 많이 시판되고 있는 토너용 수지의 설계 포인트이며, 유리 전이점을 내리는 방법으로는 더 이상 저온 정착 가능한 토너를 얻을 수 없는 문제가 있었다. 또한, 가소제를 사용함에 의해도, 정착 온도를 내릴 수 있지만, 토너의 보존 시 또는 현상기 내에서 블로킹이 발생하기 때문에 문제가 있었다.

블로킹 방지, 60℃까지의 화상 보존성, 및 저온 정착성의 양립의 수단으로서, 토너를 구성하는 바인더 수지로서 결정성 수지를 사용하는 기술이 이전부터 알려져 있다(예를 들면, 일본 특공소56-13943호 참조). 또한, 오프셋 방지, 압력 정착 등을 목적으로 하여, 결정성 수지를 사용하는 기술이 이전부터 알려져 있다(예를 들면, 일본 특공소62-39428호, 특공소63-25335호 참조). 그러나, 상기 개시 기술에서는 사용하는 수지의 용점이 62~66℃로 너무 저온이어서, 분체나 화상의 신뢰성에 문제가 있거나, 또한, 결정성 수지의 종이로의 정착 성능이 충분하지 않다는 문제가 있었다.

종이로의 정착성의 개선이 기대되는 결정성 수지로서, 폴리에스테르 수지를 들 수 있다. 결정성 폴리에스테르 수지를 토너에 사용하는 기술로는, 유리 전이 온도 40℃ 이상의 비결정성 폴리에스테르 수지와, 용점 130~200℃의 결정성 폴리에스테르 수지를 혼합하여 사용하는 기술이 있다(예를 들면, 일본 특공소62-39428호 참조). 그러나 이 기술에서는, 뛰어난 미분쇄성, 내블로킹성을 갖지만, 결정성 폴리에스테르 수지의 용점이 높기 때문에, 종래 이상의 저온 정착성은 달성할 수 없는 문제가 있었다.

상기 문제를 해결하기 위해, 용점이 110℃ 이하인 결정성 수지를 사용하여, 비결정성 수지를 혼합시킨 토너를 사용하는 기술이 제안되어 있다(예를 들면, 일본 특공평4-30014호 참조). 그러나, 결정성 수지에 대해서 비결정성 수지를 혼합하는 경우에는, 토너의 용점 강하(降下)가 일어나고, 토너 블로킹이 일어나거나, 화상의 보존성의 악화 등, 실용상 문제가 있었다. 또한, 비결정성 수지 성분이 많은 경우에는 비결정성 수지 성분의 특성이 크게 반영되기 때문에, 정착 온도를 종래의 것보다 저하시키는 것은 어렵다. 이 때문에, 토너용 수지로서 결정성 수지를 단독으로 사용하거나, 비결정성 수지를 혼합해도 매우 적은 양이 아니면 실용은 어려워 문제가 있었다.

또한 결정성 폴리에스테르 수지를 사용한 기술로서, 몇몇 제안이 되어 있지만(예를 들면, 일본 특개평4-120554호, 특개평4-239021호, 특개평5-165252호 참조), 이들 기술에서, 결정성 폴리에스테르 수지는 테레프탈산의 카복실산 성분과, 탄소수가 적은 알킬렌글리콜이나 지환족 알콜을 사용한 수지이다. 이들 폴리에스테르 수지는 상기 문헌 중에 결정성 폴리에스테르 수지로서 기술되어 있지만, 실질적으로 부분 결정성 폴리에스테르 수지이기 때문에, 토너(결착 수지)의 온도에 대한 점도 변화가 급준하지 않고, 블로킹성·화상의 보존성에 문제는 없지만, 열 롤 정착에서, 저온 정착을 실현할 수는 없었다.

또한, 가교 구조를 가진 결정성 폴리에스테르 수지를 주성분으로서 함유하는 토너가 내블로킹성·화상의 보존성이 뛰어나고, 또한 저온 정착을 실현할 수 있는 것으로 나타나 있지만(예를 들면, 일본 특개2001-117268호 참조), 그러나 오일리스

정착에서의 박리성이 불안정하다는 문제가 있었다. 또한, 결정성 수지를 단독으로 사용한 경우, 확실히 저온 정착, 토너의 보관성이나 문서 보존성은 개선되었으나, 정착된 화상의 강도가 낮아, 스크래칭(scratching) 등에 의해서 용이하게 화상 결손이 생긴다는 문제가 있었다.

또한, 이들 토너를 사용하여 복사기나 프린터에 의해 양면 프린트가 행해지는 경우, 특히 한면이 민판(solid) 화상이고, 다른 한쪽 면에 하프톤 화상이 프린트되는 경우에, 정착성이 크게 변화하여, 화상의 프린트된 용지의 휨(이른바 컬링)이 발생한다는 문제가 있었다.

또한, 고속·저압 정착 시스템에서의 정착성의 향상 관점에서, 토너 내부의 이형제 분산성의 향상에 의한 오일리스 박리성의 개선을, 예를 들면, 토너의 동적점탄성 측정으로부터 구해지는 완화 탄성률과 완화 시간을 규정함에 의해 행함이 개시되어 있다(예를 들면, 일본 특개2000-81721호 참조). 이 방법에 의하면, 토너의 정착 시의 거동은 정착 시스템에서의 토너 입자의 변형과 그 응력 완화 현상으로서, 또한 그 중에서 온도가 작용하여 토너의 유리 상태에서 용융 상태로의 상태 변화에 관계하기 때문에, 확실히 일반적으로 종래부터 파라미터로서 사용되고 있는 저장 탄성률이나 손실 탄성률, 또는 그들의 비인 손실 탄젠트로는 충분히 제어할 수 없었던 토너 내부 구조 유래의 정착 특성이나 정착된 화상의 응력에 대하여, 어느 정도 정밀하게 제어할 수 있어, 내부 응력의 저감을 도모할 수 있다. 그러나, 이것에서는 정착성의 프로세스(예를 들면 프로세스 스피드) 의존성이나, 양면 프린트 시에서의 특히 얇은 용지의 경우의 화상의 휨이라는 문제를 회피할 수 없는 경우가 있어, 이들 문제를 해소할 수 있는 토너의 실용화가 요망되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 제1 태양은 결착 수지로서 결정성 수지 및 적어도 1종류의 비결정성 수지를 함유하고, 정현파(正弦波) 진동법에 의한 동적 점탄성 측정에서, 측정 주파수를 0.1~100rad/초의 범위, 측정 변형을 0.02~4.5%의 범위로 하여, 온도 60℃ 및 80℃에서 측정된 주파수 분산 특성으로부터 구해지는 완화 스펙트럼에서의 완화 탄성률 H의 극소값이 10~900Pa/cm²의 범위에 있고, 또한 그 극소값에 대응하는 완화 시간 λ이 1~10,000초의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너를 제공하는 것이다.

본 발명의 제2 태양은 상기의 정전하상 현상용 토너의 제조 방법으로서, 적어도, 체적 평균 입경이 1μm이하인 결정성 수지를 함유하는 수지를 분산시킨 수지 미립자 분산액, 착색제를 분산시킨 착색제 분산액, 및 이형제를 분산시킨 이형제 분산액을 혼합하여, 이것을 알루미늄 이온의 존재 하에서 응집 입자로서 형성시키는 응집 공정과, 그 응집 입자의 성장을 정지시킨 뒤, 이것을 가열하여 융합·합일하는 융합 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 정전하상 현상용 토너의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명에 의하면, 저온에서의 정착성이 뛰어나고, 또한 얇은 종이에 양면 프린트했을 때의 용지 휨(컬링)성, 정착성의 프로세스 스피드 의존성이 적은 뛰어난 정전하상 현상용 토너 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<정전하상 현상용 토너>

본 발명의 정전하상 현상용 토너는 결착 수지로서 결정성 수지 및 적어도 1종류의 비결정성 수지를 함유하고, 정현파 진동법에 의한 동적 점탄성 측정에서, 측정 주파수를 0.1~100rad/초의 범위, 측정 변형을 0.02~4.5%의 범위로 하여, 온도 60℃ 및 80℃에서 측정된 주파수 분산 특성으로부터 구해지는 완화 스펙트럼에서의 완화 탄성률 H의 극소값이 10~900Pa/cm²의 범위에 있고, 또한, 그 극소값에 대응하는 완화 시간 λ이 1~10,000초의 범위에 있는 것을 특징으로 한다.

정착 후의 화상이 휘기 쉽게 되는 것은 정착된 토너가 점착 상태(점성 지배 상태)로부터 고체상태(탄성 지배 상태)로 될 때의 수축이 크기 때문이다. 상기와 같이, 토너의 정착 시의 거동은 정착 시스템에서의 토너 입자의 변형과 그 응력 완화 현상이므로, 온도가 작용하는 토너의 응력 완화 거동을 제어함에 의해, 상기 정착 후의 화상의 휨을 저감할 수 있는 것으로 생각된다.

본 발명에서는 정현과 진동법에 의한 동적 점탄성 측정을, 조건으로서 주파수를 0.1~100rad/초의 범위, 측정 변형을 0.02~4.5%의 범위로 하여 행하고, 온도 60℃ 및 80℃에서 측정된 주파수 분산 특성으로부터 구해지는 완화 스펙트럼에서의 완화 탄성률 H의 극소값 및 그 극소값에 대응하는 완화 시간 λ 을 일정 범위로 함으로써, 정착 시의 발생 응력을 제어하여 상기 토너의 응력 완화에 의한 수축을 저감할 수 있음을 알아내었다.

토너의 정착시의 거동은 탄성 변형과 점성 변형의 합계에 의해서 기술되지만, 탄성이 후키안(Hookian), 점성이 뉴토니안(Newtonian), 즉, 탄성률과 점성율이 시간에 따라서 변화하지 않는 것으로 가정하면, 점탄성 변형(전단 속도)은 하기 식(1)으로 표시된다.

$$d\varepsilon/dt=1/G \times d\sigma \cdot dt + \sigma/\eta \cdots \text{식(1)}$$

(ε :전단 변형, σ :전단 응력, G:전단 탄성률, η :점도, t:시간)

여기서, 변형 ε 이 시간에 따라서 변화하지 않는다고 가정한 경우, 응력은 하기 식(2)으로 표시된다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau) \cdots \text{식(2)}$$

(σ_0 : t=0 일때의 응력, t: 시간, τ : 완화 시간(= η/G))

즉, $d\varepsilon/dt=0$ 이 의미하는 것은 어느 하나의 자유도를 가진 열운동의 격렬함이, 변형에 의해서 어느 평형값에 근접하는 시간의 변화가 $\sigma_0 \exp(-t/\tau)$ 이다. 따라서, 이 응력 σ 은 시간과 함께 감소한다. 이것이 완화로서 정의된다. 구체적으로는, t= τ 일 때의 감소율로서, σ/σ_0 는 1/e (e는 자연대수)로 되고, 응력 σ 가 1/e, 즉 0.3679배로 될 때까지의 시간을 나타내는 것으로 되어, 완화의 속도를 나타낼 수 있다.

일반적으로 토너 전체로서 정착 시의 응력 완화는 토너 내부에서의 다양한 작은 유동 변형에 의한 완화의 총합이다. 실제의 토너 내부는 균질하지 않고, 복합체이기 때문에, 이 완화가 중요해진다. 또한 상기 완화는 일반적으로 다요소 모델로 표시되지만, 이때의 응력과 변형(strain)의 관계는 하기 식(3)으로 표시된다.

$$\sigma/\varepsilon_0 = G(t) = \sum G_i \exp(-t/\tau_i) \cdots \text{식(3)}$$

이 G(t)가 완화 탄성률로서, 토너 변형의 각 미소 시간 마다의 탄성률을 나타내고, 이것은 시간에 따라서 변화한다. 따라서, 동일한 토너라도, 그것을 급격히 변형시키면 탄성률, 그리고 천천히 변형시키면 점성을 나타내고, 그 중간 영역에서는 점탄성을 나타낸다. 이 변형에 필요한 시간을 타임 스케일(관측 시간)으로서 정의하지만, 토너의 역학적인 성질은 이것에 의해서 영향을 받는다.

또한, 완화 시간 τ 가 작은 경우에는 G가 커지고, 어떤 시간 t에서는, 각각의 τ 에 따라 완화하기 때문에, 변형 시간 대신에 완화 시간을 적용하면 G(t)는 식(4)으로 표시된다.

$$G(t) = \int G(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau \cdots \text{식(4)}$$

이 식에서의 G(τ)를 완화 스펙트럼이라 칭하는 것이 일반적이다.

또한, 일반적으로 토너는 주로 고분자 재료로 이루어지기 때문에, 이 완화 스펙트럼은 쐐기형(wedge) 부분과 상자형의 부분으로 이루어지고, 그 쐐기형의 부분에서는 고분자의 측쇄의 완화가 나타나고, 쐐기형의 내부에서는 주로 세그먼트의 마이크로브라운 운동에 의한 유동 완화가 나타나고, 상자형 부분에서는 세그먼트의 매크로브라운 운동에 의한 유동의 완화가 나타남이 알려져 있다. 즉, 운동하는 부분의 크기가 커짐에 따라, 완화 시간은 길어지고, 또한 이것이 기여하는 탄성률이 저하하고, 반대로 운동하는 부분이 작아지면 관여하는 탄성률은 커진다.

후술하는 바와 같이, 토너의 일정 온도에서의 저장 탄성률의 주파수 분산 특성을 측정하여, 이것으로부터 상기 완화 스펙트럼을 구한 경우에, 상기 췌기형 부분(탄성 지배 영역)과 상자형 부분(점성 지배 영역)의 사이에 완화 탄성률 H의 극소값이 존재하므로, 이 극소값의 완화 탄성률 H의 값과, 극소값을 나타내는 완화 시간 λ 을 일정 범위로 함으로써, 정착 시의 토너의 탄성과 점성의 밸런스, 변형에 대한 응력 완화의 시간을 제어할 수 있다.

본 발명자 등은, 상기와 같이, 정착 후의 화상의 힘을 저감시킬 수 있는 완화 탄성률 H의 극소값의 범위 및 이것에 대응하는 완화 시간 λ 의 범위를 알아냄과 동시에, 이들의 특성을 만족할 수 있는 토너의 구조 제어를 행하여, 본 발명을 완성시켰다.

상술한 바와 같이, 본 발명에서는, 완화 스펙트럼에서의 완화 탄성률 H의 극소값은 10~900Pa/cm²의 범위에 있고, 또한, 그 극소값에 대응하는 완화 시간 λ 이 10~10,000초의 범위에 있는 것이 필요하다.

완화 탄성률 H의 극소값이 10Pa/cm²보다 작으면, 토너의 결착 수지내의 불균일성이 커서, 변형의 응답성이 저하하기 때문에, 콜드 오프셋(저온 오프셋)에 대한 프로세스 스피드 의존성에 대해 효과를 갖지만, 얇은 종이를 사용한 양면 프린트 시의 용지의 힘이 커지고, 또한 정착 강도도 저하하는 경향이 있다. 또한, 완화 탄성률 H의 극소값이 900Pa/cm²보다도 크면, 정착된 토너의 응력 완화에 의한 수축이 커져서, 특히 프로세스 스피드가 300mm/초를 넘어 용지로 얇은 종이를 사용한 경우에, 정착 강도나 힘은 문제없지만, 콜드 오프셋이 발생하기 쉬워지는 경우가 있다.

이 토너의 특성값의 양립을 위해서는, 상술한 극소값에 대응하는 완화 시간 λ 을 조정함으로써, 문제를 해결할 수 있다. 극소값에 대응하는 완화 시간 λ 이 작으면 화상의 힘, 정착 강도를 향상시키고, 또한 완화 시간 λ 이 크면, 콜드 오프셋에 대한 프로세스 스피드 의존성을 저하시킬 수 있다. 완화 시간 λ 이 1초보다도 짧은 경우는, 상술한 바와 같이 콜드 오프셋에 대한 프로세스 스피드 의존성이 커지고, 또한 10,000초보다도 긴 경우는, 반대로 화상 수축에 수반하는 힘이 커져서, 토너 결착 수지내의 불균일성이 증대하기 때문에, 정착 화상의 강도가 얻어지지 않게 된다.

상기 완화 탄성률 H의 극소값은 10~900Pa/cm²의 범위가 바람직하고, 50~900 Pa/cm²의 범위가 보다 바람직하다. 또한, 상기 대응하는 완화 시간 λ 은 10~10,000초의 범위가 바람직하고, 10~9,000초의 범위가 보다 바람직하다.

상기 본 발명에서의 완화 스펙트럼은 정현파 진동법에 의한 동적 점탄성 측정에서, 측정 주파수를 0.1~100rad/초의 범위, 측정 변형을 0.02~4.5%의 범위로 하여, 온도 60℃ 및 80℃에서 측정된 주파수 분산 특성으로부터 구해진다.

상기 동적 점탄성의 측정으로는 정현파 진동법에 의한 동적 점탄성 측정의 주파수 분산이 바람직하게 사용된다. 또한, 그 주파수 분산에서는, 토너의 유리 상태로부터의 천이 영역에 있고, 토너의 정착성, 열 보관성의 어느 것에도 영향을 미치지 않는 60℃가 측정 온도로서 바람직하게 사용된다. 또한, 측정 시의 변형은 수지의 강직성에도 의존하지만, 본 발명에서는 0.02~4.5%의 범위로 하였다.

완화 스펙트럼은 상기 60℃, 80℃에서의 저장 탄성률의 주파수 분산 특성으로부터, 잘 알려져 있는 온도 시간 환산 법칙을 사용하여, 중첩 커브(convolution curve)(마스터 커브)를 작성하고, 이것을 상기 완화 탄성과 완화 시간으로 수학적으로 변환함에 의해 구하였다.

이하, 본 발명에서의 완화 스펙트럼을 구하는 방법을 구체적으로 설명한다.

우선, 본 발명에서의 저장 탄성률의 주파수 분산은 이하의 순서에 따라서 실시하였다. 측정 장치로는 ARES System (Texas Instrument Corp.제)를 사용하고, 측정 지그(jig)로 직경 25mm의 평행(parallel) 플레이트를 준비하여, 0점 조정을 한 뒤, 이것에 미리 상온에서 프레스 성형한 두께 2.1~2.3mm로 조정된 정제(錠劑)를 세팅한다. 그 다음에, 측정 지그의 온도를 95℃로 조절하여 5분간 가열하였다. 또한, 두께를 2.0mm로 조정하고, 온도를 60℃까지 1℃/분의 강온 속도로 냉각한다. 항온에 이른 뒤, 주파수 0.1~100rad/초의 범위에서 변형율이 0.02~4.5%로 되도록 조정하고, 그때의 각각의 저장 탄성률을 구하여, 저장 탄성률의 주파수 분산 특성을 얻었다. 또한, 상기 온도를 80℃로 하여, 동일한 측정을 행하였다.

다음에, 얻어진 온도 60℃, 80℃에서의 저장 탄성률의 주파수 특성 커브를, 중첩 원리에 의거하여 중첩 마스터 커브를 작성하였다. 이때, 기준으로서 60℃의 커브를 설정한다. 다음에, 상기 방법에 의해서 완화 스펙트럼으로 변환하였다.

이 완화 스펙트럼은 가로축이 완화 시간 λ , 세로축이 완화 탄성률 H의 관계로서 구해지고, 이 완화 스펙트럼의 저완화 시간부터 고완화 시간에 걸친 완화 탄성률의 저하의 도중에 나타나는 극소점으로부터, 완화 탄성률 H의 극소값, 그것에 대응하는 완화 시간을 구하였다.

또한, 일반적으로, 상기 동적 점탄성에서의 주파수는 속도와 대응함이 알려져 있다. 이것으로부터, 본 발명에서는 또한, 상기 저장 탄성률의 주파수 분산 특성의 제어에 의해, 저온 정착성과 정착성의 프로세스 스피드(정착 속도)에 대한 의존성의 저감을 양립할 수 있음을 알아내었다.

즉, 상기 측정 주파수를 0.1~100rad/초의 범위, 측정 변형을 0.02~4.5%의 범위로 하여, 온도 60℃에서 측정한 주파수 분산 특성에서의 저장 탄성률은 각 프로세스 스피드에서의 유리 상태로부터의 천이 영역의 토너의 경도에 대응하기 때문에, 이 주파수 분산 곡선의 구배 K를 일정 범위로 함에 의해, 저온 정착성과 프로세스 스피드에 대한 의존성의 저감을 최적화할 수 있다.

본 발명에서는 상기 구배 K를 0.12~0.87Pa/cm²·℃의 범위로 하는 것이 바람직하고, 0.15~0.8Pa/cm²·℃의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다. 구배 K가 0.12 Pa/cm²·℃보다 작으면, 정착성의 머신의 프로세스 속도 의존성은 작아지지만, 토너 결합 수지내의 불균일성이 커서 변형의 응답성이 낮아져서, 충분한 정착 강도가 얻어지지 않는 경우가 있다. 또한, 구배 K가 0.87Pa/cm²·℃보다도 크면, 정착성의 머신의 프로세스 의존성이 커지고, 특히 프로세스 스피드가 300 mm/초를 넘는 경우에 토너의 정착 시의 경도가 커지기 때문에, 충분한 정착성이 얻어지지 않아, 콜드 오프셋이 발생하는 경우가 있다.

또한, 상기 구배 K는 상기 60℃에서의 저장 탄성률의 주파수 분산 곡선에서, 주파수 0.1rad/초 및 100rad/초에 대응하는 각각의 저장 탄성률의 변화 구배로서 구해지는 것이다.

따라서, 상기 완화 스펙트럼의 극소값에 관한 조건을 만족하고, 또한 상기 주파수 곡선에서의 구배의 조건을 만족하는 토너는 블로킹성이 뛰어나고, 또한 저온 정착성, 얇은 종이에서의 양면 프린트 시의 용지의 컬링을 작게 할 뿐만 아니라, 정착성의 토너의 속도 의존성도 큰폭으로 저감되는 것이다.

다음에, 본 발명의 정전하상 현상용 토너의 구성에 대해서 설명한다.

본 발명에서의 결합 수지는 결정성 수지 및 적어도 1종류의 비결정성 수지를 함유한다. 또한, 본 발명에서는, 결합 수지라 함은 통상의 토너 입자(모입자)에서 주성분으로 되는 수지를 말하지만, 예를 들면, 후술하는 바와 같은 코어/셸형의 토너 입자에서는 코어 뿐만 아니라 셸도 포함한 수지를 말한다.

본 발명에서의 「결정성 수지」라 함은 시차주사 열량 측정(DSC)에서, 계단상의 흡열량 변화가 아니라, 명확한 흡열 피크를 갖는 것을 말한다.

결정성 수지로는 결정성을 가진 수지이면 특히 제한은 없고, 구체적으로는, 결정성 폴리에스테르 수지, 결정성 비닐계 수지를 들 수 있지만, 정착 시의 종이로의 정착성이나 대전성, 및 바람직한 범위로의 용점 조정의 관점에서, 결정성 폴리에스테르 수지가 바람직하다. 또한, 적당한 용점을 갖는 직쇄 지방족계의 결정성 폴리에스테르 수지가 보다 바람직하다.

상기 결정성 폴리에스테르 수지는 산(디카복실산) 성분과, 알콜(디올) 성분으로 합성되는 것이다. 또한, 본 발명에서는 결정성의 폴리에스테르 주쇄에 대해서, 다른 성분을 50질량% 이하의 비율로 공중합한 공중합체도 결정성 폴리에스테르 수지로 한다.

결정성 폴리에스테르 수지의 제조 방법으로는, 특히 제한은 없고, 산 성분과 알콜 성분을 반응시키는 일반적인 폴리에스테르 중합법으로 제조할 수 있고, 예를 들면, 직접 중축합, 에스테르 교환법 등을 들 수 있고, 모노머의 종류에 따라서 구분하여 사용하여 제조할 수 있다.

결정성 폴리에스테르 수지의 제조는 중합 온도 180~230℃의 사이에서 행할 수 있고, 필요에 따라서 반응계내를 감압으로 하여, 축합 시에 발생하는 물이나 알콜을 제거하면서 반응시킨다. 모노머가 반응 온도 하에서 용해 또는 상용하지 않는 경우는 고비점의 용제를 용해 보조제로서 첨가하여 용해시켜도 좋다. 중축합 반응에서는, 용해 보조 용제를 증류하여 제거하면서 행한다. 공중합 반응에서 상용성이 나쁜 모노머가 존재하는 경우는, 미리 상용성이 나쁜 모노머와, 그 모노머와 중축합 예정의 산 또는 알콜을 축합시킨 다음 주성분과 함께 중축합시키면 좋다.

결정성 폴리에스테르 수지의 제조 시에 사용 가능한 촉매로는 나트륨, 리튬 등의 알칼리 금속 화합물; 마그네슘, 칼슘 등의 알칼리토류 금속 화합물; 아연, 망간, 안티몬, 티탄, 주석, 지르코늄, 게르마늄 등의 금속 화합물; 아인산 화합물, 인산 화합물, 및 아민 화합물 등을 들 수 있다.

구체적으로는, 예를 들면, 아세트산나트륨, 탄산나트륨, 아세트산리튬, 탄산리튬, 아세트산칼슘, 스테아린산칼슘, 아세트산마그네슘, 아세트산아연, 스테아린산아연, 나프텐산아연, 염화아연, 아세트산망간, 나프텐산망간, 티탄테트라에톡시드, 티탄테트라프로폭시드, 티탄테트라이소프로폭시드, 티탄테트라부톡시드, 삼산화안티몬, 트리페닐안티몬, 트리부틸안티몬, 포름산주석, 옥살산주석, 테트라페닐주석, 디부틸주석디클로라이드, 디부틸주석옥시드, 디페닐주석옥시드, 지르코늄 테트라부톡시드, 나프텐산지르코늄, 탄산지르코닐, 아세트산지르코닐, 스테아린산지르코닐, 옥틸산지르코닐, 산화게르마늄, 트리페닐포스파이트, 트리스(2,4-t-부틸페닐)포스파이트, 에틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 트리에틸아민, 트리페닐아민 등의 화합물을 들 수 있다.

한편, 상기 결정성 비닐계 수지로는, 모노머로서, (메타)아크릴산아밀, (메타)아크릴산헥실, (메타)아크릴산헵틸, (메타)아크릴산옥틸, (메타)아크릴산노닐, (메타)아크릴산데실, (메타)아크릴산운데실, (메타)아크릴산트리데실, (메타)아크릴산미리스틸, (메타)아크릴산세틸, (메타)아크릴산스테아릴, (메타)아크릴산올레일, (메타)아크릴산베헤닐 등의 장쇄 알킬, 알케닐의 (메타)아크릴산 에스테르 등을 사용한 비닐계 수지를 들 수 있다. 또한, 상기에서, 「(메타)아크릴」이라는 기재는 「아크릴」 및 「메타크릴」 둘다 포함함을 의미하는 것이다.

본 발명에서의 결정성 수지의 용점으로는 바람직하게는 50~120℃의 범위이고, 보다 바람직하게는 60~110℃의 범위이다. 상기 용점이 50℃보다 낮으면, 토너의 보존성이나 정착 후의 토너 화상의 보존성이 문제로 되는 경우가 있다. 한편 120℃보다 높으면, 종래의 토너에 비해서 충분한 저온 정착이 얻어지지 않는 경우가 있다.

상기 결정성 수지의 용점의 측정에는, 시차주사 열량계(퍼킨엘머사제, DSC-7)를 사용할 수 있다. 이 장치의 검출부의 온도 보정은 인듐과 아연의 용점을 사용하고, 열량의 보정에는 인듐의 용융열을 사용한다. 샘플은 알루미늄제 팬을 사용하고, 대조용으로 빈(空) 팬을 세팅하여, 온도상승 속도 10℃/분으로 실온에서부터 150℃까지 측정을 행했을 때의, ASTM D3418-8에 나타나는 시차주사 열량 측정의 용융 피크 온도로서 구할 수 있다. 또한, 결정성 수지에서는 복수의 용융 피크를 나타내는 경우가 있지만, 본 발명에서는 최대의 피크를 용점으로 간주한다.

본 발명에서의 「비결정성 수지」라 함은 상기 DSC에서 명확한 흡열 피크가 아니라, 계단상의 흡열 변화만을 갖는 것을 말한다.

본 발명에서의 비결정성 수지로는 공지의 수지 재료를 사용할 수 있지만, 비결정성 폴리에스테르 수지가 특히 바람직하다.

상기 비결정성 폴리에스테르 수지라 함은 주로 다가카복실산류와 다가 알콜류의 축중합에 의해 얻어지는 것이다. 본 발명에서의 비결정성 폴리에스테르 수지의 제조에 사용하는 다가 카복실산류로는, 예를 들면, 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 1,5-나프탈렌디카복실산, 2,6-나프탈렌디카복실산, 디펜산 등의 방향족 디카복실산, p-옥시벤조산, p-(히드록시에톡시)벤조산 등의 방향족 옥시카복실산, 숙신산, 알킬숙신산, 알케닐숙신산, 아디핀산, 아제라인산, 세바신산, 도데칸디카복실산 등의 지방족 디카복실산, 푸말산, 말레인산, 이타콘산, 메사콘산, 시트라콘산, 헥사히드로프탈산, 테트라히드로프탈산, 다이머산, 트리머산, 수첨 다이머산, 시클로헥산디카복실산, 시클로헥센디카복실산 등의 불포화 지방족 및 지환족 디카복실산 등을, 또한 다가카복실산으로는, 상기 외에 트리멜리트산, 트리메신산, 피로멜리트산 등의 3가 이상의 다가 카복실산 등을 사용할 수 있다.

본 발명에서는 5몰% 이상의 시클로헥산디카복실산을 함유하는 다가 카복실산류를 사용하는 것이 바람직하고, 더욱이, 시클로헥산디카복실산의 사용량은 다가 카복실산 중 10~70몰%의 범위가 바람직하고, 15~50몰%의 범위가 더 바람직하고, 20~40몰%의 범위의 사용이 특히 바람직하다. 또한, 시클로헥산디카복실산으로는 1,4-시클로헥산디카복실산, 1,3-시클로헥산디카복실산, 1,2-시클로헥산디카복실산의 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 또한 시클로헥산 환의 수소의 일부를 알킬기 등으로 치환한 것을 조합해도 좋다. 시클로헥산디카복실산의 함유량이 상기 범위에 미치지 못하면 정착 특성이 발휘되지 않고, 또한 많으면 수지의 단가가 올라가, 비용상 문제로 되는 경우가 있다.

비결정성 폴리에스테르 수지의 제조에 사용하는 다가 알콜류로서는 지방족 다가 알콜류, 지환족 다가 알콜류, 방향족 다가 알콜류 등을 예시할 수 있다. 지방족 다가 알콜류로는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 2,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 디메틸올헵탄, 2,2,4-

트리메틸-1,3-헨탄디올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, ε-카프로락톤 등의 락톤류를 개환 중합하여 얻어지는 락톤계 폴리에스테르 폴리올 등의 지방족 디올류, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 글리세린, 펜타에리트리톨 등의 트리올 및 테트라올류 등을 예시할 수 있다.

상기 지환족 다가 알콜류로는 1,4-시클로hex산디올, 1,4-시클로hex산디메탄올, 스피로글리콜, 수소화 비스페놀 A, 수소화 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가물 및 프로필렌 옥사이드 부가물, 트리스클로테칸디올, 트리스클로테칸디메탄올, 다이머디올, 수첨 다이머디올 등을 예시할 수 있다.

상기 방향족 다가 알콜류로는 파라크실렌글리콜, 메타크실렌글리콜, 오르토크실렌글리콜, 1,4-페닐렌글리콜, 1,4-페닐렌글리콜의 에틸렌옥사이드 부가물, 비스페놀 A, 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가물 및 프로필렌 옥사이드 부가물 등을 들 수 있다.

또한, 토너 대전 특성의 환경 안정성을 개선할 목적으로, 폴리에스테르 수지 말단의 극성기를 봉쇄하여, 단관능 단량체가 폴리에스테르 수지에 도입되는 경우가 있다. 그 단관능 단량체로는 벤조산, 클로로벤조산, 브로모벤조산, 파라히드록시벤조산, 술폰벤조산모노암모늄염, 술폰벤조산모노나트륨염, 시클로hex실아미노카보닐벤조산, n-도데실아미노카보닐벤조산, tert-부틸벤조산, 나프탈렌카복실산, 4-메틸벤조산, 3-메틸벤조산, 살리실산, 티오살리실산, 페닐아세트산, 아세트산, 프로피온산, 부틸산, 이소부틸산, 옥탄카복실산, 라우릴산, 스테아릴산, 및 이들의 저급 알킬 에스테르, 등의 모노카복실산류, 또는 지방족 알콜, 방향족 알콜, 지환족 알콜 등의 모노알콜을 사용할 수 있다.

또한, 상기 공지의 비결정성 수지로는 스티렌-아크릴계 수지도 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 스티렌, 파라클로로스티렌, α-메틸스티렌 등의 스티렌류; 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 라우릴, 아크릴산 2-에틸hex실, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 n-프로필, 메타크릴산 라우릴, 메타크릴산 2-에틸hex실 등의 비닐기를 갖는 에스테르류; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴류 등의 비닐니트릴류; 비닐메틸에테르, 비닐이소부틸에테르 등의 비닐에테르류; 비닐메틸케톤, 비닐에틸케톤, 비닐이소프로페닐케톤 등의 비닐케톤류; 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔 등의 폴리올레핀류; 등의 단량체의 중합체, 이들을 2종 이상 조합하여 얻어지는 공중합체 또는 이들의 혼합물을 들 수 있고, 또한 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리아미드 수지, 셀룰로오스 수지, 폴리에테르 수지 등, 비(非)비닐 축합계 수지, 또는 이들과 상기 비닐계 수지의 혼합물이나 이들의 공존 하에 비닐계 단량체를 중합할 때에 얻어지는 그라프트 중합체 등도 사용할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 비결정성 수지의 유리 전이점은 40℃ 이상인 것이 필수이고, 45℃ 이상인 것이 바람직하고, 50℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 50℃ 이상 90℃ 미만인 것이 더욱 바람직하다. 유리 전이점이 40℃보다 낮으면, 취급 중 또는 보존 중에 토너가 응집하는 경향이 보여, 보존 안정성에 문제가 생기는 경우가 있고, 또한 토너의 수축이 커지게 되어 양면프린트 시의 용지의 휨이 커진다. 또한, 90℃ 이상인 경우는 정착성을 저하시켜, 바람직하지 않다.

또한, 본 발명에 사용되는 비결정성 수지의 연화점은 60~90℃의 범위인 것이 바람직하다. 수지의 연화 온도를 이것보다 낮게 억제한 토너에서는, 취급 중 또는 보존 중에 응집하는 경향이 보여, 특히 장시간의 보존에서, 유동성이 크게 악화되는 경우가 있다. 연화점이 이것보다 높은 경우에는 정착성에 지장을 초래한다. 또한 정착 롤을 고온으로 가열할 필요가 생기기 때문에, 정착 롤의 재질, 및 복사되는 기재의 재질이 제한된다.

또한, 여기서 말하는 연화점이라 함은 플로우 테스트(Shimadzu Corporation제, CFT-500)를 사용하여, 직경 1mm, 두께 1mm의 노즐에 의해, 하중 10kgf(98N)에서 측정된 용융 점도 10⁴Pa·s(10⁵poise)에서의 온도를 말한다.

본 발명에서는 결착 수지로서 상기 결정성 수지 및 적어도 1종류의 상기 비결정성 수지를 함유하는 것이 필요하다. 따라서, 토너 입자의 제조에서, 결정성 수지와 비결정성 수지를 동시에 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기와 같이 본 발명에서의 결착 수지라 함은 코어/셸 구조에서의 셸도 포함한 것도 의미하기 때문에, 예를 들면 코어로서 결정성 수지, 셸로서 비결정성 수지를 사용한 구성이어도 좋다.

여기서 상기 결정성 수지는 상기 결착 수지를 구성하는 성분 중, 5~70질량%의 범위로 함유하는 것이 바람직하고, 10~50질량%의 범위로 함유하는 것이 보다 바람직하다. 결정성 수지의 비율이 70질량%를 넘으면, 양호한 정착 특성은 얻어지고 정착성의 프로세스 속도 의존성은 확실히 저감되지만, 결정성 수지의 특성이 지배적으로 되기 때문에, 정착 화상 중의 상분리 구조가 불균일하게 되어, 정착 화상의 강도, 특히 굽힘 강도가 저하하여, 상처가 나기 쉬워진다는 문제를 나타내는 경우가 있다.

한편, 결정성 수지의 비율이 5질량% 미만에서는, 결정성 수지 유래의 샤프 멜트성이 얻어지지 않고, 단순히 가소가 발생하는 경우가 있어, 양호한 저온 정착성을 확보하면서, 내토너 블로킹성, 화상 보존성을 유지할 수 없는 경우가 있다. 또한, 상기 토너의 저장 탄성률의 주파수 의존성, 즉 정착 속도 의존성이 커지게 되어, 정착 스피드가 큰 경우 정착성이 악화하는 경우가 있다.

결정성 수지와 비결정성 수지의 비율(결정성/비결정성)은 질량비로 5/95~70/30의 범위가 상기 동적 점탄성 특성을 만족하기 때문에 바람직하고, 특히 바람직하게는 10/90~50/50의 범위이다.

본 발명의 토너에 사용되는 이형제로는 ASTM D3418-8에 의거하여 측정된 주극대 흡열 피크의 피크 온도가 50~110℃의 범위내에 있는 물질이 바람직하다. 피크 온도가 50℃미만이면 정착시에 오프셋을 일으키기 쉬워지는 경우가 있다. 또한, 110℃를 넘으면 이형제의 점도가 높아져서, 정착 온도가 높아질 뿐만 아니라, 오일리스 정착 시의 이형제 용출성이 저하하여 박리성을 손상하는 경우가 있다.

또한, 상기 주극대 흡열 피크의 피크 온도는 이형제에 대해서 상기 파킨엘마사제의 DSC-7를 사용한 동일한 DSC 측정을 행하여, 측정된 1개 이상의 흡열 피크 중의 최대 피크의 피크 위치 온도로서 구한 것이다.

이형제의 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐 등의 저분자량 폴리올레핀류; 가열에 의해 연화점을 갖는 실리콘류; 올레인산아미드, 엘카산아미드, 리시놀산아미드, 스테아린산아미드 등과 같은 지방산 아미드류; 카루나우바 왁스, 라이스 왁스, 캔데틸라 왁스, 목랍, 호호바유 등과 같은 식물계 왁스; 밀랍과 같은 동물계 왁스; 몬탄 왁스, 오조케라이트, 세레신, 파라핀 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스, 핏셔 트롭슈 왁스 등과 같은 광물 또는 석유계 왁스 등을 들 수 있고, 또한 그들의 변성물도 사용할 수 있다.

이형제의 첨가량으로는 결착 수지 100질량부에 대해 5~25질량부의 범위가 바람직하고, 7~20질량부의 범위임이 보다 바람직하다.

본 발명의 토너에서의 착색제로는, 공지의 것을 사용할 수 있다.

예를 들면, 흑색 안료로는 카본 블랙, 산화구리, 이산화 망간, 아닐린 블랙, 활성탄, 비자성 페라이트, 마그네타이트 등을 들 수 있다.

황색 안료로는, 예를 들면, 아연황(亞鉛黃), 황색 산화철, 카드뮴 옐로우, 크롬 옐로우, 한자 옐로우, 한자 옐로우 10G, 벤지딘 옐로우 G, 벤지딘 옐로우 GR, 트렌옐로우, 퀴놀린 옐로우, 퍼머넌트 옐로우 NCG 등을 들 수 있다.

등색(橙色) 안료로는 적색 황연, 몰리브덴 오렌지, 퍼머넌트 오렌지 GTR, 피라졸론 오렌지, 발칸 오렌지, 벤지딘 오렌지 G, 인단트렌 브릴리언트 오렌지 RK, 인단트렌 브릴리언트 오렌지 GK 등을 들 수 있다.

적색 안료로는 적색산화철, 카드뮴 레드, 연단(鉛丹), 황화수은, 왓칭 레드(Watching red), 퍼머넌트 레드 4R, 리틀 레드, 브릴리언트 카민 3B, 브릴리언트 카민 6B, 듀퐁 오일 레드, 피라졸론 레드, 로다민 B 레이크, 레이크 레드 C, 로즈벤갈, 예 옥신 레드, 알리잘린 레이크 등을 들 수 있다.

청색 안료로는 감청, 코발트 블루, 알칼리 블루 레이크, 빅토리아 블루 레이크, 패스트 스카이 블루, 인단트렌 블루 BC, 아닐린 블루, 울트라마린 블루, 칼코일 블루, 메틸렌블루 클로라이드, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 말라카이트 그린 옥살레이트 등을 들 수 있다.

자색(紫色) 안료로는 망간 퍼플, 퍼스트 바이올렛 B, 메틸 바이올렛 레이크 등을 들 수 있다.

녹색 안료로는 산화 크롬, 크롬 그린, 피그먼트 그린, 말라카이트 그린 레이크,파이널 옐로우 그린 G 등을 들 수 있다.

백색 안료로는 아연화(華), 산화 티탄, 안티몬 화이트, 황화 아연 등을 들 수 있다.

체질 안료로는 바라이트분(粉), 탄산 바륨, 클레이, 실리카, 화이트 카본, 탈크, 알루미나 화이트 등을 들 수 있다.

또한, 염료로는 염기성, 산성, 분산, 직접 염료 등의 각종 염료, 예를 들면, 니그로신 등을 들 수 있다. 또한, 이들을 혼합한 것, 또는 고용체(固溶體)의 상태로도 사용할 수 있다.

상기 착색제는 색상, 채도, 명도, 내후성, OHP 투과성, 토너 중에서의 분산성의 관점에서 선택된다. 그 착색제의 첨가량은 결착 수지 100 질량부에 대해서 1~20질량부의 범위로 첨가된다. 또한, 흑색 착색제로 자성체를 사용한 경우는, 다른 착색제와는 달리, 30~100질량부 첨가된다.

또한, 토너를 자성으로 사용하는 경우는, 자성분(磁性粉)을 함유시켜도 좋다. 이러한 자성분으로는 자장 중에서 자화되는 물질이 사용되고 철, 코발트, 니켈과 같은 강자성의 분말, 또는 페라이트, 마그네타이트 등 화합물이다. 특히, 수(水)층 중에서 토너 입자를 얻는 경우에는, 자성체의 수(水)층 이행성이나 용해성, 산화성에 주의를 기울일 필요가 있고, 바람직하게는 표면 개질, 예를 들면 소수화 처리 등을 행해 둬야 바람직하다.

본 발명에서는, 대전성의 보다 향상 안정화를 위해 대전 제어제를 사용할 수 있다. 대전 제어제로는 4급 암모늄 염화합물, 니그로신계 화합물, 알루미늄, 철, 크롬 등의 착체로 되는 염료나 트리페닐메탄계 안료 등 통상 사용되는 각종 대전제어제를 사용할 수 있지만, 후술하는 유화 중합법에서의 응집이나 합일 시의 안전성에 영향을 미치는 이온 강도의 제어와 폐수 오염 감소의 관점에서 물에 용해하기 어려운 재료가 적합하다.

또한, 본 발명에서는 대전성의 안정이나 유동성 향상을 위해서, 토너 입자 표면에 무기 미립자를 첨가할 수 있다. 첨가하는 무기 미립자의 예로는, 예를 들면, 실리카, 알루미늄, 산화티탄, 티탄산바륨, 티탄산마그네슘, 티탄산칼슘, 티탄산스트론튬, 산화아연, 규사, 클레이, 운모, 규회석, 규조토, 염화세륨, 적색산화철, 산화크롬, 산화세륨, 삼산화안티몬, 산화마그네슘, 산화지르코늄, 탄화규소, 질화규소 등의 미립자를 들 수 있다. 이들 중에서도, 실리카 미립자가 바람직하고, 소수화 처리된 실리카 미립자가 특히 바람직하다.

상기 무기 미립자의 평균 1차 입경(수평균 입경)으로는 1~1,000nm의 범위가 바람직하고, 그 첨가량(외첨)으로는 토너 입자 100질량부에 대해서, 0.01~20질량부의 범위가 바람직하다.

또한, 후술하는 습식법에서 토너 입자를 처리하는 경우에는, 외첨제로서 사용하는 것을 이온성 계면활성제나 고분자 산, 고분자 염기로 분산함에 의해 사용할 수 있다.

또한, 토너 입자 표면에는 비닐계 수지, 폴리에스테르, 실리콘, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리불화비닐리덴 등의 수지 미립자를 건조 상태에서 전단을 걸어 표면에 첨가하여, 유동성 조제나 클리닝 조제로서 사용할 수도 있다.

본 발명의 정전하상 현상용 토너는 투과형 전자현미경(TEM) 관찰에 의한 단면 관찰에서, 토너 전체가 코어/셸 구조를 가지고 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기와 같이 본 발명에서의 토너 입자는 결착 수지로서 결정성 수지를 함유하고 있기 때문에, 비결정성 수지에 의해 셸을 형성하여 내부의 결정성 수지의 노출이나 이것에 수반하는 토너의 유동성, 대전성의 저하를 방지하는 것이 바람직하다.

따라서, 코어/셸 구조가 관찰되지 않는 경우, 정착성은 양호해지지만, 결정성 수지나 이형제, 색제의 노출에 의해 대전성, 분체 특성을 손상하는 경우가 있다.

상기에서, 토너 전체가 코어/셸 구조를 가지고 있다 함은 토너 단면의 관찰 사진에서, 코어(내부 모입자)의 주위에, 두께가 0.1~0.8 μ m 정도의 셸(외각)이 코어를 80% 이상 덮도록 형성되어 있는 것을 말한다.

또한, 상기 TEM 관찰은 이하 같이 하여 행하였다.

우선, 토너의 랩핑(wrapping) 처리로서, 비스페놀 A형 액상 에폭시 수지(Asahi Chemical Industry Co., Ltd.제) 7g과, 경화제인 ZENAMID 250(Henkel Japan Ltd.제) 3g을 마일드하게 혼합, 제조한 뒤, 토너를 1g 혼합하고 방치하여 고화시켜, 절삭용 샘플을 제조하였다. 그 다음에, 이것을 다이아몬드 나이프(형태번호:Type Cryo, DIATOME사제)를 부착한 절삭장치 LEICA 울트라마이크로톰(형태번호: ULTRACUT UCT, Hitachi High Technologies Corp.제)를 사용하여, -100 $^{\circ}$ C 하에서 랩핑한 절삭용 샘플을 절삭하여, 관찰용 샘플을 제조하였다.

또한, 그 관찰용 샘플을 4산화루테늄(Soekawa Chemical Co., Ltd.제) 분위기하인 데시케이터 내에 방치하여, 염색하였다. 염색의 정도 판단은 동시에 방치한 테이프의 염색 상태로부터 육안으로 판단하였다. 이 염색한 샘플을 사용하여, 투과 전자 검출기를 구비한 고분해능 전해 방출형 주사 전자현미경(S-4800, Hitachi High Technologies Corp.제)에 의해 토너의 단면을 관찰하였다. 또한, 이 때의 관찰 배율은 5,000배, 10,000배로 하였다.

또한, 상기 TEM 관찰에서는, 토너 내부에 비결정성 수지의 바다(海) 구조 중에 결정성 수지 결정 및 이형제 결정이 섬(島) 구조로서 공존하고, 그 결정성 수지 결정의 형상이 괴상이며, 또한 상기 이형제 결정의 장변 길이가 0.5~1.5 μm 의 범위인 것이 바람직하다.

상기에서, 「비결정성 수지의 바다 구조 중에 결정성 수지 결정 및 이형제 결정이 섬 구조로서 공존함」이라 함은 비결정성 수지의 바다 구조 중에, 적어도 결정성 수지에 의거하는 결정(결정성 수지 결정)의 섬 구조와, 이형제에 의거하는 결정(이형제 결정)의 섬 구조가 별개로 관찰되는 것을 말한다.

또한, 상기 「괴상」이라 함은 결정성 수지 결정에서의 단변 길이와 장변 길이의 어스펙트(aspect)비(단변/장변)가 0.6~1.0의 범위에 있는 것을 말한다. 또한, 후술하는 「막대상」이라 함은 상기 어스펙트비가 0.05~0.3의 범위에 있는 것을 말한다. 또한, 「괴상입」이라 함은 관찰되는 결정성 수지 결정의 10% 이상이 괴상인 것을 말한다.

결정성 수지 결정이 괴상이면, 정착 가열시에 수반하는 토너의 연화·용융 시에, 용융한 결정성 수지의 용출 지향성이 양호해지고, 정착 화상 표면으로의 용출성이 향상하기 때문에 바람직하다.

또한, 상기 결정성 수지 결정의 사이즈(장변 길이)는 0.5~1.5 μm 의 범위인 것이 바람직하다. 사이즈가 0.5 μm 미만에서는 비결정성 수지와 상용만이 발생하여 확실히 저온 정착성은 양호해지지만, 결착 수지의 겔보기 Tg가 저하하여, 분체 특성, 화상 보관성이 저하하는 경우가 있다. 한편, 1.5 μm 를 넘으면, 확실히 완전한 일정 온도에서의 오일리스 박리에는 유리하지만, 전자 사진의 정착 프로세스와 같이 큰 온도 분포를 갖는 시스템에서는 용융성에 일정한 편차를 갖게 할 필요가 있어, 이것에 대응할 수 없는 경우가 있다.

또한, 상술한 박리성 유지에 필요한 이형제 결정의 토너 중에서의 사이즈(장변 길이)도 중요하며, 0.5~1.5 μm 의 범위인 것이 바람직하다. 0.5 μm 미만에서는, 정착 시의 용융 시에 균일한 블리드(bleed)성이 얻어지기 어려운 경우가 있다. 또한, 1.5 μm 를 넘으면, 정착 시에 미용융 부분이 생겨, 정착 화상의 굴곡 내성을 손상하여, 화상 결손이 생길 뿐만 아니라, OHP를 출력했을 때의 투명성을 손상하는 경우도 있어, 바람직하지 않다.

또한, 토너 단면의 투과형 전자현미경 관찰에서, 그 토너의 내부에 존재하는 이형제 결정의 형상이 막대상 및 괴상인 것이 바람직하다.

즉, 토너 중의 이형제 결정의 형태가 막대상 또는 괴상의 어느 하나만이면, 가열 정착 시의 용융 시간이 균일하게 되어, 확실히 완전히 일정 온도에서의 오일리스 정착의 박리에는 유리하지만, 전자 사진의 정착 프로세스와 같은 큰 온도 분포를 가진 시스템에서는 용융성에 일정한 편차를 갖게 하는 것이 필요하다. 따라서, 용융성에 차이가 생기는 막대상과 괴상의 결정의 공존이 오일리스 정착의 박리 안정화를 위해 중요해진다.

또한, 본 발명에서의 상기 장변 길이라 함은 결정성 수지 결정이나 이형제 결정의 크기를 투과형 전자현미경(TEM) 관찰의 사진으로 측정했을 때의 최대 길이이고, 또한 토너 100개에 대해서 이 길이를 측정했을 때의 평균값을 말한다.

여기서, 일반적으로 이형제를 구성하는 결정성 고분자는 통상 그 상태, 즉 분자쇄의 운동 상태로부터 온도가 올라감에 따라서, 유리 영역, 천이 영역, 고무상태 영역, 유동 영역으로 상변화한다. 이들 상태 변화 중에서, 유리 영역은 유리 전이 온도(Tg) 이하의 온도이고, 고분자의 주쇄의 운동이 동결되어 있는 상태이지만, 온도가 상승하면 분자의 운동이 커져, 결정 용융이 발생한다. 이 온도를 융점으로 한다. 그러나, 용융한 후에도, 그 분자량이나 분자 구조에 따라서 점도는 변화하기 때문에, 융점과 함께 이 특성도 이형제의 특성을 알기 위한 중요한 인자이다.

또한, 상기 이형제의 점도는 오일리스 토너의 전자 사진에서의 정착 공정에서의 박리성에 크게 영향을 미친다. 즉, 정착 공정에서 가열 용융시킬 때, 토너 중에 존재하는 이형제가 용융하여, 용출함에 의해서 정착 부재와 토너 정착층의 사이에 이형제 피막 등을 형성하여, 정착 부재와 용지의 박리성을 확보하는 것이지만, 이형제의 용융 점도는 상기 용출 특성에 영향

을 미치므로 매우 중요하다. 또한, 상기 이형재가 용융할 때의 바인더 수지의 점탄성과의 밸런스로도 중요하다. 즉, 결합 수지의 점도(점탄성)도 온도의 상승에 따라 변화하여, 보다 온도가 높을수록 점조한 성질을 나타내므로, 이형재 점도와 결합 수지 점도의 밸런스를 이루는 것이 중요하다.

또한 본 발명에서는 주사형 전자 현미경(SEM)상으로부터 관찰되는 토너 표면에서, 200nm 이하의 세공이 관찰되고, 세공의 토너 표면적에서 점하는 비율이 20% 미만인 것이 바람직하다. 그 세공의 크기가 200nm를 넘으면, 외첨가제를 부여한 경우의 로스가 커서, 대전성·유동성을 손상하는 경우가 있다. 또한, 그 비율이 20%를 넘으면, 외첨가제의 부착 불균형이 발생하여, 대전성을 손상하기 때문에 바람직하지 않다.

또한, 상기 SEM 관찰에서는 주사형 전자 현미경(S-4800, Hitachi High Technologies Co., Ltd.제)을 사용하였다.

본 발명의 토너의 체적 평균 입경은 3~9 μ m의 범위인 것이 바람직하고, 3~8 μ m의 범위인 것이 보다 바람직하다. 토너 입자의 체적 평균 입경이 9 μ m를 넘으면, 조대 입자의 비율이 높아져서, 정착 공정을 거쳐서 얻어지는 화상의 세션이나 미소 도트의 재현성, 및 계조성이 저하한다. 한편, 토너 입자의 체적 평균 입경이 3 μ m 미만으로 되면, 토너의 분체 유동성, 현상성, 또는 전사성이 악화하고, 상담지체 표면에 잔류하는 토너의 클리닝성이 저하하는 등, 분체 특성 저하에 수반하는 다른 공정에서의 각종 결함이 생긴다.

또한, 본 발명에 사용하는 토너 입자의 입경 분포 지표로는 체적 평균 입도 분포 지표 GSDv가 1.30 이하인 것이 바람직하고, 수평균 입도 분포 지표 GSDp와의 비 GSDv/GSDp가 0.95 이상인 것이 보다 바람직하다. 체적 평균 입도 분포 지표 GSDv가 1.30을 넘으면 해상성이 저하하고, 체적 평균 입도 분포 지표 GSDv와 수평균 입도 분포 지표 GSDp와 비 GSDv/GSDp가 0.95 미만인 경우, 대전성의 저하를 발생시키는 경우가 있고 동시에 비산하여, 흐림 등의 화상 결함의 원인으로도 될 수 있다.

또한, 상기 체적 평균 입경, 입도 분포 지표의 값은 다음과 같이 하여 측정하여 산출하였다. 우선, 측정기로서 콜터 카운터 TAI(Beckman Coulter Co., Ltd.제)를 사용하여 측정한 토너의 입도 분포를 분할한 입도 범위(채널)에 대해서, 개개의 토너 입자의 체적, 수에 대해서 소경측으로부터 누적 분포를 그려, 누적 16%로 되는 입경을, 체적 평균 입경 D16v, 수평균 입경 D16p로 정의하고, 누적 50%로 되는 입경을, 체적 평균 입경 D50v(이 값을 체적 평균 입경이라 함), 수평균 입경 D50p로 정의한다. 마찬가지로, 누적 84%로 되는 입경을, 체적 평균 입경 D84v, 수평균 입경 D84p로 정의한다. 이들을 사용하여, 체적 평균 입도 분포 지표 GSDv는 (D84v/D16v)^{1/2}로서 정의되고, 수평균 입도 분포 지표 GSDp는 (D84p/D16p)로서 정의 된다.

또한, 본 발명에서의 토너의 형상 계수 SF1은 110~140의 범위인 것이 바람직하다.

형상 계수 SF1를 110~140의 범위로 함으로써, 상기 코어/셸 구조에서 셸의 피복율을 높게 함이 용이해진다.

여기서 상기 형상 계수 SF1는 하기 식(5)에 의해 구해진다.

$$SF1=(ML^2/A)\times(\pi/4)\times 100 \dots \text{식(5)}$$

상기 식(5) 중, ML는 토너 입자의 절대 최대길이, A는 토너 입자의 투영 면적을 각각 나타낸다.

상기 SF1는 주로 현미경 화상 또는 주사 전자현미경(SEM) 화상을 화상 해석 장치를 사용하여 해석함에 의해서 수치화되고, 예를 들면, 이하와 같이 하여 산출할 수 있다. 즉, 슬라이드 글라스 표면에 살포한 토너의 광학 현미경상을 비디오 카메라를 통해서 루젝스 화상 해석 장치에 취입하여, 100개 이상의 토너 입자의 최대 길이와 투영 면적을 구하고, 상기 식(5)에 의해서 계산하여, 그 평균값을 구함에 의해 얻어진다.

본 발명에서의 토너 입자는 혼련 분쇄법, 현탁 중합법, 용해 현탁법, 및 유화 응집 합일법 등 어느 방법으로도 제조할 수 있지만, 특히, 유화 중합 응집 합일법이 입도 분포가 샤프하고, 또한 토너 형상의 제어성, 토너 표면성(코어/셸 구조)의 제어성 등이 용이하기 때문에, 상기의 요구를 만족하는 제조 방법으로서 바람직하다.

본 발명의 정전하상 현상용 토너를 상기 유화 중합 응집법에 의해 제조하는 방법에 대해서는 후술한다.

한편, 혼련 분쇄법으로 본 발명에서의 토너 입자를 얻는 경우는, 우선, 후기하는 유화 중합 응집법에서 예를 든 수지(결착 수지), 착색제, 이형제 등을 나우터 믹서, 헨셀 믹서 등의 혼합기로 혼합한 뒤, 엑스트루더와 같은 1축 또는 2축의 압출기로 혼련한다. 이것을 압연, 냉각한 뒤, I식 밀, KTM, 제트 밀 등으로 대표되는 기계식 또는 기류식 분쇄기로 미분쇄를 행한 후, 엘보 제트 등의 코안다(Coanda) 효과를 사용한 분급기나, 터보 크래쉬파이어(Turbo-classifier) 및 아큐컷(AccuCut)과 같은 기류 분급기를 사용하여 분급을 행한다. 또한, 제조한 토너 입자 표면에 수지 미립자 등을 건식으로 도포하는 등의 처리를 행해도 좋다.

본 발명의 정전하상 현상용 토너의 대전량에 대해서는, 절대값으로 20~40 μ C/g의 범위가 바람직하고, 20~35 μ C/g의 범위가 보다 바람직하다. 상기 대전량이 20 μ C/g 미만이면 배경 오염(흐림)이 발생하기 쉬워지고, 40 μ C/g를 넘으면 화상 농도가 저하하기 쉬워진다. 또한, 상기 정전하상 현상용 토너의 여름철(고온다습)의 대전량과 겨울철(저온저습)의 대전량의 비율로는 0.5~1.5의 범위가 바람직하고, 0.7~1.3의 범위가 보다 바람직하다. 상기 비율이 이들 범위 밖에 있으면 대전성의 환경 의존성이 강하여, 대전의 안정성이 나빠져 실용상 바람직하지 않다.

이상 설명한 각 토너의 특성을 만족함으로써, 저온 정착이 가능하고, 저속으로부터 고속 프로세스에서도, 오일리스 정착에서 정착 시트로의 정착상 부착성의 편차가 적고, 또한 블로킹성도 뛰어난 정전하상 현상용 토너를 얻을 수 있다.

<정전하상 현상용 토너의 제조 방법>

본 발명의 정전하상 현상용 토너의 제조 방법은, 적어도, 체적 평균 입경이 1 μ m이하인 결정성 수지를 함유하는 수지를 분산시킨 수지 미립자 분산액, 착색제를 분산시킨 착색제 분산액, 및 이형제를 분산시킨 이형제 분산액을 혼합하여, 이것을 알루미늄 이온의 존재 하에 응집 입자로서 형성시키는 응집 공정과, 그 응집 입자의 성장을 정지시킨 뒤, 이것을 가열하여 융합·합일로 하는 융합 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

이러한 유화 응집 합일법이 본 발명의 토너와 같은 기능 분리한 설계를 행할 수 있는 점에서 바람직하다.

구체적으로는, 일반적으로 유화 중합 등에 의해 제조된 수지 미립자를 이온성 계면활성제에 의해서 분산한 수지 미립자 분산액을 사용하여, 이것과 반대 극성 이온성 계면활성제로 분산시킨 착색제 분산액 등을 혼합하여, 헤테로 응집을 일으킨다. 다음에, 이것을 응집시킴에 의해 토너 지름의 응집 입자를 형성한 후, 통상 응집 입자에 함유되는 비결정성 수지의 유리 전이점 이상으로 가열함에 의해 응집체를 융합·합일하여, 세정, 건조하는 방법이다.

본 발명에서는, 결착 수지로서 결정성 수지 및 비결정성 수지를 함유하기 때문에, 수지 미립자로서 결정성 수지 미립자와 비결정성 수지 미립자를 준비한다.

결정성 수지 미립자 분산액은 공지의 전상 유화, 또는 용점 이상으로 가열하여, 기계적 전단력에 의해서 유화시킴에 의해 얻어진다. 이 때, 이온성 계면활성제 등이 첨가되어도 좋다. 또한, 비결정성 수지 미립자는 상기 결정성 수지 미립자의 제조와 같은 방법인 것이 바람직하지만, 스티렌-아크릴계 수지 등의 유화 중합 가능한 경우는, 유화 중합 등에 의해 제조한 수지 미립자를, 이온성 계면활성제 등을 사용하여 용매 중에 분산시킴에 의해 제조한다.

또한, 착색제 분산액은 수지 미립자 분산액의 제조에 사용한 이온성 계면활성제와 반대 극성 이온성 계면활성제를 사용하여, 청색, 적색, 황색 등의 소망한 색의 착색제 입자를 용매 중에 분산시킴에 의해 제조한다. 또한, 이형제 분산액은 이형제를, 수중에 이온성 계면활성제나 고분자 산이나 고분자 염기 등의 고분자 전해질과 함께 분산하여, 용점 이상으로 가열함과 동시에 강한 전단을 걸 수 있는 호모계나 이저나 압력 토출형 분산기에 의해 미립자화함에 의해 제조한다.

본 발명에서의 수지 미립자 분산액의 수지 미립자 입경은 체적 평균 입경으로 1 μ m 이하이고, 바람직하게는 100~300nm의 범위이다. 체적 평균 입경이 1 μ m를 넘으면, 응집 융합하여 얻은 토너 입자의 입도 분포가 넓어지거나, 유리 입자가 발생하여 토너의 성능이나 신뢰성의 저하를 초래한다. 또한, 100nm 미만에서는 토너를 응집 성장시키는데 시간을 필요로 하여 공업적으로는 적합하지 않은 경우가 있고, 300nm를 넘으면, 이형제 및 착색제의 분산이 불균일로 되는 동시에 토너 표면성의 제어가 곤란해지는 경우가 있다.

또한, 수지 미립자 분산액 등의 입경은, 예를 들면 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(LA-700, Horiba, Ltd.제)로 측정할 수 있다.

상기 응집 공정에서는, 서로 혼합된 수지 미립자 분산액, 착색제 분산액, 및 필요에 따라서 이형제 분산액 중의 각 입자가 응집하여 응집 입자를 형성한다. 이 프로세스는 각 분산액을 일괄로 혼합하여, 응집함에 의해 되는 것이어도 좋지만, 이하와 같은 부착 공정을 포함하는 것이어도 좋다.

즉, 응집 공정에서, 초기의 각 극성의 이온성 분산제의 양의 밸런스를 미리 맞춰두고, 예를 들면, 폴리염화알루미늄 등의 무기 금속염의 중합체를 사용하여 이것을 이온적으로 중화하여, 유리 전이점 이하에서 제1 단계의 모체 응집을 형성, 안정화한 뒤, 제2 단계로서 밸런스의 차이를 보충하도록 하는 극성, 양(量)의 분산제로 처리된 수지 미립자 분산액을 첨가하고, 또한 필요에 따라서 모체 또는 추가 입자에 함유되는 수지의 수지 미립자의 유리 전이 온도보다도, 조금 낮은 온도로 가열한 후, 보다 높은 온도로 안정화시켜 부착 입자를 형성한다(부착 공정). 그 다음에, 상기 유리 전이 온도 이상으로 가열함에 의해 응집 형성의 제2 단계에서 첨가한 수지 미립자를 모체 응집 입자의 표면에 부착시킨 채로 합일시킨다. 또한 이 응집의 단계적 조작은 복수회, 반복하여 실시한 것이어도 좋다.

본 발명에서는 상술한 바와 같이 토너의 구조로서 코어/셸 구조인 것이 바람직하고, 이러한 구조의 토너 입자는 상기 부착 공정을 가진 유화 응집 합일법에 의해 바람직하게 제조할 수 있다.

따라서, 이하의 공정을, 부착 공정을 포함하여 제조되는 코어/셸 구조의 토너의 제조법을 중심으로 설명한다.

상기 응집 공정에서, 각 분산액의 혼합 시에 알루미늄 이온의 존재 하에서 응집 입자를 형성시킬 필요가 있지만, 이 목적을 위해 첨가되는 적어도 1종의 금속염의 중합체로는, 상기 금속염의 중합체가 4가의 알루미늄염의 중합체, 또는 4가의 알루미늄염 중합체와 3가의 알루미늄염 중합체의 혼합물인 것이 적합하며, 이들 중합체로서 구체적으로는, 황산 알루미늄 등의 무기 금속염, 또는 폴리염화알루미늄 등의 무기 금속염의 중합체를 들 수 있다. 또한, 이들 금속염의 중합체는 그 농도가 0.11~0.25질량%의 범위로 되도록 첨가하는 것이 바람직하다.

응집 공정은 적어도 체적 평균 입경이 1 μm 이하인 결정성 수지 미립자와 비결정성 수지 미립자를 분산한 수지 미립자 분산액과, 착색제 입자를 분산한 착색제 분산액과, 이형제 입자를 분산한 이형제 분산액을 혼합하여, 상기 결정성 수지 미립자 및 비결정성 수지 미립자와, 착색제 입자와, 이형제 입자를 함유하는 코어 응집 입자를 형성하는 제1 응집 공정과, 코어 응집 입자의 표면에 제2 수지 미립자를 함유하는 셸층을 형성하여 코어/셸 구조를 가진 응집 입자를 얻는 제2 응집 공정을 포함하는 것이 적합하다.

상기 제1 응집 공정에서는, 우선, 결정성 수지 미립자 분산액 및 비결정성 수지 미립자와, 착색제 미립자 분산액과, 이형제 입자 분산액을 준비한다. 다만, 본 발명에서는, 상기 셸층의 형성을 위한 제2 수지 미립자로서 비결정성 수지의 미립자를 사용하면, 제1 응집 공정에서 결정성 수지 미립자만을 사용해도 좋다.

다음에, 상기 결정성 및 비결정성 수지 미립자 분산액과 착색제 분산액과 이형제 분산액을 혼합하여, 수지 미립자와 착색제 입자와 이형제 입자를 헤테로 응집시켜 소망의 토너 지름에 거의 가까운 지름을 갖는, 응집 입자(코어 응집 입자)를 형성한다.

또한, 상기 코어 응집 입자의 표면에, 비결정성 수지 미립자를 함유하는 수지 미립자 분산액을 사용하여, 그 비결정성 수지 미립자를 부착시켜, 소망한 두께의 피복층(셸층)을 형성함에 의해, 코어 응집 입자 표면에 셸층이 형성된 코어/셸 구조를 가진 응집 입자(코어/셸 응집 입자)를 얻는다.

본 발명에서, 상기 수지, 착색제, 및 이형제의 분산, 응집, 또는 그의 안정화 등에 사용하는 계면활성제의 예로는, 황산에스테르염계, 설펜산염계, 인산에스테르계, 비누계 등의 음이온 계면활성제, 아민염형, 4급 암모늄염형 등의 양이온계 계면활성제, 또한 폴리에틸렌글리콜계, 알킬페놀에틸렌옥사이드 부가물계 등을 들 수 있고, 다가 알콜계 등의 비이온성 계면활성제를 병용하는 것도 효과적이다. 분산을 위한 수단으로는, 회전 전단형 호모게나이저나 미디어(media)를 가진 볼 밀, 샌드 밀, 다이노 밀 등의 일반적인 것을 들 수 있다.

다음에, 상기 응집 입자의 존재 분위기를 바람직하게는 pH6~10으로 조정하여 입자의 성장을 정지시킨 뒤, 용합·합일 공정에서, 상기 응집 공정을 거쳐 얻어진 코어/셸 응집 입자를, 용액 중에서, 이 코어/셸 응집 입자 중에 함유되는 결정성 수지의 용점, 및 비결정성 수지 미립자(셸층 구성 수지를 함유함)의 유리 전이 온도(수지의 종류가 2종류 이상인 경우는 가장 높은 유리 전이 온도를 갖는 수지의 유리 전이 온도) 중 가장 높은 온도 이상으로 가열하여, 용합·합일함에 의해 토너를 얻는다.

상기 응집, 융합 공정 종료 후, 임의의 세정 공정, 고액 분리 공정, 건조 공정을 거쳐 소망한 토너를 얻지만, 세정 공정은 대전성의 관점에서 충분히 이온 교환수에 의한 치환 세정을 행하는 것이 바람직하다. 또한, 고액 분리 공정은, 특히 제한은 없지만, 생산성의 관점에서 흡인 여과, 가압 여과 등이 바람직하게 사용된다. 또한 건조 공정도 특히 방법에 제한은 없지만, 생산성의 관점에서 동결 건조, 플래시젯(flash-jet) 건조, 유동 건조, 진동형 유동 건조 등이 바람직하게 사용된다.

본 발명의 정전하상 현상용 토너는, 이상 설명한 바와 같이 하여 토너 입자(모입자)를 제조하고, 이 토너 입자에 상기 무기 미립자 등을 첨가하여, 헨셀 믹서 등으로 혼합하여 제조할 수 있다.

또한, 본 발명의 정전하상 현상용 토너의 제조 방법으로서, 코어/셸 구조를 갖는 토너의 제조 방법을 중심으로 설명했지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않고, 셸층이 없는 토너 입자라 하더라도, 상기 각 특성을 만족하는 한 문제는 없다.

[실시에]

이하, 실시예에 의해 상세하게 본 발명을 설명하지만, 하등 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 또한, 이하의 설명에서, 특히 달리 언급하지 않는 한, 「부」, 「%」는 모두 「질량부」, 「질량%」를 의미한다.

<토너의 제조>

본 실시예에서의 토너는 이하와 같은 방법으로 얻어진다.

즉, 적어도 체적 평균 입경이 1 μ m 이하인 비결정성 수지 미립자 및/또는 결정성 수지 미립자를 분산한 수지 미립자 분산액을 특정 비율로 혼합하고, 그 다음에 이것에 착색제 분산액, 이형제 분산액을 분산한 분산액을 혼합하고, 이것을 폴리염화알루미늄을 포함하는 1종 이상의 금속염을 사용하여 45~65℃의 온도 범위에서 응집성장시킨다. 다음에, 이것에 상기 응집 공정에 사용한 수지와 동일 또는 다른 비결정성 수지 미립자를 추가로 첨가하여, 셸층을 형성한다(부착 공정).

그 후, 응집 입자 존재 분위기의 pH를 6.0~10.0의 범위로 유지하여 입자의 성장을 정지시키고, 이것을 상기 수지의 유리전이점 또는 용점 이상의 온도로 가열하여 토너 표면이 용착할 때까지 융합·합일한 후, 40℃ 이하까지 냉각함에 의해 토너를 얻었다. 또한, 상기 응집 공정, 부착 공정의 단계적 조작은 복수회, 반복하여 실시하여도 좋다. 다음에 적당히 세정, 건조하는 방법에 의해 소망한 토너를 얻는 것이다.

이하에, 각각의 분산액의 제조 방법, 토너의 제조예를 기재한다.

(각 수지 재료의 합성)

- 결정성 폴리에스테르 수지 -

가열 건조한 3구(口) 플라스크에, 1,10-데칸디올 160.0부와, 5-설포이소프탈산나트륨디메틸 40.0부와, 디메틸설폭시드 8부와, 촉매로서 디부틸주석옥사이드 0.02부를 넣은 뒤, 감압 조작에 의해 용기내의 공기를 질소 가스에 의해 불활성 분위기 하로 하여, 기계 교반으로 180℃에서 3시간 교반을 행한다. 그 후, 감압 하에서 디메틸설폭시드를 증류하여 제거하고, 질소 기류 하, 도데칸디옥산 디메틸 23.0부를 첨가하여, 180℃에서 1시간 교반을 행한다.

그 다음에, 감압하에서 220℃까지 서서히 온도상승을 행하여 30분간 교반하고, 점조한 상태로 될 때까지 공냉하여, 반응을 정지시켜, 결정성 폴리에스테르 수지 360부를 합성한다.

겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의한 분자량 측정(폴리스티렌 환산)으로, 얻어지는 결정성 폴리에스테르 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은 24,200이고, 수평균 분자량(Mn)은 8,900이다. 또한, 결정성 폴리에스테르 수지의 용점(Tm)을, 상술한 측정 방법에 의해, 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 측정하면, 명확한 피크를 가지며, 피크 톱의 온도는 73℃이다.

-비결정성 폴리에스테르 수지(1)-

·나프탈렌디카복실산디메틸 122부

·테레프탈산디메틸 97부

- 비스페놀A-에틸렌옥사이드 부가물 221부
- 에틸렌글리콜 70부
- 테트라부톡시타타네이트 0.07부

가열 건조한 3구 플라스크에 상기 각 성분을 주입하고, 170~220℃에서 180분간 가열하여 에스테르 교환 반응을 행한다. 다음에, 220℃에서 계의 압력을 133.3~1,333Pa(1~10mmHg)로 하여 60분간 반응을 계속하여, 비결정성 폴리에스테르 수지(1)를 얻는다. 그 비결정성 폴리에스테르 수지의 유리 전이점은 79℃이다.

-결정성 폴리에스테르 수지(2)-

- 테레프탈산 디메틸 97부
- 이소프탈산 디메틸 97부
- 비스페놀A-에틸렌옥사이드 부가물 158부
- 에틸렌글리콜 100부
- 테트라부톡시타타네이트 0.07부

가열 건조한 3구 플라스크에 상기 각 성분을 넣고, 170~220℃에서 180분간 가열하여 에스테르 교환 반응을 행한다. 다음에, 220℃에서 계의 압력을 133.3~1,333Pa로 하여 60분간 반응을 계속하여, 비결정성 폴리에스테르 수지(2)를 얻는다. 그 비결정성 폴리에스테르 수지(2)의 유리 전이점은 54℃이다.

-비결정성 폴리에스테르 수지(3)-

- 테레프탈산 디메틸 58부
- 이소프탈산 디메틸 78부
- 숙신산 무수물 30부
- 비스페놀A-에틸렌옥사이드 부가물 158부
- 에틸렌글리콜 100부
- 테트라부톡시타타네이트 0.07부

가열 건조한 3구 플라스크에 상기 각 성분을 주입하고, 170~220℃에서 180분간 가열하여 에스테르 교환 반응을 행한다. 그 다음에, 220℃에서 계의 압력을 133.3~1,333Pa로 하여 60분간 반응을 계속하여, 비결정성 폴리에스테르 수지(3)를 얻는다. 그 비결정성 폴리에스테르 수지(3)의 유리 전이점은 48℃이다.

-비결정성 폴리에스테르 수지(4)-

- 나프탈렌디카복실산디메틸 146부
- 테레프탈산 디메틸 78부
- 비스페놀A-에틸렌옥사이드 부가물 221부
- 에틸렌글리콜 70부

·테트라부톡시타타네이트 0.07부

가열 건조한 3구 플라스크에 상기 각 성분을 주입하고, 170~220℃에서 180분간 가열하여 에스테르 교환 반응을 행한다. 그 다음에, 220℃에서 계의 압력을 133.3~1,333Pa로 하여 60분간 반응을 계속하여, 비결정성 폴리에스테르 수지(4)를 얻는다. 그 비결정성 폴리에스테르 수지(4)의 유리 전이점은 82℃이다.

(수지 미립자 분산액의 제조)

-수지미립자 분산액(1)-

·결정성 폴리에스테르 수지 115부

·이온성 계면활성제(네오겐RK, Daiich Kogyo Seiyaku Co., Ltd.제) 5부

·이온 교환수 180부

이상을 혼합하여 100℃로 가열하여, 호모게나이저(IKA사제, 울트라타락스 T50)로 충분히 분산한 뒤, 압력 토출형 골린(Gaulin) 호모게나이저로 분산 처리를 1시간 행하여, 체적 평균 입경이 230nm, 고형분량이 40%인 수지 미립자 분산액(1)을 얻는다.

-수지 미립자 분산액(2)-

·비결정성 폴리에스테르 수지(1) 115부

·이온성 계면활성제(다우팍스 2K1, Dow Chemical Co., Ltd.제) 5부

·이온 교환수 180부

이상을 혼합하고 180℃로 가열하여, 호모게나이저(IKA사제, 울트라타락스 T50)로 충분히 분산한 뒤, 압력 토출형 골린 호모게나이저로 분산처리를 1시간 행하여, 체적 평균 입경이 200nm, 고형분량이 40%인 수지 미립자 분산액(2)을 얻는다.

-수지 미립자 분산액(3)-

·비결정성 폴리에스테르 수지(2) 115부

·이온성 계면활성제(다우팍스 2K1, Dow Chemical Co., Ltd.제) 5부

·이온 교환수 180부

이상을 혼합하고 180℃로 가열하여, 호모게나이저(IKA사제, 울트라타락스 T50)로 충분히 분산한 뒤, 압력 토출형 골린 호모게나이저로 분산 처리를 1시간 행하여, 체적 평균 입경이 220nm, 고형분량이 40%인 수지 미립자 분산액(3)을 얻는다.

-수지 미립자 분산액(4)-

·비결정성 폴리에스테르 수지(3) 115부

·이온성 계면활성제(다우팍스 2K1, Dow Chemical Co., Ltd.제) 5부

·이온 교환수 180부

이상을 혼합하고 180℃로 가열하여, 호모게나이저(IKA사제, 울트라타락스 T50)로 충분히 분산한 뒤, 압력 토출형 골린 호모게나이저로 분산 처리를 1시간 행하여, 체적 평균 입경이 250nm, 고형분량이 40%인 수지 미립자 분산액(4)을 얻는다.

-수지 미립자 분산액(5)-

·비결정성 폴리에스테르 수지(4) 115부

·이온성 계면활성제(네오젠 RK, Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.제) 5부

·이온 교환수 180부

이상을 혼합하고 180℃로 가열하여, 호모게나이저(IKA사제, 울트라타락스 T50)로 충분히 분산한 뒤, 압력 토출형 골린 호모게나이저로 분산 처리를 1시간 행하여, 체적 평균 입경이 200nm, 고형분량이 40%인 수지 미립자 분산액(5)을 얻는다.

-수지 미립자 분산액(6)-

·결정성 폴리에스테르 수지 23부

·비결정성 폴리에스테르 수지(1) 92부

·이온성 계면활성제(네오젠 RK, Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.제) 5부

·이온 교환수 180부

이상을 혼합하고 180℃로 가열하여, 호모게나이저(IKA사제, 울트라타락스 T50)로 충분히 분산한 뒤, 압력 토출형 골린 호모게나이저로 분산 처리를 1시간 행하여, 체적 평균 입경이 190nm, 고형분량이 40%인 수지 미립자 분산액(6)을 얻는다.

(착색제 분산액의 제조)

·시안 안료(구리프탈로시아닌 B15:3, Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. CO., Ltd.제) 45부

·이온성 계면활성제(네오젠 RK, Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.제) 5부

·이온 교환수 200부

이상을 혼합 용해하고, 호모게나이저(IKA사제, 울트라타락스 T50)로 10분간 분산하여, 체적 평균 입경이 138nm인 착색제 분산액을 얻는다.

(이형제 분산액의 제조)

·파라핀 왁스 HNP9 (용점: 68℃, Nihon Seirou Co., Ltd.) 45부

·양이온성 계면활성제(네오젠 RK, Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.제) 5부

·이온 교환수 200부

이상을 혼합하고 60℃로 가열하여, 호모게나이저(IKA사제, 울트라타락스 T50)로 충분히 분산한 뒤, 압력 토출형 골린 호모게나이저로 분산 처리하여, 체적 평균 입경이 190nm, 고형 분량이 25%인 이형제 분산액을 얻는다.

(토너 입자의 제조)

이상과 같이 제조한 재료를 사용하여, 유화 응집 합일법에 의해, 토너 입자를 제조한다.

-토너 입자 1-

- 수지 미립자 분산액(1) 20부
- 수지 미립자 분산액(2) 60부
- 착색제 분산액 60부
- 이형제 분산액 60부
- 폴리염화알루미늄 0.41부

이상의 각 성분을 둥근 스텐레스제 플라스크 중에 주입하여, 울트라타락스 T50로 충분히 혼합·분산한다. 그 다음에, 이것에 폴리염화알루미늄 0.40부를 첨가하여, 울트라타락스 T50로 분산 조작을 계속한다. 가열용 오일 베스에서 플라스크를 교반하면서 47℃까지 가열하여, 이 온도에서 60분간 유지한 뒤, 여기에 수지 미립자 분산액(2)을 천천히 31부를 추가한다. 그 후, 0.5 mol/L의 수산화나트륨 수용액으로 계내의 pH를 10.0으로 한 뒤, 스텐레스제 플라스크를 밀폐하고, 자력 교반기를 사용하여 교반을 계속하면서 96℃까지 가열하여, 5시간 유지한다.

반응 종료 후, 냉각하고, 여과, 이온 교환수로 충분히 세정한 뒤, 누체식(Nutsche) 흡인 여과에 의해 고액 분리를 행한다. 이것을 40℃의 이온 교환수 3L에 재분산하여, 300rpm으로 15분간 교반·세정한다. 이것을 5회 더 반복하여, 여액의 pH가 7.01, 전기 전도도가 9.8 μ S/cm, 표면 장력이 71.1Nm로 될 때에, 누체식 흡인 여과에 의해 No.5A 여과지를 사용하여 고액 분리를 행한다. 다음에 진공 건조를 12시간 계속하여 토너 입자 1을 얻는다.

토너 입자 1의 입도 분포를 콜터 카운터 TAI(Beckman Coulter제)로 측정하면, 체적 평균 입경은 6.3 μ m, 체적 입도 분포 지표 GSDv는 1.25이다. 또한, 루팩스 화상 해석 장치에 의한 형상 관찰로부터 구해지는 입자의 형상 계수 SF1는 132.8로 포테이토 형상임이 관찰된다.

또한, 투과형 전자현미경(TEM)에 의한 관찰에서, 토너 입자 전체로서 코어/셸 구조가 관찰되고, 코어 내부에는 비결정성 수지의 바다 구조 중에 결정성 수지 결정 및 이형제 결정이 공존해 있는 것이 확인된다. 또한, 상기 결정성 수지 결정의 형상은 괴상이며, 이형제 결정의 장변 길이는 0.6 μ m이다.

-토너 입자 2-

수지 미립자 분산액(1), 수지 미립자 분산액(2)의 초기의 첨가량을 각각 9부, 71부로 한 것 외에는 토너 입자 1과 동일하게 하여 토너 입자 2를 제조한다. 토너 입자 2의 입도 분포를 콜터 카운터 TAI로 측정하면, 체적 평균 입경은 6.1 μ m, 체적 입도 분포 지표 GSDv는 1.21이다. 또한, 루팩스 화상 해석 장치에 의한 형상 관찰로부터 구한 입자의 형상 계수 SF1는 128.1로 포테이토 형상임이 관찰된다.

또한, 투과형 전자현미경(TEM)에 의한 관찰에서, 토너 입자 전체로서 코어/셸 구조가 관찰되고, 코어 내부에는 비결정성 수지의 바다 구조 중에 결정성 수지 결정 및 이형제 결정이 공존해 있음이 확인된다. 또한, 상기 결정성 수지 결정의 형상은 괴상이며, 이형제 결정의 장변 길이는 1.3 μ m이다.

-토너 입자 3-

수지 미립자 분산액(1), 수지 미립자 분산액(2)의 초기의 첨가량을 각각, 38부, 42부로 한 것 외에는 토너 입자 1과 동일하게 하여 토너 입자 3을 제조한다.

토너 입자 3의 입도 분포를 콜터 카운터 TAI로 측정하면, 체적 평균 입경은 6.1 μ m, 체적 입도 분포 지표 GSDv는 1.21이다. 또한, 루팩스 화상 해석 장치에 의한 형상 관찰로부터 구한 입자의 형상 계수 SF1는 128.1로 포테이토 형상임이 관찰된다.

또한, 투과형 전자현미경(TEM)에 의한 관찰에서, 토너 입자 전체로서 코어/셸 구조가 관찰되고, 코어 내부에는 비결정성 수지의 바다 구조 중에 결정성 수지 결정 및 이형제 결정이 공존하고 있음이 확인된다. 또한, 상기 결정성 수지 결정의 형상은 괴상이며, 이형제 결정의 장변 길이는 $0.8\mu\text{m}$ 이다.

-토너 입자 4-

수지 미립자 분산액(1), 수지 미립자 분산액(2) 대신에 수지 미립자 분산액(6) 40부를 사용하고, 도중에 수지 미립자 분산액(2)을 31부 추가하는 것 외에는 토너 입자 1과 동일하게 하여 토너 입자 4를 제조한다.

토너 입자(4)의 입도 분포를 콜터 카운터 TAI로 측정하면, 체적 평균 입경은 $5.8\mu\text{m}$, 체적 입도 분포 지표 GSDv는 1.24이다. 또한, 루팩스 화상 해석 장치에 의한 형상 관찰로부터 구한 입자의 형상 계수 SF1는 128.1로 포테이토 형상임이 관찰된다.

또한, 투과형 전자현미경(TEM)에 의한 관찰에서, 토너 입자 전체로서 코어/셸 구조가 관찰되고, 토너 입자 내부에는 비결정성 수지의 바다 구조 중에 결정성 수지 결정 및 이형제 결정이 공존하고 있음이 확인된다. 또한, 상기 결정성 수지 결정의 형상은 괴상이며, 이형제 결정의 장변 길이는 $0.9\mu\text{m}$ 이다.

-토너 입자 5-

수지 미립자 분산액(2) 대신에 수지 미립자 분산액(3)을 사용하는 것 외에는 토너 입자 1과 동일하게 하여 토너 입자 5를 제조한다.

토너 입자 5의 입도 분포를 콜터 카운터 TAI로 측정하면, 체적 평균 입경은 $5.9\mu\text{m}$, 체적 입도 분포 지표 GSDv는 1.25이다. 또한, 루팩스 화상 해석 장치에 의한 형상 관찰로부터 구한 입자의 형상 계수 SF1는 132.5로 포테이토 형상임이 관찰된다.

또한, 투과형 전자현미경(TEM)에 의한 관찰에서, 토너 입자 전체로서 코어/셸 구조가 관찰되고, 코어 내부에는 비결정성 수지의 바다 구조 중에 결정성 수지 결정 및 이형제 결정이 공존하고 있음이 확인된다. 또한, 상기 결정성 수지 결정의 형상은 괴상이며, 이형제 결정의 장변 길이는 $0.3\mu\text{m}$ 이다.

-토너 입자 6-

수지 미립자 분산액(1) 대신에 수지 미립자 분산액(4)을 사용하는 것 외에는 토너 입자 1과 동일하게 하여 토너 입자 6을 제조하였다.

토너 입자 6의 입도 분포를 콜터 카운터 TAI로 측정하면, 체적 평균 입경은 $5.8\mu\text{m}$, 체적 입도 분포 지표 GSDv는 1.25이다. 또한, 루팩스 화상 해석 장치에 의한 형상 관찰로부터 구한 입자의 형상 계수 SF1는 132.5로 포테이토 형상임이 관찰된다.

또한, 투과형 전자현미경(TEM)에 의한 관찰에서, 토너 입자 전체로서 코어/셸 구조가 관찰되고, 코어 내부에는 비결정성 수지의 바다 구조 중에 결정성 수지 결정 및 이형제 결정이 공존하고 있음이 확인된다. 또한, 상기 결정성 수지 결정의 형상은 괴상이며, 이형제 결정의 장변 길이는 $1.6\mu\text{m}$ 이다.

-토너 입자 7-

수지 미립자 분산액(1), 수지 미립자 분산액(2) 대신에 수지 미립자 분산액(1) 60부를 사용하고, 도중에 수지 미립자 분산액(2)을 31부 추가한 것 외에는 토너 입자 1과 동일하게 하여 토너 입자 7을 제조한다.

토너 입자 7의 입도 분포를 콜터 카운터 TAI로 측정하면, 체적 평균 입경은 $7.5\mu\text{m}$, 체적 입도 분포 지표 GSDv는 1.23이다. 또한, 루팩스 화상 해석 장치에 의한 형상 관찰로부터 구한 입자의 형상 계수 SF1는 126.0으로 포테이토 형상임이 관찰된다.

또한, 투과형 전자현미경(TEM)에 의한 관찰에서, 토너 입자 전체로서 코어/셸 구조가 관찰되고, 코어 내부에는 결정성 수지의 바다 구조 중에 막대상 및 괴상의 이형제 결정이 혼재해 있음이 확인된다. 또한, 이형제 결정의 장변 길이는 1.9 μm 이다.

-토너 입자 8-

수지 미립자 분산액(1), 수지 미립자 분산액(2) 대신에 수지 미립자 분산액(1) 60부만을 사용하고, 도중에 수지 미립자를 추가로 첨가하지 않는 것 외에는 토너 입자 1과 동일하게 하여 토너 입자 8을 제조한다.

토너 입자 8의 입도 분포를 콜터 카운터 TAI로 측정하면, 체적 평균 입경은 9.3 μm , 체적 입도 분포 지표 GSDv는 1.34이다. 또한, 루쥬스 화상 해석 장치에 의한 형상 관찰로부터 구한 입자의 형상 계수 SF1는 120으로 구형상임이 관찰된다.

또한, 투과형 전자현미경(TEM)에 의한 관찰에서, 토너 입자 전체로서 코어/셸 구조는 관찰되지 않는다. 또한, 토너 내부에는 결정성 수지의 바다 구조 중에 막대상 및 괴상의 이형제 결정이 혼재해 있음이 확인된다. 또한, 이형제 결정의 장변 길이는 1.9 μm 이다.

-토너 입자 9-

수지 미립자 분산액(1), 수지 미립자 분산액(2) 대신에 수지 미립자 분산액(5) 60부만을 사용하고, 도중에 수지 미립자를 추가로 첨가하지 않는 것 외에는 토너 입자 1과 동일하게 하여 토너 입자 9를 제조한다.

토너 입자 9의 입도 분포를 콜터 카운터 TAI로 측정하면, 체적 평균 입경은 6.0 μm , 체적 입도 분포 지표 GSDv는 1.22이다. 또한, 루쥬스 화상 해석 장치에 의한 형상 관찰로부터 구한 입자의 형상 계수 SF1은 145.0으로 부정 형상임이 관찰된다.

또한, 투과형 전자현미경(TEM)에 의한 관찰에서, 토너 입자 전체로서 코어/셸 구조는 관찰되지 않는다. 또한, 토너 내부에는 비결정성 수지의 바다 구조 중에 막대상 및 괴상의 이형제 결정이 혼재해 있는 것이 확인된다. 또한, 이형제 결정의 장변 길이는 0.4 μm 이다.

<토너, 현상제의 제조>

상기 제조한 토너 입자 1 ~ 토너 입자 9: 50부에 대해, 각각 소수성 실리카 (TS 720: Cabbot Corp.제)를 1.0부 첨가하고, 샘플 밀로 10,000rpm으로 30초간 블렌드하여 토너 1~토너 9로 한다. 또한, 이들을 폴리메타아크릴레이트(Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.제)를 1% 코팅한 체적 평균 입경이 50 μm 인 페라이트 캐리어에 대해, 토너 농도가 5%로 되도록 각각 칭량하고, 볼 밀로 5분간 교반, 혼합하여, 현상제 1~현상제 9를 제조한다.

<실시에 1>

화상 형성 장치로서 칼라 복사기 DocuCentre Color 500(Fuji Xerox Co., Ltd.제, 오일리스 정착 사양) 개조기를 사용하여, 이것에 상기 현상제 1(토너 입자 1을 함유함)를 장전하고, 토너 탑재량을 15.0g/m²로 조정하여 화상 출력 후, 고속·저압·저전력 타입의 벨트립(belt-nip) 방식의 정착기를 사용하여, nip 폭을 6.5mm, 정착 온도를 140 $^{\circ}\text{C}$, 정착 속도를 각각 50, 100, 200, 300, 400mm/초로 정착 시험을 행한다. 또한, 용지는 Fuji Xerox Co., Ltd.제 J지를 사용한다.

이 정착기로부터의 박리성은 모든 정착 속도에서 양호하고, 전혀 오프셋도 발생하지 않는다. 또한, 정착 화상을 둘로 접었다가 재차 펼쳤을 때의 화상 결손도 관찰되지 않는다.

또한, 이 현상제를 사용하여 프로세스 속도를 200mm/s로 하고, 용지를 Fuji Xerox Co., Ltd.제 ST지로 하여, 한 면에 토너 탑재량 15g/m²의 민판 화상을, 또한 다른 한면에 토너 탑재량 3.5g/m²의 50% 하프톤 화상을 프린트한다. 이 화상을, 25 $^{\circ}\text{C}$, 50% RH의 환경 하에 민판 화상을 상면으로 하여 수평판 위에 놓고, 스케일로 힘의 측정을 행하면, 약간의 힘이 관찰되었지만, 문제로 되지는 않는다.

또한, 사용한 토너를 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에 넣고, 24시간 방치 뒤, 상온까지 자연 냉각하여, 토너의 응집성을 측정한다. 그 결과, 하등 응집 덩어리는 관찰되지 않고, 양호한 분체 유동성을 가짐이 확인된다.

또한, 이 현상제에 함유되는 토너의 동적 점탄성 측정의 주파수 의존성으로부터 구해지는, 완화 스펙트럼에서의 완화 탄성률 H의 극소값은 $10\text{Pa}/\text{cm}^2$ 이고, 완화 시간 λ 은 8,200초이다. 또한, 60°C 에서의 저장 탄성률의 주파수 분산 곡선의 구배 K는 $0.52\text{Pa}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 이다.

<실시예 2>

현상제 1 대신에 현상제 2 (토너 입자 2를 함유함)를 사용하는 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 정착 시험을 행한다.

이때, 모든 프로세스 스피드에서 콜드 오프셋의 발생은 확인되지 않지만, 400mm/s 의 프로세스 스피드 조건에서 정착기로부터의 박리성이 다소 악화되어 있음이 확인되어, 문제로 되지 않을 정도이지만, 프로세스 스피드에 대해서 콜드 오프셋의 염려가 있다.

또한, 이 현상제에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여 화상의 힘의 측정을 행하면, 힘은 확인되지 않는다. 또한, 사용한 토너에 대해서, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 토너의 응집성을 측정하면, 하등 응집 덩어리는 관찰되지 않고, 양호한 분체 유동성을 가짐이 확인된다.

또한, 이 현상제에 함유되는 토너의 동적 점탄성 측정의 주파수 의존성으로부터 구해지는, 완화 스펙트럼에서의 완화 탄성률 H의 극소값은 $890\text{Pa}/\text{cm}^2$ 이고, 완화 시간 λ 은 1,000초이다. 또한, 60°C 에서의 저장 탄성률의 주파수 분산 곡선의 구배 K는 $0.86\text{Pa}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 이다.

<실시예 3>

현상제 1 대신에 현상제 3(토너 입자 3을 함유함)을 사용하는 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 정착 시험을 행한다.

이때의 정착기로부터의 박리성은 모든 정착 속도에서 양호하고, 하등 저항없이 박리됨이 확인되고, 전혀 오프셋도 발생하지 않는다. 또한, 이 현상제에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여 화상의 힘의 측정을 행하면, 힘은 관찰되지 않는다. 또한, 사용한 토너에 대해서, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 토너의 응집성을 측정하면, 하등 응집 덩어리는 관찰되지 않고, 양호한 분체 유동성을 가짐이 확인된다.

또한, 이 현상제에 함유되는 토너의 동적 점탄성 측정의 주파수 의존성으로부터 구해지는, 완화 스펙트럼에서의 완화 탄성률 H의 극소값은 $370\text{Pa}/\text{cm}^2$ 이고, 완화 시간 λ 은 2초이다. 또한, 60°C 에서의 저장 탄성률의 주파수 분산 곡선의 구배 K는 $0.13\text{Pa}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 이다.

<실시예 4>

현상제 1 대신에 현상제 4(토너 입자 4를 함유함)를 사용하는 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 정착 시험을 행한다.

이때의 정착기로부터의 박리성은 모든 정착 속도에서 양호하고, 하등 저항없이 박리됨이 확인되고, 전혀 오프셋도 발생하지 않는다. 또한, 이 현상제에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여 화상의 힘의 측정을 행하면, 힘은 관찰되지 않는다. 또한, 사용한 토너에 대해서, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 토너의 응집성을 측정하면, 하등 응집 덩어리는 관찰되지 않고, 양호한 분체 유동성을 가짐이 확인된다.

또한, 이 현상제에 함유되는 동적 점탄성 측정의 주파수 의존성으로부터 구해지는, 완화 스펙트럼에서의 완화 탄성률 H의 극소값은 $760\text{Pa}/\text{cm}^2$ 이고, 완화 시간 λ 은 6,700초이다. 또한, 60°C 에서의 저장 탄성률의 주파수 분산 곡선의 구배 K는 $0.70\text{Pa}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 이다.

<실시예 5>

현상제 1 대신에 현상제 7(토너 입자 7을 함유함)를 사용하는 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 정착 시험을 행한다.

이 때의 정착기로부터의 박리성은 모든 정착 속도에서 양호하고, 하등 저항없이 박리됨이 확인되고, 전혀 오프셋도 발생하지 않는다. 또한, 이 현상제에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여 화상의 힘의 측정을 행하면, 힘은 약간 확인되지만, 문제로 될 정도는 아니다. 또한, 사용한 토너에 대해서, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 토너의 응집성을 측정하면, 하등 덩어리는 관찰되지 않고, 양호한 분체 유동성을 가짐이 확인된다.

또한, 이 현상제에 함유되는 토너의 동적 점탄성 측정의 주파수 의존성으로부터 구해지는, 완화 스펙트럼에서의 완화 탄성률 H의 극소값은 13Pa/cm²이고, 완화 시간 λ은 9,900초이다. 또한, 60℃에서의 저장 탄성률의 주파수 분산 곡선의 구배 K는 0.70 Pa/cm²·℃이다.

<비교예 1>

현상제 1 대신에 현상제 6(토너 입자 6을 함유함)을 사용하는 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 정착 시험을 행한다.

이 때의 정착기로부터의 콜드 오프셋의 발생은 없지만, 정착 화상의 정착 강도는 200 mm/s보다 큰 영역에서 접힌 곳에 화상 결함이 발생한다.

또한, 이 현상제에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여 화상의 힘의 측정을 행하면, 힘은 5mm이다. 또한, 사용한 토너에 대해서, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 토너의 응집성을 측정하면, 하등 응집 덩어리는 관찰되지 않고, 양호한 분체 유동성을 가짐이 확인된다.

또한, 이 현상제에 함유되는 토너의 동적 점탄성 측정의 주파수 의존성으로부터 구해지는, 완화 스펙트럼에서의 완화 탄성률 H의 극소값은 8Pa/cm²이고, 완화 시간 λ은 0.08초이다. 또한, 60℃에서의 저장 탄성률의 주파수 분산 곡선의 구배 K는 0.89 Pa/cm²·℃이다.

<비교예 2>

현상제 1 대신에 현상제 5(토너 입자 5를 함유함)를 사용하는 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 정착 시험을 행한다.

이때의 정착기로부터의 박리성은 200mm/s 이하의 정착 속도에서는 양호하지만, 이것을 넘는 정착 속도에서는 콜드 오프셋이 발생한다. 또한, 50 mm/s의 정착 속도에서 정착 불량, 핫 오프셋이 발생한다.

또한, 이 현상제에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여 화상의 힘의 측정을 행하면, 힘은 12mm로 큰 것이다. 또한, 사용한 토너에 대해서, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 토너의 응집성을 측정하면, 하등 응집 덩어리는 관찰되지 않고, 양호한 분체 유동성을 가짐이 확인된다.

또한, 이 현상제에 함유되는 토너의 동적 점탄성 측정의 주파수 의존성으로부터 구해지는, 완화 스펙트럼에서의 완화 탄성률 H의 극소값은 930Pa/cm²이고, 완화 시간 λ은 0.09초이다. 또한, 60℃에서의 저장 탄성률의 주파수 분산 곡선의 구배 K는 0.10Pa/cm²·℃이다.

<비교예 3>

현상제 1 대신에 현상제 8(토너 입자 8을 함유함)을 사용하는 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 정착 시험을 행한다.

이때의 정착기로부터의 박리성은 문제없고, 콜드 오프셋도 확인되지 않지만, 정착 화상의 정착 강도는 400 mm/s의 조건에서 화상 결손이 확인된다.

또한, 이 현상제에 대해서, 실시예 1과 동일하게 하여 화상의 힘의 측정을 행하면, 힘은 15mm로 큰 것이다. 또한, 사용한 토너에 대해서, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 토너의 응집성을 측정하면, 하등 응집 덩어리는 관찰되지 않고, 양호한 분체 유동성을 가짐이 확인된다.

또한, 이 현상제에 함유되는 토너의 동적 점탄성 측정의 주파수 의존성으로부터 구해지는, 완화 스펙트럼에서의 완화 탄성률 H의 극소값은 0.05Pa/cm²이고, 완화 시간 λ은 12,000초이다. 또한, 60℃에서의 저장 탄성률의 주파수 분산 곡선의 구배 K는 0.09Pa/cm²·℃이다.

<비교예 4>

현상제 1 대신에 현상제 9(토너 입자 9를 함유함)를 사용하는 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 정착 시험을 행한다.

이 때의 정착기로부터의 박리성은 100 mm/s 이하의 정착 속도에서는 양호하지만, 200mm/s 시에 정착 불량, 콜드 오프셋이 확인되어, 만족스러운 화상은 얻어지지 않는다. 이 때문에 화상의 휨에 대해서는 확인을 행하지 않는다. 또한, 정착 화상의 정착 강도는 100 mm/s에서도 화상 결손이 약간 관찰되고, 콜드 오프셋이 발생하는 200 mm/s보다 고속의 조건에서는 확인을 행하지 않는다.

또한, 사용한 토너에 대해서, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 토너의 응집성을 측정하면, 하등 응집 덩어리는 관찰되지 않고, 양호한 분체 유동성을 가짐이 확인된다.

또한, 이 현상제에 함유되는 토너의 동적 점탄성 측정의 주파수 의존성으로부터 구해지는, 완화 스펙트럼에서의 완화 탄성률 H의 극소값은 $9\text{Pa}/\text{cm}^2$ 이고, 완화 시간 λ 은 0.8초이다. 또한, 60°C 에서의 저장 탄성률의 주파수 분산 곡선의 구배 K는 $0.90\text{Pa}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 이다.

이상과 같이, 실시예에서 사용한 본 발명의 정전하상 현상용 토너는 저온의 오일리스 정착에서의 양호한 박리성, 화상의 휨이나 정착성의 정착 속도 의존성의 개선 효과, 및 보존성을 나타내지만, 비교예에서 사용한 토너에는 정착성, 화상의 휨 등에 어떠한 문제가 발생한다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 저온에서의 정착성이 뛰어나고, 또한 얇은 종이로 양면 프린트했을 때의 용지 휨(컬링)성, 정착성의 프로세스 스피드 의존성이 적은 뛰어난 정전하상 현상용 토너 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.